

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

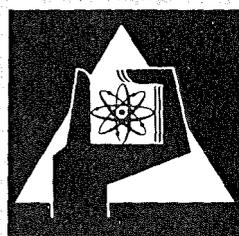
April 1973

KFK 1704

Institut für Material- und Festkörperforschung
Institut für Radiochemie
Projekt Schneller Brüter

Abbrandbestimmung an Kernbrennstoffprüflingen aus dem FR 2

H. Hoffmann, H. Wertenbach



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 1704

Institut für Material- und Festkörperforschung^{+))}
Institut für Radiochemie^{++))}
Projekt Schneller Brüter

Abbrandbestimmung an Kernbrennstoffprüflingen aus dem FR2

H. Hoffmann^{+))}, H. Wertenbach^{++))}

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

K U R Z F A S S U N G

In dieser Arbeit wird ein Überblick gegeben über Abbrandbestimmungen an angereichertem UO_2 -Brennstoff. Die Brennstabprüflinge wurden im thermischen Fluß des FR2 bis zu 90 000 MWd/t schwere Atome bestrahlt. Als Abbrandbestimmungsmethoden werden einschließlich einer Fehlerbetrachtung behandelt:

- die γ -spektrometrische Methode; sie umfaßt die Ermittlung eines γ -Scans und dessen radiochemische Nacheichung.
- die neutronenphysikalische Methode mit Co-Sonden
- die radiochemischen Methoden, die auf der Messung der Aktivität der Spaltprodukt nuklide Sr-90, Ru-106, Cs-137, Ce-144, Nd-148 (nach Neutronenaktivierung) und der photometrischen Bestimmung der Konzentration des Tc-99g beruhen
- die massenspektrometrische Bestimmung des Nd-148 und der Isotopenzusammensetzung des Urans
- die kalorimetrischen Methoden, bei denen einmal die Temperatur und Durchsatzmenge des Kühlmittels und zum anderen die Temperatur mittels Thermoelemente an definierter Stelle des Kapselversuchseinsatzes gemessen wird.

Anwendungen der radiochemischen Analysenmethoden zeigten, daß Cs-137 und Tc-99g, zumindest für hohe Stabileistungen, (wegen ihrer Wanderungsneigung) als Abbrandmonitore ungeeignet sind. An den Bestrahlungsproben der Kapselversuchsgruppe 3 wurden die Ce-144-Methode und die kalorimetrische Methode direkt miteinander verglichen. Die bestehenden Diskrepanzen werden durch Thermoelement-Schäden und jahreszeitliche Schwankungen der D_2O -Temperatur des FR2 erklärt. Beide Methode weisen Fehler der gleichen Größe auf (5 - 6%).

Burnup Determinations in Fuel Samples Irradiated in
the FR2 Reactor

Abstract

In this work a survey will be presented of the methods of determining the burnup of enriched fuel (UO_2 ; max. 12,5% U-235). The pins were irradiated in the FR2 reactor up to a burnup of 90 000 Mwd/t heavy atoms. Including a discussion of errors the following types of burnup determination will be treated:

- γ -spectrometric method; this is the radiochemical calibration of a γ -scan;
- neutron physics method with Co-detectors;
- radiochemical methods founded on measuring the activity of Sr-90, Ru-106, Cs-137, Ce-144, Nd-148 (after neutron activation) and the concentration of Tc-99g photometrically;
- mass spectrometrical determination of Nd-148 and of the composition of the uranium isotopes
- calorimetric methods including measurements of temperature and quantity of coolant and on the other hand, measurements of the temperature with thermocouples in the capsules.

The radiochemical methods showed that Cs-137 and Tc-99g are not suitable as burnup detectors because of their tendency to migrate. The Ce-144-method was directly compared with the calorimetric method for irradiated samples from capsule group No.3. The discrepancies were explained as irradiation damage of the thermocouples and seasonal deviations of the D_2O temperature of the reactor FR2. Both methods show uncertainties of the same magnitude (5 to 6%).

Inhalt:

Seite

1. Einleitung	1
2. Abbrandbestimmung über die Kühlmitteltemperaturmessung	3
3. Zerstörungsfreie γ -spektrometrische Abbrandbestimmung	7
3.1 γ -Spektren	8
3.2 γ -Scanning	8
3.3 Quantitative Abbrandbestimmung	10
4. Abbrandbestimmung auf neutronenphysikalischem Wege	14
5. Radiochemische Abbrandbestimmung	17
5.1 Probenvorbereitung	20
5.1.1 Auflösung der Proben	20
5.1.2 Verdünnung der Proben	20
5.1.3 Lagerung der Proben	21
5.2 Bestimmung der Konzentration der schweren Kerne	22
5.3 Bestimmung der Konzentration der Spaltprodukt nuklide	25
5.3.1 Ce-144	27
5.3.2 Sr-90	29
5.3.3 Tc-99 g	29
5.3.4 Ru-106	32
5.3.5 Cs-137	32
5.3.6 Nd-148 (Aktivierungsanalyse)	35
6. Massenspektrometrische Abbrandbestimmung	37
6.1 Bestimmung von Nd-148	37
6.2 Bestimmung des Abbrandes aus der Isotopenzusammensetzung des Urans	38
7. Vergleich der radiochemischen und massenspektrometrischen Analysenverfahren	40
7.1 Untersuchung eines UO ₂ -Brennstabs mit niedriger Stableistung	40
7.2 Untersuchung von Brennstoffproben aus UO ₂ -Kapselprüflingen und mittlerer Stableistung	41
7.3 Proben aus einem UO ₂ -Loopprüfling mit hoher Stableistung	45
7.4 Sonderproben	47

	Seite
8. Anwendungen der Abbrandbestimmungsmethoden auf die Bestrahlungsproben der Kapselversuchsgruppe 3.	49
9. Schlußfolgerungen	53
Anhang A: Fehlerbetrachtung	56
A.1 Mittlerer Fehler der Abbrandbestimmung über die Kühlmitteltemperaturmessung	56
A.2 Mittlerer Fehler der γ -spektrometrischen Abbrandbestimmung	58
A.3 Mittlerer Fehler der neutronenphysikalischen Abbrandbestimmung	59
A.4 Mittlerer Fehler der radiochemischen Abbrandbestimmung über die Ce-144-Methode	60
A.4.1 Korrekturen für diskontinuierliche Bestrahlung	61
A.4.2 Korrekturen für Langzeitbestrahlung	62
A.4.3 Abschätzung des Anteils der Schnell- und Plutoniumspaltung	64
A.5 Mittlerer Fehler der Abbrandbestimmung über die massenspektrometrische Nd-148-Messung	65
A.6 Mittlerer Fehler der Abbrandbestimmung über die Isotopenzusammensetzung des Urans	65
Anhang B: Umrechnungsfaktoren der verschiedenen Abbrandmaße	68
B.1 Umrechnung von MWd/t schwere Atome in Atom-%	68
B.2 Umrechnung von Atom-% in Spaltungen/cm ³ (100% dichter Brennstoff)	70

1. Einleitung

Der Abbrand ist einer der wichtigsten Bestrahlungsparameter; alle Brennstoff- und Hülleigenschaften, die sich während der Bestrahlung im Reaktor ändern (z.B. thermische Leitfähigkeit, mechanische Eigenschaften etc.) und die Materialphänomene wie Schwellen, Porenwanderung, Spaltgasfreisetzung etc. werden darauf bezogen. Ein Brennelement ist in einem Leistungsreaktor im allgemeinen umso wirtschaftlicher je höher die Energiefreisetzung, d.h. je höher der Abbrand ist, den man mit ihm erreichen kann.

Neben dem Aspekt der Energieerzeugung ist noch ein weiterer Gesichtspunkt von Bedeutung. Aus den Brutstoffen entstehen - in Korrelation zum Abbrand - durch Aufbaureaktionen schwerere Aktiniden wie z.B. Plutonium-239 usw., die neben ihrer wirtschaftlichen Bedeutung noch ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen. So ist es verständlich, daß man ihre Menge möglichst gut kennen möchte.

Aus diesen Gründen ist eine Vielzahl von Abbrandbestimmungsmethoden entwickelt und angewandt worden:

- neutronenphysikalische (Ermittlung des integrierten Neutronenflusses mittels Aktivierung von Flußmonitoren) /1,2/
- kalorimetrische (Temperatur- und Flußmessung des Kühlmittels) /3/
(Temperaturmessung an definierter Stelle des Brennelementes bzw. des Kapselversuchseinsatzes) /4/
- γ -spektrometrische Methoden /2,5,6/
- radiochemische (Aktivitätsbestimmung einzelner Spaltprodukte wie Ce-144, Cs-137 etc.) /7/
- massenspektrometrische (Bestimmung der Spaltprodukte wie Nd-148 bzw. der Isotopenzusammensetzung der Aktiniden) /7,8/

In dieser Arbeit erfolgt keine umfassende Darstellung der möglichen Untersuchungsmethoden, sondern es werden ausgewählte Verfahren mit ihren Vor- und Nachteilen vorgestellt.

Bei den Serienmessungen konnte aus Kapazitätsgründen nicht auf die massenspektrometrische Bestimmung des Nd-148 sowie der schweren Kerne zurückgegriffen werden. So schied von vornherein das mit dem geringsten Fehler behaftete Analysenverfahren aus. Das Schwergewicht liegt auf der kalorimetrischen Abbrandbestimmung und der radiochemischen Bestimmung des Ce-144. Darüberhinaus war bei einer beschränkten Anzahl von Proben die massenspektrometrische Abbrandbestimmung über die Abreicherung des U-235 möglich. Die zerstörungsfreie γ -spektrometrische Analyse (γ -Scan) wird mit einer radiochemischen Nacheichung als mögliche Abbrandbestimmung behandelt. Für alle Methoden wird eine Fehleranalyse durchgeführt.

Die Bestimmungsmethoden wurden auf die Bestrahlungsexperimente der Kapselversuchsgruppen 1, 2 und 3 und der He-Loop-Versuchsgruppe 1 im FR2 angewendet. Der Brennstoff ist leicht angereichertes UO_2 (bis 12,5% U-235) /9,10/.

Der Abbrand ist ein Maß für die Abnahme des Kernbrennstoffs in einem Brennelement. Je nach Zweckmäßigkeit werden verschiedene Definitionen für den Abbrand gewählt:

$$\begin{aligned} \text{Abbrand (F}_I\text{)} &= \frac{\text{Zahl der erfolgten Spaltungen}}{\text{Zahl der ursprünglich vorhandenen schweren Atome (M > 231)}} \\ \text{Abbrand (F}_{II}\text{)} &= \frac{\text{erzeugte Energie in MWd}}{\text{Tonne schwere Atome (M > 231)}} \\ \text{Abbrand (F}_{III}\text{)} &= \frac{\text{Zahl der erfolgten Spaltungen}}{\text{cm}^3 \text{ (100\% dichter Brennstoff)}} \\ \text{Abbrand (F}_{IV}\text{)} &= \frac{\text{Zahl der erfolgten Spaltungen}}{\text{Zahl der ursprünglich vorhandenen spaltbaren Atome}} \end{aligned}$$

In dieser Arbeit treten jedoch nur die Abbrandmaße F_I und F_{II} auf.

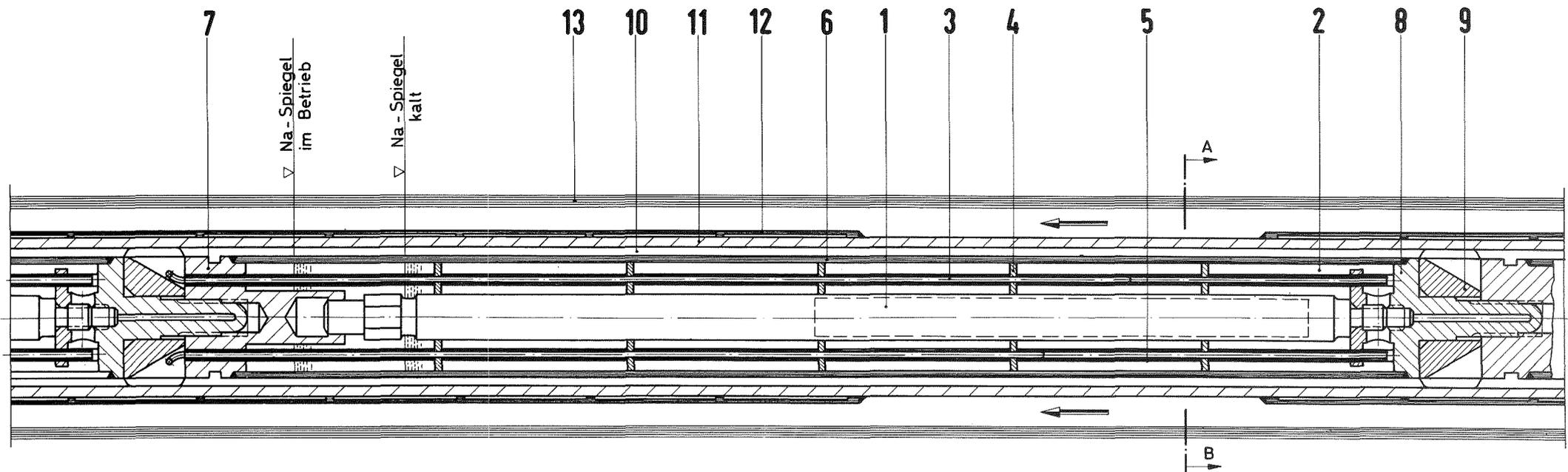
Die Temperaturmessung im Kühlmittel und die anschließende Abbrandberechnung (kalorimetrische Methode) erwiesen sich als nicht frei von systematischen Fehlern. Aus diesem Grunde wurde die Ce-144-Methode zusätzlich angewandt.

Diese Arbeiten wurden im Rahmen des Projekts Schneller Brüter durchgeführt.

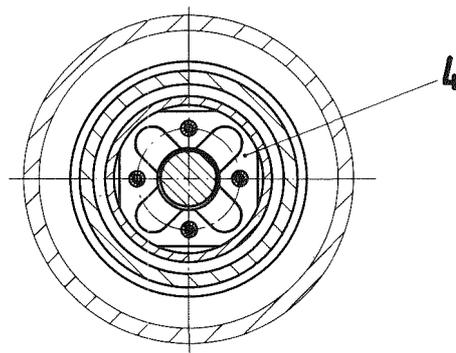
2. Abbrandbestimmung über die Kühlmitteltemperaturmessung

Die Bestrahlung der Brennstabprüflinge erfolgte in 2 verschiedenen Kapselversuchseinsätzen (kurz KVE) auf Brennelement-Position im FR2. Der eine Kapseltyp mit flüssigem Blei-Wismut als einzigem Wärmeübertragungsmittel hat sich nicht bewährt (Einsatz z.B. bei Versuchsgruppe 1) /11/. Der Kapseltyp 4, in dem die Prüflinge der Versuchsgruppe 3 bestrahlt wurden, (KVE 20 bis 32) hat in der äußeren Schicht Blei-Wismut, in der inneren stagnierendes Natrium als Wärmeübertragungsmittel. In den Natrium-Spalt werden Thermoelemente in Tauchrohren eingeführt, die es gestatten, die Na-Temperatur in der Höhe der Prüflinge zu messen. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Na-Pb/Bi-Doppelkapsel mit Thermoelementeinsatz /12/. Zur Temperaturmessung wurden Chromel-Alumel-Thermoelemente mit einem Durchmesser von 1 mm ($\varnothing_{\text{Ader}} = 0,2 \text{ mm}$; Isolator = MgO) verwendet.

Um aus der Natrium-(=Meßstellen)temperatur auf die Hülloberflächen-temperatur bzw. Stableistung schließen zu können, wurden 2 Wege eingeschlagen. Einmal wurde in out-of-pile-Experimenten mittels elektrischer Beheizung eine bestimmte Stableistung simuliert und die Na-Temperatur nebst der Hüllaußentemperatur direkt gemessen. Zum anderen wurde die Meßstellentemperatur rechnerisch aus der Temperatur des Kühlmittels (D_2O), dem Temperatursprung D_2O -Kapselaußenhülle und dem Temperaturabfall in den einzelnen Schichten der Kapsel berechnet /12,13/:



Schnitt A-B



- 1 Brennstabsprüfling mit Spaltgasplenum $7,4\text{ mm Can}^\phi$
- 2 Na- bzw. NaK-Spalt $5,3\text{ mm}$ dick
- 3 Thermoelement 1 mm^ϕ in Fingerhutröhrchen
- 4 Zentrierplatten
- 5 Distanzhalter
- 6 Edelstahlkapsel $20\text{ mm}^\phi \times 1\text{ mm}$ Wand
- 7 Endstopfen
- 8 Na- Einfüllstopfen
- 9 Zwischenstück
- 10 Pb-Bi- Spalt $1,5\text{ mm}$ dick
- 11 Äußere Kapsel $26\text{ mm}^\phi \times 1,5\text{ mm}$ Wand
- 12 Wärmedämmung
- 13 Wasserführungsrohr $40\text{ mm}^\phi \times 2\text{ mm}$ Wand

Abb.1

Ausschnitt aus der Na-PbBi - Doppelkapsel

$$T_{Na} = \bar{T}_{D_2O} + \frac{\chi}{\alpha d_a \cdot \pi} + \sum_{i=1}^n \frac{\chi}{2 \cdot \pi \cdot k_n} \ln \left(\frac{d_a}{d_i} \right) \quad (1)$$

wobei

T_{Na} = Meßstellentemperatur (Thermoelement (TE)-Anzeige)

\bar{T}_{D_2O} = mittlere D_2O -Temperatur

χ = Stableistung

α = Wärmedurchgangszahl zwischen D_2O und Kapselaußenhülle

k_n = Wärmeleitzahl der n-ten Schicht

d_a = äußerer Durchmesser }
 d_i = innerer Durchmesser } der n-ten Kapselschicht

n = Zahl der Kapselschichten

Abb. 2 gibt die Zuordnung der Meßstellentemperatur zur Hüllaußen-temperatur und Stableistung für die Na-Pb/Bi-Doppelkapsel wieder /13/. Diese über Gl.(1) ermittelten Werte wurden durch out-of-pile-Experimente gut bestätigt.

Für spätere Berechnungen wurde ausschließlich Gl.(1) benutzt.

Über die registrierte Meßstellentemperatur erhält man aus Gl.(1) bzw. Abb. 2 die Stableistung des Prüflings in der Höhe der Thermoelement-Position. Der Abbrand F in dieser Höhe errechnet sich wie folgt:

$$F = \chi \left[\frac{MW}{cm} \right] \cdot \frac{l [cm] \cdot t [d]}{G [t_{\text{schwere Atome}}]} \quad (2)$$

hier für alle Atome $M > 231$

l, t, G = Länge, Bestrahlungszeit, Gewicht der Brennstoffsäule

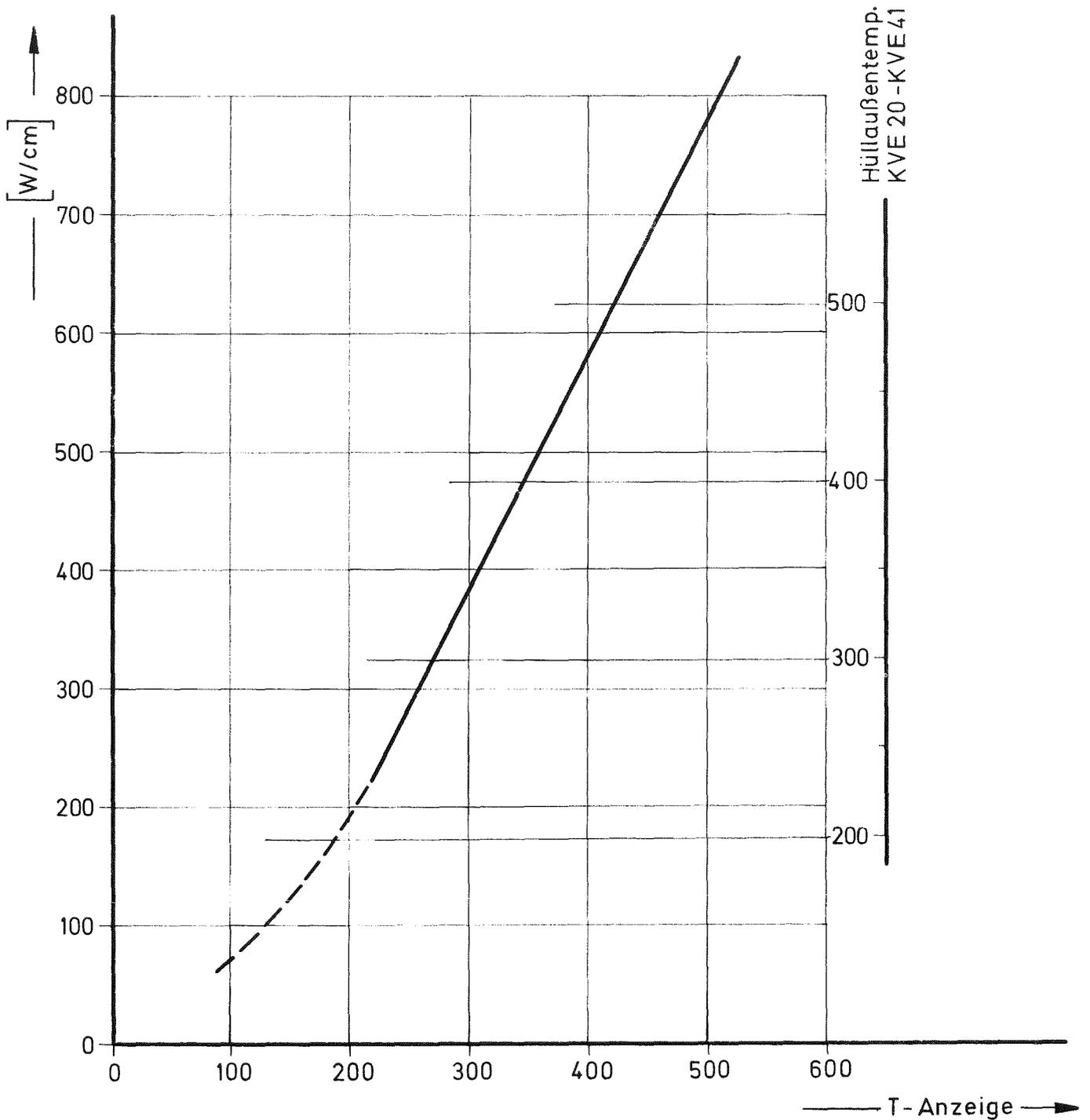


Abb.2: Zusammenhang zwischen der Thermoelementanzeige, der Hüllaußentemperatur und der Stabileistung für die Na - Pb/Bi - Doppelkapsel im FR2

Der Fehler der Einzelbestimmung liegt bei ca. $\pm 4\%$; wird jedoch die D_2O -Temperatur im Mittel mit $50^\circ C$ angesetzt, sind die Unsicherheiten größer (siehe hierzu Anhang A.1).

In einem KVE wurden bis zu 4 Prüflinge bestrahlt. Für den einzelnen Prüfling wurden bis zu 3 Thermoelemente in verschiedenen Höhen vorgesehen, deren Anzeigen zeitlich registriert wurden. Nach der Bestrahlung erfolgte leider kein Funktionstest. Es wurde lediglich der Isolations- ($10 M \Omega$) und Schleifenwiderstand (100Ω) kontrolliert. Extreme Abweichungen von diesen Werten deuten auf Thermoelementdefekte. Es wurden nur solche Thermoelemente in Betracht gezogen, deren Widerstandsabweichungen $\leq \pm 3\%$ waren. Die Ergebnisse der Thermoelementmessungen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt (kalorimetrische Werte).

3. Zerstörungsfreie γ -spektrometrische Abbrandbestimmung

In den Heißen Zellen im Kernforschungszentrum Karlsruhe werden am nichtzerstörten Prüfling sowohl axiale γ -Profile (γ -Scan) als auch an verschiedenen Stellen des Prüflings γ -Spektren aufgenommen /14/.

Unter bestimmten Voraussetzungen kann man aus den ungeeichten Profilen Aussagen über den relativen Verlauf des Abbrandes und über die Rißstruktur erhalten. Durch Vergleich der γ -Spektren kann man Rückschlüsse auf Spaltproduktwanderungen gewinnen.

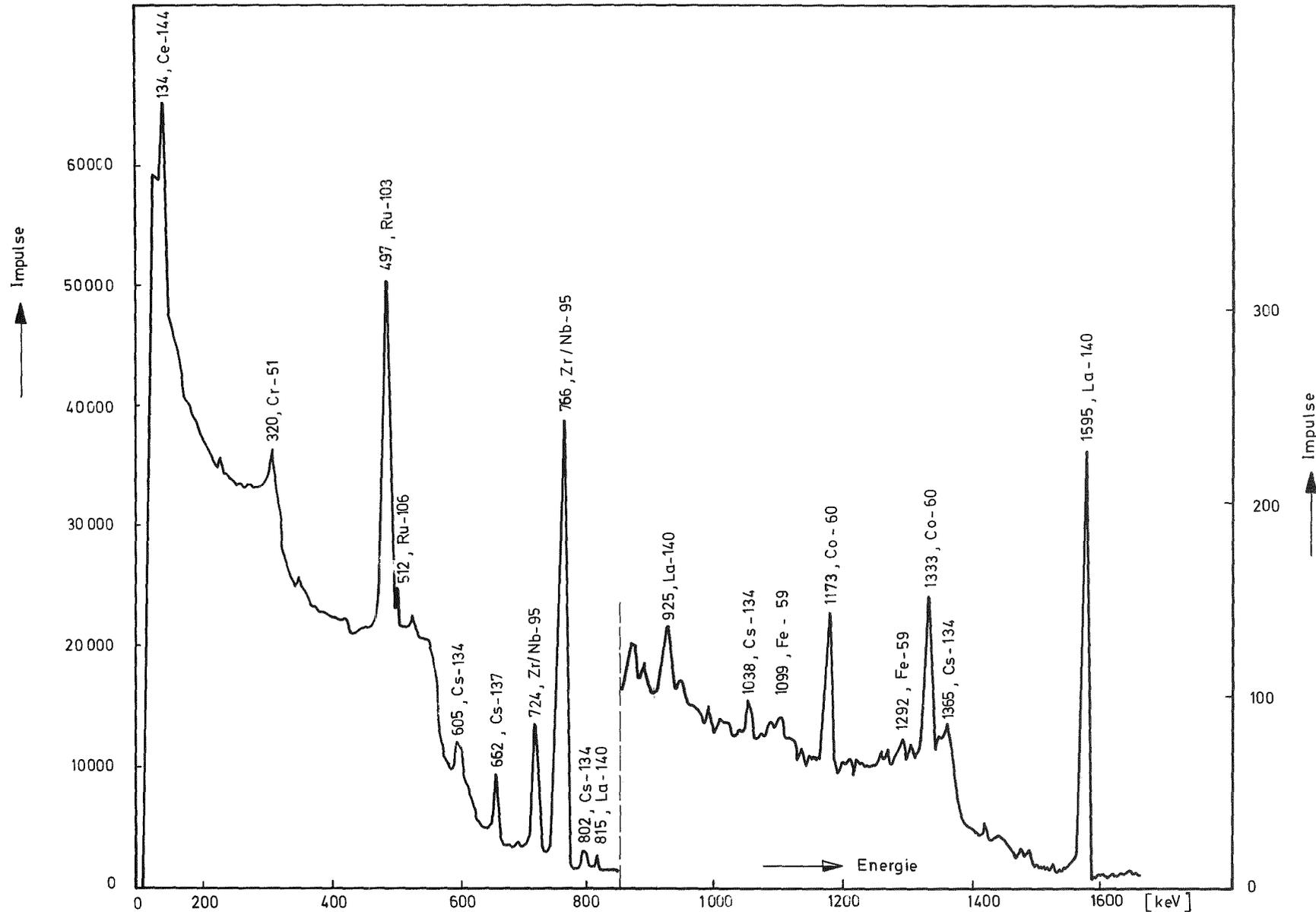
Eine quantitative Abbrandbestimmung erhält man erst dann, wenn man die Empfindlichkeit des benutzten Detektors, die Selbstabsorption der γ -Strahlen im Brennstoff und in der Hülle, die Emissionswahrscheinlichkeit der gewählten γ -Linie, sowie die kumulative Spaltausbeute und die Zeitkorrekturen kennt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Meßapparatur mit einer Eichprobe in Form eines Brennstabes zu kalibrieren, bzw. das ermittelte γ -Spektrum einer radiochemischen Nacheichung zu unterziehen.

3.1 γ -Spektren

Die vom Prüfling emittierte γ -Strahlung gelangt durch die Öffnung eines Stahl-Kollimators (0,5 x 20 x 700 mm) auf einen Ge-Li-Detektor mit einem empfindlichen Volumen von 27 cm³ und einer Energieauflösung von ca. 1%. Der Abstand Quelle-Detektor beträgt ca. 1 m. Die Impulse gelangen über einen ladungsempfindlichen Verstärker und einen nachgeschalteten Hauptverstärker auf einen 400-Kanalanalysator der Fa. Frieseke und Höpfner. Abb. 3 zeigt ein mit dieser Anordnung gemessenes γ -Spektrum eines bestrahlten Mischoxid-Prüflings (allerdings mit Pu-239 als gespaltenem Nuklid). Die Eichgerade wurde durch die γ -Linien des Cs-137-Nuklids (0,662 MeV) und die des Co-60-Nuklids (1,17 MeV und 1,33 MeV) festgelegt. Eine experimentelle Ermittlung des γ -Spektrums an verschiedenen Prüflingsabschnitten läßt über den Vergleich der einzelnen γ -Aktivitäten die Bestimmung der relativen Änderung der Spaltproduktverteilung zu.

3.2 γ -Scanning

Ein γ -Scan ist die Messung einer einzelnen bzw. mehrerer γ -Linien über die gesamte Länge eines Prüflings. Die integrale Messung aller γ -Linien ($400 \text{ keV} \leq E_{\gamma} \leq 1700 \text{ keV}$) liefert Aussagen über integrale Spaltproduktanhäufungen bzw. -Abreicherungen. Die Wanderung von Spaltprodukten kann durch Vergleich der Aktivitätsverteilung eines wandernden Spaltproduktes (z.B. Cs, J) mit der eines nichtwandernden (z.B. Ce) gewonnen werden. Um ein eindeutiges Verhältnis zwischen Abbrand und stetig anwachsender Spaltproduktkonzentration zu erhalten, dürfen nur γ -Linien von Spaltprodukten mit ausreichend großer Halbwertszeit (gegenüber der Bestrahlungszeit) ausgewertet werden. Ein solches Spaltprodukt ist z.B. Ce-144. Die achsiale Aktivitätsmessung dieses Spaltproduktes liefert den relativen achsialen Verlauf des Abbrandes. Hingegen liefert die Aktivitätsmessung eines kurzlebigen Spaltproduktes, z.B. Zr/Nb-95 oder Ba/La-140 nur Aussagen über die Leistungsdichteverteilung am Bestrahlungsende. Für Kurzzeitbestrahlungen ($t < 35 \text{ d}$) ist sowohl Ce-144 als auch Zr/Nb-95 als Abbranddetektor geeignet.



γ-Spektrum eines bestrahlten Prüflings

Prüfling 3-37-4A/15-0 ; Abklingzeit 52 d ; Meßdauer 22.3 min ; Meßbereich 92.5 - 1663.5 keV ; 1 Kanal $\hat{=}$ 6.14 keV ; (U Pu) O₂ ; 15% PuO₂

Abb. 3

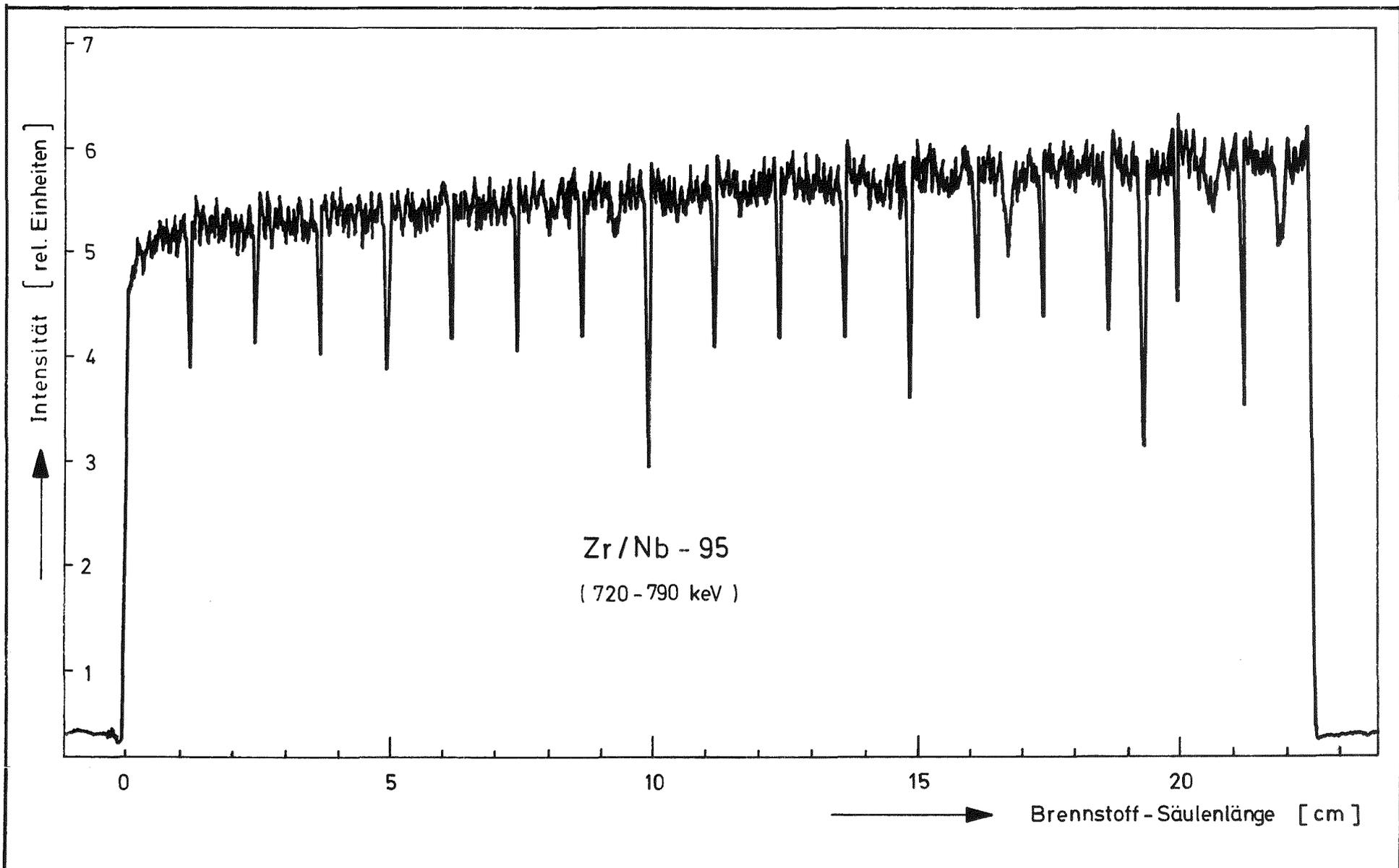
Abb. 4 zeigt den Aktivitätsverlauf des Zr/Nb-95; man sieht deutlich Aktivitätseinbrüche an den Tablettenstößen und vereinzelt an ausgeprägten radialen Rissen. Bei dem vorliegenden Prüfling mit einer Bestrahlungszeit von 105 d gibt der Aktivitätsverlauf vorwiegend die Leistungsdichteverteilung der zweiten Bestrahlungshälfte wieder.

3.3 Quantitative Abbrandbestimmung

Um den Abbrand mit Hilfe eines γ -aktiven Spaltprodukt nuklides bestimmen zu können, muß dieses folgende Eigenschaften haben:

1. Hohe und genau bekannte Spaltausbeute
2. Im Vergleich zur Bestrahlungszeit ausreichend große Halbwertszeit
3. Einen niedrigen (n,γ) -Wirkungsquerschnitt auch für die Vorläufer des Spaltproduktes
4. Hohe γ -Emissionswahrscheinlichkeit
5. Vernachlässigbare Wanderung während und nach der Bestrahlung
6. Von den Spaltquellen und von der Neutronenenergie unabhängige Spaltausbeute.

In Tabelle 1 sind die Kerndaten, die kumulative Spaltausbeute und die (n,γ) -Wirkungsquerschnitte für die in Frage kommenden Spaltprodukte zusammengestellt. Vergleicht man die Forderungen und die Eigenschaften der Nuklide, so stellt man fest, daß es kein "ideales Spaltprodukt" gibt. Die Nuklide Ba/La-140 und Zr/Nb-95 haben wohl hohe Spaltausbeuten und große γ -Emissionswahrscheinlichkeiten sind aber nur als Abbrandmonitore für Kurzzeitbestrahlungen geeignet, da sie kleine Halbwertszeiten besitzen. Das ideal erscheinende Cs-137 erfüllt nicht Punkt 5 der oben genannten Forderungen. Ce/Pr-144 besitzt für γ -Energien $> 0,5$ MeV sehr kleine γ -Emissionswahrscheinlichkeiten, so daß zur Erzielung hoher Genauigkeit bei der Aktivitätsmessung mit großen Meßzeiten zu rechnen ist (> 5 h).



- 11 -

Typisches axiales γ -Profil
Prüfling 3-7-M3-0

Abb. 4

Tabelle 1: Kerndaten, Spaltausbeuten und (n,γ) -Wirkungsquerschnitte der für die γ -spektrometrische Abbrandbestimmung in Frage kommenden Spaltprodukte /15,16,17/.

Nuklid	emittierte γ -Energie (MeV)	γ -Emissionswahrscheinlichkeit (%)	kumulat. Spaltausbeute (%) +++)		Halbwertszeit	$\sigma(n,\gamma)$ (barn)
			Pu-239	U-235		
Zr-95	0,7242 0,75687	43,5 54,3	5,2	6,45	65,5 d	0,05
Nb-95	0,7658	99,8	5,2	6,45	35,1 d	7
Ru-103	0,4969 0,6102	89,0 5,4	5,6	3,0	40 d	1,44
Rh-106	0,5118 0,6221	20,6 10,0	4,4	0,389	30 sec (369 d)	0,146)+)
Cs-137	0,6616	85,7	6,56	6,28	30,1 y	0,11
Ba-140	0,5374	23,8	5,51	6,31	12,8 d	12
La-140	0,4870 0,8158 0,5966	45,0 23,1 95,6	5,51	6,31	40,27 h	2,7
Pr-144	0,696 1,4891 2,1857	1,51 0,29 0,74	3,79	5,43	17,28 min (284 d)	1,0)++)

+) gültig für Ru-106

++) gültig für Ce-144

+++) für thermische Neutronen

Der Übergang von der qualitativen zur quantitativen Abbrandbestimmung erfordert die Kenntnis zusätzlicher Größen:

- Die Empfindlichkeit ϵ_γ des Detektors. Diese muß mittels Eichstandards unter Einhaltung der geometrischen Anordnung gewonnen werden.
- Die γ -Selbstabsorption S_1 im Brennstoff: Eine Vernachlässigung dieser Größe führt selbst bei hohen γ -Energien (> 2 MeV) zu unzulässig hohen Fehlern ($> 20\%$). Der Verlauf des Selbstabsorptionsfaktors als Funktion der γ -Energie kann für zylindrische Strahlenquellen und definierte Geometrie errechnet werden /8/.
- Die γ -Absorption S_2 in der Hülle.
- Die γ -Emissionswahrscheinlichkeit γ , das ist die Anzahl von γ -Quanten einer bestimmten Energie pro Zerfall.
- Die kumulative Spaltausbeute Y
- Die Zerfallskonstante λ } des Nuklids
- Die Zeitkorrektur $f_1 = e^{+\lambda t_2}$, die den Zerfall nach Bestrahlungsende erfaßt.
- Die Zeitkorrektur $f_2 = \frac{\lambda \cdot t_1}{1 - e^{-\lambda t_1}}$, die den Zerfall während der Bestrahlungszeit erfaßt.

Aus diesen Größen und der Impulszahl im Photopeak (A) errechnet sich die Zahl der Spaltungen (N_f) zu:

$$N_f = \frac{A \cdot f_1 \cdot f_2}{\lambda \cdot Y \cdot \gamma \cdot \epsilon_\gamma \cdot S_1 \cdot S_2} \quad (3)$$

Der Abbrand ergibt sich dann zu:

$$F = \frac{N_f}{N} \cdot 100 \text{ (Atom-}\%) \quad (4)$$

wobei N_f = Zahl der Spaltungen

N = Zahl der ursprünglich eingesetzten schweren Kerne ($M > 231$)

Aus Anhang A.2 wird ersichtlich, daß trotz der zahlreichen rechnerischen Korrekturen in Gl.(3) der Fehler der Einzelmessung recht beträchtlich ist (ca. $\pm 8,5\%$).

Die Ermittlung des relativen achsialen Abbrandes bietet als zerstörungsfreie Analysenverfahren sehr viele Vorteile (einfach in der Handhabung, zeit- und kostensparend), Eine Nacheichung (z.B. über die Nd-148-Methode) mit einer einzelnen Probe des gleichen Prüflings liefert den absoluten Abbrandverlauf über die gesamte Längsachse. Da die Hauptfehlerquellen der γ -spektrometrischen Analyse entfallen, bleiben nur die Fehler der Aktivitätsmessung (ca. $\pm 2\%$), der Neodym-148-Bestimmung (ca. $\pm 2,5\%$) und des Ablesens (ca. $\pm 3\%$) übrig. Somit erniedrigt sich der Gesamtfehler auf $< \pm 5\%$. Das Verfahren wird damit für Serienmessungen geeignet.

Bei den meisten Prüflingen der Versuchsgruppe 3 war aber nur die Eichung über Ce-144 möglich. Dadurch erhöht sich der Gesamtfehler auf ca. $\pm 6\%$ (siehe Tabelle 8).

4. Abbrandbestimmungen auf neutronenphysikalischem Wege

Zwischen dem Abbrand und der aufgenommenen Neutronendosis besteht, für eine gegebene Anreicherung des Brennstoffs, ein fester Zusammenhang. Zur Messung dieser Neutronendosis können geeignete Sonden herangezogen werden. Wird die Messung am Ort des Prüflings durchgeführt und wird Co-59 als Flußmonitor verwendet, so läuft die Kernreaktion $\text{Co}^{59}(n,\gamma)\text{Co}^{60}$ ab.

Die in der Sonde induzierte Aktivität steht mit der Reaktionsrate R in folgendem Zusammenhang:

$$A = \lambda \cdot N_0 \cdot R \cdot t \quad (5)$$

wobei

λ = Zerfallskonstante des Co-60

N_0 = ursprünglich vorhandene Zahl an Co-59-Atomen

t = Bestrahlungszeit

$$\begin{aligned}
 R &= n \cdot v_0 \cdot \sigma = \phi \cdot \sigma \\
 n &= \text{Neutronendichte (1/cm}^3\text{)} \\
 \phi &= \text{Fluß (n/cm}^2 \text{ sec)} \\
 v_0 &= \text{wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Neu-} \\
 &\quad \text{tronen einer Maxwell-Verteilung bei} \\
 &\quad T_0 = 293,6^\circ\text{K (} v_0 = 2200 \text{ m/sec)} \\
 \sigma &= \sigma_0 (g + rs) = \text{effektiver Wirkungsquer-} \\
 &\quad \text{schnitt nach Westcott /19,20/.}
 \end{aligned}$$

Nach Westcott läßt sich das Neutronenspektrum eines gut mode-rierten Reaktors als Summe einer Maxwell-Verteilung mit der effektiven Temperatur T und einer epithermischen $1/E$ -Verteilung darstellen. Der epithermische Index r charakterisiert die Härte des Spektrums, d.h. den Anteil der epithermischen Neutronendichte. g und s sind Temperaturfunktionen, die die Abweichung des Wirkungsquerschnittes vom $1/v$ -Verlauf beschreiben; g und s sind für verschiedene Temperaturen für Co-59, U-235, U-238 und Pu-239 in den Arbeiten von C.H. Westcott /19,20/ tabelliert. Der epithermische Index r läßt sich aus dem Kadmiumverhältnis R_{Cd} , das ist eine experimentell zu bestimmende Größe, die das Verhältnis der Aktivitäten mit und ohne Cd-Filter angibt, errechnen:

$$r = \frac{g}{R_{Cd}(s + \frac{1}{K} \sqrt{\frac{T}{T_0}}) - s} \quad (6)$$

Die Konstante K ist ebenfalls für verschiedene Cd-Schicht-dicken tabelliert /19/. Kennt man die Aktivität der Sonde und den effektiven Wirkungsquerschnitt σ , so läßt sich der Fluß ϕ be-rechnen. Gl. (5) gilt nur angenähert, da sie nicht den Zerfall des radioaktiven Nuklids Co-60 während der Bestrahlungszeit be-rücksichtigt. Auch erfolgt die Aktivitätsmessung meist nach einer bestimmten Lagerzeit, so daß eine zweite Zeitkorrektur nötig ist. Mit diesen Korrekturen wird Gl. (5)

$$A = N_0 \cdot R \cdot (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \quad (5a)$$

t_1 = Bestrahlungszeit

t_2 = Lagerzeit

Gl. (5a) berücksichtigt nicht das Ausbrennen des gebildeten radioaktiven Co-60; auch wird N_0 über den gesamten Bestrahlungszeitraum als konstant angenommen.

Liegt ein mit U-235 oder Pu-239 angereicherter Brennstoff vor, so ist U-235 oder Pu-239 das Hauptspaltnuklid; kennt man den Fluß und die effektiven Wirkungsquerschnitte, die sich für diese Nuklide wie für Co-59 errechnen lassen, so ergibt sich die Zahl der Spaltungen wie folgt:

$$N_{f5} = N_5^0 (1 - e^{-\sigma_{a5}\phi t}) \cdot \frac{\sigma_{f5}}{\sigma_{a5}} \quad \text{bzw.} \quad (7)$$

$$N_{f9} = N_9^0 (1 - e^{-\sigma_{a9}\phi t}) \cdot \frac{\sigma_{f9}}{\sigma_{a9}} \quad (8)$$

Liegt hingegen Natururan vor, so sind die Hauptspaltnuklide U-235 und das sich aus U-238 bildende Pu-239; für die Zahl der Spaltungen gilt nach /21/

$$N_{f5} = N_5^0 (1 - e^{-\sigma_{a5}\phi t}) \cdot \frac{\sigma_{f5}}{\sigma_{a5}} \quad (7)$$

$$N_{f9} = N_8^0 \cdot \sigma_{a8} \left(\phi \cdot t - \frac{(1 - e^{-\sigma_{a9}\phi t})}{\sigma_{a9}} \right) \cdot \frac{\sigma_{f9}}{\sigma_{a9}} \quad (9)$$

$$\text{und } N_f = N_{f5} + N_{f9} \quad (10)$$

- wobei N_f = Zahl der Spaltungen
 N^0 = Zahl der ursprünglich eingesetzten Atome
 σ_f = Spaltquerschnitt
 σ_a = $\sigma_f + \sigma_c^{(n,\gamma)}$ = Absorptionsquerschnitt
 $\sigma_c^{(n,\gamma)}$ = Wirkungsquerschnitt für die (n,γ) -Reaktion

Die Indizes 5, 8 und 9 stehen für die Nuklide U-235, U-238 und Pu-239.

Auch hier erhält man den Abbrand in Atom-% durch das Verhältnis der Zahl der Spaltungen zu der Zahl der ursprünglich eingesetzten schweren Kerne ($M > 231$). Im Idealfall, d.h. bei Gültigkeit der Westcott'schen Näherung und Messung des Neutronenflusses in der Kapsel selbst, ergibt sich nach Anhang A.3 ein Gesamtfehler von ca. $\pm 7\%$.

Neutronenphysikalische Abbrandbestimmungen über die Messung des Neutronenflusses am Ort des Prüflings werden im Kernforschungszentrum Karlsruhe nur bei Spezialbestrahlungen durchgeführt /22/. Bei den Bestrahlungsexperimenten der Kapselversuchsgruppen 1, 2a und 3 fanden Flußmessungen nur in den Isotopenkanälen statt. Unter Zugrundelegung einer symmetrischen Flußverteilung im Reaktor (evtl. Korrektur über Temperatur- und Durchsatzmengenmessung des Kühlmittels in den Kapselversuchseinsätzen) kann man den Fluß am Ort des Prüflings berechnen. Weitere Korrekturen bezüglich der Flußabschirmung in der Kapsel und der Vergiftung durch stabile und instabile Spaltprodukte sind vorzunehmen. Auf diese Weise ergeben sich für zentrale Bestrahlungspositionen Gesamtfehler für den Abbrand von ca. $\pm 15\%$ und für Randpositionen (bzw. Positionen in der Nähe von Trimmstäben) bis zu $\pm 40\%$ /13/.

Tabelle 2 zeigt neutronenphysikalische Abbrandwerte im Vergleich mit kalorimetrischen und radiochemischen der FR2-Kapselversuchsgruppe 2a. Die Diskrepanzen zwischen den letztgenannten Werten dürften auf die Verwendung des ungeeigneten Kapseltyps (Pb/Bi-Kapsel) zurückzuführen sein. Bei diesem haben sich die Thermoelemente oft nach kurzer Zeit von der Hülle gelöst, was zu falschen (zu niedrigen) Temperaturwerten führte. Die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen den radiochemischen und neutronenphysikalischen Abbrandwerten der Kapselversuchseinsätze 15 und 17 ist rein zufällig.

Tab.2: Vergleich zwischen radiochemischen, "kalorimetrischen" und "neutronenphysikalischen" Abbrandwerten der FR2-Kapselversuchsgruppe 2a.

Kapselversuchseinsatz	mittlerer Abbrand [Mwd/tM] errechnet +)		
	aus TE-Anzeige	aus Ce-144-Aktivitäten	über therm. Fluß
15	13 910	16 750	16 500
17	11 580	13 500	13 240
18	12 960	16 500	14 770
19	12 360	15 000	13 410

+) über alle Prüflinge des KVE gemittelt

5. Radiochemische Abbrandbestimmung

Neben der Abbrandbestimmung über die Messung der Kühlmitteltemperatur sollte bei der FR2-Kapselversuchsgruppe 3 im Rahmen der Nachuntersuchung der Abbrand noch nach einem weiteren, unabhängigen Verfahren gemessen werden.

Die im Rahmen der FR2-Kapselversuchsgruppe 3 zur Analyse anfallenden Proben bestanden aus UO_2 mit einer ursprünglichen Anreicherung von 11,5 Gew.%. Einige Proben (L 8, L9, MM und MS) enthielten 15 Mol% CeO_2 . Der Brennstoff wurde vor der Bestrahlung zum Teil in Form von Tabletten, zum Teil durch Vibrieren in die Hüllrohre aus Edelstahl eingefüllt. Die Soll-dichte betrug 85-93% der theoretischen Dichte. Der Durchmesser der Brennstoffsäule lag bei 6,25 mm für Tabletten- und 6,40 mm für Pulverbrennstoff.

Die Prüflinge wurden im FR2 zum Teil bis zu 2 1/2 Jahre lang und bis zu einem Abbrand von fast 100000 MWd/t - bei einem thermischen Neutronenfluß von max. $1 \times 10^{14} n/cm^2 sec$ - bestrahlt. Sie enthielten dementsprechend bis zu etwa 10% Spaltprodukte. Bei einer Kühlzeit von etwa 1 Jahr beträgt die Aktivität dieser Spaltprodukte noch mindestens 50 Ci/g Brennstoff. In den Heißen Zellen wurden die Prüflinge nach einem vorher angefertigten Schnittplan mittels Diamanttrennscheibe aufgeteilt. Es wurden Proben für Spaltgas- und Abbrandbestimmungen sowie für zahlreiche keramografische Untersuchungen entnommen. Die für die Abbrandanalyse vorgesehenen Proben hatten Längen von 7-10 mm und Gewichte zwischen 2 und 3 g. Häufig wurde - um mehr Material für andere Untersuchungen zu gewinnen - im Schnittplan keine separate Abbrandprobe vorgesehen. In diesen Fällen wurden Aliquote der Lösungen von Proben zur Spaltgasbestimmung benutzt. Eine detaillierte Beschreibung der Fertigung der Prüflinge, der Bestrahlungsgeschichte und der Nachbestrahlungsuntersuchungen befindet sich im KFK-Bericht 1239 /10/.

Die Wahl des Analysenverfahrens zur Bestimmung des Abbrandes wurde durch die Art der bestrahlten Proben, durch die erforderliche Genauigkeit und durch die experimentellen Möglichkeiten des untersuchenden Laboratoriums bestimmt. Das im Institut für Radiochemie vorhandene Massenspektrometer MS5 der Firma AEI stand nicht für die Messung an allen Prüflingen der Kapselversuchsgruppe 3 zur Verfügung. Dadurch lag das Schwergewicht dieser Arbeit auf der radiochemischen Bestimmung der Aktivität eines geeigneten Spaltprodukt-nuklids und der Konzentrationsbestimmung der schweren Kerne über die Röntgenfluoreszenzanalyse.

Von den radioaktiven Spaltprodukten mit längerer Halbwertszeit kommen in Frage: Ce-144, Ru-106, Sr-90 Cs-137 (siehe Kap. 5.3).

Cs-137 wurde häufig als Abbrandmonitor verwendet /7/. Bei den ersten Versuchen, den Abbrand an Prüflingen hoher Stabileistung (ungefähr 400 Watt/cm) über Cs-137 zu messen, zeigte sich, daß Cs-137 wegen seiner Wanderungsneigung als Abbrandmonitor nicht mehr geeignet war /23/. Sr-90 emittiert keine γ -Quanten und zeigt - wie auch Ru-106 - eine starke Abhängigkeit der Spaltausbeute von den Spaltquellen. Schließlich wurde Ce-144 als Abbrandmonitor ausgewählt und der Abbrand der Prüflinge der FR 2-Kapselversuchsgruppe 3 über Ce-144 bestimmt. Trotz der kurzen Halbwertszeit des Ce-144 war das vertretbar, da die Bestrahlungsgeschichte der Prüflinge in jedem Fall genau bekannt war und eine größere Genauigkeit als etwa $\pm 5\%$ nicht gefordert wurde.

Die Berechnung des Abbrandes an den KVEs der Versuchsgruppe 3 wurde in folgender Weise durchgeführt:

Aus der Messung der absoluten Aktivität eines Spaltprodukts sowie der Konzentration der schweren Kerne, wurde die Aktivität des Spaltprodukts pro mg der schweren Kerne ermittelt. Dann wurde der so erhaltene Wert auf den Zerfall des ausgewählten Spaltprodukt nuklids während und nach der Bestrahlung korrigiert.

$$\text{Es gilt /24/: } A = \frac{a}{e^{-\lambda t_2} \frac{1 - e^{-\lambda t_1}}{\lambda t_1}} \quad (11)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

- a = μCi des Spaltprodukt nuklids/mg U (Pu) zum Meßzeitpunkt
- λ = Zerfallskonstante des Spaltprodukt nuklids
- t_2 = Zeit zwischen Bestrahlungsende und Meßzeitpunkt
- t_1 = Bestrahlungszeit
- A = μCi des Spaltprodukt nuklids/mg U (Pu) korrigiert auf Zerfall

Aus A läßt sich die Zahl der insgesamt pro mg U (Pu) gebildeten Atome des ausgewählten Spaltprodukt nuklids durch Multiplikation mit dem Faktor k errechnen.

$$k = \frac{3.7 \times 10^4}{\lambda} \quad (12)$$

Die Zahl der Spaltungen pro mg U (Pu) ergibt sich somit:

$$N_f = A \cdot \frac{k}{Y} \cdot 100 \quad (13)$$

Versteht man unter dem Abbrand das Verhältnis der gespaltenen Kerne zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen schweren Kerne, so erhält man den Abbrand in Atomprozent nach folgender Formel:

$$F = \frac{N_f}{N_s + N_f} \times 100 \quad (14)$$

wobei

Y = Spaltausbeute des ausgewählten Spaltnuklid in Prozent

N_s = schwere Kerne pro mg des Brennstoffs (U, Pu)

Durch Verwendung der Beziehung (26) erhält man den Abbrand in Megawatt-tagen pro Tonne schwerer Atome (s. Anhang B.1).

5.1 Probenvorbereitung

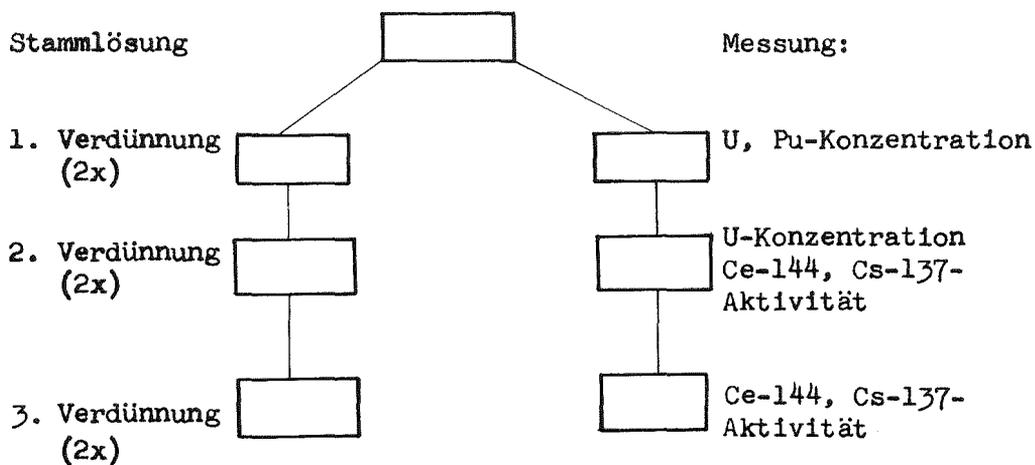
5.1.1 Auflösung der Proben:

Die Proben wurden in konzentrierter Salpetersäure (Suprapur) durch Kochen unter Rückfluß gelöst. Die Lösung wurde durch Zugabe von bidestilliertem Wasser so verdünnt, daß die Konzentration der Salpetersäure noch etwa 7 - 8 Mol/l betrug. Die Konzentration dieser Lösung an Kernbrennstoff lag meist bei etwa 50 mg/g. Durch Wägung der Probe und der fertigen Lösung konnte die ungefähre Konzentration des Kernbrennstoffs ermittelt werden. Die Lösung wurde schließlich in ein 100 ml-Polyäthylen-Fläschchen abgefüllt.

Ausgehend von Aliquoten dieser Stammlösung wurden zur Bestimmung der Konzentrationen von Uran, Plutonium bzw. von Spaltprodukten geeignete Verdünnungen hergestellt.

5.1.2 Verdünnung der Proben:

Die Verdünnung der Proben erfolgte nach folgendem Schema:



Zur Herstellung der ersten Verdünnung wurden aus der Stammlösung Aliquote von etwa 2 ml entnommen und in einem 50 ml-Polyäthylen-Fläschchen auf ± 1 mg genau eingewogen. Dann wurden etwa 30 ml 5 n HNO_3 -Lösung mit 1 mg Thorium/g als innerer Standard zugegeben, gewogen und gemischt. Diese Verdünnung enthielt dann etwa 5 mg Kernbrennstoff pro g Lösung. Zur Messung der Spaltproduktaktivitäten ist diese Lösung zu konzentriert. Doch kann man auf dieser Verdünnungsstufe die Konzentration von U, Pu und anderer Aktiniden durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmen. (Nachweisgrenze ca. 10 $\mu\text{g/g}$ Lösung).

Die 2. Verdünnung wurde analog durchgeführt:

2 bis 3 ml der 1. Verdünnung wurden eingewogen und mit 5 n HNO_3 /Th-Lösung (1 mg/g) auf etwa das 10-fache Volumen verdünnt. Der Verdünnungsfaktor wurde ebenfalls durch Wägen bestimmt. Die Lösung enthielt etwa 300 - 500 $\mu\text{g U/g}$. Man kann mit ausreichender Genauigkeit ($\pm 1\%$) durch RFA nur das Uran in dieser Lösung bestimmen. Aus dieser Lösung wurden Aliquote zur Bestimmung der Aktivitäten von Cer-144 und Cs-137 entnommen. Die Größe dieser Aliquote betrug 0,2 - 1 ml. Die Menge wurde durch Wägung auf $\pm 0,1$ mg bestimmt. Die Aktivität dieser Aliquote ist bereits so gering, daß sie außerhalb der Heißen Zellen behandelt werden können.

Bei zu hoher Aktivität der 2. Verdünnung mußte zur Messung von Cer-144 und Cs-137 eine 3. Verdünnung hergestellt werden. Dazu wurden Aliquote von 2 - 3 ml der 2. Verdünnung mit 5 n HNO_3 auf ein Volumen von 30 bis 40 ml gebracht. Der Verdünnungsfaktor wurde durch Wägung ermittelt. Da diese Lösung gewöhnlich weniger als 50 $\mu\text{g Uran/g}$ enthielt, wurde kein Th als innerer Standard zugesetzt und damit auf die Möglichkeit der direkten Messung der Uran-Konzentration durch RFA in dieser Verdünnungsstufe verzichtet.

5.1.3 Lagerung der Proben:

Alle Lösungen wurden in Polyäthylen-Fläschchen hergestellt und aufbewahrt. Die Lagerung der stark radioaktiven Lösungen erfolgte

in einer Lagerzelle. Die schwach aktiven Lösungen wurden im Labor gelagert. Polyäthylengefäße wurden wegen ihrer Unzerbrechlichkeit und wegen der geringeren Adsorption von Spaltprodukten /25/ Glasgefäßen vorgezogen. Die Nachteile dieser Gefäße (Verdunstungsverluste, geringe Beständigkeit gegen stark aktive Lösungen) wurden in Kauf genommen. Um ins Gewicht fallende Fehler zu vermeiden, wurden die Verdünnungen und die Entnahme der Aliquote zur Aktivitätsmessung unverzüglich vorgenommen. Vor der Lagerung wurden die Gefäße gewogen. Wegen des inneren Standards war die Messung der Urankonzentration durch RFA auch zu einem späteren Zeitpunkt ohne Fehler möglich.

5.2 Bestimmung der Konzentration der schweren Kerne

Zur Bestrahlung in **Brenn- oder** Testelementen gelangen Nuklide mit einer Massenzahl größer als 231. Diese Nuklide kommen in den chemischen Elementen Thorium, Uran, Neptunium, Plutonium, Americium, Curium vor. Bei der Berechnung des Abbrandes gehen Fehler in der Bestimmung der Konzentration der schweren Kerne - von extrem hohen Abbränden abgesehen - in gleicher Weise ein wie Fehler bei der Bestimmung der gespaltenen Kerne. Die Bestimmung der Konzentration der schweren Kerne muß deshalb mit großer Sorgfalt durchgeführt werden. Systematische Fehler müssen vernachlässigbar klein, die Genauigkeit der Messung muß möglichst hoch sein.

Die Lösungen der bestrahlten Kernbrennstoffe, in denen die Konzentration der schweren Kerne bestimmt werden soll, entsprechen nicht immer idealen Lösungen. Sie sind oft dunkel gefärbt und nicht immer völlig klar. Die schweren Elemente in diesen Lösungen sind durch die Spaltprodukte mit einer großen Anzahl anderer Elemente verunreinigt. Das bestrahlte Hüllmaterial wird bei der Auflösung der Probe oft auch angegriffen. Damit gelangen weitere Elemente in die Lösung. Schließlich befinden sich die Isotope eines schweren Elementes nicht im gleichen chemischen Zustand (unterschiedliche Valenz, Polymerisation).

Zur Bestimmung der Konzentration der schweren Kerne können verschiedene Analysemethoden wie Gravimetrie, Maßanalyse, Coulometrie, Photometrie, massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse usw. herangezogen werden. Es ist aber in jedem Fall eine chemische Vorbehandlung der Probe und - insbesondere bei hohem Abbrand - auch eine Abtrennung der Verunreinigungen erforderlich. Diese Operationen stellen Fehlerquellen dar und kosten Arbeitszeit. Auch ist die erreichbare Genauigkeit nicht bei jedem Verfahren ausreichend.

Ein Analysenverfahren, das keine chemischen Operationen erforderlich macht, ist vorzuziehen, wenn damit die Konzentration mit einem Fehler von etwa $\pm 1\%$ bestimmt werden kann. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist ein solches Verfahren. Es wurde zur Bestimmung der Konzentrationen von Aktiniden in unbestrahlten /26/ und in bestrahlten /27,28,29/ Kernbrennstoffproben eingesetzt. Bei der Verwendung eines inneren Standards können in solchen Lösungen die Konzentrationen der Aktiniden mit einer relativen Standardabweichung (1σ) von $\pm 1\%$ gemessen werden, wenn die Konzentration jedes schweren Elementes mindestens 0,1 mg/g Lösung beträgt /27/. Konzentrationen im Bereich von 0,05 bis 0,2 mg können mit einer relativen Standardabweichung 1σ von besser als 3% gemessen werden. Die Nachweisgrenze (3σ des Untergrundes) liegt bei 10 μg pro g Lösung je Aktinidenelement. Direkt messen in Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe kann man die Elemente Thorium, Uran, Neptunium, Plutonium und Americium und zwar über die $L\alpha$ 1-Linien. Durch die Spaltprodukte - über deren $K\alpha$ 1-Linien - können Interferenzen auftreten. So ist z.B. die direkte Messung der Konzentration des Curiums nicht möglich wegen der intensiven $K\alpha$ 1-Linie des Yttriums. Auch beim Plutonium ist eine Interferenz durch Strontium ($K\alpha$ 1) möglich, doch bleibt der Effekt gering (Strontiumkonzentration/Plutoniumkonzentration = 4 bringt einen Fehler von + 8%) /27/.

Bei Verwendung von Cer-144 als Abbrandmonitor beträgt der Fehler der Einzelmessung über die γ -Spektrometrie ebenfalls etwa $\pm 1\%$ (1σ). Somit ist in diesem Fall die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung der schweren Kerne völlig ausreichend. Für die Versuchsgruppe 3 war von wenigen Fällen abgesehen nur die Konzentration des Urans zu messen. Alle anderen Aktiniden (mit Ausnahme des Plutoniums) blieben unter der Nachweisgrenze. Bei einer Lösung mit etwa 5 mg Kernbrennstoff bedeutet das, daß für Uran der Fehler der Einzelmessung sogar noch kleiner als 1% wird. Neptunium, Plutonium und Americium können in einer solchen Lösung nachgewiesen werden, wenn mehr als je 10 μg pro g Lösung vorhanden sind. Somit erreicht der systematische Fehler bei Nichtberücksichtigung dieser Aktiniden maximal 0,5 % für die Summe der schweren Kerne.

Falls erforderlich können Neptunium und Americium auch in der Stammlösung mit etwa 50 mg Kernbrennstoff pro g Lösung gemessen werden, wobei ebenfalls Thorium als innerer Standard dienen kann. Mit etwa 2 g dieser Lösung können dann bei etwa 50 - 100 μg pro g Lösung je Aktinidenelement die Konzentrationen von Neptunium und Americium mit einem Fehler von etwa $\pm 5\%$ (1σ) gemessen werden.

Zur Messung dient ein Röntgenfluoreszenzspektrometer SRS 1 der Firma Siemens mit LiF-Analysatorkristall ($2d = 2,84 \text{ \AA}$) und NaJ(Tl)-Szintillationsdetektor. Die Anordnung ist die gleiche wie in der Arbeit von P.A. Pella und A. v. Baeckmann beschrieben /15/. Zur Messung werden etwa 5 ml der jeweiligen Verdünnung mit Thorium als innerer Standard in einen Meßbecher aus Polyäthylen mit 0,5 mm Bodenstärke eingefüllt. Das Volumen der Meßlösung braucht nicht genau abgemessen zu werden, da bereits 3 ml praktisch einer unendlich dicken Schicht entsprechen. Gemessen werden je Aktinidenelement 1 Peak- und 2 Untergrundwerte. Durch Vergleich mit einer unter gleichen Bedingungen gemessenen Standardprobe und mit Hilfe einer Eichkurve werden die Konzentrationen der einzelnen Aktinidenelemente gefunden.

5.3 Bestimmung der Konzentration der Spaltprodukt nuklide

Zur Bestimmung des Abbrandes an Proben der Kapselversuchsgruppe 3 wurde die Messung der Konzentration eines Spaltprodukt nuklids vorgesehen.

Diese Proben aus UO_2 wurden alle bei einer relativ hohen Stableistung (max. 700 W/cm) bestrahlt, so daß im Stabinnern hohe Temperaturen auftraten und sich ein starkes Temperaturgefälle zwischen dem Stabinnern und der Hülle einstellte. Zudem betrug die Dauer der Bestrahlungszeiten bis zu etwa 2 1/2 Jahre.

Die Auswahl eines geeigneten radioaktiven Spaltprodukt nuklids war schwierig. Von den in Frage kommenden Radionukliden Sr-90, Ru-106, Cs-137 und Ce-144 entschieden wir uns für das Cer.

Ce-144 ist als Abbrandmonitor in Brennstoffen aus thermischen /7/ und aus schnellen /30/ Reaktoren - sofern die Bestrahlungszeit nicht zu lang ist - geeignet. Es wird wegen der hohen γ -Energie des Pr-144 heute vorwiegend zur zerstörungsfreien Untersuchung (γ -Scanning) bestrahlter Brennstäbe eingesetzt /5/. Auch Tc-99 und Nd-148 werden als Abbrandmonitore verwendet.

Die genannten Nuklide wurden, obwohl sie sich - mit Ausnahme des Nd-148 - nicht zur Abbrandbestimmung in Stäben hoher Leistung eignen, von uns zu Vergleichsanalysen, zum Teil auch zur Abbrandanalyse an geeigneten Brennstoffproben herangezogen. Vor allem Cs-137 /7/ ist als Abbrandmonitor in Brennstoffproben mit niedriger Leistung sehr geeignet. Zu seinen Vorzügen zählen: hohe Spaltausbeute, geringe Abhängigkeit der Spaltausbeute von den Spaltquellen und lange Halbwertszeit (30,3 a). Der Hauptnachteil ist in der starken Wanderungsneigung des Cs zu sehen.

Tc-99 /23,7/ neigt auch sehr stark zur Wanderung und wird dadurch - trotz hoher, von den Spaltquellen unabhängiger Spaltausbeute - als Abbrandmonitor in den meisten Fällen unbrauchbar. Die lange Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5$ a sowie die weiche β -Strahlung (γ -Quanten werden nicht emittiert) machen eine Aktivitätsmessung praktisch unmöglich.

Sr-90 /23,7/ neigt weniger zur Wanderung als Cs-137 oder Tc-99, Sr-90 emittiert aber keine γ -Quanten und ist daher nur nach sorgfältiger Abtrennung von den anderen Spaltprodukten über die harte β -Strahlung des Tochternuklids Y-90 zu messen. Die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes muß abgewartet werden. Sehr nachteilig ist auch die starke Abhängigkeit der Spaltausbeute von den Spaltquellen.

Ru-106 /7/ hat eine nur unwesentlich längere Halbwertszeit als Ce-144. Die geringe Spaltausbeute bei der Spaltung von U-235 und die starke Abhängigkeit der Spaltausbeute von den Spaltquellen läßt Ru-106 als Abbrandmonitor wenig vorteilhaft erscheinen. Dagegen kann Ru-106 zur Bestimmung des Anteils des Pu-239 an der Gesamtspaltung herangezogen werden /25/. Steht ein Ge-Li-Halbleiterdetektor zur Verfügung, kann auf eine chemische Abtrennung des Ru-106 für diesen Zweck verzichtet werden.

Ein ganz ausgezeichneter Abbrandmonitor ist Nd-148 /26/. Seine Spaltausbeute von 1.69% für die Spaltung von U-235 mit thermischen Neutronen ist noch nicht zu gering. Die geringe Neigung zur Wanderung, die geringe Abhängigkeit der Spaltausbeute von den Spaltquellen und vom Neutronenspektrum sowie der geringe Einfangsquerschnitt für Neutronen entsprechen fast dem idealen Abbrandmonitor. Darüberhinaus ist Nd-148 stabil, sodaß keine Fehler durch Zeitkorrekturen auftreten können. Diesen Vorteilen stehen - bei der Bestimmung des Nd-148 durch Neutronenaktivierungsanalyse /32/ - folgende Nachteile gegenüber: Man braucht Nd-147 zur Ausbeutebestimmung, das frei von Nd-148 sein muß. Ferner ist eine große Menge Probenmaterial erforderlich (ca. 50 μg Nd-148 pro Bestimmung). Außerdem müssen die Seltenen Erden sehr sorgfältig von anderen Spaltproduktaktivitäten getrennt werden, da ja die Ausbeutebestimmung durch Messung der γ -Aktivität vorgenommen wird. Deshalb erschien uns dieses Verfahren für Serienanalysen nicht geeignet.

Zur Bestimmung von Tc-99 und Nd-148 (aktivierungsanalytisch) wurde die Stammlösung, zur Bestimmung von Ce-144, Sr-90, Ru-106, Cs-137 die 2. bzw. 3. Verdünnung benutzt.

Im folgenden sollen die Trennverfahren kurz beschrieben werden.

5.3.1 Ce-144

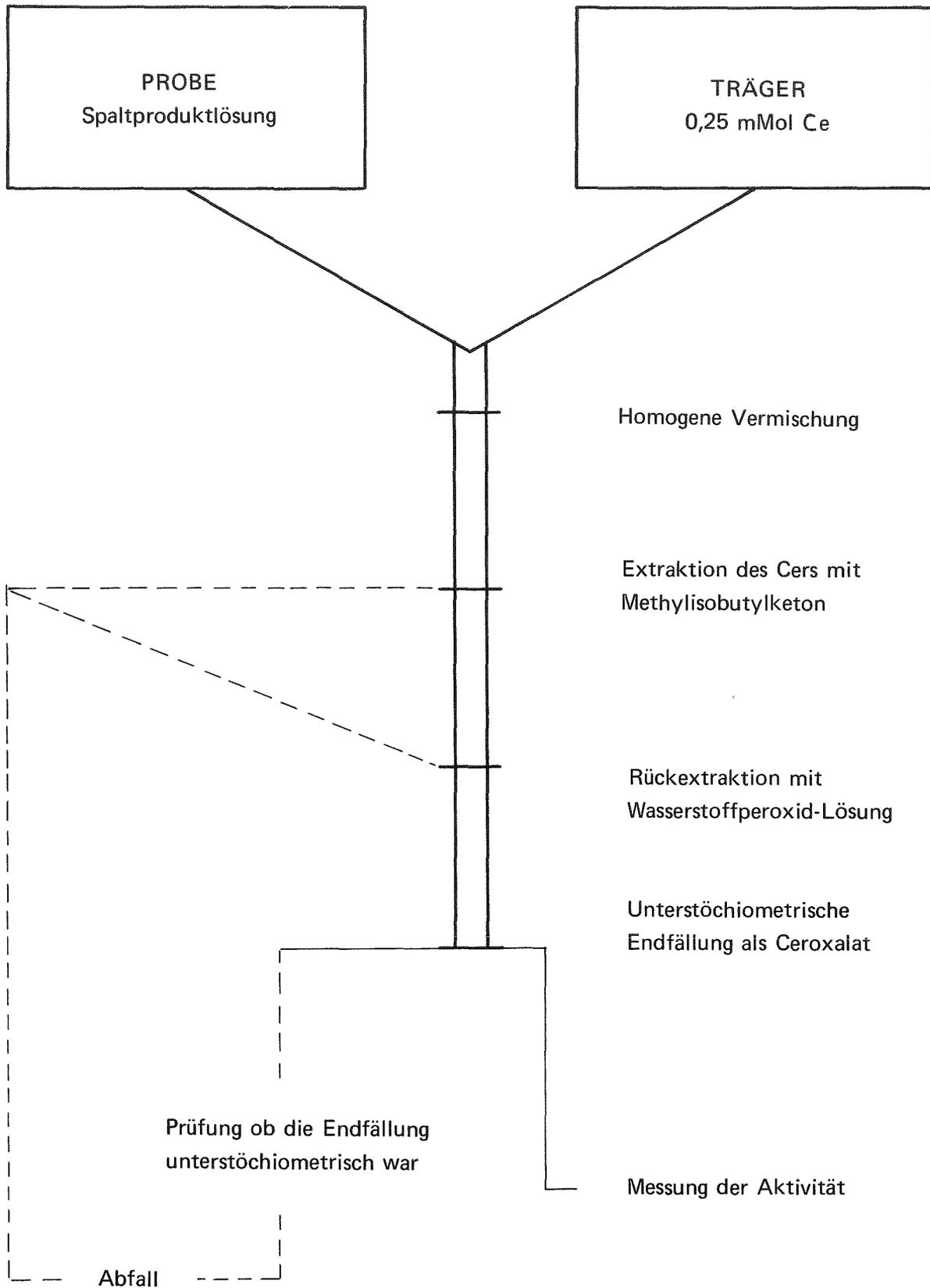
Zur Bestimmung der Aktivität des Ce-144 wurden Aliquote der Verdünnungen mit je 0,25 mMol Cer-Träger homogen vermischt. Die Trennung wurde nach dem folgenden Schema durchgeführt (siehe Abb.5):

Nach Oxidation mit Bromatlösung wurde das Cer mit Methylisobutylketon (Hexon) extrahiert. Nach Reduktion mit Wasserstoffperoxidlösung wurde das Cer aus der Hexonphase mit H₂O dest. rückextrahiert /28/. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in 0,02 n HNO₃-Lösung aufgenommen. Schließlich wurde das Cer mit einer genau abgemessenen Menge Oxalsäure unterstöchiometrisch gefällt /23,33/ und damit die chemische Ausbeute festgelegt. Nach der Filtration wurde das Filter auf einen Präparateträger aufgeklebt und das Präparat mit einer Mylarfolie abgedeckt. Erst nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Ce-144 und Praseodym-144 wurde die Messung vorgenommen.

In vielen Fällen ist es möglich, die Aktivität des Ce-144 ohne jede chemische Trennung zu messen. Geeignete Meßpräparate wurden durch Einwägen von 0,2 ml Aliquoten der Verdünnung 2 bzw. 3 hergestellt. Die Lösungen wurden auf Filterpapiere aufgetropft, die auf Präparateträger aufgeklebt waren. Durch sofortiges Abdecken mit einer Petrischale wurden Verdunstungsverluste vermieden. Nach der Wägung wurden die Präparate getrocknet und mit einer Mylarfolie abgedeckt.

Zur Messung diente ein lithiumgedrifteter Germaniumhalbleiterdetektor, Koaxial, der Firma Canberra. Nachgeschaltet war ein Vielkanalanalysator, Nuclear Data, Serie 130, mit 512 Kanälen. Es wurde die 133 KeV-Linie des Ce-144 gemessen. Die absolute Aktivität der Proben wurde durch Vergleich mit analog hergestellten Präparaten aus geeichten Ce-144-Lösungen gewonnen. Die Genauigkeit der aus Amersham bezogenen Standardlösungen betrug $\pm 0,9\%$ (1 σ).

Abb. 5: BESTIMMUNG VON SPALTCER IN SPALTPRODUKTGEMISCHEN



5.3.2 Sr-90

Nach der homogenen Vermischung eines genau abgemessenen Aliquots der Probe mit einer genau bekannten Menge Sr-Trägerlösung werden die hydrolysierbaren Spaltelemente durch eine Eisenhydroxid-Reinigungsfällung entfernt. Die Trennung von Barium erfolgt über eine Chromatfällung. Anschließend folgen eine Karbonatfällung, eine Bleichromatreinigungsfällung, eine zweite Karbonatfällung, eine Nitratfällung und schließlich die unterstöchiometrische Endfällung mit Oxalsäure /32,33/ (siehe auch Abb.6). Die absolute Aktivität des Sr-90 wird - im radioaktiven Gleichgewicht mit Y-90 - mit Hilfe eines Methandurchflußzählers durch Vergleich mit einem in gleicher Weise hergestellten Eichstandard ermittelt. Auf eventuell noch vorhandenes Sr-89 muß geachtet werden. Um den Anteil des Sr-89 zu ermitteln, muß das Präparat unmittelbar nach der Herstellung gemessen werden. Die zweite Messung erfolgt 18 Tage später.

In Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und der Kühldauer können Trennschritte weggelassen werden. Ist die Barium-140-Aktivität bereits geringer als die Sr-90-Aktivität, so kann die Chromatfällung weggelassen werden. Ist Barium-140 völlig abgeklungen, so kann die Bleichromatreinigungsfällung und die zweite Karbonatfällung entfallen. Schließlich kann sich der ganze Trennungsgang auf die Nitratfällung und die unterstöchiometrische Endfällung beschränken.

5.3.3 Tc-99 g

Die Bestimmung der Tc-99-Konzentration kann nicht durch Messung der Aktivität durchgeführt werden. Wir bestimmten Tc-99 daher nach folgendem Verfahren /23,34/ (Abb.7):

Aus bestrahltem Molybdän wurde alles Tc abgetrennt. Nach dem Nachwachsen des Tc-99m wurde dieses abgetrennt und etwa 10 µCi dieser Lösung einem Aliquot der Probe zugesetzt. Nach dem homogenen Vermischen wird mit NaOH und Na₂CO₃ alkalisch gemacht und der Niederschlag abzentrifugiert. Tc wird aus der Lösung mit Methylisobutylketon (Hexon) extrahiert. Nach der Rückextraktion

Abb. 6: BESTIMMUNG VON SPALTSTRONTIUM IN SPALTPRODUKTGEMISCHEN

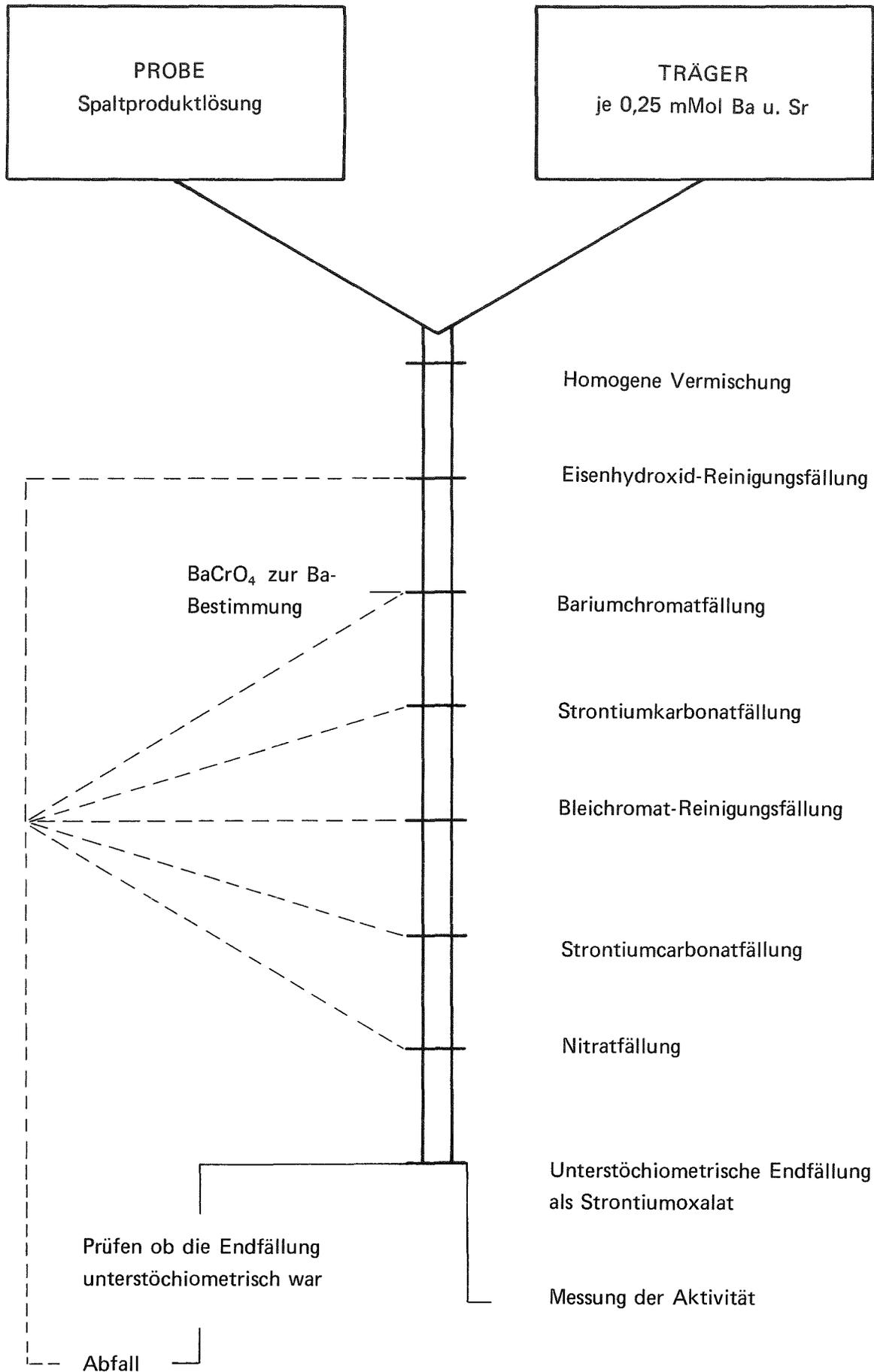
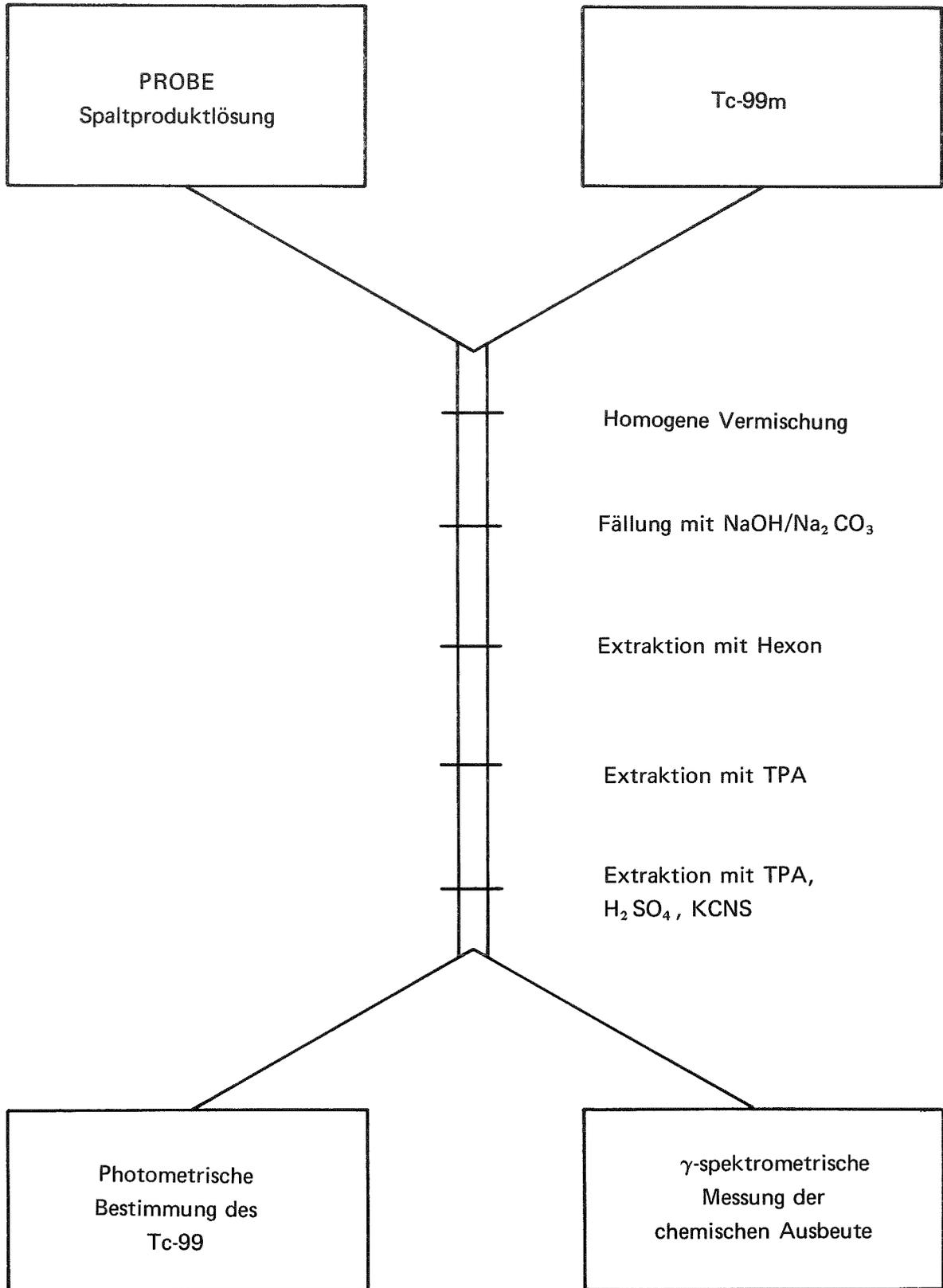


Abb. 7: BESTIMMUNG DES Tc-99



wird die wässrige Phase mit Tetrapropylammoniumhydroxid (TPA) extrahiert. Eine weitere Extraktion nach Zusatz von H_2SO_4 und KCNS liefert eine Lösung, in der die spektralphotometrische Bestimmung der Tc-99-Konzentration erfolgen kann. Durch γ -spektrometrische Bestimmung der relativen Tc-99m-Aktivität wird die chemische Ausbeute ermittelt.

5.3.4 Ru-106

Die Probe wird mit Ru-Trägerlösung durch Kochen in salpetersaurer Lösung unter Zusatz von $NaNO_2$ homogen vermischt. Durch eine Eisenhydroxid-Reinigungsfällung, eine Extraktion und Rückextraktion des Ruthen sowie durch eine RuO_2 -Fällung wird Ruthen von den übrigen Spaltprodukten sowie von Uran und Plutonium abgetrennt (s. Abb.8). Nach Auflösen des RuO_2 in $KOH/NaJO_4$ -Lösung kann in Aliquoten der Lösung die Aktivität des Ru-106 bzw. die chemische Ausbeute durch Spektralphotometrie gemessen werden /32/. Steht ein Ge-Li-Halbleiterdetektor zur Verfügung, so kann in vielen Fällen die Aktivität des Ru-106 im Gemisch ohne jede Abtrennung gemessen werden.

5.3.5 Cs-137

Ein genau bekanntes Aliquot der Probe und eine genau abgemessene Menge der Cs-Trägerlösung werden homogen vermischt. An einer Dowex-1-Ionenaustauschersäule wird Ag und J abgetrennt. Es folgt eine Hydroxid-Karbonat-Fällung und die Abtrennung des Cs als Cs-Tetraphenylborat. Nach einer $BaCO_3$ -Reinigungsfällung wird das Cs unterstöchiometrisch als Cs-Tetraphenylborat gefällt /35/. Die Messung erfolgt gegen einen Eichstandard, der in gleicher Weise hergestellt wurde wie das Präparat, mittels eines Ge-Li-Halbleiterdetektors. Das Trennschema findet sich in Abb.9. Die Cs-Eichstandards wurden aus absolut geeichten Cs-137-Lösungen, die aus Amersham bezogen wurden, hergestellt. Steht zur Messung der Proben nur ein Natrium-Jodid-Szintillationszähler zur Verfügung, muß der Anteil des Cs-134 berücksichtigt werden. Das Abtrennverfahren kann durch Weglassen von Trennschritten vereinfacht werden. Sind Ag und J bereits abgeklungen, kann die

Abb. 8: BESTIMMUNG VON SPALTRUTHEN AUS SPALTPRODUKTGEMISCHEN

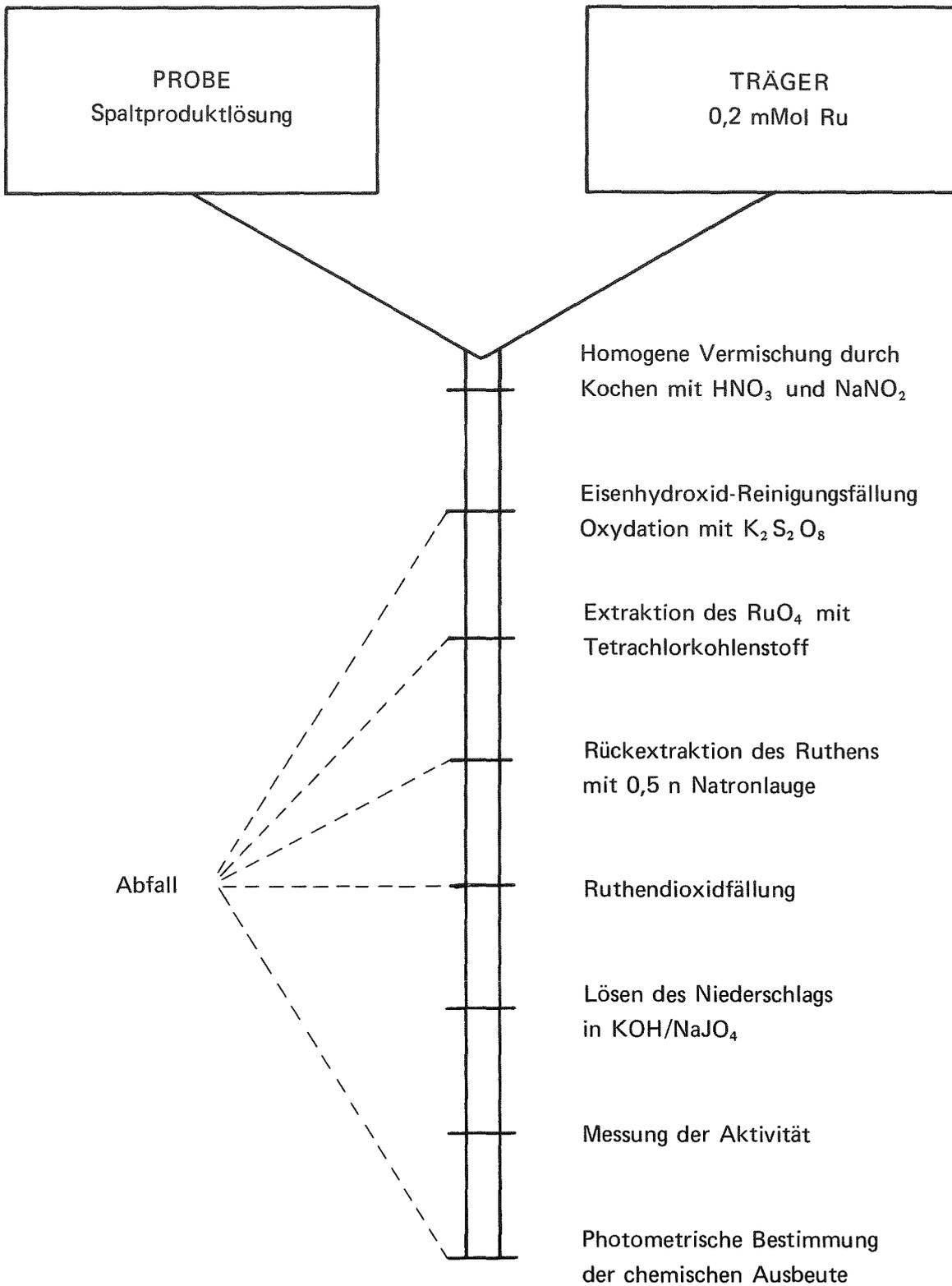
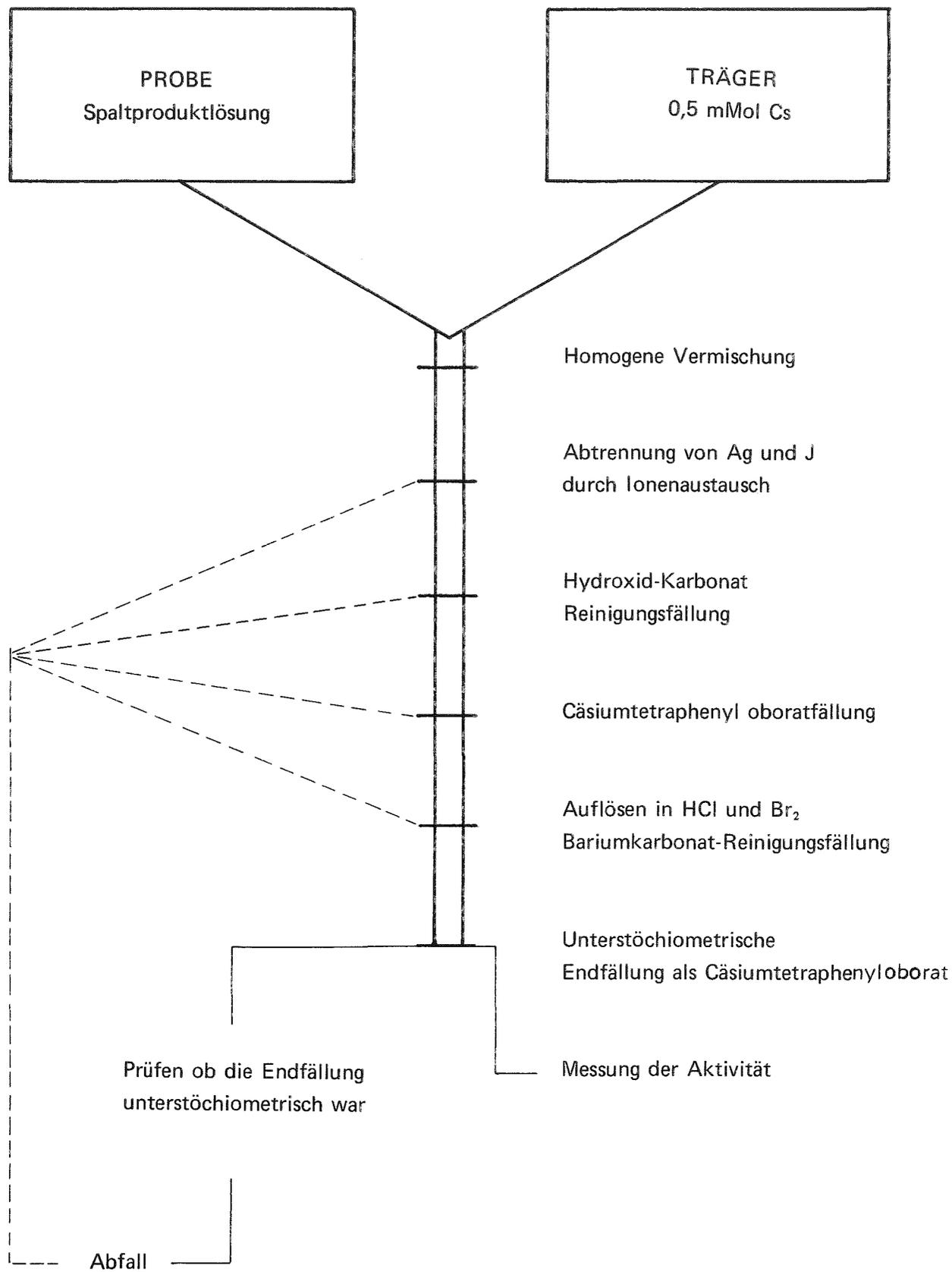


Abb. 9: BESTIMMUNG VON SPALTCÄSIUM IN SPALTPRODUKTGEMISCHEN

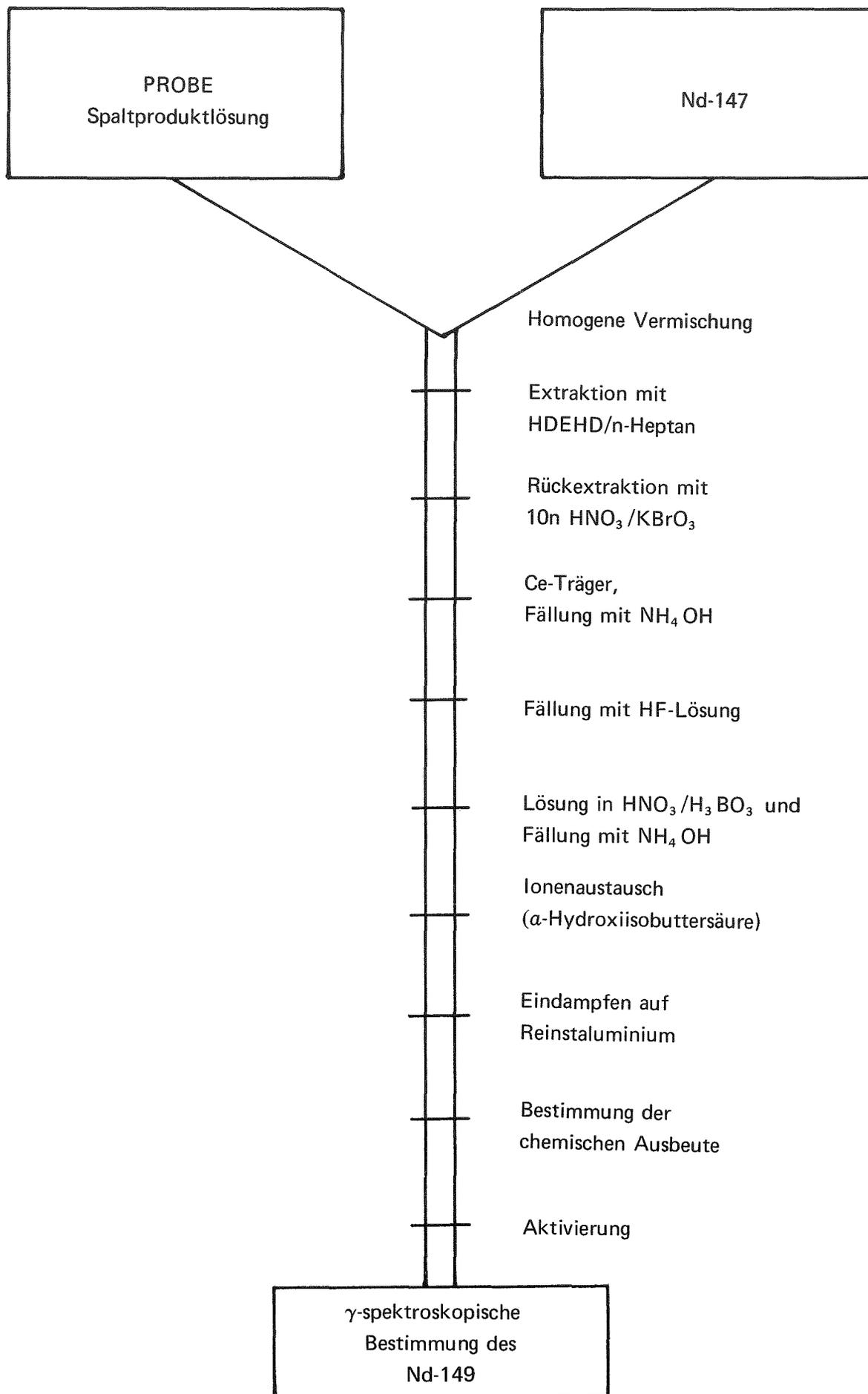


Ionenaustauschertrennung entfallen. Ebenso kann nach längerer Kühlzeit das Verfahren auf die Hydroxid-Karbonat-Reinigungsfällung mit anschließender unterstöchiometrischer Endfällung beschränkt werden. Schließlich kann Cs-137 ohne Abtrennung in der Lösung durch Messung mittels Ge-Li-Halbleiterdetektoren direkt bestimmt werden.

5.3.6 Nd-148 (Aktivierungsanalyse)

Zur Bestimmung von Nd-148 durch Aktivierungsanalyse /36/ (siehe Abb.10) wird ein Aliquot der Probe mit Nd-147 als Indikator versetzt und homogen vermischt. Nach Zusatz von inaktivem Nd-freiem Cer wurde mit Di(2-Äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) in Hexan extrahiert und anschließend mit HNO_3 - KBrO_3 -Lösung zurückextrahiert. Nach erneutem Zusatz von Cer-Trägerlösung wurden durch mehrmaliges Fällen mit Fluorwasserstoffsäure die Seltenen Erden von den übrigen Spaltprodukten getrennt. Die Seltenen Erden wurden an einer Kationenaustauschersäule durch pH-Gradientelution mit α -Hydroxiisobuttersäure getrennt. Die Neodym-Fraktion wurde durch Messung der 60 KeV-Linie des Am-241, das vor dem Nd erscheint, gefunden. Nach dem Abtrennen der α -Hydroxiisobuttersäure wurde die Probe eingedampft und auf einem Blättchen aus Reinstaluminium aufgegeben. Durch γ -spektrometrische Bestimmung der relativen Nd-147-Aktivität wurde die chemische Ausbeute bestimmt. Anschließend wurde das Al-Blättchen mit dem Nd in der thermischen Säule des FR 2 zusammen mit einem Nd-148-Standard bestrahlt. Durch γ -spektrometrische Messung der relativen Nd-149-Aktivität wurde die Konzentration des Nd-148 in der Probe bestimmt.

Abb. 10: BESTIMMUNG VON Nd-148 DURCH AKTIVIERUNGSANALYSE



6. Massenspektrometrische Abbrandbestimmung

Massenspektrometrische Methoden gelangen heute in großem Umfang bei der Untersuchung bestrahlter Kernbrennstoffproben zur Anwendung. Gemessen wird die Isotopenzusammensetzung der Aktiniden bzw. der Spaltprodukte. Durch Anwendung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse können auch die Konzentrationen ausgewählter Nuklide mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Von den vielen Anwendungsmöglichkeiten sollen hier nur jene angeführt werden, die für die Untersuchung der FR-2-Kapselversuchsgruppe 3 relevant waren. Massenspektrometrische Methoden haben vor radiochemischen manche Vorzüge:

- Die Genauigkeit der Messung ist im allgemeinen größer.
- Es können radioaktive und stabile Nuklide gemessen werden.
- Der radioaktive Zerfall spielt nur eine untergeordnete Rolle, da die zu messenden Nuklide meist stabil oder sehr langlebig sind.

An Nachteilen bei der Anwendung der massenspektrometrischen Methoden auf die Untersuchung bestrahlter Kernbrennstoffe sind zu erwähnen:

- Bei kurzer Bestrahlung ist die Änderung der Isotopenzusammensetzung des Brennstoffs und der Spaltprodukte bzw. die Konzentration der Spaltprodukte gering.
- Isobare Nuklide werden mitgemessen.
- Kontaminationen können leicht zu systematischen Fehlern führen.
- Verhältnismäßig teuer.

6.1 Bestimmung von Nd-148

Die Methode der massenspektrometrischen Bestimmung des Abbrandes über Nd-148 gilt als die genaueste /37/. Sie wird deshalb sehr oft angewandt oder zur Eichung anderer Methoden benutzt. Bei der Untersuchung der Kapselversuchsgruppe 3 konnte sie nur zum Vergleich mit anderen Verfahren eingesetzt werden.

Zur Messung der Konzentration des Nd-148 muß dieses von den Aktiniden, der Masse der Spaltprodukte und schließlich von den anderen Lanthaniden getrennt werden.

Die Abtrennung des Neodyms wird in folgender Weise durchgeführt /38/: Ein gewogenes Aliquot der Probe wird mit einem gewogenen Aliquot einer Nd-150-Spike-Lösung, deren Konzentration und Isotopenzusammensetzung genau bekannt ist, homogen vermischt. Uran und Plutonium, Zirkonium und Cer werden an einer mit Di(2-Äthylhexyl)phosphorsäure/p-Diisopropylbenzol und PbO₂ gefüllten Säule fixiert. Nach dem Puffern des Eluats mit Glykolsäure-Ammoniaklösung auf pH³ werden die Lanthaniden sowie Americium und Curium an einer weiteren HDEHP/p-DIPB-Chromosorb-säule adsorbiert und von den Spaltprodukten getrennt. Dann werden Am und Cm mit Diäthylentriaminpentaacetat-Glykolsäurelösung eluiert. Schließlich werden die Lanthaniden mit verdünnter HNO₃ eluiert. Die Nd-Fraktion wird durch Messung des Pm-147 gefunden. Das Nd wird als NdO⁺ nach der Zweibandtechnik gemessen. Durch Messung der Masse 142 kann auf Naturneodym korrigiert werden.

6.2 Bestimmung des Abbrandes aus der Isotopenzusammensetzung des Urans

Ist die Isotopenzusammensetzung einer Uranprobe vor der Bestrahlung bekannt, so kann der Teilabbrand F_5 nach Messung der Isotopenzusammensetzung des Urans nach der Bestrahlung berechnet werden. Je nach der Zusammensetzung des Urans und der Höhe des Abbrandes können verschiedene Beziehungen zur Berechnung von F_5 herangezogen werden /39/. Bei den Prüflingen aus den Kapselversuchseinsätzen 22, 24, 27, 28 und 31 wurde F_5 nach den beiden folgenden Formeln berechnet:

$$F_5 = N^0_8 \cdot \left[(R^0_{5/8} - R_{5/8}) - (R_{6/8} - R^0_{6/8}) \right] \quad \text{und} \quad (15)$$

$$F_5 = N^0_5 \cdot \frac{R_{6/5} - R^0_{6/5}}{R_{6/5} + \alpha_5(1+R_{6/5})} \quad (16)$$

Es bedeuten:

N^0_8, N^0_5 Atom% U-238 bzw. U-235 in der Ausgangsprobe

$R^0_{5/8}, R^0_{6/8}$ Verhältnis der Anzahl der U-235-Atome bzw. der Anzahl der U-236-Atome zur Anzahl der U-238-Atome vor der Bestrahlung

$R^0_{6/5}$ Verhältnis der Anzahl der U-236-Atome zur Anzahl der U-235-Atome vor der Bestrahlung

- $R_{5/8}$, $R_{6/8}$ Verhältnis der Anzahl der U-235-Atome bzw. U-236-Atome zur Anzahl der U-238-Atome nach der Bestrahlung
- $R_{6/5}$ Verhältnis der Anzahl der U-236-Atome zur Anzahl der U-235-Atome nach der Bestrahlung
- α_5 Effektives Verhältnis des Wirkungsquerschnittes für die (n, γ)-Reaktion zum Wirkungsquerschnitt für die Spaltung von U-235

Außer α_5 tauchen in diesen Formeln nur Häufigkeiten bzw. Verhältniswerte der Häufigkeiten der Uranmassen auf. Diese Werte werden durch massenspektrometrische Messungen erhalten. Die erreichbare Genauigkeit hängt von der Häufigkeit der jeweiligen Masse ab.

Bei den Prüflingen der Versuchsgruppe 3 wurde der Teilabbrand F_5 nach beiden Formeln berechnet. Da sich die Werte nur um etwa 1 % voneinander unterschieden wurde bei jeder Probe der Mittelwert aus den beiden Abbrandwerten gebildet.

Zur massenspektrometrischen Messung wird das Uran aus etwa 8 n salpetersaurer Lösung von den Spaltprodukten und dem Plutonium an einer Dowex-1-Ionenaustauschersäule getrennt /40/. Nach der Elution des Urans kann das Plutonium mit 0.35 n HNO₃ ebenfalls eluiert werden.

7. Vergleich der radiochemischen und massenspektrometrischen Analysenverfahren

Die Abbrandbestimmungsmethoden, die auf der Messung der Spaltprodukt nuklidkonzentrationen und der schweren Kerne basieren, sind komplexe Analysenverfahren. Es können leicht systematische Fehler auftreten. Deshalb ist eine Überprüfung der angewandten Verfahren notwendig. Systematische Fehler bei der Bestimmung des Abbrandes sollten bei der Messung der Konzentrationen mehrerer geeigneter Spaltnuklide in bestrahlten Proben zu Tage treten. Darüber hinaus ist es möglich, - im speziellen Fall - ungeeignete Abbrandmonitore zu eliminieren.

Um die Eignung der in Kapitel 5 geschilderten Verfahren zur Untersuchung der FR2-Kapselprüflinge zu testen, wurden mehrere Gruppen von Proben untersucht.

- Proben aus einem UO₂-Brennelement eines Siedewasserreaktors mit niedriger Stableistung (< 150 Watt/cm)
- Proben aus UO₂-Kapselprüflingen mit mittlerer Stableistung (~ 370 ± 50 Watt/cm)
- Proben aus einem UO₂-Loopprüfling mit hoher Stableistung (~ 650 Watt/cm)
- Sonderproben.

7.1 Untersuchung eines UO₂-Brennstabs mit niedriger Stableistung

Zu Vergleichszwecken wurde ein Brennstab eines Siedewasserreaktors untersucht. Folgende Ergebnisse wurden gefunden /41/:

Tabelle 3: Abbrandbestimmung an einer UO₂-Probe aus dem Brennstab eines Siedewasserreaktors nach verschiedenen Verfahren

Abbrandbestimmung über	Methode	Abbrand in % in Probe		
		8	10	14
Nd-148	massenspektr.	1,30	1,45	1,62
Cs-137	radiochem.	1,32	1,38	1,58
Sr-90	radiochem.	-	1,55	-

Die Brennelemente bestanden aus leicht angereichertem UO_2 . Die Standzeit des untersuchten Stabes betrug ca. 4 Jahre. Die genaue Bestrahlungsgeschichte ist nicht bekannt.

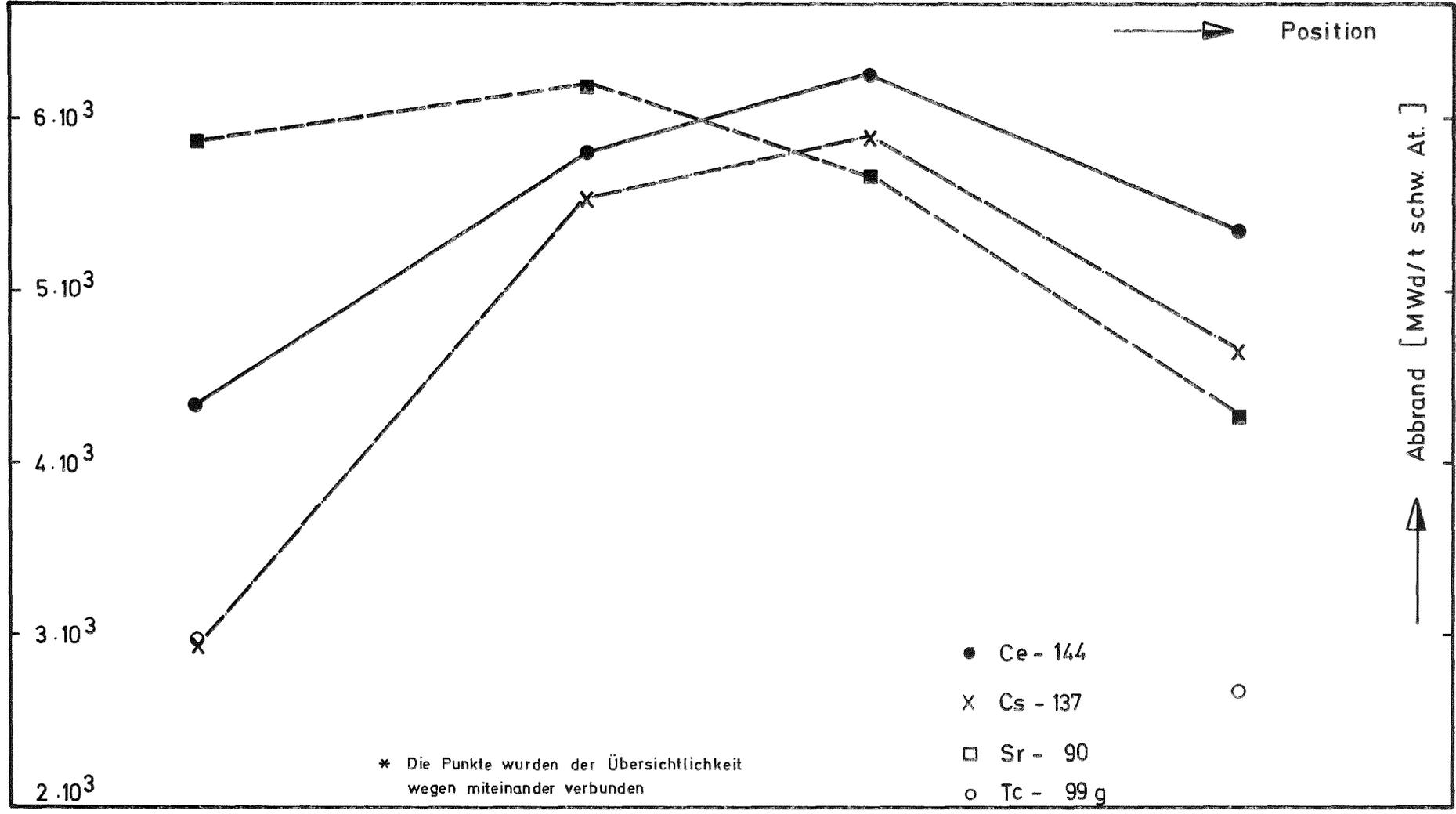
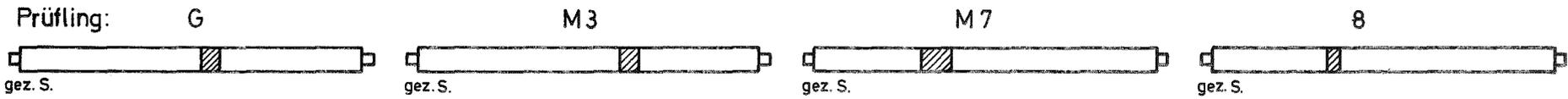
Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die nach den verschiedenen Methoden gefundenen Abbrandwerte überein.

7.2 Untersuchung von Brennstoffproben aus UO_2 -Kapselprüflingen mit mittlerer Stableistung

Vor der Analyse der FR2-Kapselversuchsgruppe 3 wurde der Abbrand einer Reihe von Proben aus den Kapselversuchseinsätzen 5 und 7 der FR2-Kapselversuchsgruppe 1 gemessen, die ebenfalls bei mittlerer Stableistung bestrahlt worden waren. Die mittlere Stableistung betrug etwa 350 Watt/cm beim KVE 5 und um 380 Watt/cm bei KVE 7.

Der Brennstoff dieser Prüflinge bestand aus UO_2 mit einer ursprünglichen Anreicherung von 12,8% U-235. Einige Prüflinge enthielten Molybdän (M 7 und M 3 - 2a aus KVE 7). Die ursprünglich zur Abbrandanalyse vorgesehenen Proben wurden aus dem mittleren Teil der Stäbe geschnitten. Beim Stab 7 aus KVE 5 wurden zusätzlich noch 2 Proben entnommen und zwar 7-9 nahe am Ende und 7-10 vom Ende des Stabes. Die Bestrahlung im FR2 betrug 176 Tage beim KVE 5 und 105 Tage beim KVE 7. Die Zentraltemperatur lag unter $1500^{\circ}C$ bei den UO_2 -Mo- und über $1800^{\circ}C$ bei den UO_2 -Prüflingen. Jeder Kapselversuchseinsatz enthielt 4 Stäbe, die übereinander angeordnet waren.

Schon an der ersten Probe, dem Prüfling G des Kapselversuchseinsatz 7, wurde eine außerhalb aller sinnvollen Fehlergrenzen liegenden Differenz der über Ce-144 und Cs-137 ermittelten Abbrandwerte gefunden. Diese Differenz - wenn auch nicht so ausgeprägt - wurde auch an dem Prüfling 8 des gleichen Bestrahlungseinsatzes gefunden.



Vergleich der über verschiedene Radio-Nuklide gewonnenen Abbrandwerte der Prüflinge aus KVE 7

Abb. 11

Dagegen liegen bei den Prüflingen M 7 und M 3 - 2a des KVE 7 alle Abbrandwerte innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsverfahren. Diese UO₂-Prüflinge enthielten nämlich 10% Molybdän und hatten dadurch einen viel geringeren Temperaturgradienten. Tc-99 konnte allerdings zur Abbrandbestimmung nicht herangezogen werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle und Abbildung 11 zusammengefaßt.

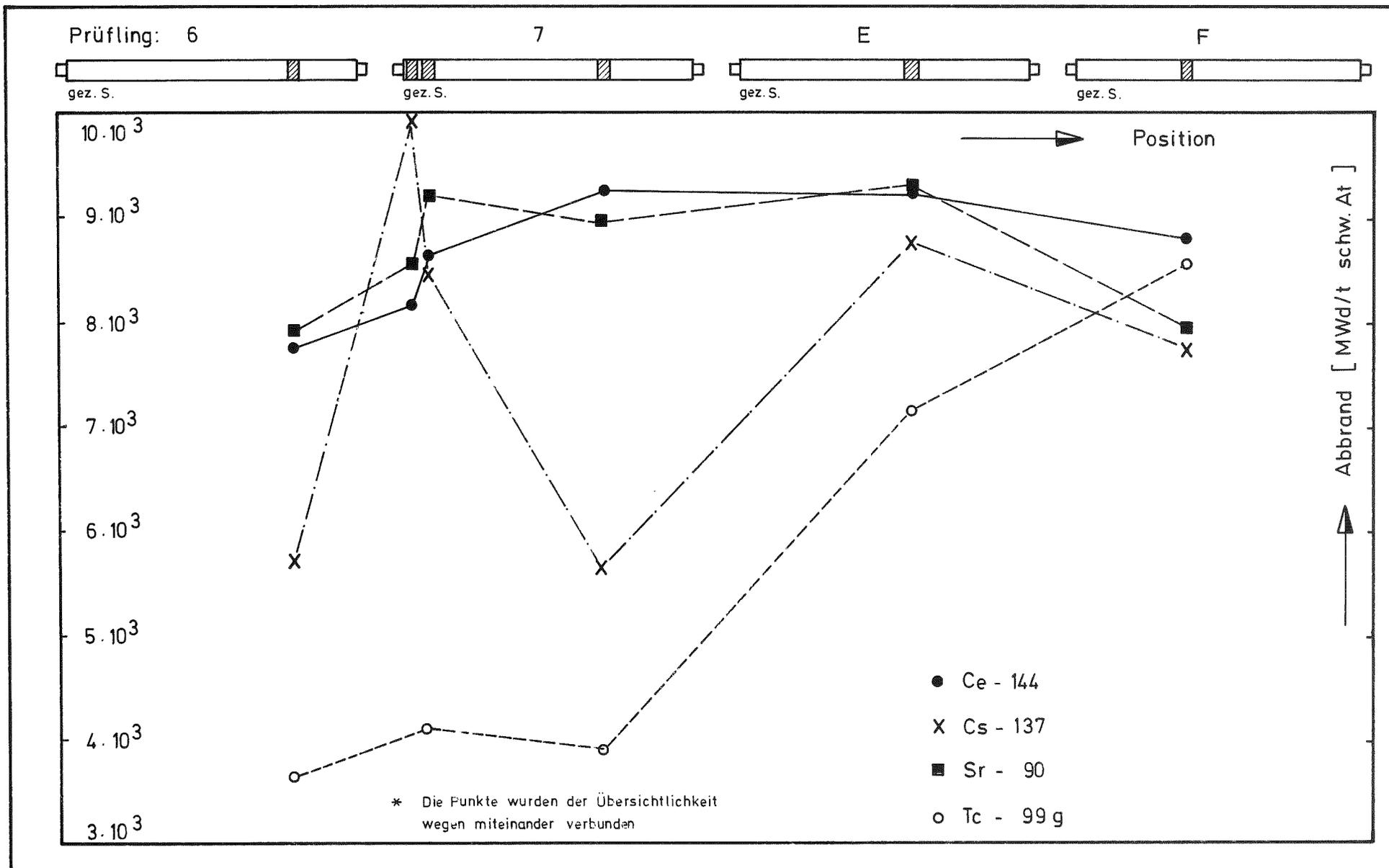
Tabelle 4: Abbrandbestimmung an Proben des FR2-Kapselversuchseinsatzes 7 nach verschiedenen Verfahren

Abbrandbestimmung über	Methode	Abbrand in MWd/t in Probe			
		8	M7	M3 - 2a	G
Ce-144	radiochem.	5330	6270	5790	4330
Cs-137	radiochem.	4610	5890	5510	2930
Tc-99g	photometr.	2680	-	-	2970
Sr-90	radiochem.	5860	6150	5640	4260

Diese Ergebnisse veranlaßten uns zu weiterem Vergleich. Der nächste, von uns untersuchte Kapselversuchseinsatz war der Einsatz 5. Hier wurden ebenso krasse Unterschiede der Abbrandwerte zwischen Ce-144/Sr-90 und Cs-137/Tc-99 an den Prüflingen 6 und 7 gefunden. Dagegen waren die Unterschiede bei den Prüflingen F und E weniger stark ausgeprägt. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle und Abbildung 12 zu ersehen /23, 41/.

Bei der Betrachtung der Abbrandwerte an Stab 7 sieht man das starke Ansteigen des Cs-Wertes während sowohl Cer als auch Strontium eine Abnahme des Abbrandes anzeigen. Der Hinweis auf axiale Differenzierung, neben der in jedem Fall auftretenden radialen Differenzierung, des Cäsiums wird bei diesem Prüfling deutlich.

Daß die über Ce-144 und Sr-90 errechneten Werte richtig sind zeigt Stab 6. Die für diesen Prüfling gefundenen Abbrandwerte über Ce-144, Sr-90, U-235 und über Nd-148 - aktivierungsanalytisch wie massenspektrometrisch - stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.



Vergleich der über verschiedene Radio-Nuklide gewonnenen Abbrandwerte der Prüflinge aus KVE 5

Abb. 12

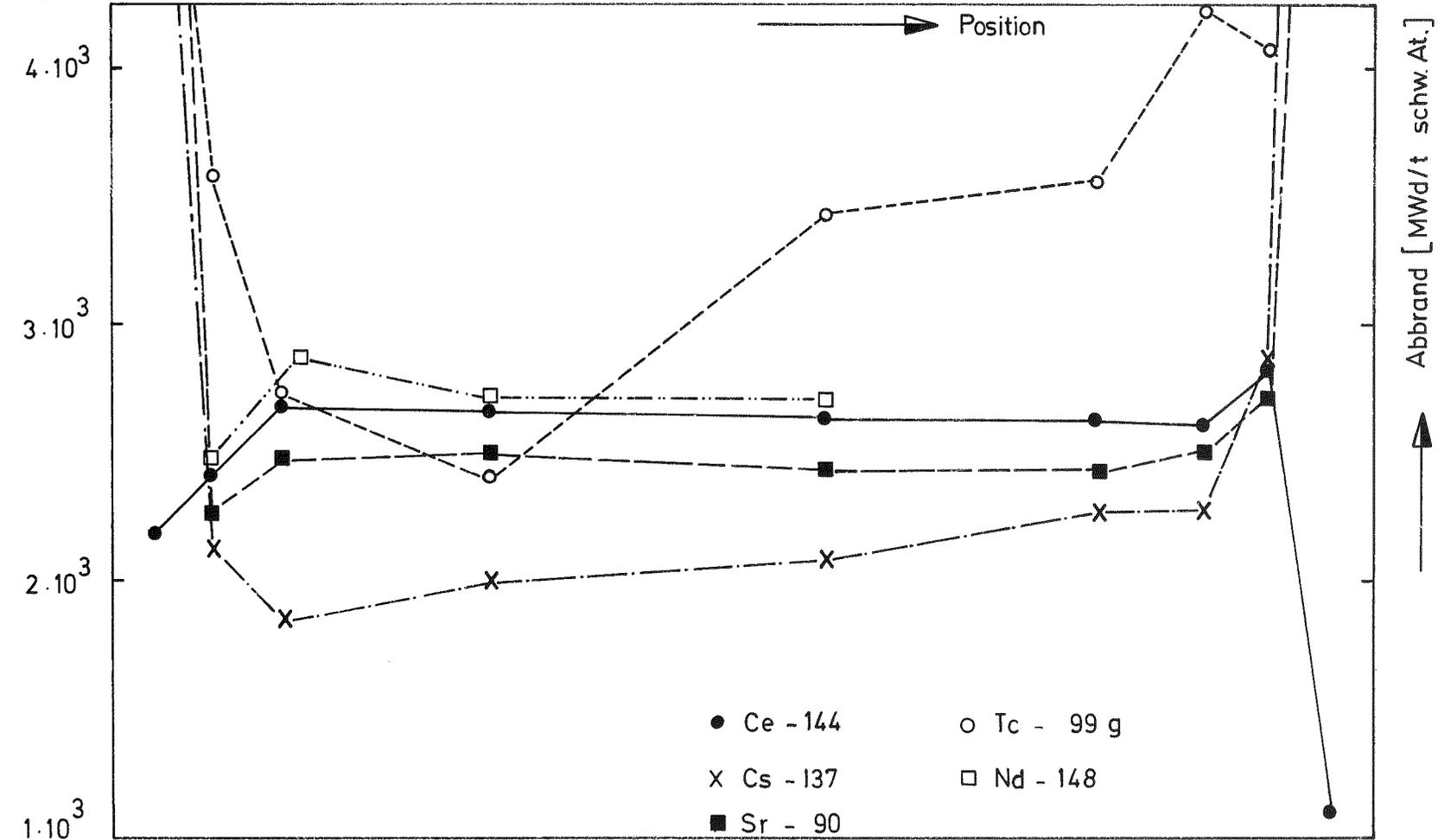
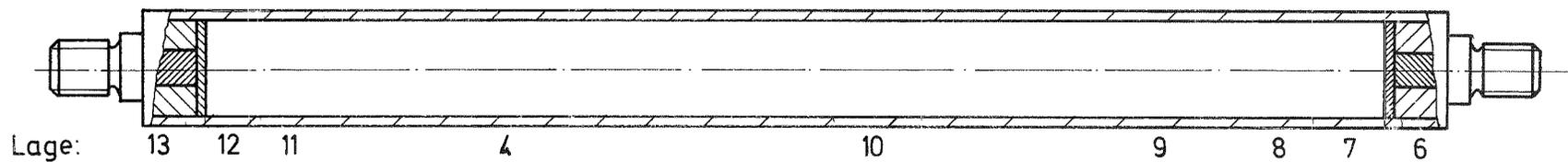
Tabelle 5: Abbrandbestimmung an Proben des FR2-Kapselversuchsein-
satzes 5 nach verschiedenen Verfahren

Abbrand- bestimmung über	Methode	Abbrand in MWd/t in Probe					
		F	E	7	7-9	7-10	6
Ce-144	radiochem.	8800	9240	9240	8610	8150	7760
Cs-137	radiochem.	7750	8770	5620	8450	9920	5690
Tc-99g	photometr.	8560	7130	3900	4080	-	3650
Sr-90	radiochem.	7940	9280	8970	9180	8550	7900
Nd-148	aktiv.anal.	-	-	-	-	-	7720
Nd-148	massenspektr.	-	-	-	-	-	7740
U-235	massenspektr.	-	-	-	-	-	7920

7.3 Proben aus einem UO₂-Loopprüfling mit hoher Stableistung

Zur Untersuchung wurde ein Stab herangezogen, von dem eine größere Anzahl von Proben für die Analyse zur Verfügung stand. Es handelte sich um den Prüfling J 15, der ebenfalls aus angereichertem UO₂ bestand (7,8% U-235). Es wurde 21 Tage lang im FR2 bei einem mittleren Fluß von etwa 10¹⁴ Neutronen/cm²sec bestrahlt. Die Stableistung betrug etwa 650 Watt/cm. Die Zentraltemperatur erreichte 2100 - 2400°C, die Temperatur des Kühlmittels etwa 380°C. Im Gegensatz zu den Kapselprüflingen wurde dieser Stab in einem Loop bestrahlt und mit Helium gekühlt. Die zur Analyse gelangten Proben 4, 7, 8, 9, 10, 11 und 12 stammten aus dem brennstoffhaltigen Teil des Prüflings, die Proben 6 und 13 sind aus Teilen herausgeschnitten, die ursprünglich keinen Brennstoff enthielten. Zwischen den Proben 6 und 7 und 12 und 13 befanden sich Neutronenabsorber (Rh-Plättchen), um eine Flußaufwölbung an den Enden zu verhindern.

Die Abbrandwerte sind in der folgenden Tabelle und Abb.13 zusammengestellt /23/.



Vergleich der über verschiedene Radio-Nuklide gewonnenen Abbrandwerte des Prüflings J - 15

Abb. 13

Tabelle 6: Nach verschiedenen Verfahren gefundene Abbrandwerte am UO₂-Prüfling J 15

Abbrandbestimmung über	Methode	Abbrand in MWd/t in Probe				
		13	9	8	7	6
Ce-144	radiochem.	2190	2620	2600	2820	1080
Sr-90	radiochem.	7140	2420	2530	2710	8930
Cs-137	radiochem.	20900	2260	2290	2870	16300
Tc-99 g	photometr.	15200	3560	4240	4060	-
		4	10	11	12	
Ce-144	radiochem.	2650	2590	2680	2410	
Sr-90	radiochem.	2490	2430	2470	2270	
Cs-137	radiochem.	2010	2080	1830	2120	
Tc-99 g	photometr.	2390	3430	2720	3570	
Nd-148	Aktivierung	2680	2660	2870	2480	

7.4 Sonderproben

Nach Abschluß der Versuchsgruppe 3 wurden im FR2 bestrahlte UAl₃-Al-Dispersionsplatten untersucht. Die Anreicherung betrug 93% U-235, die Bestrahlungszeit etwa 1/2 Jahr. Die Bestrahlungsgeschichte war bekannt. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

An diesen thermisch gut leitenden Proben ist sicher keine Wanderung der Spaltprodukte erfolgt. Die Abbrandwerte nach diesen 3 Methoden stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 7: Abbrandbestimmung an UAl_3 -Al-Dispersionsplatten

Abbrand- bestimmung über	Methode	Abbrand in At.‰ in Probe			
		9	49	6	42
U-235	massenspektr.	29,5	26,9	26,9	28,4
Ce-144	radiochem.	30,1	27,9	27,1	28,0
Cs-137	radiochem.	30,4	28,2	26,5	28,8
		41	35	47	18
U-235	massenspektr.	28,3	28,0	28,2	28,4
Ce-144	radiochem.	28,4	28,7	28,8	28,7
Cs-137	radiochem.	28,4	28,4	28,5	27,9
		16	8a		
U-235	massenspektr.	29,7	19,8		
Ce-144	radiochem.	30,0	20,8		
Cs-137	radiochem.	29,6	20,5		

8. Anwendungen der Abbrandbestimmungsmethoden auf die Bestrahlungsproben der Kapselversuchsgruppe 3

Die in Kap. 2, 3, 5 und 6 beschriebenen Abbrandbestimmungsmethoden wurden an den Prüflingen der Kapselversuchsgruppe 3 erprobt. Jeder Prüfling war mit mindestens 1 Thermoelement (max. 3) bestückt, sodaß ein Abbrandwert aus den Temperaturanzeigen errechnet werden konnte (siehe Kap. 2). Ein zweiter Abbrandwert wurde über die Bestimmung der Ce-144-Aktivität gewonnen (nach Kap. 5.2 und 5.3.1). Ergaben sich größere Diskrepanzen zwischen diesen Werten, so wurden weitere Verfahren herangezogen: die massenspektrometrische Bestimmung des Nd-148 (nach Kap. 6.1) und die massenspektrometrische Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Urans (nach Kap. 6.2).

Da die Thermoelement-Höhen in den meisten Fällen nicht mit den Positionen der Probeentnahmen für die radiochemischen Analysen übereinstimmten, wurden die Abbrandwerte auf gleiche Position umgerechnet. Als Bezugswert diente der radiochemische; mit den kalorimetrischen Werten wurden die γ -Scans (Ce-144-Scans) eingeeicht und die den radiochemischen Positionen entsprechenden Abbrandwerte entnommen.

Fehlerbetrachtung: Nach Anhang A.4 ergab sich für die radiochemische Abbrandbestimmung (Ce-144-Methode) ein mittlerer Fehler von ca. $\pm 5\%$. Bei der Umrechnung dieser Werte in Mwd/t schwere Atome ergibt sich (nach Anhang B.3) ein zusätzlicher Fehler von ca. $\pm 3\%$, so daß die in Tab. 8 (Spalte 3) aufgelisteten Werte mit einem Gesamtfehler von ca. $\pm 6\%$ behaftet sind.

Die "kalorimetrischen" Abbrandwerte sind nach Anhang A.1 mit einem mittleren Fehler von minimal $\pm 6\%$ behaftet (Spalte 6). Die mit +) gekennzeichneten Werte wurden dem eingeeichten Ce-144-Scan entnommen. Der Gesamtfehler erhöht sich durch die Fehler der optischen Ablesung und der Aktivitätsmessung auf ca. $\pm 7\%$.

Die Abbrandwerte sollen demnach im Mittel innerhalb eines Fehlerbandes von 13% liegen.

Tab. 8 zeigt für die Abbrandwerte A_1 und A_2 z.T. recht erhebliche Abweichungen; es fällt weiterhin auf, daß die Abweichungen, bis auf 2, in positiver Richtung erfolgen; dies deutet auf einen, noch nicht erfaßten, systematischen Fehler hin. Die mittlere Abweichung aller Werte (jeweils auf den radiochemischen Wert bezogen) ergibt einen Wert von + 10,2%, für die kurz- und mittellang bestrahlten einen von + 8,4%. Innerhalb des Streubandes von 13% liegen 21 Werte, das sind 74% der kurz- und mittellang bestrahlten Proben bzw. 64% aller Bestrahlungsproben.

Die erheblichen Abweichungen bei den Langzeitbestrahlungen können unseres Erachtens nur durch Thermoelement-Schäden erklärt werden, da die hohen Abbrandwerte durch voneinander unabhängige radiochemische und massenspektrometrische Bestimmungsmethoden gestützt werden. Als systematische Fehler können aufgeführt werden:

- Strahlenschädigung der Thermoelemente: Die Fa. Siemens führt seit Ende 1969 systematische Thermoelement-Bestrahlungen im BR2 durch /42/. Für Neutronendosen von $3 \times 10^{21} \text{ncm}^{-2}$ bis 10^{22}ncm^{-2} wurden Temperaturerniedrigungen bestrahlter gegenüber unbestrahlter Thermoelemente von ca. 2-4% für Meßstellentemperaturen von 100°C-600°C gefunden (unabhängig von der Dosis). Diese Ergebnisse wurden nach Bestrahlungszeiten von 50 d bis zu 1 a erzielt.

$$(\phi_{\text{th}} = 4 \times 10^{14} \text{ncm}^{-2} \text{sec}^{-1}; \phi_{\text{s}} = 5,5 \times 10^{14} \text{ncm}^{-2} \text{sec}^{-1})$$

- Langzeitschwankungen der D_2O -Temperatur; Für die Abbrandwerte in Spalte 6 wurde eine mittlere D_2O -Temperatur von 50°C zugrundegelegt; dieser Wert ist ein Maximalwert, kein Mittelwert. Ein sorgfältiges Studium der gemessenen D_2O -Temperatur läßt auf eine Korrektur der thermodynamischen Abbrandwerte von 1-3% zu größeren Werten hin schließen.
- Rückgewinnbare Energie pro Spaltung im Kapselversuchseinsatz: Die Werte der Spalte 3 wurden für eine rückgewinnbare Energie von 200 MeV/Spaltung errechnet. Ist die pro Spaltung in der Kapsel rückgewinnbare Energie niedriger, so bedeutet dies eine Korrektur der radiochemischen Werte in negativer Richtung. Diese Korrektur ist nach Anhang B.1 quantitativ nicht faßbar, sie kann aber ermittelt werden, wenn alle anderen systematischen Fehler gefunden und korrigiert sind und eine systematische Abweichung übrigbleibt.

Tabelle 8: Vergleich der radiochemisch ermittelten mit den aus der Kühlmitteltemperatur errechneten Abbrandwerte

KVE	Prüfling	Abbrand A1			Abbrand A2 [MWd/t schw.At.] kalorimetrisch	A ₁ - A ₂ *)	$\frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100$
		Ce-144	Nd-148	[MWd/t schw.At.] Isotopenzus. **)			
20	1	6500	-	-	6300 +)	+ 200	+ 3,07
	5	6700	-	-	6200 +)	+ 500	+ 8,07
	7	5800	-	-	5600 +)	+ 200	+ 3,44
21	13	18000	-	-	16800	+ 1200	+ 6,66
	11	19100	-	-	17100	+ 2000	+ 10,4
22	L8	90600	-	90000 ++)	76000 +)	+14600	+ 16,1
	L9	92000	-	88800 ++)	86000 +)	+ 6000	+ 6,52
23	MM	18500	-	-	18300	+ 200	+ 1,08
	9	17600	-	-	16200	+ 1400	+ 7,95
	3	16300	-	-	14700	+ 1600	+ 9,81
24	6	84000	84300	85600 ++)	64000 +)	+20300	+ 24,08
	4	86000	83500	83800 ++)	65000 +)	+18500	+ 22,15
25	MS	53400	-	-	52000 +)	+ 1400	+ 2,62
	2	49700	-	-	50500 +)	- 800	- 1,60
26	10	43600	-	-	44000	- 400	- 0,91
	8	41700	-	-	39700	+ 2000	+ 4,70
27	14	59700	-	63600	58500 +)	+ 1200	+ 2,01
28	BU	81000	-	81900 ++)	66000	+15000	+ 18,51
	16	79900	-	79500 ++)	60600	+19300	+ 24,15
29	DU	27200	-	-	25400	+ 1800	+ 6,61
	CG	30500	-	-	24900	+ 5600	+ 18,36
	AG	30100	-	-	24700	+ 5400	+ 17,94
	15	28300	-	-	24200	+ 4100	+ 14,48
30	36	41600	-	-	35500	+ 6100	+ 14,66
	35	40900	-	-	37000 +)	+ 3900	+ 9,53
	34	43600	-	-	37300 +)	+ 6300	+ 14,44
	33	39500	-	-	36000 +)	+ 3500	+ 8,86
31	39	57100	-	60800	57100 +)	± 0	± 0
	38	59400	-	59600	52500 +)	+ 6900	+ 11,61
	37	55700	-	56700	51700	+ 4000	+ 7,10
32	IS	10800	-	-	9500 +)	+ 1300	+ 12,03
	KM	10700	-	-	8800 +)	+ 1900	+ 17,75
	40	10000	-	-	8400	+ 1600	+ 16,00

*) für A₁ wurden die Werte in Spalte 3 benutzt; lediglich für den KVE 24 wurden die über Nd-148 gewonnenen Werte eingesetzt.

+) mittels Ce-144-γ-Scan auf gleiche Position umgerechnet.

++) F₉-Anteil wurde abgeschätzt.

**) Mittelwerte aus Formel (15) und (16).

Die tabellierten Ergebnisse erlauben nicht die Bestimmung der letztgenannten Korrektur, da die Fehlerbreiten der Einzelmessungen zu groß sind. Eine Verringerung dieser Fehler kann erzielt werden durch den Übergang zur massenspektrometrischen Nd-148-Bestimmung (mittlerer Fehler $\pm 2,5\%$), durch eine systematische Erforschung der Strahlenschädigung der Thermoelemente und eine Berücksichtigung der gemessenen D₂O-Temperaturen.

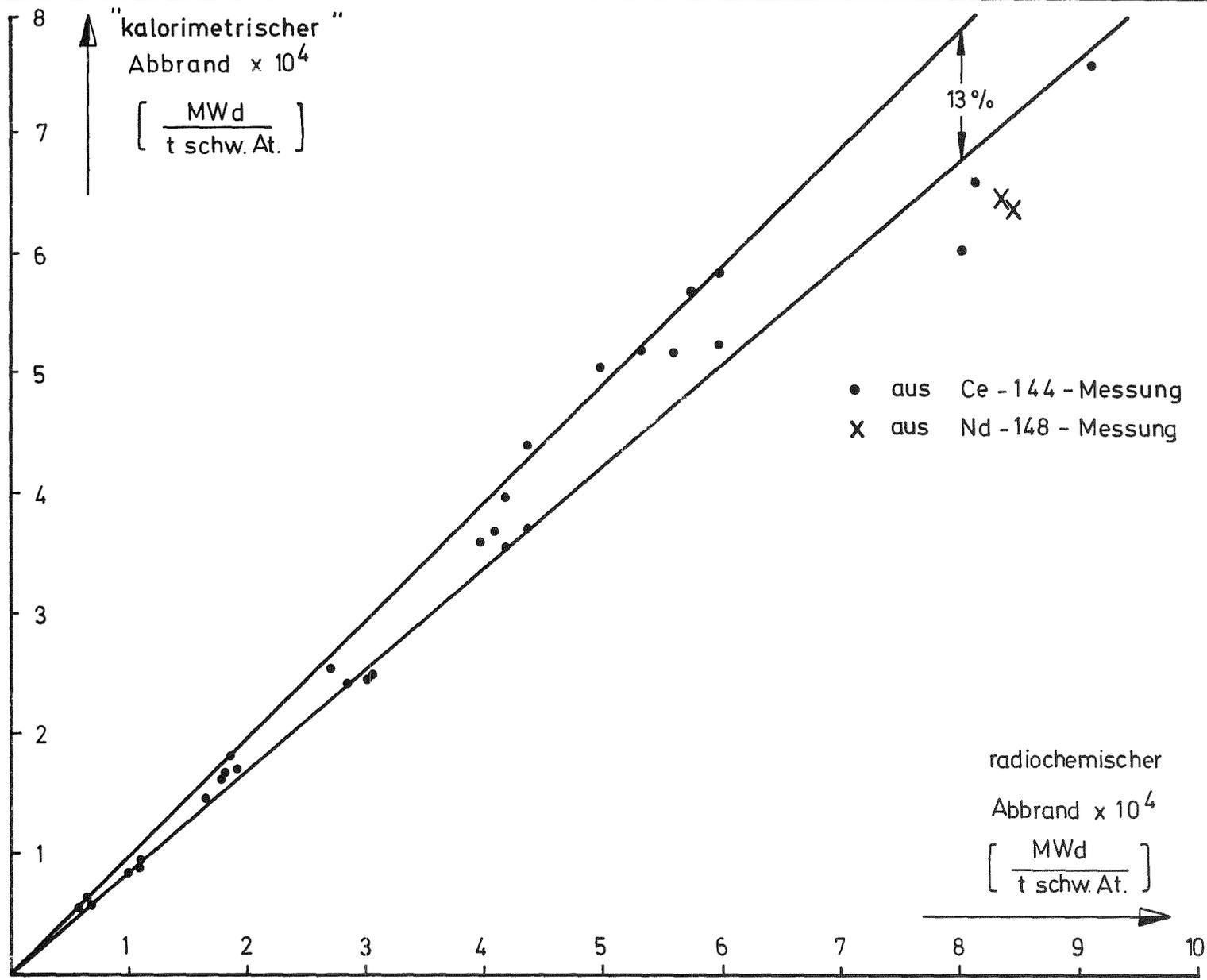
Die Strahlenschädigung der Thermoelemente und die Langzeitschwankungen der D₂O-Temperatur lassen eine Korrektur der kalorimetrischen Abbrandwerte von 3-6% zu höheren Werten hin zu. In Abb.14 sind die in Tab. 8 zusammengestellten Werte grafisch aufgetragen. Die ausgezogenen Linien stellen die abgeschätzte Fehlerbreite von 13% dar. Berücksichtigt man die systematische Abweichung von 3-6%, so fallen die Werte der kurz- und mittellang bestrahlten Prüflinge in diese Fehlerbreite. Die abgeschätzten Fehler sind somit realistisch. Die Abweichungen der Langzeitbestrahlungen können nicht erklärt werden.

9. Schlußfolgerungen

Bei den im FR2 durchgeführten Bestrahlungsexperimenten erfolgte die Abbrandbestimmung generell über Thermoelementmessungen in der Bestrahlungskapsel (kalorimetrische Methode). Dieses Verfahren ist mit einem Fehler von 6-7% behaftet. Zur Verringerung dieser Fehler wird vorgeschlagen für nachfolgende Berechnungen von der tatsächlich gemessenen D₂O-Temperatur des FR2 auszugehen.

Eine weitere Abbrandbestimmungsmethode stellt die γ -Spektrometrie (γ -Scan) in Verbindung mit einer radiochemischen bzw. massenspektrometrischen Nacheichung dar. Erstere besitzt einen Gesamtfehler von ca. 6%, letztere einen von ca. 4,5%.

Die "neutronenphysikalische" Bestimmungsmethode, erprobt an den ersten Bestrahlungsexperimenten, wird heute, wegen der zu großen Fehler, nicht mehr durchgeführt.



Vergleich der radiochemisch ermittelten mit den aus der Kühlmitteltemperatur errechneten Abbrandwerte

Abb. 14

Es wurden folgende radiochemische Verfahren an den verschiedensten Bestrahlungsproben getestet:

Aktivitätsmessung des Ce-144, Sr-90, Cs-137,
photometrische Bestimmung des Tc-99g,
aktivierungsanalytische Bestimmung des Nd-148,

wobei in allen Fällen die Bestimmung der schweren Kerne über die Röntgenfluoreszenzanalyse erfolgte. Es zeigte sich, daß Cs-137 und Tc-99g wegen ihrer Wanderungsneigung bei höheren Stabileistungen als Abbrandmonitore nicht mehr geeignet sind. Die Ce-144-Methode erwies sich als die geeignetste (Gesamtfehler ca. \pm 5%).

Als massenspektrometrische Verfahren fanden die Bestimmung des Nd-148-Gehaltes und die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Urans ihre Anwendung. Beide Verfahren zeichnen sich durch eine hohe Genauigkeit aus.

Die kalorimetrischen, radiochemischen (Ce-144-Methode) und die massenspektrometrischen Abbrandbestimmungen wurden an den Prüflingen der FR2-Kapselversuchsgruppe 3 untereinander verglichen. Es zeigten sich größere Diskrepanzen, die durch Strahlenschädigung der Thermoelemente und die verwendete, über die Bestrahlungszeit gemittelte, D₂O-Temperatur gedeutet wurden. Für weitere Abbrandbestimmungen wird man die genaueste Methode, die massenspektrometrische Bestimmung des Nd-148 (Gesamtfehler < 2,5%) anwenden müssen. Weiterhin sollte generell nach der Bestrahlung ein umfassender Funktionstest der Thermoelemente erfolgen. Ein Bestrahlungsprogramm für Thermoelemente sollte eingeschlossen werden. Erst dann lassen sich Strahlenschäden eindeutig feststellen und eliminieren.

Anmerkung:

Für wertvolle Diskussionen möchten wir Herrn Dr. A. von Baeckmann unseren Dank aussprechen.

Weiterhin gilt unser Dank den Mitarbeitern der Analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie, insbesondere den Herren Dr. E. Gantner und Dr. H. Ruf, für die Probenvorbereitung und die Ausführung der chemischen, radiochemischen und massenspektrometrischen Analysen.

Ferner danken wir Frl. A. Tücks und Herrn W. Ernst für die Reinschrift des Manuskripts und für die Anfertigung der Abbildungen.

A n h a n g A : Fehlerbetrachtung

A.1 Mittlerer Fehler der Abbrandbestimmung über die Kühlmitteltemperaturmessung

Die Größe des mittleren Abbrandfehlers hängt u.a. primär von der Größe der Meßstellentemperatur T_{Na} ab. Da die Meßstellentemperatur meist von Prüflingshöhe zu Prüflingshöhe verschieden ist und sie sich zudem während der Bestrahlung ändert, muß der mittlere Abbrandfehler nach verschiedenen Zeitabschnitten ermittelt und für jedes Thermoelement gesondert berechnet werden. In diesem Kapitel werden die mittleren Fehler als Funktion der Meßstellentemperatur mit folgenden Fehlerannahmen errechnet:

- Langzeitschwankungen der D₂O-Temperatur: $(45 \pm 10)^\circ\text{C}$
- Fehler der TE-Messung: $\pm 1\%$
zusätzlicher Fehler durch Anliegen der
TEs am Tauchrohr: $\pm 2,5\%$
- Fehler der Wärmeübergangszahl, hervorgerufen
durch die Durchsatzmengenänderung des D₂O: $\pm 10\%$
- Kapselrohrwandstärkentoleranz: $\pm 10\%$
Kapselrohrdurchmessertoleranz: $\pm 1\%$
- Fehler bei der Bestimmung des Brennstoffgewichtes und der Brennstoffsäulenlänge (1/G): $\pm 1\%$

Die Langzeitschwankungen der D₂O-Temperatur sind systematische Fehler, d.h. sie geben die Temperaturschwankungen gegenüber dem Jahresmittel wieder: im Winter liegen die Temperaturen am niedrigsten (ca. 35°C), im Sommer am höchsten (ca. 50°C). Sieht man vom systematischen Charakter dieser Fehler ab und betrachtet die Einzelfehler als mittlere Fehler, m_x , m_y , m_z der Variablen X, Y, Z ..., so ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauss der mittlere Fehler der Funktion $f(X, Y, Z \dots)$ zu:

$$m_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} m_x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} m_y\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} m_z\right)^2 + \dots} \quad (17)$$

In Tab. 10 sind die mittleren Abbrandfehler als Funktion der Meßstellentemperatur wiedergegeben. Bei den üblichen Meßstellentemperaturen ($> 350^\circ\text{C}$) treten Fehler im Bereich von 5-7% auf. Tritt eine niedrige

Meßstellentemperatur, bei gleichzeitiger großer Schwankung der D₂O-Temperatur auf, so liegen die Gesamtfehler recht hoch. In der Praxis trat solches simultan jedoch nicht auf.

Berücksichtigt man bei den Abbrandberechnungen die gemessene D₂O-Temperatur, nicht den jahreszeitlichen Mittelwert, so verkleinert sich der mittlere Fehler für alle Meßstellentemperaturen zu ca. $\pm 4\%$.

Tabelle 9: Mittlerer Fehler des Abbrandes

T _{Na} (°C)	mittlerer Abbrandfehler (%)
500	$\pm 6 \%$
400	$\pm 6,6\%$
300	$\pm 8 \%$
200	$\pm 10 \%$

Mit zunehmendem Abbrand nimmt bei gleicher Bestrahlungsposition im FR 2 die Meßstellentemperatur stetig ab. Bei der Berechnung des Abbrandes unter Berücksichtigung einer jahreszeitlich gemittelten D₂O-Temperatur nimmt der Fehler also stetig zu, sodaß die größeren Fehler mit kleineren Gewichten belegt werden müssen.

A.2 Mittlerer Fehler der γ -spektrometrischen Abbrandbestimmung

Wegen der großen Fehler bei der Bestimmung der Selbstabsorption im UO_2 sind Energien $< 0,5$ MeV unbrauchbar. Die nachfolgende Fehlerbetrachtung bezieht sich auf die hochenergetische Linie von 2,1857 MeV des Ce/Pr-144, welche sich zur Abbrandbestimmung hochabgebrannter Brennelemente anbietet.

Der mittlere Fehler für die Anzahl der Spaltungen wird nach Gl. (3) mit den folgenden Fehlerannahmen berechnet:

- Fehler der Peakauswertung, hervorgerufen durch Untergrundkorrektur und Zählstatistik: $\pm 2-3\%$
- Zeitkorrekturen: $\pm 2\%$
- Kumulative Spaltausbeute: $\pm 2\%$
- γ -Emissionswahrscheinlichkeit $\pm 4\%$
- Halbwertszeit: $\pm 0,5\%$
- Zahl der spaltbaren Nuklide vor der Bestrahlung: $\pm 1\%$
- Eichung des Detektors mit Eichpräparaten (Präparate sind nicht käuflich, da spezielle Geometrie verlangt wird; Aktivität der Präparate in der Größenordnung 1 Ci): $\pm 4\%$
- Selbstabsorptionskoeffizient (auch Fehler infolge nichtisotoper Spaltproduktverteilung): $\pm 5\%$

Der mittlere Fehler, d.h. die Quadratwurzel aus der Summe der Einzelfehlerquadrate, ergibt sich somit zu 8,5%. Bei der Umrechnung von der Zahl der Spaltungen auf den Abbrand wird der Fehler nur unwesentlich erhöht, da der Fehler für die Zahl der spaltbaren Atome vor der Bestrahlung mit $\pm 1\%$ angenommen wird.

A.3 Mittlerer Fehler der neutronenphysikalischen Abbrandbestimmung

Da die mittlere Neutronentemperatur des FR 2 noch nicht gemessen wurde, diese aber für die Gültigkeit der Westcott'schen Näherung von ausschlaggebender Bedeutung ist, kann für diese Methode der Fehler nur abgeschätzt werden.

Unter der Voraussetzung der "guten" Moderation des FR 2 legen wir für die effektive Neutronentemperatur die Moderatortemperatur (ca. 70°C) zugrunde /43/. Aus Sondenmessungen mit und ohne Cd-Hülle /44/ wurde ein Flußverhältnis von $\phi_{\text{epi}}/\phi_{\text{th}} = 0.03$ ermittelt. Den epithermischen Index r kann man nach /45/ direkt aus diesem Verhältnis zu $r = 0.029$ errechnen. Mit den bei Westcott tabellierten Temperaturfunktionen $s(70^\circ\text{C})$ und $g(70^\circ\text{C})$ lassen sich die effektiven Wirkungsquerschnitte sowohl für Co-59 als auch für U-235 gewinnen.

Mit den folgenden Einzelfehlern:

- Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Co-59-Gehaltes $\pm 3\%$
- Ungenauigkeit der Aktivitätsmessung $\pm 3\%$
- Unsicherheit bei der Bestimmung der effektiven Wirkungsquerschnitte:
 - $\sigma(\text{U-235})$ $\pm 3\%$
 - $\sigma(\text{Co-59})$ $\pm 4\%$
- Fehler der Zeitkorrekturen, maximal $\pm 2\%$

ergibt sich nach Gl.5a für den Fluß ein Gesamtfehler von ca. $\pm 6\%$ und für die Zahl der Spaltungen (n. Gl.7) ein mittlerer Fehler von ca. $\pm 7\%$. Berücksichtigt man, daß diese Betrachtungen nur für die Core-Mitte gelten ($\phi_{\text{epi}}/\phi_{\text{th}} = 0.03$), die Bestrahlungen hingegen vielfach in Randpositionen durchgeführt werden, so ergibt sich der errechnete Gesamtfehler noch als Minimalfehler. Auch wurde bei diesen Betrachtungen eine Flußabsenkung im Brennstoff nicht berücksichtigt.

A.4 Mittlerer Fehler der radiochemischen Abbrandbestimmung über die Ce-144-Methode

Folgende Einzelfehler werden zugrundegelegt:

- Standardabweichung:

Tabelle 10: Bestimmung der Standardabweichung der Aktivitätsmessung

Analysenwert x_1 (Impulse/min)	$\bar{x} - x_1$	$(\bar{x} - x_1)^2$
$410,5 \cdot 10^3$	$8,05 \cdot 10^3$	$64,8 \cdot 10^6$
$394,8 \cdot 10^3$	$7,65 \cdot 10^3$	$58,5 \cdot 10^6$
$406,9 \cdot 10^3$	$4,45 \cdot 10^3$	$19,8 \cdot 10^6$
$397,6 \cdot 10^3$	$4,85 \cdot 10^3$	$23,5 \cdot 10^6$

Die relative Standardabweichung wird errechnet nach

$$\sigma = \frac{100}{\bar{x}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (18)$$

Sie ergibt sich zu:

- Unsicherheit der Spaltausbeute Y: $\pm 1,85\%$
- Unsicherheit der Halbwertszeit T: $\pm 2\%$
- Maximaler Fehler des Eichstandards: $\pm 0,5\%$
- Unsicherheit bei der Bestimmung der Konzentration der schweren Atome nach der Bestrahlung: $\pm 3\%$
- $\pm 1\%$

Betrachten wir auch hier die Einzelfehler als mittlere Fehler der Variablen Y, T etc., so errechnet sich nach Gl. (17) der mittlere Fehler der Aktivität zu $\pm 3,5\%$. Die Anzahl der Spaltungen ergibt sich auf ca. $\pm 4\%$ ungenau und die Berücksichtigung der Unsicherheit in der Konzentration der schweren Kerne erhöht den Abbrandfehler auf ca. $\pm 4,2\%$. Bei den Serienanalysen der Versuchsgruppe 3 wurde in den meisten Fällen nur die Konzentration der Uran-Atome bestimmt; vernachlässigt wurde die Konzentration der Pu-Atome; nach neuesten experimentellen Messungen, an den Prüflingen mit dem höchsten Abbrand, ist der Anteil der Pu-Atome $< 1\%$. Diese Kenntnis erhöht die Unsicherheit der Zahl der schweren Atome auf ca. $\pm 2\%$ und den Gesamtfehler auf ca. $\pm 4,5\%$.

A.4.1 Korrekturen für diskontinuierliche Bestrahlung

Die angenommene Unsicherheit für T bzw. λ beschreibt nur dann den Gesamtfehler der Zeitkorrekturen, wenn die Bestrahlung kontinuierlich, d.h. ohne Unterbrechungen erfolgt. Diskontinuierliche Bestrahlung mit Abschaltphasen und Schnellschlüssen hingegen verursachen einen zusätzlichen Fehler; dieser ist vernachlässigbar, wenn die Schaltphasen in äquidistanten Abständen erfolgen und von gleicher Dauer sind. Häufungen der Schaltphasen zu Beginn der Bestrahlung verursachen eine Vergrößerung des Fehlers in negativer Richtung, Häufungen am Ende verursachen eine Vergrößerung des Fehlers in positiver Richtung.

Berücksichtigt man die einzelnen Bestrahlungszyklen, so muß der Zeitfaktor $f_1 = \lambda t_1 / (1 - e^{-\lambda t_1})$ in Gl.11, wobei t_1 gleich der Summe der Pausen- plus Bestrahlungstage ist, durch f_1^* ersetzt werden:

$$f_1^* = \frac{\lambda \sum_{i=1}^n t_i}{\sum_{i=1}^n (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_i}} \quad (19)$$

wobei n = Anzahl der Bestrahlungszyklen

t_i = Bestrahlungszeit des i-ten Zyklus

t_i^* = Abklingzeit nach dem i-ten Zyklus bis zum Bestrahlungsende

Diese Korrekturen wurden nur vorgenommen, wenn Häufungen der Schaltphasen am Anfang oder Ende der Bestrahlung auftraten. Für diese ungünstigen Fälle ergaben sich dabei Korrekturen bis zu $\pm 3\%$. Für "nahezu" äquidistante Schaltphasen gleicher Größe wurde diese Korrektur nicht durchgeführt, womit ein Fehler der Größe $\pm 0,5\%$ begangen wurde.

Gleichung (19) gilt nur für geringe Abbrände, da in ihr die Anzahl N_0 der zu spaltenden Atome über alle Zyklen als konstant vorausgesetzt wurde. Eine Korrektur für hohe Abbrände ist nur durch Kombination dieser Abbrandberechnung mit der über die Kühlmitteltemperatur durchgeführten

möglich. Die Zahl der schweren Atome im n-ten Zyklus hat sich auf

$$N_0^m = N_0 (1-\phi\sigma t_1) (1-\phi\sigma t_2) \dots (1-\phi\sigma t_{m-1}) \quad (20)$$

reduziert. Der Zeitfaktor wird nun:

$$f_1^{**} = \frac{\lambda \sum_{i=1}^n \left(\prod_{j=1}^i (1-\phi\sigma t_j) \right) t_i}{\sum_{i=1}^n \left(\prod_{j=1}^i (1-\phi\sigma t_j) \right) \cdot (1-e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_i}^*} \quad (21)$$

Gegenüber f_1^* ist diese Korrektur von untergeordneter Bedeutung; für einen Gesamtabbrand von ca. 5% ergibt sich eine Korrektur von + 0,5%. Bei den Serienberechnungen wurde diese Korrektur nicht durchgeführt.

A.4.2 Korrekturen für Langzeitbestrahlung

Für die Langzeitbestrahlungen der KVE's 22, 24 und 28 wurde ein kontinuierlicher Bestrahlungsablauf angenommen. Der Zeitkorrekturfaktor f_1 ist ein Spezialfall, die allgemeinere Form lautet:

$$f_1^+ = \frac{\lambda t}{\frac{\lambda}{\lambda-R} (e^{-Rt} - e^{-\lambda t})} \quad (22)$$

wobei $R = \phi\sigma$ = Reaktionsrate des U-235

λ = Zerfallskonstante des Ce-144

Faßt man U-235 und Ce-144 als 2 "Radionuklide" auf, die in genetischem Zusammenhang stehen, so ist R die Zerfallskonstante des U-235. Für $R \ll \lambda$ geht f_1^+ in f_1 über, d.h. f_1 gilt für eine sehr große Halbwertszeit des U-235 bzw. für niedrigen Abbrand.

Die Auswertung der thermodynamischen Abbrandwerte der einzelnen Zyklen liefert für die Halbwertszeiten folgendes Ergebnis:

$$T_{1/2}^{U-235} \cong T_{1/2}^{Ce-144} \quad (\text{oder } R \cong \lambda)$$

Für $R \cong \lambda$ muß f_1^+ durch f_1^{++} substituiert werden.

$$f_1^{++} = \frac{1}{\lambda t \cdot e^{-\lambda t} \left(1 + \frac{t}{2} (\lambda - R)\right)} \quad (23)$$

wobei die Klammern fortgelassen werden können, wenn sich λ und R kaum noch unterscheiden. Aber auch dieser Ausdruck ist noch nicht auf die genannten Bestrahlungsproben anwendbar, da diese während der Bestrahlung verschiedentlich umgesetzt wurden und somit keine stetige Stableistungsabnahme erfolgte. Zur Anwendung kam der Korrekturfaktor

$$f_1^{+++} = \frac{\sum F_i \cdot f_1^i}{\sum F_i} \quad (24)$$

wobei F_i = thermodynamischer Teilabbrand des i-ten Zyklus

$$f_1^i = \frac{\lambda t_i}{(1 - e^{-\lambda t_i})} \cdot e^{-\lambda t_i^+}$$

t_i = Bestrahlungszeit des i-ten Zyklus

t_i^+ = Abklingzeit nach dem i-ten Zyklus bis zum Bestrahlungsende

f_1^{+++} erwies sich, in 1. Näherung, als mit f_1^{++} identisch; f_1 berücksichtigt im Detail die Bestrahlungsgeschichte der Brennstab-Prüflinge.

A.4.3 Abschätzung des Anteils der Schnell- und Plutonium-Spaltung

Da die kumulativen Spaltausbeuten für Ce-144 (siehe Tab. 12) sowohl von der Neutronenenergie als auch von der Art der spaltbaren Nuklide abhängen, ist die Kenntnis der Spaltungsanteile unbedingt erforderlich. Ein evtl. vorhandener Anteil an Plutonium- bzw./und Schnellspaltung muß durch anteilmäßige Wichtung der kumulativen Spaltausbeuten berücksichtigt werden.

Für die mittellang bestrahlten Prüflinge (KVE 29-AG und KVE 29-CG; F = 2,5%) wurden mit dem Rechenprogramm WIMS /46/ Reaktionsratenberechnungen durchgeführt. Auch wurden Abbrandrechnungen bezüglich der Isotope Pu-239 und Pu-241 ausgeführt, da sich letztere erst durch (n,γ)-Prozesse während der Bestrahlung bildeten. Mit den errechneten Teilchendichten nach der Bestrahlung und den ursprünglich eingesetzten, wurden die Anfangs- und Endspaltraten der Plutonium-Isotope errechnet. Mittelt man Anfangs- und Endwerte arithmetisch, so entfällt auf die Pu-239-Spaltung weniger als 1% (der Anteil der Pu-241-Spaltung ist völlig vernachlässigbar). Der Anteil der U-238-Spaltrate ist über die gesamte Bestrahlungszeit nahezu konstant: ca. 1,3%. Beide Anteile verursachen eine Korrektur der thermischen Spaltausbeute des U-235 von je < 5‰.

Tabelle 11: Kumulative Spaltausbeuten für Ce-144 in % /15,47/

Neutronenenergie	U-235	U-238	Pu-239	Pu-241
0,025 eV	5,42	-	3,79	4,13
200 KeV	5,26	-	3,68	-
Spaltspektrum (Max.b. 0,75 MeV)	5,15	4,3	3,20	-
1 MeV	-	-	4,30	-
14 MeV	3,30	3,40	3,75	-

Bei den Langzeitbestrahlungen wurden ebenfalls keine Korrekturen bezüglich der Schnell- und Plutonium-Spaltung durchgeführt, da diese Abbrandwerte durch massenspektrometrisch gewonnene gestützt, bzw. für den Vergleich mit den thermodynamischen Werten nicht herangezogen wurden. Eine Extrapolation der mit WIMS errechneten Werte zu Abbränden von 9% liefert Anteile für die Schnell- und Plutonium-Spaltung von maximal 2 und 7%. Dies bedeutet eine Korrektur der thermischen Spaltausbeute des U-235 von ca. -3%.

A.5 Mittlerer Fehler der Abbrandbestimmung über die massenspektrometrische Nd-148-Messung

Dieses Verfahren der Abbrandbestimmung hat gegenüber der Ce-144-Methode folgende Vorteile:

- keine Zeitkorrekturen, da Nd-148 ein stabiles Nuklid ist.
- kleiner Eichfehler
- kleiner Analysenfehler

Der Nachteil gegenüber der Ce-144-Methode, nämlich der aufwendigere Trennungsgang, wird teilweise aufgehoben durch die Zeitersparnis der umfangreichen Korrekturrechnung.

Legt man folgende Einzelfehler zugrunde,

- Unsicherheit in der Konzentration der Eichsubstanz: $\pm 0,5\%$
- Unsicherheit der kumulativen Spaltausbeute: $\pm 2\%$
- Fehler bei der Bestimmung der Konzentration der schweren Kerne nach der Bestrahlung: $\pm 1\%$
- Analysenfehler: $\pm 1\%$

so errechnet sich der mittlere Abbrandfehler zu $\pm 2,5\%$.

A.6 Mittlerer Fehler der Abbrandbestimmung über die Isotopenzusammensetzung des Urans

Die Genauigkeit der in den Gl. (15) und (16) auftretenden Häufigkeitsverhältnisse der Uranmassen hängt von deren Häufigkeit ab;

folgende Genauigkeiten wurden erreicht /48,49/

Tabelle 12: Fehler der massenspektrometrischen Messung als Funktion der Häufigkeit

Häufigkeit (%)	rel. Standardabweichung (%)
90	0,03
10	0,3
1	1
0,1	2
0,01	4

Für die Abschätzung des reinen Meßfehlers wurde die Anfangs- und Endisotopenzusammensetzung des langzeitbestrahlten Prüflings L 8 (KVE 22) stellvertretend für die übrigen gewählt:

Tabelle 13: Fehler der massenspektrometrischen Messung am Prüfling L 8

Masse	Häufigkeit vor der Bestrahlung (At.-%)	Rel. Standardabweichung (%)	Häufigkeit nach der Bestrahlung (At.-%)	Rel. Standardabweichung (%)
234	0,046	3	0,033	3
235	11,74	0,3	1,5	1,0
236	0,084	2,5	1,7	1,0
238	88,13	0,05	97,0	0,03

Eine zusätzliche Fehlerquelle stellt die schwankende Isotopenzusammensetzung des Urans im Ausgangsmaterial dar. Man muß mit einem Fehler von etwa 1% /10/ bei der U-235-Anreicherung rechnen; für N_2^{15} steigt der Fehler auf etwa 0,15%.

Für α_5 wird der Fehler zu $\pm 3\%$ angenommen.

Mit diesen Einzelfehlern ergibt sich der Fehler des Teilabbrandes F_5 zu $\pm 1,65\%$ (nach Gl.15) und $\pm 2,5\%$ (nach Gl.16). Vernachlässigt wurde der durch (n,γ) -Reaktionen verursachte Fehler.

Der Gesamtabbrand setzt sich additiv aus den Teilabbränden F_5 , F_8 , F_9 und F_1 zusammen, wobei nur F_9 aus der Differenz des während der Bestrahlung insgesamt gebildeten und des nach der Bestrahlung noch vorhandenen Plutoniums abgeschätzt wurde; die übrigen Beiträge wurden vernachlässigt. Für die Reaktion $U^{238}(n,\gamma)U^{239}$ wurde $\sigma = 3,9$ b zugrundegelegt.

Sollte der Fehler dieser Abschätzung $\pm 20\%$ betragen, so ist die Unsicherheit des Gesamtabbrandes doch kleiner als $\pm 4\%$.

A n h a n g B : Umrechnungsfaktoren der verschiedenen Abbrandmaße

In den vorausgegangenen Kapiteln traten 2 verschiedene Abbrandmaße auf:

- Atom-% schwere Atome

$$\frac{\text{MWd}}{\text{t schwere Atome}}$$

Als 3.tes Maß wird vielfach noch benutzt:

$$\frac{\text{Spaltungen}}{\text{cm}^3 \text{ (100\% dichter Brennstoff)}}$$

Die Umrechnungsfaktoren von einer Maßeinheit in die andere werden nachfolgend abgeleitet.

B.1 Umrechnung von MWd/t in Atom-%

In der Literatur /50-53/ sind für die Energiefreisetzung bei der Spaltung von U-235 mit thermischen Neutronen Werte von 202-208 MeV angegeben. Bei den Abbrandberechnungen interessiert aber nicht die pro Spaltung freigesetzte Energie, sondern die pro Spaltung in der Bestrahlungskapsel technisch nutzbare Energie. Der Energieanteil pro Spaltung, der aus der Kapsel verloren geht, bzw. von den umgebenden Brennelementen des Reaktors in die Kapsel transferiert wird, ist eine Funktion des Kapseltyps und des Reaktoraufbaus. In der Literatur werden Schätzwerte für die Energiefreisetzung zwischen 180 und 205 MeV angeboten. Da bis heute weder errechnete noch gemessene Werte vorliegen, wird für die folgende Betrachtung die rückgewinnbare Energie pro Spaltung für den gesamten Reaktor zugrundegelegt.

Die Spaltfragmente sind stark positiv geladen und werden schon auf 10^{-3} cm abgebremst; ihre Energie wird völlig zurückgewonnen. Die gemessenen kinetischen Energien der Spaltfragmente haben Werte zwischen 165 und 172 MeV, je nach Nachweismethode (siehe /53/). Die ebenfalls rückgewinnbare Energie der β -Teilchen liegt bei $7,0 \pm 0,4$ MeV; dies ist ein Mittelwert der vorliegenden experimentellen Ergebnisse /54-57/.

Die γ -Strahlen besitzen eine große Reichweite, sie sollten aber ebenfalls eingefangen werden; diejenigen, die sogar die Abschirmung passieren sollten, erscheinen dann im Kühlmittel der Abschirmung, sodaß deren Energie (spontan: $8,0 \pm 0,9$ MeV, verzögert: $7,2 \pm 1,3$ MeV) zumindest theoretisch nutzbar ist. Nur die Neutrinos passieren ungehindert jede Abschirmung und ihre Energie geht dadurch verloren ($9,6$ MeV nach /53/). Auch die Energie der Neutronen ist restlos rückgewinnbar ($4,8 \pm 0,1$ MeV), sodaß unter diesen Gesichtspunkten $192 - 199$ MeV als rückgewinnbare Energie auftreten. Die relativ hohe Schwankungsbreite ist auf die Unsicherheit der kinetischen Energien der Spaltfragmente zurückzuführen. Als Vergleichswert kann hier noch ein Wert berücksichtigt werden, den man aus der Massendifferenz der reagierenden Kernarten berechnen kann. Dieser Wert liegt bei $193,1$ MeV nach /53/. Unterstellt man diesem rechnerischen Wert die größte Genauigkeit, so würde die kalorimetrische Energiebestimmung der Spaltfragmente nach Gunn et al. /58/ die genaueste experimentelle Meßmethode (mit 166 MeV) sein.

Die Neutronen, die keine Spaltreaktionen hervorrufen, können über (n, γ) -Reaktionen mit Reaktormaterialien (wie Brennstoff, Moderator und Strukturmaterial) weitere Energiebeträge freisetzen. Die Energie dieser γ -Quanten, das ist ein Bruchteil dessen, was man als γ -Heizung bezeichnet, ist ebenfalls rückgewinnbar. Sie liegt zwischen 2 und 12 MeV (experimentelle Werte), je nach Reaktortyp; für den FR2 ist diese Größe nicht bekannt. James /53/ hat diese Größe für eine typische thermische Reaktorbestückung zu $8,8 \pm 0,4$ MeV abgeschätzt, welches für U-235 zu einer totalen rückgewinnbaren Energie von $201,9$ MeV führt. Wir legten diesen Wert, in Anbetracht aller Unsicherheiten, auf 200 MeV fest.

Mit der Leistungsäquivalenz

$$1 \text{ Watt} = 5,4 \cdot 10^{17} \frac{\text{MeV}}{\text{d}} = \frac{5,4 \cdot 10^{17} \text{ Spaltungen}}{E_{\text{Sp}} \text{ d}} \quad (25)$$

wobei E_{Sp} = die pro Spaltung rückgewinnbare Energie in MeV ist
wird der Umrechnungsfaktor:

$$1 \text{ Atom-\% Abbrand} = \frac{N_{\text{L}} \cdot E_{\text{Sp}} \cdot 10^4}{M \cdot 5,4 \cdot 10^{17} \text{ t schwere Atome}} \frac{\text{Wd}}{\text{t}} \quad (26)$$

wobei $N_L = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$
 $M = \text{Atomgewicht}$

Legt man für die Umrechnung die von James /53/ veröffentlichten totalen rückgewinnbaren Energien bei der Spaltung der Nuklide U-238 und Pu-239 in einem thermischen Reaktor zugrunde, so ergeben sich für die Umrechnung von Atom-% in MWd/t schwere Atome folgende Zahlenwerte:

Tabelle 14: Rückgewinnbare Energien und Umrechnungsfaktoren für verschiedene Spaltnuklide

Nuklid	totale rückgewinnbare Energie (MeV)	Umrechnungsfaktor
U-235	200	9500
U-238	205	9620
Pu-239	210	9800

B.2 Umrechnung von Atom-% in Spaltungen/cm³

Einfache Überlegungen führen zu folgender Umrechnung:

$$1 \text{ Atom-\% Abbrand} = \frac{N_L \cdot 10^2}{M_{\text{MeO}_2}} \cdot \rho_{\text{MeO}_2} \frac{\text{Spaltungen}}{\text{cm}^3} \quad (14)$$

(100% dichter Brennstoff)

wobei M_{MeO_2} = Molekulargewicht
 ρ_{MeO_2} = Dichte
 $N_L = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$

} des Metalloxids

Für UO_2 (nat.) und PuO_2 ($M = 272$), mit den theoretischen Dichten von 10,96 und 11,46 g/cm³ führt dies zu folgenden Umrechnungsfaktoren für 1 Atom-% Abbrand: $2,44 \cdot 10^{20} \text{ Sp/cm}^3$ bzw. $2,54 \cdot 10^{20} \text{ Sp/cm}^3$.

Literatur:

- /1/ L. Buba, H. Hick u. K. Rumpold
ATKE 11 (29), S. 167-172 (1966)
- /2/ P. Popa, M. De Coster, D. Langela
Nucl. Appl. Techn. 9, S. 755-761 (1970)
- /3/ Abteilung Reaktorbetrieb des FR 2
unveröffentlicht
- /4/ N.N. Lazar
ANL-6771 (1964)
- /5/ S. Hiller
Kerntechnik, Isotopentechnik und -Chemie 12 (11), S. 485-490 (1970)
- /6/ V.F. Bulović
J. Radioanal. Chem. 4, S. 99-107 (1970)
- /7/ M. Bezděk, J. Krtil
ÚJV 1633 (1967)
- /8/ L. Koch, G. Cottone u. M.W. Geerlings
Radiochem. Acta 10, S. 122 (1968)
- /9/ D. Freund
KFK-Bericht 1376 (1972)
- /10/ D. Geithoff, D. Freund, K. Kummerer
KFK-Bericht 1239 (1971)
- /11/ H.E. Häfner
Kerntechnik 10 (3) S. 136-141 (1968)
KFK-Bericht 780 (1968)
- /12/ H.E. Häfner
unveröffentlicht
- /13/ A. Gerken
unveröffentlicht
- /14/ D. Geithoff
Beitrag in KFK-Bericht 700, S. XI 1-29 (1967)
- /15/ P. Hofmann
Externer Bericht 6/70-2, (1970)
- /16/ W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel
Nuklidkarte, 3.te Auflage (1968)
Hgb.: Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, Bonn

- /17/ M.J. Martin u. P.H. Blichert-Toft
Radioactive Atoms. Auger Electron, α -, β -, γ - and x-Ray
Data. Nuclear Data Tables, Section A, Vol. 8, 1-2 (1970)
Ed. Kath. Way; Academic Press, New York and London
- /18/ J. Knoth, F. Sandrock, H. Schwenke
ATKE 12 (64), S. 425-427 (1967)
- /19/ C.H. Westcott, W.H. Walker, T.K. Alexander
Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy
16,70, United Nations (1958)
- /20/ C.H. Westcott
AECL-1101 (1960)
- /21/ B.F. Rider u. C.P. Ruiz
Progress in Nucl. Energy, Ser. IX, Analyt. Chem. Vol. 3,
Pt. 1-3, S. 25-59 (1962)
- /22/ H. Enderlein, persönliche Mitteilung
- /23/ A. v. Baeckmann, H. Ruf, H. Wertenbach
Radioanalytical Conferenz, Stary Smokovec (1968)
- /24/ ASTM, E 219 - 63 T (1963)
- /25/ W.J. Maeck u. J.E. Rein
Analytical Chem. 36 (1), S. 252 (1964)
- /26/ D. Ertel u. W. Wettstein
KFK-Bericht 747 (EUR 3728 d) (1968)
- /27/ P.A. Pella u. A. v. Baeckmann
Anal. Chem. Acta 47, S. 431 (1969)
- /28/ D. Ertel u. W. Wettstein
KFK-Bericht 1121 (1970)
- /29/ A. v. Baeckmann
Siemens Review XXXVIII (1971)
- /30/ W.J. Krause
KFK-Bericht 1449 (1971)
- /31/ S. Hiller
Kerntechnik, Isotopentechnik u. -Chemie 14 (3), S. 118 (1972)
- /32/ A. v. Baeckmann, H. Schroeder, H.H. Stamm, H. Wertenbach
KFK-Bericht 387 (1965)
- /33/ H. Wertenbach u. A. v. Baeckmann
Angew. Chem. 79, S. 248 (1967)
- /34/ R.E. Foster, W.J. Maeck, J.E. Rein
Anal. Chem. 39, S. 563 (1967)

- /35/ A. v. Baeckmann
Z. Anal. Chem. 223, S. 161 (1966)
KFK-Bericht 514 (1966)
- /36/ H. Ruf, A. v. Baeckmann u. E. Gantner
Mikrochim. Acta 1970, S. 1029-1038 (1970)
- /37/ J.E. Rein
Symp. on Analyt. Methods in the Nucl. Fuel Cycle
Vienna, (1971) IAEA
- /38/ S.T. Marsh
BAW 3809/7 (1968)
- /39/ ASTM
Part 30 E 244-69 (1970)
- /40/ I.K. Kressin, G.R. Waterbury
Anal. Chem. 34, S. 1598 (1962)
- /41/ L. Koch
Radioanal. Conf., Starý Smokovec (1968)
- /42/ W. Lindner, persönl. Mitteilung
- /43/ H. Kapulla, persönl. Mitteilung
- /44/ W. Rottmann, P. Wolf, persönl. Mitteilung
- /45/ K.H. Bechurtz, K. Wirtz
Elementary Neutron Physics, Springer Verlag (1958)
- /46/ J.R. Askew, F.J. Fayers, P.B. Kemshell
J. Brit. Nucl. Energy Soc. 5, S. 564 (1966)
- /47/ F.L. Lisman
IN-1277 (1968)
- /48/ M.W. Lerner
USAEC-Report NBL-231 (1966)
- /49/ R. Kraemer, W. Beyrich
KFK-Bericht 1100 (EUR 4576 e) (1971)
- /50/ Reactor Handbook, Vol. III, Part A, Physics
Ed. H. Soodak (1962)
- /51/ H. Etherington
Nuclear Engineering Handbook, Mc. Graw Hill Book Comp. (1958)
- /52/ S. Glasstone
Sourcebook on Atomic Energy, 3rd ed., D. van Nostrand Comp.
INC, Princeton, New Jersey, London (1967)

- /53/ M.F. James
J. Nucl. Energy 23, S.517-536 (1969)
- /54/ R.E. Carter, F. Reines, J.J. Wagner, M.E. Wyman
Phys. Rev. 113, S.280 (1959)
- /55/ P. Armbruster, H. Meister
Z. Phys. 170, S.274 (1962)
- /56/ A. McNair, F.J. Bannister, R.L.G. Keith, H.W. Wilson
AWRE O-95/65 (1965)
- /57/ T.D. McMahon
WINF-241 (1968)
- /58/ S.R. Gunn, H.G. Hicks, H.B. Levy, P.C. Stevenson
Phys. Rev. 107, S.1642 (1957)

