

低压条件下气态 UF_6 纯度的 红外光谱分析方法

刘 巍, 王春岩

(核工业理化工程研究院 粒子输运与富集技术重点实验室, 天津 300180)

摘要: 为建立低压条件下使用傅立叶红外光谱法定量分析气态 UF_6 的纯度方法, 本研究选取 $1\ 150\ cm^{-1}$ 处的吸收峰作为定量分析 UF_6 纯度时的特征吸收峰。针对 UF_6 气体净化后尾料中 UF_6 残留量的在线分析需求, 建立满足真空密封要求的红外分析系统、标准样品配比系统和背景图谱标定装置, 对不同纯度、不同压力条件下的气态 UF_6 标准样品进行分析, 建立 UF_6 纯度与其特征吸收峰面积、稳定压力相关的计算公式。结果表明, 通过该方法可准确地得到 $60\sim 140\ Pa$ 的压力范围内和 $0\sim 100\%$ 的纯度范围内气态 UF_6 的纯度。建立的分析方法和计算公式满足低压条件下 UF_6 气体在线快速分析的要求。

关键词: 傅立叶红外光谱法; 低压; 六氟化铀; 纯度

中图分类号: TL99 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2023)03-0344-07

doi: 10. 7538/tws. 2022. youxian. 046

FTIR Analysis Method for Purity Analysis of Gaseous UF_6 at Low Pressure

LIU Wei, WANG Chunyan

(Science and Technology on Particle Transport and Separation Laboratory,

Research Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin 300180, China)

Abstract: In order to establish a method for quantitative analysis of the purity of gaseous Uranium hexafluoride using Fourier infrared spectroscopy under low pressure, the absorption peak at $1\ 150\ cm^{-1}$ was selected as the characteristic absorption peak for quantitative analysis of the purity of uranium hexafluoride. It was showed that the pressure of gas analysis has a direct effect on the area of characteristic peak under low pressure condition, which could not be ignored in the process of purity calculation. Aiming at the online analysis demand of the residual UF_6 in the tail material after UF_6 gas was purified, the gas standard UF_6 samples with different purity and pressure conditions were analyzed by establishing an infrared analysis system, a standard sample ratio system and a background spectrum calibration device that could meet the requirements of vacuum sealing. The calculation formula for the relationship between the UF_6 purity and its characteristic absorption peak area as well as the gas absolute pressure were

established. The experimental results showed that the purity of gaseous UF₆ which was in the pressure range of 60~140 Pa and the purity range of 0~100% could be accurately analyzed by this method.

Key words: fourier infrared spectroscopy; low-pressure; uranium hexafluoride; purity

UF₆ 在常温下的饱和蒸气压约为 10 kPa, UF₆ 气体的制备、纯化和贮存过程均在真空条件下进行。上述工艺操作过程中均会因为气路系统无法达到绝对密封,从而渗入空气造成产品纯度下降,因此需要对混入杂质气体的 UF₆ 进行净化处理。由于目前净化技术的局限性,不能保证 UF₆ 混合气体中的产品和杂质被完全分离,需要对尾料中的 UF₆ 纯度进行监测,以确定净化操作是否满足技术要求。由于 UF₆ 气体具有放射性和毒性,因此要求该气体的纯度分析过程中所使用的气路系统必须具有较高的耐腐蚀性、耐辐照性,以免造成 UF₆ 扩散进入大气污染环境、污染操作空间环境、危害操作人员健康,同时也要避免空气渗入待测样品导致样品变性,造成纯度分析不准确。目前常用的气体混合物定量分析方法为红外光谱法、气相色谱法、电化学检测法等^[1-7]。其中电化学方法需要使用液体电解质,分析过程复杂,无法用于在线分析。气相色谱法因其分析过程所需时间过长、色谱柱不耐腐蚀等问题,不适用于气态 UF₆ 混合样品的快速定量分析。红外光谱技术可以进行快速在线分析和非破坏性分析,尤其是待测气体样品在中红外波段内(即 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹)有显著的吸收效应,因此是多组分混合气体定量分析中最具优势的方法^[8-10]。常规的红外光谱分析系统主要用于气体成分的定性分析,用于气体纯度定量分析时必须提前使用已知纯度的标准样品对其进行图谱分析和计算公式拟合。且常规红外光谱分析系统的气路无法满足 UF₆ 气体分析过程所要求的耐腐蚀、耐辐照、高真空技术要求。

由于上述技术存在困难,在低压力(绝对压力小于大气压)、低纯度混合气体的分析技术方面仍属于技术空白阶段。因此,本研究在获得满足高真空密封要求和耐腐蚀、耐辐照要求气路系统的基础上,开展低压条件下的傅立叶红外光谱法分析技术研究,以实现 UF₆ 气体的在

线、快速和无害分析。

1 基本原理

由朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律可知,傅立叶红外光谱法能够对气体进行定量分析。该定律可表述为:待测气体样品被某一光束通过时,任意吸光度 A 与该气体样品中各气体成分的浓度 c 和该光束的光程长 b 的乘积成正比。即,

$$A_{\nu} = a_{\nu}bc \quad (1)$$

式中: A_{ν} 为波数 ν 处的吸光度; a 为物质在波数 ν 处的吸收系数, L/(g·cm); b 为光程长, cm; c 为物质的浓度, mol/L。

已知朗伯-比尔定律成立的前提是吸光度 $A < 1/2$ 。当气体对红外光的吸收过程接近或者达到其饱和的程度后,其吸光度 $A > 1/2$,此时该吸收峰的高度或面积将不再具有定量判断的价值或信息,而该点在下文分析 UF₆ 纯度时选取特征峰的过程时尤为重要。

对于多种成分(例如 K 项)组合而成的气体,朗伯-比尔定律具有可累加特性。即当每种成分的气体都遵守该定律时,则在任意的某一个波数 ν 处的总吸光度可表述如下:

$$A_{\nu} = \sum_{i=1}^K a_{\nu}bc_i \quad (2)$$

由此,通过分析气体中各成分的浓度即可获得待分析气体的纯度。已有多种红外光谱定量分析气体纯度的方法研究^[11-13],认为“工作曲线法”最适合用于具有重复性的产品纯度定量分析,被广泛用于企业生产过程中的产品控制分析或质量鉴定分析等。

该方法先制备出一些不同纯度的待测标准物质,分析和计算得到该物质所对应吸光度或特征峰面积并将其作为纵坐标,将该标准样品的纯度为横坐标,则能得到一组吸光度 A (或特征峰面积)与物质纯度的工作曲线(或函数关系式)。此后便可在相同的实验条件下,利用红外光谱仪分析出的吸光度 A (或特征峰面积)与该工作曲线(或函数关系式)结合,计算得到待测

样品的纯度^[14-16]。

但是,该方法通常用于常压气体纯度的定量分析,对于气压低于标准大气压的气体是否适用,是否需要引入其他变量进行综合计算,是本研究的一个难点。本研究将以该方法为基础,进一步研究并建立低压条件下混合气体中 UF_6 纯度的定量分析方法。

2 分析系统及实验方法

2.1 分析系统

使用分辨率达到 0.5 cm^{-1} 、信噪比优于 32 000 : 1 技术水平的傅立叶红外光谱仪和配有耐受气体腐蚀特性的 ZnSe 材质窗片的 10 m 固定光程的不锈钢气体池。

为满足 UF_6 气体纯度分析过程中的真空密封要求,气路系统中的阀门、压力计、管道、容器、密封材料等均选用核用真空类产品,同时也需要对常规不锈钢气体池的管路进出口处和窗片安装处进行真空密封改造(如密封材料、密封结构等),使整个气路系统的真空泄漏率 $Q \leq 1 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和满足耐腐蚀、耐辐照的技术要求。

2.1.1 UF_6 标准样品制备装置 为解决常用“称重法”标样配比过程中存在的工艺缺陷,即气体混合过程中导入不彻底、配比和贮存过程中空气渗入、样品使用过程中气体浓度不均匀(因为 UF_6 可能冷凝在容器内表面而无法及时挥发成气体)等问题,本研究在对不同纯度 UF_6 样品进行制备的过程中,采用动态法的物料配制方法^[17],整个气路系统具备真空泄漏率 $Q \leq 1 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 的真空技术要求。如图 1 所示, UF_6 的流量通过(已经过质量法标

定完成的)气体声速孔板进行控制;该样品中的补充气体则选择在红外下没有特征峰的 N_2 (纯度为 99.999%),其流量通过直流流量计进行调整。

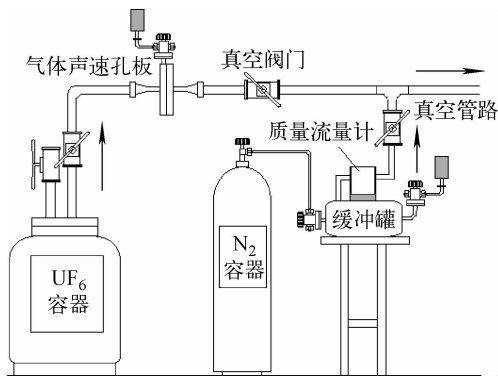


图 1 气态 UF_6 标准样品配制系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gaseous UF_6 standard sample preparation system

2.1.2 背景图谱标定装置 由于在建立各物质的标准图谱前,需要首先完成背景图谱的建立,本研究选择在红外下没有特征峰的 He(纯度为 99.999 9%)作为背景气体。

为建立 He 背景以及 UF_6 样品在不同压力、不同纯度条件下的图谱,首先进行背景图谱标定装置的设计与搭建(测试过程中对 He 进行严格的除水处理)。背景气体的图谱标定装置示意图示于图 2。装置安装有气体池的红外光谱仪、除水容器、缓冲罐、He 钢瓶、真空泵、检漏仪、真空截止阀、真空压力计和真空管道。使用前,使用检漏仪对系统的真空漏率进行检测,符合要求后能方能使用;使用过程中,使用真空泵对系统抽真空,以确保系统中不存在杂

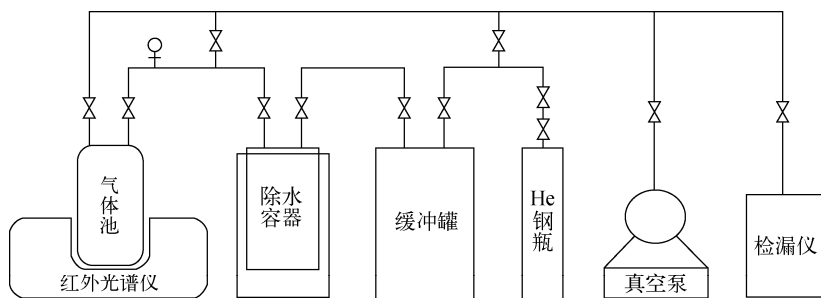


图 2 背景气体的图谱标定装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of spectrum calibration device for background gas

质气体,并将除水容器的表面温度降至 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$,用以冷凝 He 钢瓶中的杂质气体(尤指气态水分子);氦气通入气体池前,依次通过真空管路充至缓冲罐、除水容器;使用结束后,通过真空泵将 He 排出系统。通过该系统分别获得了 60、80、100、120、140 Pa 条件下的单通道 He 本底(背景)图谱。

红外光谱分析仪与气体池实物图于图 3。为降低测量时系统外部的空气渗入系统中对测量结果造成不利影响,避免 UF₆ 气体扩散进入大气中污染工作环境,对该气体池及其管路系统进行真空密封改造,使其满足相关测试条件。

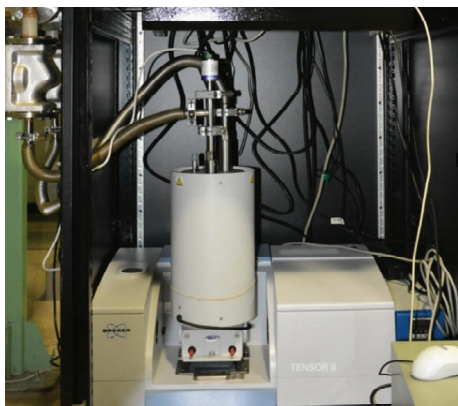


图 3 红外光谱分析仪与气体池实物图

Fig. 3 Schematic diagram of the infrared spectrum analyzer and gas pool

2.1.3 标准样品图谱标定装置 在完成 He (背景气体)图谱的建立后,需建立不同纯度、不同压力的 UF₆ 样品图谱。标准样品的红外光谱分析系统示于图 4。安装有气体池的红外光谱仪、标准样品、收料容器、真空泵、检漏仪、真

空截止阀、真空压力计和真空管道。使用前,使用检漏仪对系统的真空漏率进行检测,符合要求后方可使用;使用过程中,使用真空泵对系统抽真空,以确保系统中不存在杂质气体,并将收料容器的表面温度降至 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$,用以回收分析后的标准样品中 UF₆。

2.2 建立标准样品图谱方法

不同压力与纯度气态 UF₆ 的标准样品图谱建立方法及步骤如下:① 对气体池抽空,要求压力低于 0.1 Pa;② 使用目标纯度样品气体对容器进行吹扫,每次吹扫压力不低于 200 Pa,抽空后重复进行吹扫,次数不少于 3 次;③ 将目标纯度样品气体充入气体池,并通过调节气体池进出口阀门开度,使其压力稳定在预设压力下;④ 稳定 10 min 后调出对应压力下的背景气体图谱,然后对标准样品进行图谱扫描,重复三次;⑤ 测试完毕后对样品进行收集,对气体池进行抽空处理。

为满足特殊应用场景下的 UF₆ 定量分析,共设计(气体池)取样压力为 60~140 Pa、物料纯度为 0~100% 的 55 个实验工况点,环境温度处于 $(20\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 实验验证

UF₆ 气体在净化后需要对其尾料中的 UF₆ 残留量进行在线分析,随机配制多个不同纯度样品(低纯度)并进行分析和对比。为排除样品配制过程中在某个单一纯度数值条件下的客观性存在偏离,分别在 8.1%~18.5% 区间内独立配制 10 个纯度的标准样品,并对每个样品进行三次独立重复性分析。根据红外特征峰面积计算方法可知,当面积越大即样品纯度越高时,其计算结果的准确度越高,反之则越

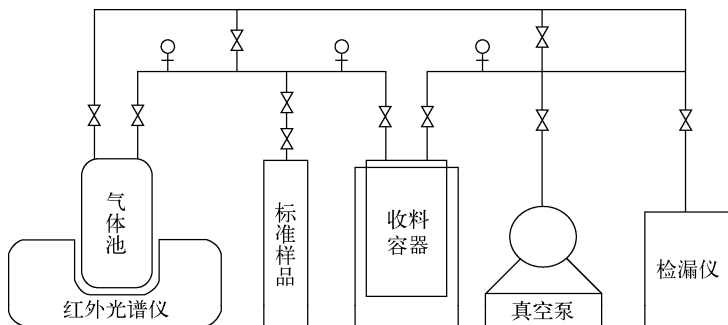


图 4 标准样品的红外光谱分析系统示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the infrared spectrum analysis system for standard samples

低,因此若能解决低纯度条件下的 UF_6 纯度分析问题,中、高纯度条件下的分析问题将不再列举。

3 结果与讨论

3.1 UF_6 标准图谱图谱建立

气态 UF_6 的红外特征吸收峰谱图示于图 5,气态 UF_6 在红外中所响应的波数列于表 1。在实验过程中发现, UF_6 分别在如图 5 和表 1 所示的波数处红外有响应,与文献[18]中的数据基本吻合。

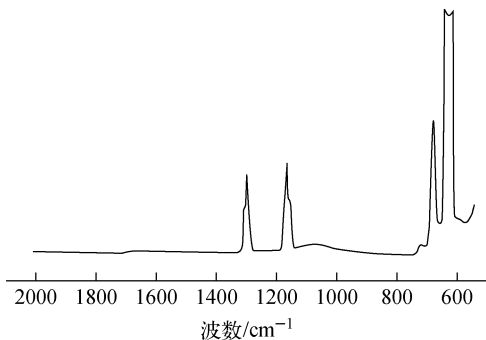


图 5 气态 UF_6 的红外特征吸收峰谱图

Fig. 5 Infrared characteristic absorption peak spectrum of gaseous UF_6 .

表 1 气态 UF_6 在红外光谱中响应波数

Table 1 Corresponding wave numbers of gaseous UF_6 in infrared ray

参数	波数/ cm^{-1}			
	1	2	3	4
实验值	600~650	650~690	1 130~1 180	1 265~1 305
文献值 ^[18]	626.2	670.5	1 157.5	1 297.6

本研究初期发现,在仅使用 UF_6 标准样品纯度值和特征峰面积进行“工作曲线”拟合时,线性度偏低;而在提高每个样品分析压力的一致性时,拟合曲线的线性度显著提升,表明气体压力的变化同样会造成分析结果的偏移,与以往的观点有所差异(以往观点并未提出压力的影响程度)。 UF_6 在纯度为 30.2% 条件下的特征峰面积与压力的变化关系示于图 6。由此可知,低压条件下气体的特征峰面积与样品分析过程中的气体压力有着密切的关系,两者间具有典型的线性关系。造成该现象的主要原因是:

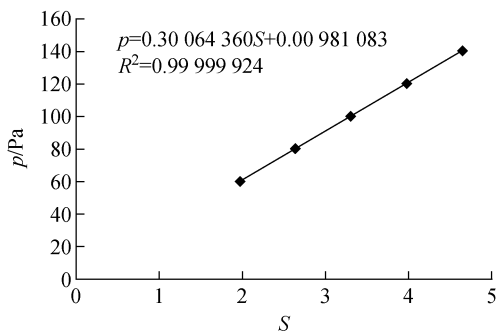


图 6 气态 UF_6 纯度为 30.2% 条件下的特征峰面积散点分布图

Fig. 6 Scatter point distribution of the characteristic peak areas for gaseous UF_6 with 30.2% purity

特征峰面积的大小并非由“纯度”直接造成,而是由单位体积内物质的量造成,即密度越大则特征峰面积越大(过饱和特征峰除外),反之则越小;通过公式 $pV = nRT$ 可知,当体积项 V 、温度项 T 不变时,压力项 p 与物质的量 n 之间存在线性关系,由于气体压力直接可测,而物质的量不可直接测量,因此可以使用气体压力间接表征物质的量。综上,确定样品压力并在分析过程中稳定气体样品压力对分析结果的准确性至关重要。

3.2 纯度计算公式拟合

经分析对比认为,在 $1130 \sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰形状更适于进行面积(积分)计算,因此确定对该处的不同压力、不同纯度下 UF_6 的特征峰面积进行检测,得到气态 UF_6 在不同压力与纯度下的红外特征峰面积数据列于表 2。

UF_6 在 120 Pa 条件下的特征峰面积与纯度的变化关系举例示于图 7。由此可知,在低压条件下,气体的特征峰面积仍与其纯度保持较好的线性关系。

由此可以将表 2 中所示的压力、纯度和红外特征峰面积三类数据依据勒让德多项式原理进行二元三次公式拟合,得到 UF_6 纯度的计算公式如下:

$$c_{UF_6} = a_1 + a_2 S + a_3 S^2 + a_4 S^3 + a_5 p + a_6 p^2 + a_7 p^3 + a_8 p \times S + a_9 p^2 \times S + a_{10} p \times S^2 \quad (3)$$

式中: c 为摩尔纯度; S 为红外特征峰面积; p 为压力,hPa; a_n 为常数,其中 $a_1=0.508\ 792$, $a_2=-0.775\ 125$, $a_3=-0.010\ 660$, $a_4=0.000\ 096$, $a_5=1.876\ 816$, $a_6=-2.164\ 732$, $a_7=0.771\ 248$, $a_8=0.917\ 381$, $a_9=-0.336\ 907$, $a_{10}=0.007\ 021$ 。

表 2 气态 UF₆ 在不同压力与纯度下的红外特征峰面积

Table 2 Infrared characteristic peak areas of gaseous UF₆ at different pressures and purities

纯度/%	不同压力(Pa)下的特征峰面积				
	140	120	100	80	60
100	6.678	5.724	4.761	3.821	2.866
91.10	6.082	5.191	4.283	3.407	2.541
79.90	5.323	4.577	3.798	3.038	2.301
69.80	4.648	3.972	3.305	2.639	1.976
62.00	4.188	3.604	3.023	2.444	1.865
52.20	3.518	3.028	2.563	2.076	1.598
42.10	2.861	2.453	2.067	1.698	1.296
29.90	1.998	1.705	1.418	1.147	0.849
19.80	1.313	1.145	0.972	0.806	0.631
10.60	0.681	0.598	0.508	0.424	0.337
0	0.012	0.006	0.008	0.013	0.005

表 3 标准样品与红外分析结果的偏差统计表

Table 3 Deviation between standard samples and infrared analysis results

参数	多次测量值									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
标准样品/%	8.10	8.20	8.50	8.90	9.00	12.98	14.00	18.30	18.50	18.50
第一次分析值/%	8.04	8.27	8.64	9.13	9.21	13.43	14.10	18.33	18.90	18.58
第一次分析偏差/%	-0.74	0.85	1.65	2.58	2.33	3.47	0.71	0.16	2.16	0.43
第二次分析值/%	8.08	8.24	8.59	9.16	9.26	13.39	14.21	18.41	18.75	18.48
第二次分析偏差/%	-0.25	0.49	1.06	2.92	2.89	3.16	1.50	0.60	1.35	-0.11
第三次分析值/%	8.03	8.26	8.61	9.12	9.36	13.30	14.20	18.30	18.67	18.42
第三次分析偏差/%	-0.86	0.73	1.29	2.47	4.00	2.47	1.43	0.00	0.92	-0.43
平均值/%	8.05	8.26	8.61	9.14	9.28	13.37	14.17	18.35	18.77	18.49
平均分析偏差/%	-0.62	0.73	1.29	2.70	3.11	3.00	1.21	0.27	1.46	-0.05

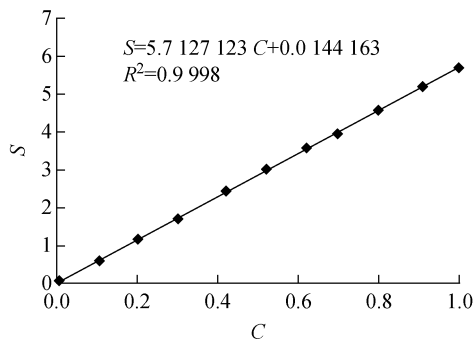


图 7 气态 UF₆ 在 120 Pa 条件下的特征峰面积散点分布图

Fig. 7 Scatter point distribution of gaseous UF₆ characteristic peak areas at 120 Pa

3.3 实验验证

实验得到的测试结果列于表 3。由表 3 数据可以,无论是在多次重复测量过程中还是在不同纯度间的测量过程中,分析偏差均未超过 5.00%,说明使用具有高真空密封能力气路系统的红外光谱分析系统能够有效解决分析难度较大的低压力、低浓度时的 UF₆ 气体纯度在线分析问题。考虑到本研究所拟合得到的 UF₆ 气体纯度计算公式的复合线性度 $R^2=99.98\%$,说明纯度与压力间存在良好的线性关系,因此说明表 3 中所选验证点在 60~140 Pa 的压力范围内和 0~100% 的纯度范围内具有代表性,故不再赘述。

综上,常压气体纯度的定量分析方法并不适用于低压条件下的 UF₆ 纯度分析,需要引入

气体压力项进行综合计算,这也是本研究过程中的重要发现和难点。

4 结论

通过设计与搭建具有耐腐蚀、耐辐照和高真空密封性能的红外光谱仪气路系统、背景图谱与标准图谱标定装置,可以建立 60~140 Pa 的压力范围内和 0~100% 的纯度范围内不同压力和纯度条件下的气态 UF_6 红外特征图谱,并发现在低压条件下(压力小于当地大气压时)样品的气体压力对分析结果有显著影响,因此在分析过程中必须稳定待测气体的压力。

在低压条件下,待测气体样品的压力不可忽略,因此必须使用具有压力项和特征峰面积项的(三次方幂)计算公式对气态 UF_6 的纯度进行计算。

本研究建立的分析方法和计算方法,其结果经与标准样品进行比对,证明测试结果准确度高,能够满足低压条件下的 UF_6 气体在线快速分析。

参考文献:

- [1] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海:上海交通大学出版社,1993.
- [2] 杨开武,白鹏,陈长兴. 气体浓度光学分析方法研究[J]. 煤气与热力,2007,27(8):17-21.
Yang Kaiwu, Bai Peng, Chen Changxing. Study on optical analysis method of gas concentration[J]. Gas and Heat, 2007, 27(8): 17-21(in Chinese).
- [3] 施文. 有毒有害气体检测仪器原理和应用[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [4] 王帅,冯新泸. 多组分气体检测与识别技术进展[J]. 重庆工学院学报(自然科学版),2007,21(3):78-81,87.
Wang Shuai, Feng Xinlu. Development of multi-gas analysis and identifying technology[J]. Journal of Chongqing Institute of Technology, 2007, 21(3): 78-81, 87(in Chinese).
- [5] 郑秋艳,王少波,李绍波. 电子气体主要杂质分析方法综述[J]. 低温与特气,2008,26(1):13-18.
Zheng Qiuyan, Wang Shaobo, Li Shaobo. The analytical method of electronic gas[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2008, 26(1): 13-18(in Chinese).
- [6] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上)[M]. 北京:科学技术出版社,1994.
- [7] 周枫然,韩桥,张体强,等. 傅里叶变换红外光谱技术的应用及进展[J]. 化学试剂,2021,43(8):

1001-1009.

- Zhou Fengran, Han Qiao, Zhang Qiangti, et al. Application and progress of fourier transform infrared spectroscopy technology[J]. Fine Chemical Intermediates, 2021, 43(8): 1001-1009(in Chinese).
- [8] 张叔良,吴天明. 红外光谱分析与新技术[M]. 上海:中国医药科技出版社,1993.
 - [9] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石油出版社,2006.
 - [10] 刘发龙,马新刚,程福银,等. 近红外光谱分析技术在快速分析上的应用[J]. 分析测试技术与仪器[J]. 2008,14(4):241-247.
Liu Falong, Ma Xingang, Chen Yinfu, et al. Application of near-infrared spectroscopy analytical technique in rapid analysis[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2008, 14(4): 241-247(in Chinese).
 - [11] Laurens J B, de Coning J P, McNeil S J. Gas chromatographic analysis of trace gas impurities in tungsten hexafluoride[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 911: 107-112.
 - [12] Hunt R D, Andrews L, Toth L M. ChemInform abstract: IR spectra of UF_6 , WF_6 , MoF_6 , and SF_6 complexes with hydrogen fluoride in solid argon[J]. Phys Chem, 1991(95): 1183-1188.
 - [13] 陈捷光,范世福. 光学式分析仪器[M]. 北京:机械工业出版社,1996.
 - [14] 连晨舟,吕子安,徐旭常. 典型毒害气体的 FTIR 吸收光谱分析[J]. 中国环境监测,2004,20(2):17-20.
Lian Chenzhou, Lv Zian, Xu Xuchang. FTIR spectroscopic analysis of the exit gas in industry [J]. Environmental Monitoring in China, 2004, 20(2): 17-20.
 - [15] Burns D A, Ciurczak E W. Handbook of near-infrared analysis[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.
 - [16] 王惠文. 偏最小二乘回归方法及其应用[M]. 北京:国防工业出版社,1999.
 - [17] 刘巍,韩莉果,周勃,等. 气态物料的配料方法[P]. 中国:ZL201510091786.7. 2016-09-28.
 - [18] 李庭华,侯惠奇,刘秀. 六氟化铀的红外吸收光谱[J]. 原子能科学技术,1983,18(5):588-591.
Li Tinghua, Hou Huiqi, Liu Xiu. Infrared absorption spectra of uranium hexafluoride[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1983, 18(5): 588-591(in Chinese).