

水和卤水中低含量重水的红外光谱测定

本 所 三 室

一、引 言

水中重水含量的测定法,常用的有比重法、浮沉子法、质谱法、色谱法和红外吸收光谱法等。前两种方法皆基于比重的测定,而以精确度较高的浮沉子法应用较多。由于水中杂质对此法测定有很大的影响,因而需预先将样品严格净化,操作复杂,很费时间。质谱法和色谱法虽较上法快速但须有专门的仪器设备及液氮冷阱等,给使用带来一定限制。红外吸收光谱法具有快速、简便和用样量少等优点,并能对各种浓度的重水样品进行分析,特别在很浓或很稀的两种情况下,还能给出与质谱法相比拟的精确度,因而常被采用。

由于氢的同位素的存在,天然水中除主要组份 H_2O 外,也含有约 0.015 克分子%

的 D_2O 。一般说来,重水样品总是由 H_2O 、 HDO 和 D_2O 这三种分子组成,在液态情况下,水分子的混合物能依照反应式: $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HDO}$ 而迅速达到平衡状态。在 25°C 时,其平衡常数 $\frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]} = 3.8$

物质的红外吸收光谱起源于分子振动(转动)能级跃迁时对相应频率的红外辐射的吸收。 H_2O 分子为等腰三角形构型,具有对称键伸缩振动(ν_1),变角振动(ν_2),和反对称键伸缩振动(ν_3)等三个基频振动。当 H 原子被 D 取代后,其构型不变,但因 H 原子与 D 原子的质量不同,其相应的吸收带的频率也各有差异,因而可用于分析^[1-3]。

高浓度重水的红外光谱测定,国内已有报导^[4]。在有关文献启发下^[5-7],初步建立了用红外光谱测定低浓度 D_2O 的方法。结合我们的工作,并将该方法推广用于地

线找出相应的 ClO_4^- 含量。

参 考 文 献

- [1] Z. Gregorowicz, F. Buhl, Z. Klima, Mikrochim-Acta, № 1, 116-121(1963).
- [2] I. Iwasaki S. Utsumi C. Kang, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, № 3, 325-331(1963).
- [3] Y. Yamamoto, K. Kotsuji, Bull.

Chem. Soc. Japan., 37, № 6, 785-788(1964).

- [4] S. Uchikawa, Bull. Chem. Soc. Japan., 40, № 4, 798-801(1967).
- [5] В. А. Голосницкая и В. И. Петрашень., Ж. аналит. химии, Том 17, № 7, 878-882 (1962).
- [6] Е. В. 阿列克谢也夫斯基等著,定量分析,中册,390-392 页。高等教育出版社。1954 年。

表或地下卤水中重水含量的测定。按本法，对一般水样半个多小时即可给出结果。对于卤水样品，须要进行两次蒸馏后才能测定，一般须用5—6小时。对于浓度在天然水和三倍于天然水中重水含量范围的样品，其测定的均方误差在±0.002%（重量）之内。

二、测定方法

在低浓度重水中，D原子几乎均以HDO的化学形式存在，故在红外测定中，一般采用HDO分子在 2513 cm^{-1} ($3.98\text{ }\mu$)处的伸缩振动(ν_1)吸收带作为分析谱带。由于纯的HDO分子是不存在的，所以依据纯的HDO、 D_2O 和 H_2O 分子的吸收系数的绝对测定不能进行，而只能应用相应的比较方法。我们即依据已知浓度的样品在 2513 cm^{-1} 处的透过率建立了工作曲线。

所用的仪器为日立EPI-G型红外分光光度计，选用的狭缝宽度为0.5毫米，放大为8，笔速为快2档。

采用氟化钙窗片的吸收槽，厚度为0.299毫米。用医用注射器向槽内装注样品。槽用过之后，将样品排出，用乙醇和氯仿分别将槽洗涤几次，并以干空气吹干后存于干燥器中备用。在连续作样品时，应用洗过干燥好（同洗槽手续）的注射器向洗好吹干的槽中装入新样品将槽冲洗后再装入该样品进行测定。

温度对测定结果有一定影响，而且在低浓度时更为显著。为减低温度的影响，在每一批样品测定的同时，相应进行工作曲线的绘制。为使样品和吸收槽的温度达到平衡，应在将样品插入光路2—3分钟后再开始测定。

依据比耳定律，光密度 $D = \log \frac{I_0}{I}$ 。在样品浓度相差不大的情况下，由于入射光强度 I_0 不变，透过两个样品的光强度 I_1 和 I_2 也很相近，因而其光密度 $D_1 (\log \frac{I_0}{I_1})$ 和 $D_2 (\log \frac{I_0}{I_2})$ 的差值很小，是难于准确测定的。

若采用差示比较法，在将 I_0 改变为与 I_1 、 I_2 相差不大的 I_r 时，则这时的光密度 $D_1 (\log \frac{I_r}{I_1})$ 与 $D_2 (\log \frac{I_r}{I_2})$ 的差值就较明显而能够准确测定了。本工作采用双光束差示比较方法。在参考光束中放进装有蒸馏水的厚度与样品槽相近的参考槽（厚度为0.297毫米）。为使温度条件一致，在每次换装样品时，也同时换注参考槽的蒸馏水。

三、基准样品与工作曲线

工作中使用的基准样品是某单位提供的浓度为99.994%（重量）的重水样品。用此基准样品与蒸馏水配制成已知浓度的标准样品。蒸馏水中所含的重水量，按一般水的氘浓度为0.0149原子%计算^[1]，其重量百分浓度为0.0166%。

采用前述的操作条件，测出蒸馏水和所配制的五个标准样品在 2513 cm^{-1} 处的透过率(T_{2513})或光密度(D_{2513})表I列出了标准样品的浓度($C_{\text{D}_2\text{O}}$)和在控制室温为 $18^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 时所测得的透过率与光密度值。用此数据作出的 $D_{2513}-C_{\text{D}_2\text{O}}$ 曲线和 $T_{2513}-C_{\text{D}_2\text{O}}$ 曲线如图1图2所示。此即为工作曲线，在测得了样品的 T_{2513} ， D_{2513} 后，可以方便地求出其浓度值。

表1 标准样品的浓度、透过率和光密度

样品编号	$C_{\text{D}_2\text{O}}\%$ (重量)	$T_{2513}\%$	D_{2513}
0 (蒸馏水)	0.0166	96.3	0.016
I	0.027	91.8	0.037
II	0.035	88.5	0.053
III	0.060	80.9	0.092
IV	0.076	76.4	0.117
V	0.119	65.2	0.186

四、卤水样品的处理

一般水样多不含有干扰重水红外测定的杂质，可不必进行净化而直接测定。但对有些水样，特别是地表或地下卤水等样品，由于含有大量盐份，溶液多不澄清，其中悬浮的微粒会引起光的散射丢失，盐份的析出会影响操作的进行，而且盐卤组成复杂，还可能存在着能够损伤槽窗或干扰测定的某些组份，因而在测定前必须进行净化。蒸馏是简便的常用的净化方法。

虽然简单的蒸馏，对除去一般卤水中的大量无机盐是可行的。但由于水的各种同位素变种的蒸汽压不同，在蒸馏时会引起汽相和液相中同位素组成的变化。在没有分凝（冷凝液完全不回流）和液沫带出的蒸馏条件下，各种浓度的重水在不同的馏出液与残液体积之比时氘浓度的改变可依据 Raleigh 公式〔1〕进行换算。在实际的蒸馏过程中，分凝是难以避免的，液沫的带出也难以杜绝。因而在我们的实验条件下，对卤水的蒸馏也进行了初步试验。

我们采用的是简单的小型无挡雾装置的磨口蒸馏器。对于卤水样品由于含有多量的盐份，有些卤水在蒸馏时还有暴沸现象，因之一次蒸馏是不够的，尚须进行二次蒸馏。在进行第一次蒸馏时，取用 35 毫升的卤水，蒸馏速度保持在每分钟 0.3 毫升左右，蒸至近干。将第一次的馏出液按同一速度进行二次蒸馏，并参照〔1〕中关于消除在蒸馏时由于同位素分馏引起的水中组份变化的办法：即若在水蒸馏时残液是它原体积的 $1/n$ ，那么最初去掉的馏份应大于这个量的 $2.3 \lg n$ 倍，丢弃头尾而取一定量的中间馏份进行测定（一般卤水第一次的馏出液约为 26 毫升，在进行第二次蒸馏时，丢掉最初馏出的 9 毫升，再接取 11 毫升进行测定）。用此法对用蒸馏水配制的重水样 B_5 和某地高一井人工卤水重水样 S_2 进行蒸馏的测定结果如表 2

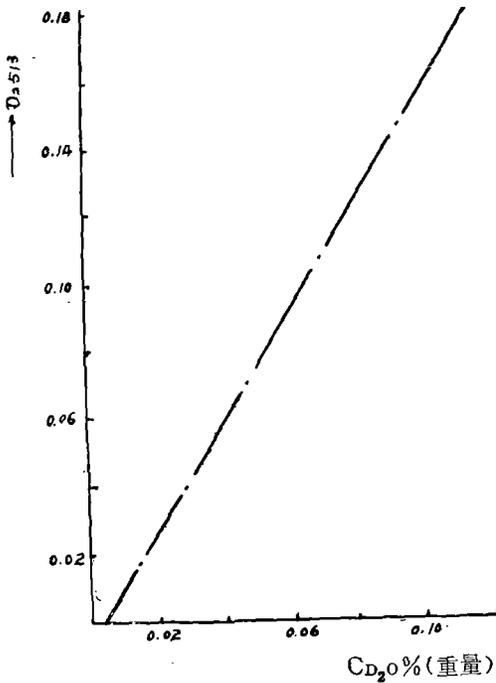


图 1 D_{2513} - CD_2O 曲线

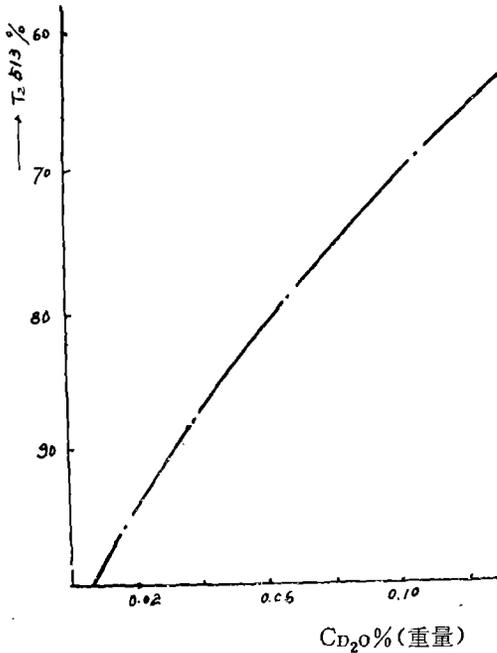


图 2 T_{2513} - CD_2O 曲线

表 2 对配制的重水样品进行蒸馏的测定结果*

样品编号	测定值 (重量)%				平均值
	1	2	3	4	
B ₅	0.024	0.025	0.027	0.027	0.026
S ₂	0.032	0.035	0.031	0.032	0.033

* 1.配制的 B₅浓度为 0.027%(重量); S₂的除盐馏份中的 D₂O 浓度为 0.032(重量)。

2.对卤水的分析结果系指该卤水除去盐份后的蒸馏液(除盐馏份)中所含重水的重量百分浓度。包括盐份在内的原卤水中的重水浓度可经换算求得。若除盐馏份的重水浓度为 X%(重量),该卤水的干基值为 Y%则原卤水中的重水浓度为 X(1-Y)%。

例如: S₂的除盐馏份的重水浓度为 0.032%,干基值为 27.10%,则其包括含盐量在内的原卤水的重水浓度 = 0.032(1-0.271)% = 0.023%。

所示。

用增量法对某地湖水也进行了测定。方法是取比重约为 1.25 的某地湖水 2000 毫升,其中 1000 毫升内加入一定量的重水作成湖 II

号样(所加的重水使湖 II 号样的除盐馏份的重水浓度增加 0.013%),未加重水的 1000 毫升为湖 I 号。用前述方法进行蒸馏后的测定结果如表 3。

表 3 对湖水和增量湖水进行蒸馏的测定结果

样品编号	测定值 % (重量)				平均
	1	2	3	4	
湖 I 号	0.029	0.028	0.031	0.030	0.030
湖 II 号	0.017	0.018	0.019	0.020	0.019
增量值*	0.012	0.010	0.012	0.010	0.011

* 增量值即湖 II 与湖 I 的差值。

五、方法讨论

1.方法的精密度:以样品 1 和 B₅的测

定结果为例,列于表 4。表中数据表明对于浓度约为天然水中重水浓度二倍左右的样品,其测定的均方误差为 ± 0.002%(重量)。浓度愈低测定的误差有减小的倾向。

表 4 样品 1 和 B₅的重复测定

实验项目 样品 编号	1 (配制浓度为 0.035%)			B ₅ (配制浓度为 0.027%)		
	T ₂₅₁₃ %	C _{D2O} % (重量)	偏差(重量)%	T ₂₅₁₃ %	C _{D2O} % (重量)	偏差(重量)%
1	90.7	0.035	0.000	93.1	0.027	0.000
2	89.0	0.032	-0.003	91.7	0.026	-0.001
3	89.7	0.034	-0.001	92.5	0.026	-0.001
4	89.5	0.037	+0.002	92.9	0.029	+0.002

5	90.9	0.033	-0.002	93.5	0.027	0.000
6	88.4	0.036	+0.001	91.8	0.027	0.000
7	87.2	0.034	-0.001	90.0	0.027	0.000
8	86.2	0.036	+0.001	89.6	0.028	+0.001
平 均		0.035	$\sigma^* = \pm 0.002$		0.027	$\sigma = \pm 0.001$

σ 是测定的均方误差

为了检验方法的稳定性,对装在磨口瓶中保存了四个月后的样品重新进行了测定,其前后测得结果基本吻合,说明该方法的稳定性是良好的。

表5 方法的稳定性试验

样品编号	四个月前测定的浓度值%(重量)				四个月后测定的浓度值%(重量)			
	1	2	3	平 均	1	2	3	平 均
a	0.022	0.026	0.024	0.024	0.024	0.020	0.026	0.023
b	0.049	0.047	0.046	0.047	0.044	0.047	0.048	0.046

2.装样操作中的注意事项:对每一样品使用一套清洁干燥的注射器和针头是必要的。在测定一系列浓度相近似的样品时,可省去槽的洗涤和吹干等手续,而在将前一样品由槽内排出后,用注射器向槽中注入至少3毫升的新样品,并依靠样品流经槽内的溢流排出量达到洗涤槽的效果。如果仅有少量样品供使用(最少需要0.3毫升)则应事先准备一个清洁干燥好的槽。

3.控制温度的操作:如前所述,由于温度对测定有较大的影响,因而在测定样品的同时,需要作出一组工作曲线,虽然费时不

多,但必竟有些麻烦,并且这也带来经常要用掉一些价格很重的重水。为此,我们对控制室温在一定范围做了一些实验,采用一组标准曲线来求得其浓度值,其结果的偏差比每次作标准曲线的偏差稍有增大,但仍是可取的。如表4中,1—6号实验都是控制室温在 $18 \pm 1^\circ\text{C}$ (即 $17 \sim 19^\circ\text{C}$ 的范围)的条件下进行的,以每次作标准曲线所得的结果如表4所列。而将1—6号实验结果所得的光密度值皆使用1号实验所作的标准曲线来查取浓度,其结果如表6。

表6 控制室温在 $18 \pm 1^\circ\text{C}$ 使用一条标准曲线的重复测定

实 验 编 号	样 品 目 的	1			B ₅		
		T ₂₅₁₃ %	C _{D₂O} % (重量)	偏差(重量)%	T ₂₅₁₃ %	C _{D₂O} % (重量)	偏差(重量)%
1		90.7	0.035	-0.001	93.1	0.027	-0.001
2		89.0	0.037	+0.001	91.7	0.030	+0.002
3		89.7	0.036	0.000	92.5	0.028	0.000

4	89.5	0.036	0.000	92.9	0.027	-0.001
5	90.9	0.033	-0.003	93.5	0.026	-0.002
6	88.4	0.039	+0.003	91.8	0.030	+0.002
平均		0.036	$\sigma = \pm 0.002$		0.028	$\sigma = \pm 0.002$

4.其他问题:为防止卤水样品在蒸馏时发生暴沸和氧化可能存在的有机物,在第一次蒸馏时,加入大约0.2克的NaF和1%的KMnO₄ 2—3滴。所述方法不作改动,可测定重水浓度到1%,但其偏差也随之增大。

参 考 文 献

[1] A. N. 沙登斯坦著《水的同位素分析》,纯冰译,科学出版社,1960年

[2] J. G. Bayly 等, IR Physics, 3 (4) 211(1963)

[3] W. H. Steuens 等, AECL—1391 (1961)

[4] 宋果男等,原子能科学技术, 4, 261 (1966)

[5] J. Gaunt, Analyst, 79, 580(1954)

[6] W. H. Steuens 等, AECL—295 (1954)

[7] J. Gaunt, Spectro. Chim. Acta, 8, 57(1956)

(上接第62页)

(中华人民共和国科学技术委员会) 1965年, 7月22日登记

[3] Ubrich Neitzel, Kali und Steinsalz, Band 5, Heft 10, S. 327-34 (1971)

[4] Н. С. Курнаков, и Д. Н. Шойхет, изв. СФХА. АНСССР, 10 (1938) 305-316

[5] J. H. Vanthoff, Untersuchungen über d. Bildungsverhältnisse d. Ozean. Salzablag., Leipzig (1912)

[6] Н. С. Курнаков и В. Г. Кузнецов изв. СФХА. АНСССР. 7 (1935) 181

[7] О. К. Янатьева, изв. СФХА. АНСССР. 17, (1949) 376-379

[8] А. Б. Эдановский, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Эрохи, Е. И. Ляховская, Справочник экспериментальных данных по растворимости Солевых Систем (1954) 1126-1165

[9] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie "Magnesium" Teil B-lief 1-4, S. 217-222 (Nachdruck 1953)

[10] R. Fruchart and A. Michel, Compt. Rend., 246 (1958) 1222-1224

[11] R. C. Mackenzie, Differential Thermal Analysis, vol. 1 (1970) pp. 356-357

[12] Л. Г. Берг, К. П. Прибылов, Ж. Неорган. Химии, IX (1964) 1514

[13] Л. Г. Берг, М. Т. Самбова, Ж. Неорган. Химии, VII (1962) 91-94

[14] Edwin S. Gould. Inorganic Reactions and Structure (1962) 295

[15] 申伴文等译, A. A. 格林贝克著, 络合物化学概要 113-119 页

[16] Mark M. Jones, Elementary Coordination chemistry (1964) pp. 128-133