

При облучении раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО значительных изменений в спектрах, свидетельствующих об образовании комплексов пяти- или четырехвалентного урана, не замечено.

Методами спектроскопии электронного и ИК поглощения изучены процессы фотохимического образования комплексов четырех- и пятивалентного урана при светодиодном облучении (430–450 нм) растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА с добавлением CCl_4 и $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА. Установлено, что при облучении раствора $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА скорость образования комплексов четырех и пятивалентного урана существенно выше, чем для уранилнитрата.

Список литературы

1. Volkovich, V.A., May, I., Griffiths, T.R., Charnock, J.M., Bhatt, A.I., Lewin, B. // J. of Nuclear Materials. – 2005. – V. 344. – P. 100 – 103.
2. Волкович, В.А., Александров, Д.Е., Васин, Б.Д., Хабибуллин, Т.К., Мальцев, Д.С. // Расплавы. – 2009. – №6. – С. 62 – 68.
3. Сентюрин, И.Г., Радионова, Н.С. Кинетика электрохимического поведения урана на платиновом электроде в азотнокислых растворах. Химия урана. М.: Наука. – 1989. – С. 384 – 391.
4. Каневский, Е.А., Ренгевич, Б.В., Павловская, Г.Р. // Радиохимия. – 1975. – Т. 17, № 4. – С. 534 – 535.
5. Зажогин, А.П., Серафимович, А.И., Комяк, А.И. Журн. прикл. спектр. – 1994. – Т. 60. – С. 94 – 99.
6. А.П., Зажогин, А.И., Серафимович. Журн. прикл. спектр. 60 (1994) 452 – 456.

Д.С. Умрейко, А.А. Зажогин, А.И. Комяк, А.П. Зажогин, С.Д. Умрейко, Ж.И. Булойчик, Е.В. Вилейшикова – Белорусский государственный университет, Беларусь, zajogin_an@mail.ru.

УДК 543.42:546.791.6

Д.С. Умрейко, А.А. Зажогин, А.И. Комяк, С.Д. Умрейко, А.П. Зажогин

РАЗРАБОТКА УЛЬТРАЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИСКРОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Технологический контроль процессов переработки жидких радиоактивных отходов, а также процессов концентрирования их обеспечивается постоянным аналитическим сопровождением. Сопровождение контроля процессов включает широкий спектр радиохимических, физических и физико-химических методов анализа. Применяемые методы анализа модифицируются и множатся в соответствии с развитием и вновь возникающими потребностями технологических процессов. Современные разработки в области традиционного аналитического обеспечения характеризуются, как правило, высокой стоимостью аналитического оборудования и существенными затратами для непосредственного проведения анализа. Появление модификаций масс-спектрометров и методов эмиссионной спектроскопии с использованием индуктивно-связанной плазмы резко увеличило как чувствительность определения, так и возможности определения многих металлов в одной пробе одновременно. Однако сложность таких спектрометров, их дороговизна, необходимость подготовки высококвалифицированного персонала для их обслуживания существенно сдерживает широкое применение такого рода методов [1].

Большими потенциальными возможностями для проведения оперативного химико-аналитического контроля компонентов жидких растворов на содержание различных металлов, в том числе и радиоактивных, обладает лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ, отличающийся многоэлементностью, сравнительной простотой подготовки образцов и довольно низкими пределами обнаружения, возможностью встраивания в дистанционное определение высокоактивных радиоактивных элементов.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы являлось изучение влияния характеристик сдвоенных лазерных импульсов на процессы образования атомов, ионов урана в приповерхностной

плазме и развитие применения методов лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии для анализа пористых мишеней, содержащие сухие растворы солей урана.

Для разработки методики количественного определения урана в сухих растворах с использованием лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии со сдвоенными лазерными импульсами в качестве объектов исследования использовались комплексы шестивалентного урана и в частности, гексагидрат уранилнитрата и уранаты калия. Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы в спектрометре используется неодимовый лазер сдвоенных импульсов (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей урана нами были выбраны безольные фильтры с диаметром пор 1 – 3 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8×8 мм² наклеивался на держатель образцов, а затем на поверхность фильтра наносились водные растворы солей урана с различной концентрацией. Все образцы помещались в герметичные стеклянные контейнеры, в которых и проводился анализ.

Для исследования эффективности воздействия второго импульса на процессы образования оксидных соединений урана в приповерхностной плазме при воздействии лазерного излучения на мишень изучена динамика свечения ряда атомных и ионных линий урана. Следует отметить, что спектр урана очень богат линиями (порядка 10000 [2]), вследствие чего интенсивности линий в дуговых и искровых спектрах как нейтральных, так и однократно ионизованных атомов мала, по сравнению с интенсивностями линий в спектрах элементов, имеющих меньшее число линий (Cu, Be и др.) [3].

В качестве типичного примера на рис.1 приведены зависимости изменения интенсивности атомных и ионных линий (наиболее интенсивных) U от величины временного интервала между импульсами. Задержка первого импульса 130 мкс, а второго – 130 и 136 мкс при энергии накачки 17 Дж (энергия импульсов излучения ≈ 67 мДж). Абляция мишени и возбуждение спектров осуществлялось сфокусированным излучением сдвоенных лазерных импульсов.



Рисунок 1 – Зависимость изменения интенсивности атомных и ионных линий U от величины временных интервалов между импульсами: — 6 мкс; ... 0 мкс

Как видно из приведенных спектров (см. рис. 1) наиболее сильными линиями в спектре проявляются ионные линии U II – 385,466 нм и U II – 385,958 нм [4]. Линии нейтральных атомов значительно слабее (U I – 385,173 нм и U I – 386,117 нм) [4]. Интенсивность линий в спектрах существенно зависит от временного интервала между импульсами. При нулевом интервале интенсивность их почти на порядок меньше, чем при интервале равном 6 мкс.

При разработке методик количественного определения урана в сухих растворах на фильтры было нанесено по 25 мкл раствора изучаемого элемента с концентрацией урана 5 %, 0,5 %, 5×10^{-2} % и 5×10^{-3} %. Диаметр пятна разрушения при воздействии сфокусированного излучения лазера составил 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 5 % приходится 2×10^{-7} г исследуемого химического элемента, при концентрации 5×10^{-1} % – 2×10^{-8} г и т.д. На рис. 2, приведен градуировочный график для определения концентрации урана по одной из наиболее интенсивных в спектрах ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм). Для измерений использованы следующие параметры лазерных импульсов: интервал между импульсами 6 мкс, энергия импульсов 67 мДж. Используются суммарные результаты по пяти точкам. Для повышения чувствительности можно суммировать результаты по большему количеству точек.

Увеличить чувствительность определения урана в несколько раз можно используя для анализа уранатные соединения. Для получения осадков уранатов использовались водные растворы уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и KOH, которые наносились последовательно на фильтр. На рис. 3 представлена зависимость максимальной интенсивности линии урана в спектрах солей от отношения количества KOH к U. Как видно из приведенного графика наблюдается определенная закономерность между интенсивностью линии и количеством добавленного гидроксида калия.

Как видно из сравнения приведенных рисунков интенсивность линии в спектрах наиболее прочных соединений в несколько раз выше, чем в спектрах уранилнитрата и примерно пропорциональна количественному изменению энтальпии образования их. Из приведенных на рис. 3 результатов видно, что величины интенсивностей линии U II ($\lambda=385,958$ нм) для указанных солей располагаются в соответствии с рядом: $4 > 6 > 3 > (2,5; 2) > (1; 8; 10; 12) > 0$.

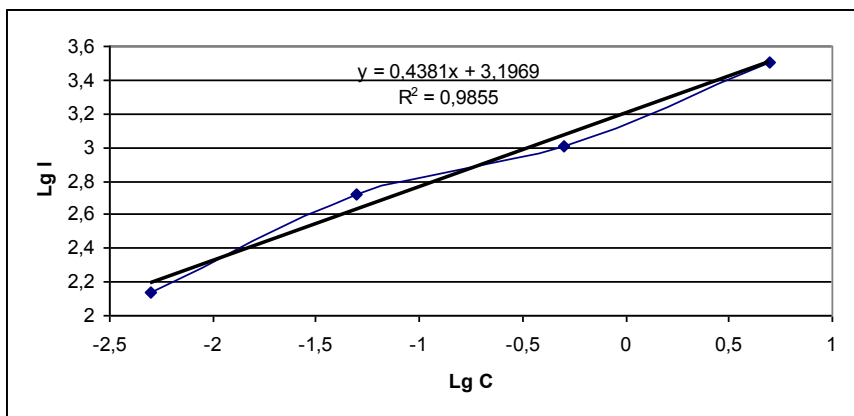


Рисунок 2 – Градуировочный график для определения урана в продуктах реакции

Полученные результаты на качественном уровне можно объяснить следующим образом. Вблизи поверхности образца с сухим остатком солей, содержащих в качестве компонентов различные металлы, пробой факела эрозионных атомарных паров и нанокластеров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения над значением, необходимым для образования факела [5].

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго

импульса. Большинство авторов рассматривают образующиеся аэрозольные частицы как фактор, облегчающий повторный пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц [6]. Отсюда следует, что средняя температура мишени в зоне облучения будет значительно выше, чем при моноимпульсном воздействии. В этом случае, увеличение температуры приводит к активизации диффузионных процессов и даже при небольшом увеличении температуры (на 50-100 °С) и времени воздействия элементы будут легко испаряться как с поверхности, так и с несколько большей глубины, чем при воздействии только света.



Рисунок 3 – Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda=385,958$ нм) в спектрах уранатов калия от отношения KOH:U

Использование метода лазерного искрового спектрального анализа со сдвоенными лазерными импульсами для анализа высушенных на бумажном фильтре растворов урана показало, что возбуждение сдвоенными лазерными импульсами анализируемой пористой поверхности является перспективным направлением для разработки количественного анализа сухих остатков различных растворов содержащих уран с возможностью дистанционного определения содержания урана с хорошей чувствительностью.

Список литературы

1. Пантелеев, Ю.А., Александрук, А.М., Никитина, С.А. и др. // Труды Радиового института им. В.Г. Хлопина. – 2007. – Т. XII. – С. 123 – 143.
2. Ельяшевич, М.А. Спектры редких земель. ГИИТЛ. 1953.
3. Зайдель, А.Н., Калигиевский, Н.И., Липис, Л.В., Чайка, М.П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. – М.–Л.: Физматгиз. – 1960. – 686 с.
4. Зайдель, А.Н., Прокофьев, В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. – М. 1962.
5. Анисимов, С.И., Лукьянчук, Б.С. // УФН. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 301 – 311.
6. Воробьев, В.С. // УФН. – 1993. – Т. 163, № 12. – С. 51 – 63.

Д.С. Умрейко, А.А. Зажогин, А.И. Комяк, С.Д. Умрейко, А.П. Зажогин – Белорусский государственный университет, Минск, zajogin_an@mail.ru.

УДК 533.9; 621.793.6

А.Р. Фадаиян, С.В. Проценко, А.П. Зажогин

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ И ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ ТИТАНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, разлетом ее и осаждением на подложке настолько многофакторны, что не удастся получить