

А.И. Надеждинский¹, Ш.Ш. Набиев², Г.Ю. Григорьев²,
И.Е. Вязов¹, С.Л. Малогин², Ю.Н. Пономарев³,
Я.Я. Понуровский¹, Д.Б. Ставровский¹, Д.А. Болясов⁴

Экспресс-методы измерения степени обогащения гексафторида урана и следовых количеств UF₆ и HF в атмосфере на основе диодных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазона

¹ Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

² Институт молекулярной физики Российского научного центра «Курчатовский институт», г. Москва

³ Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

⁴ Военный университет РХБ защиты, г. Москва

Поступила в редакцию 10.06.2005 г.

Показано, что использование принципов диодной лазерной спектроскопии позволяет с успехом проводить измерения изотопного состава газообразного гексафторида урана и следовых количеств HF и UF₆. Создан и прокалиброван лабораторный макет на базе диодного лазера (ДЛ), позволяющий измерять изотопический состав газообразного UF₆ с погрешностью менее 0,27%.

Продемонстрировано, что измеряемый порог концентраций для HF при использовании многоходовой кюветы С.М. Чернина и ДЛ ближнего ИК-диапазона (полоса ν_2) составил менее 2 ppb. При детектировании UF₆ с использованием ДЛ среднего ИК-диапазона ($\lambda \sim 7,6$ мкм) минимальное значение зарегистрированного поглощения пересчитывалось на оптическую трассу длиной ~ 50 м, величина концентрации составила ~ 250 ppb. Проведена оценка чувствительности газоанализатора на UF₆ при использовании ДЛ на 16 мкм (полоса поглощения ν_3), которая на длине $L \sim 50$ м составила менее 30 ppt. Сделан вывод, что значения концентраций, полученные нами для исследованных молекул, являются приемлемыми для мониторинга атмосферы вблизи объектов атомной промышленности.

Введение

Измерение изотопного состава урана, находящегося в химической форме гексафторида UF₆, – давно решенная задача. На разделительных предприятиях изотопный состав измеряется с высокой точностью с помощью специализированных масс-спектрометров. Также хорошо отлажен метод измерения степени обогащения урана по гамма-спектру. Поэтому, на первый взгляд, попытка измерения изотопного состава гексафторида урана с помощью диодной лазерной спектроскопии выглядит малополезной. Однако оказалось, что нет достаточно надежного, точного и, самое главное, экспрессного метода оценки степени обогащения UF₆ при проверке различных исследовательских лабораторий и установок, находящихся под контролем МАГАТЭ. Для проверки таких объектов инспекторы должны отобрать пробы, отправить их на анализ, дождаться результата и только после этого сделать вывод о проведении дополнительных проверок или каких-либо других действий. Однако для того чтобы исключить какие-либо действия проверяемой стороны в период ожи-

дания результатов, инспекторы хотели бы иметь оборудование, позволяющее на месте и за короткое время оценить степень обогащения UF₆.

Кроме измерения изотопного состава урана в настоящее время все более актуальными становятся анализ и защита окружающей среды от загрязнений, связанных с крупномасштабными авариями на промышленных объектах. В первую очередь это касается предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ), поэтому задачи оперативного контроля за газовыми и аэрозольными выбросами объектов атомной промышленности в атмосферу и в производственные помещения при работе указанных предприятий приобретают все возрастающее значение.

Этот факт можно объяснить усложнением экологической обстановки вокруг ядерных объектов и вполне оправданным ростом озабоченности населения в отношении неблагоприятных воздействий этих объектов на окружающую среду. Здесь речь идет о возможных последствиях аварийных ситуаций на производствах ЯТЦ, связанных не только с выбросами радиоактивных веществ, но и различных токсичных соединений [1]. Это стимулирует поиск новых

надежных методик и аппаратуры для экспресс-измерения концентрации химических и радиоактивных загрязнителей вследствие их опасного воздействия на природную флору и фауну, а также на здоровье и жизнедеятельность персонала таких предприятий.

При создании систем контроля за состоянием окружающей среды, включая воздушные бассейны крупных промышленных центров, акватории озер, рек, портов, морей и океанов, зеленые (лесные) массивы и др., все большее внимание стало уделяться оптическим (лазерным) методам зондирования. Эти методы характеризуются дистанционностью (от нескольких десятков метров до нескольких километров), высокими чувствительностью (несколько ppb) и оперативностью получения в реальном времени достаточно полной информации (от нескольких десятков секунд до нескольких минут) об изучаемой среде, в том числе с борта авианосителя. При этом очевидно, что оперативность получения необходимых достоверных данных о состоянии окружающей среды в реальном масштабе времени крайне важна для быстрого принятия решений (особенно в случае тяжелых техногенных или природных катастроф).

Традиционные контактные методы контроля окружающей среды в подавляющем большинстве своем основаны на заборе проб (воздуха, воды, почвы, зеленой массы) и требуют наличия достаточно густой и разветвленной сети специально оборудованных пунктов для одновременных наблюдений. Кроме того, для получения результатов замеров с использованием имеющихся парков приборов, как правило, необходима длительная и часто трудоемкая работа в лабораторных условиях.

Для оперативного получения достоверных сведений о концентрации и химическом составе выбросов в условиях активного их взаимодействия с различными составляющими атмосферы одним из наиболее перспективных в настоящее время оптических методов является диодная лазерная спектроскопия (ДЛС). Оценки показывают, что газовые анализаторы дистанционного и локального типов, базирующиеся

на достижениях ДЛС, особенно с использованием диодных лазеров (ДЛ) нового поколения, в частности квантово-каскадных и VCSEL-лазеров, могут обеспечить чувствительность 1 ppb и меньше.

В данной статье приведены результаты исследования возможности надежной, точной и экспрессной оценки степени обогащения UF_6 с использованием ДЛ среднего ИК-диапазона. Разработаны аппаратные и программные средства для экспресс-измерения следовых количеств UF_6 и HF в атмосфере, а также представлены результаты по предварительному изучению процесса гидролиза UF_6 с помощью ДЛ ближнего и среднего ИК-диапазона в условиях, максимально приближенных к условиям реальной атмосферы.

1. Экспериментальная часть

Спектры ИК-поглощения UF_6 исследовались на Фурье-спектрометре Vector 22 со спектральным разрешением $0,75 \text{ см}^{-1}$ с использованием кюветы длиной 10 см, снабженной окнами из дифторида бария диаметром 40 мм. Ряд спектров UF_6 был получен с помощью Фурье-спектрометра Bruker 66 со спектральным разрешением $0,2 \text{ см}^{-1}$. Калибровка частотной шкалы спектрометра осуществлялась по спектрам поглощения CH_4 и C_2H_2 в этой области, а также по спектральным данным, взятым из HITRAN-2004.

Принцип измерения изотопного состава UF_6 достаточно близок к принципу измерения изотопного состава CO_2 и H_2O [2–4]. На рис. 1, а приведена блок-схема установки для измерения изотопного состава урана, находящегося в химической форме UF_6 . Основное отличие от описанных в [2–4] методик заключалось в том, что в данной работе использовались измерения интенсивности лазерного луча, прошедшего по трем каналам – измерительному, реперному и каналу интерферометра [5–8]. По сути, созданная установка представляла собой инфракрасный трехканальный спектрометр высокого разрешения на основе ДЛ, генерирующего в среднем ИК-диапазоне длин волн.

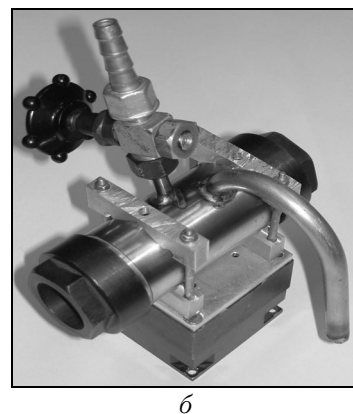
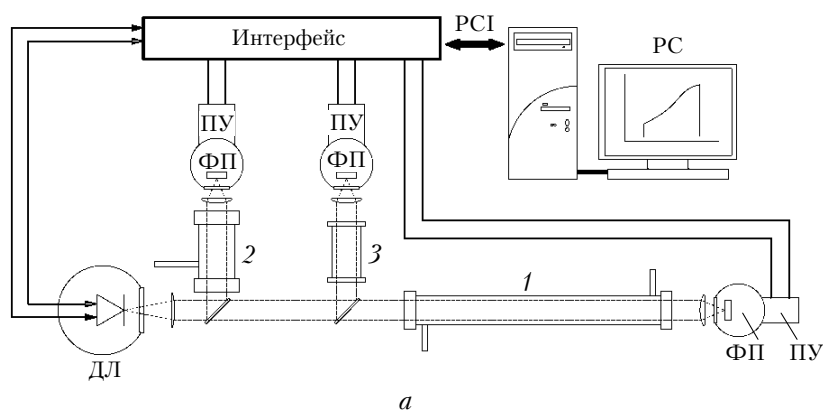


Рис. 1. Принципиальная блок-схема ДЛ спектрометра для измерения изотопного состава урана (а) и вид кюветы-контейнера для измерения спектров UF_6 (б): ДЛ – диодный лазер в криостате; 1 – аналитический канал для исследования спектров поглощения гексафторида урана и изотопического отношения $^{238}UF_6/^{235}UF_6$; 2 – реперный канал (стабилизация частоты излучения по линии поглощения реперного газа (CH_4) и абсолютная частотной шкалы спектров поглощения); 3 – канал частотной калибровки (линеаризация частотной шкалы по интерферометру Фабри–Перо); ФП – фотоприемники в криостатах; PCI – шина передачи данных; ПУ – предусилители; PC – персональный компьютер

Диодный лазер, разработанный в ФИ РАН им. П.Н. Лебедева [9], генерировал на длине волны $\lambda = 7,68$ мкм. Лазер закреплялся на медный хладопровод, который устанавливался в криостат, охлаждаемый жидким азотом. Мощность излучения ДЛ составляла 300 мкВт. Накачка ДЛ осуществлялась импульсами тока трапециевидной формы. Величина импульса тока составляла $I_{\text{раб}} \sim 300$ мА, длительность импульса $4 \div 10$ мс, частота повторения 40 Гц. Тонкое сканирование частоты ($\Delta\nu \sim 2$ см⁻¹) при таком режиме генерации происходило за счет изменения эффективного показателя преломления активной области лазера в течение импульса тока накачки. Сканирование во всей области перестройки частоты (~ 40 см⁻¹) осуществлялось плавным изменением температуры кристалла лазера с помощью нагревания хладопровода и контролировалось двумя системами термостабилизации. Приемники излучения (фотодиоды на основе СаHgТе), эффективно работающие в этом диапазоне длин волн, находились в кристатах и охлаждались жидким азотом.

Как уже упоминалось, в ДЛ-газоанализаторе использовались две системы стабилизации температуры лазера. В первой (основной) системе термостабилизации был реализован пропорционально-интегральный закон регулирования температуры, который обеспечивал долговременную стабильность температуры лазерного кристалла на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ °С в любой точке рабочего диапазона температур ($\Delta T \sim 79 \div 115$ К). Система дополнительной стабилизации частоты излучения ДЛ, обеспечивающая долговременную стабильность частоты генерации ДЛ на уровне лучше $4 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, осуществлялась по линии поглощения реперного газа. В качестве реперного газа использовался метан (СН₄).

Аналитический канал 1 был предназначен для проведения измерений концентрации UF₆ и изотопического отношения ²³⁸UF₆/²³⁵UF₆. Он состоял из оптической кюветы длиной $L = 10$ см, вакуумно-газового стенда для приготовления смеси газов, напуска и контроля давления газа в оптических кюветах.

Реперный канал 2 предназначался для проведения абсолютной калибровки частотной шкалы спектров поглощения UF₆ и стабилизации частоты излучения по линии поглощения реперного газа. Для абсолютной привязки частоты использовались изолированные интенсивные колебательно-вращательные линии полосы ν_4 метана. Данные параметров линий метана (частота, интенсивность линии, коэффициенты уширения и сдвига) брались из спектроскопической базы данных HITRAN-2004. Метан (класс чистоты 99,9%) находился в оптической ячейке длиной $L = 5$ см при давлении $P = 1,5$ мм рт. ст. Отношение сигнал-шум в спектрах поглощения метана в реперном канале составляло более 200, а после накопления и усреднения сигнала увеличивалось более чем на порядок. Большое значение полезного сигнала в сочетании с низким давлением газа позволяло определять центры почти доплеровских линий, не уширенных и не сдвинутых из-за давления, которые являлись абсолютными частотными реперами при линейаризации частотной шкалы спектров поглощения UF₆.

В реперном канале также помещалась оптическая кювета ($L = 10$ см) с природным UF₆ (рис. 1, б) при давлении 75 мм рт. ст. Она использовалась в качестве реперной кюветы при определении в газовой пробе гексафторида урана концентрации UF₆ и величины изотопического отношения ²³⁸UF₆/²³⁵UF₆.

Канал частотной калибровки 3 был предназначен для линейаризации частотной шкалы спектров поглощения исследуемого газа. Он состоял из интерферометра Фабри–Перо с областью свободной дисперсии $D^* = 0,04965$ см⁻¹. Процедура линейаризации сводилась к построению перестроечной характеристики, переводящей временную шкалу спектров поглощения в ее частотный аналог. Для этого использовались значения центров максимумов поглощения резонатора Фабри–Перо и величина D^* . Заключительный этап – абсолютная привязка частотной шкалы по линиям поглощения реперного газа. После проведения линейаризации и частотной привязки погрешность определения центра линии в любой области спектрального диапазона рабочей моды ($\Delta\nu \sim 2$ см⁻¹) была лучше $2 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹.

Для управления накачкой ДЛ, системами термостабилизации, а также для регистрации сигналов и последующей их обработки использовалась многофункциональная ЦАП/АЦП плата NI PCI-6110 фирмы «National Instruments».

Частота дискретизации выборки в газоанализаторе составляла 1 МГц, длина выборки варьировалась от 800 до 2000, а количество накоплений – от 1 до 255. Отношение сигнал-шум на входе АЦП составляло $1 \div 2 \cdot 10^4$. Управление газоанализатором, а также обработка сигналов производились при помощи программ, написанных с использованием драйверов фирмы «National Instruments» и вычислительного пакета NI LabView 7,0 [10].

Изучение процесса гидролиза UF₆, а также измерение следовых количеств гексафторида урана и фтористого водорода проводились в условиях, максимально приближенных к условиям реальной атмосферы. Блок-схема установки для изучения процесса гидролиза UF₆ представлена на рис. 2, а, вид установки – на рис. 2, б.

Для имитации этих условий использовался закрытый бокс из нержавеющей стали емкостью 370 л, снабженный вентилятором и наполненный атмосферным воздухом ($P = 720$ мм рт. ст., $T = 299$ К, влажность 60%), в который впрыскивалась заранее приготовленная в отдельной емкости ($P = 4$ атм, $V = 5$ л) смесь UF₆ и чистого азота, после чего давление в боксе возрастало до $P = 750$ мм рт. ст. Сразу после подачи смеси UF₆–N₂ на 10 с включался вентилятор.

Измерения концентраций UF₆ и образовавшегося в процессе гидролиза HF проводились по двум отдельным оптическим каналам. Для точного определения концентрации UF₆ и HF каждый канал снабжался реперными кюветами. Для анализа концентрации HF использовался перестраиваемый ДЛ с $\lambda \sim 1,31$ мкм (линия Р2 HF), снабженный волоконным выводом излучения. Для анализа концентрации UF₆, как и в случае измерения изотопного состава гексафторида урана, использовался такой же

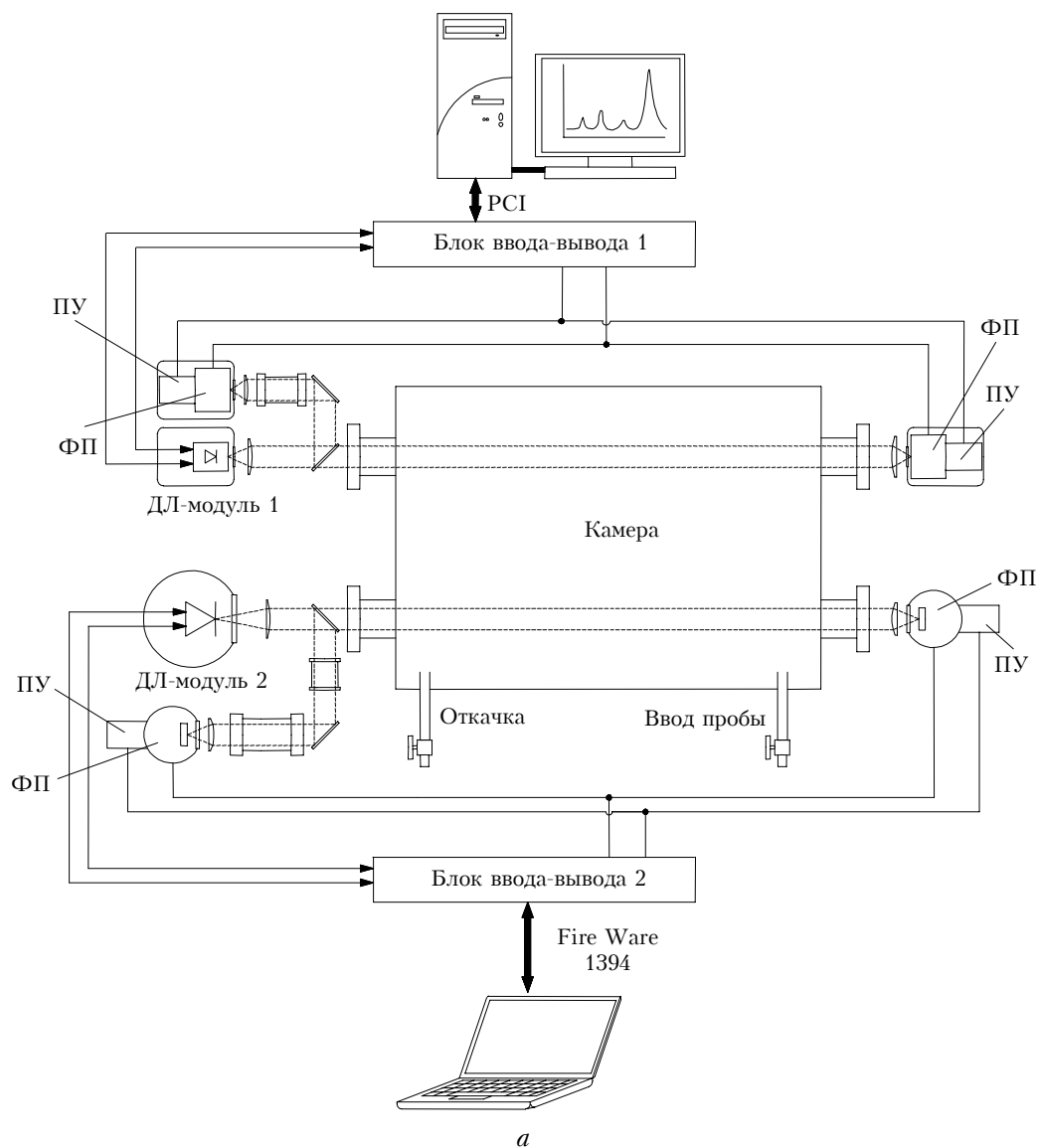


Рис. 2. Принципиальная блок-схема ДЛ спектрометра для изучения гидролиза гексафторида урана и измерения следовых количеств UF_6 и HF (а) и вид установки (б). Обозначения см. рис. 1. Fire Ware – шины передачи данных

лазер с $\lambda \sim 7,68$ мкм (центр поглощения полосы $\nu_1 + \nu_3$ UF_6). Длина оптического пути детектирования для каждого из каналов составляла 1,5 м.

Для управления накачкой ДЛ, системами термостабилизации, а также для регистрации сигналов и последующей их обработки использовались платы ввода-вывода NI DAQ фирмы «National Instruments». Управление процессом измерения также осуществлялось программой, функционирующей в среде NI LabView 7,0.

Вакуумно-газовый стенд, изготовленный из нержавеющей стали, включал в себя газовые вентили типа ДУ-4 и ДУ-10, игольчатые натекатели, ресивер, систему напуска и сброса UF_6 , сосуды для хранения исследуемого газа, молекулярного фтора, HF и инертных газов, известковый химический поглотитель ХПИ, датчики измерения давления, а также оптические кюветы. Все уплотнения вентиляей и других составляющих стенда были выполнены из тефлона. В связи с тем что UF_6 и HF обладают высокой химической активностью и благодаря этому взаимодействуют с внутренней поверхностью стенда, соединительного трубопровода и оптических кювет, последние тщательно пассивировались молекулярным фтором и самими исследуемыми газами при давлениях 50–70 мм рт. ст. Время пассивации составляло 6–7 сут. В интервалах между измерениями стенд находился под давлением UF_6 3–5 мм рт. ст.

Перед началом каждого очередного эксперимента образец UF_6 дополнительно очищался последовательными операциями замораживания, откачки и оттаивания. Давление газа в стенде, аналитических и реперных кюветах контролировалось одновременно дифференциальными датчиками давления ДП-5 и манометрами ВДГ. Дополнительная погрешность датчиков и манометров снималась непосредственно перед измерениями при давлении $\approx 10^{-2}$ мм рт. ст. корректировкой их показаний по показаниям манометрической лампы. Все измерения проводились при температуре окружающей среды 299 К и влажности 60%.

Оптические кюветы были изготовлены из нержавеющей стали с отполированными внутренними стенками. Оптическая длина кювет составляла 10 см. В качестве окон кювет использовались пластинки из дифторида бария (UF_6) и полиэтилена (HF) диаметром 40 мм. Окна уплотнялись витоном, который помещался в специальные тефлоновые «карманы» для минимизации взаимодействия витона с гексафторидом урана. Кювета была снабжена охлаждаемым отростком («пальцем») для оперативной конденсации образцов из кюветы.

2. Результаты и их обсуждение

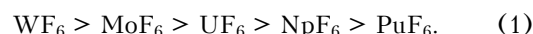
2.1. Краткая характеристика физико-химических свойств UF_6 и HF

Гексафторид урана в обычных условиях представляет собой белое кристаллическое вещество, которое при давлении 1 атм сублимирует при 56,5 °С (температура кипения UF_6 при атмосферном давлении).

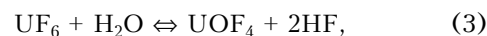
Температура тройной точки UF_6 составляет 64,02 °С, при этом упругость паров гексафторида урана составляет 1134 мм рт. ст. Критическая температура равна (245 ± 5) °С, а критическое давление – 36 000 мм рт. ст. Гексафторид урана возгоняется без плавления. Давление UF_6 (P_{UF_6}) сильно зависит от температуры. Так, при 0 °С $P_{\text{UF}_6} = 17,8$; 25 °С – 112,7; 80 °С – 1830,0 мм рт. ст.

Важно отметить, что летучий UF_6 , представляющий собой наиболее химически активное соединение из всех известных фторсодержащих соединений урана, является одним из наиболее опасных компонентов аварийных выбросов на объектах ЯТЦ [1].

По своей реакционной способности UF_6 занимает промежуточное положение в ряду гексафторидов актинидов и элементов подгруппы хрома [11]:



В случае аварийного выброса UF_6 активно взаимодействует с атмосферной влагой, в результате чего образуются UO_2F_2 и диспропорционирующий до уранил-фторида UOF_4 . Процесс гидролиза гексафторида урана можно выразить следующими уравнениями:



При этом весьма важен тот факт, что после выброса (утечки) UF_6 в атмосферном воздухе в течение довольно длительного времени может оставаться свободный (непрореагировавший с атмосферной водой) гексафторид урана.

Фтористый водород – бесцветный газ, довольно легко превращаемый в жидкость, при этом температура сжижения HF равна 19,54 °С. При $T = 25$ °С давление паров HF составляет около 1 атм. В этих условиях HF существует в виде смеси мономеров и ассоциатов различного состава ($(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_3$ и др.).

Молекулы мономера HF представляют собой двухатомные гетероядерные молекулы, характеризующиеся одним колебанием с частотой 4141 см^{-1} (центр полосы). Однако фтористый водород полимеризуется как в конденсированной, так и в газовой фазе. В результате полоса валентного колебания HF при полимеризации заметно смещается в сторону низких частот и составляет 3962 см^{-1} (центр полосы).

Молекулы фтористого водорода образуются практически на всех стадиях взаимодействия гексафторида урана и продуктов его гидролиза с парами воды, газообразными составляющими аварийного выброса и атмосферными газами. Хотя параметры молекулы HF достаточно хорошо известны и их можно найти практически во всех имеющихся спектроскопических базах данных (NITRAN, GEISA и др.), при решении задач лазерного контроля компонентов аварийного выброса использование этих данных может оказаться нецелесообразным. Это связано с тем, что молекулы HF при взаимодействии

с парами воды в атмосфере (содержание H_2O в атмосфере на малых высотах составляет от 0,02 до 4% масс.) могут образовывать устойчивые газофазные комплексы типа $(\text{HF})_m \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n + m \geq 2$) [1].

Эти газофазные комплексы, как правило, характеризуются несколькими видами движений большой амплитуды (ДБА) [12], что, в свою очередь, приводит к трансформации колебательных спектров составляющих их компонентов (спектральный сдвиг относительно свободных молекул может достигать нескольких десятков, а то сотен см^{-1}) и появлению новых полос, отвечающих межмолекулярным колебаниям. Проведенные оценки величины изменения энтальпии комплексообразования свидетельствуют о том, что энергия диссоциации таких комплексов может достигать 15 ккал · моль⁻¹ [1, 13–16].

2.2. Методика измерения степени обогащения UF_6 с использованием ДЛ среднего ИК-диапазона

Хорошо известно, что молекула UF_6 (симметрия O_h) имеет шесть нормальных колебаний, два из которых (ν_3 и ν_4) активны в ИК-спектре поглощения, а три колебания (ν_1 , ν_2 и ν_5) активны в спектре КР. Колебание ν_6 неактивно как в ИК-спектре, так и в спектре КР, и значение его частоты обычно или вычисляется из частоты составных полос, или же оценивается с помощью соотношения $\nu_6 = \nu_5\sqrt{2}$.

Значения частот основных колебательных полос поглощения молекул гексафторида урана приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения представлены значения частот основных колебательных полос поглощения гексафторидов некоторых элементов актиноидов, а также элементов подгруппы хрома.

Из данных табл. 1 следует, что полосы поглощения, отвечающие основным дипольно-активным колебаниям как гексафторидных молекул элементов актиноидов, так и гексафторидных молекул элементов подгруппы хрома, лежат в достаточно далекой ИК-области, где нет подходящих диодных лазеров для их количественного анализа.

Анализ Фурье ИК-спектров пропускания кюветы позволил сделать несколько выводов, на основе которых была выбрана рабочая частотная область генерации используемого ДЛ в среднем ИК-диапазоне для измерения изотопного состава UF_6 , его следовых количеств, а также процесса гидролиза гексафторида урана в условиях, максимально приближенных к условиям реальной атмосферы.

1. Наблюдаемое уменьшение пропускания на длинноволновой части спектра обусловлено пропусканием окон кюветы (BaF_2), которые не прозрачны для $\nu < 700 \text{ см}^{-1}$.

2. Существуют две области спектра – 1080–1230 и 1410–2500 см^{-1} , в которых кювета также непрозрачна из-за поглощения нелетучих продуктов пассивации кюветы, осевших на ее окнах.

Таким образом, доступными для исследования спектроскопических параметров гексафторида урана в используемых кюветах являются три спектральных интервала: 766–1080; 1230–1410 и $> 2500 \text{ см}^{-1}$.

Наименее информативной спектральной областью является $\nu > 2500 \text{ см}^{-1}$. Здесь наблюдается поглощение водяного пара в интервале 3400–4000 см^{-1} . Безусловно, водяного пара в кювете нет. Однако его достаточно много в оптическом тракте спектрометра, а содержание паров воды может изменяться в течение эксперимента. Другое существенное поглощение в области $\nu > 2500 \text{ см}^{-1}$ обусловлено присутствием в кювете HF (3600–4300 см^{-1}).

Диапазон 1200–1400 см^{-1} содержит линии поглощения воды (1300–1400 см^{-1}), а также две относительно узкие частично перекрывающиеся полосы поглощения UF_6 с максимумами при 1291 и 1254 см^{-1} . В полосе 700–1100 см^{-1} наблюдаются две узкие полосы поглощения UF_6 с максимумами 821 и 852 см^{-1} .

В табл. 2 приведены значения частот и коэффициенты поглощения основных и некоторых составных колебательных полос поглощения UF_6 [17–19].

Из данных табл. 2 видно, что наиболее подходящей для данного случая является полоса $\nu_1 + \nu_3$. Это связано с тем обстоятельством, что полоса с максимумом 821 см^{-1} относится к составному колебанию $\nu_3 + \nu_5$, которое имеет достаточно сложную симметрию ($F_{1u} + F_{2u} + A_{2u} + E_u$), что не позволяет с достаточной точностью определить изотопический сдвиг $^{235}\text{UF}_6$ – $^{238}\text{UF}_6$.

Полоса поглощения UF_6 с максимумом при 852 см^{-1} относится к составному колебанию $\nu_1 + \nu_4$ (симметрия F_{1u}), которое имеет изотопический сдвиг в четыре раза меньше, чем составное колебание $\nu_1 + \nu_3$ (симметрия F_{1u}).

Имеется лазер, перестройкой частоты которого можно накрыть практически всю полосу составного колебания $\nu_1 + \nu_3$. Как уже упоминалось, на этой полосе имеется изотопический сдвиг, примерно равный сдвигу на полосе ν_3 . Коэффициент поглощения этой полосы хотя и ниже на два порядка по сравнению с коэффициентом полосы антисимметричного колебания ν_3 (табл. 2), но все же достаточен для измерения спектров ИК-поглощения в кюветах длиной 10–15 см.

Таблица 1

Значения частот (ν , см^{-1}) основных колебательных полос поглощения некоторых молекул гексафторидов (симметрия O_h)

Молекула	ν_1 (A_{1g})	ν_2 (E_g)	ν_3 (F_{1u})	ν_4 (F_{1u})	ν_5 (F_{1g})	ν_6 (F_{2u})	Ссылка
UF_6	667	530	626	184	200	-	[1, 17, 19]
NpF_6	654	535	624	199	208	(164)	[18]
PuF_6	(628)	(523)	616	206	(211)	(173)	[18]
CfF_6	(720)	(650)	790	(266)	(309)	(110)	[18]
MoF_6	741,5	65,61	741,1	264	318	116	[18]
WF_6	771,0	677,2	711,0	258	321	(127)	[18]

Таблица 2

Значения частот (ν , см^{-1}) и коэффициенты поглощения (σ , $(\text{атм} \cdot \text{см})^{-1}$) основных и некоторых составных колебательных полос поглощения UF_6

Тип колебания	ν , см^{-1}	σ , $(\text{атм} \cdot \text{см})^{-1}$
ν_3	626	350
$2\nu_3 + \nu_6$	1386 ± 2	0,00175
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_6$	1341	0,00875
$\nu_1 + \nu_3$	$1290,9 \pm 0,5$	0,717
$2\nu_2 + \nu_6$	1211 ± 2	0,0007
$\nu_2 + \nu_3$	$1156,9 \pm 0,5$	0,822
$\nu_3 + 2\nu_6$	905 ± 2	0,0035
$\nu_1 + \nu_4$	$852,8 \pm 0,5$	0,122
$\nu_3 + \nu_5$	821	0,332
<i>Изотопический сдвиг, см^{-1}</i>		
	$^{235}\text{UF}_6 - ^{238}\text{UF}_6$	
ν_1		0
ν_3		$0,65 \pm 0,09$
ν_4		$0,16 \pm 0,09$

На рис. 3, а представлен спектр поглощения UF_6 на полосе $\nu_1 + \nu_3$. На рис. 3, б приведены экспериментальный спектр коэффициента поглощения гексафторида урана, а также модельные спектры $^{238}\text{UF}_6$ и $^{235}\text{UF}_6$.

Для измерения изотопной концентрации может использоваться участок спектра в диапазоне $1291\text{--}1293 \text{ см}^{-1}$, примерно совпадающий с правой частью Q-ветви $^{238}\text{UF}_6$ и достаточно точно совпадающий с максимумом Q-ветви $^{235}\text{UF}_6$.

Изменение относительной интенсивности полосы поглощения описывается следующей формулой:

$$T_i(\nu) = \frac{I_i}{I_0} = \exp[-A(\nu)] = \exp[-\sigma(\nu)PL]. \quad (5)$$

При измерении обогащенных образцов спектр меняется, причем изменение коэффициента поглощения описывается выражением

$$\Delta A = A - PL\sigma_{238} = PL(\sigma_{235} - \sigma_{238}). \quad (6)$$

Для того чтобы воспользоваться формулой (6) для расчета концентрации ^{235}U в гексафториде урана, необходимо с высокой точностью зарегистрировать функцию поглощения от частоты. Изменение формы полосы при росте концентрации ^{235}U в гексафториде урана незначительно, поэтому требуются точное измерение интенсивности поглощения и очень точная привязка по частоте, поскольку изотопный сдвиг мал, а полоса не имеет выраженной структуры. Именно по этой причине использовалась трехлучевая схема.

В результате макет прибора позволил измерять величину поглощения с точностью $\sim 1\%$ в привязке к частоте $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В принципе такая точность позволяет с такой же точностью, однако реальная точность значительно ниже из-за присутствия примесей, вносящих деформации в спектр. В любом случае макет прибора позволяет гарантированно отличать гексафторид урана природного состава от обо-

гащенного. Это подтверждает рис. 4, где представлен калибровочный тест газоанализатора изотопного отношения калибровочных проб UF_6 [МАГАТЭ, Сайсбердорф, Вена, 2002 г. (IAEA UF_6 Loop in Seibersdorf, Vienna)].

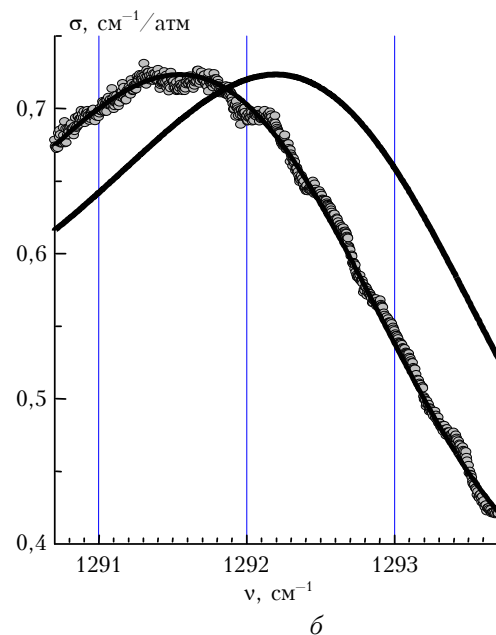
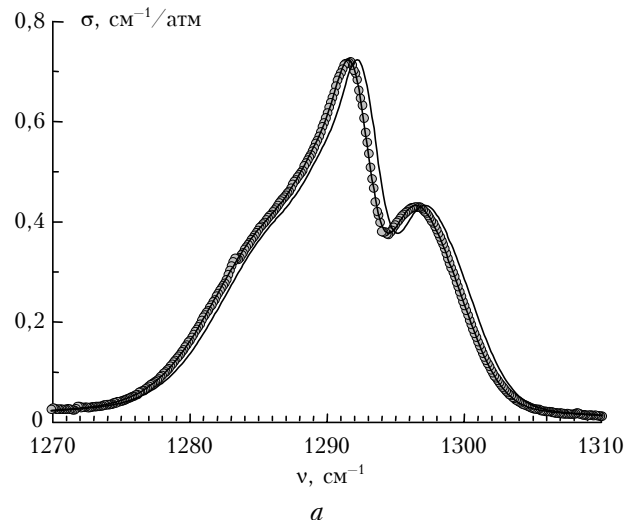


Рис. 3. Экспериментальный Фурье-спектр поглощения исследованного образца гексафторида урана (кружки), а также полученные модельные спектры $^{238}\text{UF}_6$ (сплошная) и $^{235}\text{UF}_6$ (пунктирная кривая) (а). Экспериментальный спектр поглощения гексафторида урана (кружки), а также модельные спектры $^{238}\text{UF}_6$ (сплошная кривая) и $^{235}\text{UF}_6$ (пунктирная кривая), записанные с помощью ДЛ (б)

Газоанализатор автоматически определял два параметра смеси: парциальное давление (рис. 4, а) и изотопический состав ^{235}U (рис. 4, б). Для калибровки прибора использовались три калибровочные смеси изотопомеров UF_6 — $0,73\% ^{235}\text{U}$; $3,7\% ^{235}\text{U}$, $14,2\% ^{235}\text{U}$.

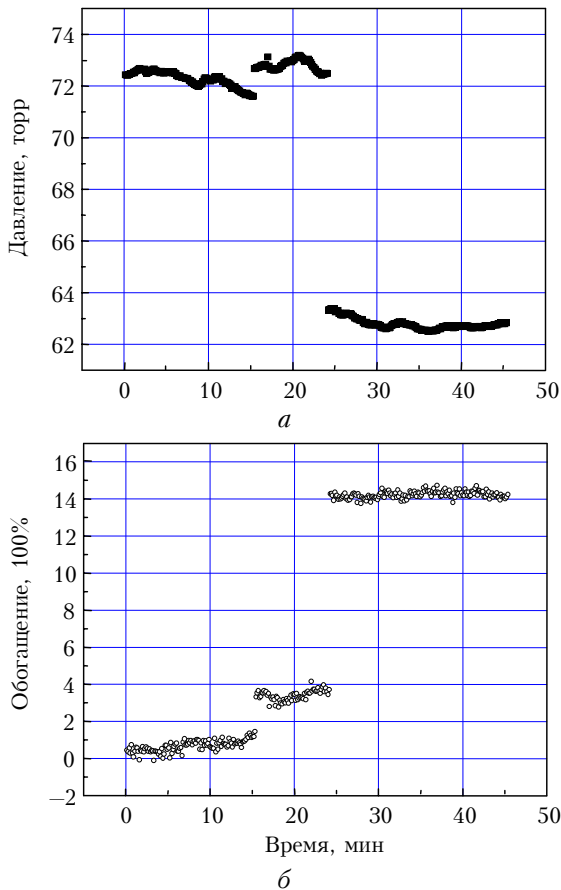


Рис. 4. Калибровочный тест газоанализатора изотопного отношения калибровочных проб UF_6

2.3. Определение следовых количеств гексафторида урана и фтористого водорода с использованием ДЛ ближнего и среднего ИК-диапазонов

Авторами данной статьи были разработаны аппаратные и программные средства для экспресс-измерения следовых количеств UF_6 и HF в условиях реальной атмосферы. Работа прототипов газоанализаторов основана на принципах диодной лазерной спектроскопии поглощения.

Для газового анализа HF использовалась многоходовая оптическая система Чернина с общей длиной оптического пути 39 м. Как уже упоминалось, параметры молекулы HF хорошо известны и их можно найти во всех имеющихся спектроскопических базах данных. Однако при решении задач лазерного контроля компонент аварийного выброса использование этих данных может оказаться нецелесообразным. Это связано с тем, что молекулы HF при взаимодействии с парами воды в атмосфере могут образовывать устойчивые газофазные комплексы типа $(HF)_m \dots (H_2O)_n$ ($n + m \geq 2$) (табл. 3).

Для анализа следовых количеств UF_6 использовался перестраиваемый эталоном интерферометр Фабри–Перо ДЛ с $\lambda \sim 7,68$ мкм (центр поглощения полосы $\nu_1 + \nu_3$ UF_6). Общая длина оптического пути детектирования (измерения UF_6 проводились в пред-

варительно запассивированном закрытом боксе из нержавеющей стали) составляла 1,5 м.

Таблица 3
Значения экспериментальных ($\nu_{\text{эксп}}$) и рассчитанных ($\nu_{\text{теор}}$) колебательных частот для комплексов $(HF)_m \dots (H_2O)_n$ и их предварительное отнесение [12, 16]

$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{теор}}$	Отнесение
3726 сл	3740	HF...H ₂ O,
	3720	(HF) ₂ ...H ₂ O
	3740, 3750	(HF) ₂ ...(H ₂ O) ₂ , (HF) ₃ ...(H ₂ O) ₃
3676 пл	3670	(HF) ₂ ...(H ₂ O) ₂
3665 пл	3690	(HF) ₂ ...H ₂ O
3655 пл	3670	(HF) ₂ ...(H ₂ O) ₂
3643 ср	3650	HF...H ₂ O
3625 с	3645, 3635	(HF) ₂ ...H ₂ O
3607 с	3623	HF...(H ₂ O) ₂
3471 пл	3610	HF...H ₂ O, (HF) ₂ ...H ₂ O
3453 сл	3534	(HF) ₂ ...(H ₂ O) ₂
3429 сл	3527	(HF) ₂ ...(H ₂ O) ₂
3403 сл	3430	(HF) ₂ ...H ₂ O
1620 пл	3425	HF...(H ₂ O) ₂
1612 ср	1622, 1628	(HF) ₃ ...(H ₂ O) ₃ ,
1594 пл	1607, 1610	HF...(H ₂ O) ₂
	1601, 1600	(HF) ₂ ...H ₂ O, (HF) ₂ ...(H ₂ O) ₂
	1595	(HF) ₂ ...(H ₂ O) ₂
	1590	(HF) ₂ ...(H ₂ O) ₂
	1591	HF...H ₂ O, (HF) ₂ ...H ₂ O

Примечание. с – сильная, ср – средняя, сл – слабая полоса; пл – плечо.

Измеряемый порог концентраций для HF составил менее 2 ppb. При детектировании UF_6 минимальная величина зарегистрированного поглощения пересчитывалась на оптическую трассу длиной ~ 50 м и составила концентрацию ~ 250 ppb. Проведена оценка чувствительности газоанализатора на UF_6 при использовании квантово-каскадного ДЛ на 16 мкм (полоса поглощения ν_3), которая на длине $L \sim 50$ м составила менее 30 ppt.

2.4. Изучение процесса гидролиза гексафторида урана

В ходе экспериментов было установлено, что после впрыска UF_6 в боксе происходило быстрое (≈ 2 с) перемешивание смеси UF_6 – N_2 с исходной атмосферой бокса. При этом давление UF_6 в боксе достигало 0,9 мм рт. ст. В течение 25 с давление UF_6 падало до 0,1–0,2 мм рт. ст., тогда как давление HF возрастало от 0 до ≈ 4 мм рт. ст. Таким образом, приблизительно наблюдается баланс концентраций UF_6 и HF в процессе гидролиза, который описывается уравнением (2).

Предварительные результаты по изучению гидролиза гексафторида урана в условиях, приближенных к условиям реальной атмосферы, представлены на рис. 5.

Следующий этап работ в этой области, планируемых авторами данной статьи, – проведение экспериментов с использованием квантово-каскадных ДЛ с $\lambda = 16$ мкм ($\nu = 626$ см⁻¹). Это позволит снизить

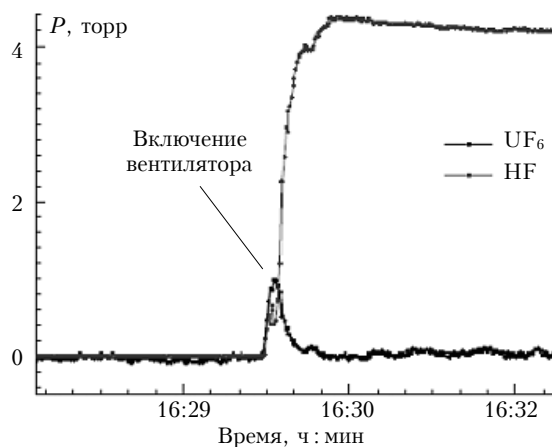


Рис. 5. Результаты эксперимента по гидролизу гексафторида урана

предел обнаружения UF_6 в реальной атмосфере до уровня нескольких десятков ррт, поскольку в этом диапазоне расположен центр полосы ν_3 UF_6 , интегральный коэффициент поглощения в которой почти на три порядка превышает ту же величину для полосы $\nu_1 + \nu_3$ гексафторида урана.

Заключение

Использование принципов ДЛС позволяет с успехом проводить достаточно надежные и точные экспресс-измерения изотопного состава гексафторида урана при комнатной температуре, а также следовых количеств HF и UF_6 в условиях реальной атмосферы.

Создан и прокалиброван лабораторный макет на базе ДЛ, позволяющий измерять изотопный состав газообразного UF_6 при температурах, близких к комнатной, с погрешностью менее 0,27%.

Измеряемый порог концентраций для HF при использовании многоходовой кюветы С.М. Чернина и ДЛ ближнего ИК-диапазона (линия Р2 полосы ν_2 HF , $\lambda = 1,31$ мкм) составил величину менее 2 ррт.

При детектировании UF_6 с использованием ДЛ среднего ИК-диапазона ($\lambda \sim 7,6$ мкм) минимальная величина зарегистрированного поглощения пересчитывалась на оптическую трассу длиной ~ 50 м и составила концентрацию ~ 250 ррт. Проведена оценка чувствительности газоанализатора на UF_6 при использовании ДЛ на 16 мкм (полоса поглощения ν_3), которая на длине $L \sim 50$ м составила менее 30 ррт. Величины концентраций, полученные нами для исследованных молекул, являются приемлемыми для мониторинга атмосферы вблизи объектов атомной промышленности.

1. *Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* Спектрохимические аспекты дистанционного лазерного контроля аварийных выбросов на объектах ядерного топливного цикла // Оптика атмосфер. и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1274–1280.
2. *Бабичев А.П., Григорьев Г.Ю., Малюгин С.Л., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я.,*

Ставровский Д.Б. Измерение изотопического состава $^{12}CO_2/^{13}CO_2$ с использованием техники TDLS // Тезисы докл. IX Всерос. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Звенигород, 2004. С. 64.

3. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш.* Измерение изотопического состава CO_2 и H_2O с использованием диодных лазеров ближнего ИК-диапазона // Тезисы докл. Всерос. конф. по аналитической химии «Аналитика России». М., 2004. С. 116.
4. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш.* Экспресс-измерение изотопного состава воды с использованием диодных лазеров ближнего ИК-диапазона // Тезисы докл. Всерос. конф. по аналитической химии «Аналитика России». М., 2004. С. 124.
5. *Nadezhdinskii A., Ponurovskii Ya., Bosler G., Olsen R., Ryjikov V., Selivanov Yu., Gorshunov N., Grigoriev G., Nabiev Sh.* UF_6 enrichment measurements using TDLS techniques // Сб. докл. на 8-й Всерос. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». М.: ЦНИИатоминформ, 2003. С. 245.
6. *Nadezhdinskii A., Ponurovskii Ya., Bosler G., Olsen R., Ryjikov V., Selivanov Yu., Gorshunov N., Grigoriev G., Nabiev Sh.* UF_6 Enrichment Measurements Using TDLS Techniques // Abstr. of IV-th Int. Conf. on Tunable Diode Laser Spectros. Zermatt. Switzerland, 2003. P. 105.
7. *Nadezhdinskii A., Vyazov I., Moskalev T., Namestnikov D., Ponomarev Yu., Ponurovskii Ya., Stavrovskii D., Grigoriev G., Nabiev Sh.* Diode laser based miniature detectors of UF_6 and HF trace quantities in atmosphere // Abstr. of X Intern. Symp. «Atmospheric and Ocean Optics. Atmosph. Phys.» Tomsk, 2004. С. 3.
8. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Селиванов Ю., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш., Бослер Г., Ольсен К., Рыжиков В.* Измерение степени обогащения UF_6 с использованием техники TDLS // Тезисы докл. Всерос. конф. по аналитич. химии «Аналитика России». М., 2004. С. 124.
9. *Chizhevskii E.G., Kopylov V.V., Oskina S.I., Ponurovskii Ya.Ya., Selivanov Yu.G., Stepanov E.V., Trofimov V.T.* Diode lasers of $PbSnSe/PbEuSe$ grown by mbe // Proc. II Intern. Conf. On Tunable Diode Laser Spectroscopy. Russia. Moscow, 1998. P. 41.
10. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Спирidonov М.В.* Прецизионные измерения контура линии методами диодной лазерной спектроскопии // Квант. электрон. 1999. Т. 29. № 1. С. 78–82.
11. *Тананаев И.В., Николаев Н.С., Лукьянычев Ю.А. и др.* Химия фтористых соединений актинидов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 227 с.
12. *Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* Структура и свойства молекулярных комплексов воды с малыми газовыми составляющими атмосферы. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2003. 139 с.
13. *Zvereva N.A., Nabiev Sh.Sh., Ponomarev Yu.N.* The stable configurations of $(H_2O)_n$ and $(H_2O)_n(HF)_m$ complexes in the atmosphere // Abstr. of the Intern. Symp. «Current Problems in Atmospheric Radiation». St-Petersburg, 2000. P. 141.
14. *Zvereva N.A., Nabiev Sh.Sh., Ponomarev Yu.N.* Spectrochemical aspects of remote laser monitoring of radioactive discharges in the atmosphere // Abstracts of the NATO Advanced Research Workshop Spectroscopy From Space. Bratislava, 2000. P. 55.
15. *Nabiev Sh.Sh., Zvereva N.A., Ignatov S.K., Ponomarev Yu.N., Sennikov P.G., Starikov V.I., Firsov K.M., Fomin B.A., Zhitnitskii E.A.* Structurally nonrigid

- molecular complexes of water with atmospheric gases. Problems, approaches, solution // Abstr. of VIII Intern. Symp. Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics. Irkutsk, 2001. P. 94.
16. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Пономарев Ю.Н., Ставровский Д.Б., Чернин С.М., Шубенкина Т.А. ИК-спектры фтористого водорода и его ассоциатов с водой в условиях реальной атмосферы // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 2. С. 1099–1102.
17. McDowell R.S., Asprey L.B., Paine R.T. Vibrational spectrum and force field of uranium hexafluoride // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 9. P. 3571.
18. Набиев Ш.Ш. Колебательные спектры и структура галогенидов металлов (Hal=F, Cl) в парообразном состоянии. Препр. / ИАЭ (М.) 1991. № 5310/12. 87 с.
19. Nabiev Sh.Sh., Klimov V.D. Infrared spectroscopy of fluoride molecules in noble gas solution/ Part 1. Octahedral molecules // Mol. Phys. 1994. V. 81. N 2. P. 395–408.

A.I. Nadezhdinskii, Sh.Sh. Nabiev, G.Yu. Grigoriev, I.E. Vyazov, S.L. Malyugin, Yu.N. Ponomarev, Ya.Ya. Ponomarevskii, D.B. Stavrovskii, D.A. Bolyasov. On rapid measurement of the enrichment degree of uranium hexafluoride and trace quantities of UF₆ and HF in the atmosphere based on near- and mid-IR diode lasers.

Application of diode-laser spectroscopy principles is shown to ensure reliable measurements of the isotopic content of gaseous uranium hexafluoride and trace quantities of HF and UF₆. A DL-based laboratory prototype that provides for measurements of gaseous UF₆ isotopic content with inaccuracy less than 0.27% has been built and calibrated.

The measurable concentration threshold for HF with the use of a Chernin multipass cell and a near-infrared range DL (ν_2 band) is shown to be less than 2 ppb. For UF₆ detection with mid-IR DL ($\lambda \sim 7.6 \mu\text{m}$), the minimum value of the detected absorption was evaluated in terms of optical path ~ 50 m long and gave the concentration value of ~ 250 ppb. Assessment has been made of gas analyzer sensitivity to UF₆ with the use of $16 \mu\text{m}$ DL (ν_3 absorption band), which turned out to be less than 30 ppt at $L \sim 50$ m. A conclusion has been drawn that the concentrations obtained for the molecules under study are suitable for atmospheric monitoring in the vicinity of atomic industry facilities.