

## 傅立叶变换红外吸收光谱法测定 D<sub>2</sub>O 浓度

刘焕良, 张丽华, 付建丽, 苏玉兰, 杨恩波, 钱红娟, 范德军

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:** 建立了傅立叶变换红外吸收光谱测定高、中、低浓度 D<sub>2</sub>O 的方法。该方法具有快速、简便、样品无需处理即可直接测定的优点。方法精密度高, D<sub>2</sub>O 浓度(摩尔分数)为 99.84% 时, 标准偏差优于 0.001; 测量范围宽, D<sub>2</sub>O 浓度检测范围为 99.92%~0.015%; 样品用量少, 0.2 mL 样品即可获得准确结果。

**关键词:** D<sub>2</sub>O; 傅立叶红外光谱; 浓度

中图分类号: O657.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2009)03-0165-04

## Determination of D<sub>2</sub>O Concentration by Fourier Infra-red Spectrophotometry

LIU Huan-liang, ZHANG Li-hua, FU Jian-li, SU Yu-lan,

YANG En-bo, QIAN Hong-juan, FAN De-jun

(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** A method to determine D<sub>2</sub>O concentration (mole fraction) of high, medium and low heavy water with Fourier infra-red spectrophotometer had been established. Its outstanding advantages were rapid, convenient, less sample (0.2 mL sample), high precision, and direct determination without pretreatment. For 99.84%, D<sub>2</sub>O concentration, the precision was better than 0.001. The determined range of D<sub>2</sub>O was 99.92%-0.015%.

**Key words:** D<sub>2</sub>O; Fourier infra-red spectrophotometry; concentration

高浓 D<sub>2</sub>O 既是反应堆的冷却剂又是减速剂<sup>[1]</sup>, 为了确保反应堆的安全运行, 必须严格监控 D<sub>2</sub>O 浓度。在反应堆运行期间, 净化系统中树脂的氟化、脱氟工艺的控制分析以及 D<sub>2</sub>O 电解浓缩工艺的控制分析, 都需要测定 D<sub>2</sub>O 浓度。测定 D<sub>2</sub>O 浓度的方法有比重法<sup>[2-7]</sup>、质谱法<sup>[8]</sup>等。比重法需将样品严格净化, 分析周期长, 特别当样品富集有<sup>18</sup>O 时, 测定结果会受到很大影响; 质谱法需进行样品转换, 操作复杂。傅立叶变换红外吸收光谱法比色散型红外吸收光谱法分辨率高, 可达 0.005 cm<sup>-1</sup>, 而色散型红外吸收光谱最好的分辨率也仅为 0.2 cm<sup>-1</sup>。傅立叶变

换红外光谱仪通过引入激光参比干涉仪, 使吸收波数更为准确。傅立叶变换红外吸收光谱法测量 D<sub>2</sub>O 不受<sup>18</sup>O 的影响, 无需进行数据校正, 也无需进行样品转换, 可直接取样测定, 操作简单。国外测量 D<sub>2</sub>O 主要采用密度计法, 采用红外吸收光谱法测量 D<sub>2</sub>O 也主要针对的是低浓 D<sub>2</sub>O 样品<sup>[9]</sup>。本工作拟采用傅立叶变换红外吸收光谱法测定高、中、低浓度的 D<sub>2</sub>O 浓度。

### 1 主要仪器与试剂

ALPHA-T 红外光谱仪、可拆卸液体池: 北京布鲁克光谱仪器有限公司; 十万分之一天平:

瑞士梅特勒有限公司。

丙酮:分析纯,北京化工厂;无水乙醇:北京化工厂; $D_2O$ 标准样品:北京大学化学系;去离子水 0.015%  $D_2O$ (摩尔分数):北京大学化学系标定,电导率小于  $1 \times 10^{-6}$  s/cm;高纯氮气(99.999%):北京特种气体厂。

## 2 实验方法

### 2.1 各种器皿和容器的准备

用变色硅胶反复氧化干燥特制有机玻璃手套箱,采用全量程电子湿度计监控手套箱的湿度,箱内保持相对湿度小于 20%。高纯氮气经过三个干燥塔,用于吹干样品池。

### 2.2 $D_2O$ 标准样品的配制

$D_2O$  标准样品分为两种,第一种  $D_2O$  标准样品, $D_2O$  浓度(摩尔分数)为 99.92% ~ 99.67%,由北京大学化学系配制,用标准分析方法比重瓶-氧质谱法测得浓度。第二种  $D_2O$  标准样品用高浓原料  $D_2O$ , $D_2O$  摩尔分数为 99.81%,经第一类  $D_2O$  标准样品自行标定;低浓原料水  $D_2O$  摩尔分数为 0.015%,经北京大学化学系标定,采用称重稀释法自行配制, $D_2O$  浓度为 99.44% ~ 0.015%。

### 2.3 标准工作曲线的绘制

测量条件:  $CaF_2$  窗片,适当的厚度吸收池,在  $4000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  范围内进行红外光谱分析,分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,采样 32 次。

用高纯氮气吹干吸收池,并将其置于光路上测量空白值。在样品池内注入  $D_2O$  标准样品(约 0.2 mL),置于光路进行红外谱图扫描,根据红外谱图,选择数据处理模式,绘制标准工作曲线,并对其进行线性拟合。

### 2.4 样品分析

将样品分装于带有密封胶管帽的玻璃瓶中,直接用注射器取样,取样时不可打开样品瓶盖,取出样品后迅速注入样品池内,测量红外谱图,根据工作曲线获得样品浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $D_2O$ 红外吸收光谱

$D_2O$  在受到频率连续变化的红外光照射时,分子吸收某些频率的辐射,产生—OD 和—OH 键振动能级(0.05 ~ 1 eV)和转动能级(0.005 ~ 0.05 eV)从基态到激发态的跃迁,使相应于这些吸收区域的透射光强度减弱,从而形成

特征的红外吸收光谱。99.92% ~ 99.67% 和 94.23% ~ 78.30%  $D_2O$  的红外吸收光谱示于图 1 和图 2。由图 1、图 2 可以看出,不同浓度  $D_2O$  在特定波长处的红外光吸收值也不同。 $D_2O$  样品浓度与光的吸收关系符合比尔定律,利用这种关系可以对  $D_2O$  浓度进行测量。

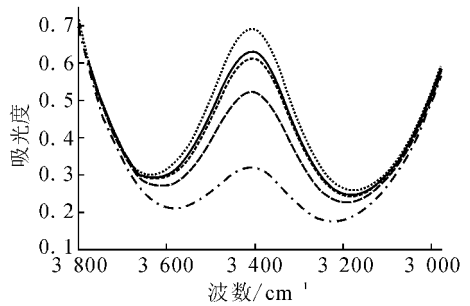


图 1 99.92% ~ 99.67%  $D_2O$  的红外吸收光谱图

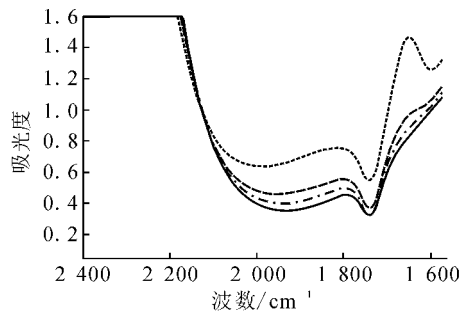


图 2 94.23% ~ 78.30%  $D_2O$  的红外吸收光谱图

### 3.2 测量条件的选择

**3.2.1 最佳波数的选择** 红外光谱测定  $D_2O$  最关键的技术是针对不同浓度的  $D_2O$  选择最佳分析波数。不同的工作曲线段选择的测量波数位置应使  $D_2O$  浓度与吸光度呈线性关系。如果所有浓度段都使用同一测量波数,那么这种关系将不成立,所以,不同浓度段需要选择不同测量波数。波数选择结果列于表 1。由表 1 可见,不同浓度  $D_2O$  选择的分析波数,其工作曲线线性关系良好。

**3.2.2 吸收池厚度的选择** 样品测量时,吸收池太厚,样品的特征吸收峰过高,超出仪器的最佳测量范围,影响工作曲线的线性关系。吸收池太薄,吸收峰过低,影响方法的灵敏度。吸收池厚度选择结果列于表 1。在表 1 所选厚度的吸收池内进行红外光谱分析,其吸光度与  $D_2O$  浓度呈线性相关,  $R^2 > 0.99$ 。

表 1 D<sub>2</sub>O 浓度最佳分析波数

D <sub>2</sub> O 浓度测定范围	最佳分析波数/cm <sup>-1</sup>	吸收池厚度/mm	该段工作曲线线性相关系数 R <sup>2</sup>
99.92%~99.67%	3 410	0.233	0.999 7
97.67%~94.23%	3 040	0.233	0.999 8
94.23%~78.30%	1 900	0.100	0.998 6
78.30%~39.10%	3 760	0.100	0.999 7
39.10%~0.015%	2 730	0.100	0.999 3

**3.2.3 加样速度对测量的影响** D<sub>2</sub>O 吸收空气中水分的速度非常快,同位素快速交换,特别是在高浓 D<sub>2</sub>O 测量过程中,加样速度对测量结果的影响较大。加样越慢,样品中的 D<sub>2</sub>O 和空气中的 H<sub>2</sub>O 交换量越大,D<sub>2</sub>O 的测量值越低,误差越大。加样速度对测量结果的影响列于表 2。由表 2 可见,在 40 s 内加样,吸光度变化不大,超过 60 s 吸光度明显降低,因此应尽可能缩短加样时间。

表 2 加样速度对测量的影响

加样时间/s	吸光度	D <sub>2</sub> O 浓度/%
30	0.172 71	99.920
40	0.176 52	99.917
60	0.203 01	99.902
120	0.313 63	99.840
420	1.022 0	99.441

### 3.3 标准工作曲线和精密度

将 D<sub>2</sub>O 标准样品 99.92%~0.015% 分 5 个浓度量程组,分别在 3 410、3 040、1 900、3 760 和 2 730 cm<sup>-1</sup> 处进行红外光谱测量,制作标准工作曲线,结果分别示于图 3~图 7。分别对图 3~图 7 进行线性拟合,其线性方程和相关系数分别为: $Y=-1.774X+177.43$ ( $Y$  为吸光度, $X$  为 D<sub>2</sub>O 浓度,下同), $R^2=0.999 7$ ; $Y=-0.107 8X+11.148$ , $R^2=0.999 8$ ; $Y=-0.020 5X+2.305 4$ , $R^2=0.998 6$ ; $Y=-0.006 6X+0.875 1$ , $R^2=0.999 7$ ; $Y=-0.000 3X^2+0.005X+0.634 9$ , $R^2=0.999 3$ 。

取浓度为 99.84% 的 D<sub>2</sub>O 样品进行测量,平行测量 6 次,计算标准偏差,结果列于表 3。

由图 3~图 7 可以看出,采用本法测定 D<sub>2</sub>O,线性关系良好,精密度高,D<sub>2</sub>O 浓度为 99.84% 时,精密度为 0.001,优于文献[10]报道;样品用量少,用 0.2 mL 样品即可得准确的结果;由于不破坏样品,利用该方法易于实现在线分析。

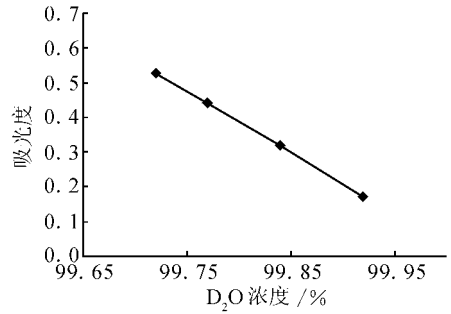


图 3 99.92%~99.67% D<sub>2</sub>O 工作曲线  
吸收池厚度 0.233 mm;测量波数 3 410 cm<sup>-1</sup>

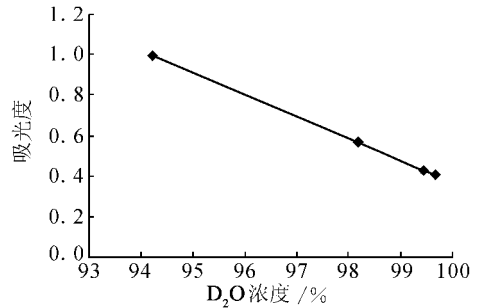


图 4 97.67%~94.23% D<sub>2</sub>O 工作曲线  
吸收池厚度 0.233 mm;测量波数 3 040 cm<sup>-1</sup>

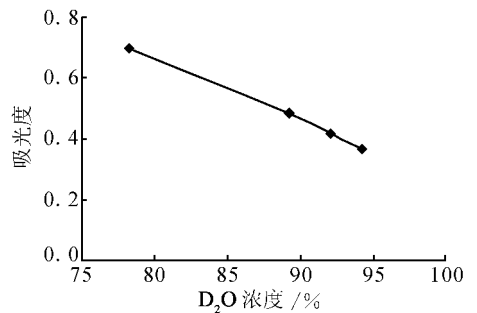


图 5 94.23%~78.30% D<sub>2</sub>O 工作曲线  
吸收池厚度 0.100 mm;测量波数 1 900 cm<sup>-1</sup>

### 3.4 样品分析

对中国原子能科学研究所的 D<sub>2</sub>O 样品进行浓度测定。实验室温度 28 ℃,湿度 50%,在整个分析过程中,手套箱内湿度始终保持在 10%

以内,每次样品分析时间约为 5 min。测定结果列于表 4。

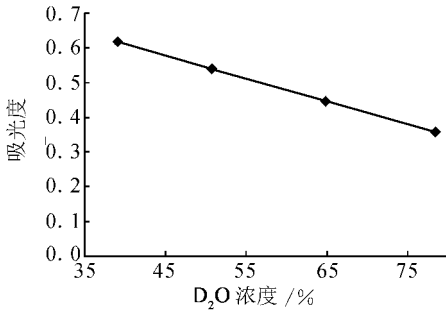


图 6 78.30%~39.10% D<sub>2</sub>O 工作曲线  
吸收池厚度 0.100 mm;测量波数 3 760 cm<sup>-1</sup>

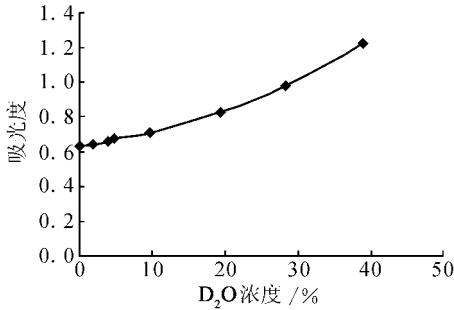


图 7 39.10%~0.015% D<sub>2</sub>O 工作曲线  
吸收池厚度 0.100 mm;测量波数 2 730 cm<sup>-1</sup>

表 3 99.84%D<sub>2</sub>O 的测量精密度

测量次数	吸光度	D <sub>2</sub> O 浓度 / %	标准偏差 / %
1	0.319 01	99.837	
2	0.318 83	99.837	
3	0.318 77	99.837	0.001
4	0.318 30	99.837	
5	0.318 18	99.838	
6	0.320 90	99.836	

表 4 实际样品分析

样品编号	D <sub>2</sub> O 浓度 / %		相对 偏差 / % <sup>1)</sup>
	傅立叶变换红外吸收光谱法	密度法	
Kc17	99.818	99.811	0.007
Kc25	99.798	99.09	0.011
Kc220	99.837	99.840	0.003
Kc801-5	99.806	99.807	0.001

注:1)相对偏差 =  $\left| \frac{\text{本法}-\text{密切联系度法}}{\text{密度法}} \right| \%$

表 4 结果说明,采用本方法对 D<sub>2</sub>O 样品进行测量,测定结果与 D<sub>2</sub>O 生产厂家采用密度法测量提供的样品浓度在误差范围内一致。

## 4 结 论

(1)用傅立叶红外吸收光谱法测定 D<sub>2</sub>O 浓度,方法快速、简便,样品不需处理可直接测定。

(2)方法精密度高,测定 D<sub>2</sub>O 摩尔分数为 99.84%时,优于 0.001;方法测量范围宽,D<sub>2</sub>O 浓度范围为 99.92%~0.015%;样品用量少,用 0.2 mL 样品即可得准确的结果;分析速度快,每次分析仅需 5 min。

(3)采用固定厚度的液体池测量样品,提高了方法的准确性和精确度,适合于反应堆 D<sub>2</sub>O 浓度的测定,以及净化系统中树脂的氘化脱氘工艺的控制分析和 D<sub>2</sub>O 的电解浓缩工艺的控制分析。

## 参考文献:

- [1] 仲言. D<sub>2</sub>O 研究堆[M]. 北京:原子能出版社, 1988;452.
- [2] ASTM D2184-1981. 1981. Standard method of testing deuterium oxide[S]//Annual Book of ASTM American Society for Testing and Materials Standards USA. 568-571.
- [3] 张青莲. D<sub>2</sub>O 分析的研究[M]. 北京:高等教育出版社,1965;123.
- [4] Inoue Y, Tanaka K, Kasida Y. Measurement of heavy water concentration with a density meter [J]. Analyst-UK,1981,106;609-619.
- [5] 郑彦巍,李桂花. 密度计法测定 D<sub>2</sub>O 浓度[J]. 同位素,1994,(1);43-45.
- [6] Inoue Y, Tanaka K, Kasida Y. Measurement of heavy water concentration with a density meter [J]. Analyst-UK. 1981, 106; 609-619.
- [7] 张青莲译. 水的同位素分析[M]. 沙冀斯坦著. 北京:科学出版社,1960.
- [8] 刘琦,刘永福,王文杰,等. D<sub>2</sub>O 质谱分析[J]. 原子能科学技术,1965,(9);803-810.
- [9] Hernandez FA, Garcia SM. Quantitative determination of D<sub>2</sub>O by infrared spectrophotometry in concentration ranges from 0.015% to 1.0%[C]// 7th Nuclear Chemistry, Radiochemistry and Radiation Chemistry Symposium. Mexico City :Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, 1988, 64; 143.
- [10] 宋果男,李长治. 高浓度 D<sub>2</sub>O 的红外吸收光谱测定法[J]. 原子能科学技术,1966,(4);261-264.