

ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНИКИ МНПВО ДЛЯ МОНИТОРИНГА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

© 2003 г. А. И. Вангонен, А. А. Гаврилов, М. В. Робачевский, О. К. Таганов, канд. физ.-мат. наук

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

Разработана экспериментальная методика оценки содержания тяжелой воды в водных растворах.

Коды OCIS: 260.6970.

Поступила в редакцию 01.11.2001.

Проблема создания эффективных средств определения содержания изотопа воды D_2O – тяжелой воды – в растворах актуальна в связи с необходимостью организации аналитического мониторинга при ее технологическом производстве. С этой целью были проведены экспериментальные исследования с использованием спектральной аппаратуры на пробах с варьируемой концентрацией D_2O в водных растворах. Полученные результаты позволяют сделать заключение о метрологических и эксплуатационных возможностях новых технических средств спектральных измерений.

Одним из главных направлений работы явилось изыскание новых подходов, обеспечивающих реализацию мониторинга содержания одного из распространенных изотопов воды – D_2O в водных растворах, в том числе при его промышленном выпуске, на основе применения техники ИК спектроскопии – многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Практическим итогом этой работы явилась разработка экспериментальной методики оценки содержания тяжелой воды в водных растворах с использованием аппаратуры НПВО.

Анализ обыкновенной воды показывает, что в общем случае она является смесью нескольких компонентов, объединенных общей формулой H_2O , представляющих собой соединения различных изотопов кислорода и водорода. Теоретически могут существовать до 42 изотопных разновидностей воды, из которых только 7 устойчивы, т. е. не радиоактивны. Смесью всех этих изотопных компонентов образует в природе реальную гидросферу. При этом 99,73% гидросферы состоит из обычной воды с молекулярным составом $H_2^{16}O$. Еще 0,04% – это тяжелоокислородная вода с составом $H_2^{16}O^{17}$ и 0,02% – $H_2^{16}O^{18}$. Доля тяжелой воды с составом D_2O в природных водах составляет в среднем около 0,015% [1]. Физические свойства тяжелой воды существенно отличаются от обычной, так ее плотность и вязкость при 25 °C выше на 10,8 и 23,2% соответственно. Основная технология получения тяжелой воды базируется на электролитическом методе, поскольку она разлагается электрическим током в несколько

раз медленнее, чем обыкновенная, и в результате концентрируется в остатке электролита.

Из литературных источников следует, что масс-спектрометрический анализ является преобладающим при определении содержания тяжелой воды. Известны также методы, основанные на измерении таких физических величин, как плотность паров, вязкость, теплопроводность, зависящих от концентрации изотопа D в воде. Аналогичным образом в качестве оптического параметра, несущего информацию о содержании тяжелой воды, используется показатель преломления. Его отличие для обоих видов воды составляет значительную величину, так, например, при 20 °C для дистиллированной обычной воды его значение $n_D = 1,33299$, а у тяжелой воды – 1,327919 [2]. Анализ показывает, что используемая техника для оценки содержания тяжелой воды в различных растворах не лишена недостатков. Так, масс-спектрометрический метод, используемый преимущественно в лабораториях, неудобен в эксплуатации из-за громоздкости аппаратуры и длительного времени получения результата – по этим причинам, в частности, затруднительна его реализация для экспрессных измерений в полевых условиях. На показания рефрактометрических методов существенное влияние оказывает температура. Наконец, недостатки указанных методов в эксплуатационном плане не гарантируют простых инженерных решений систем автоматического мониторинга на их основе. В меньшей степени эти ограничения характерны для ИК спектроскопических методов, которые также используются для этих целей. Из исследований в этом направлении следует выделить работу [3], в которой проведены тщательные лабораторные измерения ИК спектров жидких H_2O , D_2O и HDO в области от 0,7 до 10 мкм. При этом спектр тяжелой воды изучался при ее содержании в количестве 99,6 вес.%. Данное исследование было инициировано необходимостью разработки ИК аппаратуры контроля и методов анализа смесей H_2O – D_2O – HDO для реактора на тяжелой воде в Chalk River Nuclear Laboratories. Вместе с тем, классическая методика измерения поглощения образца в кювете спектрофотометра Perkin-Elmer модели 21

создает значительные затруднения в реализации на ее основе требуемого аналитического комплекса, работающего в режиме мониторинга в технологической линии, в первую очередь из-за требования знания с высокой точностью толщины кюветы, абсолютная величина которой доходила до 5 мкм.

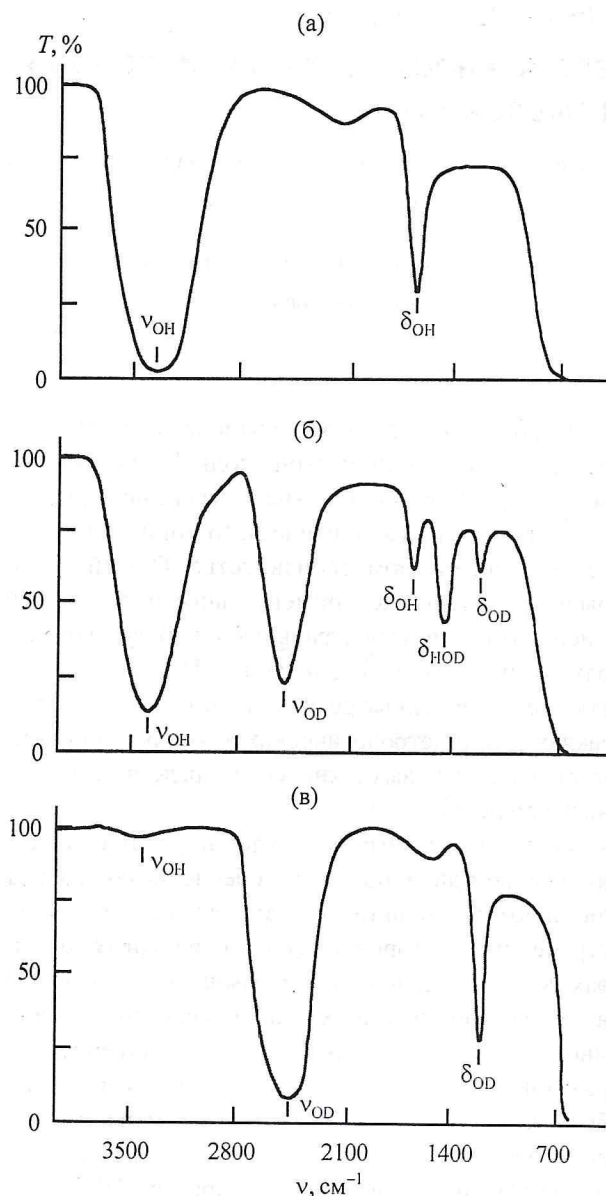
В связи с этим представляет интерес оценить экспериментальные возможности других спектроаналитических методов, например метода НПВО [4], в значительной мере свободных от этих недостатков. Работа заключалась в экспериментальной оценке метода НПВО (его модификации – МНПВО) при регистрации спектров поглощения тяжелой воды. Исследования водных растворов тяжелой воды были проведены на стандартном ИК фурье-спектрометре FT-600 фирмы “Lloyd”, оборудованном приставкой МНПВО, в спектральном диапазоне 4000–700 см^{-1} *. Аналогичные измерения проводятся в ПИЯФ методом ИК спектроскопии пропускания на приборе “Specord M-80” с применением жидкостных кювет толщиной от 28 до 200 мкм. При этом установлено, что указанная методика обеспечивает удовлетворительные результаты измерений с необходимой точностью измерений (тысячные доли процента) лишь на краях охватываемого аппаратурой динамического диапазона концентраций тяжелой воды от 0,003 до 10% и от 90 до 99,997%. В то же время в диапазоне от 10 до 90% точность измерений на 1–2 порядка ниже. По этой причине представляло интерес оценить уровень измерений, проводимых с использованием метода МНПВО. На приведенном рисунке представлены характерные примеры результатов экспериментальных исследований в форме спектров МНПВО для чистой воды H_2O и двух образцов с концентрациями тяжелой воды 51,69 и 99,89%. Полученные спектры МНПВО характеризуются высоким контрастом, который существенно выше, чем при прямых измерениях спектров отражения [5].

С учетом отмеченных выше традиционных подходов к оценке содержания тяжелой воды в водных растворах по результатам полученных измерений можно сделать следующие выводы:

метод НПВО обеспечивает более высокую чувствительность к поглощению по сравнению с прямыми измерениями пропускания и отражения;

не меняя экспериментального оборудования (приставка с одним элементом МНПВО), можно измерять концентрацию тяжелой воды в широком динамическом диапазоне от 0,02 до 99,98% с использованием спектральной аппаратуры среднего класса;

* Образцы тяжелой воды различной концентрации от долей процента до превышающей существенно 90% были предоставлены Петербургским институтом ядерной физики им. Б.П. Константинова (ПИЯФ).



Спектры МНПВО обычной (а) и тяжелой воды (б, в) при двух концентрациях D_2O 51,69 (б) и 99,89% (в).

при реализации метода МНПВО отпадает необходимость контроля как толщины кюветы, так и потерь на отражение от ее окон.

Спектроскопия внутреннего отражения позволяет напрямую из спектров МНПВО рассчитать концентрацию тяжелой воды в водном растворе, исходя из известных значений оптических постоянных n (показатель преломления) и k (показатель поглощения) этих жидкостей [1]. Однако погрешность таких расчетов составляет несколько процентов в силу ряда трудноучитываемых факторов, таких как неточность установки угла падения, непараллельность и неравномерность пучка излучения в приборе, его поляризационные характеристики и др. Поэтому предлагаемая методика основана на работе с эталонами водных растворов D_2O , которые можно приготовить с вы-

Концентрация D ₂ O, %	ν , см ⁻¹
0,005–10	2490 (вал. кол. D ₂ O)
10–90	2490 (вал. кол. D ₂ O)
	1200 (- кол. D ₂ O)
	3390 (вал. кол. H ₂ O)
90–99,995	1640 (- кол. H ₂ O)
	3390 (вал. кол. H ₂ O)

сокой степенью точности, имея в наличии образцы высококонцентрированной тяжелой и дистиллированной воды.

Техника анализа содержания тяжелой воды в водных растворах состоит из двух стадий. На первой стадии производится калибровка отъюстированной приставки вместе с прибором в интересующем диапазоне концентраций или во всем диапазоне с нужным шагом. Количественное отнесение полос поглощения к соответствующим концентрациям производится по следующим полосам поглощения, приведенным в таблице.

При расчетах концентраций принимают $C_{D_2O} = 1 - C_{H_2O}$, где C_{D_2O} – объемная концентрация D₂O в растворе, а C_{H_2O} – тот же параметр для H₂O.

На второй стадии анализа производится аналогичные процедуры измерения, но уже с рабочей пробой, концентрацию тяжелой воды в которой необходимо определить. В этом случае, используя калибровочные зависимости, полученные на первой стадии, путем интерполяционного расчета с усреднением определяют искомые параметры раствора.

Чувствительность и точность данной методики в основном зависят от фотометрической точности и воспроизводимости используемого фурье-спектрометра. Особое внимание в процессе проведения анализа следует уделять поддержанию постоянной температуры исследуемых растворов. При использовании фурье-спектрометра среднего класса с поддержанием температуры в пределах $\pm 0,2$ °С данная методика обеспечивает погрешность определения концентрации на уровне $\pm (0,05-0,1)\%$.

Резюмируя отмеченные факты, можно сделать основной вывод о том, что полученные экспериментальные результаты подтверждают перспективность использования метода МНПВО для задачи контроля содержания тяжелой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев К.С. Вода. Л.: Гидрометеиздат, 1989.
2. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984.
3. Bayly J.G., Kartha V.B., Stevens W.H. The absorption spectra of liquid phase H₂O, HDO and D₂O from 0,7 μ m to 10 μ m // Infrared Phys. 1963. V. 3. P. 211.
4. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
5. Леконт Ж. Инфракрасное излучение: Пер. с франц. / Под ред. Тумермана Л.А. М.: ГИФМЛ, 1958.