



اندازه‌گیری گاز هیدروژن فلوراید همراه با اورانیوم هگزا فلوراید با روش طیف‌سنجی زیر قرمز

عیسی کاظمیان*، محمد آدینه، علی خواجه‌زاده، حسین شاه میربرزکی، وحید چگینی

شرکت کالا الکتریک، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۸۷۱۳۵-۱۹۹۷، کاشان- ایران

مقاله‌ی فنی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۹/۱۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۴/۱۵

چکیده

واکنش پذیری زیاد ترکیب اورانیوم هگزا فلوراید عامل تولید ناخالصی هیدروژن فلوراید در فرایند صنعت غنی‌سازی می‌باشد. حضور این گاز مزاحم سبب برهم خوردن معادلات غنی‌سازی اورانیوم می‌گردد، به همین دلیل اندازه‌گیری گاز هیدروژن فلوراید در بافت اورانیوم هگزا فلوراید به‌عنوان یکی از فاکتورهای مهم در صنعت غنی‌سازی، با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز صورت گرفته است. با استفاده از سیستم ورودی طراحی شده و سل گازی انعکاسی ۱۰ متری، امکان آنالیز هیدروژن فلوراید در شرایطی بهتر از روش استاندارد ASTM میسر شد. کاهش چشم‌گیر میزان مصرف اورانیوم هگزا فلوراید (به میزان ۸۰ درصد)، حذف به‌کارگیری ازت مایع در آماده‌سازی نمونه، ساده‌سازی روش نمونه‌گیری، از نتایج بهینه‌سازی روش می‌باشد. از بین پنج استاندارد و مقررات بین‌المللی موجود، ملاحظات استاندارد ISO/IEC 17025 مد نظر قرار گرفته و پارامترهای صحت‌گذاری از قبیل خطی بودن، صحت، دقت، حد تشخیص، حد اندازه‌گیری کمی و عدم قطعیت نتایج نیز برای تأثیر اثر خطاهای موجود مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژه‌ها: هیدروژن فلوراید، طیف‌سنجی مادون قرمز، اورانیوم هگزا فلوراید، صحت‌گذاری

Determination of Hydrogen Fluoride in Uranium Hexafluoride by FTIR

E. Kazeman*, M. Adineh, A. Khagezadeh, H. Shah mir Barzoki, V. Chegini

Kala Electric Co., AEOI, P.O.Box: 87135-1997, Kashan - Iran

Abstract

High reactivity of uranium hexafluoride compound is responsible for the impurity production of hydrogen fluoride in the enrichment industry process. The presence of this interference gas will disrupt uranium enrichment process. For this reason, measurement of hydrogen fluoride gas in uranium hexafluoride matrix as one of the important factors in the enrichment industry was carried out by FTIR spectrometry. Using of a new manifold system and a 10 m pathlength reflectance gas cell can lead to perform the analysis of hydrogen fluoride in the easier and more appropriate conditions than the ASTM method. The results obtained from the optimization of the present method are as flow: reduction of utilized UF_6 ($\approx 80\%$), elimination of liquid N_2 for sample preparation, and simplification of sampling. Among the five standards and international regulations available, the ISO/IEC 17025 standard considerations is used, and verification parameters such as linearity, accuracy, precision, detection limit, quantization limit, and uncertainty of the results for the effect of the existing errors were studied.

Keywords: Hydrogen fluoride, Infrared spectrometry, Uranium hexafluoride, Validation

*Email: j.chem@iran.ir

۱. مقدمه

تا سال ۱۹۵۰ گاز هیدروژن فلوراید را به عنوان یک گاز غیرایده آل معرفی می کردند [۱، ۲] اما پس از آن و مطابق مطالعات اسمیت [۳] تحت شرایط فشار پایین می توان این گاز را به عنوان یک گاز ایده آل در نظر گرفت.

واکنش پذیری زیاد ترکیب اورانیم هگزافلوراید با رطوبت موجود در مولکول های نشت یافته به سیستم جداسازی عامل تولید ناخالصی هیدروژن فلوراید در فرایند صنعت غنی سازی می باشد و حضور این گاز مزاحم سبب کاهش توان جداسازی ایزوتوپی اورانیم در صنعت غنی سازی می گردد [۴]. اندازه گیری این گاز در بافت های متعددی از قبیل ترکیبات بی اثر مانند تتراکلریدکربن [۵] صورت گرفته و یا با استفاده از نرم افزارهای محاسباتی پارامترهایی از قبیل حداقل انرژی تشکیل کلاسترهای HF، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس مربوطه و محتمل ترین کلاستر در فاز بخار، به دست آمده است [۶]. اندازه گیری هیدروژن فلوراید تابع شرایط خاصی همانند استفاده از تجهیزات مقاوم در برابر خوردگی این گاز و نیز فراهم آوری سیستم خلاء با توجه به شرایط فرایندی ترکیب اورانیم هگزافلوراید می باشد که امکان اندازه گیری مطابق روش های مرسوم میسر نبوده و می بایست تمهیدات لازم از قبیل سیستم ورودی و سل مناسب گازی فراهم آید. در خصوص مولکول های خطی سبک مانند HF، HCl و ... به دلیل کاهش جمعیت ترازهای انرژی ارتعاشی، استفاده از طیف های ارتعاشی برای اندازه گیری کمی میسر نبوده و از طیف های ارتعاشی - چرخشی برای این امر بهره گرفته می شود. در طیفسنجی ارتعاشی - چرخشی جهش هایی که بین انبوه ترازهای چرخشی وابسته به دو تراز ارتعاشی متفاوت رخ می دهد، مورد مشاهده قرار می گیرد. قاعده انتخاب منجر به ایجاد شاخه R ($\Delta j = +1$) و شاخه P ($\Delta j = -1$) می شود [۷]. در این مقاله اندازه گیری هیدروژن فلوراید در بافت اورانیم هگزافلوراید در دمای محیط و در فشارهای پایین همراه با استخراج داده های آماری مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

۲. بخش تجربی

۲.۱ مواد شیمیایی

در این روش از گاز هیدروژن فلوراید با خلوص ۹۹/۹٪ متعلق به شرکت Matheson، اورانیم هگزافلوراید خالص تهیه شده از سازمان انرژی اتمی ایران و نیتروژن مایع تولیدی شرکت کالا الکتریک، جهت تله اندازی گازها استفاده می شود. به منظور اطمینان از درجه خلوص هیدروژن فلوراید از روش تیتراسیون مطابق استاندارد ISO 3139 [۸] بهره گرفته شد.

۲.۲ دستگاه ها

تجهیز اندازه گیری طیفسنج زیر قرمز، با آشکارساز DTGS و سل گازی انعکاسی Cyclone می باشد. کلیه امور مربوط به طراحی و ساخت سیستم ورودی نمونه در شرکت کالای الکتریک انجام شده است. بدنه سل گازی مقاومت کافی در برابر خوردگی HF و UF_۶ را داشته و آینه های مربوطه پوششی از طلا دارد.

۳.۲ روش ها

تنها روش مورد استفاده به عنوان راهنمای فرایند اندازه گیری گاز هیدروژن فلوراید در استاندارد ASTM C1441 [۹] آمده است. بخش B این استاندارد استفاده از سل با طول مؤثر ۵ m را پیشنهاد می کند و فشار گاز حین اندازه گیری ۱۰۰ mbar بوده و با استفاده از سیستم ورودی، نمونه های کالیبراسیون ساخته می شود. تفاوت های اصلی مقاله حاضر با روش ارائه شده در استاندارد فوق موارد ذیل می باشد:

- در استاندارد^۱ به اندازه گیری ترکیبات حاوی کربن و فلوئور پرداخته شده است.
- در کار حاضر طول مسیر سل (طول مؤثر) به ۱۰ m افزایش یافته است.
- فشار عملیاتی در کار حاضر ۲۰ mbar انتخاب شده است.
- تغییراتی در منیفولد ورودی نمونه جهت ساده سازی تهیه نمونه در کار حاضر صورت گرفته است.
- در کار حاضر استفاده از تله سرمایی برای تهیه نمونه های استاندارد حذف شده است.

1. ASTM C1441-1

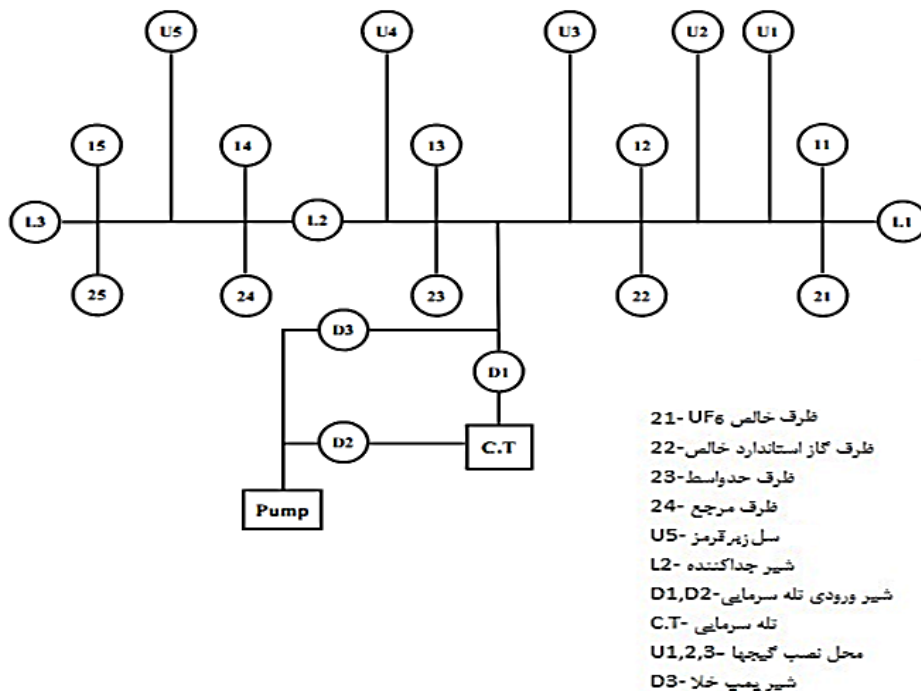
۴.۲ منیفولد ورودی نمونه

به‌منظور ساده‌سازی تهیه نمونه، تغییراتی در منیفولد ورودی نمونه در کار حاضر نسبت به استاندارد اعمال گردید. دیاگرام منیفولد استفاده شده در این مقاله مطابق شکل ۱ می‌باشد. با توجه به استفاده از سه گیج خلاء در محدوده ۱، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی بار فشار سیستم ورودی از تنظیمات دقیق‌تری برخوردار است. تخلیه سیستم ورودی مطابق استاندارد با بهره‌گیری از تله سرمایی و پمپ مکانیکی صورت می‌گیرد. استفاده از شیرهای پنوماتیک ضمن افزایش دقت تنظیمات فشار، باعث سادگی کار با تجهیز شده است. حذف اثر حافظه (نمونه باقی‌مانده) با گاز نیتروژن در کار حاضر نسبت به سیستم ورودی ارایه شده در استاندارد با توجه به گازدهی مستقیم سل گازی و امکان استفاده از تله سرمایی و پمپ مکانیکی به‌صورت انفرادی و یا زوجی از کارایی بهتری برخوردار است. افزایش تعداد جای‌گاه نمونه‌گیری از دیگر تغییرات این سیستم می‌باشد.

۵.۲ روش تهیه نمونه‌های کالیبراسیون

سیستم چندراهه توسط یک گاز فلوئوره‌کننده بی‌اثر (CIF_۳)، غیرفعال می‌شود. سپس جهت اطمینان از کیفیت بالای

چندراهه توسط پمپ به مدت یک شبانه‌روز، خلاء می‌گردد. نمونه استاندارد مادر (یک درصد مولی از HF) در دمای اتاق مطابق ذیل تهیه می‌گردد: ظروف حاوی استانداردهای UF_۶ خالص و HF خالص و ظرف خالی نمونه استاندارد مادر به همراه دو ظرف خالی با شماره‌های یک و دو به چندراهه متصل می‌گردد و پس از اطمینان از خلاء سیستم، شیر ظرف HF را باز کرده و یک میلی‌بار از نمونه HF گازی به ظرف شماره یک منتقل شده و پس از بستن شیر ظرف، سیستم ورودی خلاء می‌شود. سپس به ظرف شماره دو، ۹۹ میلی‌بار از UF_۶ انتقال یافته و سیستم ورودی مجدداً خلاء می‌شود. شیر ظرف‌های یک و دو را باز کرده و پس از اطمینان از اختلاط کامل گازها، مخلوط گازی به ظرف نمونه استاندارد مادر (یک درصد مولی از HF) انتقال داده می‌شود. به‌منظور حذف اثر حافظه پس از هر آنالیز، سل گازی و سیستم ورودی توسط گاز نیتروژن با فشار حدود ۵۰۰ میلی‌بار تخلیه می‌گردد. سایر غلظتهای مورد نیاز با استفاده از نمونه استاندارد مادر و UF_۶ خالص مطابق مراحل فوق تهیه می‌گردد. در کار حاضر با توجه به حذف استفاده از ازت مایع، رو تهیه نمونه‌های مرجع در مقایسه با روش به‌کار گرفته شده در استاندارد ساده‌تر شده است.

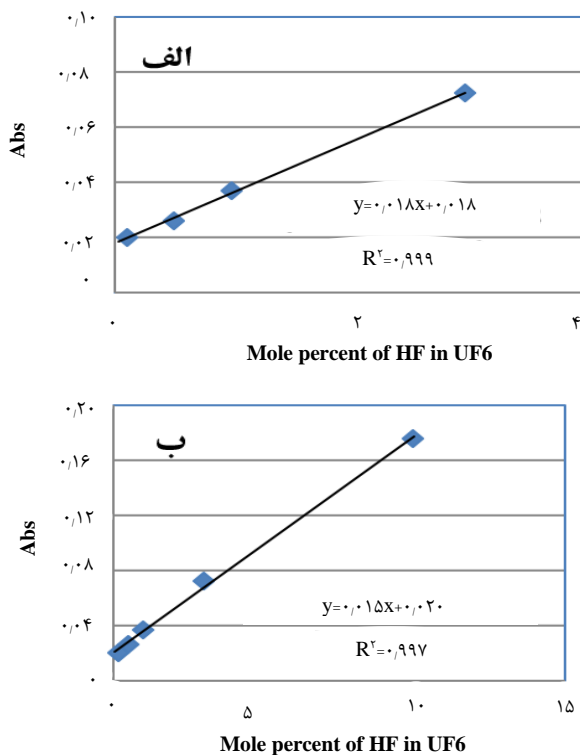


شکل ۱. دیاگرام سیستم چندراهه مربوط به گاز آنالیزی استفاده شده در کار حاضر.

میزان خطی بودن امکان تهیه نمونه با منبعی مستقل از منبع مواد استاندارد استفاده شده در منحنی کالیبراسیون میسر نبوده و لذا نمونه‌هایی با منبع یکسان تهیه شده و خطی بودن از ۰/۱ تا ۱۰ درصد مولی به دست آمد.

۲.۳ صحت و دقت

صحت روش توسط نمونه مرجع ۰/۵٪ مولی HF در UF_۶ مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از تست One Sample T و با درجه آزادی ۸ مقدار t به دست آمده برابر با ۰/۲ می‌باشد و این مقدار کمتر از مقدار t جدول (۱/۸۶) با فاصله اطمینان ۹۵ درصد) بوده و لذا روش از صحت قابل قبولی برخوردار است. دقت روش با تکرارپذیری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج برای نمونه HF/UF_۶ ۰/۵٪ با ۸ بار تکرار برابر با SD = ۰/۰۲۴ و RSD = ۴/۸۴٪ به دست آمد. بررسی پارامتر تکرارپذیری میانی^۲ به دلیل عدم امکان حذف ناشی ظروف نمونه‌ها در مدت زمان طولانی و واکنش‌پذیری بسیار زیاد اورانیم هگزافلوراید میسر نبوده، به طوری که در طی ۱۶ ساعت میزان HF نمونه به حدود ۲ برابر می‌رسد.



شکل ۲. الف) منحنی کالیبراسیون درصد مولی HF در UF_۶ و ب) منحنی بررسی محدوده خطی بودن.

۶.۲ مراحل صحت‌گذاری

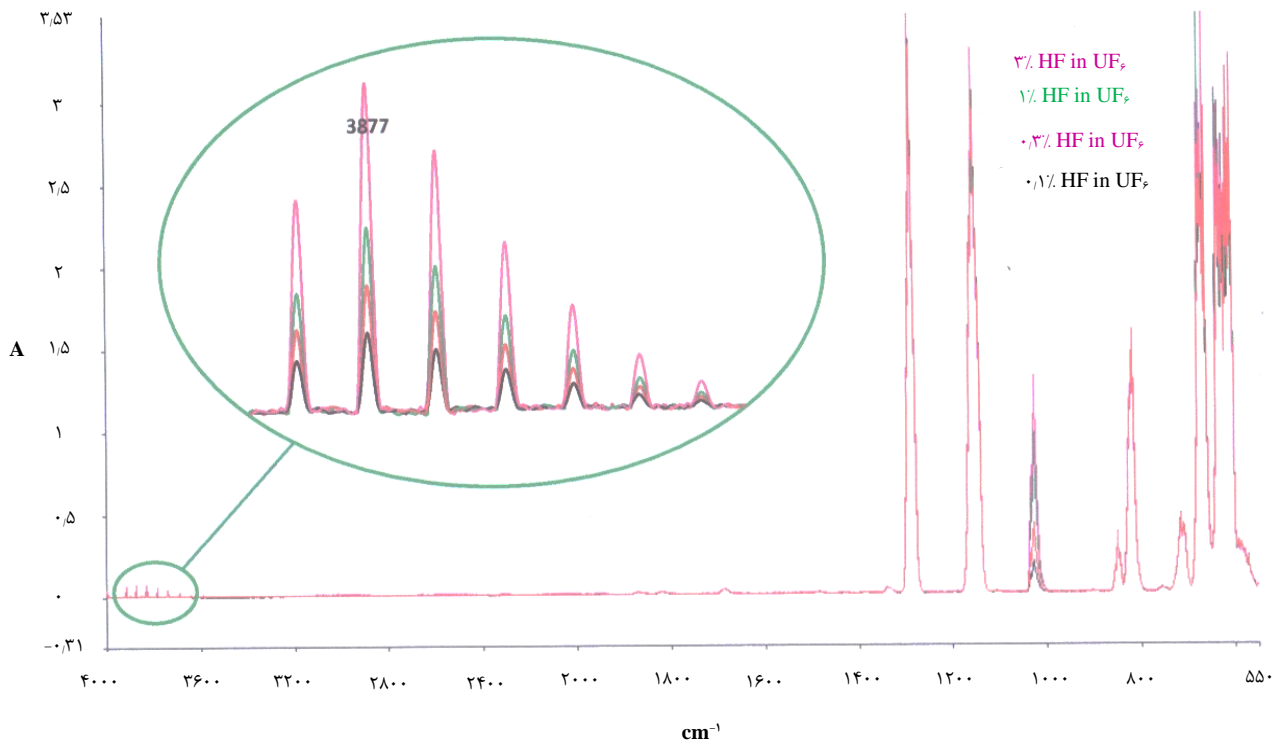
تأیید نتایج روش اندازه‌گیری گاز هیدروژن فلوراید در اورانیم هگزافلوراید نیازمند شواهدی است که بتواند درستی نتایج را به اثبات برساند. بدین منظور می‌بایست پارامترهای صحت‌گذاری استخراج شده و نتایج حاصله مورد مقایسه قرار گیرد. از بین پنج استاندارد و مقررات بین‌المللی موجود، ملاحظات استاندارد ISO/IEC 17025 با توجه به استقرار و پیاده‌سازی استاندارد ISO/IEC 17025 در آزمایشگاه شرکت کالا الکترونیک، مد نظر قرار گرفته و پارامترهای صحت‌گذاری مورد بحث که شامل: خطی بودن، صحت، دقت، حد تشخیص و حد اندازه‌گیری کمی می‌باشند همراه با عدم قطعیت نتایج برای اثر خطاهای موجود، مورد بررسی قرار می‌گیرند. قابل ذکر است که در متن استاندارد برای HF، هیچ‌کدام از پارامترهای فوق ذکر نگردیده است.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ خطی بودن و منحنی کالیبراسیون

نمونه‌های مرجع با درصدهای مولی ۰/۱ تا ۳ درصد HF در UF_۶ مطابق روش مذکور در بخش‌های قبل تهیه شدند. طیف‌گیری نمونه‌ها در دمای محیط صورت گرفته و اثر طیف HF موجود در UF_۶ خالص در تمامی طیف‌های نمونه‌های مرجع لحاظ شد. شکل ۲ طیف زیر قرمز نمونه‌های مرجع را نشان می‌دهد. محدوده‌ی ۳۶۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به طیف‌های ارتعاشی-چرخشی گاز هیدروژن فلوراید (شاخه P) و پیک ناحیه ۳۸۷۷ cm⁻¹ به‌عنوان پیک مورد نظر برای رسم منحنی کالیبراسیون HF در UF_۶ انتخاب شد. مطابق شکل ۲ پیک ناحیه ۱۰۲۹ cm⁻¹ مربوط به ناخالصی SiF_۴ بوده و مابقی پیک‌ها در محدوده ۵۵۰ تا ۱۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات UF_۶ می‌باشد. با ثابت نگه داشتن دمای محیط اثر تغییر دما بر نتایج قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد. منحنی کالیبراسیون و خطی بودن در محدوده فشار عملیاتی ۲۰ میلی بار رسم شده که در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق منحنی‌های کالیبراسیون، مقدار ضریب همبستگی (R^۲) برای هر دو منحنی از مقادیر بسیار مناسبی برخوردار است و به‌منظور بررسی

1. United States Food and Drug Administration (FDA), Pharmaceutical Inspection Cooperation Scheme (PIC/S) and Europe, International Conference for Harmonization (ICH), United States Pharmacopeia (USP), ISO/IEC 17025



شکل ۳. طیف زیر قرمز نمونه‌های مرجع.

عدم قطعیت بسط یافته از رابطه ۱ و عدم قطعیت منحنی کالیبراسیون مطابق رابطه ۲ به دست می‌آید. جدول ۱ عدم قطعیت نتایج برای تک‌تک اجزاء را نشان می‌دهد. مطابق نتایج جدول ۱ و با استفاده از رابطه ۱، مقدار عدم قطعیت بسط یافته ۰/۰۴۲ درصد مولی در محدوده غلظتی ۰/۵ درصد HF در UF_6 به دست می‌آید که این مقدار کم‌تر از پایین‌ترین مقدار مجاز (۱۲٪) [۱۰] در این محدوده می‌باشد.

$$u_c(analyte) = \%mol\ analyte$$

$$\times \sqrt{\left(\frac{u(g)}{P_g}\right)^2 + \left(\frac{u_{rec}}{rec}\right)^2 + \left(\frac{u_{cal\ curve}}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_{rep}}{rep}\right)^2} \quad (1)$$

$$u_{cal\ curve} = \frac{S_r}{m} \times \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(C_o - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (2)$$

جدول ۱. مقادیر عدم قطعیت اجزاء و سهم هر کدام از اجزاء در عدم قطعیت کل

Source	خوانش گنج	بازیابی	منحنی کالیبراسیون	تکرارپذیری آزمون
Value	۱۰۰	۰/۸۹	۰/۴۴۵	۰/۴۴۵
Standare U	۰/۰۲۹*	۰/۰۰۲	۰/۰۲۱	۰/۰۰۲
Percent	۱	۵	۸۵	۹

* مطابق گواهی کالیبراسیون مقدار عدم قطعیت بسط یافته گنج برابر با ۰/۰۵۸ گزارش شده است.

۳.۳ حد تشخیص

حد تشخیص در کار حاضر طبق روش متعارف (۳/۳) برابر انحراف معیار خوانش اورانیوم هگزا فلوراید خالص به‌عنوان نمونه شاهد (بلانک)، تقسیم بر شیب به دست آمده از منحنی کالیبراسیون محاسبه شد. بر این اساس مقدار حد تشخیص ۰/۰۶ درصد مولی به دست آمد ($SD_{blank} = ۰/۰۰۰۳۴$, $Slope = ۰/۰۱۸$). حد اندازه‌گیری کمی نیز مطابق شکل ۲، ۰/۱ درصد مولی به دست آمد.

۴.۲ عدم قطعیت نتایج

از آنجایی که منابع عدم قطعیت مؤثر برای این روش شامل: بازیابی، منحنی کالیبراسیون، تکرارپذیری آزمون و خوانش گنج مورد استفاده می‌باشد و عدم قطعیت درجه خلوص UF_6 و HF در عدم قطعیت منحنی کالیبراسیون مستتر می‌باشد، بدین معنی که با استفاده از روش کم‌ترین توان‌های دوم خطی میزان عدم قطعیت مربوط به محور افقی به طور قابل ملاحظه‌ای کم‌تر از محور عمودی (محور سیگنال) می‌باشد. بنابراین عدم قطعیت متداول برای درصد مولی تنها به عدم قطعیت سیگنال برمی‌گردد و به عدم قطعیت استانداردهای کالیبراسیون و نیز رقیق‌سازی انجام‌شده از نمونه استاندارد اولیه مربوط نمی‌شود.

مراجع

۴. نتیجه‌گیری

اندازه‌گیری گاز هیدروژن فلوراید مطابق روش ارائه شده در استاندارد ASTM و با تغییراتی از قبیل افزایش طول مسیر سل انعکاسی، کاهش فشار عملیاتی و نیز ساده‌سازی سیستم ورودی با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز صورت گرفت و صحت و دقت نتایج با استفاده از پارامترهای صحت‌گذاری مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر خطاهای احتمالی با شناسایی منابع عدم قطعیت لحاظ گردید. کاهش چشم‌گیر میزان مصرف ماده اورانیوم هگزاfluorاید (به میزان ۸۰ درصد)، ساده‌سازی روش نمونه‌گیری، آنالیز در دمای محیط، استخراج پارامترهای LOD و LOQ از مزایای عمده روش جدید می‌باشد.

1. J.H. Hu, D. Whitte, H.L. Johnston, *The Heat Capacity, Heat of Fusion and Heat of Vaporization of Hydrogen Fluoride*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1232 (1953).
2. J.H. Simons, *Fluorine Chemistry*, 1st ed. (Academic Press Inc., New York, 1950).
3. D.F. Smith, *Infrared spectra analysis for hydrogen fluoride*, *Spectrochimica Acta* **12**, 224 (1958).
4. H. Makihara, T. Ito, *Centrifugal separation of Uranium isotopes in presence of light gas*, *J NUCL SCI TECHNOL*, **26**, 1023 (1989).
5. A.M. Buswell, R.L. Maycock, W.H. Rodebush, *Infrared Absorption Studies X. The Infrared Absorption of Hydrogen Fluoride in the Vapor State and in Solution in an Inert Solvent*, *J. Chem. Phys.* **8**, 362 (1940).
6. C. Zhang, D. Freeman, *Monte Carlo studied of Hydrogen Fluoride Clusters: Cluster size distribution in Hydrogen Fluoride vapor*, *J. Chem. Phys.* **91**, 2489 (1989).
7. C.N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd ed. (Tata McGraw-Hill Company, New Delhi, 1983).
8. Aqueous Hydrofluoric Acid for Industrial Use-Sampling and Methods of Test. *International Standard Organization (ISO) 3139-1976/A1-1980*.
9. Standard Test Method for the Analysis of Refrigerant 114, Plus Other Carbon-Containing and Fluorine-Containing Compounds in Uranium Hexafluoride via Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy), *ASTM C-1441*.
10. International Standardization Organization (ISO) Guide 43-1.