



روشی نوین برای اندازه گیری عنصر هافنیم در غلاف آلیاژی زیرکونیم- نیوبیم،

محصول کارخانه ZPP اصفهان

فاطمه السادات جلال الدینی، امیرسعید شیرانی، بیژن پورعباس تحویل‌داری

سازمان انرژی اتمی، شرکت سورنا (ساخت و راه اندازی نیروگاه های هسته ای)

سازمان انرژی اتمی، پژوهشکده چرخه سوخت

دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، گروه چرخه سوخت

چکیده

برای تعیین ناخالصی‌های موجود در غلاف آلیاژ زیرکونیم- نیوبیم، استفاده از روش‌های آنالیزی سریع و دقیق، همچون دستگاه^۱ ICP-AES ضروری می‌باشد. قبل از استفاده از دستگاه‌های اندازه‌گیری، برای آنالیز عنصر هافنیم، باید نمونه‌ای از آلیاژ، تراشکاری شده و بعد از براده‌برداری، انحلال پیدا کند. در این مقاله، انحلال نمونه‌ها توسط دستگاه مایکروویو در ۴ دقیقه انجام شده است و با انجام محلول سازی‌های مربوطه، نمونه‌های آماده شده، جهت آنالیز، در دستگاه ICP-AES قرار گرفتند. با انجام عملیات Spike و افزودن استاندارد^۲، میزان هافنیم موجود در نمونه آلیاژی غلاف سوخت، با استفاده از ماده مرجع^۳ هافنیم، محاسبه و اثبات شد که این محصول، گرید هسته‌ای می‌باشد.

کلمات کلیدی: آلیاژ زیرکونیم- نیوبیم، دستگاه مایکروویو، عنصر هافنیم، دستگاه ICP-AES.

۱- مقدمه

برای داشتن انرژی هسته‌ای قابل اطمینان و ایمن در رآکتورهای هسته‌ای، داشتن موادی با ساختار مناسب، بسیار مهم است. آلیاژهای زیرکونیم- نیوبیم، در این عرصه به عنوان غلاف سوخت رآکتورهای هسته‌ای، نقش اساسی را ایفا می‌کنند. زیرکونیم بکار رفته در صنایع هسته‌ای باید سطح مقطع جذب نوترونی^۴ پایینی داشته و دارای خلوص بالا و بخصوص، فاقد عناصری مانند هافنیم باشد که جذب نوترونی بالایی دارند. بنابراین در تمام مراحل تولید و ساخت آن، کنترل دقیقی بر کیفیت محصول اعمال می‌گردد. اهمیت آنالیز عنصر هافنیم این است که سطح مقطع جذب نوترونی بالایی دارد و همیشه و در همه حال، با عنصر زیرکونیم همراه است و باید از آلیاژ زیرکونیمی که برای ساخت غلاف سوخت رآکتورهای هسته‌ای استفاده می‌شود، جدا شود و یا به مقدار مجاز (ماکزیمم ۱۰۰ppm) در آن موجود باشد تا بتوان آن محصول را گرید هسته‌ای نامید [۱] و [۲].

^۱ Introduction Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

^۲ Standard Addition

^۳ Reference Material

^۴ Neutron Absorption Cross Section



جداسازی این عنصر دارای عملیات بسیار سخت می باشد. به جهت حساسیت بالای این موضوع، مقدار هافنیم موجود در غلاف زیرکونیمی، باید به درستی آنالیز و بررسی شود. در تحقیقات انجام شده، برای انحلال نمونه آلیاژی، از اسید هیدروفلوئوریدریک، اسید نیتریک، تارتاریک، کلریدریک، سولفوریک و ... استفاده شده [۳-۶]، که با حرارت دادن بر روی هیتراها و صرف زمان طولانی، انحلال انجام شده است و یا از دستگاه ماکروویو در زمانهای زیاد تقریباً ۳۰ دقیقه استفاده شده است و همچنین از آمین های تجاری اختصاصی، برای خشتی کردن اثر اسید هیدروفلوریدریک، بر روی شیشه آلات دستگاه های اندازه گیری استفاده شده است که در مرحله- ای مجزا، عملیات حذف این آمین از محلول ها نیز به کار رفته است [۷] و [۸]. درحالی که در این مقاله، نمونه مورد نظر از طریق دستگاه مایکروویو با کمترین زمان (۴ دقیقه) حل گردید و آنالیز آن در دستگاه دقیق و حساس ICP-AES و با استفاده از ماده مرجع هافنیم انجام شد. نوین بودن این کار، حذف زمان طولانی در انحلال تراشه های آلیاژ و عدم استفاده از ماده ای که اثر HF را خشتی کند و اسیدهای خطرناکی همچون HF که شیشه آلات دستگاه اندازه گیری را از بین می برد.

۲- روش کار

در این کار، آنالیز عنصر هافنیم در دستگاه ICP-AES و با اعمال دو روش Spike و Standard Addition استفاده شده که روش Spike، درستی روش Standard Addition را اثبات می کند [۹]. مطمئن ترین روش برای صحت و درستی روش آنالیز، استفاده از ماده مرجع آن عنصر می باشد. بنابراین در اینجا نیز از ماده ای مرجع مربوط به ناخالصی های زیرکونیم گرید هسته ای، یعنی SRM ۳۶۰b، استفاده شده است.

۱-۲ روش انحلال نمونه آلیاژی در دستگاه مایکروویو

نمونه مورد نظر مطابق استاندارد ASTM E۵۵-۹۱، تراشکاری و براده برداری شد [۱۰]. برای آنالیز نمونه آلیاژی، در ابتدا باید نمونه جامد به صورت محلول درآید تا بتوان، آنرا در دستگاه طیف سنجی ICP-AES قرار داد. برای انحلال نمونه آلیاژی، از دستگاه مایکروویو استفاده شد. انحلال ۰/۳ گرم از نمونه ی غلاف آلیاژی زیرکونیم- نیوبیم، با این دستگاه انجام شده است که در آن توان، میزان نمک آمونیم سولفات و اسید سولفوریک، زمان و ...، در آن بهینه شدند. نمونه آلیاژی به همراه همان وزن از نمونه آلیاژی، توزین شد و مانند آن در دستگاه مایکروویو، در مدت زمان ۴ دقیقه حل شدند.

۲-۲ توزین و انحلال نمونه آلیاژی و ماده مرجع

در ابتدا دو نمونه آلیاژی، دو نمونه از ماده مرجع، اسید و نمک مربوطه، مطابق جدول ۱ با دقت بالایی توزین شدند.

جدول ۱: اوزان نمونه‌ها و حلال‌ها، جهت انحلال و آنالیز در میکروویو

ردیف	نمونه حل شده	اوزان (g)	اسید سولفوریک (ml)	نمک آمونیم سولفات (g)
۱	نمونه آلیاژی	۰/۳۰۰۰۱	۱۰	۴/۰۰۰۹
۲	نمونه آلیاژی برای Spike	۰/۳۰۰۰۸		۴/۰۰۰۱
۳	ماده مرجع	۰/۳۰۰۰۳		۴/۰۰۰۹
۴	ماده مرجع برای Spike	۰/۳۰۰۰۵		۴/۰۰۰۸

بعد از انحلال نمونه‌ها در دستگاه میکروویو، به نمونه‌های با نام Spike، مقدار ۵ ml محلول استاندارد ppm ۱۰ هافنیم، اضافه و در ظروف ۵۰ ml، با آب عاری از یون به حجم رسانده شدند و به نمونه‌های با نام Sample و حاوی نمونه آلیاژی و ماده مرجع، فقط آب عاری از یون اضافه شد و در نهایت به حجم ۵۰ ml رسیدند.

۳-۲ روش Standard Addition

در ساخت محلول‌ها جهت آنالیز در دستگاه ICP-AES، برای هر یک از چهار نمونه‌ی مادر تهیه شده، چهار بالن حجمی به حجم ۲۵ ml در نظر گرفته شد و به هر کدام مقدار ۱۰ ml از نمونه‌ی مادر، اضافه شد. مقدار ml ۱، ۲، ۳، ۴ تا ۳ از این بالن حجمی‌ها اضافه شد و یکی از آنها، بدون افزودن هرگونه استاندارد، به عنوان محلول شاهد (معرف)^۱، در نظر گرفته شد و در نهایت همگی آنها با آب یونیزه شده به حجم رسانیده شدند. برای ماده مرجع نیز به همین نحو، محلول سازی‌ها صورت گرفت.

۴-۲ روش Spike

همانند چهار بالنی که در تهیه آنها، از محلول مادر Sample استفاده شد، برای ساخت نمونه‌های Spike شده نیز از نمونه‌ی Spike، چهار محلول، ساخته شد. در محلول سازی‌ها برای ماده مرجع Spike شده نیز به همین صورت انجام شد و در نهایت ۱۶ بالن حجمی جهت آنالیز آماده شد. به دلیل تغییر حجم بالن حجمی‌ها از ۵۰ ml به ۲۵ ml، غلظت Spike شده و استانداردهای اضافه شده به نمونه‌های نهایی که تغییر کرده، در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: غلظت نهایی هافنیم افزوده و Spike شده

^۱ Blank

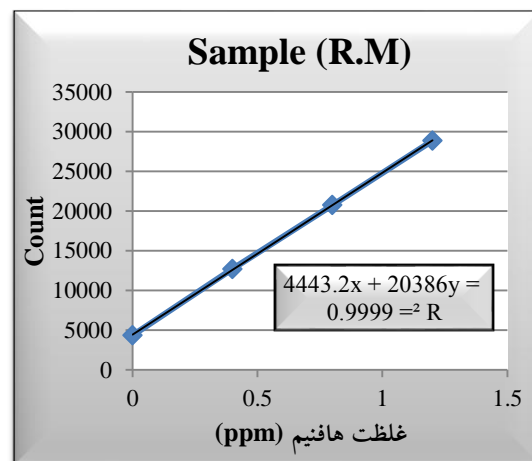
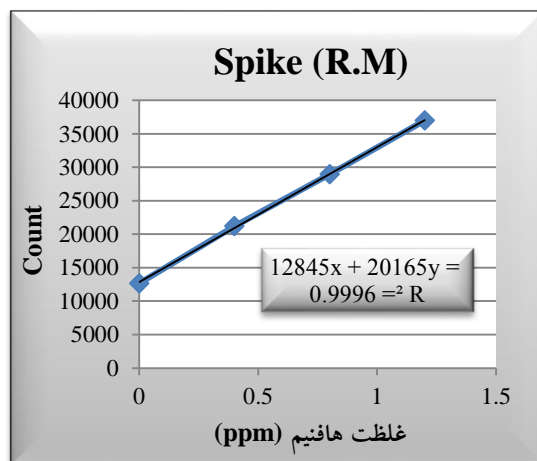
عنوان	حجم محلول مادر (ml)	استاندارد ۱۰ ppm اضافه شده (ml)	ظرف به حجم رسانی (ml)	غلظت هافنیم اضافه شده (ppm)	غلظت Spike شده (ppm)
Blank	۱۰	۰	۲۵	۰	۰/۴
Std. ۱		۱			
Std. ۲		۲			
Std. ۳		۳			

۲-۵ آنالیز ماده مرجع

محلول‌های ساخته شده‌ی مربوط به ماده‌ی مرجع Spike شده، درون دستگاه ICP قرار گرفت و آنالیز شدند. غلظت هافنیم، با توجه به معادله منحنی کالیبراسیون هافنیم به دست آمد. بعد از آن، آنالیز ماده مرجع بدون Spike نیز، توسط دستگاه ICP-AES انجام شد و غلظت نهایی هافنیم نیز محاسبه شد. جدول ۳ نتایج حاصل از این مرحله از آزمایش را نشان می‌دهد. شکل ۱ نتایج نهایی را نشان می‌دهد.

جدول ۳: نتایج نهایی حاصل از آنالیز ماده مرجع SRM ۳۶۰B

عنصر	طول موج (nm)	Certified (ppm)	غلظت محاسبه شده (ppm)	غلظت Spike شده (ppm)	غلظت Spike نهایی (ppm)	Recovery %
هافنیم	۲۶۴/۱۴۱	۸۰	۹۰/۸۱	۰/۴	۰/۴۱۹۰۴۸	۱۰۴/۷۵



شکل ۱: منحنی‌های حاصل از آنالیز ماده مرجع در دو حالت Spike و Sample

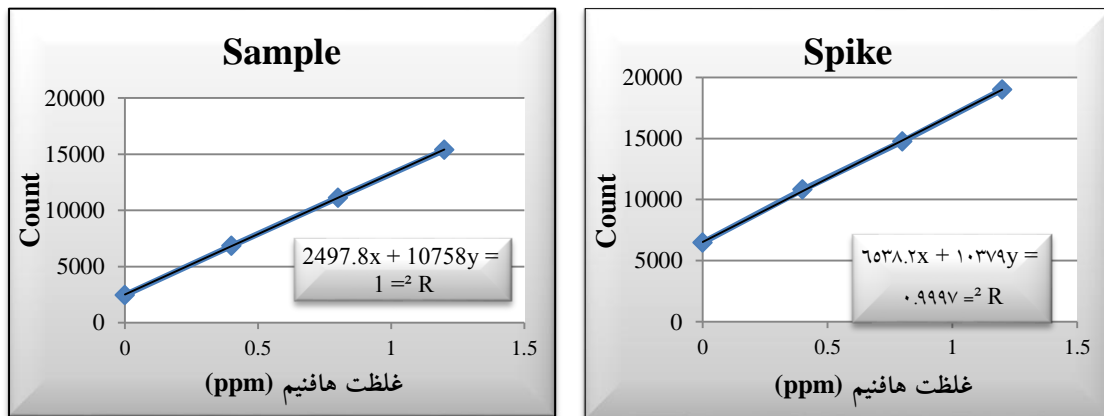
از تفاضل غلظت هافنیم بدست آمده در حالت Spike با غلظت هافنیم حاصل از آنالیز نمونه در حالتی که Spike وجود ندارد، میزان غلظت استاندارد هافنیم اضافه شده به سیستم، بعد از آنالیز را می‌دهد، طول موج

محاسبه شده توسط دستگاه و دیگر پارامترهای محاسبه شده، در جدول ۳ آورده شده است. غلظت Spike شده در نهایت محاسبه و مشخص شد که روش Standard Addition، برای آنالیز این آلیاژ، روش درستی است.

۶-۲ آنالیز نمونه آلیاژی

آنالیز مرحله اول، مربوط به نمونه آلیاژی، در حضور Spike می‌باشد و همانند محاسبات برای ماده مرجع، برای نمونه آلیاژی نیز، این محاسبات انجام شد و از معادله منحنی حاصل از دستگاه ICP-AES میزان غلظت نهایی هافنیم در حالت Spike شده محاسبه شد.

آنالیز مرحله دوم مربوط به نمونه آلیاژی بدون حضور Spike بود که همانند ۳ روش گذشته انجام شد و از معادله منحنی مربوطه، میزان غلظت نهایی هافنیم به دست آمد. نتایج نهایی حاصل از آنالیز غلاف آلیاژی زیرکونیم- نیوبیم، در جدول ۴ آورده شده است. شکل ۲ نتایج نهایی حاصل از آنالیز را نشان می‌دهد.



شکل ۲: منحنی‌های حاصل از آنالیز نمونه غلاف آلیاژی در دو حالت Sample و Spike

۷-۲ نتایج

داده‌های حاصل از جدول ۴ نشان می‌دهد که این غلاف آلیاژی در گرید هسته‌ای قرار دارد و می‌توان از آن در رآکتورهای با سوخت هسته‌ای، استفاده کرد. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز نمونه آلیاژی و ماده‌ی مرجع، تقریباً همان میزان Spike که به سیستم اضافه شده بود، در نهایت از آن گرفته شد که این نشان دهنده دقت بالای این روش و محلول سازی‌ها می‌باشد و در نتیجه می‌توان روش Standard Addition را به عنوان روشی مطمئن برای کار آنالیز این نوع از آلیاژ، دانست و براساس این تحقیق می‌توان عناصر دیگر مربوط به غلاف آلیاژی زیرکونیم- نیوبیم را نیز از همین روش محاسبه کرد و مقادیر موجود در آنها را به طور دقیق به دست آورد. بازیافت [۱۱]. حاصل از این آنالیز نیز در جدول ۴ بیان شده است.

جدول ۴: نتایج حاصل از آنالیز نمونه آلیاژی غلاف زیرکونیم- نیوبیم

Recovery %	غلظت Spike نهایی (ppm)	غلظت Spike شده (ppm)	غلظت محاسبه شده (ppm)	غلظت مجاز هافنیم (ppm)	طول موج (nm)	عنصر
۹۹/۴۵	۰/۳۹۷۸	۰/۴	۹۶/۷۴	۱۰۰	۲۶۴/۱۴۱	هافنیم

مراجع

- [۱] R. J. Clark, D. C. Bradley and P. Thornton, "The chemistry of Ti, Zr and Hf".
- [۲] W. Purcell, J. T. Nel and I. M. Potgieter, "Identification And Quantification Of Impurities In Zirconium, PDZ And Zirconium Products", department of chemistry, University of the free state, November ۲۰۰۸.
- [۳] "ZPP" Design Description Of General Layout.
- [۴] "ZPP" Design Criteria.
- [۵] Design Basis Of Zr Sponge & Production Process.
- [۶] ZPP Design Basis For Zircaloy Tube, Strip and Bar Production Process.
- [۷] K-S. Choi, K-S. Joe, S. L. Mitchell, C. J. Everall, K. R. Betty. "Determination of trace silicon in zirconium matrices and steels by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", Can. J. Chem. ۷۷: ۱۴۰۵-۱۴۰۹ (۱۹۹۹).
- [۸] X. Ma, Y. Li, "Determination of trace impurities in high-purity zirconium dioxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using microwave-assisted digestion and wavelet transform-based correction procedure", Analytica Chimica Acta ۵۷۹ (۲۰۰۶) ۴۷-۵۲.
- [۹] J. Wiley & Sons "Atomic absorption and emission spectroscopy", Thames polytechnic, London by. Chichester. New York. Brisbane. Toronto. Singapore. Crown Copyright, ۱۹۸۷.
- [۱۰] Standard ASTM E۵۵-۹۱(Reapproved ۲۰۰۵) "Standard Practice for Sampling Wrought Nonferrous Metals and Alloys for Determination of Chemical Composition".
- [۱۱] Organic Chemistry Laboratory, "Calculating Percent Recovery & Percent Yield", ۸/۲۰۱۱.