



Dosage-isotopique de l'eau par mesure d'absorption dans l'infrarouge

J. Lecomte, Mathieu Ceccaldi, E. Roth

► To cite this version:

J. Lecomte, Mathieu Ceccaldi, E. Roth. Dosage-isotopique de l'eau par mesure d'absorption dans l'infrarouge. Journal de Physique et le Radium, 1954, 15 (6), pp.543-544. 10.1051/jphys-rad:01954001506054300 . jpa-00234991

HAL Id: jpa-00234991

<https://hal.science/jpa-00234991>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DOSAGE-ISOTOPIQUE DE L'EAU PAR MESURE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

Par J. LECOMTE,

Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne, Paris (France).

et M. CECCALDI et E. ROTH,

Commissariat à l'Énergie atomique,

Service de Chimie Physique, Paris (France).

Le dosage isotopique de l'eau est fait, le plus souvent, soit par mesure de densité, soit par spectrométrie de masse. Ces méthodes sont délicates et longues à mettre en œuvre. En outre, par spectrométrie de masse, il faut préparer l'hydrogène à partir de l'eau, sans introduire de modification de composition isotopique [1], [2].

Des travaux récents avaient montré la possibilité d'utiliser des mesures d'absorption dans l'infrarouge pour doser des mixtes $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, titrant moins de 5 pour 100 de D_2O [5]. La précision obtenue était de 0,03 pour 100. La bande utilisée se situe à $3,98 \mu$ [3].

Il a paru avantageux de chercher à doser les mixtes, en utilisant les bandes correspondant aux premières vibrations harmoniques ou aux premières vibrations de combinaison des molécules étudiées. En effet, celles-ci se situant entre 1 et 2μ , il est possible de simplifier l'appareillage (description *cf.* référence [5]) :

- en utilisant un prisme en flint ou en fluorure de lithium, des cuves en verre ou en quartz;
- en prenant une cellule au sulfure de plomb comme détecteur, ce qui simplifie l'amplificateur.

L'absorption, faible dans ces régions, conduit à employer des cuves d'une épaisseur de l'ordre du centimètre. La construction, le remplissage et le nettoyage de ces cuves sont faciles.

Description des bandes utilisées. — D'après les travaux antérieurs, nous avons cherché à utiliser la bande de H_2O à $1,47 \mu$. Nous pouvions rapidement constater qu'il était préférable de se placer à $1,66 \mu$. Cette bande, dont nous n'avions pas connaissance, est attribuable à HDO, en effet :

1° Pour les mixtes très riches en D_2O , la quasi totalité des atomes H doit appartenir à des molécules HDO comme l'indique l'équation d'équilibre :



dont la constante est de l'ordre de 4. C'est donc l'absorption correspondant à des vibrations de cette molécule qui doit prédominer.

2° Nous avons contrôlé ce fait en étudiant systématiquement des mixtes dont la teneur en H_2O variait de 0,3 à 100 pour 100. Par exemple, des mixtes titrant respectivement 99,2, environ 50 pour 100, et 0 pour 100 de D_2O , étudiés sous 1 mm, montrent que seul l'échantillon moyen présente une bande notable à $1,66 \mu$ (voir *fig. 1*).

3° Si l'on considère les fréquences de vibrations fondamentales de HDO à l'état liquide, il est raisonnable de considérer que la bande à $1,66 \mu$ pourrait

provenir de la combinaison $\nu_1 + \nu_3$. En effet, le nombre d'ondes, calculé avec les constantes $\nu_1 = 2\,620 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 3\,510 \text{ cm}^{-1}$, donne $6\,140 \text{ cm}^{-1}$, qui correspond assez bien au nombre d'ondes mesuré $6\,024 \text{ cm}^{-1}$, compte tenu de l'anharmonicité des vibrations.

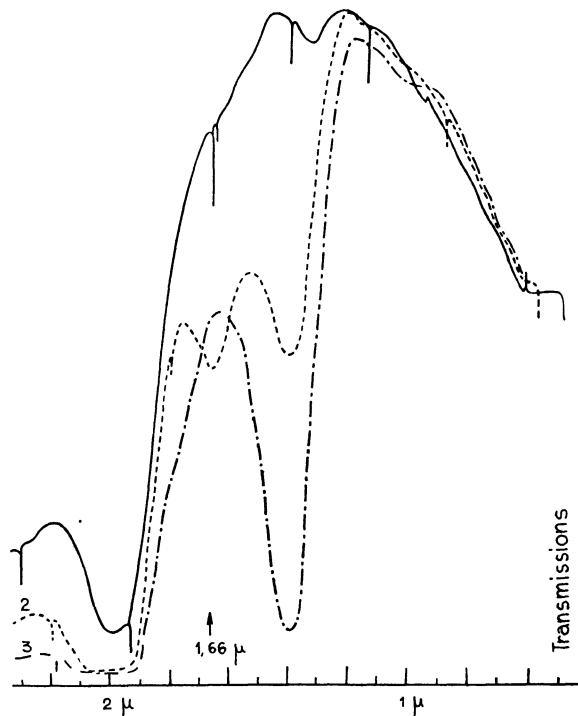


Fig. 1.

Résultats à $1,66 \mu$ pour les mixtes à forte teneur en D_2O . — En mesurant l'intensité de la source avec et sans interposition de la cuve contenant l'échantillon étudié, et en répétant les mesures sur des séries d'échantillons de composition connue, on obtient une courbe d'étalonnage qui donne la teneur en D_2O des échantillons en fonction du pourcentage d'absorption mesuré à $1,66 \mu$ (*fig. 2*). La pente de la courbe fait correspondre à environ 7 pour 100 de variation en absorption une variation de teneur en H_2O de 1 pour 100.

Il est indispensable de prendre de grandes précautions dans la construction de l'appareillage, dans la réalisation des cuves et leur remplissage, pour obtenir une bonne reproductibilité. En réétalonnant fréquemment l'appareil, la précision est de 0,05 pour 100.

Ce procédé, prévu initialement pour le dosage des eaux riches en D_2O , a été étendu au dosage des eaux de teneur moyenne. Lorsque la teneur en H_2O croît, il est nécessaire de réduire l'épaisseur des cuves pour maintenir une transparence suffisante. Cependant, pour les eaux très riches en H_2O , la mesure devient très imprécise, par suite de la proximité d'une bande de H_2O très forte à $1,93 \mu$.

La précision de 0,05 pour 100 est obtenue pour des mixtes titrant moins de 5 pour 100 de H_2O .

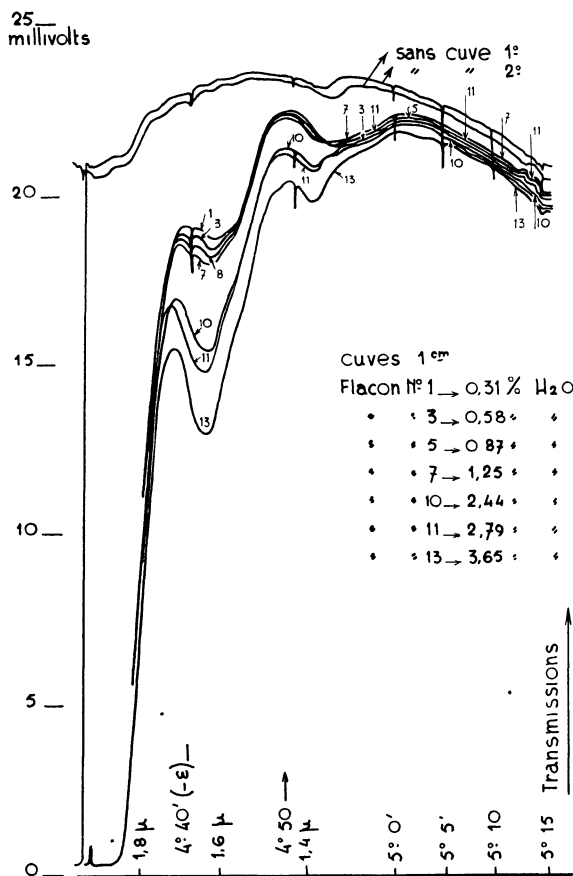


Fig. 2.

Entre cette valeur et 50 pour 100, la précision tombe progressivement à 5 pour 100. On arriverait sans doute à améliorer ce résultat en reprenant un arti-

fice opératoire du genre de celui signalé par Gaunt dans un travail ultérieur [7], à condition de limiter assez étroitement la bande explorée.

On peut encore effectuer des mesures sur des mixtes de concentration inférieure à 80 pour 100 en H_2O . Au delà, par suite du recouvrement par les bandes voisines, il s'agit plutôt d'un repérage que d'une mesure d'intensité de bande.

Si l'on veut augmenter la précision pour les mixtes riches en H_2O ou D_2O , il faut accroître notablement l'épaisseur, et l'on est limité par la sensibilité du récepteur, l'ouverture de fente étant obligatoirement restreinte dans cette région.

Nous avons donc été conduits à reprendre, dès juillet 1953, les essais entrepris par l'un de nous [4]. Gaunt [7] a également fait ce même travail qui consiste à se servir des bandes de vibrations fondamentales situées vers $3\,500\text{ cm}^{-1}$ pour OH et $2\,500\text{ cm}^{-1}$ pour OD pour les dosages en employant des cuves de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur.

Dans ces mesures, nous utilisons un spectromètre à double faisceau dont l'intensité du faisceau de référence se trouve affaiblie d'une manière adéquate au moyen d'un filtre : cet artifice a pour conséquence une augmentation de la précision de lecture, qui atteint 0,003 pour 100, et qui devient comparable à celle du titrage des eaux étalons.

Conclusion. — L'intérêt des procédés de dosage isotopique de l'eau décrit ci-dessus réside dans la facilité de mesure, faite directement sur la phase liquide. Il faut noter aussi que, grâce à la spécificité de l'absorption, certaines impuretés pouvant se trouver dans les échantillons, ne perturbent pas obligatoirement les dosages.

D'après les résultats récents, le dosage peut s'effectuer dans trois domaines :

— pour les très fortes teneurs en D_2O , où une grande précision dans la mesure de la teneur en H_2O est nécessaire, on travaille vers $3\,500\text{ cm}^{-1}$ sous une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre. La variation de transmission en fonction de la variation de la teneur en H_2O atteint 50 pour 100 pour 0,1 pour 100 avec une cuve de $5/10^6$ de millimètre (précision 0,003 pour 100);

— pour les teneurs moyennes, où l'on peut se contenter d'une précision plus faible, on opère à $1,66 \mu$ (précision 0,5 à 3 pour 100);

— pour les très faibles teneurs en D_2O , on choisit également une fréquence fondamentale vers $2\,500\text{ cm}^{-1}$, sous une épaisseur de $5/10^6$ (précision 0,02 pour 100).

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] KIRSHENBAUM. — Physical properties and analysis of heavy water, J. Wiley, New-York, 1952.
- [2] CHENOUEAU J., GUÉRON J. et ROTH E. — Rapport C. E. A., 1951, 87.
- [3] THORNTON V. et CONDON F. E. — *Anal. Chem. U. S. A.*, 1950, 22, 8990-8991.
- [4] LENORMANT H. et ROTH E. — Travail non publié.
- [5] LECOMTE J. — Travail non publié. Voir la description

- dans les *Diplômes d'Études Supérieures de Paris* : VINCENT-GEISSE M^{me}, 1943; LOUISFERT M^{me}, 1946.
- [6] LECOMTE J., CECCALDI M. et ROTH E. — Dosage isotopique de l'eau par mesure d'absorption dans l'infrarouge. *J. Chim. Physique*, 50, n° 3, 166-169.
- [7] GAUNT. — The isotopic determination of water by infrared spectrometry. *A. E. R. E.*, C. R. 1264, Harwell, 1953.