

بررسی امکانپذیری کنترل غلظت D_2O در راکتورهای آب سنگین

محمد بنی‌نجاریان

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکنده تحقیقات و توسعه راکتورها و شتابدهنده‌ها، آدرس
پست الکترونیکی: baninajarian@entc.org.ir

چکیده

در این بررسی تحقیقاتی امکانپذیری بکارگیری طیف‌سنجی مادون قرمز فوری ترانسفرم ($FT-IR$) در اندازه‌گیری غلظت آب سنگین مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. طیف‌سنجی $FT-IR$ روش تجزیه‌ای سریع و مناسبی جهت اندازه‌گیری غلظت D_2O بدون استفاده از معرف شیمیایی است. باند کشش D_2O در $2700 - 2400 \text{ Cm}^{-1}$ برای اندازه‌گیریهای کمی مناسب تشخیص داده شده است. خوشبختانه این باند مابین دو باند جذبی مادون قرمز قوی آب قرار گرفته است. بنابراین تضعیف پرتو مادون قرمز در این ناحیه ناشی از جذب شدید آب عمدتاً کاهش یافته و مشاهده باند مشخصه D_2O با حداقل مزاحمت آب امکانپذیر میگردد. طول مسیر سل در این اندازه‌گیری بعلاوه ارتباط داشتن با نسبت سیگنال به نویز باند جذبی D_2O دارای اهمیت خاصی است. طول مسیر نوری بهینه برای اخذ حساسیت تجزیه‌ای مناسب و به حداقل رساندن نویز 0.2 میلی‌متر است. رسم منحنی کالیبراسیون بر اساس هر دو روش مساحت‌گیری سطح و رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS) در محدوده $2650 - 2400 \text{ Cm}^{-1}$ بررسی و نتایج باهمدیگر قابل مقایسه است. روش رگرسیون PLS دارای خطای کمتری بوده و رضایتبخش‌تر است.

کلید واژه‌ها: D_2O ، آب سنگین، راکتورهای آب سنگین، طیف‌سنجی فوری ترانسفرم ($FT-IR$)، روش حداقل مربعات جزئی



۱. مقدمه

آب سنگین (D_2O) بعنوان خنک کننده و کند کننده نوترون در راکتورهای مختلف از جمله راکتورهای آب سنگین تحت فشار (PHWR) که عموماً تحت عنوان راکتورهای CANDU (که برای تولید برق هسته‌ای مورد استفاده قرار میگیرند) نامیده میشوند کاربرد دارد [1-3]. در طی کار معمولی راکتور، احتمال نشت D_2O به سیستمهای ثانویه دیگر وجود دارد. در این صورت، بمنظور کاهش هزینه‌ها و جلوگیری از آلودگی احتمالی پرتوزائی، نشتی D_2O بایستی به حداقل مقدار خود برسد. بنابراین نیاز شدیدی به وجود یک سیستم آشکارسازی قابل اعتماد جهت کنترل مداوم غلظت D_2O در H_2O حس میگردد. بدین منظور استفاده از یک سیستم نورسنجی مادون قرمز نوع فیلتری، مناسب بنظر میرسد. در چنین سیستمی دو فیلتر چرخان وجود دارد که محدوده‌های طیفی مختلف را برای H_2O و D_2O انتخاب میکند و بمنظور اندازه‌گیری غلظت آب سنگین مورد استفاده قرار میگیرد. با چرخاندن دائم فیلترها شدت نور مادون قرمز عبوری، ثبت و سپس غلظت D_2O از نسبت شدتهای عبور نور قابل تعیین میباشد. این روش، کم هزینه و دارای مزیت ساده بودن است اگرچه حساسیت آن تا حدی پایین ($\pm 10 ppm$) است. بنابراین نیاز قوی به روش تجزیه‌ای حساستر بمنظور آشکارسازی سریع نشتی D_2O حس میگردد. روش LSC یا شمارنده درخشش مایع بمنظور اندازه‌گیری کمی D_2O با حساسیت بیشتر نسبت به نورسنجی مادون قرمز نوع فیلتری در مراجع آورده شده است [4,5]. در روش LSC مقدار تریتم (3T) در آب سنگین مورد شمارش قرار گرفته و بمنظور اندازه‌گیری کمی D_2O مورد استفاده قرار میگیرد. البته در این روش تزریق دائم محلول درخشنده همراه با نمونه بمنظور ایجاد پرتو β هست که بهمین دلیل هزینه عملیات را افزایش میدهد. اضافه بر آن در این روش با مشکل دفن پسمان هسته‌ای نیز مواجه هستیم. بنابراین نیاز شدید به ارائه یک روش تجزیه‌ای جدید که قادر به اندازه‌گیری غلظت D_2O با حساسیت اصلاح شده، بدون نیاز به معرف شیمیایی و صرف حداقل هزینه باشد و قابلیت اندازه‌گیری غلظت بصورت online را داشته باشد حس میگردد.

طیف سنجی مادون قرمز فوریسه ترانسفرم (FT-IR) یک روش تجزیه‌ای بسیار خوب برای اندازه‌گیری غلظت D_2O است [6-8]. در این روش از باندهای جذبی کامل مادون قرمز D_2O استفاده میشود، در حالیکه در روش مادون قرمز نوع فیلتری از دو خط جذبی مجزا بدین منظور استفاده میشود. به این ترتیب حساسیت و تکرار پذیری در روش FT-IR بطور قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش مادون قرمز نوع فیلتری اصلاح پیدا میکند. طیف سنجی FT-IR بعنوان یک روش غیر مخرب و بدون استفاده از هرگونه معرف شیمیایی است، بنابراین در این روش مشکلات مربوط به پسمان هسته‌ای و هزینه زیاد مربوط به مصرف مواد شیمیایی که در روش LSC بوده وجود ندارد.

طیف جذبی H_2O همپوشانی زیادی با طیف جذبی D_2O که در ناحیه $2700 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود ندارد. بنابراین باند مذکور اطلاعات کمی مربوط به D_2O را (بدون آنکه با طیف جذبی H_2O مزاحمت شدید داشته باشد) بدست می‌دهد. بنابراین D_2O شبیه H_2O یک جذب کننده قوی مادون قرمز (جذب مولی یا ضریب خاموشی زیاد) بوده و بدین ترتیب حساسیت منطقی اندازه گیریهای FT-IR را توجیه مینماید. دوروش کالیبراسیون مختلف برای ایجاد یک مدل کالیبراسیون در محدوده 200 ppm - ۱۵۰ مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش اول با مساحت گیری سطح (Integrated Area) و روش دوم رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS, partial Least Squares) است [9,10]. براساس تجارب مشخص شده که روش PLS نشان‌دهنده اجرای کالیبراسیون بهتری از روش مساحت گیری سطح داشته است.

۲. گرد آوری و استخراج دستور عملهای اجرای آزمایش

۱.۲. تهیه نمونه های استاندارد

تعداد ۲۹ نمونه استاندارد آب سنگین در محدوده غلظت $250 - 100 \text{ ppm}$ از نمونه های استاندارد معتبر D_2O تهیه می‌شود. بمنظور اجتناب از خطاهای تجزیه ای در تهیه نمونه، کلیه نمونه ها در ظروف بزرگ یک لیتری و عملیات رقیق سازی با استفاده از آب دیونیزه با خلوص بالا ($18M\Omega \text{ cm}^{-1}$) انجام می‌گیرد.

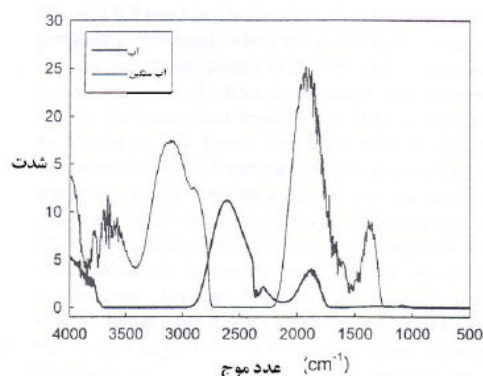
۲.۲. گردآوری طیفهای IR و پردازش اطلاعات از منابع

در ابتدا طیفهای FT-IR نمونه های استاندارد بر روی طیف سنج بصورت منبع اطلاعاتی مرجع جمع آوری می‌شود. هر طیف با استفاده از سل عبوری ساخته شده از CaF_2 و انتقال نمونه به آن با استفاده از یک سرنگ معمولی انجام می‌گیرد. طول مسیر عبور نور با استفاده از بکار گیری ضخامت‌های مختلف قطعات تفلونی (spacer) کنترل می‌شود. هر طیف FT-IR مربوط به گروهی از ۳۲ پیمایش طیفی با قدرت جداسازی 8 cm^{-1} است. کلیه طیفهای مادون قرمز در دمای یکسان 23°C اخذ می‌شود. هر دو روش مساحت گیری سطح و رگرسیون حداقل مربعات جزئی در صورت داشتن قابلیت دستگاه قابل اجرا میباشد. با استفاده از روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی، امکان استخراج اطلاعات شیمیائی از طریق آنالیز طیف وجود دارد [9,10].

۳. نتایج و بحث حاصل از گرد آوری طیفها

هنگامیکه طیف سنجی IR جهت اندازه گیریهای کمی بعضی از اجزای ساختمانی آب مورد استفاده قرار میگیرد، لازمست که باندهای خالص IR گونه مورد تجزیه شناسائی و بمنظور اطمینان از عدم همپوشانی این باندها با باندهای جذبی آب مورد بررسی دقیق قرار گیرد. از آنجائیکه H_2O یک جاذب بسیار قوی IR است، دارای قابلیت تقلیل شدت پرتو IR بطور قابل ملاحظه میباشد. بنابراین هنگامیکه باندهای جذبی گونه مورد تجزیه با باندهای آب همپوشانی میکنند، باندهای جذبی مربوط به گونه مورد تجزیه با نویز زیاد (نسبت سیگنال به نویز پایین) همراه است. پایین بودن نسبت سیگنال به نویز باعث نزول کیفیت کالیبراسیون کمی میگردد. اکثر باندهای ارتعاشی H_2O در ناحیه میانی مادون قرمز بسیار پهن بوده و براحتی با باندهای ارتعاشی D_2O همپوشانی مینمایند.

شکل ۱ طیف تک پرتوی FT-IR مربوط به H_2O و D_2O را نشان میدهد. طول مسیر عبور نور در این اندازه گیری 0.1mm است. در این شکل خطوط ضخیم و نازک بترتیب مربوط به طیفهای H_2O و D_2O میباشد. همانطور که انتظار میروند H_2O در هر دو ناحیه $2900 - 3700\text{ cm}^{-1}$ و $1700 - 500\text{ cm}^{-1}$ شدیداً جاذب پرتو IR است. در این مناطق سیگنال آشکار ساز صفر بوده و مفهوم اینست که هیچگونه عبور نور مادون قرمز بعلت جذب شدید H_2O اتفاق نمی افتد.

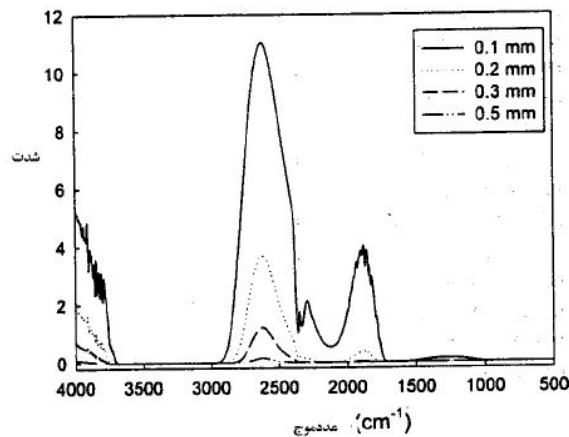


شکل ۱. طیف تک پرتوی FT-IR مربوط به H_2O و D_2O [14]

بنابراین H_2O عملاً فقط محدوده تجزیه ای در ناحیه $2800 - 2300\text{ cm}^{-1}$ را بعنوان پنجمه تجزیه ای باقی میگذارد. در صورتیکه باندهای جذبی گونه مورد تجزیه در مناطقی بغیر از ناحیه $2800 - 2300\text{ cm}^{-1}$ قرار گیرد، اندازه گیری کمی گونه مورد تجزیه عملاً امکانپذیر نیست.

خوشبختانه یک باند جذبی قوی مربوط به D_2O در موقعیت 2500 cm^{-1} متمرکز شده که همپوشانی با باندهای جذبی H_2O ندارد. این باند جذبی D_2O میتواند اطلاعاتی در مورد تجزیه کمی حتی در حضور جذب قوی H_2O در اختیار بگذارد.

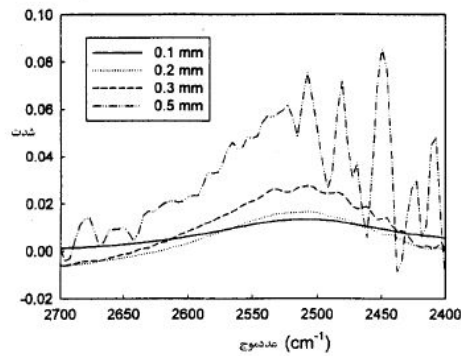
با این وجود باند جذبی D_2O در این ناحیه بطور کامل عاری از مزاحمت جذب قوی H_2O نیست. علت این موضوع اینست که باند جذبی آب با افزایش طول مسیر عبور نور شروع به همپوشانی با باند D_2O میکند. این موضوع در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. طیف تک پرتوی آب سنگین ppm ۲۰۰ با چهار طول مسیر نوری مختلف [14]

با افزایش طول مسیر نوری بمنظور افزودن حساسیت باند D_2O ، قدرت پرتو عبوری کل در محدوده $2800 - 2300\text{ cm}^{-1}$ به دلیل جذب آب کاهش مییابد. این مشکل منجر به ایجاد نسبت سیگنال به نویز کوچک، خصوصاً در محدوده $2400 - 2300\text{ cm}^{-1}$ که باند آب شروع به همپوشانی میکند میگردد. بمنظور حل این مشکل، بهینه سازی طول مسیر عبور نور از اهمیت ویژه ای برخوردار است [11]. بنابراین بایستی یک بهینه سازی مابین حساسیت (با افزایش طول مسیر، بیشتر میشود) و نسبت سیگنال به نویز (با تقلیل طول مسیر نور، کاهش مییابد) انجام گیرد. در کلیه طیفهای جذبی، آب خالص بعنوان زمینه استفاده میشود. آب خالص براساس فراوانی طبیعی دوتریم تقریباً حاوی ppm ۱۵۰ آب سنگین است. بنابراین غلظت واقعی نمونه های D_2O مجموع غلظت اضافه شده آب سنگین و ppm ۱۵۰ آب سنگین مربوط به فراوانی طبیعی آن است. برای مثال غلظت مطلق نمونه ppm ۲۰۰ آب سنگین در واقع ppm ۳۵۰ است. البته با بکارگیری آب خالص (شامل ppm ۱۵۰ آب سنگین) بعنوان زمینه، جذب D_2O مربوط به فراوانی طبیعی (ppm ۱۵۰) حذف شده و طیف جذبی نمونه صرفاً مربوط به مقدار اضافه شده D_2O است.

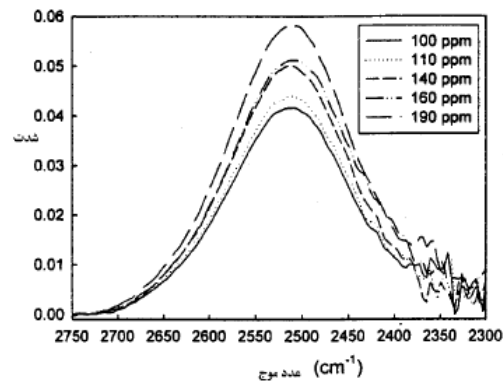
شکل ۳ طیف جذبی مادون قرمز آب سنگین ۲۰۰ ppm با طولهای مسیر عبور نور مختلف (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۵ میلیمتر) در محدوده طول موج $2800 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ را نشان میدهد. همانطور که قبلاً اشاره شد، با افزایش طول مسیر عبور نور، طیف جذبی آب سنگین (بعلت وجود آب و همچنین توجه به این نکته که شدت جذب D_2O بیشتر است) با نویز بیشتری همراه خواهد بود.



شکل ۳. طیف جذبی مادون قرمز آب سنگین ۲۰۰ ppm با طولهای مسیر عبور نور مختلف [14]

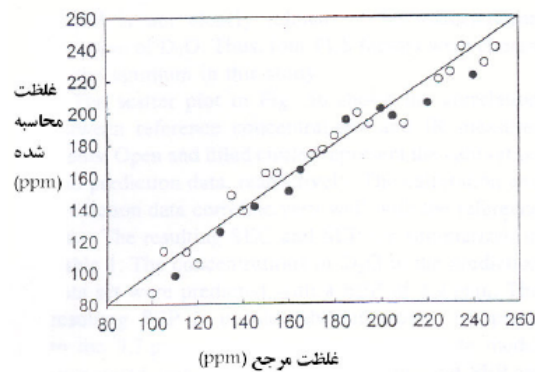
همانطور که از شکل فوق مشخص است، طیف جذبی D_2O با استفاده از طول مسیر ۰/۳ و ۰/۵ میلیمتر دارای حساسیت بهتر است ولی بعلت نویزهای زیاد گرفتن اطلاعات کمی از آن امکانپذیر نیست. از طرف دیگر طیف جذبی D_2O با طول مسیر عبور نور ۰/۱ میلیمتر دارای نویز نسبتاً کم و حساسیت خیلی پایین است. براساس مطالعات انجام شده با طول مسیرهای عبور نور مختلف و لحاظ نمودن حساسیت منطقی و نسبت سیگنال به نویز خوب، طول مسیر عبور نوری ۰/۲ میلیمتر بعنوان شرایط بهینه برای کالیبراسیون کمی D_2O تشخیص داده شده است.

شکل ۴ طیف جذبی D_2O با پنج غلظت مختلف ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۴۰، ۱۶۰ و ۱۹۰ ppm را نشان میدهد. بمنظور مقاصد تجزیه ای مقادیر جذب طیفهای مربوط به نمونه های مذکور در 2730 cm^{-1} بطور متناسب افزایش و این افزایش جذب همراه با افزایش غلظت در شکل ۴ بوضوح مشخص است.

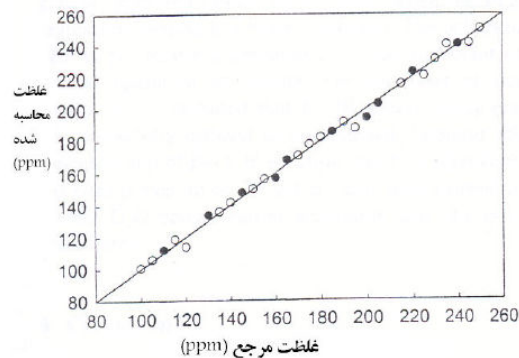


شکل ۴. طیف جذبی D_2O با پنج غلظت مختلف ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۴۰، ۱۶۰ و ۱۹۰ ppm [14]

قسمت سمت راست طیف (پایین‌تر از 2400 cm^{-1}) بعلت همپوشانی با طیف جذبی آب همراه با نویزهای زیادی است. سطح باند گوسی با استفاده از روش رگرسیون خطی متداول با غلظت D_2O ربط پیدا میکند. معادله کالیبراسیون این خط با ضریب همبستگی خوبی بدست می آید. شکل ۵ و ۶ منحنیهای کالیبراسیون مربوط به تعیین غلظت D_2O بترتیب بروش مساحت گیری سطح و رگرسیون PLS را نشان میدهد. در این منحنیها محور y غلظت محاسبه شده آب سنگین با استفاده از معادله رگرسیون میباشد. دایره های توخالی و توپر در منحنیهای مذکور بترتیب مربوط به اطلاعات کالیبراسیون و اطلاعات پیش بینی شده است. سپس خطای استاندارد کالیبراسیون (SEC) بدست آمده، محاسبه و همچنین با استفاده از طیف، خطای استاندارد پیش بینی شده (SEP) نیز محاسبه شده است. نتایج در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۵. منحنی ارتباط غلظت با استفاده از مساحت گیری سطح [14]



شکل ۶. منحنی ارتباط غلظت با استفاده از رگرسیون PLS [14]

جدول ۱. نتایج کالیبراسیون (ppm) با استفاده از مساحت گیری سطح و رگرسیون PLS

روش کالیبراسیون	مساحت گیری سطح	رگرسیون PLS
SEC	۹/۳	۳/۲
SEP	۹/۹	۳/۲

همانطور که از جدول ۱ مشاهده میشود SEC و SEP بترتیب ۹/۳ ppm و ۹/۹ ppm میباشد. هنگامیکه از مساحت گیری سطح استفاده میشود، ارتباط نسبتاً خوبی مابین غلظتهای مرجع و پیش بینی شده ایجاد میشود.

بمنظور اصلاح کالیبراسیون، روش کالیبراسیون چند متغیری [9,10] میتواند بجای روش تک متغیری (روش مساحت گیری سطح) مورد استفاده قرار گیرد. روش کالیبراسیون چند متغیری میتواند اطلاعات طیفی بیشتری را در یک مدل بررسی کرده و بدین ترتیب اطلاعات طیفی با دقت بیشتری به غلظت آب سنگین مرتبط میشود. در این بررسی، رگرسیون PLS بمنظور اصلاح نتایج تجزیه ای در کاربرد FT-IR و کنترل غلظت آب سنگین مورد استفاده قرار گرفته است. دو پارامتر مهم در رگرسیون PLS وجود دارد: یکی محدوده طیفی و دیگری تعداد فاکتورها. تنها محدوده $2650 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ دارای اطلاعات طیفی باارزشی در مورد آب سنگین میباشد [12-14].

۴. نتیجه گیری

براساس بررسیهای تئوری انجام گرفته میتوان نتیجه گیری کرد که طیف سنجی FT-IR قابلیت کنترل دائمی غلظت آب سنگین با صحتی قابل قبول را دارا میباشد. همچنین رگرسیون PLS روش کالیبراسیون بهتری از مساحت گیری سطح میباشد. طیف سنجی FT-IR همراه با رگرسیون PLS بمنظور اندازه گیری غلظت آب سنگین در راکتورهای نوع CANDU کاربرد دارد. SEP بدست آمده عملاً برای اندازه گیری کمی آب سنگین قابل قبول است. اضافه برآن FT-IR روش خوبی برای جایگزینی طیف سنجی مادون قرمز نوع فیلتری یا روشهای LSC است.

در طی این بررسی تئوری مشاهده شده است که مهمترین فاکتور موثر در حساسیت اندازه گیری D_2O نسبت سیگنال به نویز طیف جذبی است .

۵. مراجع

- 1) E. S. Pederson, Nuclear power , Nuclear power plant design, Vol. 1 , Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor , 1978.
- 2) J. G. Collier, G. F. Hewitt, Introduction to Nuclear power , Hemisphere Publishing Corp., Washington, DC, 1987.
- 3) R. A. Knief, Nuclear Engineering: Theory and technology of Commercial Nuclear power , Hemisphere Publishing Corp., Washington, DC, 1992.
- 4) D. L. Horrocks, Applicatios of Liquid Scintillation Counting , Academic Press, New York 1974.
- 5) W. J. McDowell , B. L. McDowell , Liquid Scintillation Alpha Spectrometry , CRC press, Boca Raton , 1994.
- 6) J. E. Bertie, M. K. Ahmed, H. H. Eysel, J. Phys. Chem. 93(1989) 2210.
- 7) N. N. Klanin, I. A. Baikarov , S. Yu. Venyaminov , Biopolymers 30(1990) 1273.
- 8) J. E. Bertie , Z. Lan. , Appl. Spectrosc. 43(1996) 1047.
- 9) H. Martens, T. M. Naes, Multivariate Calibration, Wiley, New York, 1989.
- 10) K. R. Beebe, R. J. Pell, M. B. Seasholtz, Chemometrics: A practical Guide , Wiley, New York, 1998.
- 11) S. Yu. Venyaminov , F. G. Prendergast, Anal. Biochem. 248(1997) 234.
- 12) A. Savitsky, M. J. E. Golay, Anal. Chem. 36(1964) 1627.
- 13) H. Chung , J. S. Lee , M. S. Ku, Appl. Spectrosc. 52(1998)885.
- 14) S. Y. Choi , J. Choo , H. Chung , Vib. Spectrosc. 31(2003) 251.