

УДК 543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ГЕКСАФТОРИДЕ УРАНА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

А.В.Сапрыгин, Б.Г.Джаваев, О.В.Елистратов
Уральский электрохимический комбинат, ЦЗЛ
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2
bgd@uier.ru eov@aib.ru

Поступила в редакцию 15 июля 2002 г.

Разработан масс-спектрометрический метод определения массового содержания перфторуглеродных (ПФУ) примесей в гексафториде урана с помощью термической деструкции (пиролиза) ПФУ при температуре 1200К до перфторметана в никелевом реакторе. Способ защищен патентом РФ.

Сапрыгин Александр Викторович – начальник ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук, лауреат Государственной премии РФ.

Область научных интересов: радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов и объектов окружающей среды.

Джаваев Борис Григорьевич – руководитель группы товарного контроля и стандартных образцов ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: масс-спектрометрический изотопный и элементный анализ урана и его соединений.

Елистратов Олег Владимирович – инженер группы товарного контроля и стандартных образцов ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: масс-спектрометрический изотопный и элементный анализ урана и его соединений.

Определение содержания примесей органических соединений в гексафториде урана является сложной аналитической задачей. Все без исключения спецификации на гексафторид урана (ГФУ) в качестве обязательного требования устанавливают ограничение на содержание углеводородов, хлоруглеводородов и частично замещенных галоидоуглеводородов. Это ограничение обеспечивает безопасность проведения работ, связанных с расплавом гексафторида урана.

Не менее важно регулярно контролировать содержание перфторуглеродных примесей (ПФУ), молекулярная масса которых значительно превосходит массу вышеперечисленных соединений.

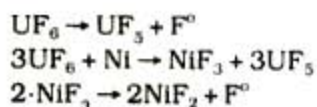
Несмотря на то, что содержание "тяжелых" перфторуглеродов не регламентируется ТУ и спецификациями, тем не менее известно: при определенном соотношении молекулярной массы ПФУ и их содержания в ГФУ возможна конденсация фторуглеродных соединений на элементах разделительного оборудования, приводящая к снижению надежности его работы.

Высокая актуальность аналитического контроля гексафторида урана на содержание

органических примесей потребовала создания надежных методов анализа. Определение содержания органических соединений с молекулярной массой до 600+700 а.е.м. было реализовано масс-спектрометрическим методом с использованием хемосорбции гексафторида урана на фтористом натрии. Однако при определении содержания более "тяжелых" фторорганических соединений получение количественных результатов становится затруднительным, так как ФУ активно сорбируются на NaF. Поэтому был разработан новый метод определения содержания фторорганических соединений в гексафториде урана с помощью термической деструкции ПФУ до перфторметана.

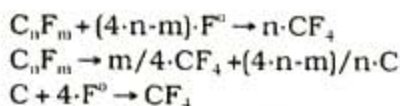
Предлагаемый метод, как и метод концентрирования органических примесей на фтористом натрии, является оригинальным и не имеет аналогов в аналитической практике. Сущность метода заключается в следующем.

Анализируемая газовая смесь $UF_6-C_nF_m$ конденсируется в никелевый реактор. Реактор разогревается до температуры 1200+1250 К. При этом в реакторе происходят химические реакции, в результате которых гексафторид урана превращается в нелетучие соединения с выделением атомарного фтора:



Катализатором происходящих реакций являются никелевые стенки реактора. Нагревание реактора с гексафторидом урана при указанной выше температуре в течение 40+60 мин приводит к полному превращению ГФУ в нелетучие соединения. При уменьшении времени нагрева некоторое количество урана остается в виде UF_6 .

Под воздействием высокой температуры происходит термическая деструкция (пиролиз) молекул фторорганических соединений до перфторметана и углерода. Образовавшийся углерод вступает в реакцию с активными атомами фтора: процесс заканчивается образованием перфторметана:



При температуре ~1200 К ПФУ полностью переходят в перфторметан, что подтверждается отсутствием в масс-спектре аналитических линий с массовыми числами 119($C_2F_3^+$) и 131($C_3F_3^+$). Проведение пиролиза при более низкой темпе-

ратуре приводит к увеличению доли "тяжелых" ПФУ, и определение среднего молекулярного веса ПФУ, получившихся в результате пиролиза, будет менее точным. На рис.1 приведена зависимость отношения выходных сигналов ионов $C_3F_3^+(m/e = 131 \text{ а.е.м.})$ и $CF_3^+(m/e = 69 \text{ а.е.м.})$, измеренная после пиролиза, от температуры термодеструкции. В спектре тяжелых ПФУ до пиролиза это отношение составляет 30 %.

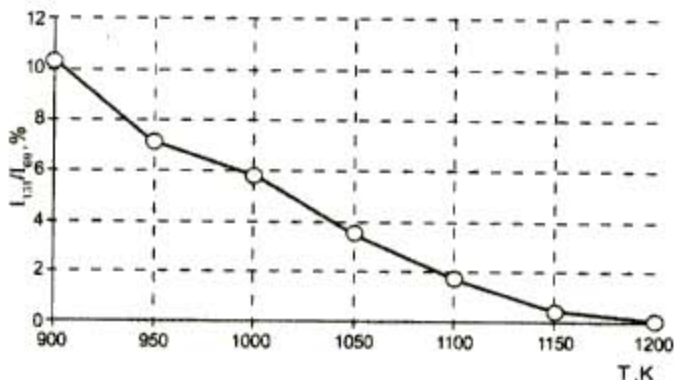


Рис.1. Зависимость отношения I_{131}/I_{69} от температуры термической деструкции T

В результате термической деструкции из одной "тяжелой" молекулы перфторорганических соединений C_nF_m , способной легко адсорбироваться на внутренней поверхности вакуумной системы масс-спектрометра, образуется "n" молекул высоколетучего и легко определяемого соединения - CF_4 , что приводит к существенному увеличению чувствительности метода.

С помощью газового масс-спектрометра определяется количество перфторметана в смеси и рассчитывается массовая доля ПФУ в ГФУ с учетом массы фтора, присоединенного в процессе термодеструкции.

Массовую долю ПФУ в гексафториде урана после их термической деструкции рассчитывают в следующей последовательности. Сначала определяют массу гексафторида урана, сконденсированного в реактор, по формуле

$$m_{ГФУ} = 1.4 \cdot 10^{-4} \cdot V \cdot \Delta P \text{ (г)}, \quad (1)$$

где V - объем вакуумной системы, из которой происходит конденсация UF_6 , л; ΔP - изменение давления UF_6 в объеме V, Па.

Выражение (1) получено из уравнения Клапейрона для идеального газа при температуре 300 К.

После окончания термической деструкции ПФУ газовую смесь, содержащую продукты пиролиза, вводят в источник ионов масс-спектрометра и определяют молярную долю перфторметана (CF_4):

$$C_{CF_4}^{np} = \frac{I_{69} / K_{69}}{\sum_{i=1}^n I_i / K_i} \cdot 100\% \quad (2)$$

где I_{69} - величина выходного сигнала, соответствующая содержанию CF_4 в продуктах пиролиза; K_{69} - коэффициент относительной чувствительности CF_4 ; I_i - величина выходного сигнала, соответствующая содержанию i -го компонента в продуктах пиролиза; K_i - коэффициент относительной чувствительности i -го компонента.

Регистрируя весь масс-спектр продуктов термической деструкции, проводят идентификацию

всех соединений, присутствующих в смеси.

В газообразных продуктах пиролиза всегда присутствуют: углекислый газ (CO_2); окись углерода (CO); фтористый водород (HF); тетрафторид кремния (SiF_4) и перфторметан (CF_4). Иногда в небольших количествах присутствуют трифторид бора (BF_3), кислород (O_2) и гексафторид урана (UF_6). Основными компонентами смеси являются CO и CO_2 , выделяющиеся из никелевого реактора в результате его разогрева. На рис. 2 приведен характерный масс-спектр смеси газов, полученных в результате пиролиза 0,42 граммов гексафторида урана, с молярной долей ПФУ $5 \cdot 10^{-4}\%$.

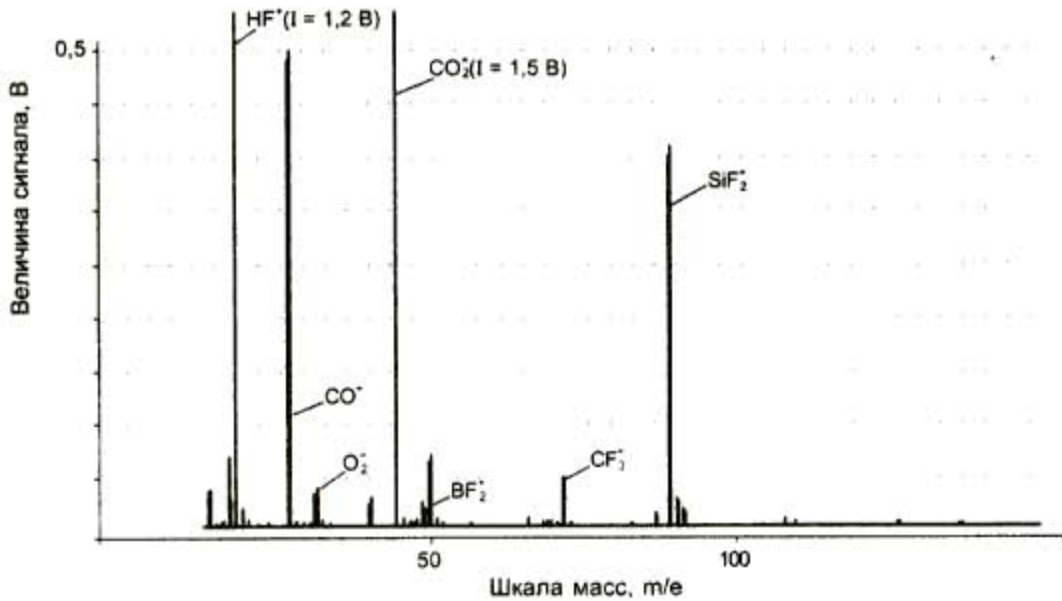


Рис.2. Характерный масс-спектр продуктов термической деструкции

Определяют парциальное давление перфторметана в смеси:

$$P_{CF_4} = \frac{C_{CF_4}^{np} \cdot P_{\Sigma}^{np}}{100} \text{ (Па)} \quad (3)$$

где $C_{CF_4}^{np}$ - молярная концентрация CF_4 , определенная по формуле(2); P_{Σ}^{np} - суммарное давление продуктов пиролиза в объеме V_1 , Па.

Парциальное давление CF_4 в смеси можно определить с помощью стандартного образца (калибровочной смеси). Для этого осуществляют последовательное введение в масс-спектрометр продуктов термической деструкции и калибровочной смеси. Расчет производят по формуле

$$P_{CF_4} = \frac{I_{69}}{I_j} \cdot \frac{K_j}{K_{69}} \cdot \frac{C_j^{kc} \cdot P_{\Sigma}^{kc}}{100} \quad (4)$$

где I_j - величина выходного сигнала, соответствующая содержанию j -го компонента в калибровочной смеси; K_j - коэффициент относительной чув-

ствительности j -го компонента; C_j^{kc} - молярная доля j -го компонента в калибровочной смеси; P_{Σ}^{kc} - суммарное давление калибровочной смеси перед игольчатым натекателем, Па.

Если в стандартном образце присутствует перфторметан, то выражение (4) упрощается:

$$P_{CF_4} = \frac{I_{69}}{I_{69}^{kc}} \cdot \frac{C_{CF_4}^{kc} \cdot P_{\Sigma}^{kc}}{100} \quad (5)$$

где I_{69}^{kc} - величина выходного сигнала, соответствующая содержанию CF_4 в калибровочной смеси; $C_{CF_4}^{kc}$ - молярная доля CF_4 в КС, %.

Определяют массу перфторметана, полученного в результате термической деструкции:

$$m_{CF_4} = 3.5 \cdot 10^{-5} \cdot P_{CF_4} \cdot V_1 \text{ (г)} \quad (6)$$

где V_1 - откалиброванный объем вакуумной системы, в котором давление продуктов пиролиза составляет P_{Σ}^{np} .

Выражение (6) получено из уравнения Кла-

пейрона для идеального газа.

В результате термической деструкции масса фторуглеродов за счет присоединенного фтора увеличивается. Множитель s (коэффициент термической деструкции), устанавливающий величину изменения массы ФУ, определяют из соотношения

$$s = \frac{n \cdot M_{CF_4}}{M_{C_nF_m}} = \frac{88 \cdot n}{12 \cdot n + 19 \cdot m} \quad (7)$$

где M_{CF_4} - молекулярная масса перфторметана, г/моль; $M_{C_nF_m}$ - средняя молекулярная масса ПФУ, присутствующих в гексафториде урана, г/моль.

Если не известна средняя молекулярная масса перфторуглеродов, присутствующих в анализируемой пробе ГФУ, то ее определяют с помощью масс-спектрометра с "мягкой" отрицательной ионизацией, при которой происходит резонансный захват электрона молекулой с образованием молекулярного иона. Так, например, если масс-спектр состоит из k молекулярных ионов, то средняя молекулярная масса ФУ определяется по формуле

$$M_{C_nF_m} = \frac{\sum_{i=1}^k I_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k I_i} \quad (8)$$

где I_i - величина выходного сигнала, соответствующая молекулярному иону с массой M_i .

Определяют массовую долю ПФУ в ГФУ с учетом массы присоединенного фтора:

$$C_m = \frac{m_{CF_4}}{s \cdot m_{ГФУ}} \cdot 100 \% \quad (9)$$

где $m_{ГФУ}$ - масса гексафторида урана, определенная по формуле (1).

Для различных перфторуглеродов, чаще всего присутствующих в гексафториде урана и имеющих молекулярную массу от 500 до 800 а.е.м., значение коэффициента термической деструкции составляет 1.8+2.2. Поэтому для расчета массового содержания ПФУ после их пиролиза коэффициенту деструкции можно присвоить среднее значение 2.0. При этом погрешность расчета не превысит 15% отн.

Пример. Проводилось определение массовой доли фреона-350 (C_7F_{14}) в гексафториде урана с помощью термической деструкции ПФУ (табл. 1-3). Для этого использовались три смеси $UF_6 - C_7F_{14}$ с массовой долей фреона-350: 0.02, 0.005 и 0.0005%. Данные смеси были приготовлены на основе чистых веществ.

Таблица 1

Результаты определения массовой доли фреона-350, содержащегося в гексафториде урана в количестве 0,02 %

№ п/п	Масса конденсируемого UF_6 , г	Масса выделившегося CF_4 , г	m_{CF_4}/s , г	Массовая доля фреона-350, %
1	0,105	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,0227
2	0,105	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,0205
3	0,21	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,0200
4	0,21	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,0226
5	0,315	$11,4 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,0206
6	0,315	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,0178
7	0,42	$12,5 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,0169
8	0,42	$15,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	0,0210
9	0,63	$20,2 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	0,0182

Таблица 2

Результаты определения массовой доли фреона-350, содержащегося в гексафториде урана в количестве 0,005 %

№ п/п	Масса конденсируемого UF_6 , г	Масса выделившегося CF_4 , г	m_{CF_4}/s , г	Массовая доля фреона-350, %
1	0,105	$0,93 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,0050
2	0,21	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,0049
3	0,315	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,0056
4	0,40	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,0048
5	0,84	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,0055

Таблица 3

Результаты определения массовой доли фреона-350, содержащегося в гексафториде урана в количестве 0,0005 %

№ n/n	Масса конденсируемого UF ₆ , г	Масса выделившегося CF ₄ , г	m _{CF₄} /s, г	Массовая доля фреона-350, %
1	0,105	1,1·10 ⁻⁶	0,6·10 ⁻⁶	0,00061
2	0,21	2,1·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁶	0,00058
3	0,315	2,7·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁶	0,00049
4	0,40	4,6·10 ⁻⁶	2,6·10 ⁻⁶	0,00065
5	0,63	5,8·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁶	0,00052

Коэффициент термической деструкции для фреона-350 составляет

$$s = \frac{7 \cdot 88}{350} = 1,76$$

Описанный способ определения содержания перфторуглеродных соединений в гексафториде урана защищен патентом РФ (патент №2154028, приоритет 23.07.99).

* * * * *

MASS-SPECTROMETRY DETERMINATION OF ORGANOFUORIC IMPURITIES IN URANIUM HEXAFLUORIDE BY THERMAL DESTRUCTION

A.V. Saprygin, B.G. Dzhavaev, O.V. Yelistratov

The mass spectrometry method for determination of the mass content of perfluorocarbon impurities in uranium hexafluoride by means of thermal destruction (pyrolysis) of perfluorocarbons to perfluoromethane in a nickel reactor at temperature 1200 K is developed.

The method is protected by the Russian Federation Patent.