

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046280**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.22

(51) Int. Cl. **G01N 23/223 (2006.01)**

(21) Номер заявки
202390987

(22) Дата подачи заявки
2021.08.16

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГАФНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЦИРКОНИИ И СПЛАВАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

(31) 2021102186

(32) 2021.02.01

(33) RU

(43) 2023.12.13

(86) PCT/RU2021/050264

(87) WO 2022/164340 2022.08.04

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ
ЗАВОД"; ЧАСТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ
НАУЧНОГО РАЗВИТИЯ
АТОМНОЙ ОТРАСЛИ "НАУКА
И ИННОВАЦИИ" (ЧАСТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ "НАУКА И
ИННОВАЦИИ") (RU)**

(56) HASANY S.M. et al.: "Determination of traces of hafnium in zirconium oxide by wavelength dispersive X-Ray fluorescence spectrometry", JOURNAL OF RADIO ANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, vol. 142, № 2, p. 505-514, 1990

DURANI SMEER et al.: "Determination of hafnium in zircon by wavelength dispersive X-Ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry", THE INDIAN MINERALOGIST, vol. 45, p. 217-226, 2011
WO-A1-2005116618
KR-A-20060098511
CN-A-111239173

(72) Изобретатель:
**Каравасва Ольга Алексеевна,
Варкентин Николай Яковлевич (RU)**

(74) Представитель:
Снегов К.Г. (RU)

(57) Изобретение относится к области аналитической химии и физическим методам анализа и может быть использовано для определения концентрации гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе. Задачей изобретения является разделение налагающихся линий циркония во втором порядке отражения и гафния. Предлагаемый способ включает построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линий гафния от его концентрации в пробах с установленными содержаниями гафния; подготовку пробы в темплет, размеры которого соответствуют пробоприемнику спектрометра; коллимацию излучения тонким коллиматором с угловым расхождением 14-17°; выделение спектрального интервала линии гафния кристалл-анализатором LiF220 с установкой порогов амплитудного дискриминатора в узком интервале, достаточном для отсеечения импульсов с высоким напряжением, генерируемых более высокоэнергетическими квантами циркония.

B1

046280

046280

B1

Изобретение относится к области аналитической химии и физическим методам анализа и может быть использовано для определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе.

Тепловыделяющие сборки энергетических реакторов состоят из циркониевых комплектующих, поэтому сплавы циркония занимают место важнейших конструкционных материалов атомной энергетики. В силу высокого сходства физико-химических свойств цирконию всегда сопутствует изоморфная примесь гафния, который является нежелательным элементом вследствие большого сечения захвата нейтронов. Данное обстоятельство определяет актуальность задачи по определению содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе. Содержание гафния в цирконии ядерного сорта (nuclear grade zirconium по ASTM B 349-01) и зарубежных сплавах на его основе, а также российских сплавах должно быть не более 0,01 и 0,05% соответственно.

Одним из физических методов анализа, применяющихся в практике аналитической химии, является метод рентгеновской флуоресценции. Данный метод основан на

облучении пробы рентгеновским излучением, генерируемым анодом рентгеновской трубки; разложении в спектр вторичного рентгеновского излучения и выделении заданного спектрального интервала;

измерении интенсивности характеристического излучения аналита с последующим расчетом его содержания по градуировочному графику зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации.

При применении волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров сложность реализации метода рентгеновской флуоресценции для определения содержания гафния в материалах с матричным элементом цирконием связана с наложением более интенсивной линии циркония $ZrK\beta_2$ II во втором порядке отражения на менее интенсивную линию гафния $HfL\beta_1$. При этом следует отметить, что чем больше отношение массовой доли циркония к гафнию в материале, тем сильнее наложение линий.

Наиболее близким по техническому решению является способ рентгенофлуоресцентного определения содержания гафния в оксиде циркония [Hasany S.M., Rashid F., Rashid A., Determination of traces of hafnium in zirconium oxide by wavelength dispersive X-Ray fluorescence spectrometry / S.M. Hasany // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1990, vol. 142, № 2, p.505-514.]. Измерение осуществляется с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра: линия гафния $HfL\beta_1$ выделяется кристалл-анализатором UF220, излучение коллимируется тонким коллиматором, интенсивность излучения детектируется сцинтилляционным детектором, содержание гафния измеряется методом внешнего стандарта, предусматривающего построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линий гафния $HfL\beta_1$ от его концентрации в искусственных смесях оксидов циркония и гафния.

Известный способ реализован применительно к диоксиду циркония, в котором стехиометрическое содержание матричного элемента циркония составляет не более 56,2%. В виду того что происходит подавление аналитического сигнала гафния, заключающееся в наложении более интенсивных линий циркония $ZrK\beta_2$ II во втором порядке отражения на менее интенсивную линию гафния $HfL\beta_1$, то увеличение содержания матричного элемента циркония приведет к невозможности разделения линий спектра циркония и гафния, а следовательно, к некорректным результатам (фиг. 1). Таким образом, известный способ не применим для определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе, поскольку содержание матричного элемента циркония в них составляет от 90 до 100%.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разделение налагающихся линий циркония $ZrK\beta_2$ II во втором порядке отражения и гафния $HfL\beta_1$ для определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе методом рентгеновской флуоресценции с использованием волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Для достижения технического результата предлагаемый способ включает построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линий гафния $HfL\beta_1$ от его концентрации в пробах с установленными содержаниями гафния;

подготовку пробы в темплет, размеры которого соответствуют пробоприемнику спектрометра;

коллимацию излучения тонким коллиматором с угловым расхождением 14-17°;

выделение спектрального интервала линии гафния $HfL\beta_1$ кристалл-анализатором LiF220 с установкой порогов амплитудного дискриминатора в узком интервале, достаточном для отсека импульсов с высоким напряжением, генерируемых более высокоэнергетическими квантами циркония.

В отличие от наиболее близкого технического решения в предложенном способе определение содержания гафния проводят в металлическом цирконии и сплавах на его основе, а установка порогов импульсного дискриминатора позволяет наиболее полно освободиться от наложения со стороны линии циркония $ZrK\beta_2$ II во втором порядке отражения и выделить самостоятельную линию гафния $HfL\beta_1$ (фиг. 2).

Построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния $HfL\beta_1$ от его концентрации проводят с использованием проб металлического циркония с установленным содержанием гафния.

Допускается построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfLβ1 от его концентрации проводить с использованием смесей оксидов циркония и гафния с известными содержаниями гафния с учетом пересчетных коэффициентов, учитывающих различие в степени поглощения градуировочного материала и материала пробы.

Подготовка пробы в темплет осуществляется прессованием стружки, порошка или кусочков неправильной формы.

Реализация предложенного способа определения гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе осуществляется следующими примерами.

Пример 1.

Стружку металлического циркония прессуют в темплет с помощью пресса. Для построения градуировочного графика и проведения дальнейших измерений в настройках волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра выбирали линию гафния HfLβ1, кристалл-анализатор LiF220 и узкий коллиматор. Установили интервал порогов амплитудного дискриминатора 400-900 мВ для отсека импульсов циркония с напряжением более 900 мВ (на примере использовании спектрометра ARL Advant'X ThermoTechno). Построили градуировочный график зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfLβ1 от его концентрации в диапазоне установленных содержаний гафния от 0,001 до 0,5% в пробах металлического циркония. Провели измерение интенсивности линии гафния HfLβ1 пробы в течение 10-100 с. Определили содержание гафния в пробе металлического циркония по градуировочному графику. Результаты параллельных измерений проверили с использованием норматива контроля точности, вычислили среднее значение.

Пример 2.

Отличается от примера 1 тем, что градуировочный график зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfLβ1 от его концентрации в диапазоне установленных содержаний гафния от 0,001 до 0,5% построили с использованием проб из смесей оксидов циркония и гафния. После чего содержание гафния в пробе сплава циркония определили по градуировочному графику с учетом пересчетных коэффициентов, учитывающих различие в степени поглощения флуоресценции смесей оксидов циркония и гафния и сплава циркония.

Для осуществления контроля точности выполнения измерений определили содержания гафния в стандартных образцах сплавов циркония с аттестованными содержаниями гафния, предложенным способом, результаты представлены в таблице.

Результаты определения содержания гафния в стандартных образцах предложенным способом

Стандартный образец	Материал стандартного образца	Аттестованное содержание гафния, %	Результат определения предложенным способом
SRM 360b (NIST)*	Сплав циркония с оловом, железом, хромом (Сплав Zircaloy)	0,00785 ± 0,00026	0,0080
ОСО 95 1313-2011 (АО ВНИИИМ)**	Сплав циркония с ниобием (Э110)	0,0112 ± 0,0003	0,0112
ОСО 95 1157-2017П (АО ВНИИИМ)**	Сплав циркония с ниобием, оловом, железом (Э635)	0,0331 ± 0,0004	0,0332

* Аттестован методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и искровой оптической эмиссионной спектрометрией.

** Аттестован методом атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой.

Из данных таблицы следует, что предложенный способ обеспечивает достижение технического результата, состоящего в возможности определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе методом рентгеновской флуоресценции.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе, включающий

построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfLβ1 от его концентрации в пробах с установленными содержаниями гафния;

прессование анализируемой пробы в темплет, размеры которого соответствуют пробоприемнику спектрометра;

коллимацию излучения тонким коллиматором с угловым расхождением 14-17°;

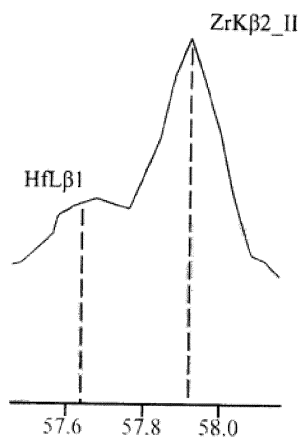
выделение спектрального интервала линии гафния HfLβ1 кристалл-анализатором LiF220,

отличающийся тем, что установку порогов амплитудного дискриминатора проводят в узком интервале, достаточном для отсека импульсов с высоким напряжением, генерируемых более высокоэнергетическими квантами циркония.

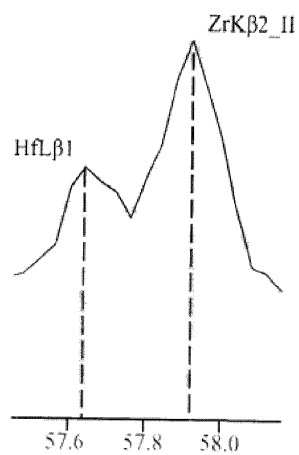
2. Способ определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе по

п.1, отличающийся тем, что построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния $HfL\beta_1$ от его концентрации проводят с использованием металлического циркония с установленными содержаниями гафния.

3. Способ определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе по п.1, отличающийся тем, что построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния $HfL\beta_1$ от его концентрации проводят с использованием смесей оксидов циркония и гафния с установленными содержаниями гафния с учетом пересчетных коэффициентов, учитывающих различие в степени поглощения градуировочного материала и материала пробы.



Фиг. 1



Фиг. 2

