

УДК 621.039.7:543.423

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОСФАТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ И ПРИМЕСЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© М. И. Хамдеев, О. Н. Васильева, В. М. Чистяков, Е. А. Ерин¹*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Представлены результаты использования методики атомно-эмиссионного спектрального анализа для определения химического состава получаемых в процессе пирохимической регенерации облученного ядерного топлива фосфатных концентратов продуктов деления и примесей. Выбран метод прямого анализа порошков с их испарением и возбуждением эмиссии в электрической дуге. Для устранения влияния на результаты анализа физико-химических свойств и состава проб предложено вскрытие пробы в кратере электрода восстановлением фосфатов угольным порошком. С целью улучшения воспроизводимости и правильности результатов предложено использование спектроскопического носителя $BaCl_2$. Выбраны оптимальные масса пробы, параметры электрода, сила тока, время экспозиции. Оценена относительная погрешность определений — 6,5 – 25,0 %.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; облученное ядерное топливо; пирохимическая регенерация; фосфатные концентраты продуктов деления; спектроскопический буфер и носитель.

Одно из направлений энергетической стратегии России на период до 2030 г. предусматривает реализацию замкнутого ядерного топливного цикла, в котором отработанное ядерное топливо (ОЯТ), выгруженное из реактора, перерабатывается для повторного использования.

На сегодняшний день существует несколько радиохимических технологий переработки ОЯТ:

1) гидрометаллургические технологии включают перевод извлеченного из твэлов отработанного топлива в азотнокислые водные растворы, последующее извлечение делящихся материалов и их очистку от продуктов деления с помощью водно-химических процессов;

2) неводные технологии, в которых ОЯТ перерабатывают либо в расплавах солей, металлов, либо в газовой фазе; для очистки делящихся материалов используют пирометаллургические, пироэлектрохимические и газотермические процессы;

3) гибридные технологии сочетают в себе водно-химическую и неводную технологии.

ОАО «ГНЦ НИИАР» активно занимается разработкой неводных процессов переработки ОЯТ, в частности пироэлектрохимическими методами. В качестве среды для переработки используют расплавы хлоридов щелочных металлов (ЩМ), например, $NaCl - KCl$, $3LiCl - 2KCl$ и др.

Отработанный солевой плав хлоридов ЩМ после пироэлектрохимической переработки ОЯТ является

одним из видов высокоактивных отходов, требующих дальнейшей утилизации с целью перевода в устойчивые малорастворимые формы для дальнейшего хранения или захоронения. С целью иммобилизации указанных отходов применяют остекловывание, отверждение в виде содалита, а также натрий-циркониевые фосфаты [1].

Так, для перевода ЩМ, продуктов деления и примесных элементов в малорастворимые фосфаты к солевому расплаву добавляют фосфаты четырехвалентных элементов (Ti, Zr) [1]. В результате ионы поливалентных металлов образуют твердые фосфаты, пригодные для длительного контролируемого хранения.

Состав соединений и твердых растворов, образующихся при осадительном концентрировании радиоактивных элементов, представлен в табл. 1 [1].

Изучение физико-химических свойств и состава подобных материалов является актуальной задачей.

Из табл. 1 видно, что фосфатные концентраты, получаемые в процессе очистки расплавов солей от продуктов деления и технологических примесей, характеризуются сложным химическим составом. При этом указанные соединения отличаются термической и химической стойкостью. В связи с этим применение химических методов анализа в данной ситуации ограничено и затруднительно, так как практически невозможно получить пригодные для анализа растворы. По этой причине для определения химического состава фосфатных концентратов продуктов деления и примесей выбрали прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков.

¹ ОАО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград-10, Россия; e-mail: hamdeev@niiar.ru

Таблица 1. Фосфатные соединения продуктов деления и примесей

$Me^I Me_2^{IV} (PO_4)_3$	$Me^I = Li, Na, K, Rb, Cs; Me^{IV} = Ti, Zr, Th, U, Pu$
$Me_{0,5}^{II} Me_2^{IV} (PO_4)_3$	$Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba; Me^{IV} = Ti, Zr, Th, U, Pu$
$Me_3 Me_2^{III} (PO_4)_3$	$Me^I = Na, K; Me^{III} = Ru, Rh, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Pu, Am, Cm$
$Me_x^I Me_y^{III} Me_z^{IV} (PO_4)_3$	$Me = \text{металл соответствующей валентности}$

Указанный метод анализа позволяет одновременно определять широкий круг элементов без предварительной пробоподготовки [2, 3], сочетает в себе высокую чувствительность, достаточную точность и экспрессность, что очень важно при работе с радиоактивными пробами. При этом можно изготовить образцы сравнения (ОС) практически любого химического состава путем смешивания оксидов и солей различных элементов с последующей обработкой ортофосфорной кислотой. Однако нужно учитывать, что не всегда возможно получить ОС, адекватные составу пробы, например, по соотношению орто-, мета- и пиродифосфатов.

Целью работы являлась разработка методики атомно-эмиссионного спектрального анализа получаемых в процессе регенерации ОЯТ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей.

В процессе работы необходимо было решить следующие задачи:

- 1) найти способы устранения влияния химического состава фосфатных концентратов продуктов деления и образцов сравнения на результаты определения;
- 2) оптимизировать условия возбуждения-испарения определяемых элементов;
- 3) выбрать свободные от наложения аналитические линии определяемых элементов.

Экспериментальная установка включала специальный бокс со штативом, спектрометры СТЭ-1 и PGS-2, генератор «Везувий-3» [4] и систему управления установкой. Применяли угольные графитизированные электроды квалификации осч 7 – 3 диаметром 6 мм. Спектры возбуждали в дуге переменного тока и регистрировали на многоканальном анализаторе эмиссионных спектров (МАЭС) производства «ВМК-Оптоэлектроника» [5].

При синтезе фосфатных ОС использовали оксиды и хлориды металлов квалификаций хч и осч и ортофосфорную кислоту квалификации хч.

Смесь оксидов Ce, Nd, La, Gd, Sm, Eu, Pr, Y, Cr, Mn, Ni, Mo, Pb, Zn, Ca, Mg, Ti, Sr, Fe, Cu и хлоридов Ru, Cs, Na, K, Al, помещенную во фторопластовый стакан, обрабатывали при нагревании (до 300 °С) избыточным количеством концентрированной ортофосфорной кислоты для перевода элементов в фосфаты. При этом образовывались ортофосфаты с общей

Таблица 2. Содержание примесных элементов (%) в фосфатных образцах сравнения

Элемент	Номер образца				
	I	II	III	IV	V
La	0,185	0,060	0,019	0,006	0,002
Ce	0,336	0,112	0,004	0,0120	0,004
Pd	0,853	0,300	0,090	0,030	0,010
Nd	0,706	0,230	0,070	0,023	0,007
Gd	0,009	0,003	0,0009	0,0003	0,0001
Sm	0,188	0,062	0,020	0,006	0,002
Eu	0,013	0,005	0,002	0,0005	0,0002
Pr	0,850	0,283	0,094	0,030	0,010
Y	0,036	0,012	0,004	0,0012	0,0004
Al	0,014	0,005	0,0015	0,0005	0,00015
Cr	0,142	0,050	0,016	0,005	0,0016
Mn	0,016	0,006	0,002	0,0006	0,0002
Fe	0,314	0,100	0,030	0,010	0,003
Ni	0,114	0,038	0,013	0,0038	0,0013
Ti	0,013	0,005	0,001	0,0005	0,0002
Mo	0,045	0,013	0,0045	0,001	0,00045
Cu	0,030	0,010	0,003	0,001	0,0003
Zn	0,430	0,015	0,004	0,0015	0,0005
Mg	0,200	0,069	0,023	0,0077	0,0025
Pb	0,027	0,009	0,003	0,001	0,0003
Ca	0,565	0,188	0,0627	0,0209	0,0069
Sr	0,192	0,064	0,021	0,007	0,0023
Zr	0,258	0,085	0,028	0,0095	0,003
Ru	0,034	0,011	0,003	0,001	0,0004
Cs	0,200	0,068	0,023	0,0076	0,0025
Na	0,200	0,068	0,023	0,0076	0,0025
K	0,200	0,068	0,023	0,0076	0,0025

формулой $Me_3(PO_4)_x \cdot nH_2O$, пиродифосфаты — $Me_3(P_2O_7)_x \cdot nH_2O$, гидродифосфаты — $Me_2(HPO_4)_x \times nH_2O$, где x — степень окисления элемента, n может принимать значения 2, 4, 6. «Головной» ОС готовили, размалывая полученный образец в платиновой ступке в течение 16 ч. Для получения серии ОС «головной» ОС последовательно разбавляли угольным порошком. Химический состав образцов сравнения представлен в табл. 2.

Различные условия синтеза фосфатных проб и образцов сравнения обуславливают разную химическую форму определяемых элементов, что в свою очередь может повлиять на кинетику испарения в кратере электрода и процессы возбуждения в плазме. Для устранения такого рода влияния практикуется предварительное добавление к пробе различных реагентов — спектроскопического буфера и носителя [6]. При этом испарению в дуговом разряде всегда предшествуют сложные химические процессы термического разложения и восстановления соединений пробы в электроде.

В качестве спектроскопического буфера использовали угольный порошок, который при добавлении в пробу фосфата и ОС играет роль химического реагента, вступающего в канале электрода в реакции с со-

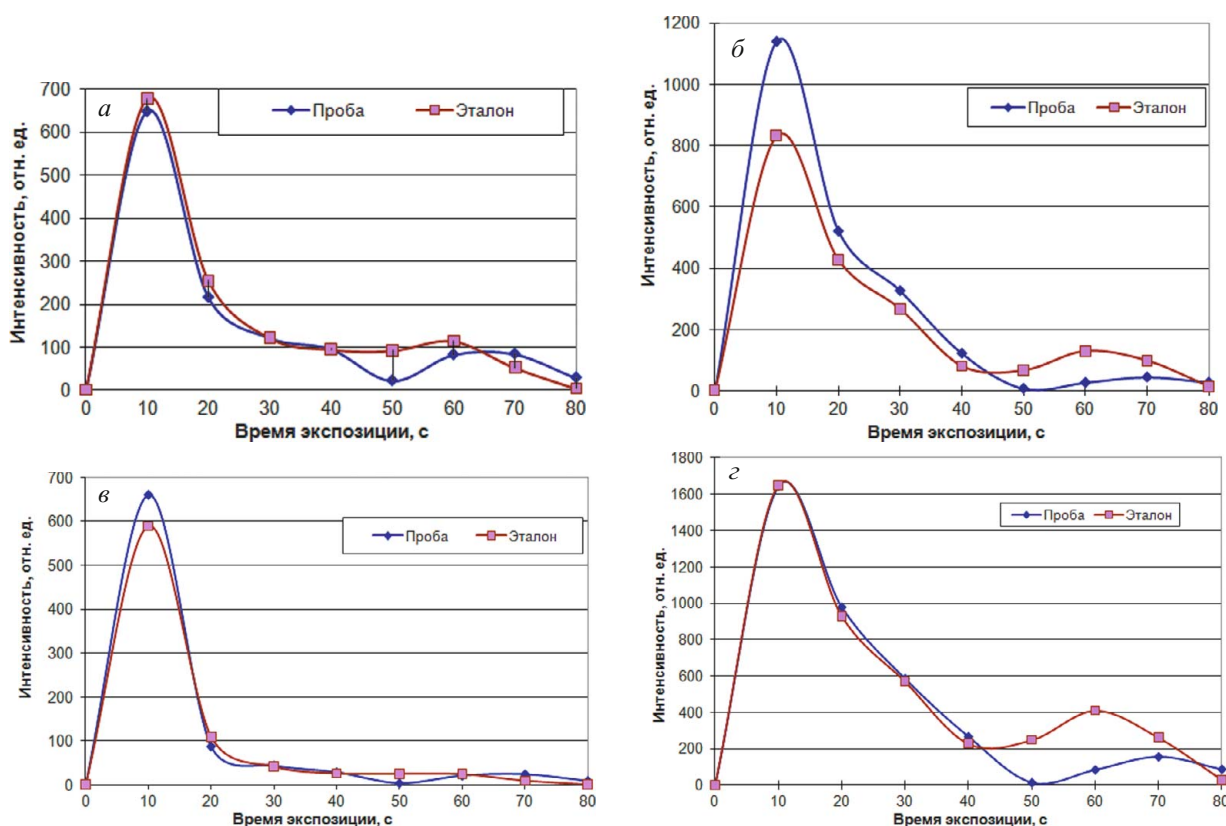
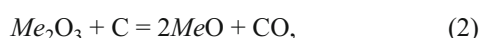
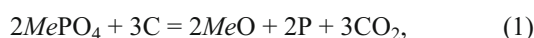


Рис. 1. Кинетические зависимости относительной интенсивности линии от времени экспозиции для Nd II 428,452 нм (а), Ce II 320,171 нм (б), La II 333,749 нм (в) и Cr I 301,492 нм (з)

единениями определяемых элементов. В общем виде указанные реакции можно представить следующим образом:



Основными реакциями, сопровождающими испарение элементов из кратера электрода, являются восстановление фосфатов (1), термическая диссоциация оксидов и карбидов (2) – (5).

Реакции образования карбидов и оксидов протекают через промежуточные стадии восстановления высших оксидов до оксидов низшей валентности, затем до металлов с последующим образованием карбидов. Возможность протекания этих процессов подтверждается как литературными данными, так и расчетами с помощью термодинамической базы данных «ИВТАНТЕРМО» [7, 8].

Влияние химического состава ОС и пробы исследовали с помощью кривых «испарения-возбуждения». На рис. 1 приведены кинетические зависимости отно-

сительной интенсивности линии от времени экспозиции для Nd, Ce, La и Cr.

Учитывая, что спектроскопический буфер стабилизирует условия возбуждения в плазме разряда на протяжении всей экспозиции, эти кривые преимущественно отражают кинетику испарения. Совпадение приведенных кривых «испарения-возбуждения» для пробы и ОС свидетельствует о том, что восстановление фосфатов угольным порошком в электроде приводит к нивелированию влияния химического состава образцов разного происхождения.

Из приведенных графиков также можно сделать вывод, что поступление основной массы элемента происходит в течение первых 25 – 35 с. На основании этих данных выбрали время экспозиции для всех определяемых элементов — 30 с. Его дальнейшее увеличение нецелесообразно за счет уменьшения отношения «сигнал-фон».

Таким образом, введение угольного порошка позволило устранить предысторию синтеза проб и ОС, перевести их в химические формы, позволяющие проводить анализ различных образцов фосфатов по единым образцам сравнения.

Для уменьшения влияния состава пробы на условия возбуждения спектров и их стабилизации в качестве спектроскопического носителя использовали $BaCl_2$ (10 %) [6], который вводили в ОС и пробу на протяжении всей экспозиции. На рис. 2 представлен

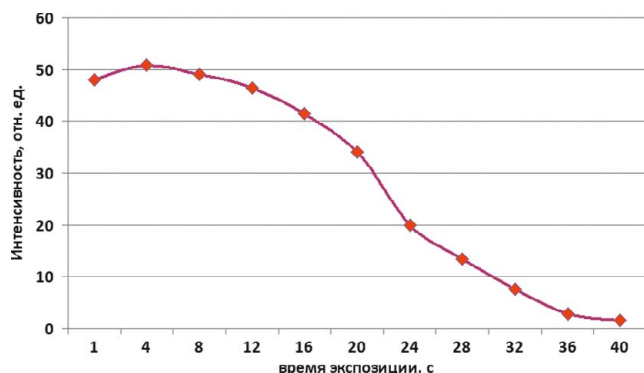


Рис. 2. Кинетическая зависимость относительной интенсивности линии Ba II 233,527 нм от времени экспозиции

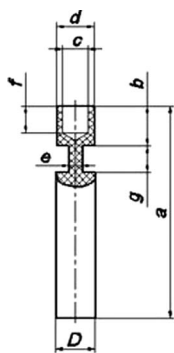


Рис. 3. Форма и размеры угольного электрода

график зависимости относительной интенсивности линии от времени экспозиции для Ba. Из графика следует, что барий поступает в плазму разряда на протяжении всей экспозиции более или менее равномерно, стабилизируя условия возбуждения спектров.

С целью оптимизации условий испарения и возбуждения спектра пробы также варьировали размеры и форму электродов: диаметр (4 – 6 мм), высоту кратера электрода (3 – 6 мм) и толщину стенок (0,5 – 1 мм). Установлено, что для достаточно полного испарения труднолетучих компонентов пробы необходимы минимальные размеры электрода, при этом сила переменного тока должна быть практически максимальной (18 – 20 А), масса навески — 20 мг.

Форма угольного электрода с выбранными параметрами (a — 60 мм, b — 3 мм, c — 3,5 мм, d — 4 мм, f — 2,5 мм, D — 6 мм, e , g — 2,5 мм) представлена на рис. 3.

С целью выбора свободных от наложений аналитических линий изучили индивидуальные и совместные спектры определяемых элементов [9]. Выбранные аналитические линии представлены в табл. 3.

Таким образом, на основании проведенных исследований предложено определять продукты деления и примеси в фосфатных концентратах после регенерации ОЯТ прямым атомно-эмиссионным спектральным

Таблица 3. Аналитические линии определяемых элементов

Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Ce II	322,117; 320,171	Ti II	308,803
Nd II	428,452; 311,517	Mo I	3153,816; 317,034
La II	324,513; 333,749	Cu I	324,753
Pd I	324,270; 340,458	Zn I	328,232; 334,501
Gd II	280,972; 301,013	Mg I	277,983
Sm II	336,586; 428,079	Pb I	283,305
Eu II	290,668	Ca II	315,886
Pr II	316,824; 317,231	Sr II	346,445
Y II	324,227; 332,787	Zr II	327,305; 327,929
Al I	308,215	Ru I	343,673; 342,832
Cr I	301,492; 302,434	Cs I	852,113
Mn I	279,826	Na I	330,297
Fe I	296,689	K I	766,490; 769,896
Ni I	305,081		

методом. Выбраны оптимальные условия проведения анализа: форма угольного электрода типа «рюмка» с установленными размерами; сила переменного тока 18 А; масса навески пробы и образцов сравнения 20 мг; время экспозиции 30 с; введение в пробу угольного порошка и 10 % BaCl₂.

Проведена оценка случайной и систематической составляющих погрешности определения примесных элементов. Диапазон погрешностей результатов составил 6,5 – 25,0 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копырин А. А., Карелин А. И., Карелин В. А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива: учебное пособие для вузов. — М.: Атомэнергиздат, 2006. — 576 с.
2. Карякин А. В., Аникина Л. И., Павленко Л. И., Лактионов Н. В. Спектральный анализ редкоземельных окислов. — М.: Наука, 1974. — 154 с.
3. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
4. Боровиков В. М., Петрович Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О. Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62 – 66.
5. Лабузов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
6. Зильберштейн Х. И. Спектральный анализ чистых веществ. — Л.: Химия, 1971. — 415 с.
7. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. — М.: Металлургия, 1969. — 576 с.
8. Фришберг А. А., Недлер В. В., Нестерова А. А. О термодинамическом обосновании путей управления процессами, предшествующими поступлению паров в плазму разряда при спектральном анализе / Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34 В. № 10. С. 1877 – 1885.
9. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. — М.: Наука, 1969. — 782 с.