



اندازه گیری غلظت اکسیژن ۱۸ در نمونه های آبی با استفاده از تکنیک های طیف سنجی مادون قرمز و دانسیتومتری

امیر حسین امیری ماجد^{۱*}، احمد باقری^۲، مجتبی متین پور^۳، علی اکبر نظری مقدم^۴

۱ - پاد کیمیا نوین

Email: aamirimajed@gmail.com

خلاصه:

امروزه تکنیک های مختلفی جهت اندازه گیری ایزوتوپها بکار می روند که اغلب آنها نیاز به تجهیزات گران قیمت دارند. تکنیک حاضر با تلفیق روش های محاسباتی (تئوریک) و عملی توانسته است غنای ^{18}O را در نمونه های آبی با استفاده از تجهیزاتی مانند دانسیتو متر و FT-IR اندازه گیری و به کمک روابط محاسباتی تعیین نماید. نتایج حاصل از این روش بدون محدودیت غنای D_2O در دامنه غلظت (SD=8.3ppm). (SD=8.3ppm) ۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ ppm با تکنیک هایی مانند LGR مقایسه گردید و با حصول ضریب همبستگی مناسب ($R^2=0.992$) و $t < t_{\text{critical}}$ انطباق نتایج دو روش مورد تایید قرار گرفت. و در غلظت های بالاتر تا ۹۹ درصد صحت روش محاسباتی با جاگذاری داده های مراجع علمی تست گردید.

کلمات کلیدی: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ، ایزوتوپ پایدار، LGR، دانسیتومتری

۱ - مقدمه

عرصه کاربرد ایزوتوپ های پایدار در صنایع مختلف و تحقیقات علمی روز به روز گسترده تر می شود. در این میان استفاده از ^{18}O در مطالعات علمی به ویژه مطالعات هیدرولوژی یک میزان و ذخایر آبی اهمیت خاصی پیدا کرده است.

امروزه تجهیزات مختلفی از جمله IRMS و LGR (در حد غنای طبیعی) برای آنالیز و تعیین غلظت این ایزوتوپ بکار می روند که از دقت و صحت قابل قبولی برخوردارند. روش حاضر با ارائه یک معادله تئوریک، از داده های حاصل از آنالیز غنای D/H نمونه های آبی با FTIR، در کنار داده های دستگاه دانسیتومتر، برای محاسبه غنای $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ با معادله مربوطه استفاده می نماید. این روش ضمن بهره گیری از تجهیزات ساده و در دسترس، به لحاظ هزینه کم هزینه تر از سایر روش ها بوده و زمان آنالیز کوتاه تری را نیاز دارد. مقایسه نتایج، با داده های حاصل از دستگاه LGR (در دامنه ۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ ppm) همبستگی خوبی با آن روش نشان می دهد ($R^2=0.992$) در عین حالیکه روش حاضر دامنه غلظتی خطی بسیار وسیع تری نسبت به D_2O (۰/۱-۹۹٪) موجود در محیط آنالیزی که همراه با H_2^{18}O تغلیظ می گردد، از خود نشان می دهد.

۲- مواد و روشها:

در حال حاضر تولید ایزوتوپهای پایدار پر کاربرد در کشور، در راستای تامین اهداف ملی آغاز گردیده است و غنی سازی $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ آب در اشل صنعتی از جمله این پروژه ها به شمار می رود. نمونه های مورد آنالیز در این پژوهش نیز محصولات میانی پروسه غنی سازی آب محتوی ^{18}O تولیدی می باشد.

استانداردهای ^{18}O مورد استفاده از شرکت Aldrich تهیه گردید. آنالیزهای مربوط به غنای D/H با دستگاه FT-IR مدل Vertex 70 و اندازه گیری دانسیته محلول ها با دستگاه دانسیتو متر Anton paar مدل DMA5000 انجام گرفت. آزمایش های تاییدی به کمک دستگاه LGR به مدل DLT-100 صورت پذیرفت.



۱-۲- اندازه گیری دانسیته :

بطور کلی دانسیته یک نمونه آب مایع تابعی از متغیرهایی نظیر دما، فشار و غلظت ایزوتوپ‌ها می‌باشد. در این بین می‌توان دو متغیر دما و فشار را ثابت نگه داشته و صرفاً تأثیر ایزوتوپ‌های هیدروژن و اکسیژن را مورد بررسی قرار داد [1,7]. چنین روندی در اندازه گیری غنای D/H در مجتمع آب سنگین اراک مورد استفاده قرار گرفت. در این روش معادله خط (۱) که منحنی کالیبراسیون دانسیته نمونه های استاندارد D₂O بر حسب غنای D/H می‌باشد، با در نظر گرفتن برخی فرضیات معقول، جهت محاسبه غنای D/H نمونه های مجهول مورد استفاده قرار گرفت.

$$y = 931.453x - 929.841 \quad (1)$$

که در این معادله y دانسیته و x برابر با غلظت می‌باشد.

با توجه به اختلاف دانسیته موجود میان D₂¹⁶O و D₂¹⁸O به نظر می‌رسد بتوان غلظت اکسیژن-۱۸ را در مخلوط آب سنگین حاوی ایزوتوپ‌های اکسیژن اندازه-گیری نمود. جدول ۱ بعضی از خواص فیزیکی مربوط به ترکیبات ایزوتوپی مختلف آب را نشان می‌دهد. در این روش ابتدا منحنی کالیبراسیون دانسیته بر حسب غلظت اکسیژن-۱۸ برای استانداردهایی از مخلوط D₂¹⁶O و D₂¹⁸O تهیه می‌شود. سپس غلظت اکسیژن-۱۸ را در نمونه های مجهول با اندازه گیری دانسیته آن تعیین می‌گردد. این روش با وجود گونه‌های ایزوتوپی دیگر آب (مانند H₂¹⁸O و H₂¹⁶O) در نمونه حقیقی می‌تواند خطاهای زیادی ایجاد کند.

جدول ۱: برخی خواص ترموفیزیکی مولکول‌های ایزوتوپی آب در فشار اتمسفریک [8-10]

Comp.	Boiling Point(°C)	Melting Point(°C)	Density(gr/cm ³)(20°C)	Density* max(gr/cm ³)	t _{max} ** (°C)
H ₂ ¹⁶ O	100.0	0.00	0.998203	0.999974	3.98
H ₂ ¹⁷ O	100.08	-	-	-	-
H ₂ ¹⁸ O	100.15	0.28	1.11064	1.11249	4.30
D ₂ ¹⁶ O	101.42	3.82	1.10546	1.1053	11.24
D ₂ ¹⁸ O	-	-	1.21622	1.21688	11.46
T ₂ ¹⁶ O	101.51	4.49	-	1.21501	-

* بیشترین دانسیته مشاهده شده با تغییرات دما

** دمای بدست آمده برای بیشترین دانسیته گونه‌های ایزوتوپی

. بنابراین با توجه به مطالب عنوان شده، تحقیقات در جهت ابداع روشی که دقیق‌تر و کم هزینه‌تر از استفاده مستقیم از دانسیتمتر باشد سوق داده شد.

۲-۲- روش تجربی- محاسباتی

پس از انجام مطالعات مربوطه مشخص شد که از میان خواص مختلف ترموفیزیکی، دانسیته از عوامل کمتری تأثیر پذیرفته و دارای ضریب اطمینان بالاتری در اندازه‌گیری خواهد بود. از آنجایی که دانسیته تابعی از دما، فشار و غلظت ایزوتوپ‌ها است. پس می‌توان با ثابت نگه داشتن دما و فشار، تغییرات دانسیته را تنها تابعی از غلظت ایزوتوپ‌ها دانست. بر همین اساس تلاش برای تعیین رابطه‌ای که بتواند دانسیته را به غلظت ایزوتوپ مرتبط سازد آغاز گردید.

در ابتدا فرض شد که در دما و فشار ثابت، نمونه آب مجهول شامل دو سیستم ایزوله است. سیستم اول تنها دارای انواع اتم‌های هیدروژن است و سیستم دوم تنها شامل انواع اتم‌های اکسیژن می‌باشد، لذا می‌توان موازنه جزئی جرم را برای هر یک از سیستم‌ها که در حقیقت مخلوطی از ایزوتوپ‌های یک اتم هستند، نوشت و بدین صورت در نظر گرفت که خواص ایزوتوپی مخلوط اتم‌ها تابعی از خواص مولی جزئی هر اتم می‌باشد. با انجام این فرضیات، فرمولاسیون دانسیته بصورت تابعی از جرم و حجم مولی آغاز گردید. در نهایت رابطه‌ی بین دانسیته مخلوط و غلظت اکسیژن-۱۸ و دوتریم بدست آمد، با اندازه‌گیری دانسیته توسط دستگاه دانسیتمتر و اندازه‌گیری دوتریم با دستگاه FT-IR می‌توان غلظت اکسیژن-۱۸ را ارزیابی نمود.

۳-۲- چگونگی فرموله نمودن غلظت ^{18}O

مخلوط ایزوتوپ‌های هر یک از اتم‌ها را یک سیستم فرض نموده و برای هر یک از ایزوتوپ‌های موجود، مقداری را به عنوان کسر مولی آن ایزوتوپ در نظر می‌گیریم. به این طریق موازنه جرم ایزوتوپی را برای هریک از سیستم‌ها نوشته و با جمع نمودن معادلات بدست آمده، معادله جامع موازنه ایزوتوپی بدست می‌آید. با این فرض می‌توان مقادیر x_1 ، x_2 و x_3 را به ترتیب به عنوان کسر مولی ^1H ، $^2\text{H(D)}$ و $^3\text{H(T)}$ در نظر گرفت، لذا خواهیم داشت:

$$\sum x_i = 1 \quad (2)$$

$$x_1 = 1 - x_2 - x_3 \quad (3)$$

که در این رابطه مقادیر x_1 ، x_2 و x_3 را به ترتیب به عنوان کسر مولی ^1H ، $^2\text{H(D)}$ و $^3\text{H(T)}$ می‌باشد

با در اختیار داشتن جرم اتمی ایزوتوپ‌های هیدروژن می‌توان جرم مولی کلی ایزوتوپ‌های این اتم را تعیین نمود.

$$M(\text{H}) = 1.007825x_1 + 2.014102x_2 + 3.016049x_3 = 1.007825(1 - x_2 - x_3) + 2.014102x_2 + 3.016049x_3 \quad (4)$$

$$M(\text{H}) = 1.007825 + 1.006277x_2 + 2.008224x_3 \quad (5)$$

که مقادیر y_{16} ، y_{17} و y_{18} را به ترتیب به عنوان کسر مولی ^{16}O ، ^{17}O ، ^{18}O و $M(\text{O})$ بترتیب جرم میانگین ایزوتوپ های O و H می‌باشند:

$$\sum y_i = 1 \quad (6)$$

$$y_{16} = 1 - y_{17} - y_{18} \quad (7)$$

$$M(\text{O}) = 15.994915 + 1.004218y_{17} + 2.004245y_{18} \quad (8)$$

اندازه گیری دقیق ^{17}O (y_{17}) در عین کم بودن بسیار مشکل است با تغییر غلظت ^{16}O و ^{18}O فراوانی نسبی ^{17}O هم تغییر می‌کند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با یک تقریب خوب می‌توان گفت ^{17}O میانگین هندسی از ^{16}O و ^{18}O می‌باشد [7]:

$$\frac{dy_{17}}{y_{17}} = \frac{dy_{16}}{2y_{16}} + \frac{dy_{18}}{y_{18}} \quad (9)$$

با در نظر گرفتن رابطه بین کسر مولی ایزوتوپ‌های اکسیژن و روابط دیگری که در مرجع ۷ موجود است می‌توان نوشت:

$$y_{17} = 371 \times 10^{-6} + 0.0931(y_{18} - y_{18, \text{SMOW}}) \quad (10)$$

که در این رابطه $y_{18, \text{SMOW}}$ جز مولی ^{18}O مربوط به استاندارد SMOW می‌باشد.

با قرار دادن معادله (۱۰) در معادله (۸) می‌توان آنرا بصورت زیر نوشت:

$$M(\text{O}) = 15.995096 + 2.097737y_{18} \quad (11)$$

از جمع نمودن دو معادله ۵ و ۱۱ و با رعایت نسبت استوکیومتری خواهیم داشت:

$$M_{\text{mix}}(\text{H}_2\text{O}) \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 18.010746 + 2.012554x_2 + 4.016448x_3 + 2.097737y_{18} \quad (12)$$



حجم مولی مخلوط نیز مانند دانسیته تابعی از دما، فشار و غلظت ایزوتوپ می باشد. در صورتی که فرمول کلی زیر را از ترمودینامیک آماری برای حجم مولی مخلوط در نظر بگیریم، می توان حجم مولی یک نمونه مخلوط از ایزوتوپ های آب را تعیین نمود [7]:

$$V_{mix} = (A_{00} + A_{10}T + A_{01}P + A_{11}TP + \dots) + (B_{00} + B_{10}T + B_{01}P + \dots)x_2 + (C_{00} + \dots)x_3 + D_{00} + \dots)y_{17} + \dots + (E_{00} + \dots)y_{18} + (F_{00} + \dots)x_2y_{17} + (G_{00} + \dots)x_2y_{18} + \dots + (Q_{00} + Q_{10}T + Q_{01}P + \dots)x_2x_1 \quad (13)$$

که در این رابطه A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} و ... پارامترهای ثابتی هستند که اثرات غیر ایده آلی مخلوط را نشان می دهد،

در حالت ایده آل و با فرض انجام محاسبات در دما و فشار ثابت، می توان معادله (۱۳) را به فرم کلی و ساده تر زیر نوشت:

$$V_{mix} = \sum x_i y_j V_{ij} \quad (14)$$

که در آن V_{mix} حجم مخلوط و V_{ij} حجم جزئی هر یک از ایزوتوپ ها می باشد.

در معادله فوق V_{ij} حجم مولی هر یک از ایزوتوپ های آب (H_2O) می باشد. با بسط معادله (۱۴) خواهیم داشت:

$$V_{mix} = x_1 y_{16} V_{1,16} + x_1 y_{17} V_{1,17} + x_1 y_{18} V_{1,18} + x_2 y_{16} V_{2,16} + x_2 y_{17} V_{2,17} + x_2 y_{18} V_{2,18} + x_3 y_{16} V_{3,16} + x_3 y_{17} V_{3,17} + x_3 y_{18} V_{3,18} \quad (15)$$

در صورتی که فرض کنیم مقادیر T و ^{17}O ناچیز هستند [7,8] اجزاء مولی x_3 و y_{17} مقادیری نزدیک به صفر خواهند داشت و لذا می توان از آنها در مقابل سایر ایزوتوپ ها صرف نظر نمود. با این فرض معادله (۱۵) بصورت زیر خلاصه می شود:

$$V_{mix} = x_1 y_{16} V_{1,16} + x_1 y_{18} V_{1,18} + x_2 y_{16} V_{2,16} + x_2 y_{18} V_{2,18} \quad (16)$$

با قرار دادن مقادیر x_1 و y_{16} از معادلات ۳ و ۷ در معادله (۱۶) حجم مولی نمونه آب به فرم زیر نوآرایی خواهد شد:

$$V_{mix} = V_{H_2^{16}O} + (V_{O_2^{18}O} - V_{H_2^{18}O})x_2 + (V_{H_2^{17}O} - V_{H_2^{16}O})y_{18} + (V_{O_2^{18}O} + V_{H_2^{18}O} - V_{O_2^{16}O} - V_{H_2^{16}O})x_2y_{18} \quad (17)$$

حال با داشتن مقادیر جرم مولکولی ایزوتوپ های خالص آب از جدول ۱ و دانسیته آنها از جدول ۲ می توان مقادیر حجم مولی خالص هر یک از ساختارهای ایزوتوپی را از معادله زیر تعیین نمود:

$$V_{pure} = \frac{M_{pure}}{\rho_{pure}} \quad (18)$$

که در این رابطه M_{pure} , V_{pure} , ρ_{pure} ، دانسیته، حجم، جرم آب خالص می باشد.

و نتیجه حاصله را در معادله (۱۷) قرار داد:

$$V_{mix}(H_2O) \left(\frac{cm^3}{mol} \right) = 18.04298 + 0.069947x_2 - 0.022023y_{18} + 0.020223x_2y_{18} \quad (19)$$

اکنون با در اختیار داشتن مقادیر جرم مولی نمونه آب از معادله (۱۲) و حجم مولی آن از معادله (۱۹) می توان با کمک معادله زیر مقدار دانسیته مخلوط ایزوتوپی آب را به اجزای مولی مربوط ساخت:



$$P_{mix} = \frac{M_{mix}}{V_{mix}} \quad (20)$$

$$P_{mix}(H_2O) \left(\frac{gr}{cm^3} \right) = \frac{18.010746 + 2.012554x_2 + 2.097737y_{18}}{18.04298 + 0.069947x_2 - 0.022023y_{18} + 0.020223x_2y_{18}} \quad (21)$$

حال با نوآرایی معادله (۲۱) می توان جزء مولی اکسیژن-۱۸ (y_{18}) را بر حسب دانسیته و جزء مولی دو تریم (x_2) تعیین نمود:

$$y_{18} = \frac{18.010746 + 2.012554x_2 - 18.04298\rho_{mix} - 0.069947x_2\rho_{mix}}{-0.022023\rho_{mix} + 0.020223x_2\rho_{mix} - 2.097737} \quad (22)$$

در این معادله جزء مولی y_{18} تابعی از جزء مولی دو تریم (x_2) و دانسیته (ρ_{mix}) نمونه آب مجهول می باشد.

اکنون با تعیین دانسیته مخلوط ρ_{mix} (توسط دستگاه دانسیتومتر) در دمای $20^\circ C$ و تعیین کسر مولی دو تریم x_2 (توسط دستگاه FT-IR) می توان تنها مجهول معادله (۲۲) یعنی y_{18} (غلظت اکسیژن-۱۸) را بدست آورد. یکی از مزایای این روش علاوه بر امکان تعیین غنای اکسیژن-۱۸ توسط امکانات موجود دقت بسیار بالای آن است که ناشی از انجام محاسبات به صورت ایزوتوپ اتمی بوده (نه ایزوتوپ مولکولی) و در نهایت نتایج را بر اساس ایزوتوپ ^{18}O ارائه می نماید.

استفاده از معادله (۲۲) در غلظتهای بالا مناسب می باشد (>7000 ppm) ولی بعلت وجود خطا در اندازه گیری دانسیته مخلوط در غلظت های پایین معادله (۲۲) نیاز به اصلاحیه دارد و به صورت زیر در می آید:

$$y_{18} = \left(\frac{18.010746 + 2.012554x_2 - 18.04298\rho_{mix} - 0.069947x_2\rho_{mix}}{-0.022023\rho_{mix} + 0.020223x_2\rho_{mix} - 2.097737} \right) \times 0.7477 + 1947 \quad (23)$$

نکته قابل توجه این است که ضرایب معادله (۲۲) برای نمونه های با غلظت بالاتر از 7000 ppm و ضرایب معادله (۲۳) برای نمونه های با غلظت پایینتر از 7000 ppm با استفاده از دانسیته اجزاء در $20^\circ C$ تعیین شده اند و به همین دلیل دانسیته نمونه مجهول نیز باید در همان دما اندازه گیری شود تا نتایج مناسبی بدست آید.

۳- بحث و نتیجه گیری:

۳-۱- مقایسه نتایج تجربی (LGR) و نتایج روش تجربی - محاسباتی در غلظت های بالا

به منظور مقایسه نتایج دستگاه LGR با نتایج حاصله از روش تجربی - محاسباتی (معادله ۲۲) که در جدول ۲ نشان داده شده است از $t_{pairedtest}$ استفاده گردید مقدار $t = 0.52$ برای دو روش محاسبه گردید که کمتر از $t_{critical} = 2.13$ بوده که نشان می دهد نتایج حاصل از دو روش انطباق قابل قبولی با هم دارند.

مقایسه نتایج در جدول ۲ نشان می دهد روش تجربی - محاسباتی در محدوده غلظتی بالا انطباق خوبی (در مقایسه با LGR) با نتایج واقعی نشان می دهد و خطای مطلق این روش در این محدوده، کمتر می باشد.

روش LGR بدلیل محدودیت در آنالیز نمونه های غلیظ چه به لحاظ ^{18}O یا حضور D (که در پروسه تقطیر همراه با اکسیژن تغلیظ می گردد)، نیاز به یک مرحله اضافی برای رقیق کردن نمونه ها (در محدوده کاری این دستگاه) دارد. همین عامل خطای این روش را در غلظت های بالا افزایش داده و زمان بیشتری برای آنالیز طلب می کند.

انحراف استاندارد میانگین ها $SD=8.3ppm$ برای دو مقیاس بالاتر و پایین تر از $7000ppm$ محاسبه گردید که حاکی از تکرار پذیری مناسب روش می باشد.



جدول ۳: مقایسه نتایج دستگاه LGR و روش تجربی-محاسباتی

No.	D/H(from FT-IR)	ρ_{mix}	(cal.) ¹⁸ O/ ¹⁶ O(ppm)	(LGR) ¹⁸ O/ ¹⁶ O(ppm)	Std. Conc(ppm)
1	1360	1,000515	7120	6964	7025
2	13160	1.000612	8434.8	8716	8490
3	15020	1.001028	9570	9384	9590
4	18920	1.001542	10160	10433	10088
5	17340	1.001378	11049	11275	11018
6	10900	1.000855	12497	12759	12450
7	11890	1.001023	13020	12423	13094
8	12090	1.001086	13373	13073	13440
9	13560	1.001403	14725	14043	14759
10	18450	1.002096	16144	15790	16230
11	20800	1.002556	17990	16806	17907
12	25600	1.00156	18617	19600	18530
13	28530	1.003656	20189	21050	20093
14	1670	1.002427	34355	32112	34465
15	2590	1.003129	39468	42950	39715
16	5130	1.004429	48206	50260	48013
17	99.61%	1.105427	3315	نمونه آب سنگین (عدم امکان آنالیز با LGR)	3350

۳-۲- مقایسه نتایج در غلظت های پایین

برای مقایسه دو روش در محدوده غلظتی پایین از رابطه (۲۳) استفاده گردید و نمونه های استاندارد توسط دو روش (LGR و تجربی-محاسباتی) مورد آنالیز و بررسی قرار گرفتند که نتایج در جدول زیر قابل مشاهده است.

در روش تجربی-محاسباتی بدلیل استفاده از FT-IR و دانسیتومتر محدودیتی به لحاظ غلظت بالای D₂O در محلول وجود ندارد ولی در غلظت های پایین تر از D₂¹⁸O و D₂¹⁶O (کمتر از ۴۰۰۰ ppm) بدلیل افزایش خطا در اندازه گیری D₂O میزان خطا در این روش افزایش می یابد. بنابراین مقایسه ها در محدوده بالاتر از این مقدار شروع شده است.

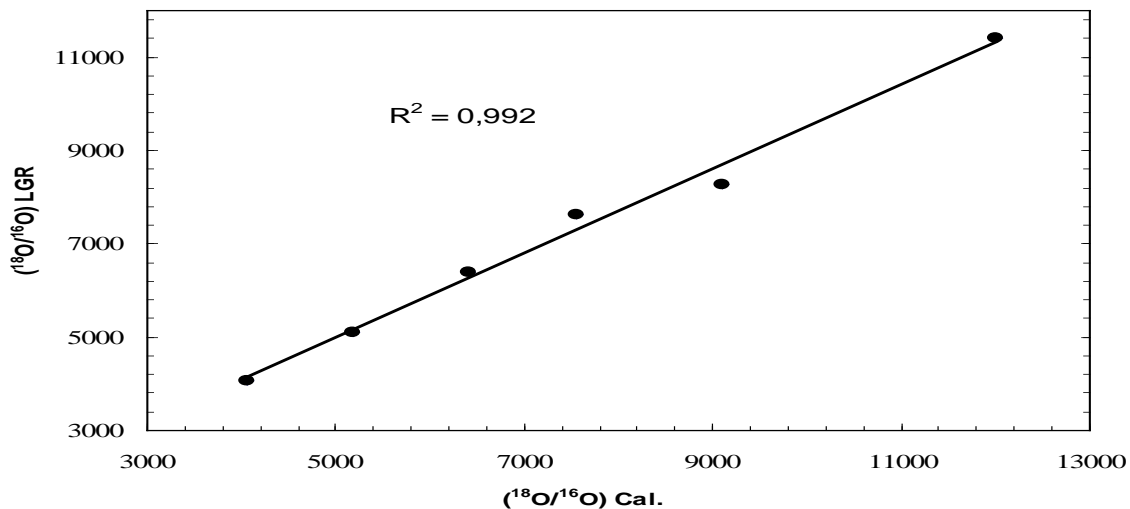


به منظور مقایسه نتایج دستگاه LGR با نتایج حاصله از روش تجربی-محاسباتی (معادله ۲۳) که در جدول ۳ نشان داده شده است از $t_{\text{pairedtest}}$ استفاده گردید مقدار $t = 0.78$ برای دو روش محاسبه گردید که کمتر از $t_{\text{critical}} = 2.57$ بوده که بازهم نتایج حاصل از دو روش انطباق قابل قبولی با هم دارند.

جدول ۲: مقایسه نتایج دستگاه LGR و روش تجربی-محاسباتی برای نمونه‌های رقیق

*No.	D/H(from FT-IR)	ρ_{mix}	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}(\text{cal.})$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}(\text{LGR})$	Std. Conc (ppm)
1	2770	0.998843	4056	4168	4150
2	3084	0.998984	4738	4530	4556
3	3963	0.999150	5192	5105	5060
4	4450	0.999274	5648	5520	5496
5	5150	0.999393	5926	6012	5993
6	5414	0.999499	6419	6404	6590

بررسی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که دو روش مطابقت خوبی با هم دارند ولی به نظر می‌رسد که در غلظت‌های پایین، روش LGR روش دقیقتری است و در غلظت‌های بالاتر روش تجربی محاسباتی جواب بهتری ارائه می‌دهد. نمودار ۱ داده‌های حاصله از دستگاه LGR را برحسب نتایج بدست آمده از روش تجربی-محاسباتی نشان می‌دهد، همبستگی (Correlation) بین داده‌ها مطلوب است و توافق خوبی وجود دارد.



نمودار ۱: نتایج بدست آمده از دستگاه LGR بر حسب روش تجربی-محاسباتی

۲-۳- نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا بر اساس تجربه موفق استفاده از دستگاه دانسیتومتر در اندازه‌گیری غلظت D_2O سعی شده است از این روش در اندازه‌گیری غلظت اکسیژن-۱۸ استفاده گردد ولی بعلت عدم دسترس بودن استانداردهای مناسب و وجود بیش از دو ترکیب ایزوتوپی در مخلوط به نظر می‌رسد این روش نیاز به بررسی و مطالعه بیشتری دارد.



در ادامه با این فرض که نمونه شامل مخلوطی از ایزوتوپ‌های $H_2^{16}O$, $D_2^{16}O$, $H_2^{18}O$, $D_2^{18}O$ می باشد و با در نظر گرفتن روابط ترمودینامیک مخلوط‌ها، معادلات نیمه-تئوری جدیدی برای اولین بار بدست آمد. این معادله‌ها برای اندازه‌گیری غلظت اکسیژن-۱۸ در محدوده کمتر از 7000ppm (معادله ۲۳) و بیشتر از 7000ppm (معادله ۲۲) ارائه شدند. برای حل این معادلات نیاز به دو پارامتر تجربی دانسیته مخلوط (ρ_{mix}) و غلظت دوتریم (X_D) می باشد که اولی با استفاده از دستگاه دانسیتومتر و دومی با دستگاه FT-IR اندازه‌گیری می شود. نتایج بدست آمده با این روش تجربی-محاسباتی، تطابق نسبتاً خوبی با نتایج دستگاه LGR دارد و بعضاً در غلظت‌های بالاتر از اکسیژن-۱۸ دقیق‌تر است. با توجه به محدودیت دستگاه LGR در اندازه‌گیری غلظت دوتریم و بطور ناخواسته اکسیژن-۱۸ روش تجربی-محاسباتی می تواند پاسخگوی بخش فرایندی برای اندازه‌گیری غلظت اکسیژن-۱۸ در مدت زمان کوتاه باشد [9].

در غلظت های بالاتر بدلیل عدم دسترسی به استانداردهای مربوطه، داده های منابع علمی جایگزاری شدند که نتایج حاصل از بخش محاسباتی انطباق مناسبی با غلظت عنوان شده برای ^{18}O داشت.

لازم به ذکر است با تعریف دو معادله ۲۲ و ۲۳ در نرم افزار Excel و اندازه‌گیری دو پارامتر تجربی دانسیته و دوتریم براحتی می توان مقدار غلظت اکسیژن-۱۸ را بدست آورد

۴- مراجع

[1] Y. Inoue, K. Tanaka, Y. Kasida (1981), *Measurement of Heavy Water Concentration with a Density Meter*, Analyst, 106 (1263) 609-619.

[2] L.I. Wassenaar, M.J. Hendry, V.L. Chostner and G.P. Lis (2008), *High Resolution Pore Water δ^2H and $\delta^{18}O$ Measurements by $H_2O_{(Liquid)}-H_2O_{(Vapor)}$ Equilibration Laser Spectroscopy*, Environ. Sci. Tech., 42 (24) 9262-9267.

[3] G.P. Lis, L.I. Wassenaar and M.J. Hendry (2008), *High-Precision Laser Spectroscopy D/H and $^{18}O/^{16}O$ Measurements of Microliter Natural Water Samples*, Anal. Chem., 80 (1) 287-293.

[4] J. Kestin, J.V. Sengers, B. Kamgar-Parsi and J.M.H. Levelt Sengers (1984), *Thermophysical Properties of Fluid D_2O* , J. Phys. Chem. Ref. Data, 13 (2) 601-609.

[۵] دستورالعمل اندازه‌گیری غلظت آب سنگین توسط دستگاه دانسیتومتر، آزمایشگاه کنترل کیفیت، شرکت مصباح انرژی.

[۶] باقری، احمد؛ ۱۳۸۹؛ مطالعه کشش سطحی و خواص ترمودینامیکی سیستم چند جزئی شامل آب، آب سنگین و... و مقایسه داده‌های تجربی با مدل‌های تئوری؛ پایان‌نامه دکتری تخصصی شیمی فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا همدان.

[7] G.S. Kell (1977), *Effect of Isotopic Composition, Temperature, Pressure, and Dissolved Gases on the Density of Liquid Water*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 6 (4) 1109-1131.

[8] N. Matsunaga and A. Nagashima (1983), *Transport Properties of Liquid and Gaseous D_2O over a Wide Range of Temperature and Pressure^(a)*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 12 (4) 933-966.

[9] J.M.H. Levelt Sengers, J. Straub, K. Watanabe and P.G. Hill (1985), *Assessment of Critical Parameter Values for H_2O and D_2O* , J. Phys. Chem. Ref. Data, 14(1) 193-207.



نخستین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ های پایدار

۱۸ و ۱۹ اردیبهشت ۱۳۹۲، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد



[10] G.S. Kell (1967), *Precise Representation of Volume Properties of Water at One Atmosphere*, J. Chem. Eng. Data, 12 (1) 66-69.