

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-58-62>

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И БЕРИЛЛИЯ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© **Маргарита Адамовна Домбровская***, **Дмитрий Георгиевич Лисиенко**, **Лиана Ильнуровна Бекмансурова**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19; *e-mail: margodomb@yandex.ru, lis-dg@yandex.ru

Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 13 ноября 2021 г. Принята к публикации 24 ноября 2021 г.

Предложена и опробована атомно-эмиссионная методика анализа топливной соли, содержащей уран, и теплоносителя на основе фторидов лития и бериллия. При разработке методики учтены условия используемых на предприятиях «Росатома» методик анализа оксида бериллия и карбоната лития. Отмечена сложность структуры дугового спектра матрицы. Методом рентгенофазового анализа остатков проб в электродах установлено, что источником молекулярных полос в спектрах является фторбериллат лития. Подобраны аналитические линии Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si и Zn, свободные от наложения молекулярных полос и линий урана. Методом планирования экстремальных экспериментов найдены оптимальные условия дугового возбуждения спектров проб — вид и сила тока разряда (переменный ток 12 А), время экспозиции (20 с), форма электрода («рюмка») и масса навески материала (30 мг). Приведены и реализованы рекомендации по приготовлению образцов сравнения для построения градуировочных зависимостей с использованием в качестве матричного материала чистого фторбериллата лития при введении контролируемых элементов в виде стандартных образцов состава графита (графитового коллектора микропримесей) утвержденных типов. Градуировочные графики в логарифмических координатах линейны с угловыми коэффициентами, близкими к 1. При анализе реальных проб оценены метрологические характеристики методики: повторяемость, промежуточная прецизионность результатов и пределы обнаружения элементов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым возбуждением спектра; расплав фторидов лития и бериллия; уран; фторбериллат лития (флайб); метрологические характеристики методики.

DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR THE ANALYSIS OF A FUEL COMPOSITION BASED ON LITHIUM AND BERYLLIUM FLUORIDES BY ATOMIC EMISSION ARC SPECTROMETRY

© **Margarita A. Dombrovskya***, **Dmitry G. Lisienko**, **Liana I. Bekmansurova**

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 19, ul. Mira, Yekaterinburg, 620002, Russia; *e-mail: margodomb@yandex.ru, lis-dg@yandex.ru

Received October 9, 2021. Revised November 13, 2021. Accepted November 24, 2021.

An atomic emission technique for the analysis of a fuel salt containing uranium and a coolant based on lithium and beryllium fluorides has been developed and tested. When developing the technique, the conditions accepted at Rosatom enterprises for the analysis of beryllium oxide and lithium carbonate were taken into account. The complexity of the structure of the arc spectrum of the matrix is noted. X-ray phase analysis of the sample residues in the electrodes revealed that the source of molecular bands in the spectra is lithium fluoroberillate. The analytical lines of Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si and Zn, free from overlap with the lines of the molecular spectrum and uranium were selected. A method of extreme experiment design is used to select optimal conditions for the arc excitation of the sample: the type and strength of the discharge current (alternating current 12 A), exposure time (20 sec), the shape of the electrode ("glass") and the mass of the material (30 mg). Recommendations are given and implemented for the preparing samples for calibration using pure lithium fluoroberillate as a matrix material when introducing controlled elements in the form of certified reference materials of graphite (graphite collector of trace impurities). Calibration graphs in logarithmic coordinates are linear with angular coefficients close to unity.

The metrological characteristics of the technique are evaluated in analysis of real samples: the repeatability, intermediate precision of the results and the limits of the element detection.

Keywords: atomic emission arc spectrometry; lithium and beryllium fluoride melt; uranium; lithium fluoroberillate (flibe); metrological characteristics of the technique.

Введение

В настоящее время актуальной является разработка технологии повторного использования отходов ядерной энергетики. Внедрение замкнутого топливного цикла для жидкосольевых реакторов даст возможность значительно сократить объемы отработанного ядерного топлива [1 – 3]. На данный момент перспективным вариантом реализации этого направления является растворение урана, плутония и продуктов их деления в расплаве фторидов лития и бериллия (FLiBe). FLiBe имеет двойное назначение: чистый расплав является теплоносителем, растворенные в расплаве тетрафториды урана/плутония являются топливом реактора [4]. Обеспечение необходимых технологических и эксплуатационных характеристик смеси требует контроля содержания примесных элементов в обеих модификациях FLiBe (флайба).

Материалы и методы исследования

Состав расплава по основным компонентам представляет эвтектическую смесь LiF – BeF₂ с молярной долей солей 73 и 27 % соответственно. Контролируемыми примесями являются Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si и Zn, их максимально допустимые концентрации составляют от 5 (для B) до 150 ppm (для Al). Анализ материала наиболее часто выполняют методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, лабораторную пробу предварительно растворяют [5]. При этом возможны потери аналитов в виде труднорастворимых (Pb, Ca) или летучих соединений (B, Si), а также внесение трудно контролируемых загрязнений из растворителей и посуды. Кроме того, растворение флайба, особенно с ураном, характеризуется большой длительностью. Поэтому представляло интерес рассмотреть возможность непосредственного анализа материалов без каких-либо дополнительных химических операций и выбрать условия его проведения.

Такой анализ можно выполнить методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектра (ДАЭС), позволяющим определять большое число примесных элементов без предварительной длительной подготовки материала [6, с. 164 – 165]. Данная работа посвящена разработке методики анализа топливной соли, содержащей фторид урана (UF₄ с массовой долей около 5 %), и теплоносителя на основе расплава LiF – BeF₂ методом ДАЭС.

На предприятиях «Росатома» используют аттестованные спектральные методики анализа бериллия после перевода в оксид и различных соединений лития после перевода в карбонат, которые и были использованы для разработки и опробования метода анализа FLiBe. Обе базовые методики основаны на фракционном поступлении аналитов в дугу при испарении пробы из кратера графитового электрода. Для возбуждения и регистрации спектров, а также обработки результатов измерений использовали комплекс спектрального оборудования, включающий спектрометр средней дисперсии PGS-2 (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH, Германия) с многоканальным твердотельным детектором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск) [7] и среднечастотным дуговым генератором «Везувий» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск).

При регистрации спектров флайба и флайба с тетрафторидом урана отмечено наличие интенсивных молекулярных полос в области от 282 до 330 нм и большого числа слабых линий урана. Для выяснения природы молекулярных полос провели рентгенофазовый анализ остатка пробы в графитовом электроде с использованием дифрактомера URD 6 (Bruker AXS GmbH, Германия) (CuK α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Установлено, что в электроде на воздухе флайб разлагается с образованием оксида бериллия и фторида лития. Из сравнения спектров исходного и образующихся соединений (рис. 1) следует, что источником наблюдаемых полос является фторбериллат лития.

При разработке методики необходимо выбрать линии аналитов, не попадающие в область молекулярных полос и свободные от наложений линий других аналитов и урана. Аналитические линии должны обладать высокой концентрационной чувствительностью, их интенсивность должна быть достаточной для надежной регистрации детектором. На основании этих требований для анализа рекомендованы аналитические линии элементов, приведенные в табл. 1. Специальные эксперименты показали, что влияние урана в исследованном диапазоне содержаний (до 5 %) на сигналы аналитов незначимо.

Для изучения влияния формы электрода на условия испарения пробы сравнивали три вида электродов (рис. 2): «рюмка», широкий кратер и узкий кратер.

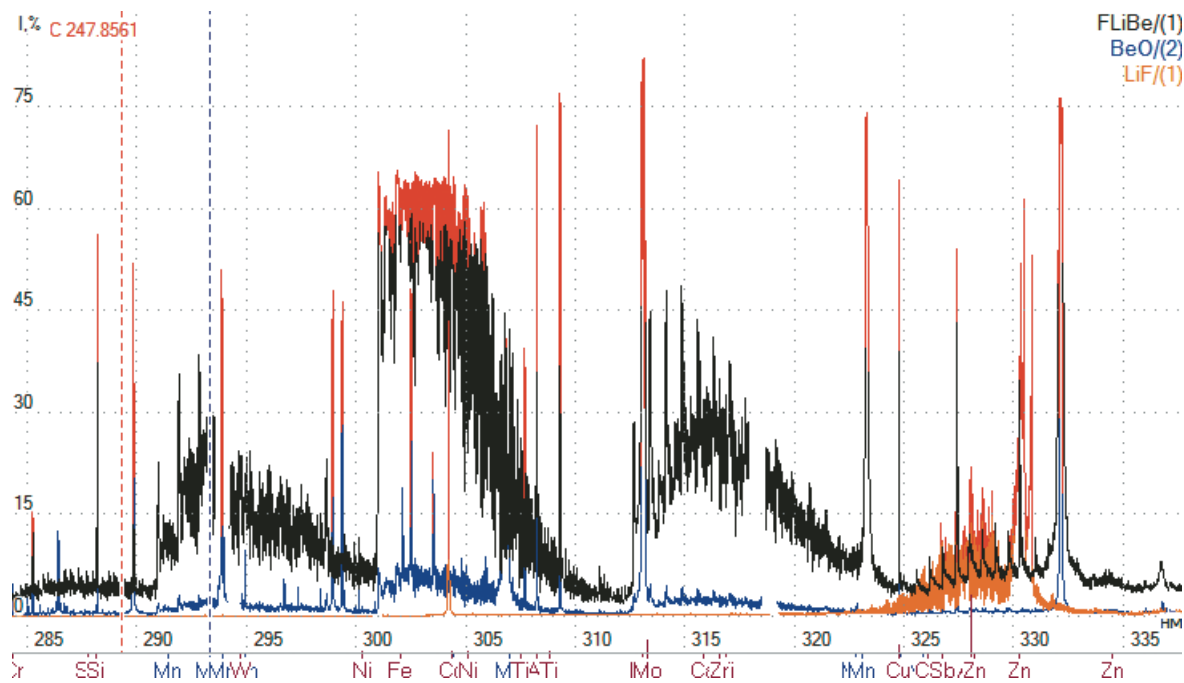


Рис. 1. Эмиссионные спектры FLiBe, BeO и LiF

Fig. 1. Emission spectra of FLiBe, BeO, and LiF

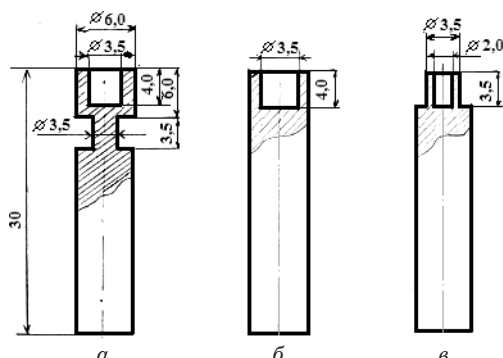


Рис. 2. Форма и размеры электродов: *a* — «рюмка»; *b* — широкий кратер; *c* — узкий кратер

Fig. 2. The shape and dimensions of the electrodes: *a* — “shot glass”; *b* — wide crater; *c* — narrow crater

Динамику испарения пробы и изменение температуры электрода оценивали по кривым выгорания (рис. 3) при регистрации в режиме

Таблица 1. Аналитические линии элементов

Table 1. Analytical lines of the elements

Аналит	λ , нм	Аналит	λ , нм
Al I	236,7	Cu I	327,4
B I	249,8	Ti II	334,9
Fe II	259,9	Cr II	283,6
Si I	251,4	Cd I	228,8
Mn II	257,6	Ca II	315,9
Mg II	280,3	Zn I	330,3

временной развертки спектра, который обеспечивает ПО «Атом» [8]. Для электродов с широким кратером время испарения пробы оказывается больше, а суммарная интенсивность линий меньше из-за более медленного разогрева рабочей части электрода. Для «рюмки» отвод тепла в тело электрода затруднен из-за тонкой «шейки», что обеспечивает постепенный прогрев рабочей части электрода до высокой температуры, способствующей полному испарению аналитов. Электроды с узким кратером разогреваются очень быстро, и пробу выбивает разрядом.

Из кривых выгорания для Al, Fe и Si видно, что электрод в форме «рюмки» нагревается до максимальной температуры за 10–15 с. Для остальных определяемых элементов (Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ti и Zn) характер поступления в плазму разряда аналогичен, что позволяет для всех аналитов уменьшить время экспозиции до 20 с. Исключение составляет бор, который выгорает очень быстро с максимумом сигнала около 7 с, поэтому для него при регистрации спектров МАЭС время накопления можно уменьшить до 12 с [8].

Оптимальные условия анализа находили методом на основе полного факторного эксперимента 2^3 . В качестве факторов выбраны род тока (переменный или постоянный), сила тока (12 и 18 А) и масса навески пробы в кратере «рюмки» (10 и 30 мг). Параметры оптимизации — интенсивность линий аналитов, которая должна быть максимальной, и интенсивность молекулярных полос, которую следует минимизировать. Интен-

сивность молекулярных полос контролировали в зоне максимальной интенсивности (300,9 нм), в которой отсутствовали линии определяемых элементов. Для каждого опыта выполнили по три параллельных измерения в случайном порядке. По значениям коэффициентов регрессии выбраны следующие условия возбуждения: переменный ток силой 12 А для навески пробы массой 30 мг в кратере электрода «рюмка».

Необходимо обсудить вопрос о градуировке спектрального комплекса, так как специфическая и сложная структура спектрального фона для анализируемых проб не позволяет использовать в качестве матрицы образцов сравнения искусственную смесь фторидов бериллия и лития. Как показали исследования, выходом из этой ситуации может быть приготовление образцов сравнения методом добавок на основе реальных образцов флайба. Для этого в качестве добавок использовали стандартные образцы (СО) на основе порошкового графита при смешении матрицы с СО в соотношении 9:1. При анализе в пробы флайба вводили соответствующее количество графита ОСЧ 8-4. Большой выбор стандартных образцов состава графита или графитового коллектора микропримесей утвержденных типов (ГСО 4519/4523–89, 8487–2003, 10777–2016), выпущенных нашей лабораторией, позволяет полностью охватить перечень контролируемых элементов [9, 10]. Остающаяся высокой концентрация фторбериллата лития не требует дополнительного введения в состав анализируемых материалов химически активных (ХАБ) или спектроскопических буферов (СБ). Функции СБ успешно выполняет литий, а сам флайб является активным фторирующим агентом. В выбранных условиях для всех аналитов получены линейные градуировочные графики в логарифмических координатах с угловыми коэффициентами, близкими к 1.

По критерию Кайзера рассчитаны относительные пределы обнаружения ($C_{\text{ПО}}$, %) как концентрации, отвечающие верхней границе сигнала холостого опыта, равной 3σ [11, с. 309 – 310] (табл. 2). Оценены метрологические характери-

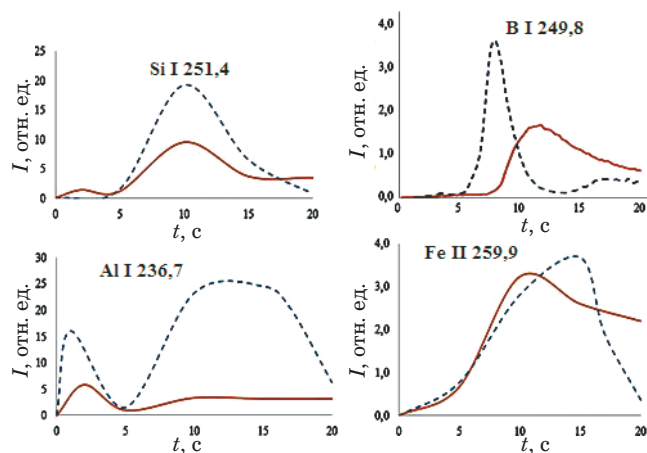


Рис. 3. Кривые выгорания элементов из электродов «рюмка» (пунктир) и широкий кратер (сплошная линия)

Fig. 3. Change in the intensity of the analytical lines of elements from the electrodes “shot glass” (dotted line) and wide crater (solid line)

стики методики при анализе реальных проб FLiBe и FLiBe + UF₄ в рекомендованных условиях (см. табл. 2). Для установления повторяемости выполнено 5 параллельных определений для каждой из 15 проб FLiBe и 15 проб FLiBe + UF₄. Число параллельных определений, регламентированное в методике, равно 3. Промежуточную прецизионность оценивали, изменяя время выполнения анализа: разное время суток и разные дни. Алгоритм обработки результатов измерений соответствовал рекомендациям [12, с. 11 – 14]. При реализованном объеме эксперимента систематическая лабораторная составляющая погрешности не выявлена.

Закключение

Таким образом, разработана методика определения примесного состава топливной соли, содержащей уран, и теплоносителя на основе фторидов лития и бериллия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра твердых проб в дуге постоянного тока.

Из сравнения значений относительных показателей прецизионности разработанной и стан-

Таблица 2. Метрологические характеристики разработанной методики

Table 2. Metrological characteristics of the developed technique

Материал	Показатель прецизионности	Относительное стандартное отклонение для определения элементов, %						
		Al, Ca	B	Cu	Cr, Fe, Mn, Ti	Mg	Si	Cd, Zn
FLiBe	$\sigma_r = \sigma_{R_{\text{дл}}}$	18	12	16	13	16	11	23
FLiBe + UF ₄	$\sigma_r = \sigma_{R_{\text{дл}}}$	19	13	9	16	16	14	18
$C_{\text{ПО}}$, %		$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Li ₂ CO ₃	σ_r	24	—	30	24	30	30	—
BeO	σ_r				15			

дартизованных методик (см. табл. 2), а также результатов, приведенных в работе [6, с. 165], следует их хорошее согласование, что позволяет рекомендовать предложенную методику анализа в качестве рабочей для определения примесей Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si и Zn в FLiBe, в том числе содержащем уран.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Новиков В. М., Игнатъев В. В., Федулов В. И., Чередников В. Н.** Жидкосольевые ДЭУ: перспективы и проблемы. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 191 с.
2. **Пonomarev Л. И., Seregin М. В., Parshin А. П. и др.** Выбор топливной соли для жидкосольевого реактора / Атомная энергия. 2013. Т. 115. № 1. С. 6 – 11.
3. **Игнатъев В. В., Фейнберг О. С., Загнитко А. В. и др.** Жидкосольевые реакторы: новые возможности, проблемы и решения / Атомная энергия. 2012. Т. 112. № 3. С. 135 – 143.
4. **Serrano-López R., Fradera J., Cuesta-López S.** Molten salts database for energy applications / Chem. Eng. Process. 2013. Vol. 73. P. 87 – 102. DOI: 10.1016/j.cep.2013.07.008
5. **Carotti F., Goh B., Shafer M., Scarlat R. O.** Datasets for elemental composition of 2LiF – BeF₂ (FLiBe) salt purified by hydro-fluorination, analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using two digestion methods / Data in Brief. 2018. Vol. 21. P. 1612 – 1617. DOI: 10.1016/j.dib.2018.09.053
6. **Хамдеев М. И., Ерин Е. А., Колобова А. А. и др.** Определение химической чистоты образца топливной соли на основе фторидов лития и бериллия / Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2020 г.) [in Russian]. http://www.niiar.ru/sites/default/files/ngo-2020_1.pdf (дата обращения 08.11.2021).
7. **Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др.** Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
8. **Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В.** Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
9. **Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А.** Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 285 – 294.
10. **Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Кубрина Е. Д.** Синтез и испытания стандартного образца состава графитового коллектора микропримесей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 45 – 51.
11. **Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна.** — СПб.: Химия, 1994. — 336 с.
12. **PMГ 61–2010.** Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, презизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012. — 62 с.

REFERENCES

1. **Novikov V. M., Ignat'yev V. V., Fedulov V. I., Cherednikov V. N.** Molten-salt nuclear power plants: prospects and problems. — Moscow: Énergoatomizdat, 1990. — 191 p. [in Russian].
2. **Ponomarev L. I., Seregin M. B., Parshin A. P., et al.** Fuel Salt for the Molten-Salt Reactor / Atomic energy. 2013. Vol. 115. N 1. P. 5 – 10. DOI: 10.1007/s10512-013-9739-2
3. **Ignat'iev V. V., Feynberg O. S., Zagnit'ko A. V., et al.** Molten-salt reactors: new possibilities, problems and solutions / Atomic energy. 2012. Vol. 112. N 3. P. 157 – 165. DOI: 10.1007/s10512-012-9537-2
4. **Serrano-López R., Fradera J., Cuesta-López S.** Molten salts database for energy applications / Chem. Eng. Process. 2013. Vol. 73. P. 87 – 102. DOI: 10.1016/j.cep.2013.07.008
5. **Carotti F., Goh B., Shafer M., Scarlat R. O.** Datasets for elemental composition of 2LiF – BeF₂ (FLiBe) salt purified by hydro-fluorination, analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using two digestion methods / Data in Brief. 2018. Vol. 21. P. 1612 – 1617. DOI: 10.1016/j.dib.2018.09.053
6. **Khamdeev M. I., Erin E. A., Kolobova A. A., et al.** Determination of the chemical purity of a fuel salt sample based on lithium and beryllium fluorides/ Scientific annual report of JSC “SSC NIAR” (report on the main research works carried out in 2020). http://www.niiar.ru/sites/default/files/ngo-2020_1.pdf (accessed 08.11.2021) [in Russian].
7. **Labusov V. A., Popov V. I., Putmakov A. N., et al.** MAES analyzers and their use as systems for recording and processing atomic emission spectra / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 110 – 115 [in Russian].
8. **Putmakov A. N., Popov V. I., Labusov V. A., Borisov A. V.** New possibilities of modernized spectral instruments / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 26 – 28 [in Russian].
9. **Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A.** Certified reference materials graphite collector of microimpurities: synthesis, certification, application / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 285 – 294 [in Russian].
10. **Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A., Kubrina E. D.** Synthesis and testing of reference material of graphite collector of microimpurities / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 45 – 51 [in Russian].
11. **Spectral analysis of pure substances / Kh. I. Zil'bershteyn, Ed.** — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 336 p. [in Russian].
12. **RMG 61–2010.** State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2012. — 62 p. [in Russian].