

И.И. Жерин, С.Т. Пенин, З.С. Пенина

Экспериментальные исследования динамики гидролиза UF_6 в атмосферном воздухе по изменению ИК-спектра

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Представлены результаты экспериментов по изменению ИК-спектра гексафторида урана в полосе с центром 623 см^{-1} в процессе его гидролиза в атмосферном воздухе. Полученные результаты показывают, что гидролиз в объеме продолжается длительное время, т.е. можно утверждать, что в случае выброса UF_6 в атмосферу в воздухе в течение длительного времени остается свободный гексафторид. Эти результаты подтверждают данные косвенных измерений характерных времен реакции по рассеянию лазерного излучения образующимися при гидролизе аэрозольными частицами.

Проблемы контроля токсичных и радиоактивных выбросов в атмосфере и в производственных помещениях при работе предприятий ядерного цикла стимулируют поиск новых оперативных методов определения концентраций химических и радиоактивных загрязнителей из-за их большого влияния на природную флору и фауну, а также на здоровье и жизнедеятельность персонала.

В результате изучения динамики аэрозолеобразования по рассеянию лазерного излучения при гидролизе гексафторида урана UF_6 в условиях, имитирующих реальную атмосферу [1–4], были получены данные, косвенно характеризующие сам процесс гидролиза. В частности, обнаружено, что при всех исследуемых концентрациях и стехиометрических соотношениях исходных компонентов в процессе активного гидролиза остается негидролизованный UF_6 .

В случае малых концентраций UF_6 процесс аэрозолеобразования при гидролизе почти экспоненциально замедляется с уменьшением концентрации, однако уровни сигналов прямого и обратного рассеяния указывают на существование остаточного гексафторида урана («проникающей фракции») в течение длительного времени (как минимум до 2 ч).

Гидролиз в объеме с образованием аэрозольной фракции идет даже при сверхмалых давлениях гексафторида урана ($UF_6 \sim 10^{-5}$ – 10^{-6} торр), близких к уровню ПДК.

Эти результаты стимулируют применение оптических методов для прямого исследования динамики процесса гидролиза UF_6 в реальной атмосфере.

В данной статье описываются экспериментальные исследования динамики гидролиза UF_6 в воздухе методами ИК-спектроскопии.

Исследования UF_6 методами ИК-спектроскопии ведутся с начала 50-х гг. Результаты этих исследований давно стали классическими, а ИК-спектры UF_6 приводятся во многих статьях и монографиях. Дан-

ные о параметрах колебательных полос в ИК-спектрах UF_6 природного состава в газовой фазе представлены в табл. 1.

Таблица 1

Частоты (ν , см^{-1}) и интегральные коэффициенты поглощения ($A \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) колебательных полос $^{238}UF_6$

ν	A	Интерпретация
623,2	440	$\nu_3(F_{1u})$
822,0	0,23	$\nu_3 + \nu_5(F_{1u} + F_{2u} + A_{2u} + E_u)$
1158,1	0,96	$\nu_2 + \nu_3(F_{1u} + F_{2u})$
1292,1	0,76	$\nu_1 + \nu_3(F_{1u})$
1688,5	0,022	$2\nu_2 + \nu_3(F_{1u} + F_{2u})$
1823,0	0,008	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3(F_{1u} + F_{2u})$
1871,5	0,01	$3\nu_3(2F_{1u})$

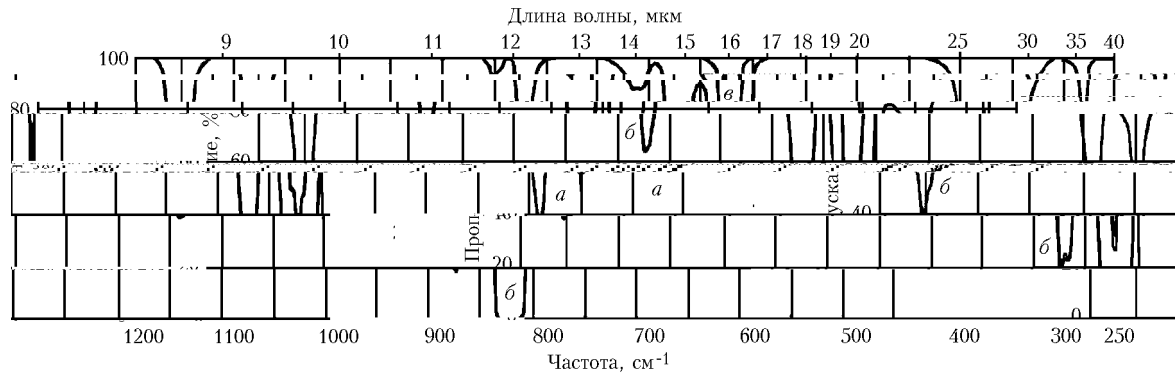
Величина $A = (440 \pm 60) \text{ см}^2 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для полосы антисимметричного валентного колебания $\nu_3(F_{1u})$ хорошо согласуется с данными [5], полученными из ИК-спектров газообразного UF_6 , зарегистрированных с использованием диодного лазера ($\Delta\nu = 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) и многопроходной кюветы с $L = 80$ – 400 м при давлении паров UF_6 $P = 10^{-1}$ – 10^{-3} торр. Величины A для полос переходов второго порядка с участием кванта ν_3 лежат в пределах $(1-0,2) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а та же величина для полос переходов третьего порядка – в пределах $(0,02-0,01) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [6].

Несмотря на столь значительное количество работ, посвященных ИК-спектрам UF_6 , изменение спектра свободного гексафторида в воздухе не изучено. Мешающим фактором для детектирования малых концентраций свободного UF_6 в атмосферном воздухе может быть перекрытие спектра UF_6 со спектрами продуктов его гидролиза. В табл. 2 приведены значения частот основных колебаний UOF_4 и UO_2F_2 , полученные в основном с использованием техники высокотемпературной ИК-спектроскопии и матричной изоляции [7].

Таблица 2

Частоты (ν , см^{-1}) колебательных полос UOF_4 и UO_2F_2 естественного изотопного состава

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9
UOF_4	891	661	117	559	276	149	646	201	—
UO_2F_2^*	868	631	146	—	234	1001	—	—	261

* ИК-спектр твердого образца при $T = 160$ К.Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения UF_6 : a – 0,613 атм, b – 125 торр, v – 1 торр

Как видно из табл. 2, наличие полос с частотами ν_2 для обоих соединений может существенно затруднить идентификацию свободного гексафторида в процессе его гидролиза во влажном воздухе.

Все это показывает необходимость дальнейших исследований для определения возможности применения метода ИК-спектроскопии для контроля малых концентраций UF_6 в реальной атмосфере.

Как уже упоминалось ранее, поглощение ИК-излучения молекулами UF_6 обусловлено набором колебательных мод и их комбинациями. Как видно из табл. 1, наиболее мощное поглощение ИК-излучения наблюдается в полосе с центральной частотой $\nu_3 = 623 \text{ см}^{-1}$. В этой полосе интегральный коэффициент поглощения минимум на три порядка выше, чем в любых других, и равен $440 \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На рис. 1 представлен спектр поглощения газообразного UF_6 в ИК-области из ставшей уже классической работы [8]. Очевидно, что только измерения в полосе поглощения с центром $\nu_3 = 623 \text{ см}^{-1}$ могут принести результат при малых концентрациях UF_6 .

Исходя из вышеизложенного, все проведенные нами измерения были сделаны именно в этой области спектра.

Методика эксперимента

Измерения спектров поглощения UF_6 проводились на серийном спектрофотометре ИКС-29 по двухлучевой схеме. В одно плечо спектрофотометра помещалась кювета-реактор, выполненная из нержавеющей стали с отполированными внутренними стенками с окнами из AgCl . В другое плечо помещались такая же, но вакуумированная кювета, либо компенсатор для компенсации поглощения на стеклах изме-

рительной кюветы. Эксперименты проводились в два этапа. На первом этапе в откачанную предварительно кювету-реактор производился напуск гексафторида урана с давлениями в интервале от 10 до 0,1 торр и фиксировался спектр поглощения UF_6 в области 650–600 см^{-1} . Такие давления соответствуют массовой концентрации UF_6 (при температуре 23 °С) в пределах 190–1,9 $\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$. На втором этапе впервые был проведен эксперимент по непосредственному измерению изменения поглощения гексафторида урана в процессе гидролиза при атмосферном давлении. В этом эксперименте спектрофотометр устанавливался на частоту максимального поглощения (623 см^{-1}), затем производился напуск UF_6 с давлениями 1,9 и 1 торр (массовые концентрации 36,1 и 19 $\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$ соответственно), после этого в кювету-реактор напускался атмосферный воздух и производилась запись спектра поглощения на частоте 623 см^{-1} и фиксировались изменение величины поглощения со временем, температура окружающей среды и относительная влажность воздуха (a следовательно, и концентрация молекул H_2O в объеме кюветы-реактора). Подобная методика позволяет сопоставить данные косвенных измерений, выполненных в [1–4], с данными прямых измерений.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлен ряд спектров поглощения UF_6 при различных давлениях. Следует отметить, что речь идет о поглощении ИК-излучения (т.е. кривые на наших графиках зеркально перевернуты по сравнению с графиком на рис. 1). Видно, как меняется величина поглощения в зависимости от давления гексафторида.

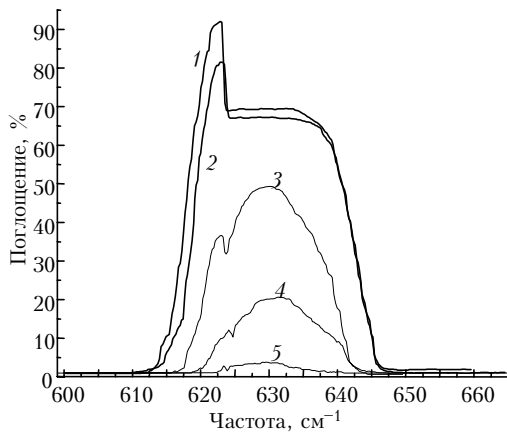


Рис. 2. ИК-спектр поглощения UF_6 в области $600\text{--}670\text{ см}^{-1}$ при разных давлениях: кривые 1, 2, 3, 4, 5 – давления 6,1; 4,1; 1,0; 0,4; 0,25 торр соответственно

Обращает на себя внимание наличие широкой полосы поглощения в области $628\text{--}640\text{ см}^{-1}$. Пока остается неясной причина появления этой полосы. Можно лишь отметить, что величина поглощения в этой области стремится к насыщению с ростом давления UF_6 . Вполне возможно, что появление этой полосы связано с частицами UO_2F_2 , образовавшимися на внутренних поверхностях стекол при повышенной концентрации UF_6 в результате его взаимодействия с влагой, сорбированной на окнах кюветы. Это предположение основано на существовании у уранилфторида полосы поглощения с модой $\nu_2 = 631\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 2). На рис. 3 из работы [9] изображен спектр UO_2F_2 , из которого видно, что в области $630\text{--}650\text{ см}^{-1}$ наблюдается достаточно сильное поглощение. Скорее всего, эта полоса будет отсутствовать в свободном воздухе. Более точно на этот вопрос мож-

но ответить после дополнительных исследований. Однако даже при наличии этой мешающей полосы видно, что полоса гексафторида 623 см^{-1} хорошо разрешена. По данным рис. 2 был построен график зависимости величины поглощения от давления UF_6 (рис. 4). Сглаживание экспериментальной кривой проводилось полиномом третьей степени. Коэффициенты подбирались последовательными итерациями для наилучшего приближения. Как видно из графика, закон Бугера – Ламберта не вполне выполняется, что также, по-видимому, связано с наличием поглощающего слоя на окнах кюветы.

Теперь обратимся к результатам второго этапа исследований: к прямому измерению поглощения в полосе с центром 623 см^{-1} в процессе гидролиза гексафторида урана атмосферным воздухом. Как уже упоминалось выше, при проведении этих измерений шкала спектрофотометра устанавливалась на центр полосы поглощения, производился напуск в кювету UF_6 , затем включалась запись. После этого открывался вентиль и в кювету поступал атмосферный воздух. В результате записывалось изменение величины поглощения, а следовательно, и изменение концентрации гексафторида со временем. Исследовался гидролиз при двух начальных давлениях гексафторида: 1 и 1,9 торр (массовая концентрация 19 и $36,1\text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$ соответственно).

В обоих экспериментах температура окружающего воздуха была $23\text{ }^\circ\text{C}$, относительная влажность $\sim 80\%$. Для таких условий парциальное давление водяного пара в воздухе составляет ~ 17 торр. Следовательно, условия стехиометрии заведомо выполнялись, однако для давления гексафторида 1,9 торр нарушалось условие десятикратного превышения концентрации молекул воды. Результаты экспериментов представлены на рис. 5 и 6.

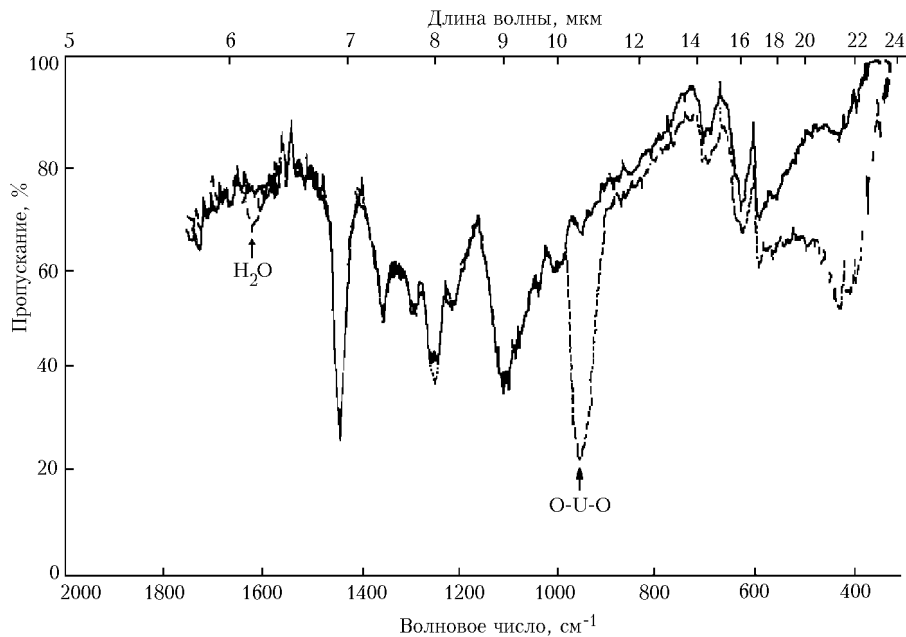


Рис. 3. Спектр поглощения UO_2F_2 . Прерывистая кривая – аэрозольные частицы, сплошная – на фильтре

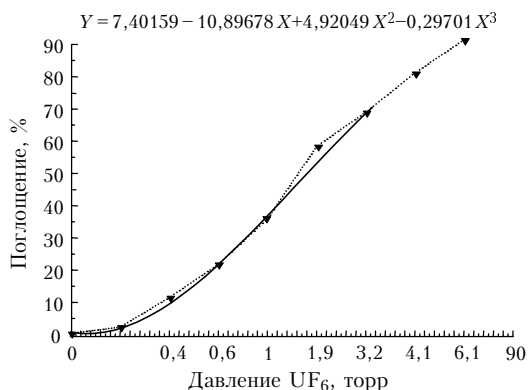


Рис. 4. Зависимость поглощения UF_6 от давления. Пунктирная кривая – эксперимент; сплошная – аппроксимация полиномом (формула на графике)

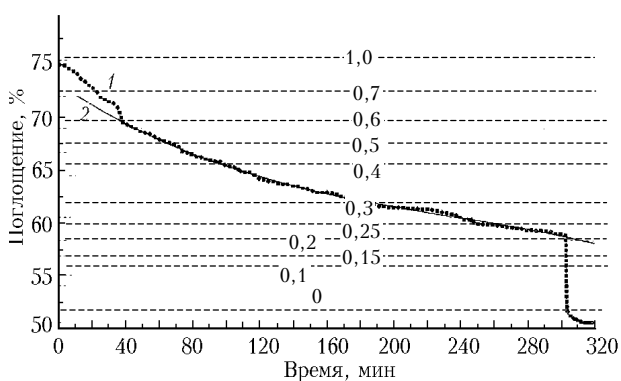


Рис. 5. Изменение давления UF_6 в зависимости от времени при гидролизе в атмосферном воздухе. Начальное давление 1 торр; 1 – данные эксперимента; 2 – сглаживание полиномом; цифры на штриховых прямых – парциальное давление UF_6 , соответствующее данной величине поглощения

Хотя данные экспериментов находятся в стадии обработки, некоторые интересные выводы можно сделать уже сейчас. В обоих экспериментах после открытия вентиля происходило скачкообразное уменьшение поглощения (в первые 40–50 с), несмотря на то что давление в кювете становилось равным атмосферному, т.е. увеличивалось фоновое поглощение.

Из рис. 5 видно, что существенное уменьшение давления происходит в течение 35–38 мин, затем кривая становится более пологой и плавной и хорошо сглаживается полиномом. Эти результаты хорошо согласуются с данными по рассеянию. То же самое можно сказать, анализируя рис. 6. В этом случае спад происходит (но более плавно) в первые 30 мин после начала гидролиза. Это вполне объяснимо, если учесть, что нет 10-кратного превышения концентрации воды над концентрацией гексафторида и это также совпадает с полученными ранее результатами по рассеянию.

Наиболее интересным нам представляется тот факт, что даже после 5 ч гидролиз все еще продолжался, т.е. кривая так и не вышла на нулевой уровень (резкий спад поглощения после 300 мин на рис. 5 объясняется тем, что в это время началась от-

качка кюветы). Возможной причиной такого медленного течения реакции может быть то, что гидролиз происходил в замкнутом объеме без активного перемешивания. Кроме того, некоторая ошибка в измерениях могла появиться благодаря осаждающимся на окнах кюветы частицам уранилфторида. Все это могло внести ошибку в скорость спада кривой, описывающей величину поглощения и, следовательно, дать завышенную оценку конечной концентрации гексафторида. Однако тот факт, что кривая все-таки продолжала спадать, а соответственно и уменьшалась концентрация гексафторида в кювете, свидетельствует о том, что гидролиз все это время продолжался.

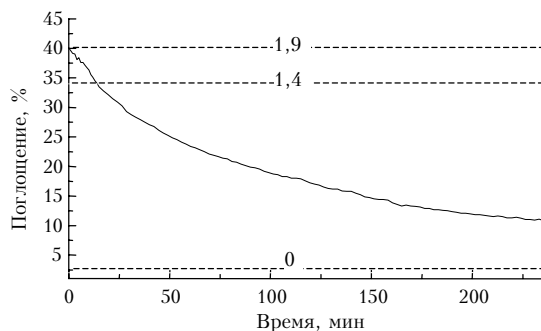


Рис. 6. Изменение поглощения в зависимости от времени при гидролизе UF_6 в атмосферном воздухе. 1,9; 1,4; 0 – давление гексафторида и его соответствие величине поглощения (начальное давление 1,9 торр)

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

Наличие в спектре поглощения гексафторида урана мощной полосы с центральной частотой 623 см^{-1} , не имеющей сильного перекрытия с полосами поглощения основных атмосферных газов, позволяет использовать методы ИК-спектроскопии для детектирования UF_6 в воздухе.

Спектр гексафторида хорошо разрешен и может быть выделен с помощью серийных спектрофотометров для средних концентраций UF_6 .

Эксперименты по прямому измерению динамики гидролиза UF_6 при атмосферном давлении подтверждают данные косвенных измерений характерных времен реакции по рассеянию лазерного излучения. Следовательно, после выброса UF_6 в воздухе в течение длительного времени остается свободный гексафторид.

В заключение добавим, что для исследования процесса гидролиза сверхмалых концентраций гексафторида в воздухе полезно повысить селективность возбуждения колебательной моды и увеличить энергозатрат. Для этого можно воспользоваться лазерным источником излучения (есть серийные диодные лазеры с длиной волны излучения 16 мкм), что позволило бы повысить чувствительность метода.

1. Zherin I.I., Penin S.T., Chistyakova L.K., Ponomarev Yu.N., Sitnikov A.S. Formation of aerosols containing uranium in emissions of plants for nuclear fuel reprocessing // J. Aerosol Sci. 1996. V. 27. P.123–124.

2. Zherin I.I., Penin S.T., Chistyakova L.K., Kokhanov V.I. Experimental study of the aerosol formation by hydrolysis of UF_6 in gaseous phase under atmospheric // J. Aerosol Sci. 1996. V. 27. P. 405–406.
3. Амелина Г.Н., Жерин И.И., Пенин С.Т., Пенина З.С., Сачков В.И., Чистякова Л.К. Динамика формирования аэрозолей при гидролизе малых концентраций гексафторида урана // Оптика атмосфер. и океана. 1999. Т. 12. № 12. С. 1111–1115.
4. Амелина Г.Н., Жерин И.И., Пенин С.Т., Пенина З.С., Сачков В.И., Чистякова Л.К. Исследование динамики гидролиза малых концентраций гексафторида урана в газовой фазе по рассеянию лазерного излучения // Изв. вузов. Физ. 2000. Т. 43. № 5 (Приложение). С. 86–90.
5. Kim K.C., Person W.B. // J. Chem. Phys. 1989. V. 74. P. 171–179.
6. Nabiev Sh.Sh. // Abstr. Intern. Conf. «Actinide-93» (Santa-Fe, USA) / Ed. D.E. Hobart. Los Alamos: LALP. 1993. P. 108–109.
7. 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. N 12. С. 1274–1280.
8. Burke T.G., Smith D.F., Nielsen A.H. The molecular structure of MoF_6 , WF_6 and UF_6 from infrared and Raman spectra // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 3. P. 447–455.
9. Bostick W.D., McCulla W.H., Pickrell P.W. Sampling, characterization, and remote sensing of aerosols formed in the atmospheric hydrolysis of uranium hexafluoride // J. Environ. Sci. and Health. A. 1985. V. 20. N 3. P. 369–393.

I.I. Zherin, S.T. Penin, Z.S. Penina. Experimental study of dynamics of UF_6 hydrolysis in atmospheric air by IR spectrum variation.

Experimental results of studying the variation of UF_6 IR spectrum in a band centered at 623 cm^{-1} during its hydrolysis in atmospheric air are presented. The results obtained show long time hydrolysis in a volume, i.e. we may conclude that in the case of the UF_6 emission in the atmosphere, free hexafluoride lives in air for a long time. These results confirm the data of indirect measurements of the reaction characteristic times from the laser radiation scattering by aerosol particles formed in the hydrolysis.