

文章编号: 1007-4627(2006)01-0051-04

核磁共振技术在核材料及其湿度检测中的应用研究

付广智, 何 彬, 马文彦, 王 冬

(西安第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

摘 要: 核磁共振技术对核材料贮存环境的改善、核废料的长期安全管理具有非常重要的意义。在分析环境因素对铀、钚核材料贮存期间品质变化影响的基础上, 探讨了核磁共振方法对核材料进行探测的技术, 研究了核材料贮存中湿度的测量和水分子的迁移规律。

关键词: 核磁共振; 核材料; 环境因素; 无损检测

中图分类号: O571.3 **文献标识码:** A

1 引言

在核技术应用的许多领域普遍存在着核材料的品质变化问题, 这些问题在核武器或核部件以及核材料、核废料的包装贮存中显得尤为突出。众所周知, 核武器中包含有化学物理性质不稳定的材料。例如, 炸药和放射性核材料, 这些材料在长期贮存过程中会老化、变质、蜕变, 特别是它们之间的不相容性, 会引起加速腐蚀, 严重时会导致核武器的失效。因此, 为了确保库存武器在一旦需要使用时能有足够高的可靠性, 实现核爆和达到规定的各种战术指标, 需加强对核材料的定期检测^[1]。在核废料贮存过程中, 如果包装前环境气氛中湿度过大, 放射性材料就会和环境中的 H_2 , O_2 和 H_2O 发生反应, 使包装容器氧化、氢化和腐蚀。随着贮存时间的增长, 将会降低包装容器的可靠性, 发生放射性物质的泄露, 对人员和环境造成危害。因此, 如何检测核材料的品质以及监测核废料贮存环境, 是值得人们研究的一个重要课题。目前, 在核材料、核废料贮存过程中常用的无损检测(NDA)和无损评价(NDE)方法大都是根据放射性核素产生的次级效应来进行监测, 不能完全反映贮存过程中核材料和包装容器所发生的变化; 而核磁共振(NMR)技术不但可直接监测包装容器中的 H_2 , $^{17}O_2$ (或 $^{15}O_2$) 和 H_2O 分子, 还可对核材料在贮存过程中发生的其它变化进行直接监测。

NMR 技术是 1945 年发展起来的一项新技术, 在短短几十年时间里的飞速发展显示了其极大的生

命力。特别是 20 世纪 70 年代以来, 随着计算机技术与 NMR 技术的发展日趋成熟, NMR 在提高灵敏度 and 分辨率、二维 NMR 谱和多量子跃迁 NMR 测定技术、固体高分辨率 NMR 技术等方面有了重大发展, 使 NMR 技术可应用于所有的磁性核, 并在物理、化学、生物、医学和地学等领域成为必不可少的工具。与 TGS、SGS、工业 CT 以及 X 射线等检测方法相比, NMR 具有测量精度高、能检测材料成分和使用方便等特点。美国阿贡实验室的 L. Nunez 等人, 利用 NMR 技术成功地完成了武器级铀、钚材料中的湿度测量, 测量精度达到百万分之五十。DOE Standart 机构利用 NMR 研究了钚材料长期贮存中氧化物的生成规律。A. J. Arko 等人研究了铀、钚、铝的磁传输与 NMR 特性。国内王金山等人利用磁场强度为 1 T 的 NMR 波谱仪研究了铀、钚核材料及其同位素的 NMR 频率、测量灵敏度和磁矩等关键参数^[2]。50 多年来, NMR 波谱技术已取得极大的进展和成功, 检测的核从 1H 到几乎所有的磁性核^[3]; 仪器频率已由 30 MHz 发展到 900 MHz, 现在还在向更高频率发展。另外, 仪器从连续波谱已发展到脉冲傅立叶变换谱仪, 并随着多种脉冲序列的采用而发展了各种二维谱和多量子跃迁测定技术。固体高分辨核磁技术的出现, 使得所测样品可成固体状态。NMR 可以不破坏被测样品的内部结构, 是一种完全无损的检测方法。同时, 它具有非常高的分辨本领和精确度, 而且可以

用于测量的核素也较多,所有这些都优于其它测量方法。因此,NMR技术不仅是研究物质的物理性能、分子结构和分子构形成像等的重要手段,而且也是高分子材料、生理生化和医疗卫生等方面科研和试验的重要工具。

本文在分析环境因素对铀、钚核材料贮存期间品质变化影响的基础上,探讨了NMR方法对核材料的探测技术,研究了NMR方法在核材料湿度测量中的应用。

2 环境影响因素

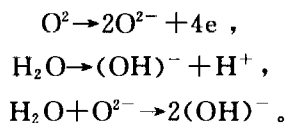
对核材料贮存质量的影响主要来自于环境因素和自身变化。环境中的 H_2 、 O_2 和 H_2O 会引起铀、钚等核材料的氧化、氢脆和潮解,从而影响核材料的贮存质量。

2.1 铀钚材料的氧化

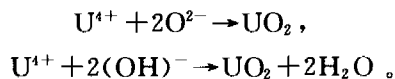
2.1.1 铀的氧化

在干燥空气中,铀材料会很快在表面生成氧化膜,阻止氧化的进一步发生。当空气中有水蒸气存在时,铀材料将进行氧化腐蚀。反应过程如下:

(1) O_2 和 H_2O 在铀金属表面吸附和解离



(2) O^{2-} 和 $(OH)^-$ 向内扩散,与铀发生化学反应生成 UO_2

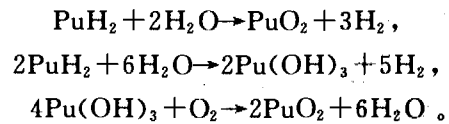
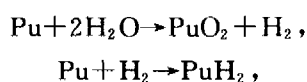


(3) 有 H_2O 存在时,铀氧化过程中都释放氢,最终氧化产物为 UO_2 。

铀氧化腐蚀后,氧化膜不断加厚以致开裂和脱落。

2.1.2 钚的氧化

和铀一样,钚在干燥空气中易被氧化,但钚材料对空气中的水分却更灵敏。空气中水蒸气的分压对钚氧化速率影响强烈,其特点是钚金属在潮湿空气中生成氧化层后开裂,接着粉化。其反应过程如下:



2.2 氢脆和氦脆

氢与铀、钚极易发生化学反应,形成氢脆,破坏铀、钚材料的物理结构,影响包装容器的安全性。

裂变堆、聚变堆内部核反应所产生的中子与结构材料或与核废料的包装容器发生 (n, α) 反应,从而在材料中产生氦,储存氦的金属容器中由于氦的高渗透性和 β^- 衰变造成容器中高浓度氦(3He)的积累。当氦达到一定浓度时会在材料的基体、位错、晶界和相界处形成纳米尺寸的析出相——氦泡。氦泡的形成会导致材料的外伸率、蠕变和断裂时间、疲劳寿命显著变小,形成氦脆^[4]。

总之,由于环境因素的影响,核材料在贮存过程中的品质会发生一定的变化,及时检测这些变化对改善核材料的贮存环境,维护核材料的性能具有重要的意义。

3 NMR 检测

3.1 NMR 基本原理^[5]

NMR技术是利用原子核在磁场中的能量变化获得有关原子核的信息,是一种具有极高分辨率的分析技术。众所周知,原子核是由质子和中子所组成,根据原子核的基本性质,凡是质子数 Z 和中子数 N 不全为偶数的原子核,其自旋量子数 I 均不为零,这些核均具有自旋角动量 P 和核磁矩 μ_0 。在外磁场 B_0 中,物质的核磁矩空间量子化,产生能级分裂。当这种能级间距 ΔE 与射频电磁脉冲的频率(ω 或 ν)相对应时,射辐射的垂直 B_0 分量就会引起核磁体系产生感应共振跃迁,发生NMR。NMR之所以用作物质结构分析手段,主要是由于各种实际物质形态中的核并不是孤立的裸核,而是存在于原子、分子以及它们的各种聚集体中,不同的核外环境对核具有各异的附加内场和不同的核外相互作用,从而使NMR谱有所区别,因此可以通过对NMR信号的分析获得物质的结构信息。另外,NMR谱线强度与化学环境相同的被测自旋核的数目成正比,而后者又正比于被测元素的含量,从而可以根据谱线强度对核素进行定量分析。NMR成像是以磁场值来标记被测体中共振核的空间位置。

3.2 NMR 实验装置^[6]

实现 NMR 可采取两种途径，一种是保持外磁场不变，而连续地改变入射电磁波频率；另一种是用一定频率的电磁波照射，而调节磁场的强弱。

NMR 谱仪是专门用于观测 NMR 的仪器，主要有磁铁、探头和谱仪 3 大部分组成。磁铁的功能和作用产生一个恒定的磁场，探头置于磁极之间，用于探测 NMR 信号。谱仪是将共振信号放大处理并显示和记录下来。随着 NMR 技术的发展，研制出各种类型的 NMR 仪，如连续波 NMR 谱仪和脉冲傅里叶变换谱仪等。

3.3 核材料中有关核素的 NMR 特性

根据 NMR 原理，产生 NMR 的前提是原子核中的中子、质子两种粒子的数目不全为偶数，这样的核素为磁性核。在核材料、核废料中的²³⁵U，²³⁷Np，²³⁹Pu，²⁴¹Am，³He，³H 和 H 以及其它重要核素都为磁性核。因此，只要有合适的磁场强度和共振频率，那么便可以测到这些核素，再进一步进行分析便可得到其在核材料中的含量和空间位置。表 1 给出了核材料、核废料或由于湿度与核材料发生化学变化而产生核素的 NMR 特性。根据原子的旋磁比(γ)，可得出不同共振频率下的磁场强度。通过计算，表 1 还给出了核材料中重要核素在 100，400 和 900 MHz 不同共振频率下的磁场强度。

表 1 核材料中相关核素的参数

核素	I	磁场强度/T			γ
		100 MHz	400 MHz	900 MHz	
¹ H	1/2	2.35	9.40	21.2	26.7
³ H	1/2	2.22	8.87	19.9	28.3
³ He	1/2	3.08	12.3	27.7	20.4
¹⁵ O	1/2	9.09	36.4	81.8	6.91
¹⁷ O	5/2	17.3	69.2	156	3.63
²³⁵ U	7/2	132	528	1 200	0.478
²³⁷ Np	5/2	5.56	22.2	50	11.3
²³⁹ Pu	1/2	32.8	131	295	1.92
²⁴¹ Pu	5/2	47.8	191	430	1.31
²⁴¹ Am	5/2	20.7	82.8	186	3.03
²⁴³ Am	5/2	20.9	83.6	188	3.01

这些核素中，¹H，³H 和 ³He 由于其天然丰度

高、旋磁比较大，容易测量。²³⁹Pu 虽然在自然界中的含量基本可以忽略，但在含钚的废物中，²³⁹Pu 的丰度却高达 90%，检测信号比钚的其它同位素高将近 3 个数量级^[7-10]。在各种级别钚的同位素组成中，²³⁹Pu 的含量都相对很高(见表 2^[11])，也易于测量。在检测过程中，磁共振谱的灵敏度与磁场强度成正比，磁场强度越高越有利于检测的灵敏度，而且高磁场强度还能增大化学位移，增加化学位移可以把相距较近的谱线区分开来，有利于测量。

表 2 各种级别钚同位素组成(质量%)

Pu 材料	武器级 Pu	燃料级 Pu	反应堆级 Pu
²³⁸ Pu	<0.05	0.1	1.0
²³⁹ Pu	93.1	86.1	62
²⁴⁰ Pu	6.0	12	22
²⁴¹ Pu	0.4	1.6	12
²⁴² Pu	<0.05	0.2	3.0

3.4 NMR 对检测样品的测量

3.4.1 SiO₂ 和 UO₂ 表面中的湿度测量^[12]

图 1 给出了用 NMR 技术检测 SiO₂ 样品中的湿度在空间分布的波谱图像。从图中可看出，干燥 SiO₂ 样品中湿度的测量精度可达百万分之五百，若

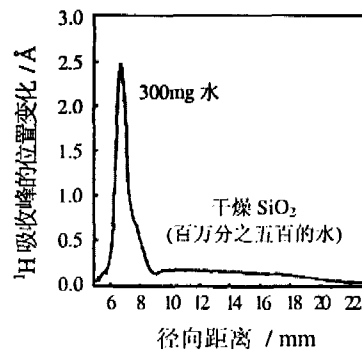


图 1 干燥 SiO₂ 中湿度测量

再经更进一步的改进，SiO₂ 样品中水分子的测量下限可达百万分之五十。图 2 中，小信号是 UO₂ 粒子吸收的水分子，对这一位置的信号进行积分可得出 UO₂ 粒子中水分子的含量。从图 2 中还可以看出虽然 UO₂ 粒子中水分子的含量较低，用 NMR 技术还是可以检测出来。因此，采用 NMR 技术可以很严格地确认核材料、核废料贮存环境中的湿度。

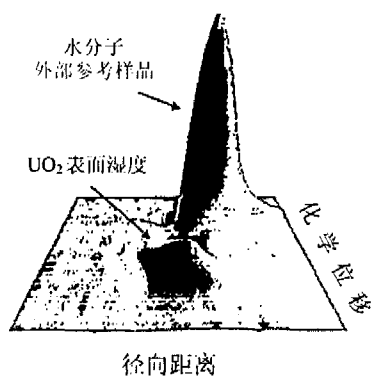


图 2 UO₂ 表面湿度测量

对放射性核素的含量、核素类型、物质结构进行直接测量和区分。

4 结束语

综上所述, NMR 技术作为一种先进的研究手段, 在放射性核素的品质变化、贮存环境、包装环境以及核废料贮存管理中将获得广泛地应用。在放射性核素贮存环境的湿度测量中, NMR 技术还可对水分子的迁移规律及扩散系数等问题进行比较详细的分析。随着各种新技术和方法的不断出现, NMR 将成为研究放射性核素贮存过程中品质变化的重要手段, 在核材料贮存环境的改善、核废料的安全管理中具有非常重要的意义。

3.4.2 放射性核素的测量

通过对包装容器或手套箱中放射性核素粉末、放射性沉降物的取样, 在 NMR 装置中对其测量, 经过对自由感应衰减(FID)信号的变换分析, 便可

参 考 文 献:

- [1] 胡思得. 核科学与工程, 2000, 20(3): 241.
- [2] 王金山. 核磁共振波谱仪与实验技术. 北京: 机械工业出版社, 1982, 5—6.
- [3] 张雪芹, 潘远江, 李 杨. 现代科学技术, 2001, 6: 29.
- [4] 张崇宏, 陈克勤, 王引书等. 原子核物理评论, 2001, 18(1): 50.
- [5] 方永浩. 建筑材料学报, 2003, 1(6): 55.
- [6] 金永君, 艾延宝. 物理与工程, 2002, 12(1): 47.
- [7] Faust J. Nucl Sci Abstr, 1967, 21(6): 10 010.
- [8] Glebov V A, Knyazev Y D, Nefedov V S, *et al.* Possibility of Analyzing Actinides by Means of Nuclear Resonance Methods. Isotopenpraxis, 1997, 81(3): 81.
- [9] Cinader G, Zamir D, Hadari Z. Phys Rev, 1973, B8(3): 4 063.
- [10] Eastman M P, Hecht H G, Lewis W B. J Chem Phys, 1971, 54: 4 141.
- [11] DOE Standard. Criteria for Preparing and Packaging Plutonium Metals and Oxides for Long-Term Storage, DOE-STD-3013-96, September 1996.
- [12] Anunex L, Gerald R E, Growney E, *et al.* Nondestructive NMR Technique for Moisture Determination in Radionactive Materials. Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439.

Study on Nuclear Material and Moisture Detection Technology with NMR Method

FU Guang-zhi, HE Bin, MA Wen-yan, WANG Dong

(The Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Nuclear magnetic resonance(NMR) technology play an import role in improving nuclear material stockpile circumstances and long-term security management of nuclear waste materials. Based on analyzing the circumstance factor that influence the qualitative change of the nuclear material of uranium and plutonium during their stockpile, nuclear materials detection technology with NMR method was discussed, and at the same time, moisture measurement and the water molecule moving rule in nuclear materials during their stockpile were also studied with the same method in this paper.

Key words: nuclear magnetic resonance; nuclear material; circumstance factor; nondestructive assay