

УДК 543.2:543.34

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО КОЛИЧЕСТВА ЛИТИЯ В ПЛЁНКАХ НА ДИАГНОСТИЧЕСКИХ МИШЕНЯХ В КАМЕРАХ ТОКАМАКОВ

С.В. Мирнов, Н.Т. Джигайло, А.Н. Щербак

АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», Троицк, Москва, Россия

В работе сравниваются три основных физико-химических способа определения содержания лития в напылённых плёнках на образцах-свидетелях, установленных в камере токамака. Показано, что видимое расхождение конечных результатов убедительней всего объясняется влиянием атомов железа, попадающих различными путями в литиевые плёнки. В итоге основное предпочтение отдаётся так называемому «пламенному» методу определения абсолютного количества лития.

Ключевые слова: токамак, литиевые плёнки, диагностические мишени, методы определения содержания лития.

PHYSICOCHEMICAL TECHNIQUE FOR DETERMINING ABSOLUTE LITHIUM AMOUNT IN LITHIUM FILMS COVERING DIAGNOSTIC TARGETS IN TOKAMAK CHAMBERS

S.V. Mirnov, N.T. Djigailo, A.N. Shcherbak

JSC «SRC RF TRINITI», Troitsk, Moscow, Russia

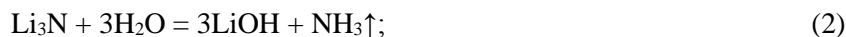
Three physicochemical methods of measuring lithium content in sputtered films on witness-samples installed in a tokamak chamber are compared in this paper. It is shown that the apparent discrepancy of final results is most convincingly explained by the influence of iron atoms ingressed into lithium films by various ways. As a result, the preference has given to the so-called «flame» method for determining lithium amount.

Key words: tokamak, lithium films, diagnostic targets, methods for determining lithium amount.

DOI: 10.21517/0202-3822-2018-41-1-53-56

ВВЕДЕНИЕ

Задача измерения абсолютного количества лития в литийсодержащих плёнках возникла в процессе решения задачи о транспорте ионизованного лития (растекания вдоль магнитного поля и поперечной диффузии) в пограничном слое лимитер—стенка (SOL — scrape off layer) в ходе рабочего режима токамака. Было замечено, что различные металлические мишени, погружённые в этот слой, постепенно покрываются плёнками лития либо его соединений, что очевидно указывало на существование продольных (вдоль магнитного поля токамака) литиевых потоков в тени лимитера. Масштаб этих потоков можно было бы оценить, измерив вес нанесённого лития и разделив его на время эксперимента. При знании коэффициента аккомодации лития на мишени полученная таким образом усреднённая величина могла бы дать уже количественную оценку продольных потоков, усреднённых за разряд (150—250 мс). Однако прямые методы по взвешиванию экспонированной литиевой мишени (например, путём измерения ухода частоты кварцевого резонатора) сложны в условиях высокого вакуума токамака и неоднозначны в отношении состава нанесённой плёнки. Задача упростилась бы в случае вывода мишени на анализ из камеры в атмосферу. Однако при этом возникает серьёзное осложнение — сильное сродство лития по отношению к основным компонентам воздуха, приводящее к тому, что в процессе извлечения образцов из разрядной камеры токамака на их поверхности образуется смесь нитрида и оксида лития в соотношении $\text{Li}_3\text{N} : \text{Li}_2\text{O} = 3$ [1], что, в свою очередь, способно неопределённым образом изменить «кажущуюся» массу извлечённого лития. Это препятствие было преодолено путём применения следующего физико-химического приёма [2]. С целью определения количества лития, нанесённого в процессе плазменной экспозиции, образцы-свидетели после извлечения на воздух в ходе удаления из разрядной камеры Т-11М сначала на 1 ч помещались в кипящую дистиллированную воду. Сам элементарный литий и все его основные химические соединения, образование которых потенциально возможно при экспонировании образцов-свидетелей в плазме и затем при их контакте с воздухом, вступают с водой в следующие химические реакции:



Конечным продуктом в случае всех реакций (1)—(4) оказывается щёлочь LiOH. Полученное количество LiOH в водном растворе, пропорциональное исходному абсолютному содержанию лития в образце, определялось затем тремя методами. Хронологически первым в данном исследовании стал метод кислотно-основного титрования [2]. Далее он был дополнен более простым и оперативным методом определения количества LiOH по электропроводности раствора — «электролитическим» (кондуктометрическим методом). Наконец третьим методом стало определение содержания лития в растворе с помощью пламенного фотометра [3]. Все три метода имеют свои особенности и позволяют получить в итоге некоторую дополнительную информацию о состоянии лития на стенках токамаков.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Титриметрический метод в своём кислотно-основном варианте широко используется в химической практике. Технически он осуществляется следующим образом: в сосуд с раствором щёлочи помещается её цветовой индикатор (в конкретном случае с LiOH — метилоранж). Далее в раствор дозированно добавляется кислота (в данном случае HCl) с целью нейтрализации гидроксильных групп (ОН⁻) вплоть до полного обесцвечивания индикатора. Известное количество кислоты, необходимое для этого, после пересчёта позволяет определить исходное количество щёлочного или щёлочноземельного металла в растворе (в данном случае Li).

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ (КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО КОЛИЧЕСТВА ЛИТИЯ

Метод определения концентрации LiOH в растворе по его электропроводности основан на том, что в отличие от чистой воды растворы электролитов способны проводить электрический ток. Величина электропроводности (обратная электросопротивлению раствора) зависит прежде всего от концентрации LiOH. Она зависит также от степени диссоциации электролита при данном разведении и от активности ионов электролита. Кроме того, электропроводность меняется с изменением температуры — при повышении температуры на 1° она повышается на 2—2,5%. Поэтому определение электропроводности проводили при постоянной температуре сосуда, в котором находился литийсодержащий раствор. Конечно, даже при термостатировании не наблюдается строгой пропорциональности между концентрацией раствора нескольких солей и его электропроводностью, активность разных ионов неодинакова и при изменении концентрации меняется по-разному. Тем не менее для экспресс-определений в растворах, где заведомо ожидалось превалирующее содержание гидроксида лития, диссоциирующего следующим образом:



и не требуется особой точности, этот метод может быть эффективным.

На рис. 1 представлена схема определения концентрации лития в растворе по его электропроводности. Мостовая электроизмерительная схема содержала в качестве сравниваемых электротехнических нагрузок два идентичных сосуда, снабжённых аналогичными вольфрамовыми электродами. Один сосуд был заполнен исследуемым раствором, другой (контрольный) — дистиллированной водой с заданным извне уровнем растворённого Li. Этот уровень посте-

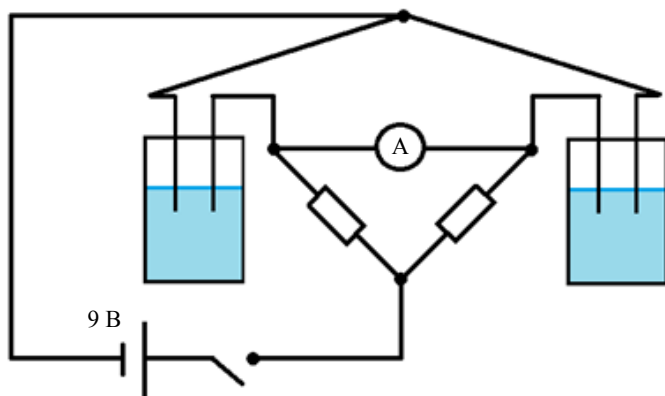


Рис. 1. Схема определения концентрации лития в растворе по электропроводности

пенно увеличивали, пока не наступал баланс (0 на амперметре А, рис. 1), т.е. массы лития в контрольном и исследуемом объёмах становились равны. Нижний предел такого способа определения количества лития в исследуемом объёме достигал 0,1—0,2 мг, при типичных значениях масс исследуемых плёнок на уровне 1—10 мг.

Однако при сравнении друг с другом результатов определения лития, полученных титриметрическим и электролитическим (по электропроводности) методами анализа, обнаружено явное различие получаемых значений, достигавшее 1,5 раз, что может указывать на наличие в анализируемых плёнках не только лития, но и иных источников катионов. В качестве дополнительной проверки был привлечён так называемый «пламенный» метод анализа содержания лития — по интенсивности возбуждения в пламени горелки спектральной линии LiI.

ПЛАМЕННЫЙ АНАЛИЗАТОР

В основу работы пламенного анализатора (фотометра) положен метод фотометрии линейчатой эмиссии химических элементов в пламени. Раствор, содержащий исследуемый элемент, в виде аэрозоля вводился в пламя газовой горелки. Эмиссионное излучение элементов разлагалось в спектр оптической системой с использованием дифракционной решётки. Спектральное излучение регистрировалось приёмником на фотодиодной линейке. Микропроцессорная система фотометра измеряла при этом интенсивность эмиссионных линий элементов и отображала результаты измерений на индикаторе в единицах концентрации исследуемого раствора. В качестве горючего газа в пламенном фотометре обычно используется смесь пропан—бутан. В частности, для определения количества лития, осаждаемого на различного рода образцах-свидетелях в экспериментах на токамаке Т-11М, использовали стандартный пламенный анализатор ПФА-378 с диапазоном измерений для Li 0,5—100,0 мг/л.

Один из результатов одновременного применения трёх методов анализа представлен на рис. 2, где показаны значения сбора лития на токамаке Т-11М зондом-свидетелем — мишенью из коррозионно-стойкой стали 1Х18Н9Т — для серии в 600 рабочих импульсов, полученные двумя методами: титриметрическим (1) и электролитическим (2), а также контрольная точка, полученная «пламенным» анализом.

Различия трёх методов, очевидно, указывают на присутствие в растворе «посторонних» катионов, природа которых до конца неизвестна. Относительное среднеквадратичное отклонение объединённых результатов, полученных как электролитическим, так и «пламенным» методом, составляет не более 20%, что, с одной стороны, позволяет с учётом этой коррекции использовать электролитический метод как оперативный метод определения абсолютного содержания лития, учитывая его относительную простоту проведения в лабораторных условиях, с другой стороны, ставит вопрос о причине такого расхождения.

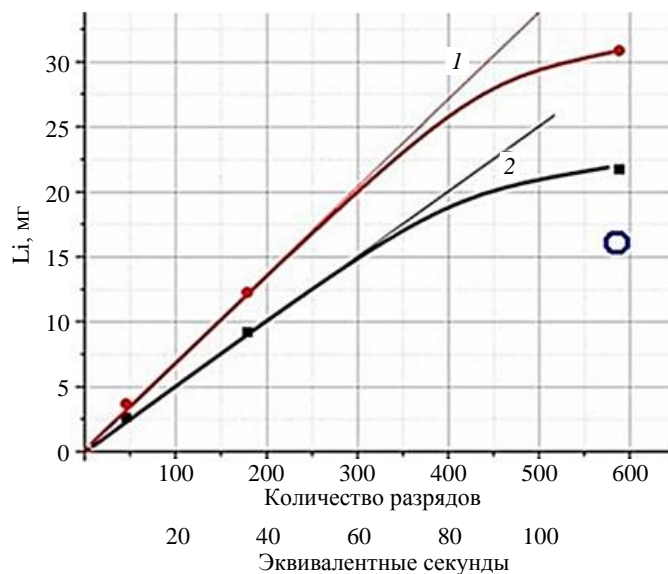


Рис. 2. Результат сбора лития за 600 импульсов, 120 эквивалентных секунд: 1 — титрование раствора; 2 — электролитический способ; \circ — результат «пламенного» анализа

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Очевидно, что прежде всего должна быть понята причина разности показаний титриметрического и электролитического способов определения абсолютного содержания лития. Визуальное указание на возможную причину этого отличия давал желтоватый оттенок исследуемого раствора, наблюдавшийся иногда после кипячения экспонированной мишени в дистиллированной воде, который можно объяснить присутствием в

растворе взвеси соединений окисленного железа. Действительно, материалом обмываемых зондов-свидетелей и первой стенки токамака являлась коррозионно-стойкая сталь с преимущественным содержанием железа. Она потенциально способна частично корродировать в ходе смыва горячим дистиллятом. Возникающая при этом ржавчина — смесь оксида железа(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) с оксогидроксидом железа(III) ($\text{FeO}(\text{OH})$) — способна образовывать видимую желтоватую взвесь. Ржавчина в воде почти не диссоциирует (у обеих её составляющих крайне низкие произведения растворимости ($\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6,3 \cdot 10^{-38}$ и $\text{PP}(\text{FeO}(\text{OH})) = 2,2 \cdot 10^{-42}$ [4]). Таким образом, её влияние на электропроводность пренебрежимо мало по сравнению с LiOH . Но при этом, будучи амфотерным (оксо)гидроксидом, она активно реагирует с HCl при титровании (подобно LiOH участвуя в реакциях нейтрализации (6), (7) с образованием FeCl_3):



При этом, как следует из сопоставления уравнений реакций (6), (7) с уравнением реакции (5), на 1 моль (оксо)гидроксида железа(III) уходит втрое больше соляной кислоты, чем на 1 моль LiOH . Соответствующий этому повышенный расход HCl мог внешне восприниматься как повышенное содержание Li в исследуемом растворе. Тем не менее полностью отказаться от титриметрического и электролитического методов анализа полученных растворов лития в пользу исключительно «пламенного» вряд ли разумно. Наблюдаемое различие может служить индикатором присутствия в литиевых плёнках примеси тяжёлых металлов (в первую очередь, железа) — результатов эрозии первой стенки в ходе работы токамака.

Публикация подготовлена по результатам исследований, выполненных с использованием оборудования УНУ «Комплекс установки ТСП». Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59917X0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Полуэктов Н.С. и др.** Аналитическая химия лития. — М.: Наука, 1975. 204 с.
2. **Azizov E.A. et al.** Experiments at the T-11M device in substantiation of the tokamak with lithium loop cycle. — In: 36 EPS Conf. on Plasma Physics and Controlled Fusion. Sofia. 2009. P5. 192.
3. **Полуэктов Н.С.** Методы анализа по фотометрии пламени. — М.: Госхимиздат, 1959. 231 с.
4. **Жуков С.Т.** Константы гидратации (произведения растворимости). — Общедоступный электронный портал Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: <http://www.chem.msu.su/rus/school/zhukov/20a.html>.



Сергей Владимирович Мирнов, начальник отдела, профессор, д.ф.-м.н., ветеран атомной энергетики и промышленности, лауреат Государственной премии СССР и премии им. Л.А. Арцимовича РАН, член Международного комитета по координации физических исследований в поддержку проекта ИТЭР, эксперт МАГАТЭ по токамакам; АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», 142190 Москва, Троицк, ул. Пушкиновых вл. 12, Россия



Надежда Толятовна Джигайло, с.н.с.; АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», 142190 Москва, Троицк, ул. Пушкиновых вл. 12, Россия



Анастасия Николаевна Щербак, инженер 1 категории; АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», 142190 Москва, Троицк, ул. Пушкиновых вл. 12, Россия

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2017 г.
Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Термоядерный синтез, 2018, т. 41, вып. 1, с. 53—56.