

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-56-59

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ В ЦИРКОНИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

© **Маргарита Адамовна Домбровская, Дмитрий Георгиевич Лисиенко, Ольга Юрьевна Шафар**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: margodomb@yandex.ru

Статья поступила 10 октября 2018 г. Поступила после доработки 10 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Предложена и опробована атомно-эмиссионная с дуговым возбуждением методика определения гафния в цирконии. Исследования проведены с использованием спектрометра PGS-2 с регистрацией спектра анализатором МАЭС и обработкой информации программным обеспечением «Атом 3.3» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск). Возбуждение спектров предварительно окисленного металла осуществляли среднечастотным генератором «Везувий» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск). Выбраны аналитическая линия гафния, свободная от спектральных наложений линий циркония, сила тока дугового разряда переменного тока (20 А), время экспозиции (30 с) и форма электрода, в который помещают пробу («узкий кратер»). Изучено влияние буферизирующих добавок (попорошковый графит, фторид висмута) на интенсивность линий аналита. Показано, что большая чувствительность определения характерна для окисленного материала без добавок. Уменьшение случайной погрешности, связанной с влиянием условий возбуждения и подготовки к анализу, достигнуто использованием в качестве аналитического сигнала отношения интенсивностей линий аналита и элемента сравнения — циркония. Даны рекомендации по приготовлению образцов для градуировки. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0,01 % при относительном стандартном отклонении повторяемости 3 %.

Ключевые слова: цирконий; определение гафния; перевод в оксиды; дуговой разряд переменного тока.

DETERMINATION OF HAFNIUM IN ZIRCONIUM MATERIALS

© **Margarita A. Dombrovskya, Dmitry G. Lisienko, Olga Yu. Shafar**

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Physical-technological Institute, Department of physical and chemical methods of analysis, Yekaterinburg, Russian Federation; e-mail: margodomb@yandex.ru

Received October 10, 2018. Revised October 10, 2018. Accepted November 25, 2018.

An arc atomic emission technique of hafnium determination in zirconium is developed and tested. The study was carried out on a PGS-2 spectrometer equipped with MAES analyzer and information processing software “Atom 3.3.” (“VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk). Excitation of spectra of pre-oxidized metal was carried out using a medium-frequency generator “Vesuvius” (“VMK-Optoelektronika”, Novosibirsk). Analytical line of hafnium was free of spectral overlap with the lines of zirconium. We have set a current of the AC arc discharge (20 A), exposure time (30 sec) and the form of the electrode into which the sample is placed (“narrow crater”) are selected. The effect of buffering additives (graphite powder, bismuth fluoride) on the intensity of the analyte lines was studied. It is shown that high sensitivity of the analyte is observed for oxidized material without additives. Reduction of the random error attributed to the influence of conditions of spectrum excitation and sample preparation is achieved using the intensity ratio of the analyte line and zirconium as an analytical signal. Recommendations regarding preparation of the samples for calibration are given. The lower limit of the determined concentration is 0.01% with a relative standard deviation in repeatability 3%.

Keywords: zirconium; hafnium determination; conversion to oxides; AC arc discharge.

Задача определения малых содержаний гафния в цирконии возникла в связи с применением последнего в качестве конструкционного материала в атомной энергетике. Гафний обладает очень высоким ядерным сечением захвата тепловых нейтронов — 115 барн у естественной смеси изотопов, тогда как у его химического аналога, циркония, сечение захвата — 0,18 барн, т.е. почти на три порядка величины меньше [1, с. 7]. Поэтому цирконий, используемый для создания тепло-

выделяющих элементов реакторов, должен быть тщательно очищен от гафния, для чего необ-

ходим эффективный метод контроля его содержания.

В настоящее время основными методами определения гафния в циркониевых материалах в центральной заводской лаборатории АО «Чепецкий механический завод» (ЦЗЛ «ЧМЗ») являются методы рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). При этом в РФА нижняя граница определяемых содержаний составляет $n \cdot 0,1 \%$ и не достигает необходимого в контроле уровня — $n \cdot 0,01 \%$. Применение ИСП-АЭС методики требует сложной пробоподготовки.

Для минимизации затрат времени на проведение анализа циркония с установлением концентрации всех контролируемых элементов целью настоящей работы было создание и опробование атомно-эмиссионной методики определения гафния в диапазоне содержаний от 0,01 до 1 % с дуговым возбуждением спектра.

Обычно установление примесного состава циркония проводят по методике, основанной на фракционной дистилляции элементов из предварительно окисленного материала. Для усиления эффекта фракционирования и подавления спектра циркония в анализируемую пробу вводят специальные буферизирующие добавки [2]. Особенностью гафния по сравнению с другими примесями является более высокая температура кипения его оксида [3, с. 361], превышающая даже температуру кипения оксида циркония [3, с. 358]. В силу этого спектр гафния также существенно ослаблен, что не позволяет использовать стандартизованную методику для определения его низких содержаний. Многие исследователи при решении подобной задачи применяли в качестве буферизирующих добавок порошковый графит в чистом виде, а также в сочетании с соединениями щелочных или щелочноземельных металлов: NaH_2PO_4 , BaF_2 [1]. При этом авторы отмечают, что положительного эффекта при использовании таких легколетучих по сравнению с диоксидами циркония и гафния соединений, как пирофосфат натрия и фторид бария, достичь не удалось. Поэтому в настоящей работе оценена эффективность применения химически активных буферизирующих добавок — порошкового графита и фторида висмута — для повышения чувствительности анализа.

При подготовке материалов к анализу использовали стандартизованный способ перевода металла в оксид — прокаливание на воздухе при 900 °С. Спектры полученного оксида возбуждали в дуговом разряде переменного тока, поддерживаемом генератором «Везувий». Для исследований использовали спектрометр PGS-2, имеющий

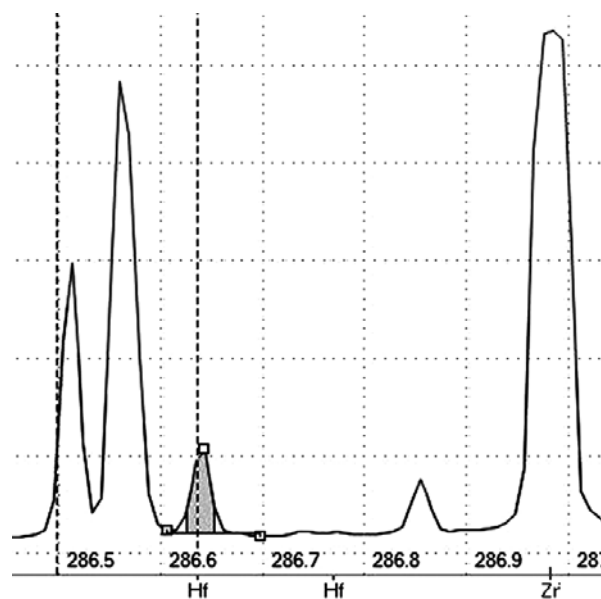


Рис. 1. Участок эмиссионного спектра в области наиболее чувствительной линии Hf I 286,64 нм

в качестве диспергирующего элемента плоскую дифракционную решетку и построенный по автоколлимационной схеме Эберта в режиме двойной дифракции. Измерения проводили с применением многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), установленного в фокальной плоскости спектрометра и работающего с программным обеспечением «Атом 3.3».

В богатом спектре гафния очень трудно выделить линии, свободные от наложений и имеющие высокую чувствительность. Были рассмотрены пять наиболее чувствительных линий (атомные с длинами волн 286,64; 301,68 и 307,29 нм, ионные с длинами волн 264,14 и 301,69 нм) для оценивания возможности их использования при анализе. Все линии гафния, кроме 286,637 нм, либо налагаются на линии циркония, либо имеют широкий контур малой интенсивности. Поэтому в качестве аналитической выбрали линию Hf I 286,637 нм (рис. 1).

Поскольку оксиды циркония и гафния труднолетучи, для их испарения из канала электрода необходимы высокая температура его нагрева и, следовательно, значительный ток разряда [4]. Температура плазмы дуги от силы тока зависит относительно мало, поэтому основное влияние вариаций силы тока проявляется через изменение темпа разогрева электрода и его конечной температуры, которую определяет температура кипения компонентов пробы. Влияние силы тока дуги оценивали по изменению интенсивности выбранной линии гафния в течение 60 с при силе тока разряда 8 и 20 А (рис. 2). Как следует из приведенных зависимостей, повышение силы

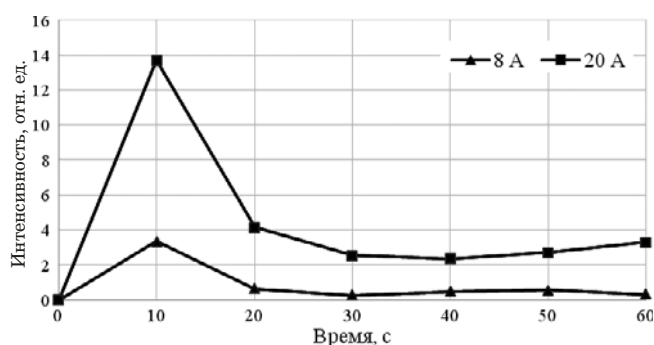


Рис. 2. Кривые выгорания гафния при разной силе тока дуги

тока увеличивает интенсивность линии аналита, поэтому в дальнейших исследованиях использовали разряд при силе тока 20 А. Дополнительно по временной развертке выбрано время экспозиции спектра — 30 с.

Для оптимизации условий анализа варьировали состав пробы, форму электрода («рюмка» и «узкий кратер»), в который помещали пробу, и степень его заполнения (табл. 1).

В результате исследований установлено, что благоприятные условия испарения труднотопящего оксида гафния могут быть достигнуты толь-

Таблица 1. Интенсивность линии Hf I 286,64 нм и ее относительное стандартное отклонение (ОСКО) для анализируемых проб разного состава

Буферирующая добавка	Тип электрода	Масса пробы в электроде, мг	Интенсивность, отн. ед.	ОСКО, %
С	Узкий кратер	9	0,01	23
	Рюмка	9	0,03	24
		14	0,01	37
ВіF ₃	Узкий кратер	17	4,46	5
	Рюмка	17	1,21	10
		25	1,31	20
Без добавки	Узкий кратер	17	3,35	7
	Рюмка	17	1,21	17
		25	1,04	21

Таблица 2. Относительные стандартные отклонения сигналов комплексов ОГ, приготовленных разными способами

Массовая доля гафния, %	ОСКО, %	
	1-й способ	2-й способ
0,01	26	7,4
0,03	11	6,2
0,1	10	5,7
0,3	6,6	4,8
1,0	4,5	4,7

ко при использовании электрода формы «узкий кратер» (диаметр кратера — 2 мм в электроде с проточкой на рабочей части диаметром 3,5 мм), обеспечивающего быстрый и равномерный нагрев пробы до высоких температур. Кратер заполняли порошком погружением в анализируемый оксид. При этом введение буферирующих добавок в состав пробы не приводит к увеличению чувствительности анализа. Более того, добавление порошкового графита сопровождается значительным снижением интенсивности линий аналита, что связано с образованием очень прочного карбида гафния [5].

Для уменьшения случайной погрешности, связанной с влиянием условий возбуждения и подготовки к анализу, в качестве аналитического сигнала следует использовать соотношение интенсивностей линий аналита и элемента сравнения. В качестве последнего использовали матричный элемент — цирконий. С помощью функции поиска аналитических линий, заложенной в программном обеспечении «Атом 3.3», выбрали линию циркония, в наибольшей степени удовлетворяющую требованиям гомологичности. Таким образом, в качестве аналитического сигнала предложено использовать отношение интенсивностей линий Hf I (286,637 нм) и Zr I (282,981 нм). Переход к относительным сигналам уменьшил рассеяние их значений, о чем свидетельствуют относительные стандартные отклонения (ОСКО), составившие 17 % для абсолютной интенсивности и 5 % — для относительной.

Интервал определяемых содержаний гафния по разработанной методике оценили с использованием специально приготовленного комплекта образцов для градуировки (ОГ). Матричным материалом образцов служил оксид циркония. Технология синтеза ОГ состояла в следующем. Образец с максимальной концентрацией гафния получали одним из двух способов: 1) смешиванием оксидов аналита и основного компонента; 2) нанесением раствора аналита на основу с последующей термической обработкой и гомогенизацией материала. Остальные образцы были приготовлены последовательным разбавлением основой. Первый способ как более простой часто реализуют в заводских лабораториях. Вторым, технологически более сложный, обеспечивает более прочное закрепление аттестуемого элемента на частицах основы, лучшую химическую однородность и большую сегрегационную устойчивость материалов образцов при хранении и применении [6]. Эти качества подтверждают оценки ОСКО сигналов, полученные при регистрации спектров комплекта ОГ (табл. 2), и являются основанием для приготовления ОГ вторым способом.

Проведенные исследования позволили обосновать следующие условия выполнения анализа: анализируемая проба — оксид циркония; возбуждение спектра проводят в дуговом разряде переменного тока силой 20 А для времени экспозиции 30 с из электрода формы «узкий кратер» при заполнении кратера погружением электрода в анализируемый оксид циркония. При реализации таких условий получен линейный градуировочный график в концентрационном диапазоне от 0,01 до 1 % (рис. 3).

Таким образом, предложена и опробована атомно-эмиссионная методика определения гафния в цирконии с дуговым возбуждением спектра, не требующая дополнительной подготовки проб к анализу по сравнению со стандартизированной методикой, действующей в Росатоме [2], и позволяющая достичь весьма хорошего для дуговых разрядов значения относительного стандартного отклонения результатов в условиях повторяемости, равного 3 % на нижней границе определяемых содержаний гафния (0,01 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Елинсон С. В., Петров К. И. Аналитическая химия циркония и гафния — М.: Наука, 1965. — 240 с.
2. ОИ 001.656–2008. Цирконий и его сплавы. Спектральная атомно-эмиссионная методика измерения содержания примесей.
3. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Под ред. Р. А. Лидина. — М.: Химия, 1997. — 480 с.
4. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 327 с.
5. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. — Л.: Химия, 1971. С. 55.
6. Зайдель А. Н., Калитиевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. — М. – Л.: Физматгиз, 1960. С. 90 – 94.

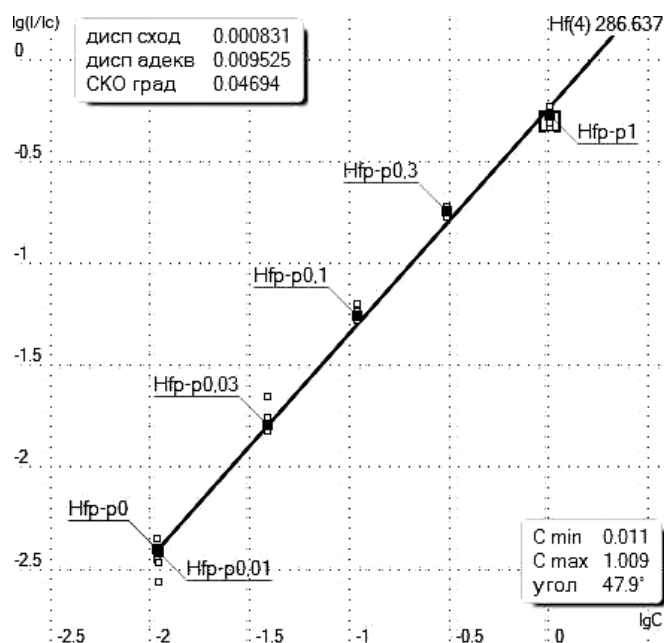


Рис. 3. Градуировочная зависимость для определения гафния по линии Hf I 286,637 нм

REFERENCES

1. Elinson S. V., Petrov K. I. Analytical chemistry of zirconium and hafnium. — Moscow: Nauka, 1965. — 240 p. [in Russian].
2. OI 001.656–2008. Zirconium and its alloys. Spectral atomic emission technique for measuring impurity content [in Russian].
3. Lidin R. A., Molochko V. A., Andreyeva L. L. Chemical properties of inorganic substances: proc. manual for universities. — Moscow: Khimiya, 1997. — 480 p. [in Russian].
4. Spectral analysis of pure substances / Kh. I. Zil'bershteyn (Ed.). — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 327 p. [in Russian].
5. Chemist Handbook. Vol. 2. The basic properties of inorganic and organic compounds. — Leningrad: Khimiya, 1971. P. 55 [in Russian].
6. Zaydel' A. N., Kalitievskiy N. I., Lipis L. V., Chayka M. P. Emission spectral analysis of atomic materials. — Moscow – Leningrad: Fizmatgiz, 1960. P. 90 – 94 [in Russian].