



بررسی و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کلرید در زیر کونیوم به روشهای کدورت‌سنجی و نفلومتری

محمد بنی‌نجاریان*، محسن روان‌بد، مسعود آقا‌حسینی

مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته‌ای اصفهان، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۱۵۸۹-۸۱۴۶۵، اصفهان - ایران

چکیده: برای اندازه‌گیری کلرید موجود در آلیاژهای زیرکونیوم روش دقیقی با کیفیت کاربرد هسته‌ای ارائه شده است. مقدار مجاز کلرید در این آلیاژها با چنین کاربردی کمتر از ۲۰ قسمت در میلیون می‌باشد. در این بررسی، روش مناسبی با استفاده از واکنش کلرید با یون نقره برای آنالیز شیمیایی یون کلرید در فلز زیرکونیوم بکار رفته است. ویژگیهای این روش سادگی، سرعت عمل، ارزان بودن و سهولت کاربرد آن در کنترل کیفی خط تولید می‌باشد. در این روش پارامترهای مؤثر در ایجاد کدورت، از جمله: pH، مدت نگهداشتن محلولها در غیاب نور، غلظت یون نقره و نقش نور مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفته‌اند. روش کدورت‌سنجی بکار رفته، با روش طیف‌سنجی نوری با استفاده از جیوه (II) تیوسیانات و با دو روش منحنی کالیبراسیون و افزایش استاندارد مقایسه شد. نتایج بدست آمده از روش کدورت‌سنجی با اختلاف جزئی توسط روش طیف‌سنجی نوری تأیید شد. رابطه بین غلظت و کدورت در این روش در ناحیه غلظتی ۰/۱-۲ میلی‌گرم بر لیتر کلرید، خطی بوده و ضریب همبستگی آن $r=0/997$ است. حد تشخیص غلظت در این روش ۰/۰۳ میلی‌گرم بر لیتر بوده و انحراف استاندارد نسبی در مورد پنج آزمایش تکراری با غلظت‌های ۰/۲، ۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر کلرید به ترتیب برابر با ۹/۰، ۶/۲، ۳/۰ و ۲/۰ درصد می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: زیرکونیوم، کلرید، کدورت‌سنجی، نفلومتری، طیف‌سنج‌های نوری، میزان اسیدیته، تجزیه کمی شیمیایی

Investigation and Determination of Trace Amounts of Chloride in Zirconium with Turbidimetric and Nephelometric Methods

M. Baninajarian*, M. Ravanbod, M. Aghahoseini

Isfahan Production and Research Center, AEOI, P.O. Box: 81465-1589, Isfahan - Iran

Abstract: A precise procedure is used for determination of chloride in the nuclear grade zircaloy (containing <20 ppm chloride) which is necessary in the nuclear industry. In this investigation, an appropriate method for chemical analysis of chloride in zirconium metal and zirconium alloys is developed. In this approach the effective parameters in Turbidity such as pH, residence time of solutions in darkness, silver ion concentration and light effects have been investigated and optimized. The proposed method is compared with the spectrophotometric determination of chloride by mercury (II) thiocyanate through calibration and standard addition methods. The obtained results by turbidimetric and nephelometric methods are confirmed with the spectrophotometric method. In the range of 0.1-2 ppm, the concentration and turbidity are linearly related, having a correlation coefficient of $r = 0.997$. The detection limit of the proposed method is 0.03 ppm and the relative standard deviation for five repeated experiments of 0.2, 0.5, 1.0 and 1.5 ppm of chloride are 9.0, 6.2, 3.0 and 2.0 percent, respectively.

Keywords: Zirconium, Chloride, Turbidimetry, Nephelometry, Spectrophotometers, pH Value-Quantitative Chemical Analysis

*email: Baninajarian@entc.org.ir

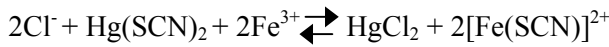
تاریخ دریافت مقاله: ۸۴/۷/۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۴/۱۰/۱۴



۱- مقدمه

مواد ساختاری رآکتورهای هسته‌ای، باید برای حفاظت سوخت و پوشش‌دهی ساختاری اجزاء رآکتور ویژگی‌هایی داشته باشند. موارد استفاده مهم مواد ساختاری رآکتورهای هسته‌ای شامل غلاف سوخت، ظروف تحت فشار، کانالهای خنک‌کننده سوخت، لایه‌های حافظ قلب رآکتور هسته‌ای، سیستم خنک‌کننده، حفاظ‌های میله کنترل ... می‌باشند [۱]. امروزه موارد استفاده زیرکونیوم و آلیاژهای زیرکالیوم در صنعت هسته‌ای بسیار مهم و گوناگونند. کنترل مقدار کلرید در لوله‌های زیرکالیوم و زیرکونیوم مورد استفاده مصارف هسته‌ای دارای اهمیت فراوان است. مقدار کلرید در آلیاژهای زیرکونیوم با درجه هسته‌ای بایستی کمتر از ۲۰ ppm باشد. زیرکون ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) بعنوان ماده اولیه در کارخانه‌های تولید اسفنج زیرکونیوم، لوله زیرکونیوم و لوله زیرکالیوم بکار می‌رود. زیرکونیوم پس از استخراج بصورت کنسانتره زیرکونیوم در می‌آید. مراحل تولید اسفنج زیرکونیوم با درجه هسته‌ای از کنسانتره زیرکونیوم شروع و پس از طی مراحل کربن‌دار کردن، کلردار کردن، جداسازی برای استخراج با تری‌بوتیل فسفات و احیا توسط منیزیم پایان می‌پذیرد. واکنش کلر در فرایند تهیه زیرکونیوم نقش مهمی دارد، همچنین اندازه‌گیری کلرید در محصول نهایی کارخانه تولید زیرکونیوم از اهمیت بسزایی برخوردار است. حداکثر مقدار قابل قبول غلظت کلرید موجود در زیرکونیوم برای مصارف هسته‌ای ۲۰ قسمت در میلیون می‌باشد. آنالیز کلرید در زیرکونیوم و آلیاژهای آن با روش فعال‌سازی نوترونی گزارش شده است [۲]. علاوه بر این، برای اندازه‌گیری کلرید در نمونه‌های مختلف، از روشهای اسپکتروفتومتری [۳] پتانسیومتری [۴] کروماتوگرافی یونی [۵] جذب اتمی [۶] الکتروود یون گزین [۷] و... نیز استفاده شده است. در این اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کلرید در زیرکونیوم به روشهای کدورت‌سنجی و نفلومتری مورد بررسی قرار گرفته است. در این کار پژوهشی، کلونید نقره کلرید در حضور یون نقره پدیدار می‌شود که میزان پراکندگی نور تأیید شده به غلظت یون کلرید موجود در محلول وابسته است. در این بررسی از روش طیف‌سنجی نوری با استفاده از جیوه (II) تیوسیانات بعنوان روش مورد مقایسه برای تعیین مقدار کلرید در زیرکونیوم استفاده شده است [۸]. لازم به توضیح است که این روش بعنوان روش مرجع معتبر در منابع علمی جدید نیز آورده شده است [۹]. اساس کار در این روش، جانشینی یون تیوسیانات از جیوه (II)

تیوسیانات با یون کلرید می‌باشد. در حضور یون آهن (III) کمپلکس آهن (III) تیوسیانات که به شدت رنگی است تولید شده و شدت رنگ آن به غلظت اولیه یون کلرید وابسته است.



۲- بخش تجربی

۱-۲ مواد مصرف شده

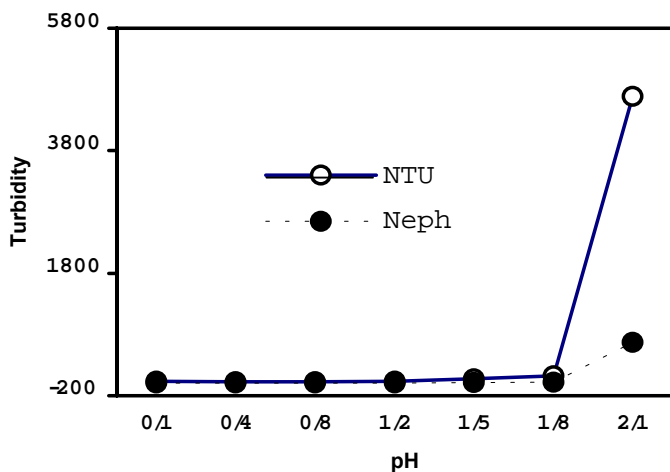
- آب دیونیزه شده با هدایت کمتر از ۲ میکروزیمنس بر سانتی‌متر
 - زیرکونیوم "A" NBS SRM 1234
 - نقره نیترات ۹۹/۸ درصد
 - نیتریک اسید ۶۵ درصد
 - هیدروفلوریک اسید ۵۰ درصد
 - جیوه (II) تیوسیانات $Hg(SCN)_2$ ۹۹ درصد
 - فروآمونیم سولفات دوازده آبه $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ۹۹ درصد
 - بوریک اسید ۹۹/۵ درصد
 - سدیم کلرید ۹۹/۵ درصد
- همه این مواد از شرکت مرک تهیه شده‌اند.

۲-۲ مشخصات دستگاههای بکار رفته

- دستگاه کدورت‌سنج مدل HACH-2100 AN
- دستگاه طیف‌سنج نوری UV-Vis مدل Varian-Superscan3
- دستگاه pH متر مدل RE-357- TX EDT

۳-۲ تهیه محلول استاندارد

مقادیر ۰، ۱، ۲، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۲، ۱۵ و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول استاندارد کلرید با غلظت ۵ ppm را به بالن‌های حجمی تیره رنگ اضافه کرده و برای تطبیق بافت آنها با نمونه حقیقی، ۵ میلی‌لیتر محلول زیرکونیوم با غلظت ۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به آنها افزوده می‌شود. برای تنظیم pH محلولها در مقدار کمتر از یک، حدود ۴ میلی‌لیتر نیتریک اسید (۱:۱) به آنها اضافه شده و در ادامه پس از افزودن ۲ میلی‌لیتر محلول نیترات نقره یک درصد، حجم نمونه با افزودن آب دیونیزه به ۵۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود. سپس محلولهای حاصل بمدت ۳۰-۲۵ دقیقه در محل

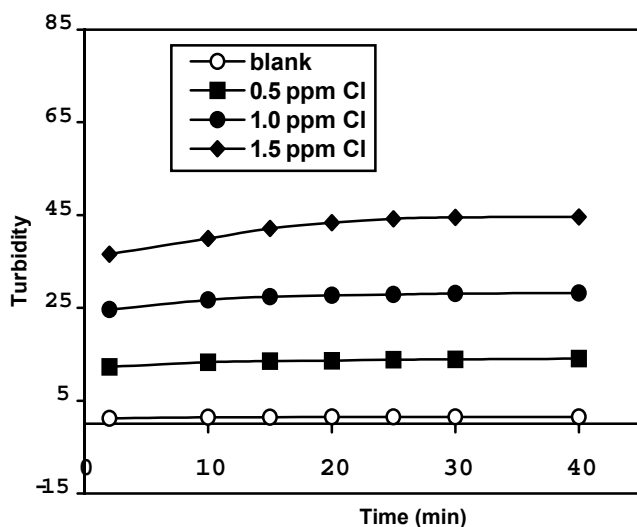


NTU: Nephelometric Turbidity Unit
Neph: Nephelometric Unit

شکل ۱- تأثیر pH بر کدورت.

۲-۳- تأثیر مدت ماندن محلول در تاریکی

در این مورد، اندازه‌گیری کدورت محلولهای حاوی ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر زیرکونیوم در بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری پس از گذشت مدت‌های مختلف در غلظتهای مختلف یون کلرید، مورد بررسی قرار گرفته است. به تمام محلولهای مورد بررسی، مقادیر یکسان یون نقره و اسید (۲ میلی‌لیتر از هر کدام از محلولهای نیترات نقره یک درصد و نیتریک اسید) اضافه شده است. بطوری که در شکل ۲ مشخص است، پس از گذشت ۲۰ دقیقه از زمان شروع واکنش، تغییرات کدورت تقریباً مستقل از زمان می‌شود و بعد از این زمان، تغییرات چندان محسوس نیست. از اینرو زمان مناسب برای اندازه‌گیری کدورت ایجاد شده حاصل از واکنش یون نقره با کلرید در محدوده زمانی ۳۰-۲۰ دقیقه تعیین گردید.



شکل ۲- تأثیر زمان ماندن محلولها بر کدورت.

تاریک قرار می‌گیرد. پس از گذشت این مدت، کدورت محلولها به وسیله دستگاههای کدورت‌سنج و نفلومتر قرائت می‌گردد.

۲-۴ آماده‌سازی نمونه

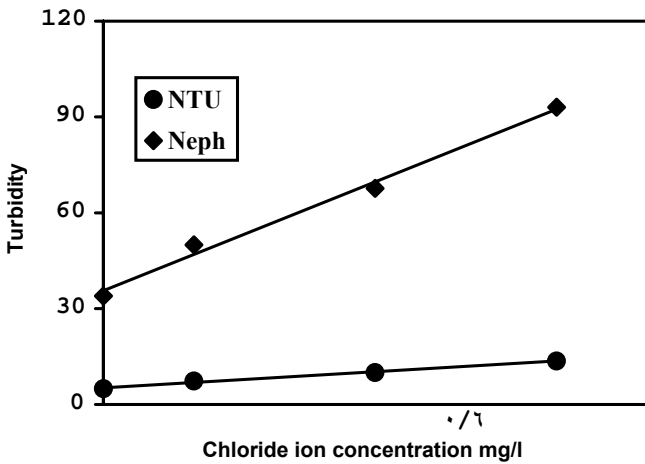
مقادیری در حد یک گرم از نمونه زیرکونیوم دقیقاً توزین شده و به یک بشر پلی‌اتیلنی منتقل می‌گردد. برای غوطه‌ور کردن نمونه، مقدار ۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه به آن اضافه کرده و تا انحلال کامل نمونه، به تدریج مخلوطی از هیدروفلوریک اسید و نیتریک اسید با نسبت حجمی ۳ به ۱ به آن اضافه می‌گردد. به منظور پوشاندن یون فلورید حدود ۳۰ میلی‌لیتر محلول بوریک اسید ۴۰ گرم در لیتر به این نمونه اضافه شده و برای تکمیل واکنش به مدت ۳۰ دقیقه به حال خود گذاشته می‌شود. برای جلوگیری از تأثیر نور بر میزان واقعی کدورت ایجاد شده، محلول به بالن‌های حجمی تیره رنگ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل می‌شود. بقیه مراحل انجام شده بر روی نمونه مشابه با مراحل تهیه محلولهای استاندارد است.

۳- بحث و تفسیر نتایج

در این قسمت، نتایج بررسی پارامترهای مختلف مؤثر در ایجاد کدورت محلولها در دمای آزمایشگاه (۲۰-۱۷ درجه سانتی‌گراد) مورد بحث قرار گرفته است و نتایج آن به صورت نمودار عرضه می‌شود.

۳-۱- تأثیر pH

با تغییر دادن غلظت نیتریک اسید، تغییرات ایجاد شده pH بر روی نتایج کدورت و نفلومتری محلول حاوی زیرکونیوم (۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در عدم وجود یونهای کلرید و نقره بررسی شدند (pH محلولها به وسیله دستگاه pH متر اندازه‌گیری شده است). بطوری که در شکل ۱ نشان داده شده است، در pH بالاتر از ۱/۵، تغییر قابل ملاحظه‌ای در نتایج کدورت و نفلومتری ایجاد می‌شود. این تغییر احتمالاً به علت تشکیل یکی از ترکیبات هیدروکسید زیرکونیوم است که ایجادکننده کدورت در pH بالاتر از ۱/۵ می‌باشد. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود که اندازه‌گیری کلرید در زیرکونیوم به روش کدورت‌سنجی و نفلومتری باید در pH < ۱/۵ انجام گیرد. از اینرو pH کوچکتر از ۱/۵، بعنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۵- نمودار افزایش استاندارد.

۴- حد تشخیص، دقت و صحت روش

۱-۴ حد تشخیص

حد تشخیص به عنوان غلظتی از آنالیت (گونه مورد آنالیز) معرفی می‌شود که علامت تجزیه‌ای معادل دو یا سه برابر انحراف استاندارد شاهد (۳۳ تا ۵۰ درصد انحراف استاندارد نسبی) را حاصل کند. این غلظت بیانگر کمترین غلظت آنالیت است که در حد اطمینان مشخص قابل عرضه باشد [۱۰]. حد تشخیص به وسیله معادله زیر بیان می‌شود [۱۱]:

$$C_{L(k=2)} = \frac{KS_b}{b}$$

که در آن، C_L حد تشخیص روش بر حسب ppm، S_b انحراف استاندارد، b حساسیت یا ضریب زاویه معادله حاصل از روش حداقل مربعات و K عددی ثابت برابر سه می‌باشد.

در این روش با انجام دادن ده آزمایش تکراری کدورت‌سنجی و نفلومتری بر روی شاهد و کاربرد تست Q بر روی نتایج، حد تشخیص برابر با 0.03 میلی‌گرم بر لیتر برای هر دو روش مورد بررسی بدست آمده است.

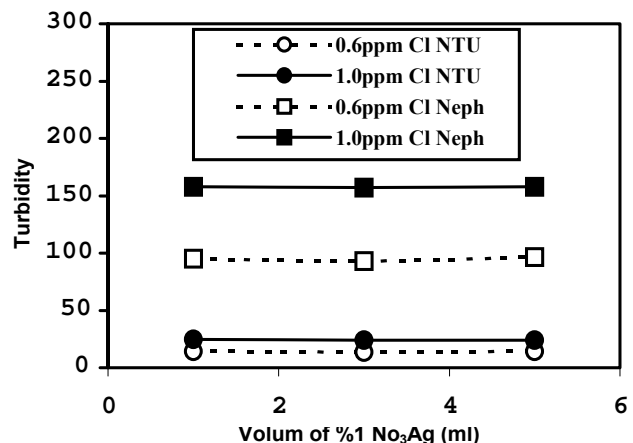
۲-۴ دقت و نتایج

در این گزارش با پنج آزمایش تکراری کدورت بر روی چهار غلظت انتخابی 0.2 ، 0.5 ، 1.0 و 1.5 میلی‌گرم بر لیتر کلرید، مقادیر انحراف استاندارد و انحراف استاندارد نسبی تعیین شده‌اند و نتایج حاصل در جدول ۱ درج شده است.

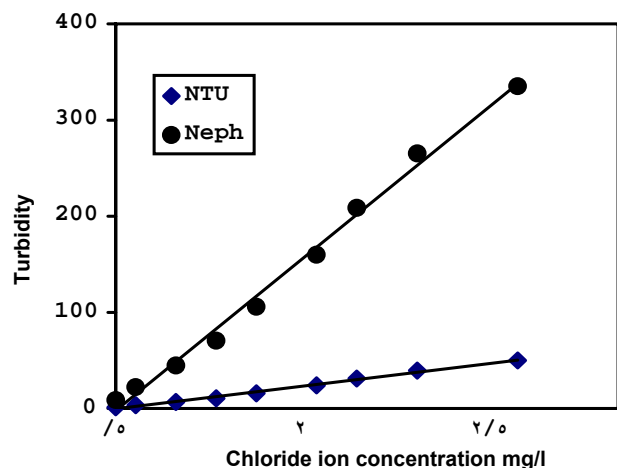
۳-۳ تأثیر غلظت یون نقره بر کدورت محلول

در این مورد، تأثیر تغییرات غلظت یون نقره در دو غلظت مختلف یون کلرید و در حضور محلول 500 میلی‌گرم بر لیتر زیرکونیوم و $pH < 1$ مورد بررسی قرار گرفته است. بطوری که در شکل ۳ مشخص است، افزایش غلظت یون نقره (در محدوده مورد بررسی یون کلرید) بر روی نتایج کدورت تقریباً بی‌تأثیر است.

بعد از تعیین و بهینه‌سازی شرایط مناسب برای واکنش، نمودار تنظیم ترسیم گردید، که در محدوده غلظتی 0.1 تا 2 میلی‌گرم بر لیتر یون کلرید، خطی بوده و دارای ضریب همبستگی $r=0.997$ می‌باشد. در غلظت‌های بالاتر از دو میلی‌گرم بر لیتر یون کلرید به دلیل ایجاد رسوب، میزان کدورت به شدت کاهش می‌یابد. بنابراین نمودار تنظیم در غلظت‌های بالاتر از حد مذکور از حالت خطی بودن تبعیت نمی‌کند. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نمودارهای تنظیم و افزایش استاندارد بدست آمده از روش کدورت‌سنجی و نفلومتری را نشان می‌دهند.



شکل ۳- تأثیر مقدار نقره نیترات اضافه شده بر کدورت.



NTU: Nephelometric Turbidity Unit
Neph: Nephelometric Unit

شکل ۴- نمودار تنظیم کدورت بر حسب غلظت یون کلرید.



جدول ۱- نتایج به دست آمده.

غلظت کلرید (ppm)	انحراف استاندارد	انحراف استاندارد نسبی (بر حسب درصد)
۰/۲	۰/۵۶	۹/۰
۰/۵	۰/۷۸	۶/۲
۱/۰	۱/۱۱	۳/۰
۱/۵	۱/۱۲	۲/۰

۳-۴ صحت روش

بهترین راه برآورد در یک روش تجزیه‌ای، تجزیه مواد مرجع استاندارد (SRM) است، موادی که محتوی یک یا چند آنالیت با غلظت دقیقاً معلوم می‌باشند. اگر نمونه‌های استاندارد موجود نباشد می‌توان از یک روش تجزیه‌ای مستقل و قابل اطمینان بطور موازی با روشی که تحت ارزشیابی است استفاده کرد. روش مستقل باید تا حد ممکن با روش تحت مطالعه متفاوت باشد تا احتمال اینکه عامل مشترکی در نمونه بر هر دو روش تأثیر یکسان بگذارد به حداقل کاهش یابد. روش محاسبه درصد خطای نسبی که بیانگر صحت روش است با رابطه زیر بیان می‌گردد [۱۲]:

$$E_{\tau} = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100$$

که در این رابطه E_{τ} خطای نسبی، x_i مقدار حقیقی و x_t مقدار بدست آمده کمیّت مورد اندازه‌گیری می‌باشند. در جدول ۲ نتایج بدست آمده از سه روش مورد بررسی، با دو طریق منحنی کالیبراسیون و افزایش استاندارد مقایسه شده‌اند. در روش افزایش استاندارد برای کدورت‌سنجی و نفلومتری، محلول‌سازی ابتدایی از نمونه فلزی به نحوی انجام گرفت که با برداشت ۲۰ میلی‌لیتر از این محلول، مقدار یک گرم نمونه انحلال یافته اخذ شده باشد. به چهار بالن ژوژه پنجاه میلی‌لیتری مقدار ۲۰ میلی‌لیتر نمونه حقیقی انحلال یافته اضافه شده، سپس مقادیر ۰، ۵، ۱۵ و ۲۵

جدول ۲- مقایسه نتایج بدست آمده از سه روش مورد بررسی.

روش	تکنیک	نفلومتری	کدورت‌سنجی	طیف‌سنجی نوری
منحنی کالیبراسیون	۱۲/۵ ± ۰/۶	۱۲/۴ ± ۰/۷	۱۲/۲ ± ۰/۸	
افزایش استاندارد	۱۵/۵	۱۵/۳	۱۲/۸	

میکروگرم از محلول استاندارد کلرید به ترتیب به این بالن ژوژه‌ها منتقل گردید. این مقادیر از طریق افزایش ۰، ۱، ۳ و ۵ میلی‌لیتر از محلول پنج میلی‌گرم بر لیتر کلرید به بالن ژوژه‌های مذکور صورت پذیرفت. افزودن محلولهای مورد نیاز دیگر در این قسمت، مطابق تهیه محلولهای استاندارد فوق‌الذکر می‌باشد.

هدف از انجام عملیات «افزایش استاندارد»، حذف مزاحمت‌های احتمالی زمینه در بافت مورد نظر است. نتایج حاصل از دو روش افزایش استاندارد و منحنی کالیبراسیون مبین این مطلب است که اختلاف نسبتاً کمی بین این دو روش مشاهده می‌شود. قابل ذکر است که مواجه شدن با اختلاف بین نتایج آنالیز شیمیایی از طریق روشهای افزایش استاندارد و کالیبراسیون در اکثر روشهای اندازه‌گیری دستگاهی امری نسبتاً طبیعی بوده و عموماً ناشی از تأثیر بافت نمونه است.

۵- نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده از روش کدورت‌سنجی با اختلاف جزئی به وسیله روش طیف‌سنجی نوری تأیید شد. رابطه بین غلظت و کدورت در این روش در ناحیه غلظتی ۰/۱-۲ میلی‌گرم بر لیتر کلرید، خطی بوده و دارای ضریب همبستگی $I=0/997$ می‌باشد. حد تشخیص برای هر دو روش کدورت‌سنجی و نفلومتری، ۰/۰۳ میلی‌گرم بر لیتر بوده و انحراف استاندارد نسبی برای پنج آزمایش تکراری در غلظتهای ۰/۲، ۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر کلرید به ترتیب برابر با ۹/۰، ۶/۲، ۳/۰ و ۲/۰ درصد می‌باشد.

با مقایسه نتایج حاصل از تعیین صحت روش کدورت‌سنجی، نفلومتری و روش طیف‌سنجی نوری می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روش کدورت‌سنجی و نفلومتری برای تعیین کلرید در زیرکونیوم روش رضایت‌بخشی است. نتایج حاصل از این کار پژوهشی عمدتاً دارای قابلیت کاربری در خطوط تولید فلز زیرکونیوم می‌باشند.



References:

1. M.Ma. Benjamin, "Nuclear Reactor Materials and Applications," Van Nostrand Reinhold Company Inc, New York (1983).
2. J.M. Cohen and M.I. Gomez, "Analysis by nuclear reactions and activation," J. of Radioanalytical Chemistry, **67**, 393 (1981).
3. J. Chalk. Stuart and F. Tyson. Julian, "Determination of chloride by flow injection spectrophotometry with membranc reagent introduction," Analytica Chimica Acta, **366**, 147 (1998).
4. Andrade- Eiroa, A. Erustes, J.A. Forteza, R. Cerda, V. Lima, J.L.F.C., "Determination of chloride by multisyringe flow injection analysis and sequential injection analysis with potentiometric detection," Analytica Chimica Acta, **467**, 25 (2002).
5. J.A. Morales, L.S. Graterol, J.J. Mesa, "Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by ion chromatography," J. of Chromatography A, 884, 185 (2000).
6. P. Parvinen and H.J. Lajunen, "Determination of chloride in drinking and ground water by AICI molecular absorption spectrometry using graphite furnace atomic absorption specivometer," Talanta, **50**, 67 (1999).
7. R.M. Speights, J.D. Brooks, A.J. Barnard, "Determination of chloride in aluminum hydroxide gels by use of a chloride- selective electrode," J. Pharm. Sci., **60**, 748 (1971).
8. A. Vogel, "Text Book of Quantitative Inorganic Analysis," 4th Ed., Longman, P. **808** (1978).
9. A.I. Okoh, A.O. Olaniran, P. Golishin "Dechlorination of 1,2- dichloroethane by pseudomonas aeruginosa OKL isolated from a waste dumpsite in Nigeria," African Journal of Biotechnology, **3**, 10, 508-511 (2004).
10. J.D. Ingle and S.R. Crouch, "Spectrochemical Analysis," 1st, Ed. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, p. 10 (1988).
11. L.L. Gary and J.D. Weinfordner, "Limits of detection: are they real," Anal. Chem., **55**, 712 (1983).
12. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry," 6th Ed., Saunders College Publishing, p. **11** (1992).