

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-17-22

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ФОСФАТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

© Марс Ильгизерович Хамдеев, Евгений Александрович Ерин¹

¹ АО «Государственный научный центр — Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Дмитровград Ульяновской обл., Россия; e-mail: hamdeev@niiar.ru

*Статья поступила 22 мая 2018 г. Поступила после доработки 26 октября 2018 г.
Принята к публикации 28 ноября 2018 г.*

Рассчитаны физические параметры плазмы электрической дуги при анализе фосфатных осадков продуктов деления облученного ядерного топлива, исследовано изменение этих параметров во времени. Как известно, фосфатные концентраты продуктов деления характеризуются сложным химическим составом, высокой термической и химической стойкостью. Поэтому целесообразно проводить прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков фосфатов без их перевода в раствор. Различные условия подготовки проб и синтеза образцов сравнения обуславливают разную химическую форму определяемых элементов. Это, в свою очередь, оказывает влияние на кинетику их испарения в кратере электрода и процессы возбуждения в плазме. Известные закономерности этих процессов далеко не всегда могут быть перенесены на специфические условия конкретных методик анализа. В связи с этим необходимо изучение влияния химического состава проб, выбора спектроскопических носителей, процессов возбуждения спектров и исследования физических параметров плазмы электрической дуги на результаты определения. Для измерения эффективной температуры горячих центральных участков дуги в интервале 4500 – 6500 К использовали линии цинка Zn I 307,206 нм и Zn I 307,589 нм. Для уменьшения влияния элементного состава пробы на условия возбуждения спектров и их стабилизации в качестве спектроскопического носителя были исследованы NaCl, BaCl₂, NaCl + TiCl. В контрольных опытах использовали образцы без носителя. Совпадение значений физических параметров плазмы в пределах погрешности измерений, не превышающей 20 %, идентичность характера кинетических кривых для проб фосфатных осадков и синтезированных образцов сравнения свидетельствуют об их адекватности. В результате проведенных исследований обосновано применение прямого атомно-эмиссионного спектрального метода анализа проб фосфатных концентратов продуктов деления при использовании синтетических образцов сравнения.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; облученное ядерное топливо; пирохимическая регенерация облученного ядерного топлива; фосфатные концентраты продуктов деления; спектроскопический буфер; температура дугового разряда; электронная плотность плазмы; степень ионизации; функция возбуждения атомов.

PLASMA PARAMETERS IN ATOMIC-EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF PHOSPHATE CONCENTRATES OF THE FISSION PRODUCTS

© Mars I. Khamdeev, Evgeny A. Erin¹

¹ JSC “State Scientific Center — Research Institute of Atomic Reactors”, Dimitrovgrad, Ulyanovsk region, Russia; e-mail: hamdeev@niiar.ru

Received May 22, 2018. Revised October 26, 2018. Accepted November 28, 2018.

Physical parameters of electric arc plasma as well as their time dependences are calculated when analyzing phosphate precipitates of the fission products of irradiated nuclear fuel. Phosphate concentrates of the fission products are known for their complex chemical composition and high thermal and chemical stability. Hence, direct atomic emission spectral analysis of phosphate powders without transferring them into solutions is advisable. Different conditions of sample preparation and synthesis of the reference materials determine the different chemical forms of the elements to be determined. This, in turn, affects the kinetics of their evaporation in the electrode crate and excitation processes in the plasma. The known mechanisms of those processes cannot always be transferred to specific conditions of the given method of analysis thus entailing the necessity of studying the effect of the samples chemical composition on the results of determination, proper choice of spectroscopic carriers, detailed study of spectra excitation processes in spectral

analysis, and analysis of the physical parameters of the electric arc plasma. We used the lines Zn I 307.206 nm and Zn I 307.589 nm to measure the effective temperature of the central hot sections of the arc in a range of 4500 – 6500 K. NaCl, BaCl₂ and NaCl + TiCl were studied to reduce the effect of the sample elemental composition on excitation conditions of the spectra and their stabilization as a spectroscopic carrier. In control experiments we used carrier-free samples. The coincidence of the values of the plasma physical parameters within the measurement error not exceeding 20%, as well as the identity of the nature of the kinetic curves for samples of phosphate precipitates and synthetic reference materials prove their correctness. The result of the study substantiate correctness of the direct atomic-emission spectral procedure in analysis of phosphate concentrates of fission when using synthetic reference materials.

Keywords: atomic-emission spectral analysis; spent nuclear fuel; pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel; phosphate concentrates of fission products; spectroscopic buffer; arc discharge temperature; plasma electron density; ionization degree; atom excitation factor.

В нашей работе [1] были представлены результаты разработки методики атомно-эмиссионного определения продуктов деления и технологических примесей в фосфатных концентратах, получаемых при иммобилизации указанных элементов из отработанного плава хлоридов щелочных металлов.

Фосфатные концентраты характеризуются сложным химическим составом, высокой термической и химической стойкостью. В связи с этим для их анализа предпочтительно использовать прямые методы без перевода фосфатов в раствор, в частности, метод атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Для проведения анализа требуются образцы сравнения, близкие по физико-химическим свойствам к анализируемым пробам. При невозможности подготовки стандартных образцов, идентичных анализируемым пробам, встает вопрос о проверке правильности анализа. Различные условия подготовки проб и синтеза образцов сравнения обуславливают разную химическую форму определяемых элементов. Это, в свою очередь, оказывает влияние на кинетику их испарения в кратере электрода и на процессы возбуждения в плазме. Известные закономерности этих процессов [2, 3] далеко не всегда могут быть перенесены на специфические условия конкретных методик анализа. В связи с этим необходимо исследовать влияние химического состава проб, выбора спектроскопических буферов, процессов возбуждения спектров при проведении спектрального анализа и физических параметров плазмы электрической дуги на результаты анализа.

Мы рассчитали физические параметры плазмы электрической дуги при анализе фосфатных осадков продуктов деления облученного ядерного топлива и изучили изменение этих параметров во времени.

Экспериментальная часть. Установка для проведения атомно-эмиссионного анализа включала специальный бокс со штативом, спектрометры СТЭ-1 и PGS-2, источник возбуждения спектров «Везувий-3» и систему управления

установкой. Применяли угольные графитизированные электроды (осч 7 – 3) диаметром 6 мм. Спектры возбуждали в дуге переменного тока и регистрировали с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) производства «ВМК-Оптоэлектроника».

При синтезе фосфатных образцов сравнения (ОС) использовали оксиды и хлориды металлов квалификации хч и осч и ортофосфорную кислоту (хч). Смесь оксидов и хлоридов определяемых элементов, помещенную во фторопластовый стакан, обрабатывали при нагревании (до 300 °С) избыточным количеством концентрированной Н₃РO₄ для перевода элементов в фосфаты [1].

Были найдены эффективные значения параметров плазмы, которые должен иметь радиально однородный цилиндрический дуговой источник [2 – 4].

Эффективную температуру (T) дуги определяли способом, основанным на измерении относительной интенсивности (I) двух атомных (I_I) (или двух ионных — I_{II}) линий с длинами волн λ_1 и λ_2 одного и того же элемента с известными кажущимися потенциалами возбуждения E_1 и E_2 и значениями атомных констант P_1 и P_2 [5]:

$$T = \frac{5040(\bar{E}_2 - \bar{E}_1)}{\lg I_I/I_{II} - \lg P_1/P_2}. \quad (1)$$

Эффективную электронную плотность (n_e) рассчитывали из соотношения интенсивностей атомных (I) или ионных (II) линий одного элемента:

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_{II}}{I_I} + \lg \frac{P_{II}}{P_I} - \frac{5040}{T}(V_i + E_{II} - E_I) + \frac{3}{2} \lg T + 15,684, \quad (2)$$

где V_i — потенциал ионизации элемента; E_{II} и E_I — потенциалы возбуждения; P_{II} и P_I — атомные константы.

Степень ионизации атомов (x) связана с температурой плазмы дуги, горящей при атмосфер-

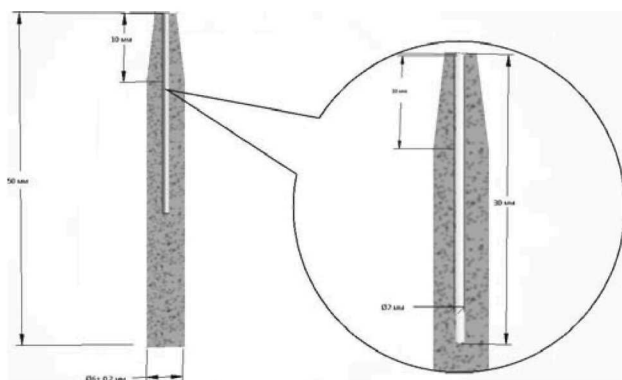


Рис. 1. Внешний вид верхнего угольного электрода

ном давлении, и потенциалом ионизации V_i уравнением:

$$\lg \frac{x}{1-x} = -\lg n_e - \frac{5040}{T} \bar{V}_i + \frac{3}{2} \lg T + 15,684, \quad (3)$$

где $\bar{V}_i$ — кажущийся потенциал ионизации.

Функция возбуждения F зависит от температуры плазмы, степени ионизации элемента и кажущегося потенциала возбуждения $\bar{E}$.

Для нейтральных атомов

$$F_I = (1-x) \cdot 10^{-5040 \bar{E}_I / T}, \quad (4)$$

для однократно ионизированных

$$F_{II} = x 10^{-5040 \bar{E}_{II} / T}. \quad (5)$$

Интенсивность спектральных линий атомов (I) и ионов (II) в плазме определяется температурой (T), числом атомов (N) в облаке дуги и степенью их ионизации:

$$I_I = P_I N_I (1-x) \cdot 10^{-5040 \bar{E}_I / T}, \quad (6)$$

$$I_{II} = P_{II} N_{II} x 10^{-5040 \bar{E}_{II} / T}. \quad (7)$$

Из соотношений (4–7) можно определить число атомов и ионов в плазме дуги:

$$N_I = \frac{I_I}{P_I F_I}, \quad (8)$$

$$N_{II} = \frac{I_{II}}{P_{II} F_{II}}. \quad (9)$$

Для определения температуры и концентрации элементов в плазме дуги необходимо поддерживать их непрерывное и независимое поступление в течение всего времени экспозиции. Указанные условия могут быть обеспечены введением смеси, содержащей угольный порошок и химические элементы, в канал угольного электрода глубиной 30 мм и диаметром 2 мм, заточенного на конус (рис. 1).

Для измерения эффективной температуры горячих центральных участков дуги в интервале

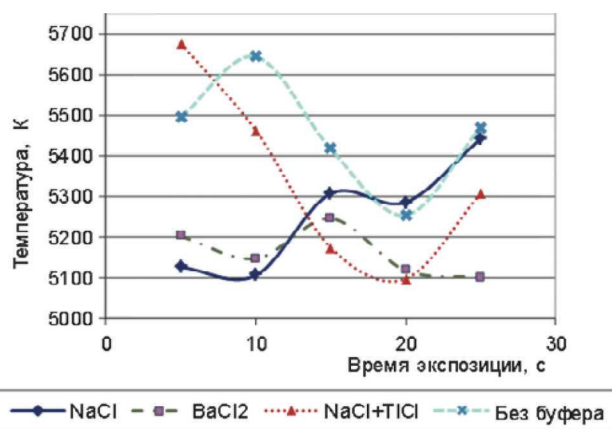


Рис. 2. Изменение температуры плазмы во времени для разных спектроскопических буферов

4500 – 6500 К использовали линии цинка Zn I 307,206 нм и Zn I 307,589 нм [3]. Экспериментально установлено, что изменение содержания цинка в плазме дуги в 10 раз приводит к изменению рассчитанной эффективной температуры плазмы не более чем на 20 %, что может привести к систематической погрешности при расчете эффективной температуры плазмы дуги.

Для определения эффективного значения электронной плотности использовали линии Mg II 279,552 нм и Mg I 285,212 нм.

Обсуждение результатов. Для уменьшения влияния элементного состава пробы на условия возбуждения спектров и их стабилизации в качестве спектроскопического буфера (носителя) были исследованы NaCl, BaCl₂, NaCl + TiCl. В контрольных опытах использовали образцы без спектроскопического буфера.

Фракционное испарение различных спектроскопических буферов и, как следствие, непрерывное изменение состава облака дуги приводят к изменению температуры плазмы во времени [5, 6] (рис. 2).

При использовании в качестве спектроскопического буфера NaCl температура плазмы изменяется от 5120 до 5440 К (см. рис. 2). Его высокая летучесть и малый потенциал ионизации натрия (5,14 эВ) обуславливают низкую температуру дуги в начальной стадии процесса испарения. По мере уменьшения количества хлорида натрия, поступающего в облако дуги, температура повышается и к концу экспозиции достигает значения, характерного для дуги, горящей между чистыми угольными электродами. Использование комбинированного буфера TiCl + NaCl позволяет достичь температуры 5670 К в первые секунды экспозиции. Это объясняется преобладанием в носителе атомов таллия с относительно высоким потенциалом ионизации (6,11 эВ). По

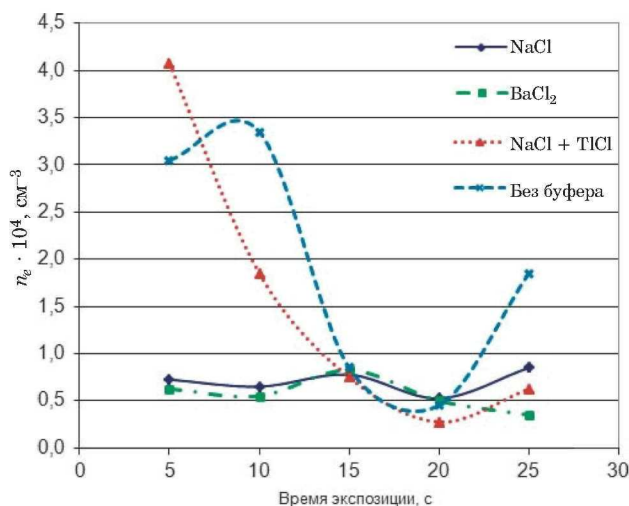


Рис. 3. Изменение электронной плотности плазмы разряда во времени для разных спектроскопических буферов

мере выгорания носителя температура плазмы снижается до 5100 К в середине экспозиции и далее стремится к значению 5300 К, характерному для чистой угольной дуги.

Спектроскопический буфер BaCl₂ (потенциал ионизации бария — 5,21 эВ) позволяет стабилизировать температуру плазмы на уровне 5100 – 5200 К на протяжении всего времени экспозиции. Без введения BaCl₂ температура плазмы нестабильна и испытывает флуктуации на уровне 5200 – 5600 К.

При использовании спектроскопических буферов NaCl и BaCl₂ электронная плотность плазмы дуги стабильна на протяжении всей экспозиции и составляет $(0,73 - 0,85) \cdot 10^{14}$ и $(0,40 - 0,63) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ соответственно (рис. 3). Электронная плотность при использовании комбинированного носителя непрерывно уменьшается с $4,08 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в начальной стадии испарения до $2,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ к 20-й секунде. Эта же тенденция прослеживается и без носителя: уменьшение n_e с $3,10 \cdot 10^{14}$ до $0,40 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ к 20-й секунде и дальнейшее увеличение до $8,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ к концу экспозиции.

Расчет значений степени ионизации определяемых элементов показывает, что использование в качестве спектроскопического буфера BaCl₂ позволяет стабилизировать эту величину на постоянном уровне на протяжении всей экспозиции.

Применение NaCl и TiCl + NaCl приводит к постепенному увеличению степени ионизации элементов, которое составляет к концу экспозиции 1,5 – 3,0 раза по сравнению с ее значением без спектроскопического буфера. При этом наибольшее значение степени ионизации обеспечивает введение NaCl.

Спектроскопические буферы NaCl и BaCl₂ стабилизируют значения функций возбуждения на постоянном уровне в течение первых 20 с экспозиции.

В случае использования TiCl + NaCl эта величина постепенно уменьшается на протяжении всего времени экспозиции. В отсутствие спектроскопического буфера значения функции возбуждения для всех определяемых элементов (Ce, Nd, La, Gd, Sm, Eu, Pr, Y, Cr, Mn, Ni, Mo, Pb, Zn, Ca, Mg, Ti, Sr, Fe, Cu, Ru, Cs, Na, K, Al) увеличиваются в 3 раза и более.

По измеренным значениям интенсивностей аналитических линий определяемых элементов согласно формулам (8) и (9) были получены значения относительного количества частиц определяемых элементов в плазме дуги:

$$N_{\text{отн}} = \frac{N_{\text{эл}}}{N^*} \text{ или } N_{\text{отн}} = \frac{I_{\text{эл}} F^*}{I^* F_{\text{эл}}}, \quad (10)$$

где $N_{\text{эл}}$, $F_{\text{эл}}$, $I_{\text{эл}}$ — количество частиц, функция возбуждения и интенсивность аналитической линии элемента соответственно с введением спектроскопического буфера (звездочкой отмечены те же величины без его использования).

Для основной части определяемых элементов [1] наибольшее значение относительной концентрации атомов в плазме достигается при введении буфера BaCl₂. При использовании NaCl относительное содержание атомов элементов в первые 15 с экспозиции соизмеримо с соответствующими значениями для BaCl₂, далее оно уменьшается в 10 – 100 раз.

Из полученных экспериментальных данных сделан вывод, что основной вклад в интенсивность аналитических линий вносит содержание атомов определяемых элементов в плазме дуги. Так, например, для хрома при введении NaCl температура плазмы повышается с 5100 до 5400 К, что приводит к непрерывному возрастанию степени ионизации и, как следствие, увеличению значения функции возбуждения (F_{II}) на протяжении всей экспозиции. В то же время содержание атомов Cr в плазме и связанная с ним интенсивность линии Cr II 283,562 нм снижаются в течение процесса возбуждения, и после 15-й секунды они близки к нулю (рис. 4).

На рис. 5 представлены временные зависимости эффективной электронной плотности и эффективной температуры плазмы при анализе пробы фосфатного концентрата и образца сравнения, характеристики которых представлены в работе [1].

Из рисунка видно, что эффективная температура как при анализе проб фосфатных осадков, так и при испарении синтезированных образцов

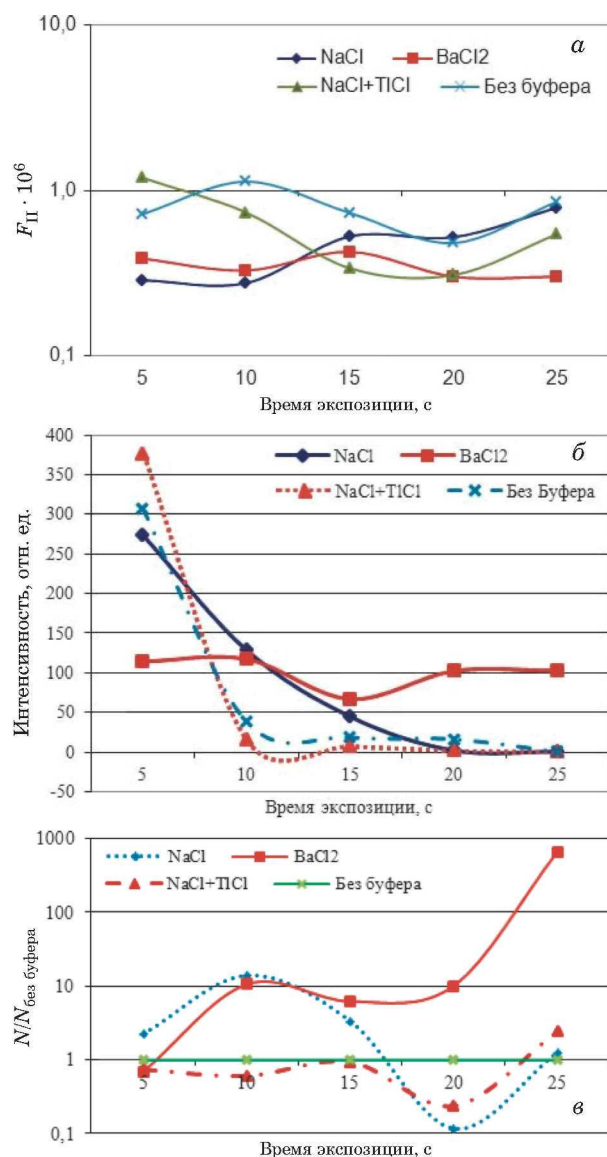


Рис. 4. Зависимости функции возбуждения линии Sr II 283,562 нм (а), ее интенсивности (б) и относительной концентрации атомов хрома (в) от времени при введении различных спектроскопических буферов

сравнения изменяется в диапазоне от 5600 до 6600 К, достигая максимума на 30-й секунде экс-

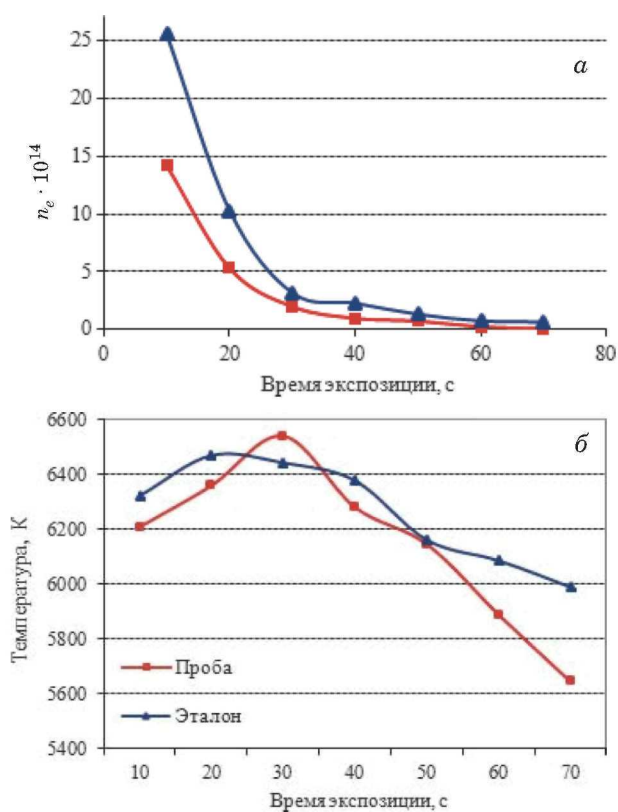


Рис. 5. Зависимости эффективной электронной плотности (а) и эффективной температуры плазмы (б) от времени при анализе проб фосфатных осадков и образцов сравнения

позиции, и к концу экспозиции стремится к температуре, характерной для чистой угольной дуги. Последнее свидетельствует о полноте выгорания навески в течение 70 с экспозиции. Кинетические кривые изменения эффективной температуры для проб и образцов сравнения практически совпадают.

Эффективная электронная плотность (см. рис. 7, а) при испарении образцов сравнения по абсолютным значениям лишь в первые секунды экспозиции превышает соответствующие значения для фосфатных осадков. Это обусловлено термической и химической стойкостью послед-

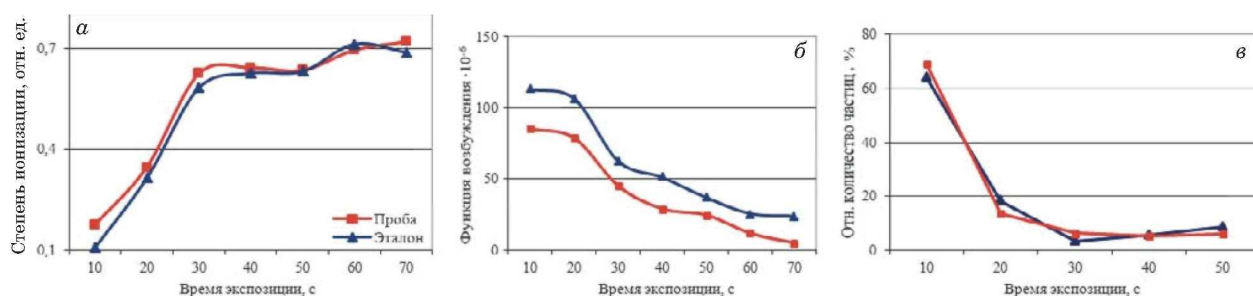


Рис. 6. Зависимости степени ионизации (а), функции возбуждения (б) и относительного количества частиц (в) марганца от времени при анализе фосфатных осадков

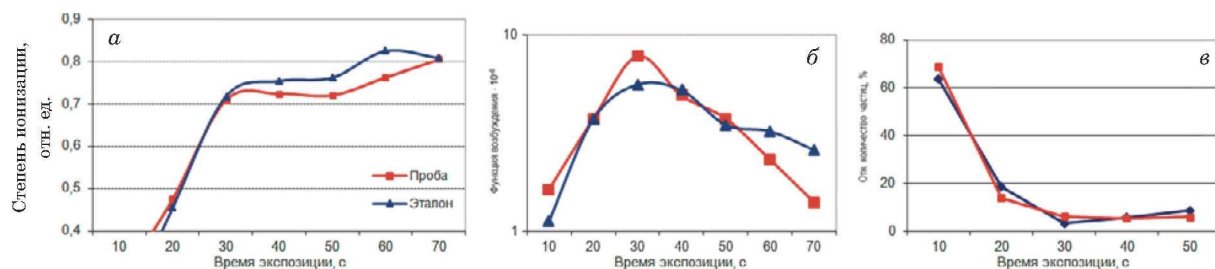


Рис. 7. Зависимости степени ионизации (а), функции возбуждения (б) и относительного количества частиц (в) хрома от времени при анализе фосфатных осадков

них. В дальнейшем кинетические кривые испарения образцов сравнения и фосфатного осадка сближаются в пределах 20 %-ной погрешности и по достижении 70 с практически совпадают.

На рис. 6, 7 приведены временные зависимости функции возбуждения, степени ионизации и относительного количества частиц для марганца и хрома при анализе фосфатного осадка.

Таким образом, совпадение значений физических параметров плазмы в пределах погрешности измерений, не превышающей 20 %, и идентичность кинетических кривых для проб фосфатных осадков и синтезированных образцов сравнения свидетельствуют об адекватности последних, что является обоснованием проведения прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа фосфатных концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хамдеев М. И., Васильева О. Н., Чистяков В. М., Ерин Е. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе регенерации облученного ядерного топлива / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 65 – 68.
2. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
3. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965. — 324 с.
4. Тагильцева Е. А. Исследование влияния режима работы двухструйного дугового плазматрона на температуру и элект-

ронную концентрацию плазмы / Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Серия: Математика. Физика. 2012. Т. 27. № 11. С. 197 – 206.

5. Зильберштейн Х. И. Спектральный анализ чистых веществ. — Л.: Химия, 1971. — 416 с.
6. Кустанович И. М. Спектральный анализ. — М.: Высшая школа, 1966. — 352 с.
7. Карякин А. В., Аникина Л. И. и др. Спектральный анализ редкоземельных окислов. — М.: Наука, 1974. — 154 с.
8. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. — М.: Металлургия, 1969. — 574 с.

REFERENCES

1. Khamdeev M. I., Vasilieva O. N., Chistyakov V. M., Erin E. A. Atomic-Emission Spectral Analysis Phosphate Concentrates of Fission Products and Impurities Obtained upon Pyrochemical Reprocessing of Irradiated Nuclear Fuel. *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 65 – 68 [in Russian].
2. Rusanov A. K. Fundamentals of Quantitative Spectral Analysis of Ores and Minerals. 2nd ed. — Moscow: Nedra, 1978. — 400 p. [in Russian].
3. Zaidel A. N. Fundamentals of Spectral Analysis. — Moscow: Nauka, 1965. — 324 p. [in Russian].
4. Tagiltseva E. A. Effect of Double-Injection Arc-Type Plasmotron Performance on the Temperature and Electron Density of Plasma / *Nauch. Vedom. Belgorod. Gos. Univ. Ser. Matem. Fiz.* 2012. Vol. 27. N 11. P. 197 – 206 [in Russian].
5. Zilbershtein Kh. I. Spectral Analysis of Pure Substances. — Leningrad: Khimiya, 1971. — 416 p. [in Russian].
6. Kustanovich I. M. Spectral Analysis. — Moscow: Vysshaya Shkola, 1966. — 352 p. [in Russian].
7. Karyakin A. V., Anikina L. I., et al. Spectral Analysis of Rare-Earth Oxides. — Moscow: Nauka, 1974. — 154 p. [in Russian].
8. Kulikov I. S. Thermal Dissociation of Compounds. — Moscow: Metallurgy, 1969. — 574 p.