

Разработка и аттестация методики измерений поверхностного загрязнения  
хлором сборок ТВС-КВАДРАТ»

Жомова Е.И., Карпюк Л.А., Кошечкина Т.Н., Максимова И.М.,  
Никифоров И.Б.

ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт  
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», 123060, г. Москва

Мирошник Н.Ф., Камелин А.И., Лелюх Т.Ф.

ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», г. Новосибирск

В данной статье представлены результаты разработки и аттестации методик измерения поверхностного загрязнения хлором сборок ТВС-КВАДРАТ. Указанная методика была разработана в рамках проектов ОАО «ТВЭЛ», направленных на продвижение сборок российского производства на международный рынок. Данная методика обеспечивают достоверный контроль качества сборок.

Основанием для разработки и аттестации методики явилось:

- контракт между VATTENFALL NUCLEAR FUEL AB и ОАО «ТВЭЛ» на поставку экспериментальных топливных сборок и оказание сопутствующих услуг для АЭС RINGHALS;

- необходимость контроля средней загрязненности поверхности топливной сборки ураном, галогенами (хлоридами и фторидами) перед транспортировкой сборки заказчику.

Согласно требованиям контракта среднее загрязнение ураном поверхности топливной сборки перед транспортировкой ее заказчику не должно превышать  $0,05 \text{ мкг/дм}^2$ , среднее суммарное значение галогенов (хлоридов и фторидов) должно быть менее  $100 \text{ мкг/дм}^2$ .

Проведя анализ существующих методик, было установлено, что нет методик, позволяющих проводить измерения микроколичеств урана, а в основе методик измерения фтора и хлора заложен метод разрушающего контроля, что

делает их неприемлемыми для контроля поверхностной загрязненности топливных сборок.

По результатам проведенного анализа было принято решение о необходимости разработки и аттестации методик измерений поверхностного загрязнения ураном общим, фтором, хлором сборок ТВС-КВАДРАТ.

Для вышеуказанных методик были разработаны планы экспериментальных исследований, по результатам выполнения которых были отработаны процедуры снятия пробы и аналитические процедуры, установлены характеристики погрешности.

### **1 Оценка характеристик погрешности методики фототурбидиметрического измерения среднего поверхностного загрязнения хлоридами**

Измерение загрязненности хлоридами включает снятие с поверхности топливной сборки загрязнения методом «трёх фильтров», экстрагирование из фильтров растворимых в воде ионов хлора. Используемые для снятия загрязнения фильтры предварительно промывались горячей водой.

При осуществлении надзорных функций, в процессе проведения измерений в соответствии с планами экспериментов в условиях ОАО «НЗХК» выяснилось, что регламентированная в методике процедура отмывки фильтров не достаточна, т.к. результаты измерений оптических плотностей растворов «холостого» опыта свидетельствовали об очень нестабильных результатах. Средне-квадратическое отклонение (ОСКО) результатов «холостого» опыта составило 0,89 относительных единиц. На этом основании был сделан вывод, что необходима дополнительная отмывка фильтров. После дополнительной отмывки фильтров результаты измерений свидетельствовали об обоснованности введения данной процедуры.

Все последующие измерения выполнялись с использованием процедуры дополнительной отмывки фильтров.

## 1.1 Оценка случайной составляющей погрешности методики

На основании предварительно проведенных определений хлора на поверхности твэлов, из которых собираются сборки, было установлено, что контролируемый параметр не может быть проварьирован во всем аттестуемом диапазоне, т.к. на поверхности твэлов хлор не обнаруживается. Поэтому были смоделированы искусственные объекты измерений с необходимыми значениями измеряемой величины с использованием метода нанесения добавки.

В ходе аттестационных измерений для оценки характеристики сходимости и случайной составляющей погрешности методики использовались выборки результатов параллельных определений массы хлора на подготовленных фильтрах.

Для экспериментальных данных в диапазоне масс хлора от 5 до 30 мкг была проведена проверка гипотезы о законе распределения. Проверка на соответствие экспериментального и теоретического распределений, на соблюдение нормального закона распределения проводилась по  $W$  или составному критерию в соответствии с [1].

Для выборок с числом степеней свободы  $k=n-1$  ( $n$ —число параллельных определений в выборке) от 2 до 15 использовался  $W$ -критерий, для выборок с числом степеней свободы  $k$  от 15 до 50 – составной критерий по ГОСТ 8.207.

При проверке на нормальность по  $W$ -критерию вычисляли характеристики:

$$\varphi^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n} \quad (1)$$

$$b^2 = \left[ \sum_{j=1}^l a_{n-j+1} \cdot (x_{n-j+1} - x_j) \right]^2 \quad (2)$$

и находили значение критерия  $W_{расч} = \frac{b^2}{\varphi^2}$ , которое сравнивали с табличным значением  $W_{табл}$ .

Результаты проверки показали, что проверяемая гипотеза не отвергается, то есть экспериментальное распределение соответствует нормальному, т.к.

вычисленное значение критерия  $W_{расч}$  не попадает в критическую область и справедливо неравенство  $W_{расч} \geq W_{табл}$ .

Результаты проверки на нормальность по составному критерию в соответствии с [1] также показали, что проверяемая гипотеза не отвергается, что экспериментальное распределение соответствует нормальному.

После того как был определен закон распределения измеряемого параметра, вычисляли значения среднее квадратических отклонений  $S_{rj}$  и дисперсий  $S_{rj}^2$  для каждой выборки.

В диапазоне масс хлора от 5 до 30 мкг была проведена проверка всей совокупности выборочных дисперсий  $S_{rj}^2$  на однородность по критерию Бартлета, т.к. выборки нормальных генеральных совокупностей имели разный объем.

В качестве критерия проверки нулевой гипотезы об однородности дисперсий использовали случайную величину:

$$B_{расч} = \frac{V}{C}, \quad (3)$$

$$\text{где } V = 2,303 \left[ k \lg \bar{s}^2 - \sum_{i=1}^l k_i \lg s_i^2 \right], \quad (4)$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(l-1)} \left[ \sum_{i=1}^l \frac{1}{k_i} - \frac{1}{k} \right] \quad (5)$$

В результате проверки установлено, что дисперсии не однородны, т.к. расчетное значение критерия ( $B_{расч}=12,18$ ) превышает табличное значение ( $B_{табл}=11,07$ ).

Поэтому во всём диапазоне определяемых масс хлора установлено максимальное значение ОСКО, равное 0,13 относительным единицам.

Поскольку ОСКО сходимости оценивалось с погрешностью, обусловленной ограниченным числом степеней свободы в выборке, то в качестве характеристики сходимости была принята верхняя граница выборочного среднего квадратического отклонения.

Характеристику сходимости  $\sigma_{cx}(\delta)$  определяли по формуле:

$$\sigma_{cx}(\delta) = \kappa \times S_r \quad (6)$$

Коэффициент  $\kappa$  определяется по справочным таблицам в зависимости от односторонней доверительной вероятности и числа степеней свободы, по которым рассчитывалось значение  $S_r$ .

На основании проведенных оценок  $\sigma_{cx}(\delta)$  доверительные границы случайной погрешности при доверительной вероятности  $P=0,95$  и числе параллельных определений  $n$ , на основании которых выдается результат измерения по методике, вычислялись по формуле:

$$\varepsilon = \frac{2 \times \sigma_{cx}(\delta)}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

## 1.2 Расчет норматива оперативного контроля сходимости

Контроль показателей качества измерений, в том числе контроль сходимости, проводят с целью обеспечения требуемой точности измерений в процессе текущих измерений.

Аттестуемая методика предусматривает проведение параллельных определений для получения результатов измерений, поэтому необходимо проведение оперативного контроля сходимости.

норматив оперативного контроля сходимости рассчитывали по формуле [2]:

$$d_{omi} = Q(P, n) \times \sigma_{cx}(\delta) \quad (8)$$

где  $Q(P, n) = 2,77$  при  $n=2$ ,  $P=0,95$ ;

$Q(P, n) = 2,33$  при  $n=2$ ,  $P=0,90$ ;

## 1.3 Оценка неисключенной систематической погрешности

Проведя исследования факторов, влияющих на погрешность методики, установлены составляющие неисключенной систематической погрешности.

Неисключенная систематическая погрешность измерений масс хлора ( $\theta$ ) определяется погрешностью пробоподготовки ( $\theta_{np}$ ), погрешностью образцов для

градуировки ( $\theta_{oz}$ ), погрешностью установления градуировочной зависимости ( $\theta_{cp}$ ), погрешностью измерения аналитических сигналов ( $\theta_{изм}$ ) и вычислялась по формуле:

$$\theta = 1,1 \times \sqrt{\theta_{np}^2 + \theta_{oz}^2 + \theta_{cp}^2 + 2\theta_{изм}^2} \quad (9)$$

1.3.1 При расчете погрешности, обусловленной пробоподготовкой, суммировались погрешности, вносимые всеми операциями по пробоподготовке.

Относительная погрешность пробоподготовки обусловлена погрешностью установления объема экстракта, погрешностью отбора аликвоты экстракта, погрешностью измерения площади снятия загрязнения.

Максимальное значение погрешности пробоподготовки в диапазоне масс хлора от 5 до 30 мкг составило 0,05 относительных единиц. Данное значение приведено в сводной таблице 3.

1.3.2 Масса хлора в образце для градуировки и его погрешность устанавливалась по процедуре приготовления, т.е. расчетным способом. В данном случае оценка метрологических характеристик образцов для градуировки с использованием расчетного метода корректна, т.к. погрешности, вносимые на каждой стадии приготовления образцов известны. Алгоритм расчета учитывает все погрешности, вносимые на каждой стадии приготовления образцов.

Относительная погрешность образцов для градуировки ( $\theta_{oz}$ ) рассчитывалась по формуле:

$$\theta_{oz} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\Delta V_i}{V_i}\right)^2}, \quad (10)$$

где  $\frac{\Delta m}{m}$  - погрешность взвешивания навески натрия хлористого - исходного реактива, используемого для приготовления образцов для градуировки;

$\frac{\Delta C}{C}$  - погрешность, обусловленная степенью чистоты натрия хлористого;

$\frac{\Delta V_i}{V_i}$  - погрешность  $i$ -ой меры вместимости, используемой при

приготовлении образцов для градуировки.

Результаты расчета данной погрешности приведены в сводной таблице 3.

1.3.3 В соответствии с разработанной методикой готовились растворы образцов для градуировки, содержащие 0; 5; 10; 20; 25; 30 мкг хлора. Через 30 мин измеряли оптическую плотность градуировочных растворов в кювете с толщиной светопоглощающего слоя 100 мм при длине волны 340 нм относительно раствора сравнения. В качестве раствора сравнения использовали градуировочный раствор, не содержащий хлора.

По измеренным значениям оптической плотности градуировочных растворов ( $D$ ) и соответствующим им массам хлора ( $M$ ) рассчитывали линейную градуировочную зависимость:

$$D = a + b \cdot M \quad (11)$$

где  $a, b$  – коэффициенты, полученные при обработке результатов измерений при установлении градуировочной зависимости по методу наименьших квадратов.

Оценку случайной погрешности установления градуировочной зависимости в каждой точке графика проводили по формуле:

$$\theta_{sp}(x = X_k) = 1,96 \cdot \alpha \cdot \frac{S_{xk}}{X_k} = 1,96 \cdot \alpha \cdot \frac{S_a}{b \cdot X_k} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(X_k - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^m X_i^2 - m\bar{X}^2}}, \quad (12)$$

где  $X_k$  - значение аргумента, соответствующее границе поддиапазона;

$\alpha$  – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, при  $k=N-1$ ;

$N=n \cdot m$  ( $n$ -число параллельных определений каждого образца для градуировки);

$m$  - число образцов для градуировки;

$b$  - значение коэффициента из уравнения регрессии  $y = a + bx$ ;

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m};$$

$$S_a = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\bar{Y}_i - \hat{y}_i)^2}{m-2}},$$

где  $\bar{Y}_i = \frac{\sum_{i=1}^n y_{ij}}{n}$  - усредненное по  $n$  измерениям значение аналитического сигнала

для содержания определяемого компонента  $X_i$ ;

$\hat{y}_i$  - значение аналитического сигнала соответствующее содержанию определяемого компонента  $X_i$ .

Оценка погрешности установления градуировочной зависимости  $\theta_{cp}$  в каждой точке градуировочной зависимости, погрешности измерения аналитических сигналов пробы и образцов для градуировки ( $\theta_{изм}$ ) проведена на основании результатов измерений по установлению градуировочной зависимости.

Оценка погрешности установления градуировочной зависимости при определении поверхностного загрязнения хлоридами проводилась на основании данных измерений, полученных в разное время (таблица 1 и таблица 2)



Таблица 1

Масса хлора в градуировочном растворе, мкг	5	10	15	20	30
Оптические плотности каждой серии градуировочных растворов	0,077 0,074 0,078	0,112 0,145 0,118	0,191 0,185 0,183	0,242 0,244 0,267	0,362 0,368 0,366
Относительная погрешность градуировочной зависимости, $\theta_{град}$	0,15	0,06	0,03	0,03	0,03
Максимальная оптическая плотность нулевого градуировочного раствора (раствора сравнения) относительно воды	$D_0=0,027$				

Таблица 2

Масса хлора в градуировочном растворе, мкг	5	10	15	20	30
Оптические плотности каждой серии градуировочных растворов	0,051 0,048 0,054	0,097 0,102 0,107	0,199 0,196 0,189	0,277 0,284 0,278	0,396 0,412 0,406
Относительная погрешность градуировочной зависимости, $\theta_{град}$	0,15	0,06	0,03	0,03	0,03
Максимальная оптическая плотность нулевого градуировочного раствора (раствора сравнения) относительно воды	$D_0=0,027$				

Как видно из таблицы 1 и таблицы 2 значения погрешностей для градуировочных зависимостей, установленных в различное время, остаются неизменными, что подтверждает их стабильность.

Таблица 3 – Сводная таблица

Масса хлора в образце для градуировки, мкг	5	10	15	20	30
$\theta_{гр}$	0,15	0,06	0,03	0,03	0,03
$\theta_{изм}$	0,28	0,10	0,05	0,04	0,03
$\theta_{оз}$	0,02	0,02	0,018	0,018	0,018
$\theta_{пр}$	0,05				
$\theta = 1,1\sqrt{\sum \theta_i^2}$	0,47	0,18	0,10	0,09	0,08
$\theta_{МВИ}$	0,47	0,19	0,12	0,12	0,11
$\delta$ при $n=2$	0,51	0,27	0,23	0,23	0,23

Погрешность измерения аналитического сигнала (оптической плотности)  $\theta_{изм}$  при фотометрировании раствора пробы и образцов для градуировки рассчитывалась по формуле:

$$\theta_{изм} = \frac{\lg e}{\lg T_0 / T_k} \sqrt{\left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T_k}\right)^2}, \quad (13)$$

где  $\Delta T$  - абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания, % ( $\Delta T = 1\%$ );

$T_0 = 94,0\%$  - коэффициент пропускания раствора сравнения, %;

$T_k$  - коэффициент пропускания, соответствующий оптической плотности раствора пробы и градуировочного раствора, %.

#### **1.4 Оценка значимости систематической погрешности методики**

Установление характеристики правильности методики (оценку значимости систематической погрешности) проводили в целях установления влияющих факторов, не учтенных при оценке неисключенной систематической погрешности методики. Влияние таких факторов приводит к систематическому сдвигу результатов измерений.

При выполнении измерений по данной методике такая ситуация возможна, например, вследствие неполного снятия загрязнения с поверхности сборки, неполного экстрагирования из фильтров ионов хлора, несоответствия по влияющим факторам образцов, по которым проводилось установление градуировочной зависимости, реальным объектам. Поэтому необходимо было проверить правильность измерений. Установление характеристики правильности методики проводили путем постановки специального эксперимента.

Эксперимент по оценке значимости пропорциональной составляющей систематической погрешности методики проводился с использованием метода добавок.

При проведении данного эксперимента на 20 подготовленных фильтров вводился раствор хлора так, чтобы масса хлора была приблизительно равна массе хлора в первом градуировочном растворе.

Для первых 10-ти фильтров проводилось 10 параллельных определений массы хлора. Среднее арифметическое значение результатов этих параллельных определений соответствует результату измерения в исходной пробе -  $\bar{X}_{np}$ .

На оставшиеся 10 фильтров наносили добавку ( $X_{\delta}$ ) в виде раствора хлора с массовой концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> так, чтобы добавка увеличивала массу хлора в пробе ( $\bar{X}_{np}$ ) в 2 раза. Введенная добавка составила 8 мкг. После введения на фильтры расчетной величины добавки выполнялось 10 параллельных определений массы хлора в соответствии с процедурой измерения по методике. Среднее арифметическое значение результатов параллельных определений соответствует результату измерения в пробе с добавкой -  $\bar{X}_{np+\delta}$ .

Оценка значимости пропорциональной составляющей систематической погрешности методики проводилась по критерию:

$$|X_{np+\delta} - X_{np} - X_{\delta}| \leq \sqrt{\varepsilon_{np}^2 + \varepsilon_{np+\delta}^2 + (\theta_{np} - \theta_{np+\delta})^2 + \Delta_{X_{\delta}}^2}, \quad (14)$$

где  $\varepsilon_{np, np+\delta} = \frac{2,26 \cdot S}{\sqrt{N}}$  - доверительные границы абсолютной случайной

составляющей погрешности определения масс хлора в пробе и в пробе с добавкой при  $P=0.95$  и  $N = 10$ , мкг;

$\theta_{np}, \theta_{np+\delta}$  - абсолютные характеристики неисключенной систематической погрешности, соответствующие  $X_{np}$  и  $X_{np+\delta}$ , мкг;

$\Delta_{X_{\delta}} = 0,005$  - абсолютная погрешность вводимой добавки, мкг

Значения исходных данных, на основании которых проводилась оценка значимости пропорциональной составляющей систематической погрешности, приведены в таблице 4.

Таблица 4

$X_{np}$ , мкг	$X_{np+\delta}$ , мкг	$ X_{np} - X_{np+\delta} - X_{\delta} $ , мкг	Абсолютное значение критерия, мкг
8,56720	16,12090	0,44630	1,438

Как видно из таблицы 4 значение расхождения  $|X_{np+\delta} - X_{np} - X_{\delta}|$  не превосходит

соответствующее данной разности значение критерия. Следовательно, аттестуемая методика свободна от значимой пропорциональной составляющей систематической погрешности.

После сборки твэлов был проведен дополнительный эксперимент по оценке значимости постоянной составляющей систематической погрешности с использованием метода варьирования площади, с которой снимается загрязнение. Значимость постоянной составляющей систематической погрешности не установлена.

### 1.5 Установление интервальной оценки суммарной погрешности методики

На основании установленных значений доверительных границ случайной составляющей погрешности в условиях сходимости  $\varepsilon$  и доверительных границ неисключенной систематической составляющей погрешности  $\theta_{МВИ}$  устанавливали интервальную оценку суммарной погрешности методики для доверительной вероятности 0,95.

Доверительные границы суммарной погрешности методики  $\delta$  рассчитывалась по формуле:

$$\delta = \sqrt{\varepsilon^2 + \Theta^2_{МВИ}} \quad (15)$$

При размере площади снятия загрязнения, составляющей не менее 1 дм<sup>2</sup> погрешности результатов измерений поверхностного загрязнения хлором сборок ТВС-КВАДРАТ не превышает значений характеристик, указанных в таблице 5

Таблица 5

Диапазон измерений поверхностного загрязнения хлоридами, мкг/дм <sup>2</sup>	Характеристика сходимости, $\sigma_{\alpha}(\delta)$	Характеристика неисключенной систематической погрешности, $\theta_{МВИ}$	Доверительные границы суммарной погрешности при n=2, $\delta$
От 5 до 10 вкл.	0,14	0,47	0,51
Св. 10 до 30 вкл.	0,14	0,19	0,27

## **Выводы**

В результате работы проведены аналитические доработки методики, проведены измерения, результаты которых позволили оценить метрологические характеристики погрешности методики.

По результатам обработки статистических данных оценены характеристики сходимости, характеристики неисключенной систематической погрешности, характеристики правильности и доверительные границы суммарной погрешности методики, установлены нормативы контроля качества измерений.

Методика оформлена в ранге отраслевой инструкции и внесена в отраслевой реестр аттестованных методик.

Список литературы.

ГОСТ Р 8.207-76 «Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями».

ОСТ 95 10289-2005 «Отраслевая система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов измерений».