

УДК 53.044

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДЕЙТЕРИЯ В ВОДЕ****И.Л. Растунова, М.Б. Розенкевич, А.Ю. Чеботов, В.С. Мосеева***РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва  
rastunov@rctu.ru*

*В статье представлены методики определения содержания дейтерия в воде с использованием инфракрасных спектров поглощения. Представлена новая методика расчета концентрации дейтерия в воде в широком диапазоне концентраций с использованием волновых чисел деформационных колебаний молекул воды.*

*The methods for determining the deuterium content in water using infrared absorption spectra are presented in the article. A new technique for calculating the deuterium concentration in water in a wide range of concentrations using the wave numbers of the deformation vibrations of water molecules is presented.*

*Ключевые слова: дейтерий, вода, методики, ИК-спектроскопия.*

*Key words: deuterium, water, methods, IR-spectroscopy.*

Использование инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) для изотопного анализа основано на зависимости характеристических частот колебаний от массы молекул. Несмотря на то, что, в соответствии с теорией колебательной спектроскопии, в колебательном движении участвуют все атомы молекулы, тем не менее, некоторые колебания могут быть присущи только определенным атомам и не затрагивать остальную часть молекулы, что наблюдается в случае, когда частоты колебаний группы атомов и остальной части молекулы значительно различаются. Характеристическими называют частоты колебаний, присущие определенным группам атомов в молекулах и появляющиеся вместе с этими группами в различных молекулах. Частоты колебаний обладают высокой характеристичностью, если в такую группу входят атомы, существенно отличающиеся по массе или силовая постоянная, связи между ними значительно отличается от остальных [1, 2].

Для характеристической частоты группы X–A в приближении модели гармонического осциллятора волновое число (собственная частота колебаний) рассчитывается по следующей формуле [1–3]:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1)$$

где  $\tilde{\nu}$  – волновое число;  $\text{см}^{-1}$ ,  $c$  – скорость света в вакууме;  $k$  – силовая постоянная;  $\mu$  – приведенная масса группы X–A.

Для изотопозамещенной группы X–A\* с приведенной массой  $\mu^*$  будет справедливо аналогичное выражение, причем величина силовой постоянной останется той же. Тогда

$$\frac{\tilde{\nu}_i}{\tilde{\nu}_i^*} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}} \quad (2)$$

Для характеристической группы OH замена протия на дейтерий в пределе приведет к уменьшению частоты колебания примерно в  $\sqrt{2}$ . На практике величина изотопического смещения оказывается несколько меньше вследствие ангармоничности колебаний [1–3].

Наличие характеристической группы O–H в молекуле воды дает возможность использования колебательно-вращательной спектроскопии в абсорбционном варианте для определения концентрации дейтерия в ней. В таблице 1 представлены значения волновых чисел для основных полос поглощения изотопозамещенных молекул воды в инфракрасной области излучения.

Таблица 1  
Положение основных полос поглощения молекул жидкой воды в ИК-области [2–3]

Изотопная разновидность воды	Волновое число полосы поглощения		
	Симметричное валентное колебание, $\tilde{\nu}_1, \text{см}^{-1}$	Деформационное колебание, $\tilde{\nu}_2, \text{см}^{-1}$	Антисимметричное валентное колебание, $\tilde{\nu}_3, \text{см}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	3260	1645	3400
HDO	2500	1460	3400
D <sub>2</sub> O	2189	1220	2500

Выбор полосы поглощения для проведения анализа изотопного состава воды следует проводить с учетом равновесия, которое устанавливается в соответствии с реакцией гомомолекулярного обмена:



с константой равновесия

$$K = \frac{[HDO]^2}{[H_2O] \cdot [D_2O]}, \quad (4)$$

которая, например, при температуре 300 К составляет  $K=3,85$ .

На рисунке 1 представлена диаграмма содержания изотопных форм воды при равновероятностном распределении дейтерия между ними.

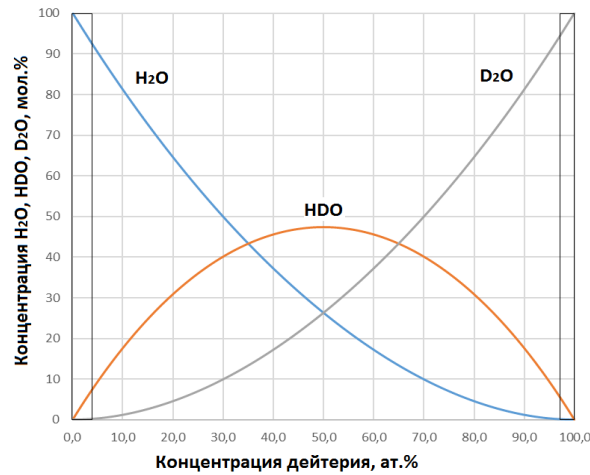


Рис. 1. Диаграмма содержания изотопных форм воды

Количественное определение концентрации дейтерия можно проводить с использованием уравнения Ламберта-Бугера-Бэра [1–3]:

$$A_{\lambda} = \lg \frac{I_{0,\lambda}}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c' \cdot l, \quad (5)$$

где  $A_{\lambda}$  – оптическая плотность пробы при данной длине волны;  $I_{0,\lambda}$  и  $I_{\lambda}$  – величины монохроматических световых потоков до исследуемого образца и после него соответственно;  $\varepsilon_{\lambda}$  – коэффициент экстинкции образца при данной длине волны;  $c'$  – концентрация поглощающего свет вещества;  $l$  – толщина поглощающего свет слоя образца.

Также в качестве характеристики светопоглощения может использоваться величина коэффициента пропускания ( $T$ ), однозначно связанная с оптической плотностью при данной длине волны:

$$T = \frac{I_{\lambda}}{I_{0,\lambda}} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Из уравнения (5) следует, что линейная связь между  $A_{\lambda}$  и концентрацией дейтерия будет наблюдаться в случае, если в растворе присутствует только одна изотопная разновидность воды, поглощающая свет с данной длиной волны. Поэтому, с учетом равновесия (2) и характера спектров различных изотопозамещенных форм воды (табл. 1 и рис. 1), проведение изотопного

*Альманах современной метрологии, 2018, № 14*

анализа этим методом значительно упрощается в случае очень высокой, либо очень низкой концентрации дейтерия, т.е. когда можно считать пробу бимолекулярной смесью [2–3].

В области высокой концентрации дейтерия (99,0 – 99,9 мол. %) принимают, что тяжелая вода состоит только из молекул HDO и D<sub>2</sub>O, и для анализа используют полосу поглощения, соответствующую симметричному валентному колебанию с волновым числом  $\tilde{\nu}_1=2500\text{ см}^{-1}$  [3–4]. В области малых концентраций дейтерия (0,1 – 3,0 мол. %) учитывается содержание в смеси только молекул HDO и H<sub>2</sub>O, и анализ проводится по полосе поглощения с  $\tilde{\nu}_3=3400\text{ см}^{-1}$ , соответствующей антисимметричному валентному колебанию. При этом в последнем случае наиболее точные результаты анализа достигаются с помощью двухлучевого компенсационного метода, при котором в канал сравнения помещается «стандартный» образец (вода природного изотопного состава), имеющий ту же толщину поглощающего слоя, что и проба [2–3]. В частности, двухлучевой компенсационный метод в течение многих лет применяется в РХТУ им. Д.И. Менделеева на приборе ИКС-14 [3].

Наибольшие затруднения вызывает анализ в промежуточной области концентраций дейтерия, так как в этом случае требуется учитывать вклад каждой из трех изотопных форм воды.

В работе использовались 40 градуировочных растворов тяжелой воды с концентрациями дейтерия от 0,485 до 99,85 ат. %, приготовленных весовым методом [5] из эталонной воды с [D] = 99,85 ат. %. Анализ проводился на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 с использованием неразборных кювет с толщиной поглощающего слоя 0,006 и 0,025 мм без термостатирования кювет. Анализ проводился путем обработки индивидуальных спектров без использования образца сравнения.

Для области малых концентраций дейтерия были получены градуировочные зависимости оптической плотности, полученные при значении волнового числа  $\tilde{\nu}_1=2500\text{ см}^{-1}$  и различной толщине поглощающего слоя, представленные на рисунке 2.

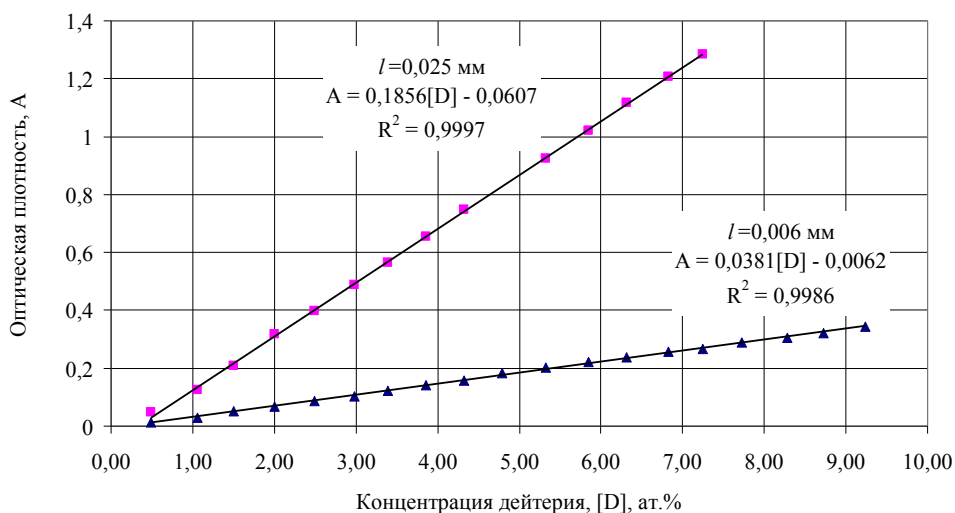


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации дейтерия при  $\tilde{\nu}_1=2500 \text{ см}^{-1}$

Из представленных данных видно, что линейный вид зависимости сохраняется до 10 ат. % содержания дейтерия в смеси. При этом относительная ошибка определения концентрации не превышала 3 %.

Для анализа в области средних концентраций дейтерия в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова была предложена методика, основанная на предположении о существовании в ИК-спектре тяжелой воды «особых точек» (значений волнового числа), в которых зависимость логарифма коэффициента пропускания от атомной доли дейтерия будет линейной во всем диапазоне концентраций [6]. В данной работе было предложено использовать в качестве такой «особой точки» значение  $\tilde{\nu}=2988,8 \text{ см}^{-1}$ , и по опубликованным данным, на приборе Specord M80 была достигнута точность определения содержания дейтерия в воде  $\pm 0,4 \text{ ат. \%}$  в диапазоне от 30 до 99 ат. %. Апробация методики в РХТУ им. Д.И. Менделеева на приборе ИКС-14 при использовании кюветы толщиной 0,015 мм показала возможность получения линейной зависимости оптической плотности от концентрации дейтерия в диапазоне от 20 до 90 ат. % с относительной погрешностью не более 10 % [6].

В настоящей работе по анализу характера спектров поглощения воды в широком диапазоне концентраций дейтерия (рис. 3) в качестве «особой точки» было выбрано значение волнового числа  $\tilde{\nu}=2045 \text{ см}^{-1}$ .

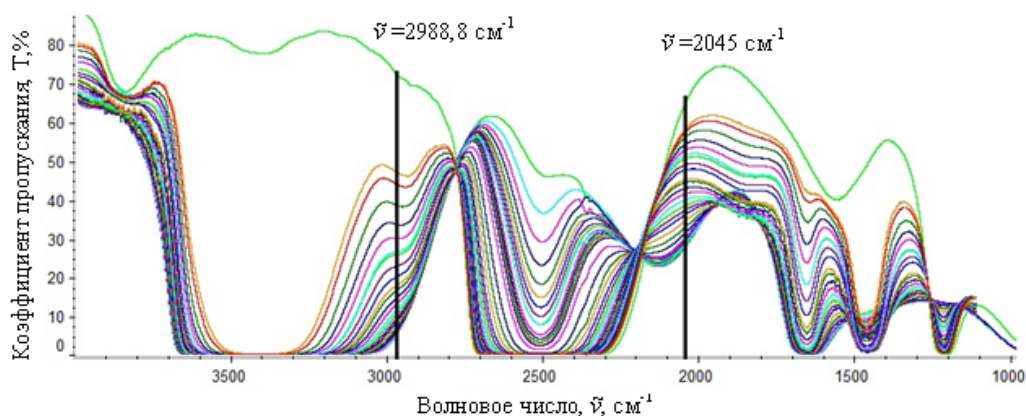


Рис. 3. Спектры пропускания воды с концентрацией дейтерия от 0,485 до 99,85 ат. %

Из рисунка видно, что для обоих значений волнового числа наблюдается хорошее дистанцирование спектральных линий для воды с различной концентрацией дейтерия, причем в случае  $\tilde{\nu}=2045 \text{ см}^{-1}$  значения коэффициентов пропускания лежат в средней области, что облегчает проведение анализа.

На рисунках 4–5 представлены графики зависимости коэффициента пропускания от концентрации дейтерия, полученные при толщине поглощающего слоя  $l=0,006 \text{ мм}$  и  $l=0,025 \text{ мм}$ . Из представленных данных видно, что при  $\tilde{\nu}=2045 \text{ см}^{-1}$  данная зависимость хорошо описывается линейным уравнением во всей области концентраций. При этом относительная погрешность определения концентрации дейтерия вне зависимости от толщины поглощающего слоя не превышала 2,5 %.

На этих же рисунках представлены аналогичные зависимости, полученные при  $\tilde{\nu}=2988,8 \text{ см}^{-1}$ , имеющие экспоненциальную зависимость. Обработка экспериментальных данных в полулогарифмических координатах дала линейные градуировочные уравнения следующего вида:  $\ln(T) = 0,0323 \cdot [D] + 0,9666$  для  $l = 0,025 \text{ мм}$  и  $\ln(T) = 0,0065 \cdot [D] + 3,786$  для  $l = 0,025 \text{ мм}$  с относительной ошибкой не более 3 % в диапазоне концентраций дейтерия от 15 до 99,85 ат. %.

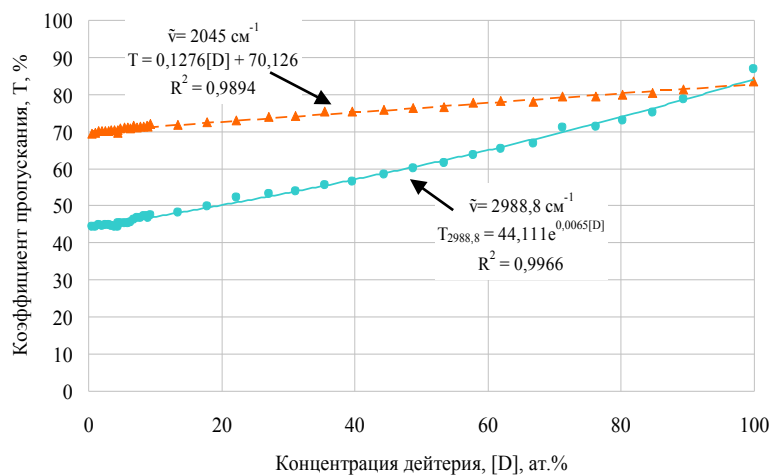


Рис. 4. Зависимость коэффициента пропускания от концентрации дейтерия для кюветы  $l = 0,006$  мм

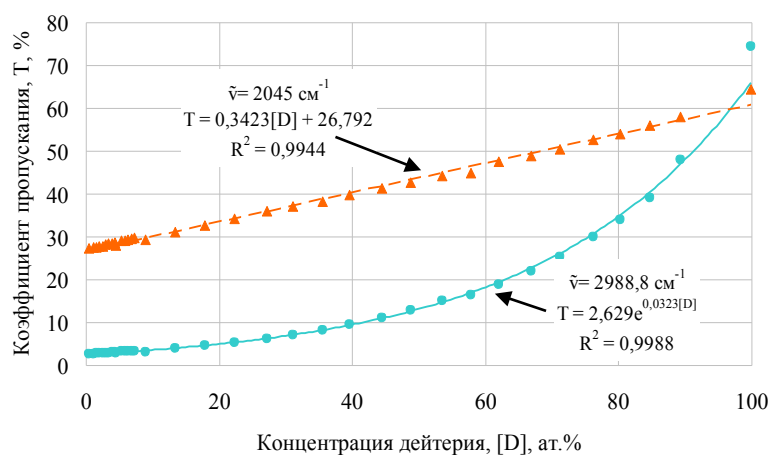


Рис. 5. Зависимость коэффициента пропускания от концентрации дейтерия для кюветы с  $l = 0,025$  мм

Наиболее привлекательными для изотопного анализа воды в области средних концентраций являются деформационные колебания, полосы поглощения которых для различных изотопных форм отличаются (см. табл. 1).

Однако упоминание о попытке использования данного метода встречается только у одного автора [7]. Вид спектра поглощения воды, полученный в настоящей работе для проб с содержанием дейтерия от 0,45 ат. % до 99,85 ат. % (рис. 6), показал, что линии деформационных колебаний изотопных форм  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  при волновых числах  $\tilde{\nu}=1645\text{ см}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}=1460\text{ см}^{-1}$  и  $\tilde{\nu}=1220\text{ см}^{-1}$  являются разрешенными и могут быть использованы для анализа.

На основании полученных спектров были построены графические зависимости оптической плотности от содержания дейтерия для всего диапазона концентраций, представленные на рисунках 7–8.

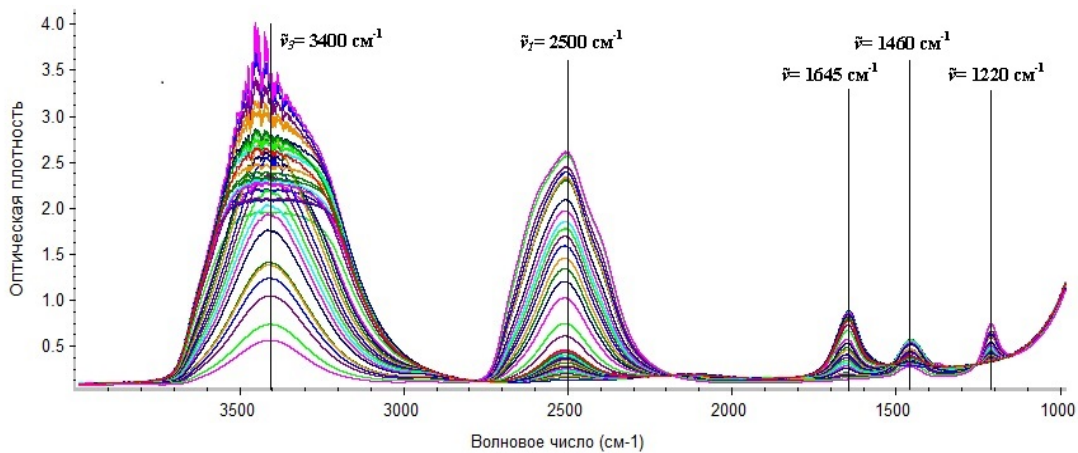


Рис. 6. Вид спектра воды с концентрацией дейтерия от 0,485 до 99,85 ат. %

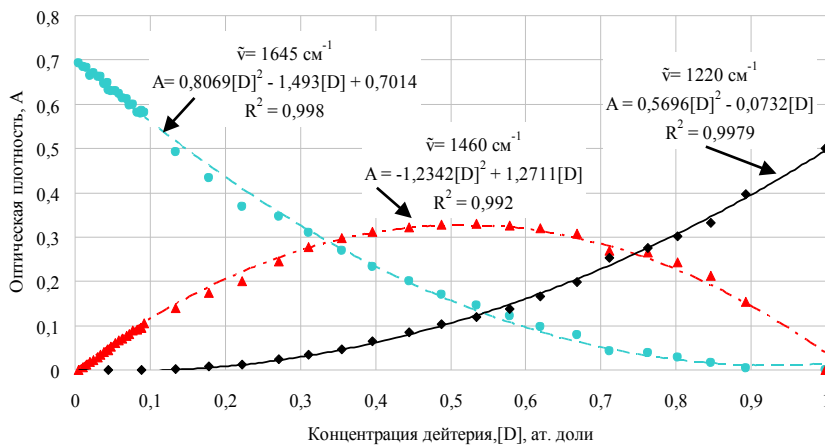


Рис. 7. Зависимость оптической плотности от концентрации дейтерия для деформационных колебаний воды при  $l=0,006\text{ мм}$



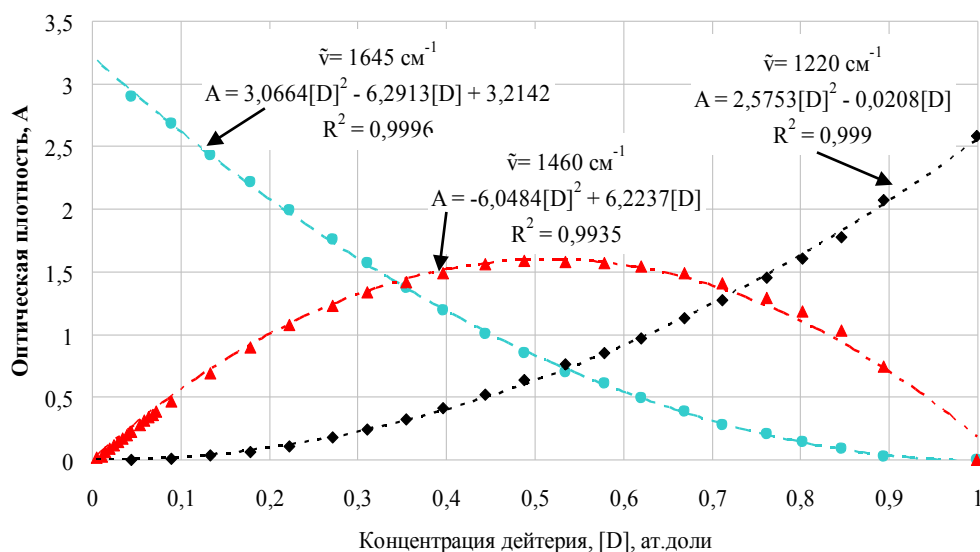


Рис. 8. Зависимость оптической плотности от концентрации дейтерия для деформационных колебаний воды при  $l=0,025$  мм

Анализ графиков показал, что зависимость оптической плотности для деформационных колебаний различных изотопных форм воды во всем исследованном диапазоне концентраций дейтерия хорошо описываются полиномом второй степени. При этом наименьшая относительная ошибка определения концентрации дейтерия в широкой области, не превышающая 3,5 %, была достигнута в случаях использования кюветы толщиной 0,006 мм и полосы поглощения молекул  $D_2O$  ( $\tilde{\nu}=1220$   $cm^{-1}$ ) или кюветы толщиной 0,025 мм и полосы поглощения молекул  $H_2O$  ( $\tilde{\nu}=1645$   $cm^{-1}$ ).

Путем обработки всего массива данных рис. 7 и 8 с учетом равновероятностного распределения изотопных форм воды (рис. 1) из уравнения Ламберта-Бугера-Бэра (5) были определены значения коэффициентов экстинкции  $\epsilon[H_2O]=117,5$   $mm^{-1}$ ,  $\epsilon[HDO]=124,6$   $mm^{-1}$ ,  $\epsilon[D_2O]=89,6$   $mm^{-1}$  при значениях  $\tilde{\nu}=1645$   $cm^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}=1460$   $cm^{-1}$  и  $\tilde{\nu}=1220$   $cm^{-1}$  соответственно.

С использованием полученных зависимостей была разработана методика определения концентрации дейтерия с использованием полос поглощения деформационных колебаний молекул воды. Блок-схема алгоритма расчета представлена на рисунке 9.

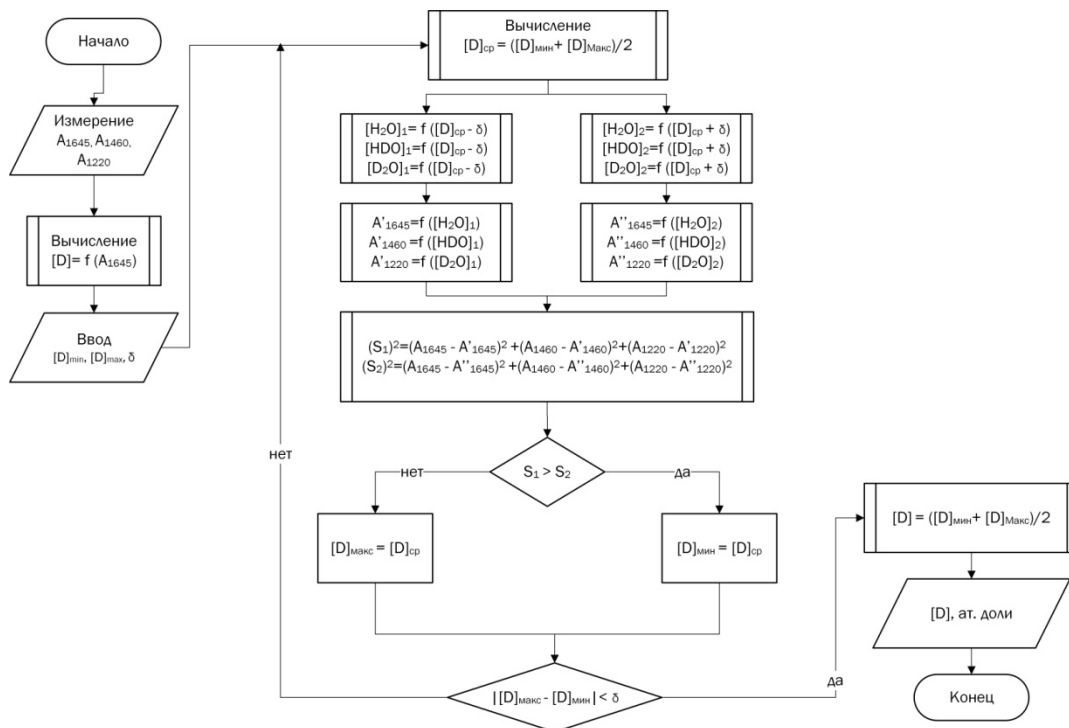


Рис. 9. Блок-схема алгоритма расчета концентрации дейтерия с использованием деформационных колебаний воды

На первом этапе для исследуемой пробы производится измерение значений оптической плотности  $A_{1645}$ ,  $A_{1460}$  и  $A_{1220}$  при  $\tilde{\nu}=1645 \text{ см}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}=1460 \text{ см}^{-1}$  и  $\tilde{\nu}=1220 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Исходя из полученной ранее калибровочной зависимости оптической плотности при  $\tilde{\nu}=1645 \text{ см}^{-1}$ , определяется предполагаемая концентрация дейтерия. Исходя из предположения, что погрешность определения измеренной концентрации составляет  $\pm 5$  ат. %, задавался диапазон концентраций от  $[D]_{\text{мин}}$  до  $[D]_{\text{макс}}$ , для которого проводится уточняющий поиск, а также необходимую точность ( $\delta$ ) определения конечного значения  $[D]$ . Далее рассчитывается значение концентрации дейтерия  $[D]_{\text{cp}}$  как среднее для предполагаемого диапазона, в результате чего получают два новых диапазона концентрации, от  $[D]_{\text{мин}}$  до  $[D]_{\text{cp}}$  и от  $[D]_{\text{cp}}$  до  $[D]_{\text{макс}}$ . На следующем шаге определяется, какому из этих участков соответствует истинное значение концентрации. Для этого вычисляются концентрации молекулярных форм воды  $[H_2O]_1$ ,  $[HDO]_1$  и  $[D_2O]_1$  для концентрации дейтерия  $([D]_{\text{cp}} - \delta)$ , и  $[H_2O]_2$ ,  $[HDO]_2$  и  $[D_2O]_2$  для  $([D]_{\text{cp}} + \delta)$  по следующим уравнениям [5]:

$$[H_2O] = 1 - [D] - 0,5[HDO], \quad (7)$$

$$[HDO] = \frac{\sqrt{1 + 4B \cdot [D] \cdot (1 - [D])} - 1}{B}, \quad (8)$$

$$[D_2O] = [D] - 0,5[HDO], \quad (9)$$

где  $[H_2O]$ ,  $[HDO]$ ,  $[D_2O]$  – мольная доля соответствующей изотопной формы молекул воды;  $B = \frac{4 - K}{K}$ . При температуре 25 °C принимали  $K=3,26$  [5].

Исходя из данных концентраций молекулярных форм воды и рассчитанных значений коэффициентов экстинкции определяют значения оптических плотностей для соответствующих волновых числах. При этом вводятся следующие обозначения:  $A'$  – оптическая плотность, рассчитанная для концентрации  $([D]_{\text{ср}} - \delta)$  и  $A''$  – для концентрации  $([D]_{\text{ср}} + \delta)$ . Для расчета используют закон Ламберта-Бугера-Бэра:

$$A_{1645} = \varepsilon_{[H_2O]} \cdot [H_2O] \cdot l, \quad (10)$$

$$A_{1460} = \varepsilon_{[HDO]} \cdot [HDO] \cdot l, \quad (11)$$

$$A_{1220} = \varepsilon_{[D_2O]} \cdot [D_2O] \cdot l. \quad (12)$$

Далее проводится сравнение средних квадратичных отклонений расчетных значений оптических плотностей от измеренных –  $S_1$  для концентрации  $([D]_{\text{ср}} - \delta)$  и  $S_2$  для концентрации  $([D]_{\text{ср}} + \delta)$ :

$$(S_1)^2 = (A_{1645} - A'_{1645})^2 + (A_{1460} - A'_{1460})^2 + (A_{1220} - A'_{1220})^2, \quad (13)$$

$$(S_2)^2 = (A_{1645} - A''_{1645})^2 + (A_{1460} - A''_{1460})^2 + (A_{1220} - A''_{1220})^2, \quad (14)$$

где  $A$  – измеренное значение оптической плотности;  $A'$ ,  $A''$  – значения оптической плотности, рассчитанные по уравнениям (10) – (12).

В случае, если  $S_1$  оказывается больше, чем  $S_2$ , то значение  $[D]_{\text{ср}}$  присваивают переменной  $[D]_{\text{мин}}$ , в противном случае значение  $[D]_{\text{ср}}$  присваивают переменной  $[D]_{\text{макс}}$ . Далее проводится проверка выхода из цикла. При выполнении условия  $|[D]_{\text{макс}} - [D]_{\text{мин}}| < \delta$  в качестве окончательного принимается значение концентрации дейтерия  $[D] = 0,5([D]_{\text{макс}} - [D]_{\text{мин}})$ .

Верификация разработанной методики проводилась в широком диапазоне концентраций с использованием специально приготовленных проб по методике, аналогичной использовавшейся для получения градуировочных растворов. Было показано, что относительная ошибка определения содержания дейтерия не превышает 3 % в диапазоне от 0,5 до 99 ат. %.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что предложенные в работе методики определения содержания дейтерия на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 как с использованием «особой точки» при  $\tilde{\nu}=2045 \text{ см}^{-1}$ , так и путем обработки полос поглощения деформационных колебаний молекул воды могут быть использованы для изотопного анализа в широком диапазоне концентраций с относительной ошибкой не более 3 %.

#### Литература

1. Отто М. Современные методы аналитической химии. 2-е изд. М.: Техносфера, 2006. 416 с.
2. Мюллер Г., Майерсбергер К., Шпринц Х. Специальные методы анализа стабильных изотопов. М.: Атомиздат, 1974. 416 с.
3. Жаворонкова К.Н., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Чередниченко С.А. Физико-химические методы анализа изотопов и особо чистых веществ: Лабораторный практикум: учеб. пособие. М.: Изд-во РХТУ. 2015. 198 с.
4. Воронина Т.В., Федорченко О.А. Измерение содержания протия в высококонцентрированной тяжелой воде методом ИК-спектрофотометрии // Оптический журнал. 2003. Т. 50. № 2. С. 18–22.
5. Шатенштейн А.И., Варшавский Я.М., Дыхно Н.М. и др. Изотопный анализ воды. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 236 с.
6. Глазунова В.С., Мосеев П.С., Чеботов А.Ю., Розенкевич М.Б. Определение содержания дейтерия в воде методом инфракрасной спектроскопии в широком диапазоне концентраций // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2015, т. 29, вып. 6 (165), с. 48–49.
7. Демиденкова И.В. Быстрый изотопный анализ воды по ИК спектрам поглощения в диапазоне концентраций 1–99 % дейтерия // Журнал прикладной спектроскопии, 1969, т. 11, № 5, с. 824–827.