

IR 法在线测定高浓度重水过程中的气泡识别

刘 艳, 武 超, 任 英, 张宾永, 王宇菲

中国原子能科学研究院 核技术综合研究所, 北京 102413

摘要: 在反应堆中, 高浓度重水作为中子慢化剂和冷却剂, 其浓度精度直接影响反应堆的运行性能与安全可靠性。为了确保反应堆的安全和操作人员健康, 对高浓度重水进行高准确度的在线定量监测至关重要。采用红外光谱法在线测定重水浓度过程中, 测量数据易受工艺系统中气泡干扰, 具体表现为: 气泡导致重水红外光谱图形状发生畸变, 从而引发重水浓度定量偏差。针对此问题, 本研究提出了一种通过红外光谱图在线识别高浓度重水中气泡的有效方法。(1) 数据采集: 系统采集高浓度重水在有气泡和无气泡两种状态下的红外吸收光谱图和单光束光谱图。(2) 特征提取与方法比较: 分别提取有气泡存在时的吸收光谱图和单光束光谱图特征。经比较, 基于单光束光谱图的方法在重水浓度在线定量分析上更有优势。(3) 方法开发: 结合 TQ Analyst 软件、Micro Basic 软件和 Omnic 8.0 软件, 开发并建立了集重水浓度在线定量分析与气泡识别功能于一体的程序化分析方法。(4) 气泡识别准确率测试: 应用所开发的方法对 500 个高浓度重水样本进行了气泡识别准确率测试, 结果表明, 气泡识别准确率为 100%。

关键词: 气泡识别; 重水; 红外光谱法; 在线测定; 单光束光谱

中图分类号: O657.33

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)05-0555-06

doi: 10.7538/hhx.2025.47.05.0555

Bubble Identification in On-Line Determination of High Concentration Heavy Water via IR

LIU Yan, WU Chao, REN Ying, ZHANG Bin-yong, WANG Yu-fei

Integrated Institute of Nuclear Technology, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: High concentration heavy water is used as moderator and coolant in a reactor, and its concentration closely related to the safety and performance of the reactor. It is very important for the reactor safety as well as health of operating personnel to quantify the heavy water concentration accurately. The bubble is one of the main factors that affect the accuracy of determination for heavy water concentration via infrared spectrometry. Specifically, bubbles cause distortion in the infrared spectrum of heavy water, leading to quantitative deviation in heavy water concentration. A method for on-line identification of bubbles in high concentration heavy water based on single beam spectrum was proposed as the bubble effects the appearance of infrared spectrum. Firstly, absorption spectrum and the single beam spectrum were acquired respectively with or without bubble. Secondly, the characteristics of absorption spectrum and the single beam spectrum with bubbles were extracted respectively. Research shows that the

method based on single beam spectrum has more advantages than the method based on absorption spectrum in on-line quantitative analysis of heavy water concentration. Thirdly, a program method for quantitative analysis of high concentration heavy water and bubble identification based TQ Analyst, Micro Basic and Omnic 8.0 is established. Fourth, the concentration of heavy water was quantified and the presence of bubbles in the cell was identified. The accuracy of bubble identification by absorption spectrum and single beam spectrum is 100% when the number of the samples is 500. Consequently, the technical challenge of detecting abnormal data caused by air bubbles during the on-line infrared spectrometric determination of high-concentration heavy water is successfully overcome.

Key words: bubble identification; heavy water; infrared spectrometry; on-line determination; single beam spectrum

在反应堆中,高浓度重水用作中子慢化剂和冷却剂,其浓度精度直接影响反应堆的安全和性能。在反应堆长期运行过程中,工艺系统可能因材料腐蚀、密封失效等多种因素发生重水泄漏,从而导致重水品质发生降级及放射性物质进入外界环境。为了确保反应堆稳定安全运行和相关运行人员的健康,必须对反应堆中高浓度重水进行准确定量分析。目前,重水浓度的定量分析方法主要有红外光谱法(即IR法)^[1-5]、质谱法^[6-8]、折射法^[9-10]和离轴积分腔输出光谱法^[11-12]等。其中质谱法测量重水浓度需要进行水-气相转化预处理,分析周期长,难以满足在线监测需求。折射法定量分析重水浓度时,测量结果受微小温度波动影响显著。离轴积分腔输出光谱定量分析重水浓度时,光路稳定性易受外界环境影响。红外光谱法定量分析重水浓度具有操作简单、样品用量少、无破坏性、分析速率快等诸多优点,已广泛应用于反应堆技术领域。

因此,红外光谱法被视为实现重水浓度在线定量监测的理想选择。然而,在实际应用中面临一个关键挑战:流通池中的气泡影响重水浓度定量分析。在传统的离线法监测重水过程中,可通过人工目视流通池的方法进行气泡识别。在线法监测重水过程中,重水连续、动态流向流通池,通过人工目视流通池进行气泡识别的方法变得不可行,这将导致工艺运行人员不能及时对所测定的重水浓度异常数据进行识别。针对上述问题,本工作拟提出一种基于红外单光束谱图在线识别气泡的新方法,突破高浓度重水在线定量分析时由气泡引起的异常数据判定技术,以提升在线测量数据的真实性与可靠性,为反应堆安全稳定运行提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要设备和材料

iS10 傅立叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔有限公司,配 Omnic 8.0 软件、TQ Analyst 软件和 Micro Basic 软件; 0.2 mm CaF₂ 流通池,美国 Durasens 公司; DF200 分析天平,量程 0~200 g,精度 0.1 mg,江苏省常熟市衡器厂。

D₂O 标准样品,浓度为 99.98%(即重水中 D 原子占 H 和 D 原子总数的百分数),Sigma-aldrich 公司;高纯氮气,纯度 99.999%,北京氮普北分气体工业有限公司;乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验所用水均为电阻率为 18.25 MΩ·cm 超纯水。

1.2 实验步骤

(1) 配制系列高浓度重水样品。通过称重稀释法配制重水浓度范围为 99.000%~99.980% 系列重水样品。

(2) 采集高浓度标准重水样品无气泡状态下的光谱数据。在无气泡条件下,采集高浓度标准重水的吸收光谱和单光束光谱。扫描条件为:波数范围 1 000~4 000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,采样 32 次;每个标准样品平行测量 3 次,确保 3 次采集的谱图完全重叠。

(3) 建立高浓度重水定量模型。基于步骤(2)所得的重水吸收光谱,采用 TQ Analyst 软件,在波数 3 410 cm⁻¹ 处拟合重水真实浓度与校正浓度之间的关系式,得到高浓度重水定量模型。

(4) 采集重水标准样品含气泡状态下的光谱数据。在人为引入气泡的条件下,采集各浓度标准重水吸收光谱图和单光束光谱图。通过改变气泡参数(位置、大小或形状),在每个浓度点采

集 10 个含气泡干扰的吸收光谱图和单光束光谱图。

(5) 提取谱图特征。对比步骤(2)(无气泡)和步骤(4)(有气泡)条件下获得的吸收光谱图和单光束光谱图,分别提取有气泡存在时吸收光谱图和单光束光谱图的特征。

(6) 开发在线分析方法。结合 Omnic 8.0 软件、TQ Analyst 软件和 Micro Basic 软件进行在线分析方法开发,该法同时具备重水浓度在线定量分析与气泡识别功能。

(7) 气泡识别准确率测试。对 500 个高浓度重水样本进行在线气泡识别方法准确率测试。

2 结果与讨论

2.1 重水浓度定量模型的建立

采用 TQ Analyst 软件,在波数 3410 cm^{-1} 左右处建立 99.000%~99.980% 重水样品真实浓度与校正浓度之间的关系式。在定量模型建立过程中,光谱预处理参数(分析区域类型、分析区域位置以及基线)影响测量精度。因此,需经多次调整预处理参数,以得到符合测量精度的标准曲线。若多次调整预处理参数仍无法得到符合测量精度的标准曲线,则需重新配制标准样品并采集光谱数据。本工作中,最终确定的光谱预处理参数如下:定量原理为:朗伯-比尔定理;定量依据:峰高;峰位: 3410 cm^{-1} ;基线校正点:单点校正,基线位置 3095 cm^{-1} 。在此条件下,系列重水真实浓度与校正浓度之间表现为极高的线性相关性,相关系数 $r=0.9999$ 。

2.2 气泡对光谱图的影响

傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)的工作原理简述如下:光源发出红外光,经过干涉仪后转为红外干涉信号,该信号通过样品仓后被接收并放大,形成干涉图。干涉图经计算机采集和快速傅立叶变换,得到光强随波数变化的单光束光谱图。

重水样品单光束光谱图获取:样品仓中放入装有重水的流通池,点击“采集背景”。

吸收光谱图获取:首先将样品仓中放入空白流通池,点击“采集背景”。然后在样品仓中放入装有重水的流通池,点击“采集样品”。

本研究分别采集了高浓度重水在有气泡和无气泡时的吸收光谱图和单光束光谱图。经比较发现,气泡的存在会显著导致红外吸收光谱图和单光束光谱图形状发生畸变。图 1 和图 2 分别展

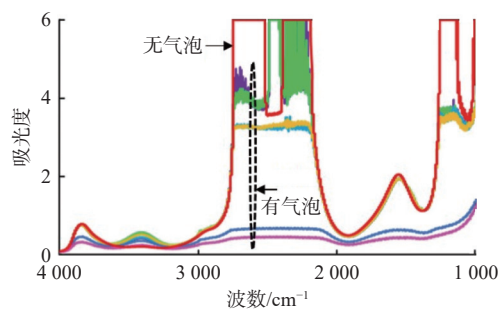


图 1 气泡对 99.98% 标准重水吸收光谱图的影响

Fig. 1 Influence of bubbles on absorption spectrum of 99.98% standard heavy water

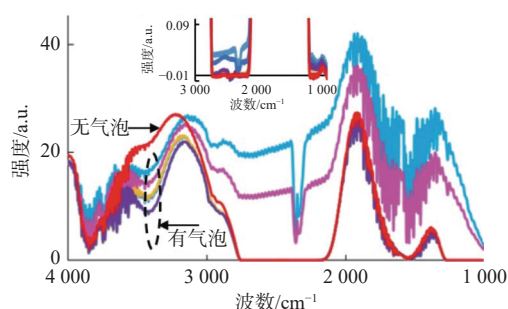


图 2 气泡对 99.98% 标准重水单光束光谱图的影响

Fig. 2 Influence of bubbles on single beam spectrum of 99.98% standard heavy water

示了 99.98% 标准重水样品在有气泡和无气泡状态下的吸收光谱图和单光束光谱图,直观地呈现了这种畸变现象。

2.3 气泡影响重水浓度定量理论分析

重水红外光谱在 $1000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波段为连续谱。在波数(ν)处,吸光度(A)、透过空流通池的红外光的强度(I_0)、透过装有重水样品流通池的红外光的强度(I_t)、有效光程(L)及重水浓度($a(D)$)的关系如式(1)^[5],吸光度与重水浓度负相关。

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K(1 - a(D)) \cdot L \quad (1)$$

式中: K 为常数。当流通池中含有气泡且气泡位于入射光光路时,将产生双重效应。一方面产生光散射效应:由于气泡使流通池中入射光发生折射、反射等作用,使透射光强度 I_t 降低(单光束强度降低),导致吸光度测量值增大,重水浓度测定值负偏差。另一方面产生有效光程缩减效应:由于气泡占据光路空间,使参与光吸收的重水分子数量减少。光程缩减导致透射光强度增强(单光束强度增强)、实际吸光度减小、重水浓度测定值正偏差。由于每个波数处所对应的吸光度或单

光束强度变化的程度不同,因此,对整个红外吸收光谱图或单光束光谱图而言,气泡将使吸收光谱图和单光束光谱图的形状均发生畸变,进而影响重水浓度测定值。

2.4 特征提取

通过比较高浓度重水在有气泡和无气泡时的吸收光谱图,对含气泡的重水吸收光谱图进行了特征提取。无气泡存在时,在以下三个波数范围内: $2526\sim 2747\text{ cm}^{-1}$ 、 $2186\sim 2392\text{ cm}^{-1}$ 和 $1146\sim 1263\text{ cm}^{-1}$, 出现吸光度过饱和现象,在吸收光谱图中表现为平头饱和峰(有平滑型或带毛刺型两种,图3、4)。

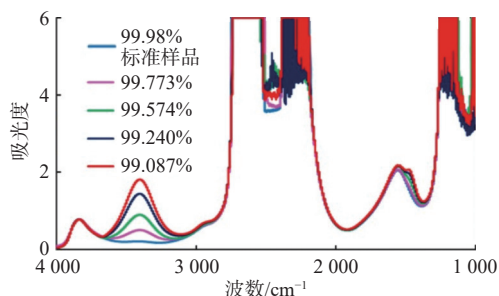


图3 高浓度重水吸收光谱图

Fig. 3 Absorption spectrum of high concentration heavy water

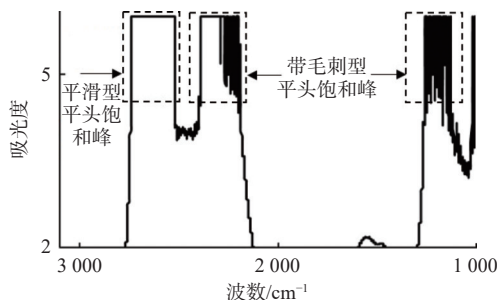


图4 99.087%重水吸收光谱局部放大图

Fig. 4 Partial enlarged drawing of absorption spectrum of heavy water with concentration was 99.087%

气泡存在时的特征:有气泡存在时,至少有一个饱和吸收区的平头饱和峰发生缺角、中间凹陷或整体压缩的现象(图1)。

通过比较高浓度重水在有气泡和无气泡时的单光束光谱图,对含气泡的重水单光束光谱图进行了特征提取。无气泡存在时,在以下三个波数范围内: $2526\sim 2747\text{ cm}^{-1}$ 、 $2186\sim 2392\text{ cm}^{-1}$ 和 $1146\sim 1263\text{ cm}^{-1}$, 单光束强度趋近于0(理论上单光束强度为0,实际上由于仪器原因造成基线噪声波动,实际单光束强度值在0附近波动,图5、6)。气泡

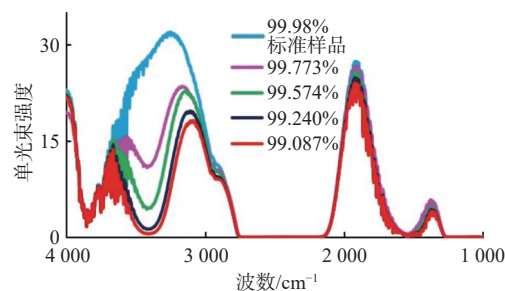


图5 高浓度重水单光束光谱图

Fig. 5 Single beam spectrum of high concentration heavy water

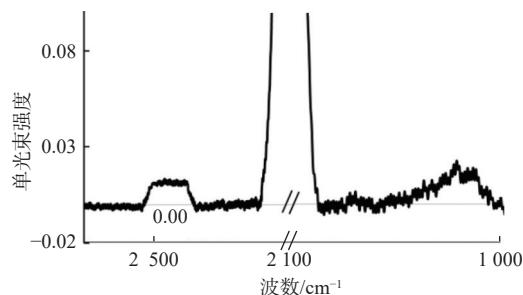


图6 99.087%重水单光束光谱局部放大图

Fig. 6 Partial enlarged drawing of single beam spectrum of heavy water with concentration was 99.087%

存在时的特征:当流通池中有气泡存在时,至少有一处特征波数范围内表现为单光束强度值增大,并偏离零值区域(图2)。对比分析表明,气泡对高浓度重水吸收光谱图和单光束光谱图产生干扰的特征波数范围一致。

2.5 方法比较

气泡的存在对重水红外吸收光谱和单光束光谱均产生显著畸变。理论上,可通过观察重水吸收光谱图或单光束光谱图进行气泡识别。在线法测定重水过程中,仪器依据预设定的判别条件自动识别气泡。由图4、6可知:对于不含气泡样品的吸收光谱图,对于带毛刺型的平头饱和峰,在不同特征波段的吸光度波动幅度存在较大差异;对于不含气泡样品的单光束光谱图,特征波数段的单光束强度曲线均在零值附近小幅度波动。对比发现,重水浓度的在线测定过程中,基于单光束光谱图进行气泡识别更有优势。

2.6 气泡在线识别方法开发

2.6.1 单光束光谱图分析方法建立 采用 TQ Analyst 软件,在波数范围 $2526\sim 2747\text{ cm}^{-1}$ 、 $2186\sim 2392\text{ cm}^{-1}$ 和 $1146\sim 1263\text{ cm}^{-1}$ 分别建立单光束光谱图分析方法。光谱预处理参数均设置为“仅测量”,其他参数设置列入表1。

表 1 光谱预处理参数

Table 1 Spectral preprocessing parameters

测量对象	基线处理方式	测量结果表示方法
2526~2747 cm ⁻¹ 内单光束强度平均值	不扣除	mv3
2186~2392 cm ⁻¹ 内单光束强度平均值	不扣除	mv4
1146~1263 cm ⁻¹ 内单光束强度平均值	不扣除	mv5

2.6.2 测量程序方法编写 采用 Micro Basic 宏程序软件, 编写了重水测量程序方法。该程序方法集成了以下功能: 系统日期(mv1)和时间(mv2)读取、重水浓度定量、气泡识别和报告生成、工作站界面谱图保存与清除等。其中判定依据值与仪器噪音波动有关, 本研究中, 气泡识别的判定依据为 mv3>0.001、mv4>0.001 或 mv5>0.001, 满足任一条件即判定有气泡存在。宏程序流程图示于图 7。将上述通过 TQ Analyst 软件建立的重水浓度定量模型和 3 个单光束光谱图分析方法分别链接到该程序。启动该程序, 仪器将循环、自动测定重水浓度和对有无气泡进行判定。循环一次, 所需时间约为 1.5 min。

2.7 在线气泡识别准确率测试

流通池中重水处于静止条件下, 采用建立的测量程序对 500 个已知有无气泡状态(经人工目视流通池确认)的重水样本进行在线气泡识别准确率测试。测试结果表明, 仅 1 个样本识别错误。该样本实际存在气泡, 但被程序判定为“无气泡”。基于此, 针对该错误样本进行了二次分析, 即通过人工观察吸收光谱图和单光束光谱图在特征波段是否出现畸变的方法进行判别。结果表明, 吸收光谱图法和单光束光谱图法对该样本均判定为“无气泡”, 与在线测量程序的判定结果一致。在此基础上, 将样本的吸收光谱图和

单光束光谱图分别与同浓度无气泡的样本谱图比较, 结果显示, 两次的吸收光谱图和单光束谱图均能完全重叠, 进一步证明了该样本识别正确。

上述分析说明, 虽然流通池中存在气泡, 但气泡并未位于光路上, 因此未对光谱信号产生干扰。程序将其识别为“无气泡”是正确的。基于此, 对其余 499 个样本也进行了相同的二次分析, 分析结果均与在线程序的原始判定一致。综合所有 500 个样本的验证结果, 在线气泡识别准确率为 100%。

3 结 论

针对重水浓度在线测量过程中无法通过人工目视流通池的方法进行气泡识别, 提出了一种基于红外光谱图进行气泡识别的方法。高浓度重水中有气泡存在时, 对于吸收光谱图, 在波数范围 2526~2747 cm⁻¹、2186~2392 cm⁻¹ 和 1146~1263 cm⁻¹ 内, 至少有一处的平头饱和峰发生缺角、中间凹陷或整体压缩的现象; 对于单光束光谱图, 在波数范围 2526~2747 cm⁻¹、2186~2392 cm⁻¹ 和 1146~1263 cm⁻¹ 内, 至少有一处表现为单光束强度值增大, 并偏离零值区域。在离线法测定重水过程中, 吸收光谱图法和单光束光谱图法均可用于气泡判定。在线法测定重水过程中, 宜采用单光束谱图法进行气泡判定。

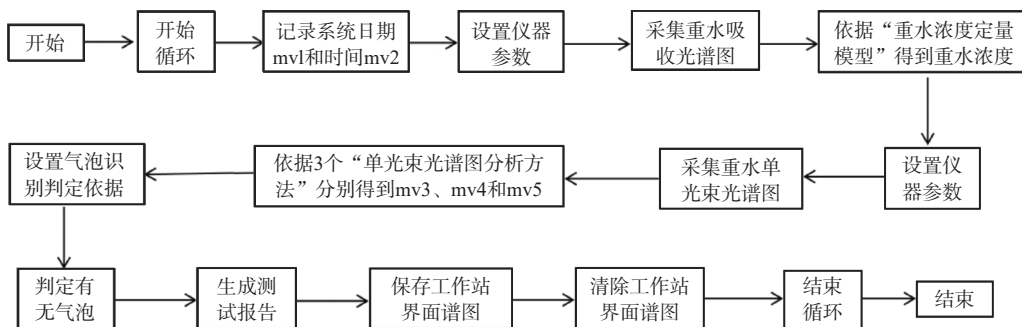


图 7 宏程序流程图

Fig. 7 Flow chart of macro program

通过系统分析气泡存在时的单光束光谱图特征,结合软件Omnice 8.0、Micro Basic和TQ Analyst,开发了集重水浓度测定和气泡识别为一体的程序分析方法。500个样本的气泡准确率测试实验表明,该法对气泡识别的准确率为100%。在高浓度重水在线测量过程中,采用该法可以对由于气泡引起的异常重水浓度值进行准确识别。

参考文献:

- [1] Kimbrough R D, Askins R W. Infrared analysis of heavy water-water mixtures of intermediate (3-97%) concentration[J]. *Anal Chem*, 1969, 41(8): 1147-1148.
- [2] Lappi S E, Smith B, Franzen S. Infrared spectra of $H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$, and D_2O in the liquid phase by single-pass attenuated total internal reflection spectroscopy[J]. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 2004, 60(11): 2611-2619.
- [3] Han S, Chung H, Han J W. Improved accuracy of on-line heavy water measurement using infrared spectroscopy by investigation of signal-to-noise ratio and temperature influences[J]. *Analyst*, 2005, 130(5): 745.
- [4] 周珊,黄洪文,张百甫.红外吸收光谱法测定高浓度重水[J].*原子能科学技术*,2012,46(增刊 1):129-132.
- [5] 刘艳,任英,吕卫星,等.红外光谱法在线测量高浓度重水[J].*同位素*,2019,32(5):332-336.
- [6] Thomas B. Determination of heavy water by mass spectrometer[J]. *Anal Chem*, 1994, 22(12): 1476-1479.
- [7] Thurston W M, James M W D. Absolute determination of deuterium content of heavy water standards by distillation and mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1984, 56(3): 386-389.
- [8] Yu Y, Hu J, Wan Z, et al. Mass separation of deuterium and helium with conventional quadrupole mass spectrometer by using varied ionization energy[J]. *Rev Sci Instrum*, 2016, 87(3): 035120.
- [9] Namba S. Analysis of D_2O/H_2O by the interferometer[J]. *Rev Sci Instrum*, 1956, 27(10): 872-873.
- [10] Dhole K, Roy M, Ghosh S, et al. Performance of refractometry in quantitative estimation of isotopic concentration of heavy water in nuclear reactor[J]. *Ann Nucl Energy*, 2013, 55: 116-119.
- [11] Gupta A, Prasad S, Prabhu S A, et al. Laser based technique for monitoring heavy water leaks in nuclear reactors: performance validation with conventional techniques[J]. *J Inst*, 2020, 15(3): P03018.
- [12] Gupta A, Singh P J, Gaikwad D Y, et al. Instrumentation and signal processing for the detection of heavy water using off axis-integrated cavity output spectroscopy technique[J]. *Rev Sci Instrum*, 2018, 89(2): 023110.