

Raport INT-209/1 .

**OZNACZANIE WODORU
W CIECZACH METODĄ OPARTĄ
NA TERMALIZACJI NEUTRONÓW**

Praca wykonana w ramach CPBR 5.8

**MAREK CIECHANOWSKI,
ANDRZEJ KREFT, ANDRZEJ BOLEWSKI**



**OZNACZANIE WODORU W CIECZACH METODA
OPARTA NA TERMALIZACJI NEUTRONÓW**

**DETERMINATION OF HYDROGEN IN LIQUIDS
BY NEUTRON THERMALIZATION**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ЖИДКОСТЯХ
МЕТОДОМ ОСНОВАННЫМ НА ТЕРМАЛИЗАЦИИ
НЕЙТРОНОВ**

Praca wykonana w ramach GPR 5.8



Marek Ciechanowski, Andrzej Bolewski i Andrzej Kreft

Kraków 1987

This report has been reproduced directly from
the best available copy

Rozprawca - Пацпoчpаппeз - Available from:
OŚRODEK INFORMACJI O ENERGII JĄDROWEJ
00-901 Warszawa, PKiN, XI p.

wydaje

INSTYTUT FIZYKI I TECHNIKI JĄDROWEJ AGH - KRAKÓW
30-059 Kraków, ul. Mickiewicza 30

Matryca wykonano z dostarczonych oryginałów

Wydanie 1. Nakład 180+10 egz
Papier giętki A1, M. V, 71 g
Zamówienie nr 230/87

Cena zł 18,-

ISSN 0302-9894

Data dostarczenia matrycy przez autora: marzec 1987

Art. druk. 0,76
Oddano do produkcji 1987-03-23
Druk ukonczono w kwietniu 1987

Wykonano w Zakładzie Graficznym Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica, Kraków, ul. Nowy 49

Streszczenie

W niniejszej pracy opisano technikę pomiarową przystosowaną do określania zawartości wodoru w cieczach przepływających przez rurociągi, opartą na termalizacji neutronów.

Przy użyciu źródła neutronów typu Pu-Be o wydajności $5 \times 10^5 \cdot s^{-1}$ i czasie pomiaru 200s, średnie odchylenie standardowe względne, oznaczania wodoru w ciekłych węglowodorach opisaną metodą nie przekracza 0,5%.

Wskazano przydatność metody do określenia stężenia kwasu siarkowego.

Summary

A measuring technique for hydrogen determination in liquids flowing through pipelines based on neutron thermalization is described.

With a fast neutron source emitting 5×10^5 neutrons/s and 200 s counting time, the relative standard deviation of hydrogen determination in liquid hydrocarbons by this technique is less than 0,5%.

The usability of the technique for measuring the concentration of sulphuric acid is shown.

Резюме

В работе описано метод определения водорода в жидкостях протекающих трубопроводами основан на термализации нейтронов.

Относительное стандартное отклонение определения водорода в жидких углеводородах этим методом при использовании источника нейтронов мощности $5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ и времени счёта 200 с, не превышает 0,5%.

Показано, что метод удобен для измерения концентрации серной кислоты.

WPROWADZENIE.

Możliwości oznaczania wodoru, a pośrednio i jego związków poprzez wykorzystanie specyfiki oddziaływań neutronów z protonami zostały rozpoznane jeszcze w latach 40-tych. Neutronowe mierniki wodoru okazały się szczególnie przydatne w pomiarach wykonywanych in situ (np. pomiary wilgotności gruntów [1]) oraz dla ciągłej kontroli różnych procesów przemysłowych [2]. Działanie większości z nich opiera się na spowalnianiu neutronów. W miernikach tego typu analizowany materiał poddawany jest zazwyczaj działaniu neutronów prędkich o energiach rzędu kilku MeV (tak, jak np. w wilgotnościomierzach dla gruntów [1] czy w urządzeniach opisanych przez Semela i Helfa [3] i Sowerby'ego [4]). Od dawna jednak sygnalizowano [5,6,7], że korzystniejsze parametry użytkowe miałyby miernik oparty na spowalnianiu neutronów o znacznie niższych energiach początkowych. W przypadku wodoru zdolność spowalniania maleje bowiem wraz z ich energią [8], podczas gdy dla innych jąder prawie nie zależy od energii w zakresie od kilku MeV (a dla jąder wykazujących znaczące przekroje czynne na rozproszenie niesprężyste rośnie powyżej odpowiednich energii progowych). Dlatego też, w celu zwiększenia czułości miernika na zmiany zawartości wodoru oraz zmniejszenia tzw. efektów matrycy wskazane jest napromieniowywanie analizowanego materiału neutronami epitermicznymi o możliwie niskiej energii. Niska energia początkowa neutronów jest również korzystna ze względu na obniżenie masy materiału niezbędnej do wykonania oznaczenia. Jednakże, z

powodu braku poręcznych źródeł emitujących neutrony o pożądanych niskich energiach, powyższe zalecenia nie mogły doczekać się praktycznej realizacji.

Wada [9] był prawdopodobnie pierwszym, który wskazał na możliwość rozwiązania pośredniego, polegającego na wstępnym spowolnieniu neutronów emitowanych z typowego źródła Am - Be w odpowiednio dobranych blokach moderatora. Podobne rozwiązania konstrukcyjne zastosowano w miernikach opracowanych w MIFiTN AGH w latach 1978-1985 [10-15] przystosowanych do oznaczania wodoru w próbkach różnego rodzaju materiałów. Aby podkreślić, że decydujące znaczenie dla działania tych mierników ma proces spowalniania neutronów epitermicznych, wprowadzono nową nazwę metody opartej na termalizacji neutronów.

Do oznaczania wodoru mogą być stosowane również inne techniki neutronowe wykorzystujące wyjątkowo duży przekrój czynny wodoru na rozproszenie neutronów termicznych. Finston i Yellin [16] oraz Mott i Rhodes [17] opisali urządzenia pomiarowe, w których stosunkowo cienka próbka napromieniowywana jest skolinowaną wiązką neutronów termicznych. Osłabienie tej wiązki jest miarą zawartości wodoru w próbce, ponieważ udział wodoru w makroskopowym przekroju czynnym materiału na rozpraszanie neutronów termicznych jest dominujący, zwłaszcza przy dużych zawartościach wodoru. Mierniki typu prześwietleniowego są mniej wygodne w użyciu, chociażby z uwagi na to, że wymagają stosowania źródeł neutronów o wydajności rzędu 10^7 s^{-1} tj. co najmniej dziesięciokrotnie większej niż w przypadku mierników opartych na spowalnianiu neutronów.

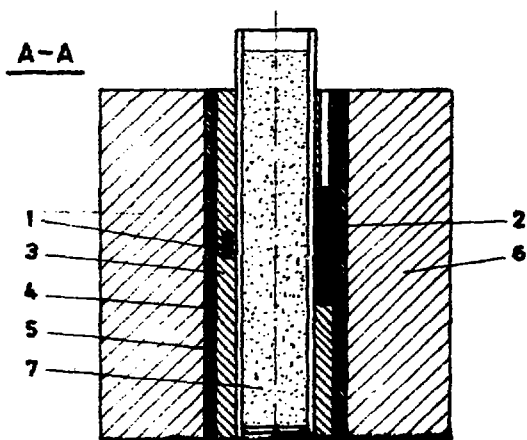
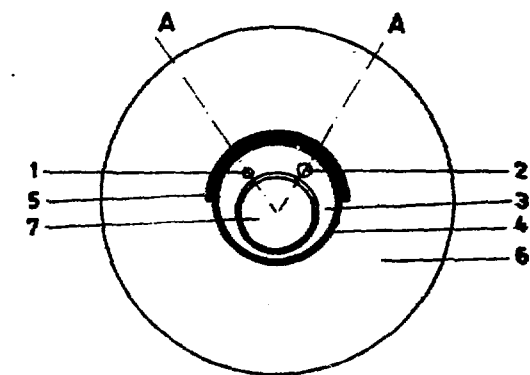
Jeszcze innego rodzaju urządzenie opisali Buczek i współautorzy [18]. Jego działanie oparte jest na rozpraszaniu neutronów termicznych, ale w tzw. geometrii odbiciowej. Próbka analizowanego materiału występuje tu w charakterze reflektora neutronów, którego albedo należy do zawartości wodoru. Istotną rolę w tym urządzeniu odgrywa również proces spowalniania, ponieważ w widmie neutronów oddziałujących z próbką znaczący udział mają neutrony epitermiczne.

W niniejszej pracy opisano model neutronowego miernika wodoru będący dalszym rozwinięciem wspomnianej wyżej techniki opartej na termalizacji neutronów [10-15]. Przyrząd ten konstruowany został z myślą o przeznaczeniu go do oznaczania gęstości wodoru w cieczach przepływających przez rurociągi. Może on być użyty do ciągłej kontroli różnych procesów technologicznych, a w szczególności jako miernik stężenia kwasu siarkowego.

OPIS MODELU MIERNIKA I ZASADA JEGO DZIAŁANIA.

W związku ze wspomnianym wyżej przeznaczeniem miernika przyjęto a priori, że mogą być rozpatrywane tylko takie rozwiązania konstrukcyjne, które nie przewidują wprowadzania cokolwiek do wnętrza rurociągu. Ponadto uważano za konieczne, aby moc równoważnika dawki w bezpośrednim sąsiedztwie miernika nie przekraczała $2,5 \times 10^{-5}$ Sv/h.

Model miernika przedstawiony w dwóch przekrojach na rys.1 czyni zadość obydwu wstępnym wymaganiom. Dostosowany on jest



Rys. 1. Model neutronowego miernika gęstości wodoru w cieczach.
 1 - źródło neutronów typu Pu-Be o wydajności $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,
 2 - licznik proporcjonalny z BF_3 , 3 - reflektor stalowy,
 4 - osłona kadmowa, 5 - parafina z kwasem bornym,
 6 - parafina, 7 - rura z badaną cieczą.

do rurociągu o średnicy zewnętrznej nie przekraczającej 80 mm. Nie jest to jednak ograniczenie metody, gdyż podobny miernik może być zaprojektowany również dla rurociągu o większej średnicy.

W ramach istniejącego marginesu swobody poszukiwano metodą kolejnych przybliżeń takiej geometrii pomiarowej, która zapewniłaby miernikowi jak najlepszą precyzję oznaczeń wodoru. Wypróbowano reflektory wykonane z grafitu, teflonu oraz ze stali, a także różne konfiguracje źródła, detektora i osłon absorbujących neutrony. Rozmiary osłony spowalniającej nie były optymalizowane. Geometria pomiarowa przedstawiona na rys.1 okazała się najkorzystniejszą spośród wypróbowanych (docelowo zamiast parafiny przewiduje się użycie polietylenu).

Ograniczając się do jakościowej analizy procesów zachodzących w mierniku, można zasadę jego działania ująć następująco. Neutrony prężkie emitowane ze źródła typu Pu-Be ulegają spowolnieniu w osłonie parafinowej. Widmo neutronów ukształtowane w wyniku tego procesu różni się zasadniczo od widma neutronów źródłowych. Przeważający udział w tym widmie mają neutrony epitermiczne i termiczne. Do wnętrza osłony kadmowej, w której znajduje się rura z badaną cieczą, reflektor oraz detektor neutronów termicznych, wnikają tylko neutrony epitermiczne i prężkie. Neutrony o energiach mniejszych od 0,5eV są całkowicie absorbowane w osłonie kadmowej. Przeważający udział w strumieniu neutronów oddziaływujących z badaną cieczą mają więc neutrony o energiach rzędu eV. W wyniku oddziaływań z cieczą neutrony te ulegają termalizacji. Wskutek tego procesu

zwiększa się prawdopodobieństwo zarejestrowania neutronów przez detektor, który jest licznik proporcjonalny wypełniony BF_3 . Mikroskopowy przekrój czynny na zachodzącą w liczniku reakcję $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ zależy bowiem od energii neutronów jak $E^{-1/2}$. Ponieważ w tym zakresie energii zdolność spowalniania neutronów jest dla wodoru, w przeliczeniu na jednostkę masy, kilkaset razy większa niż dla innych jąder, termalizacja zachodzi niemal wyłącznie poprzez ich oddziaływanie z jądrami wodoru. W związku z tym można oczekiwać, że częstość zliczeń detektora neutronów będzie dobrze skorelowana z zawartością wodoru w analizowanej cieczy. Ponieważ licznik proporcjonalny z BF_3 rejestruje również neutrony epitermiczne, zastosowano w omawianym mierniku dodatkową osłonę z borem. Osłona ta powoduje zmniejszenie niekorzystnego tła pochodzącego od neutronów epitermicznych, które nie oddziaływały z badaną cieczą. Stalowy reflektor spełnia dwie funkcje: zwiększa liczbę oddziaływań neutronów z analizowaną substancją, oraz zwiększa geometryczną wydajność detekcji.

KALIBRACJA MIERNIKA.

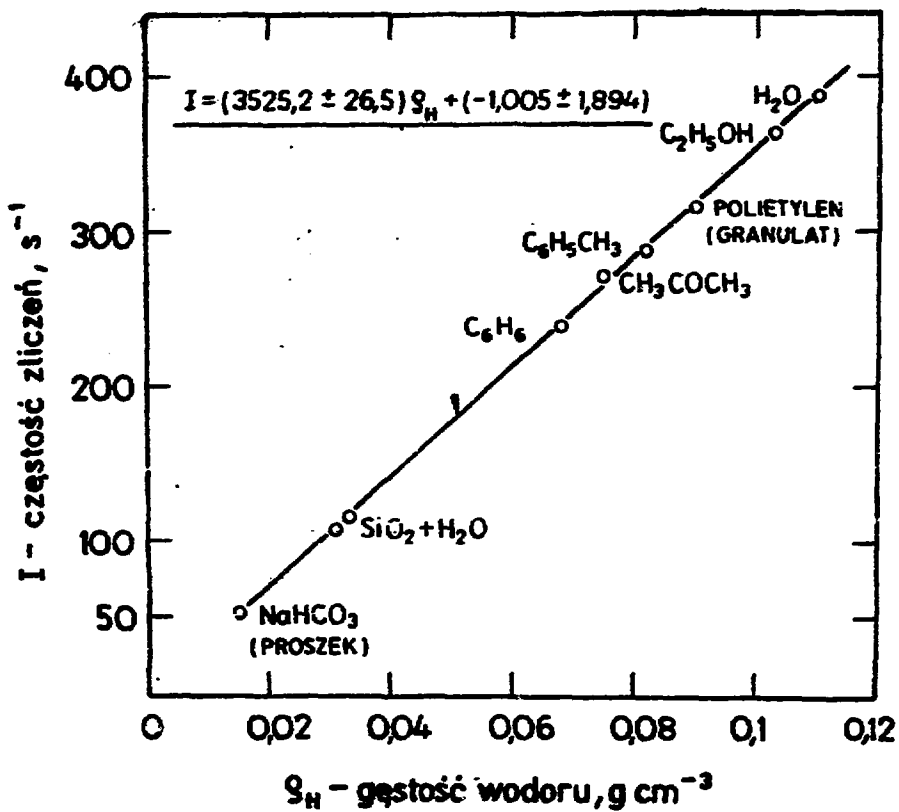
Celem kalibracji modelu miernika było oszacowanie precyzji oznaczania gęstości wodoru w analizowanej cieczy. W charakterze wzorców zostały użyte następujące substancje: woda, alkohol etylowy, aceton, toluen, benzen, granulowany polietylen, sproszkowany kwaśny węgiel sodu oraz dwie mieszaniny krzemionki z wodą. Objętość próbek wzorcowych była na tyle

duż, że wypełniony nimi odcinek pomiarowy rury mógł być trak-
towany jak nieskończony rurociąg.

Pomiary zostały wykonane dla rury teflonowej Φ 80/5 ,
przy użyciu źródła Pu-Be o wydajności 5×10^5 neutronów/s oraz
licznika proporcjonalnego wypełnionego BF_3 o następujących pa-
rametrach konstrukcyjnych: długość czynna 150 mm, średnica
wewnętrzna katody 25 mm, 92 % wzbogacania w ^{10}B , ciśnienie
80 kPa.

Układ pomiarowy składał się z przedwzmacniacza ładunkowe-
go, typowych modułów systemu Camac - wzmacniacza impulsowego,
zasilacza wysokiego napięcia, analizatora jednokanałowego
oraz przelicznika systemu STANDARD-70. Pomiary częstości zli-
czeń zostały wykonane z precyzją 0,5 %.

Wyniki pomiarów przedstawione są na rys.2 . Na ich pod-
stawie można oszacować precyzję oznaczeń wodoru osiągalną
przy pomiarze ciągłym. Ponieważ czułość względna miernika na
zmiany gęstości wodoru jest bliska jedności, o precyzji ozna-
czeń gęstości wodoru decyduje przede wszystkim precyzja pomia-
ru częstości zliczeń. W przypadku pomiaru ciągłego istotnym
pod tym względem parametrem jest stała czasowa integratora.
Przy założeniu, że stała wynosi 100s (co wydaje się jeszcze
do przyjęcia ze względu na przeznaczenie przyrządu), dla gę-
stości wodoru powyżej $0,06 \text{ g/cm}^3$ można spodziewać się dla oz-
naczeń tej wielkości średniego odchylenia standardowego względ-
nego poniżej 0,5 %. Aby osiągnąć taką samą precyzję ozna-
czeń dla cieczy o mniejszych gęstościach wodoru, trzeba by
użyć bardziej wydajnego detektora (detektorów) .



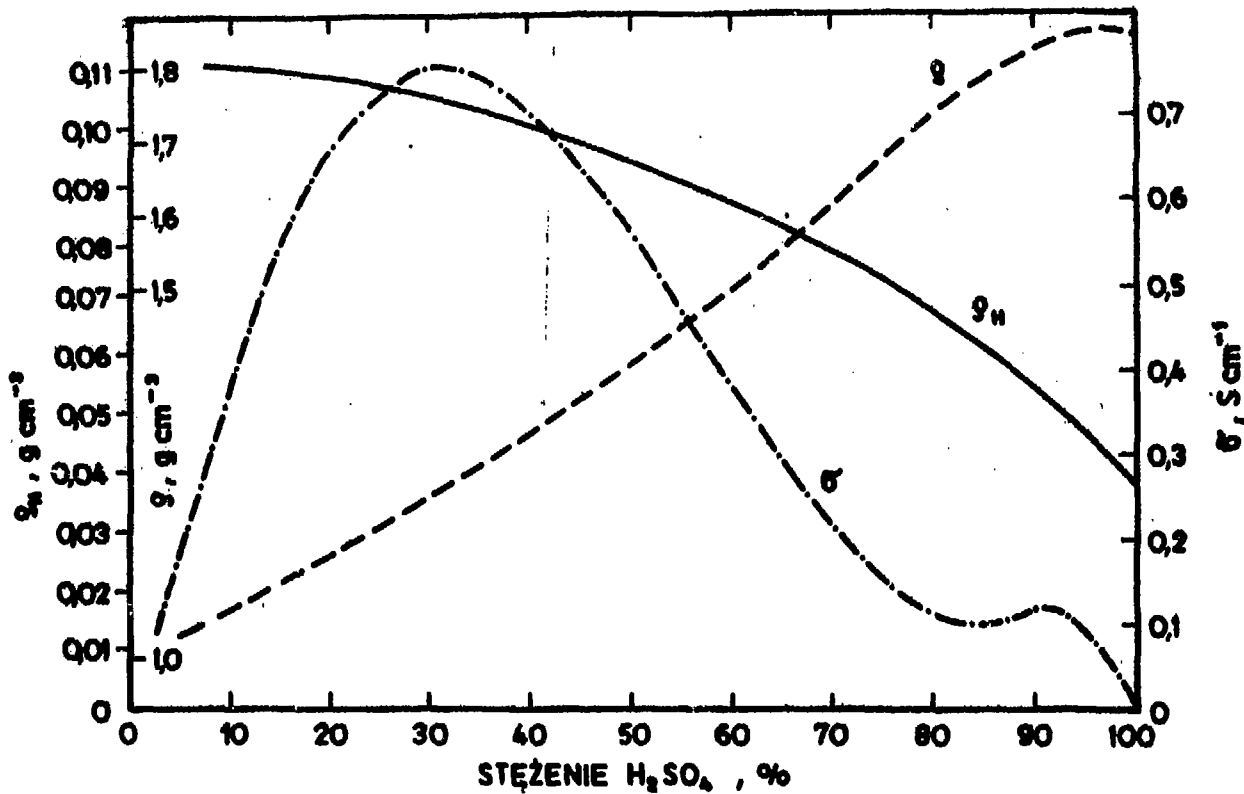
Rys. 2. Krzywa kalibracji modelu miernika przedstawionego na rys. 1.

POMIAR STĘŻENIA KWASU SIARKOWEGO JAKO PRZYKŁAD MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA MIERNIKA.

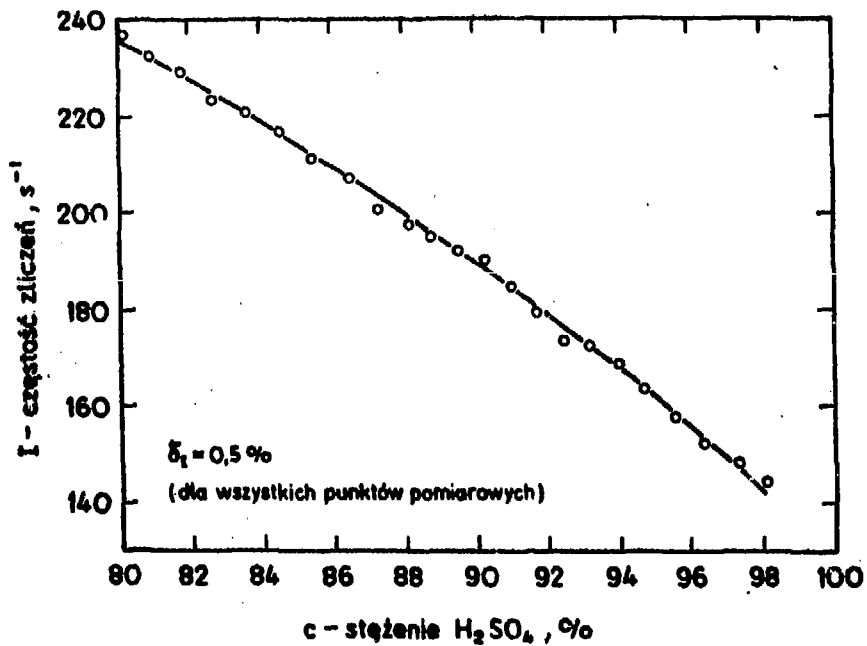
Pomiar stężenia kwasu siarkowego ma istotne znaczenie zarówno dla sterowania produkcją kwasu jak i dla kontroli procesów technologicznych, w których ten kwas jest używany. Obecnie do określania stężenia kwasu siarkowego w rurociągach stosowane są głównie metody oparte na pomiarze przewodności elektrycznej lub gęstości [19]. Możliwość określania stężenia kwasu poprzez pomiar gęstości wodoru została wprowadzile już dawno dostrzeżona [20,21], ale ze względu na trudności techniczne metoda ta nie doczekała się szerszego zastosowania. Na rys. 3 przedstawiono zależności gęstości ρ , przewodności elektrycznej właściwej σ oraz gęstości wodoru ρ_H wodnych roztworów kwasu siarkowego od stężenia c , z których wynikają istotne ograniczenia wymienionych wyżej metod pomiaru stężenia kwasu.

Tak więc, metoda oparta na pomiarze gęstości staje się nieprzydatna dla dużych stężeń, a zwłaszcza $c > 95\%$, gdzie zależność $\rho(c)$ jest bardzo słaba i niemonotoniczna. Z kolei metoda basująca na pomiarze przewodnictwa elektrycznego nie może być stosowana w przypadku stężeń bliskich 30%, 85%, i 92%, gdzie zależność $\sigma(c)$ wykazuje ekstrema lokalne. Natomiast przydatność metody opartej na pomiarze gęstości wodoru maleje wraz z obniżaniem się stężenia kwasu.

Z punktu widzenia potencjalnych możliwości pomiarowych, w zakresie stężeń powyżej 80% zależność $\rho_H(c)$ jest niewątpliwie korzystniejsza niż $\rho(c)$ i $\sigma(c)$. Dlatego też mimo sygnalizowa-



Rys. 3. Zależności ρ [22], przewodności elektrycznej właściwej σ [19] oraz gęstości wodoru ρ_H wodnych roztworów kwasu siarkowego od stężenia dla temperatury 291 K .



Rys. 4. Krzywa kalibracji modelu miernika przedstawionego na rys.1
 uzyskana dla wodnych roztworów kwasu siarkowego.

nych trudności [23] wydaje się uzasadnionym podejmowanie kolejnych prób wykorzystania miernika neutronowego do pomiarów stężenia kwasu siarkowego.

Przydatność miernika przedstawionego na rys.1 do pomiaru kwasu siarkowego można by wprowadzić ocenić na podstawie ogólnej krzywej kalibracji (rys.2) oraz zależności $\rho_H(c)$ z rys.3, ale dla uzyskania potwierdzenia doświadczalnego wykonano pomiary z użyciem wzorcowych roztworów sporządzonych z kwasu o stężeniu 98,0% i wody destylowanej. Pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej. Wyniki przedstawione są na rys.4. Na ich podstawie można oszacować, że przy pomiarze ciągłym w analogicznej geometrii, przy stałej czasowej 100s, względny błąd oznaczenia stężenia (średnie odchylenie standardowe względne) w zakresie powyżej 80% wynosiłby poniżej 0,5%.

PODSUMOWANIE.

Dane doświadczalne przedstawione w niniejszej pracy, upoważniają do stwierdzenia, że technika pomiarowa oparta na termalizacji neutronów nadaje się do oznaczania gęstości wodoru w cieczach przepływających przez rurociągi. W szczególności stwierdzono przydatność tej metody do ciągłego pomiaru stężenia kwasu siarkowego w zakresie stężeń powyżej 80%. Przy użyciu źródła neutronów o wydajności $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ można osiągnąć względną precyzję pomiaru 0,5%. Miernik może być tak skonstruowany, aby w jego bezpośrednim sąsiedztwie moc równoważnika dawki nie przekraczała $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Sv/h}$.

LITERATURA.

1. Neutron Moisture Gauges, Technical Reports Series No.112
IAEA, Vienna, 1970
2. Cameron J.P. and Clayton C.G., Radioisotope Instruments,
Part 1, Pergamon Press, Oxford, 1971.
3. Semel S. and Helf B., Int.J.Appl.Radiat.Isot. 20 (1969)
229 - 239.
4. Sowerby B.D., Nucl. Instr. and Meth. 160 (1979) 173-182.
5. Kasi S. and Koskinen H., Nucl.Engng and Design. 3 (1966)
74 - 82.
6. Kreft A., Nukleonika 18 (1973) 615 - 623.
7. Kreft A., Nukleonika 19 (1974) 145 - 156.
8. Soodak H. (Ed.), Reactor Handbook, Vol.III, Part A-Physics
Interscience Publishers, New York, 1962.
9. Wada H., J.Radioanal.Chem. 23 (1974) 147 - 158.
10. Kreft A., Kulka J. i Szpunar J. Oznaczenie zawartości wodoru w kalcynowanym koksie metodą opartą na termalizacji neutronów, VII Sympozjum Przemysłu Elektrodowego, Nowy Sącz (1978).
11. Chruściel E., Gyurcsak J., Krasowski R., Kreft A., and Woźniak J., Determination of the asphalt content in bituminous mixtures by neutron thermalization, Nuclear Physics Methods in Materials Research, Proc. of 7th Divisional Conf. of European Physical Society, Darmstadt (1980) 312-314.
12. Chruściel E., Dziunikowski B., Gyurcsak J., Kalita S.
Kreft A., Lenda A., Przybyłowicz W i Woźniak J., Komplex-

- sowa instrumentalna analiza węgla brunatnych, Raport INT 168/I, Kraków, 1982.
13. Dydejczyk A., Gyurcsak J., Kreft A., A simple and rapid method of determining the thermal neutron absorption cross section of rocks, Proc. IAEA Consultant's Meeting on Nuclear Data for Borehole and Bulk Media Assay Using Nuclear Techniques, INDC/NDS/-151/L, IAEA, Vienna (1984) 313 - 317.
 14. Kreft A., Dydejczyk A., Gyurcsak J., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35 (1984) 573 - 575.
 15. Kreft A., Oznaczanie wodoru w próbkach materiałów metodą opartą na termalizacji neutronów, Rozwój i Zastosowanie Metod Izotopowych w Technice (Zakopane, 1985), Raport INT 195/I, Kraków 1986.
 16. Finston H.L., Yellin E., Anal. Chem. 35 (1963) 336 - 340.
 17. Mott W.E. and Rhodes D.F., Hydrogen analysis by slow neutron transmission, Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Vol.I, IAEA, Vienna (1966) 347 - 364.
 18. Buczko M., Dezső Z., Csikai J. Radioanal. Chem. 25 (1975) 179.
 19. Hengstenberg J., Sturm B. und Winkler O., Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
 20. Paryski Z., Kachaj B. i Sazonow M., Patent PRL, nr 67 114.
 21. Kachaj B. i Lisiecki W., Patent PRL, nr 129097.
 22. Fasullo O.T., Sulfuric Acid, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1965.

23. Urbański P., Machaj B., Opracowanie aparatury do jądrowych instrumentalnych metod pomiarowych w przemyśle i medycynie, Rozwój i Zastosowanie Metod Izotopowych w Technice (Zakopane 1985) Raport INT 197/I, Kraków 1986.