

С.С. Бессараб, С.Т. Пенин, В.А. Чикуров, Л.К. Чистякова

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ УРАНА В АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦАХ ПО ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАМ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ

Представлены результаты экспериментов по исследованию эмиссионных спектров плазмы пробоя, инициируемого излучением CO₂-лазера на частицах твердого и жидко-капельного аэрозоля, содержащего уранил-фторид. Выделены спектральные линии ионов урана. Показана возможность использования данного метода для дистанционного детектирования урана в выбросах перерабатывающих предприятий атомной промышленности.

В последние годы остро встала проблема экологического контроля газоаэрозольных выбросов предприятий так называемого ядерного цикла, связанных с обогащением урана и переработкой обогащенного и облученного топлива АЭС. Определение химического состава таких выбросов представляет интерес ввиду большого влияния, которое они оказывают на окружающую среду.

Существующие в настоящее время методы контроля, связанные с забором проб и последующим их химическим анализом, являются недостаточно эффективными ввиду больших затрат времени на приготовление образцов. Невозможность оперативного дистанционного анализа делает их зачастую бесполезными. В этой связи представляет интерес использование метода, основанного на прямом анализе эмиссионных спектров лазерно-индуцированной плазмы и известного как LIBS (Laser Induced Breakdown Spectrometry) метод. Развернутое описание этого метода дано в [1, 2]; кроме того, в работе [2] проведен анализ чувствительности данного метода в сравнении с другими методами химического анализа вещества. При использовании этого метода анализ является поэлементным и не зависит от вида соединения, в которое входит детектируемый элемент, отпадает необходимость специальной подготовки образцов, появляется возможность для дистанционного анализа, связанная с возможностью создания пробоя в удаленной от источника излучения области.

Данная работа посвящена лабораторным экспериментальным исследованиям эмиссионных спектров плазмы оптического пробоя, инициируемого излучением CO₂-лазера на аэрозольных частицах, содержащих соединения урана. В задачу входило выделение спектральных линий урана и определение возможности использования их для дистанционного детектирования урана в газоаэрозольных выбросах предприятий.

Анализ технологического процесса обогащения и переработки облученного топлива [3,4], а также данных по составу газоаэрозольных выбросов радиохимических заводов [5] показал, что одним из возможных компонентов в выбросе является шестифтористый уран UF₆, который вследствие своей химической активности гидролизуеться атмосферной влагой с образованием частиц твердофазного аэрозоля уранил-фторида UO₂F₂ с размерами ≤ 0,2 мкм. Поскольку UO₂F₂ хорошо притягивает молекулы воды, его частицы в шлейфе выброса могут находиться либо в виде гидратированного твердофазного аэрозоля, либо в виде двухслойных частиц, образующихся во влажной атмосфере при росте капель на частицах уранил-фторида как на центрах конденсации. В этом случае возможно частичное растворение твердого ядра.

В качестве исследуемого вещества использовались твердые частицы UO₂F₂ и капли раствора уранил-фторида в дистиллированной воде. Детектирование осуществлялось по спектральной линии иона урана с длиной волны $\lambda = 409,013$ нм. Данная линия была выбрана исходя из анализа спектров элементов, обычно входящих в состав атмосферного аэрозоля, таких как Ca, Si, Al, спектры которых могут затруднить идентификацию линий урана в натуральных условиях.

Эксперименты по анализу эмиссионных спектров плазмы, инициируемой лазерным излучением на частицах аэрозоля, проводились по стандартной схеме, представленной на рис. 1. Основными элементами установки являлись:

- импульсный CO₂-лазер с энергией в импульсе до 5 Дж и длительностью импульса 1,5 мкс, имеющий типичное временное распределение энергии с главным пиком генерации ~300 нс по уровню половины максимальной амплитуды;
- герметичная кювета, имеющая входное отверстие с подвижным объективом с фокусным расстоянием $f = 13$ см, фокусирующим излучение в центре кюветы; выходное окно изготовлено из LiF; диаметр фокального пятна составлял ~ 2 мм;
- монохроматор типа МДР-6; ширина входной щели 60 мкм; вместо выходной щели установлено входное окно приемной телекамеры;
- телекамера со встроенным усилителем на микроканальных пластинах и системой вывода изображения, сопряженной с IBM PC.

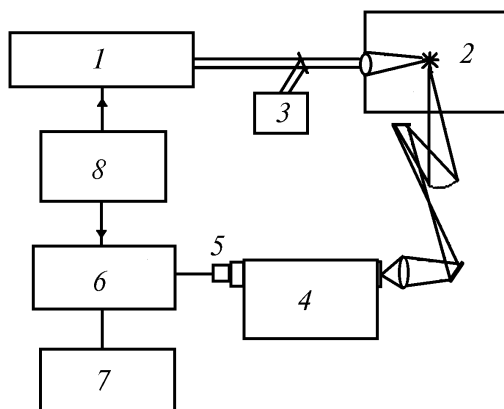


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для спектрохимического анализа аэрозолей по эмиссионным спектрам плазмы пробоя: 1 – CO₂-лазер; 2 – герметичная кювета; 3 – ИМО-2; 4 – МДР-6; 5 – телекамера; 6 – система вывода изображения; 7 – компьютер; 8 – блок синхронизации

Запись изображения осуществлялась по внешнему строб-импульсу. Время экспозиции составляло 1,5 мкс. Записывались два полукадра в телевизионном стандарте. Изображение оцифровывалось 6-разрядным скоростным АЦП и записывалось в память компьютера в виде битовой карты с размерами 256 × 256 точек. Запуск лазера осуществлялся по кадровому синхроимпульсу. Время задержки строб-импульса относительно кадрового синхроимпульса варьировалось от 0 до 10 мкс. Прием излучения плазмы осуществлялся на вогнутое сферическое зеркало диаметром 3 см, расположенное на расстоянии 25 см от плазменного очага.

Таким образом имитировался приемный телескоп, используемый при дистанционном зондировании. При этом на зеркало попадало ~ 0,09% энергии излучения плазменного образования. Изображение фокусировалось на щель монохроматора в пятно диаметром ~ 4 мм, отсюда следует, что даже без учета довольно значительных потерь, связанных с несовершенством оптического тракта, а также потерь на зеркалах и конечном объективе на входную щель монохроматора попадало не более 0,002% полной энергии излучения плазмы. Уменьшая фокусное пятно на щели до ~ 1 мм, можно добиться увеличения интенсивности на входе монохроматора в 4 раза. Это соответствует расстоянию не менее 20 м для телескопа диаметром 0,5 м.

Исследуемые частицы вводились в область фокуса с помощью клеевой нити толщиной ~ 10 мкм. Вначале снимался спектр плазмы, инициируемой при пробое на пустой нити, поскольку этот спектр является основным источником линий, затрудняющих выделение спектра урана.

В экспериментах с твердофазным аэрозолем в область фокуса помещалось несколько частиц UO₂F₂ с общим объемом, не превышающим 10 мкм³, что при плотности ~ 5,82 см⁻³ составляет ~ 6 × 10⁻¹¹ г. Таким образом, даже при полном испарении частиц концентрация атомов U в фокальном объеме составляла не более 5 ÷ 6 ppm. На рис. 2 представлено изображение эмиссионного спектра плазмы пробоя, инициированного на частицах UO₂F₂, полученное на экране монитора при вводе с телекамеры. Хорошо видны линии спектра урана, особенно наиболее яркие в этом спектральном диапазоне с $\lambda = 409,013$ и 411,610 нм. В процессе обработки это изображение фильтровалось линейными фильтрами низкой и высокой частоты, что позволило избавиться от шумов телекамеры без искажения изображения. На последнем этапе обработки

осуществлялись построчное суммирование битовой карты интенсивностей и вычитание среднего уровня фона. Такая процедура позволила резко повысить отношение сигнал-шум.

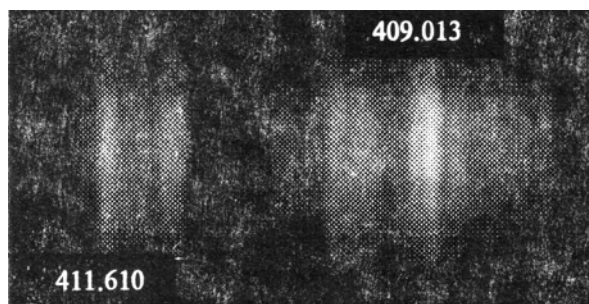


Рис. 2. Изображение, видимое на экране монитора, при записи с телекамеры эмиссионного спектра плазмы, инициированной на частицах уранил-фторида при времени задержки $t_{\text{зад}} = 4,2$ мкс. Для наиболее ярких линий урана указана длина волны (нм)

Полученный в результате спектр представлен на рис. 3. Обращает на себя внимание практически полное отсутствие фона, что позволяет выделить даже сравнительно слабые линии спектра урана.

Такой эффект возможен благодаря тому, что потенциал ионизации урана составляет всего 6,2 эВ, а длительность лазерного импульса достаточно велика: $\sim 1,5$ мкс. При таких условиях плазма пробы достаточно долго остается настолько горячей, что поддерживает концентрацию возбужденных ионов с низколежащими уровнями энергии (энергия возбуждения составляет 3,82 и 3,01 эВ для уровней с $\lambda = 409,013$ и 411,610 нм соответственно). Отсутствие линий, связанных со спектром клеевой нити, объясняется более ранним пробоем на частицах UO_2F_2 , распределенных вдоль нити, в результате чего спектр клея экранируется образовавшейся плазмой.

Примененный в регистрирующей аппаратуре 6-разрядный АЦП не позволяет, к сожалению, получить более 64 градаций по интенсивности. По этой причине произошло «обрезание» наиболее интенсивных линий спектра, поэтому на рис. 3 линии ионов урана с длиной волны $\lambda = 409,013$ и 411,610 нм имеют примерно одинаковую высоту.

Следует отметить, что использование режима регистрации со стробированием позволяет с помощью подбора времени задержки строб-импульса (в данном случае $t_{\text{зад}} = 4,2$ мкс) определить оптимальный временной интервал с хорошим отношением сигнал-фон для спектральных линий ионов, отрезая в то же время линии возбужденных атомов. Это хорошо иллюстрируется на рис. 4, на котором показан тот же спектр, но при $t_{\text{зад}} = 3,8$ мкс. Заметно большое количество «посторонних» атомных линий, при этом интенсивность линий урана заметно падает.

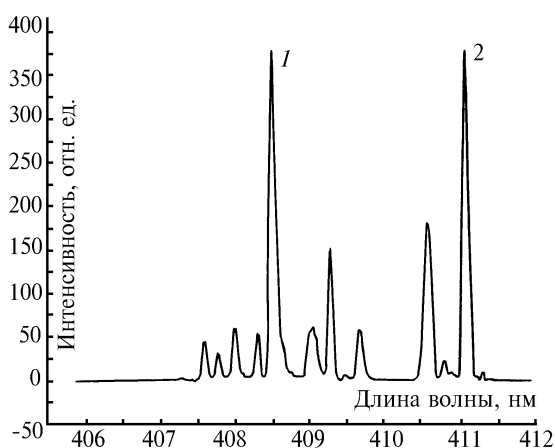


Рис. 3. Спектр, полученный в результате обработки записанного (см. рис. 2) изображения: 1, 2 – спектральные линии ионов урана с $\lambda = 409,013$ и 411,610 нм соответственно

Следует подчеркнуть, что все результаты получены от одиночных лазерных выстрелов. Статистической обработки спектров по серии выстрелов, с целью повышения отношения сигнал-фон, не проводилось. Тем не менее полученная в экспериментах чувствительность по детектированию урана в твердых частицах вдвое превышает предельную чувствительность, указанную авторами обзора [2] и составляющую 10 ppm.

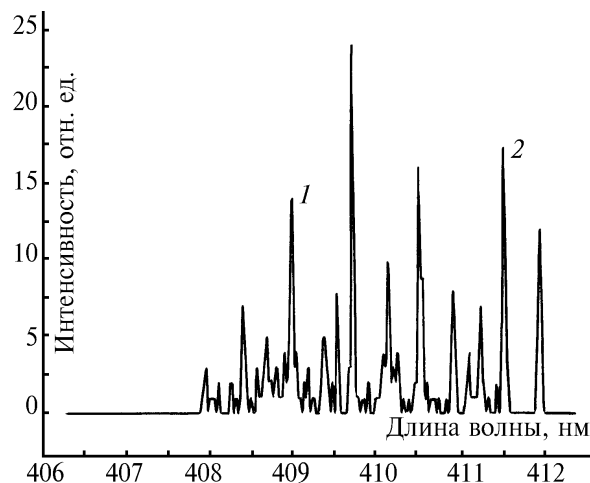


Рис. 4. Вид спектра плазмы при $t_{\text{зад}} = 3,8$ мкс: 1, 2 – линии с $\lambda = 409,013$ и $411,610$ нм соответственно

При исследовании спектров плазмы, инициируемой на каплях раствора уранил-фторида в дистиллированной воде, размер капель варьировался от 100 мкм до 1 мм. Вследствие того что UO_2F_2 практически не растворим в воде, концентрация раствора не контролировалась, однако проводился контроль нерастворенного остатка, по количеству которого можно заключить, что концентрация атомов урана в области пробы была меньше 2 ppm. В экспериментах с каплями водного раствора были получены спектры, весьма сложные для идентификации. Образец спектра представлен на рис. 5. Насыщенность спектра объясняется наличием линий спектра клеевой нити. Для однозначного детектирования линий ионов урана были проведены дополнительные эксперименты с каплями дистиллированной воды, с последующим компьютерным анализом количества и местоположения спектральных линий. Из этих экспериментов можно сделать заключение, что концентрация атомов урана на уровне 2 ppm является нижней границей чувствительности аппаратуры в данном спектральном диапазоне.

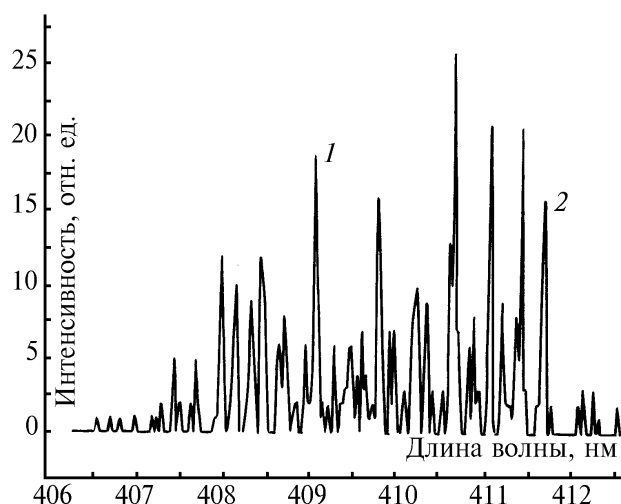


Рис. 5. Спектр плазмы, инициированной лазерным излучением, на капле водного раствора UO_2F_2 : 1, 2 – линии с $\lambda = 409,013$ и $411,610$ нм соответственно

Таким образом, полученные результаты позволяют надеяться, что данный метод достаточно перспективен как для детектирования твердофазных и жидкокапельных ураносодержащих аэрозолей, так и для количественного анализа содержания урана в выбросах. Несмотря на то, что при дистанционном зондировании шлейфов выбросов интенсивность полезного сигнала понизится, можно рассчитывать, что использование спектродимического лидара, описанного в [1], позволит уверенно принимать сигнал на трассах протяженностью 150–200 м. При этом ослабление сигнала атмосферой будет незначительным, поскольку коэффициент ослабления излучения аэрозольной атмосферой на длинах волн $\sim 0,4$ мкм составляет $\sim 0,1 \text{ км}^{-1}$.

Данная работа выполнена в рамках контракта N B239696 с Ливерморской национальной лабораторией США.

1. Н е л и н е й н а я оптика атмосферы / Зуев В.Е., Землянов А.А., Копытин Ю.Д. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 256 с.
2. L a s e r Spectroscopy and Its Applications / Edited by L.J. Radziemski, R.W. Solarz, J.A. Paisner. New York: Marsel Dekker Inc., 1987. P. 351–415.
3. Х и м и я и технология фтористых соединений урана / Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин У.Д. и др. М.: Госатомиздат, 1962. 564 с.
4. Т е х н о л о г и я урана / Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д. и др. М.: Атомиздат, 1964. 487 с.
5. Б а т а е в В . С . , Д е м и н В . Е . / Ядерная энергетика: Человек и окружающая среда. М.: Энергоиздат, 1984. 198 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
г. Томск

Поступила в редакцию
2 июня 1995 г.

S.S. Bessarab, S.T. Penin, V.A. Chikurov, L.K. Chistyakova. **Uranium Detection in Aerosol Particles by Laser Plasma Emission Spectra.**

The experimental results are presented on investigation of break-down plasma emission spectra induced by CO₂ laser radiation on solid and liquid aerosol particles containing UO₂F₂. Spectral lines of uranium ions are distinguished. The technique is shown to be applicable to uranium detection in the ejections of nuclear processing plants.