

06.75.30

CNEA AC 32/75

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA
Departamento Seguridad y Radioprotección

MEDICION DE AGUA PESADA POR
METODO ESPECTROFOTOMETRICO

E. Díaz

Buenos Aires-Argentina
1975

- I. GENERALIDADES. - PRINCIPIO DEL METODO.
- II. METODOS UTILIZADOS PARA DISTINTAS CONCENTRACIONES.

I. GENERALIDADES

I.a Ley de Beer - Lambert

Cuando un haz de luz monocromática de intensidad I_0 incide sobre una capa de solución de espesor l (cm) y concentración c (fracción molar), se verifica que la intensidad del haz emergente I_s cumple con la ley de Beer - Lambert.

$$I_s = I_0 \cdot 10^{-\xi c l} \quad 1)$$

donde

ξ (cm^{-1}): Coeficiente de extinción molar a una dada longitud de onda para la sustancia investigada

l (cm): Espesor de la muestra

c (fracción molar): Concentración de la muestra (o concentración del absorbente)

I.b Absorbancia o densidad óptica

A partir de la 1) se define la absorbancia:

$$A = \log \frac{I_0}{I_s} = \xi \cdot c \cdot l \quad 2)$$

I.c Extinción

Se denomina extinción E

$$E = \ln I_0 / I_s = A / 0,4343 = 2,302 A$$

Puede observarse que la absorbancia y la extinción son una función lineal de la concentración, para l constante.

I.d Transmisión o transmitancia

Se define también a partir de la 1)

$$T = \frac{I_s}{I_o} = 10^{-\epsilon c l}$$

3)

$$A = \log \frac{1}{T}$$

En la tabla 1 se dan a manera de ejemplo, los valores de absorbancia y transmitancia y extinción para distintos valores de I_s , considerando I_o constante. En la figura 2 se grafican éstos valores.

TABLA 1

I_o	I_s	Transmit. $T = I_s/I_o$	Absorbancia $A = \log I_o/I_s$	Extinción $E = \ln I_o/I_s$
1	0	0	$\log =$	
1	0,1	0,1	$\log 10 = 1$	2,303
1	0,2	0,2	$\log 5 = 0,6989$	1,608
1	0,3	0,3	$\log 3,33 = 0,5224$	1,202
1	0,4	0,4	$\log 2,5 = 0,3979$	0,915
1	0,5	0,5	$\log 2,0 = 0,30103$	0,692
1	0,6	0,6	$\log 1,66 = 0,22011$	0,506
1	0,7	0,7	$\log 1,43 = 0,1553$	0,357
1	0,8	0,8	$\log 1,25 = 0,0969$	0,223
1	0,9	0,9	$\log 1,11 = 0,0453$	0,104
1	1,0	1,0	$\log 1,00 = 0,00$	0,000

I.e Método para la medición de la concentración

Si se dispone de una cubeta sellada con agua pesada de concentración conocida C_1 (HDO o H_2O) y una cubeta idéntica con agua de concentración desconocida C_2 (HDO o H_2O), puede determinarse esta última efectuando el siguiente procedimiento (figura 3):

- 1) Se hace incidir un haz de luz monocromático de longitud de onda determinada (en la banda de absorción deseada) con intensidad I_{o1} . En estas condiciones emergerá un haz de intensidad I_{s1} . Por medio del amplificador asociado al detector se desplaza la escala de manera de leer absorbancia A_1

$$A_1 = \log \frac{I_{o1}}{I_{s1}} = 0 \quad 4)$$

- 2) Se hace incidir ahora sobre la cubeta de concentración desconocida C_2 un haz de intensidad I_{o1} , leyéndose una absorbancia A_2

$$A_2 = \log \frac{I_{o1}}{I_{s2}} \quad 5)$$

Recordando que la absorbancia dependerá del contenido de H_2O o HDO, puede aplicarse la definición de absorbancia a la 4 y 5

$$A_1 = \epsilon C_1 l = 0 \quad 4)$$

$$A_2 = \epsilon C_2 l \quad 5)$$

Restando la 5) de la 4)

$$A_2 = \epsilon l (C_2 - C_1)$$

$$C_2 = C_1 + \frac{A_2}{\epsilon l}$$

6)

La 6) da la concentración de agua liviana en la mezcla de agua pesada - agua liviana, en función de la concentración del patrón C_1 , de la absorbancia leída A_2 ,

del coeficiente de extinción molar ξ y del espesor de la muestra.

En la figura 4 se representa la 6) - concentración de de agua liviana en función de la absorbancia. Con línea puntada se representa la concentración de agua pesada $K_2 = 1 - C_2$. La expresión de esta curva es:

$$K_2 = (1 - C_1) - \frac{A_2}{\xi l} \quad o$$

$$K_2 = K_1 - \frac{A_2}{\xi l}$$

7)

siendo K_1 la concentración de agua pesada del patrón.

II. METODOS UTILIZADOS PARA DISTINTAS CONCENTRACIONES

En la C.N.A. se dispone de un espectrofotómetro Carl Zeiss, amplificador-galvanómetro PMQ II, monocromador M 4 Q III. El alcance del galvanómetro va entre 0 y 110% de transmisión o su equivalente, entre -0,04 y +2,0 de absorbancia. El monocromador permite longitudes de onda entre 185×10^{-9} m y $2,5 \times 10^{-6}$ m.

Los métodos de medición para agua pesada utilizados son los propuestos por H. Feuerstein, "Photometrische Bestimmung des Isotopengehaltes von schwerem Wasser", Karlsruhe mayo 1967; aquí serán solamente descriptas las técnicas desde el punto de vista práctico.

II.1 Concentraciones elevadas de D_2O (99,2 - 99,75% molar D_2O)

Como es sabido la mezcla de D_2O y H_2O se encuentra en equilibrio, existiendo tres fases: D_2O , H_2O y HDO. En la figura 5 se muestran los porcentos molares de cada especie, en función de la concentración de D_2O nominal. Puede observarse, que en el rango 99,2 a 99,75 o más, la existencia de hidrógeno liviano se encuentra en un gran porcentaje como HDO y no como H_2O . El HDO es prácticamente lineal con la concentración nominal de D_2O . Es decir, si se determina la absorbancia debida al HDO, puede deducirse la concentración de agua pesada en la mezcla. Se utiliza entonces la banda de absorción de HDO (longitud de onda: $2,48 \mu$ y abertura 0,3 mm). La medición se lleva a cabo haciendo cero la absorbancia de una muestra patrón y midiendo luego la absorbancia relativa de la muestra (A_2). El ancho de la cubeta es de $l = 1$ cm y el coeficiente de extinción molar es de $\epsilon = 0,669$ en este rango. Mediante la expresión 7) del capítulo I puede determinarse la concentración incógnita

$$K_2 = K_1 - \frac{A_2}{0,669}$$

El error en esta zona de concentraciones puede considerarse a lo sumo de

$$\pm 0,003 \text{ Mol\%}$$

II.2 Concentraciones bajas de D_2O (menores que 10% molar D_2O)

En bajas concentraciones la concentración nominal de H_2O varía linealmente con el tenor de HDO. Como puede verse en la figura 5 al aumentar la concentración nominal de D_2O ,

aumenta también el contenido de HDO, aumentando por ende la absorbancia. (Obsérvese que en altas concentraciones de D_2O , al aumentar la concentración de ésta, disminuye la de HDO y por ende la absorbancia).

En este caso la medición se efectúa con relación a un standard de agua natural, en la longitud de onda de $1,67\mu$ y una abertura de 0,3 mm. Se cumple entonces que

$$K_2 = K_1 + \frac{A_2}{0,055}$$

siendo K_2 la concentración de la muestra, K_1 la concentración natural del agua liviana normal (aprox. 0,014 %M), A_2 ; la absorbancia medida y 0,055 el coeficiente de extinción molar ϵ .

El error en esta zona de concentración puede considerarse a lo sumo de

$$\pm 0,01 \text{ Mol\%}$$

II.3 Concentraciones en el rango 0 - 100% molar de D_2O

Se elige en este rango amplio una banda de absorción del H_2O . Puede verse en la figura 5 que el contenido de H_2O disminuye al aumentar la concentración nominal de D_2O y por ende la absorbancia. La longitud de onda utilizada es de $1,21\mu$ y la abertura de 0,01 mm. La concentración de la muestra será

$$K_2 = K_1 - \frac{A_2}{0,00537}$$

K_1 : concentración del standard de D_2O .

El error en esta zona de concentración puede considerarse a lo sumo de

$$\pm 0,2 \text{ Mol\%}$$

II.4 Concentraciones en el rango 96 - 100% molar de D_2O

Se utiliza la absorción del HDO. La longitud de onda es $1,67\mu$, abertura 0,02 mm. La medición se efectúa contra un standard de concentración K_1 en D_2O .

$$K_2 = K_1 - \frac{A_2}{0,110}$$

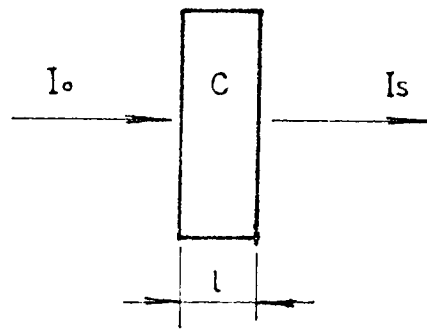


FIG.1

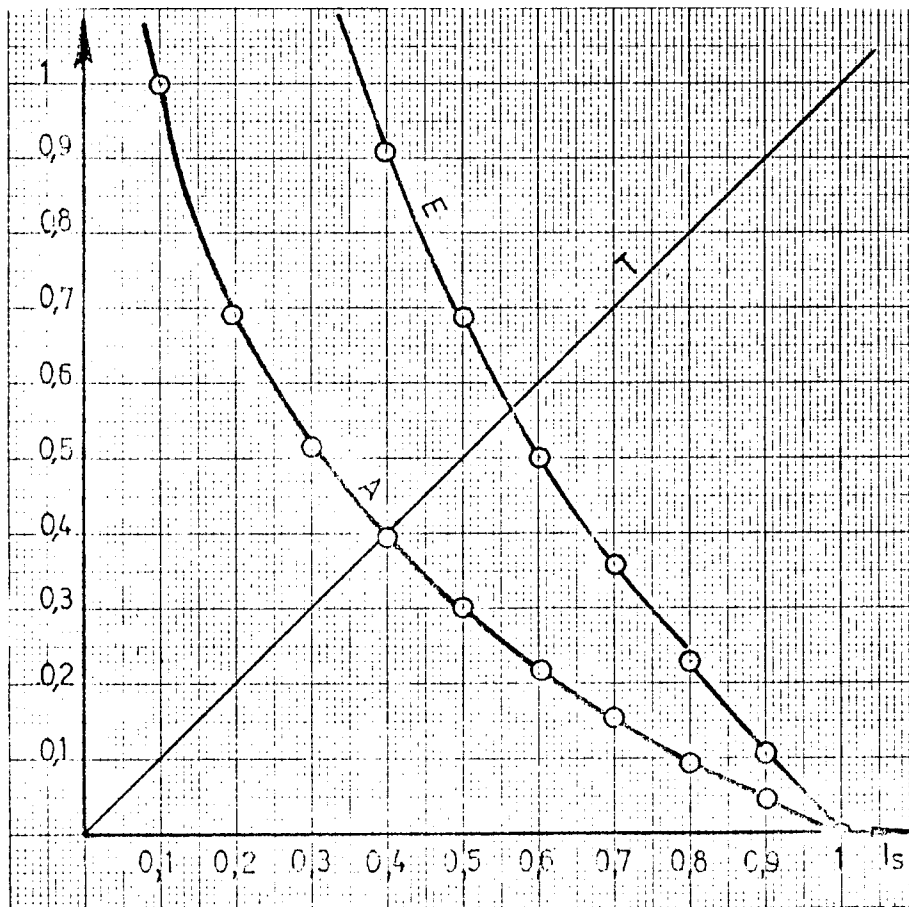


FIG 2

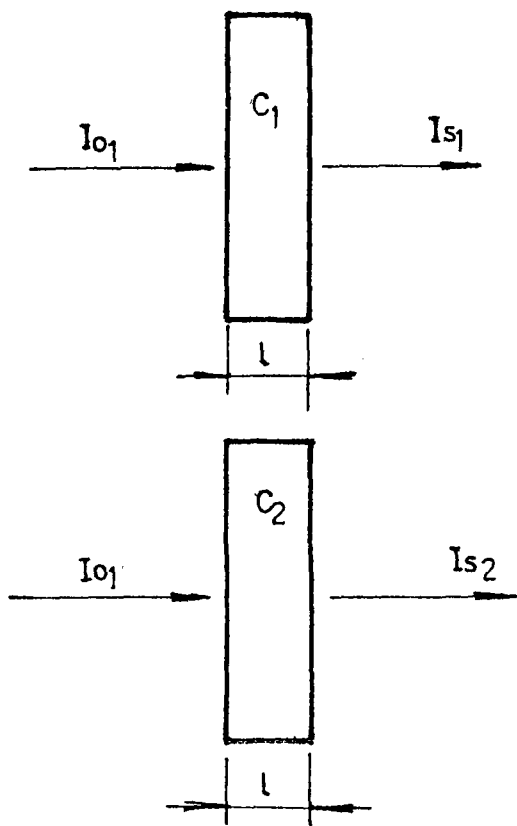


FIG. 3

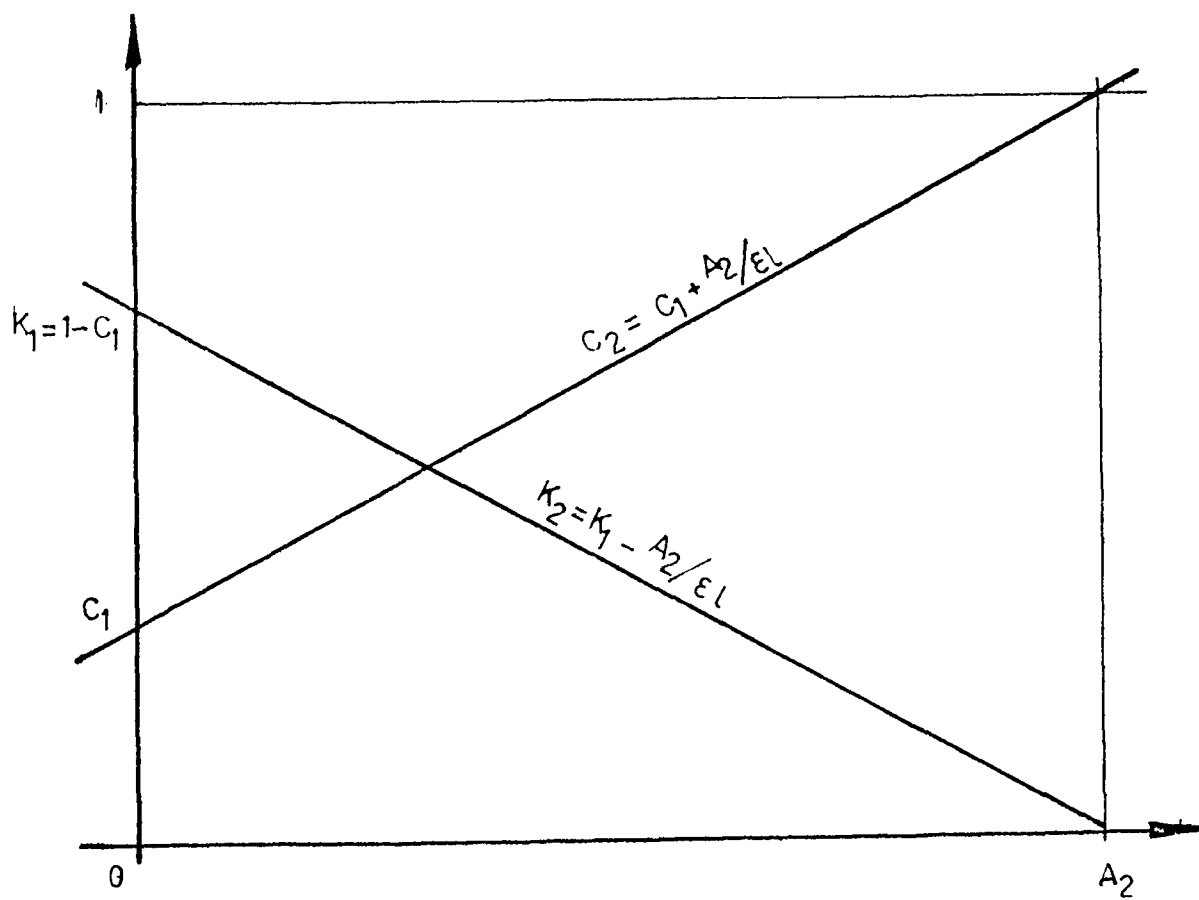


FIG. 4