

INCERTITUDINEA ASOCIATĂ METODEI SPECTROMETRIE ÎN IR ÎN MĂSURAREA CONCENTRAȚIEI DE DEUTERIU DIN APA GREA

THE UNCERTAINTY OF THE IR SPECTROMETRY METHOD IN THE MEASUREMENT OF THE DEUTERIUM CONCENTRATION FROM HEAVY WATER

Gabriela RĂDUCAN, Cristian Dorin NICHITA**, Iuliana PICIOREA**

**INSTITUTUL NAȚIONAL DE CRIOGENIE ȘI SEPARĂRI IZOTOPICE - ICSI
- RM. VÂLCEA, ROMÂNIA*

**THE NATIONAL RESEARCH AND DEVELOPMENT INSTITUTE FOR CRYOGENICS AND ISOTOPIC
TECHNOLOGIES - ICIT - RM. VÂLCEA, ROMANIA*

***RENAR, ROMÂNIA/RENAR, ROMANIA*

Rezumat: Scopul acestui studiu este de a estima incertitudinea metodei de măsurare a concentrației de deuteriu în apa grea cu spectrometria în IR. Un total de 8 probe de apă grea au fost preparate, în domeniul concentrația de la 99,165 la 99,924% D₂O, folosind standardul primar de apă grea de 99.961% D₂O obținut de la AECL și o cantitate corespunzătoare de apă ultrapură. Concentrația de deuteriu în probele de apă grea a fost calculată prin metoda gravimetrică. Spectrometria în IR este utilizată pentru a înregistra spectrograma în IR a apei grele. Pentru a construi curba de calibrare a fost folosit un spectrometru în IR și aceste probe ca standarde. Acest aparat nu este în măsură să aducă proba la o temperatură prestabilită, dar temperatura poate fi păstrată la o anumită valoare folosind instalația de aer condiționat. Deasemenea, a fost estimată incertitudinea de măsurare a metodei. Această valoare este mică în comparație cu incertitudinea estimată în cazul metodei de măsurare cu densimetrul vibrațional, astfel încât spectrometria în IR poate fi utilizată în intervalul de concentrații de deuteriu în apa grea mai mari de 99% D₂O, unde este necesară o precizie de măsurare foarte bună.

Cuvinte cheie: D₂O, apă grea, concentrație de deuteriu, spectrometrie în IR, incertitudine de măsurare.

Abstract: The aim of this study is to estimate the uncertainty of the IR spectrometry method in heavy water concentration measurement. A total of 8 samples were prepared over the concentration from 99,165 to 99,924 % D₂O, using D₂O primary standard of 99.961% D₂O obtained from AECL and appropriate amount of ultrapure water. The deuterium concentration of heavy water samples was obtained using the gravimetric method. The IR spectrometry method is used to record the heavy water IR spectrogram. An IR spectrometer was used to build a calibration curve, using these samples as standards. This device is not able to bring the sample at a preset temperature, but the temperature can be kept at a certain value with the air conditioning. The uncertainty of the method was estimated. This value is low compared with the uncertainty estimated with the vibrational densimetry method, so this method can be used in the range of deuterium concentrations higher than 99% D₂O mass, where it is necessary a very good measurement accuracy.

Keywords: D₂O, heavy water, deuterium concentration, IR spectrometry, uncertainty

1. INTRODUCERE

Reactorul CANDU a fost proiectat de Atomic Energy Canada Limited (AECL), ca o alternativă la alte modele de reactor care folosesc uraniu ușor îmbogățit (2-5% U-235). Reactorul CANDU este alcătuit dintr-un vas orizontal, care are tuburi pentru barele de combustibil și pentru apa de răcire (apa grea). Î

1. INTRODUCTION

The CANDU reactor was designed by Atomic Energy Canada Limited (AECL) as an alternative to other reactor designs which use slightly enriched uranium (2-5% U-235). The CANDU design consists of a horizontal vessel which has tubes for the fuel rods and cooling water (heavy water). Around these tubes is

jurul acestor tuburi este apă grea, care acționează ca moderator pentru a încetini neutronii (Bennet, 1972). Apa grea este formată din 2 atomi de deuteriu (izotopul non-radioactiv al hidrogenului) și 1 atom de oxigen. Apa grea este mult mai eficientă ca moderator decât apa, permițând astfel utilizarea uraniului natural drept combustibil. Apa grea se obține în instalații speciale care îmbogățesc apa din surse naturale cu deuteriu (West et al., 2001).

AECL, fabricantul reactoarelor de tip CANDU, a furnizat aceste reactoare atât Canadei, cât și altor țări ca Argentina, India, Korea, Pakistan, China și România (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1970).

Spectroscopia în IR cu transformata Fourier este o metoda analitică excelentă pentru măsurarea deuteriului din apa grea. Ea prezintă o foarte bună acuratețe și este foarte stabilă. Spectroscopia FT-IR (Choi et al. 2003) este, de asemenea, o tehnică noninvasivă, nedistructivă și nu folosește agenți chimici. Spectrometrul în IR poate măsura concentrații de deuteriu în apa grea de la 0,01% până la aproape 100%.

2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

2.1 Prepararea probelor

Etaloanele secundare de apă grea au fost obținute prin metoda gravimetrică iar concentrațiile lor au fost calculate folosind formula:

$$C_{etalon_secundar_apa_grea} = \frac{m_{etalon_primar} \times C_{etalon_primar} + m_{apa_ultrapura} \times C_{apa_ultrapura}}{m_{etalon_primar} + m_{apa_ultrapura}}$$

Au fost preparate 8 probe de apă grea cu concentrații cuprinse între 99,165 și 99,924% D₂O folosind etalonul primar de apă grea de 99,961% D₂O obținut de la AECL și o cantitate corespunzătoare de apă ultrapură cu concentrația de 0,0144% D₂O. Pentru a minimiza erorile analitice în prepararea probelor, pentru cântărire a fost folosită o balanță electronică cu patru zecimale, Sartorius BP 210 S, care este destul de sensibilă. Apa grea trebuie mănuită cu atenție, astfel încât să se evite contactul direct cu aerul, deoarece se depreciază foarte repede, făcând schimb izotopic. De aceea, probele, care sunt etaloane secundare, au fost încărcate în seringi și foarte bine amestecate.

2.2. Metoda spectroscopiei în IR cu transformata Fourier

heavy water, which acts as the moderator to slow down the neutrons (Bennet, 1972). Heavy water consists of 2 atoms of deuterium (a non-radioactive isotope of hydrogen) and 1 atom of oxygen. Deuterium is much more efficient as a moderator than light water, thus allowing the use of natural uranium as a fuel. Special processing plants are used to obtain the heavy water by improving the water from natural sources with deuterium (West et al., 2001).

AECL, the manufacturer of CANDU reactors, has provided these reactors to Canada and also to other countries such as Argentina, India, Korea, Pakistan, China and Romania (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1970).

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy is an excellent analytical method to measure D₂O concentration. It shows a very good accuracy and it is very stable. FT-IR spectroscopy (Choi et al. 2003) is also a non-invasive and non-destructive technique without using any chemical reagents. The Infrared Spectrometer could measure D₂O concentrations in water from 0.01% to almost 100%.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sample preparation

The secondary standards were made by the gravimetry method and the concentrations of the secondary standards that have resulted were computed using the formula:

A total of 8 samples were prepared over the concentration from 99,165 to 99,924% D₂O, using D₂O primary standard of 99,961% D₂O obtained from AECL and an appropriate amount of ultrapure water of 0,0144% D₂O. in order to minimize the analytical error in sample preparation, all the samples were weighed by electronic balance with four decimals, Sartorius BP 210 S, which is quite sensitive. Heavy water must be handled so as to avoid direct contact with air because it depreciates very quickly, making isotopic exchange. Therefore, the samples, that are actually secondary standards, were loaded into syringes and were very good mixed.

2.2. FT-IR Spectrometry method

The main part of an FTIR spectrometer is

Partea principală a unui spectrometru în IR cu transformata Fourier este interferometrul (Stuart, 2004). În figura 1 este reprezentat un interferometru Michelson cu oglindă plană. Radiația infraroșie de la sursă este colectată și colimată (transformată în fascicul paralel) înainte de a lovi beamsplitter-ul. În cazul ideal, beamsplitter-ul transmite jumătate din radiație și reflectă cealaltă jumătate. Ambele raze, cea transmisă și cea reflectată, cad pe oglinzi, apoi sunt reflectate înapoi spre beamsplitter. Astfel, jumătate din radiația infraroșie care în final trece prin probă, a fost mai întâi reflectată de beamsplitter către oglinda mobilă și apoi înapoi către beamsplitter. Cealaltă jumătate din radiația infraroșie care trece prin probă a trecut prin beamsplitter către oglinda fixă și apoi înapoi către beamsplitter. Modificând poziția oglinzii mobile se obține fenomenul de interferență.

the interferometer (Stuart, 2004). A Michelson type plane mirror interferometer is displayed in Figure 1. Infrared radiation from the source is collected and collimated (made parallel) before it strikes the beamsplitter. The beamsplitter ideally transmits one half of the radiation, and reflects the other half. Both transmitted and reflected beams strike mirrors, which reflect the two beams back to the beamsplitter. Thus, one half of the infrared radiation that finally goes to the sample has first been reflected from the beamsplitter to the moving mirror, and then back to the beamsplitter. The other half of the infrared radiation going to the sample has first gone through the beamsplitter and then reflected from the fixed mirror back to the beamsplitter. When these two optical paths are reunited, interference occurs at the beamsplitter because of the optical path difference caused by the scanning of the moving mirror.

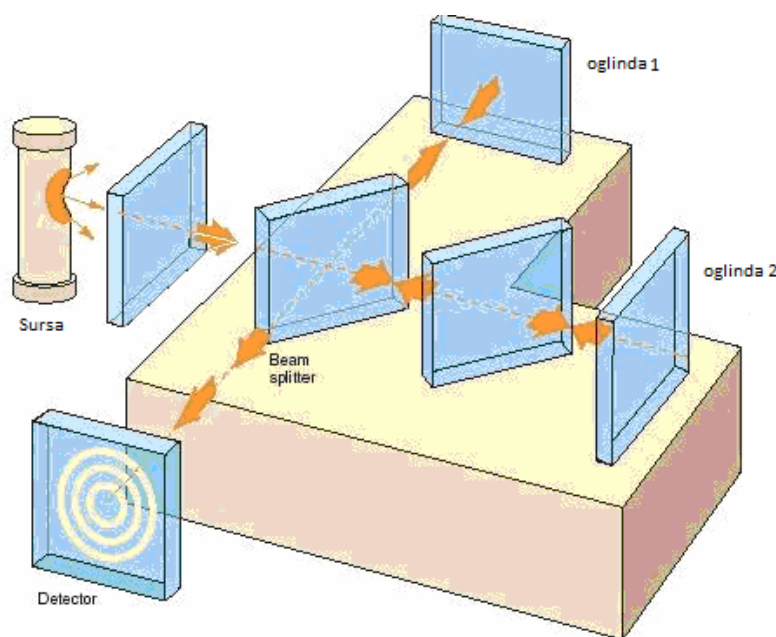


Fig. 1 Schema interferometrului Michelson
Fig. 1 Michelson interferometer scheme

Legea Bouguer–Lambert–Beer (de obicei numită simplu legea Beer) este legea fundamentală în spectroscopia cantitativă și este obținută din analize instrumentale (Griffiths and Haseth, 2007). Transmitanța în cazul oricărei probe la un număr de undă $\tilde{\nu}$ este dată de raportul dintre energia radiației emergente, $I(\tilde{\nu})$ (cea care a trecut prin probă) și energia radiației incidente, $I_0(\tilde{\nu})$ (cea care cade pe probă). Transmitanța unei probe pure cu grosimea b (cm) la un număr de undă $\tilde{\nu}$ este dată de legea

The Bouguer–Lambert–Beer law (usually called simply Beer's law) is the fundamental law of quantitative spectroscopy and is derived on instrumental analysis (Griffiths and Haseth, 2007). The transmittance of any sample at wavenumber $\tilde{\nu}$ is given by the ratio of the radiant power emerging from the rear face of the sample at that wavenumber $I(\tilde{\nu})$ to the power of the radiation at the front face of the sample, $I_0(\tilde{\nu})$. The transmittance of a pure sample of thickness b (cm) at wavenumber $\tilde{\nu}$ is given by

Beer astfel:

$$T(\tilde{\nu})=I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu})=\exp[-\alpha(\tilde{\nu})\cdot b],$$

unde $\alpha(\tilde{\nu})$ este coeficientul de absorbție liniară (cm^{-1}) la $\tilde{\nu}$.

Absorbanța probei la $\tilde{\nu}$, $A(\tilde{\nu})$ este:

$$A(\tilde{\nu}) = \log_{10}(1/T(\tilde{\nu})) = (1/\ln_{10})\cdot\alpha(\tilde{\nu})\cdot b,$$

Unde $a(\tilde{\nu}) = (1/\ln_{10})\cdot\alpha(\tilde{\nu})$ este absorbția la $\tilde{\nu}$.

Transformata Fourier este o operație matematică ce descompune o funcție în frecvențele constituente, cunoscut ca spectru de frecvențe (Griffiths and Haseth, 2007). Motivația transformatei Fourier vine din studiul seriilor Fourier. În studiul seriilor Fourier, funcțiile complicate sunt scrise ca sume de unde simple reprezentate matematic prin funcții sinus și cosinus. Datorită proprietăților funcțiilor sinus și cosinus este posibilă calcularea cantității fiecărei unde din sumă folosind o integrală. În multe cazuri este de dorit să se folosească formula lui Euler care exprimă faptul că $e^{2\pi i\theta} = \cos 2\pi\theta + i \sin 2\pi\theta$, pentru a scrie seriile Fourier în termeni de unde fundamentale $e^{2\pi i\theta}$. Acest lucru are avantajul că simplifică multe formule implicate. Această trecere de la sinus și cosinus funcții exponențiale complexe determină necesitatea ca valorile coeficienților Fourier să fie numere complexe. Interpretarea uzuală a acestor numere complexe este aceea că ele dau, atât amplitudinea (sau mărimea) undei prezente în funcție, cât și faza (sau unghiul inițial) undei.

2.3. Metoda de lucru

Dispozitivul folosit pentru realizarea analizelor în IR a fost spectrometrul în infraroșu cu transformata fourier Nicolet 6700 (Nicolet 6700 User Guide, 2004). Celula spectrometrului a fost umplută cu cele 8 etaloane secundare de apă grea și cu etalonul primar de 99,961 % D₂O, unul câte unul, colectându-se spectrele lor cu ajutorul software-ului Omnic. Cei mai importanți și mai potriviți parametri pentru analize de apă grea, setați în software-ul spectrometrului au fost metoda parțială a celor mai mici pătrate, rezoluția de 8 cm^{-1} și 64 de scanări. Deasemenea, temperatura mediului ambiant trebuie menținută între 20 și 25⁰ C deoarece variația temperaturii în acest domeniu nu influențează concentrația de deuteriu în apa grea la a treia zecimală (măsurată în procente D₂O).

Toate cele 9 spectre au fost introduse în metoda de lucru pentru realizarea curbei de etalonare ce trebuie să aibă un coeficient de corelație de peste 0,999 (Figura 2).

Beer's law as

$$T(\tilde{\nu})=I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu})=\exp[-\alpha(\tilde{\nu})\cdot b],$$

where $\alpha(\tilde{\nu})$ is the linear absorption coefficient (cm^{-1}) at $\tilde{\nu}$.

The absorbance of the sample at $\tilde{\nu}$, $A(\tilde{\nu})$ is:

$$A(\tilde{\nu}) = \log_{10}(1/T(\tilde{\nu})) = (1/\ln_{10})\cdot\alpha(\tilde{\nu})\cdot b,$$

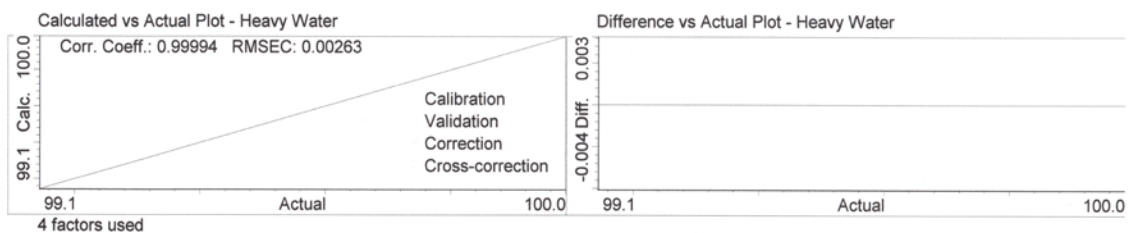
where $a(\tilde{\nu}) = (1/\ln_{10})\cdot\alpha(\tilde{\nu})$ is the absorptivity at $\tilde{\nu}$.

The Fourier transform is a mathematical operation that decomposes a function into its constituent frequencies, known as a frequency spectrum (Griffiths and Haseth, 2007). The motivation for the Fourier transform comes from the study of Fourier series. In the study of Fourier series, complicated functions are written as the sum of simple waves mathematically represented by sines and cosines. Due to the properties of sine and cosine it is possible to recover the amount of each wave in the sum by an integral. In many cases it is desirable to use Euler's formula, which states that $e^{2\pi i\theta} = \cos 2\pi\theta + i \sin 2\pi\theta$, to write Fourier series in terms of the basic waves $e^{2\pi i\theta}$. This has the advantage of simplifying many of the formulas. This passage from sines and cosines to complex exponentials makes it necessary for the Fourier coefficients to be complex valued. The usual interpretation of this complex number is that it gives both the amplitude (or size) of the wave present in the function and the phase (or the initial angle) of the wave.

2.3. Work method

The device used to make the IR analysis was a Nicolet 6700 FT-IR spectrometer (Nicolet 6700 User Guide, 2004). The IR spectrometer cell was filled with these 8 heavy water secondary standards and the heavy water primary standard of 99,961% D₂O, one by one and the spectra were collected, using Omnic software. The most important and suitable parameters for heavy water analysis, seted in the spectrometer software, were the partial least-squares regression method of compute, the resolution of 8 cm^{-1} and the scan number of 64. Also, the environment temperature must be kept between 20 to 25 Celsius degrees, because this temperature variation doesn't influence the deuterium concentration in heavy water at the third decimal (measured in percentages D₂O).

All these 9 spectra were upload in the work method to make the calibration curve, which must have a correlation coefficient more than 0,999 (Figure 2).



Calibration Results Table - Heavy Water

Index	Spectrum Title	Actual	Calculated	Diff. x Path
1	E9	99.165	99.166	0.001
2	E8	99.387	99.383	-0.004
3	E7	99.457	99.460	0.003
4	E6	99.597	99.598	0.001
5	E5	99.696	99.698	0.002
6	E4	99.733	99.729	-0.004
7	E3	99.845	99.847	0.002
8	E2	99.924	99.921	-0.003
9	E1	99.961	99.963	0.002

Fig. 2 Curba de etalonare folosită în metoda de măsurători de apa grea.
Fig. 2 The calibration curve used in the heavy water measurement method

3. ESTIMAREA INCERITUDINII DE MĂSURARE

Pentru estimarea incertitudinii metodei de măsurare a trebuit să luăm în considerare sursele posibile de incertitudine care pot fi cuantificate: curba de etalonare, etaloanele secundare și repetabilitatea (Ghidul EA -4/02, Ghidul EURACHEM, Ghidul SR ISO/CEI 98-3 :2010).

Spectrometrul în IR cu transformata Fourier are în interiorul său un desicant care menține umiditatea la un nivel foarte scăzut, astfel încât incertitudinea datorată umidității este neglijabilă. Deasemenea, incertitudinea datorată variației de temperatură este neglijabilă în domeniul de temperatură 20-25⁰C.

Pentru estimarea incertitudinii datorate curbei de etalonare, trebuie să analizăm punctele de pe curba de etalonare așa cum se observă din tabelul de mai jos:

3. THE UNCERTAINTY ESTIMATION OF THE MEASUREMENT

To estimate the uncertainty of the measurement method we had to take into account the possible sources of uncertainty which could be quantify: the calibration curve, the secondary standards and the repeatability (EA -4/02 Guide, EURACHEM guide, SR Guide ISO/CEI 98-3 :2010).

The FT-IR spectrometer has inside a dessicant which keeps the humidity very low, so the uncertainty due to humidity is negligible. Also, the uncertainty due to the temperature variation is negligible, in the temperature range 20-25 Celsius degrees.

To estimate the uncertainty due to the calibration curve we must analyse the points on the line, as we can see in the table below:

x_i	99,165	99,387	99,457	99,597	99,696	99,733	99,845	99,924	99,961
y_i	99,166	99,383	99,460	99,598	99,698	99,729	99,847	99,921	99,963

Tabel 1 Concentrația etaloanelor de apă grea (x_i – concentrația obținută prin metoda gravimetrică și y_i – concentrația calculată prin metoda parțială a celor mai mici pătrate)

Table 1 The heavy water standards concentration (x_i - concentrations obtained by gravimetric method and y_i – concentrations computed used the partial least-squares method)

Valorile medii pentru x și y sunt

$\bar{x} = 99,641 \% D_2O$ and $\bar{y} = 99,641 \% D_2O$.

Panta curbei de etalonare este $b=0,999373$ iar deviația standard reziduală este $S=0,00521453$. Deasemenea, deviația standard a metodei este $S/b=0,0052177$, astfel că incertitudinea datorită curbei de etalonare este $0,004\% D_2O$.

Incertitudinea relativă datorată curbei de etalonare este

$$0,004\% D_2O / 99,641\% D_2O = 0,0000401441$$

Pentru estimarea incertitudinii etaloanelor secundare de apă grea trebuie să luăm în calcul următoarele surse de incertitudine: etalonul primar și balanța.

1. incertitudinea etalonului primar de apă grea este $0,005\% D_2O$, pentru $k=2$, deci este $0,0025\% D_2O$.

2. deriva în timp a etalonului primar de apă grea:

$$\left(\frac{99,977\% D_2O - 99,961\% D_2O}{21} \right) \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,0004\% D_2O$$

(a fost aplicată o distribuție rectangulară)

$$STDEV = \sqrt{0,0025^2 + 0,0004^2} = 0,00253\% D_2O$$

Deci, incertitudinea relativă datorată etalonului primar de apă grea este

$$0,00252\% D_2O / 99,961\% D_2O = 0,0000252$$

The average values for x and y are:

$\bar{x} = 99,641\% D_2O$ and $\bar{y} = 99,641\% D_2O$.

The slope of the calibration curve is $b=0,999373$ and the residual standard deviation is $S=0,00521453$. Also, the standard deviation of the method is $S/b = 0,0052177$.

The uncertainty due to the calibration curve is $0,004\% D_2O$.

The relative uncertainty due to the calibration curve is

$$0,004\% D_2O / 99,641\% D_2O = 0,0000401441$$

To estimate the uncertainty of the heavy water secondary standards, we must take into account these sources of uncertainty: the heavy water primary standard and the balance.

1. the uncertainty of the heavy water primary standard is $0,005\% D_2O$, for $k=2$, so it is $0,0025\% D_2O$.

2. the heavy water primary standard derive in time:

$$\left(\frac{99,977\% D_2O - 99,961\% D_2O}{21} \right) \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,0004\% D_2O$$

(a rectangular distribution was applied)

$$STDEV = \sqrt{0,0025^2 + 0,0004^2} = 0,00253\% D_2O$$

So, the relative uncertainty due to the heavy water primary standard is

$$0,00252\% D_2O / 99,961\% D_2O = 0,0000252$$

Etalon primar de apă grea/ <i>Heavy water primary standard</i>	0,00250% D_2O
Deriva în timp a etalonului primar de apă grea/ <i>Heavy water primary standard derive in time</i>	0,00033% D_2O
Incertitudinea compusă/ <i>Composed uncertainty</i>	0,00252% D_2O
Incertitudinea relativă datorată etalonului primar de apă grea/ <i>Relative uncertainty due to the heavy water primary standard</i>	0,0000252

Incertitudinea datorată balanței este estimată luând în considerare etalonarea balanței și repetabilitatea.

Incertitudinea de etalonare a balanței este $0,0002$ g pentru domeniul $50 - 100$ g pentru $k=2$ (acest factor de extindere este echivalent cu un nivel de încredere de 95%). Deci incertitudinea de etalonare a balanței este $0,0001$ g.

The uncertainty due to the balance is estimated taken into account the balance's calibration and the repeatability.

The uncertainty of the balance's calibration is $0,0002$ g for the range of $50 - 100$ g for $k=2$ (the expansion factor which is equivalent with a confidence level of 95%). So, the uncertainty of the balance's calibration is $0,0001$ g.

Etalonarea balanței/ <i>Balance's calibration</i>	0,00010 g
Repetabilitate/ <i>Repeatability</i>	0,00033 g
Incertitudine compusă/ <i>Composed uncertainty</i>	0,00034 g
Incertitudine relativă datorată balanței/ <i>Relative uncertainty due to the balance</i>	0,0000034

Incertitudinea relativă datorată etaloanelor secundare este 0,000025428.

Incertitudinea datorată repetabilității este:

$U_{\text{repetabilitate}} = \text{STDEV} = 0,0029988 \% \text{ D}_2\text{O}$ și incertitudinea relativă este:
 $0,0029988 \% \text{ D}_2\text{O} / 99,961 \% \text{ D}_2\text{O} = 0,00003$

Incertitudinea relativă compusă

Factorii care intră în estimarea incertitudinii relative compuse sunt:

The relative uncertainty due to the secondary standards is 0,000025428

The uncertainty due to the repeatability is:

$U_{\text{repetability}} = \text{STDEV} = 0,0029988 \% \text{ D}_2\text{O}$ and the relative uncertainty is:
 $0,0029988 \% \text{ D}_2\text{O} / 99,961 \% \text{ D}_2\text{O} = 0,00003$

The relative composed uncertainty

The factors that enter into the estimation of relative composed uncertainty are:

Descriere/Description	Incertitudinea relativă The relative uncertainty
Curba de etalonare/Calibration curve	0,0000401441
Etaloane secundare/Secondary standards	0,0000254280
Repetabilitatea (STDEV)/Repeatability (STDEV)	0,0000300000
Incertitudinea relativă compusă/Relative composed uncertainty	0,0000561900

Incertitudinea relativă compusă este 0,00005619, deci incertitudinea compusă este 0,00561680859% $\text{D}_2\text{O} \approx 0,006 \% \text{ D}_2\text{O}$ pentru concentrația de 99,961% D_2O . Incertitudinea extinsă pentru $k=2$ este:

$U_c = 0,006 \% \text{ D}_2\text{O} \times 2 = 0,012 \% \text{ D}_2\text{O}$, care reprezintă de fapt cea mai bună capabilitate de măsurare, calculată pentru concentrația menționată mai sus (99,961% D_2O).

4. REZUMAT ȘI CONCLUZII

În acest studiu a fost utilizată metoda spectroscopiei în IR cu transformata Fourier pentru determinarea concentrației de deuteriu din apa grea, fiind folosit pentru colectarea spectrelor de apă grea un spectrometru Nicolet 6700. Deasemenea, au fost stabilite sursele de incertitudine și a fost estimată incertitudinea relativă a metodei la valoarea de 0,00005619.

Deci, pentru o concentrație de 99,961% D_2O , incertitudinea compusă a fost de 0,006% D_2O și incertitudinea extinsă a fost de 0,012% D_2O pentru $k=2$ (la 95% nivel de încredere).

Incertitudinea metodei spectroscopiei în IR cu transformata Fourier este într-adevăr mică, deci concentrația de deuteriu din apa grea poate fi determinată cu acuratețe mare.

Oricum, metoda poate fi îmbunătățită prin obținerea unui coeficient de corelație mai bun.

Mulumiri

Acest studiu a fost susținut de către

The relative composed uncertainty is 0,00005619, so the composed uncertainty is of 0,00561680859% $\text{D}_2\text{O} \approx 0,006 \% \text{ D}_2\text{O}$ for a concentration of 99,961% D_2O . The extended uncertainty for $k=2$ is:

$U_c = 0,006 \% \text{ D}_2\text{O} \times 2 = 0,012 \% \text{ D}_2\text{O}$, which is actually the best capability measurement, calculated for the concentration mentioned above (99,961% D_2O).

4. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this study the FT-IR spectroscopy method was used to determine the deuterium concentration in heavy water, and a Nicolet 6700 Spectrometer was used to collect the heavy water spectra. Also, the uncertainty sources were established and the relative uncertainty of the method was estimated which was of 0,00005619.

So, for a concentration of 99,961% D_2O , the composed uncertainty was of 0,006% D_2O and the extended uncertainty was of 0,012% D_2O for $k=2$ (at 95% confidence level).

The uncertainty of FT-IR spectroscopy method is really low so the deuterium concentration in heavy water can be determined with high accuracy.

However the method could be improved to obtain a better correlation coefficient.

Acknowledge

This work is supported by the Research-

Departamentul de Cercetare-Dezvoltare din cadrul Institutului Național pentru Criogenie și Separări Izotopice, ICSI, Rm. Vâlcea, România.

BIBLIOGRAFIE

- [1] BENNET, Lewis W., Heavy water for nuclear reactors, Transactions of the American Nuclear Society **15** (1972) 1;
- [2] Choi S.Y., Choo J., Chung H., Sohn W., Kim K., 2003, Feasibility of Fourier Transform (FT) Infrared spectroscopy for monitoring heavy water concentration in pressurized heavy water reactor, **31**, Vibrational Spectroscopy, 251–256.
- [3] Ghid EA -4/02, The expression of measurement uncertainty in calibration
- [4] Ghid EURACHEM for uncertainty quantification for the analytical measurements, The 2nd edition, April 2000;
- [5] Griffiths, P.R., Haseth, J.A., Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2007;
- [6] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Heavy-water reactors: bibliographical series no. 37. Vienna, IAEAIX-XIII (1970);
- [7] Nicolet 6700 Manual de utilizare, (2004);
- [8] Sartorius BP 210 S Manual de utilizare, (1995);
- [9] SR Guide ISO/CEI 98-3 :2010, Measurement uncertainty, part 3 (GUM :1995);
- [10] Stuart, B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, (2004);
- [11] West, J.M., Abbot, W.E., Dietrich, J.R., Advanced HWR power plants (2001).

Revizia științifică:

Mirella BUZOIANU, doctor, cercetător științific gradul I, director al INM, e-mail: mirella.buzoianu@inm.ro

Despre autori:

Gabriela Răducan, doctor, cercetător științific gradul III, Institutul Național de Criogenie și Separări Izotopice - ICSI - Râmnicu Vâlcea, România, e-mail: gabi_raducan@yahoo.com

Cristian Dorin Nichita, Drd. Ing., Director General al RENAR, România, e-mail: cristian.nichita@renar.ro

Iuliana Picioarea, doctorand, cercetător științific gradul III, Institutul Național de Criogenie și Separări Izotopice - ICSI - Râmnicu Vâlcea, România, e-mail: iulianap@icsi.ro

Development Department, National Research and Development Institute for Cryogenics and Isotopic Technologies – ICIT Rm. Valcea, Romania.

REFERENCES

- [1] BENNET, Lewis W., Heavy water for nuclear reactors, Transactions of the American Nuclear Society **15** (1972) 1;
- [2] Choi S.Y., Choo J., Chung H., Sohn W., Kim K., 2003, Feasibility of Fourier Transform (FT) Infrared spectroscopy for monitoring heavy water concentration in pressurized heavy water reactor, **31**, Vibrational Spectroscopy, 251–256.
- [3] Ghid EA -4/02, The expression of measurement uncertainty in calibration
- [4] Ghid EURACHEM for uncertainty quantification for the analytical measurements, The 2nd edition, April 2000;
- [5] Griffiths, P.R., Haseth, J.A., Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2007;
- [6] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Heavy-water reactors: bibliographical series no. 37. Vienna, IAEAIX-XIII (1970);
- [7] Nicolet 6700 Manual de utilizare, (2004);
- [8] Sartorius BP 210 S Manual de utilizare, (1995);
- [9] SR Guide ISO/CEI 98-3 :2010, Measurement uncertainty, part 3 (GUM :1995);
- [10] Stuart, B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, (2004);
- [11] West, J.M., Abbot, W.E., Dietrich, J.R., Advanced HWR power plants (2001).

Scientific revue:

Mirella BUZOIANU, doctor, scientific researcher 1st degree, director of INM, e-mail: mirella.buzoianu@inm.ro

About the authors:

Gabriela Răducan, doctor, scientific researcher 3rd degree, National Research And Development Institute For Cryogenics And Isotopic Technologies - ICIT - Râmnicu Vâlcea, Romania, e-mail: gabi_raducan@yahoo.com

Cristian Dorin Nichita, Drd. Ing., Director General of RENAR, Romania, e-mail: cristian.nichita@renar.ro

Iuliana Picioarea, Drd. Ing., scientific researcher 3rd degree, National Research And Development Institute For Cryogenics And Isotopic Technologies - ICIT - Râmnicu Vâlcea, Romania, e-mail: iulianap@icsi.ro