

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

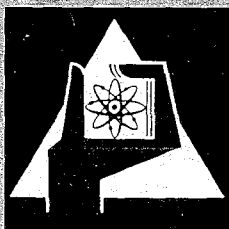
Mai 1967

KFK 570

Abteilung Reaktorbetrieb

Photometrische Bestimmung des Isotopengehaltes  
von schwerem Wasser

H. Feuerstein



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Mai 1967

KFK 570

Abteilung Reaktorbetrieb

Photometrische Bestimmung des Isotopengehaltes  
von schwerem Wasser

Horst Feuerstein

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Inhaltsverzeichnis

=====

1. Einleitung
2. Verfahren zur Bestimmung des Isotopengehaltes von Wasserproben
  - 2.1 Infrarotspektroskopische Bestimmung des Isotopengehaltes von Wasserproben
3. Ergebnisse mit dem PMQ II -Photometer
  - 3.1 Proben mit einem D<sub>2</sub>O -Gehalt von mehr als 95 Mol%
  - 3.2 Proben mit einem D<sub>2</sub>O -Gehalt von 0 - 100 Mol%
  - 3.3 Proben mit einem D<sub>2</sub>O -Gehalt von weniger als 10 Mol%
  - 3.4 Einfluß der Temperatur auf die Messung der D<sub>2</sub>O-Konzentrationen
4. Verwendete Küvetten und Standardwasser
5. Zusammenfassung

### Anhang

Literaturverzeichnis

Tabellen

Abbildungen

## 1. Einleitung

Die Bestimmung des Isotopengehaltes<sup>+</sup> von schwerem Wasser ist für den Betrieb eines Schwerwasserreaktors von großer Wichtigkeit. Einerseits bedingen geringe Veränderungen im H<sub>2</sub>O-Gehalt erhebliche Veränderungen in der Neutronenbilanz des Reaktors, andererseits sollten Stellen, an denen H<sub>2</sub>O in das Schwerwasser gelangen kann, rechtzeitig erkannt werden, weil die Wiederaufkonzentrierung von schwerem Wasser sehr teuer ist. Besonders der letzte Punkt erfordert eine sehr empfindliche Methode zur Messung des Isotopengehaltes von Wasserproben.

Der Reaktor FR2 in Karlsruhe ist ein mit D<sub>2</sub>O moderierter und gekühlter Forschungsreaktor. Das D<sub>2</sub>O des primären Kühlkreislaufes gibt seine Wärme in Edelstahlwärmeaustauschern an einen mit H<sub>2</sub>O betriebenen sekundären Kreislauf ab. Daraus ergibt sich als Aufgabenstellung die Messung kleinster Abreicherungen im schweren Wasser und die Messung geringer Mengen von schwerem Wasser im Leichtwasserkreislauf. Weiterhin sollte eine einfache Möglichkeit (bei geringer geforderter Genauigkeit) für die Messung des D<sub>2</sub>O-Gehaltes im ganzen Bereich zwischen 0 und 100 % vorhanden sein, um alle im Reaktorbereich anfallenden Leck- und Sammelwässer untersuchen zu können.

Im Chemielabor des Reaktors FR2 im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurde bisher für genaue Messungen ( $\pm 0,003$  Mol% H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O<sup>++</sup>) die Dichte nach der Schwimmermethode ermittelt, während für grobe Übersichtsmessungen der Brechungsindex refraktometrisch ermittelt wurde. Wegen der im Abschnitt 2 beschriebenen Nachteile der Dichtemessung für die Bestimmung des Isotopengehaltes von Wasserproben und des relativ großen Zeitbedarfs für eine Analyse wurde nach einem anderen Verfahren gesucht. Das Verfahren sollte bei wenigstens der gleichen Genauigkeit wie die Schwimmermethode weniger störanfällig als diese sein, die Analysendauer sollte kürzer und die Messung mit den im Labor vorhandenen Mitteln durchführbar sein.

---

+ Mit Isotopengehalt soll immer der Anteil an leichtem und schwerem Wasserstoff in der Probe bezeichnet werden. Auf die ebenfalls möglichen Unterschiede in den Anteilen der verschiedenen Sauerstoffisotope wird gesondert hingewiesen.

++ Angegebene Konzentrationen bezeichnen immer, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, nominale Konzentrationen im Sinne von Abschnitt 2.1

## 2. Verfahren zur Bestimmung des Isotopengehaltes von Wasserproben

In der Literatur werden zahlreiche Verfahren zur Bestimmung des Isotopengehaltes von Wasser beschrieben. Einige dieser Verfahren, wie z.B. die Massenspektroskopie (1 bis 5), die Kernresonanzspektroskopie (6, 7) und die Emissionsspektralanalyse (8) liefern zwar genaue Resultate, können aber nur mit großem apparativem Aufwand und teuren Geräten durchgeführt werden. Andere Verfahren, wie z.B. die Dampfdruckmessung (9, 10), die Gefrierpunktmessung (11), die Messung der Absorption von gesättigten Lösungen (z.B. von  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen (12)) oder die gaschromatographische Analyse der nach der Zersetzung des Wasser erhaltenen  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Mischungen (13 - 18) sind zwar mit einfachen Mitteln durchzuführen, jedoch wird günstigstenfalls eine Genauigkeit von  $\pm 0,02$  %  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  erzielt. Auch die mehrfach vorgeschlagenen kernphysikalischen Methoden, die Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen (19) (hier werden durch Streuung von schnellen Neutronen an Deuteriumkernen Deuteronen erzeugt, die nach  $0^{16}(\text{d},\text{n})\text{F}^{17}$  das zu messende Fluor-17 Isotop bilden), oder die Photodissoziation des Deuteriumkernes (20,21) sind zu aufwendig und die Ergebnisse sind nicht genauer als die mit den anderen zitierten Verfahren erzielten.

Die gegenwärtig am häufigsten angewandten Verfahren sind Dichtemessungen (1,2,22 bis 35), Messungen des Brechungsindex (1,2,36) und die Infrarotspektroskopie (37 bis 63). Die erzielbare Genauigkeit beträgt in günstigen Fällen bei der Dichtemessung und der Infrarotspektroskopie etwa  $\pm 0,001$  %  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$ , bei der interferometrischen Messung des Brechungsindex etwa  $\pm 0,01$  und bei der refraktometrischen Messung des Brechungsindex etwa  $\pm 0,1$  %  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$ .

Die Dichtemessungen und die Messung des Brechungsindex haben als gemeinsamen Nachteil, daß die zu analysierende Probe sehr sauber sein muß. Bei den oft notwendigen langwierigen Reinigungsverfahren besteht aber die Gefahr, geringe Mengen an Leichtwasser (z.B. in Form von Luftfeuchtigkeit) einzuschleppen und dadurch das Ergebnis zu verfälschen. Bei der Dichtemessung muß

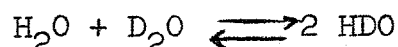
außerdem noch das Verhältnis der Sauerstoffisotope  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  bekannt sein, da es die Dichte stark beeinflusst (28). Dieses Verhältnis kann sich aber bei Reinigungsverfahren wie z.B. der Destillation über  $\text{KMnO}_4$  oder  $\text{CuO}$  durch Isotopieeffekte verändern, (2); das Ergebnis würde dadurch wiederum verfälscht.

Die Infrarotspektroskopie zeigt diese Nachteile nicht. Es wird keine sehr große Reinheit der Proben gefordert (vergl. 3.1) und das Verhältnis der Sauerstoffisotope geht nicht mit in die Messung ein. Außerdem benötigt man für eine infrarotspektroskopische Analyse wenig Zeit. Wegen der vielen Vorteile dieses Verfahrens wurde es als die in der Einleitung geforderte neue Methode ausgewählt. Zur Verfügung steht das PMQ II Photometer der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, mit einem Photowiderstand als Detektor. Der Meßbereich dieses Gerätes reicht im nahen Infrarotgebiet bis  $2,5 \mu$  Wellenlänge. Im Eidgenössigen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen/Schweiz (56) werden mit diesem Gerät Isotopengehalte von Wasserproben ermittelt.

Im nächsten Abschnitt werden Literatur und Grundlagen der infrarotspektroskopischen Bestimmung des Isotopengehaltes von Wasserproben kurz beschrieben.

## 2.1 Infrarotspektroskopische Bestimmung des Isotopengehaltes von Wasserproben

In einer Mischung von leichtem und schwerem Wasser liegen drei Molekelarten im thermischen Gleichgewicht nebeneinander vor:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion beträgt bei  $20^\circ\text{C}$

$$\frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{D}_2\text{O}]} = K = 3,8. \quad (1,41)$$

Abb.1 ist eine Darstellung dieser Funktion. Bei kleinen nominalen Konzentrationen an  $\text{D}_2\text{O}$  liegt in Wirklichkeit praktisch nur HDO, jedoch kein  $\text{D}_2\text{O}$  vor<sup>+</sup> und die HDO-Konzentration ist der nominalen Konzentration an  $\text{D}_2\text{O}$  direkt proportional.

---

+ Wie man aus der Gleichgewichtskonstante errechnen kann, sind z.B. im Gleichgewicht bei  $20^\circ\text{C}$  98 %  $\text{H}_2\text{O}$  + 1,99 % HDO + 0,01 %  $\text{D}_2\text{O}$  vorhanden.



Da die Kurve für HDO symmetrisch verläuft, hat man die gleichen Verhältnisse bei geringen nominalen Konzentrationen an  $H_2O$ ; auch hier ist nur HDO und kein  $H_2O$  vorhanden und die Konzentration an HDO ist der nominalen  $H_2O$ -Konzentration direkt proportional.

Bei der Auswahl einer infrarotspektroskopischen Methode muß auf das gleichzeitige Vorhandensein dieser drei Molekelarten geachtet werden. Auf Grund der großen relativen Massenunterschiede in den drei Molekeln haben sie energetisch verschiedene Schwingungszustände, was sich in unterschiedlichen Wellenlängen der Maxima der Absorptionsbanden zeigt. Tabelle 1 enthält für die 3 Molekelarten die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen Grund- und Kombinationsschwingungen. Nicht alle dieser Wellenlängen lassen sich für die Messung benutzen, da sich die Banden verschiedener Molekelarten häufig überlappen. Es ist daher auch nicht zu erwarten, daß das Lambert-Beer'sche Gesetz, die Linearität der Extinktion mit der Konzentration einer Molekelart, über größere Konzentrationsbereiche erfüllt ist.

Die von den einzelnen Autoren angegebenen Wellenlängen, Meßbereiche und Genauigkeit sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die meisten Autoren verwenden für genaue Messungen Wellenlängen oberhalb von  $2,5 \mu$ . Nur Silbermann (43) benutzt eine Wellenlänge von  $1,47 \mu$  (s.Tab.1 :  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$ ,  $(\nu_1+\nu_3)$   $H_2O$  und  $2\nu_3$  HDO) für genaue Messungen von Proben mit über 99 %  $D_2O$  und Baertschi (56) eine solche von  $2,48 \mu$  (s.Tab.1 : etwa  $(\nu_1+\nu_2)$  HDO) für genaue Messungen von Proben mit über 99,2 Mol%  $D_2O$ . Betrachtet man die Absorptionsbanden, wie sie z.B. bei Gläser (54) oder in Abb. 2 und 3 der vorliegenden Arbeit (3. unten) dargestellt sind, so sieht man, daß bei  $2,48 \mu$  eine viel größere Empfindlichkeit für kleine Mengen  $H_2O$  im  $D_2O$  vorhanden ist als bei  $1,47 \mu$ . Für Übersichtsmessungen mit geringerer Genauigkeit wird die Wellenlänge bei  $1,47 \mu$  (von einigen Autoren auch  $1,45 \mu$ ) häufiger benutzt, es muß jedoch dabei wegen des großen molaren Extinktionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge mit sehr kleinen Schicht-

dicken der Küvetten (kleiner als 1 mm) gearbeitet werden. Eine weitere von einigen Autoren verwendete Wellenlänge unter  $2,5 \mu$  ist  $1,67 \mu$ , das Maximum der Kombinationsschwingungsbande ( $\nu_1 + \nu_3$ ) HDO; die erzielte Genauigkeit beträgt jedoch bestenfalls  $\pm 0,02 \%$   $H_2O$  bzw.  $D_2O$  (53, 57, 58). Baertschi (56) verwendet noch für Überschlagsmessungen die Wellenlänge von  $1,36 \mu$  und Hoffmann (42) mißt dünne Wasserschichten auf Probekörpern bei  $1,96 \mu$ . Letztere Wellenlänge läßt sich jedoch nur bei dünnsten Schichten von einigen  $\mu$  Dicke, wie sie adsorbiert auf Oberflächen vorliegen, verwenden.

### 3. Ergebnisse der Untersuchungen mit dem PMQ II-Photometer

Abb. 2 zeigt die gegen eine leere Küvette der gleichen Art aufgenommenen Absorptionskurven verschieden konzentrierter Wasserproben. Die Kurven sind wegen der starken Überlagerung der einzelnen Banden wenig strukturiert, die Extinktionswerte fast überall sehr groß (geringe Durchlässigkeit) und die Auswahl einer für die Messung geeigneten Wellenlänge nicht möglich. Füllt man hingegen die Vergleichsküvette mit einem hochkonzentrierte Standardwasser (in unserem Falle enthält das Standardwasser  $99,751 \text{ Mol } \% D_2O$ ), so erhält man als Differenzspektren Abb. 3. Ein  $98,5 \text{ Mol } \% D_2O$ , das also nur  $1,2 \text{ Mol } \% H_2O$  mehr enthält als das Standardwasser, absorbiert danach besonders bei  $1,67$ ,  $2,05$  und  $2,50 \mu$ , während bei  $1,2 \mu$  eine Messung im ganzen Konzentrationsbereich von  $0-100 \text{ Mol } \% D_2O$  mit geringerer Empfindlichkeit möglich ist.

Im Bereich niedriger  $D_2O$ -Konzentrationen ist es besser, statt des obigen Standardwassers Leichtwasser natürlicher Isotopenzusammensetzung als Vergleichsprobe zu verwenden. Abb. 4 zeigt das gegen dieses Wasser aufgenommene Differenzspektrum einer Probe mit  $2,8 \text{ Mol } \% D_2O$ . Die positiven und negativen Extremwerte der Extinktion entstehen durch die Überlagerung der  $H_2O$ - und HDO-Banden, bei negativen Extinktionswerten absorbiert die Vergleichsprobe stärker als die nur  $97,2 \text{ Mol } \% H_2O$  enthaltende

Analysenprobe. Das Absorptionsmaximum bei  $1,67 \mu$  entspricht wieder der  $(\nu_1 + \nu_3)$  HDO-Bande.

Unter anderen Aufnahmebedingungen als bei Abb. 2 bis 4 wird eine etwas andere Kurvenform erhalten. Ändert man die Breite des Eintrittsspalt am Photometer, so verändert man damit auch die Bandbreite des verwendeten Lichtes, was sich auf die Kurvenform auswirkt. Je kleiner die Breite des Eintrittsspalt ist, desto kleiner ist auch die Bandbreite des verwendeten Lichtes, desto mehr nähert man sich also dem angestrebten Idealmonochromatischen Licht. Man kann jedoch die Spaltbreite nicht beliebig klein machen, da wegen der sonst notwendigen hohen Verstärkung am Detektor das Rauschen des Photowiderstandes die Messung erschweren und das Ergebnis verfälschen kann.

Bei gleicher Spaltbreite, aber anderer als in Abb. 2 bis 4 verwendeter Schichtdicke erhält man ebenfalls eine andere Kurvenform, weil z.B. der Extinktionskoeffizient im Wellenlängenbereich der Bandbreite des verwendeten Lichtes nicht überall gleich groß ist.

Alle der in 3.1 bis 3.4 beschriebenen Messungen wurden bei Verwendung einer 1 cm Küvette (wegen der größeren Empfindlichkeit) nach dem oben angegebenen Vergleichsverfahren durchgeführt: Die Analysenprobe wird in die Küvette eingefüllt und gegen eine analoge Küvette, die mit einem geeigneten Vergleichswasser (möglichst ähnlicher Konzentration wie das Analysenwasser) gefüllt ist, gemessen. Dadurch können kleine Extinktionsunterschiede im empfindlichsten Teil der Photometerskala abgelesen werden; außerdem kompensieren sich Temperatureffekte weitgehendst(s. unter 3.4).

### 3.1 Proben mit einem $D_2O$ -Gehalt von mehr als 95 Mol %

Wie schon oben beschrieben, zeigt hochkonzentriertes Schwerwasser, gemessen gegen Standardwasser mit 99,751 Mol %  $D_2O$ , bei  $1,67$ ,  $2,05$  und  $2,5 \mu$  verstärkte Absorption. Da schon für

das Vergleichswasser bei  $2,05 \mu$  die Durchlässigkeit gegen Luft gemessen nur  $0,2 \%$  (Extinktion größer als 2,2) beträgt (s. Abb.2), müßte bei dieser Wellenlänge mit einem sehr großen Spalt und sehr großer Verstärkung gemessen werden. Bei einer so großen Verstärkung liegt man aber im Gebiet des thermischen Rauschens des Photowiderstandes, wodurch eine Ablesung des Meßwertes unsicher wird.

Zunächst soll nun die Absorption bei  $2,5 \mu$  näher betrachtet werden. Abb.5 zeigt Absorptionskurven bei dieser Wellenlänge in Abhängigkeit von der Spaltbreite und der Schichtdicke. Bei Verwendung einer  $1 \text{ cm}$  Küvette erhält man hier ein Extinktionsmaximum, das sich mit abnehmender Spaltbreite nach kürzeren Wellenlängen verschiebt. Dieser Effekt wurde bereits oben beschrieben.

Die günstigste Spaltbreite ist bei Verwendung einer Schichtdicke von  $1 \text{ cm}$   $0,3 \text{ mm}$ . Bei diesem Spalt sind keine Rauscheffekte sichtbar und die Photometerskala steht ruhig. Mit dieser Spaltbreite wurde dann auch immer gemessen, wenn auch bei kleineren Spaltbreiten eine etwas größere Empfindlichkeit zu verzeichnen ist (s. Abb.5). Die günstigste Wellenlänge wäre bei diesem Spalt  $2,485 \mu$ , da hier die Abhängigkeit der Extinktion von der eingestellten Wellenlänge, also der Wert  $\Delta E/\Delta \lambda$  Null ist. Da die Wellenlänge von  $2,48 \mu$  am Photometer bequemer und sicherer einzustellen ist als  $2,485 \mu$  und ein eventueller Einstellfehler der Wellenlänge  $2,48 \mu$  nur einen nach vernachlässigbar kleinen Extinktionsfehler bringt<sup>+</sup>, wurde  $2,48 \mu$  als Wellenlänge für die Messungen von hochkonzentriertem Wasser ausgewählt.

Trägt man die bei  $2,48 \mu$ , Spaltbreite  $0,3 \text{ mm}$ , Schichtdicke  $1 \text{ cm}$ , gemessenen Extinktionswerte gegen die Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{D}_2\text{O}$  auf, so erhält man (s. Abb. 6) im Gebiet zwischen  $99,2$  und  $99,75 \text{ Mol } \%$   $\text{D}_2\text{O}$  eine Gerade. Man kann in diesem engen Konzentrationsgebiet einen molaren Extinktionskoeffizien-

---

<sup>+</sup>Bei einer falschen Einstellung der Wellenlänge um  $\pm 0,0015 \mu$  verändert sich der Extinktionswert bei der Messung eines  $99,3 \text{ Mol } \%$ igen  $\text{D}_2\text{O}$  erst um  $\pm 0,001$ . Die Reproduzierbarkeit der Einstellungen der Wellenlänge von  $2,48 \mu$  ist aber besser als  $\pm 0,0015/\mu$

enten  $E_m = \frac{E}{c \cdot l}$  (c = Konzentration in Mol %, l = Schichtdicke in cm, E = gemessener Extinktionswert) errechnen. Er ergibt sich zu  $E_m = 0,669 \pm 0,005$  Extinktionseinheiten/Mol % H<sub>2</sub>O. (Bei Verwendung einer 0,5 cm Küvette und einer Spaltbreite von 0,1 mm erhält man entsprechend Abb. 5 einen Wert von  $E_m = 0,764$ .)

Eine Extinktionsdifferenz von 0,001, wie sie am Photometer noch ablesbar ist, bedeutet also eine Konzentrationsdifferenz von 0,0015 Mol % H<sub>2</sub>O (1 cm-Küvette) zwischen dem Wasser in der Vergleichsküvette und der Analysenprobe. Damit ist die Empfindlichkeit des Verfahrens mit 0,0015 Mol % H<sub>2</sub>O gegeben. Bei Berücksichtigung aller möglichen Fehler kann eine Genauigkeit der Messung von besser als  $\pm 0,003$  Mol % angegeben werden. In einigen speziellen Fällen liegt sie sogar bei  $\pm 0,0015$  Mol %. Ein solcher Fall ist die Messung des schweren Wassers aus dem Reaktorkreislauf. Hier erfolgt die Probenahme nach dem unter Abschnitt 4 beschriebenen Verfahren, das Wasser ist extrem sauber (Leitfähigkeit kleiner als 0,5  $\mu$ S) und die gemessenen Extinktionswerte liegen bei 0,028, also im empfindlichsten Ablesegebiet der Photometerskala. Dazu kommt noch, daß sich bei dem kleinen Meßwert der Fehler im Wert des molaren Extinktionskoeffizienten bei der Berechnung der Konzentration des Analysenwassers nicht bemerkbar macht.

Gelöste Gase sowie zahlreiche gelöste Salze stören die Messung nicht, z.B. hat K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, das von der Reinigung der Küvetten zurückbleiben kann, bis zu einer Konzentration von 0,1 % kaum einen Einfluß auf das Meßergebnis. Ein merklicher Meßeffect tritt nur dann auf, wenn entweder die gelösten Stoffe bei der Meßwellenlänge selbst absorbieren oder wenn beim Lösevorgang starke Volumeneffekte auftreten. (z.B. beim Lösen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder auch D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Schwebstoffe müssen natürlich aus der Probe entfernt werden, da sie durch Streuung des Lichtes eine Verfälschung des Ergebnisses hervorrufen.

Für Wasserproben mit weniger als 99,2 Mol %  $D_2O$  wird in einem Schwerwasserreaktorbetrieb i.a. keine so hohe Genauigkeit gefordert wie für Proben im Bereich der Reaktorqualität. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Literatur (s. Tab.2) und der Abb.3 dieses Berichtes wird bei  $1,67 \mu$  die  $HDO$ -Bande gegen das Standardwasser gemessen. Abb.7 zeigt die Absorptionskurven um  $1,67 \mu$  für Proben verschiedener Konzentrationen, wie man sie bei Verwendung einer 1 cm Küvette und einer Spaltbreite von  $0,02$  mm erhält. Erwartungsgemäß ist  $1,67 \mu$  die beste Wellenlänge, da hier  $\Delta \lambda / \Delta E = 0$  und  $\Delta E / \Delta C$  am größten ist. Man erhält beim Auftragen von  $E = f(c)$  eine Kurve, die im Bereich von 96 bis 100 Mol %  $D_2O$  eine Gerade ist (Abb.8). Für den geraden Teil kann man einen molaren Extinktionskoeffizienten von  $0,110 \pm 0,001$  Extinktionseinheiten/Mol %  $H_2O$  errechnen. Eine Änderung der Extinktion von  $0,001$  zeigt also eine Konzentrationsdifferenz von  $0,01$  Mol %  $H_2O$  zwischen dem Standard- und dem Analysenwasser an. Die erzielbare Genauigkeit beträgt bei Berücksichtigung aller Fehlermöglichkeiten  $\pm 0,02$  Mol %  $H_2O$  bzw.  $D_2O$ .

### 3.2 Proben mit einem $D_2O$ -Gehalt von 0-100 Mol %

Hier könnte man eine  $H_2O$ -Bande auswählen. Die einzige bei Verwendung des PMQ II Photometers mögliche ist jedoch die  $1,47 \mu$  Bande, bei der, wie schon beschrieben, sehr kleine Schichtdicken verwendet werden müssen. Die von Baertschi (56) vorgeschlagene Wellenlänge von  $1,36 \mu$  ist ebenfalls nicht besonders gut geeignet, da nach Abb.9 an dieser Stelle ein sehr großer Wert für  $\Delta \lambda / \Delta E$  erhalten wird. Nach Abb.9 ist die Wellenlänge von  $1,21 \mu$  geeignet, wenn hier auch die Empfindlichkeit kleiner als bei  $1,36 \mu$  ist. Abb.10 zeigt die Eichkurve für Wasserproben von 0-100 Mol %  $D_2O$ , die man bei Verwendung einer 1 cm Küvette, Spalt  $0,01$  mm und einer Wellenlänge von  $1,21 \mu$  erhält. Sie gestattet es, im ganzen Bereich aus den gemessenen Extinktionswerten die Konzentration auf  $\pm 0,2$  Mol % genau abzulesen. Diese Genauigkeit ist i.a. aus-

reichend. Die Eichkurve verläuft im Gebiet von 0 bis 60 Mol %  $D_2O$  linear. Silbermann (43) findet bei  $1,47 \mu$  ebenfalls Linearität zwischen 0 und 60 %  $D_2O$  in der Probe. Da die Konzentration an  $H_2O$  wegen des Gleichgewichtes mit dem HDO (s. Abb.1) nicht linear mit der nominalen  $H_2O$ -Konzentration ansteigt, handelt es sich wohl um eine Überlappung von mehreren Banden, die zu der gefundenen Linearität führt.

Für ganz grobe und schnelle Überschlagsmessungen kann bei der gleichen Wellenlänge von  $1,21 \mu$  und Spaltbreite von  $0,01 \text{ mm}$  auch gegen Luft (leere Küvette) an Stelle von Standardwasser gemessen werden. Wegen des negativen Extinktionskoeffizienten des Standardwassers gegen Luft bei  $1,21 \mu$  (s. Abb.2) muß zu dem gemessenen Extinktionswert ein Wert von  $0,016$  hinzugezählt werden, wenn man aus der gleichen Eichkurve Abb.10 die Konzentration entnimmt. Das Ergebnis ist auf etwa  $\pm 2 \text{ Mol \% } H_2O$  bzw.  $D_2O$  genau.

### 3.3 Proben mit einem $D_2O$ -Gehalt von weniger als 10 Mol %

Wie bereits oben beschrieben, wird hier gegen Leichtwasser natürlicher Isotopenzusammensetzung als Vergleichsprobe gemessen. Auch hier ist, wie bei den hohen Konzentrationen, die  $1,67 \mu$  ( $v_1 + v_3$ ) HDO Bande für die Messung geeignet, jedoch ist die Bande stärker durch andere Banden überlagert als im Gebiet hoher  $D_2O$ -Konzentrationen (vergleiche z.B. Abb.7 und Abb.11). Abb.11 zeigt die Form der Absorptionskurve für verschieden konzentrierte Wässer, wie man sie mit einer  $1 \text{ cm}$ -Küvette und einem Spalt von  $0,3 \text{ mm}$  erhält. Die Funktion  $E = f(c)$  ist wieder im unteren Teilstück bis etwa  $5 \text{ Mol \% } D_2O$  linear (s. Abb.12), jedoch erhält man hier einen molaren Extinktionskoeffizienten von  $0,055 \text{ Extinktionseinheiten/Mol \% } D_2O$ . Er ist nur halb so groß wie der für das  $H_2O$  im  $D_2O$  in Abschnitt 3.1 erhaltene, obwohl die gleiche Molekelart HDO gemessen wird. Die Ursache hierfür liegt in der starken Überlagerung der Bande im Leichtwasserbereich. Aus der Eichkurve in Abb.12 bzw. mit Hilfe des Wertes des molaren Extinktionskoeffizienten kann man die

Konzentration auf  $\pm 0,02$  Mol %  $D_2O$  im  $H_2O$  genau ermitteln; die untere Nachweisgrenze liegt bei etwa  $0,05$  Mol %  $D_2O$  im  $H_2O$ .

### 3.4 Einfluß der Temperatur auf die Messung der $D_2O$ -Konzentration

Es ist allgemein bekannt, daß die Intensitäten der Infrarot-Banden von Molekülen stark von der Temperatur abhängen. Im vorliegenden Falle kommt dazu noch die Veränderung des  $H_2O/D_2O/HDO$ -Gleichgewichtes mit der Temperatur. Man sollte also einen sehr starken Einfluß der Temperatur auf die Messungen erwarten. Ein solcher starker Temperatureinfluß wurde auch in der Literatur beschrieben (38,45,47,51,52,54,57,60,61), allerdings bei anderen Wellenlängen als den hier verwendeten. Ein wesentlicher Vorteil bei der vorliegenden Arbeit ist es, daß bei dem verwendeten Differenzverfahren immer Proben ähnlicher Zusammensetzung (außer bei 0-100 Mol%igen Proben) miteinander verglichen werden. Dadurch kompensieren sich die Temperatureffekte weitgehend.

Man bemerkt den Temperatureinfluß besonders dann, wenn die Küvetten mit dem Analysen- und dem Standardwasser verschiedene Temperaturen haben. Eine höhere Temperatur des Analysenwassers als des Standardwassers bedingt folgende mittlere Fehler:

2,48  $\mu$ , Spalt 0,3 mm, 1 cm Küvette:  $\Delta E = +0,006/^\circ C$ , das bedeutet einen Fehler in der Bestimmung der Konzentration von  $+0,009$  Mol %/ $^\circ C$  im Konzentrationsbereich von 99,2 bis 99,7 Mol %  $D_2O$

1,67  $\mu$ , Spalt 0,02 mm, 1 cm Küvette, hohe  $D_2O$ -Konzentrationen:  $\Delta E = -0,0007/^\circ C$ , der entsprechende Konzentrationsfehler im Bereich von 95 bis 100 Mol%  $D_2O$  beträgt  $-0,006$  Mol %/ $^\circ C$

1,21  $\mu$ , Spalt 0,01 mm, 1 cm Küvette: im Mittel für das Konzentrationsgebiet von 0-40 Mol %  $D_2O$   $\Delta E = -0,0002/^\circ C$ , der entsprechende Konzentrationsfehler beträgt  $0,05$  Mol %/ $^\circ C$ .



1,67  $\mu$ , Spalt 0,3 mm, 1 cm Küvette, niedere D<sub>2</sub>O-Konzentrationen:  
 $\Delta E = -0,007 / ^\circ\text{C}$ , entsprechend einem Konzentrationsfehler von -0,15 Mol% /  $^\circ\text{C}$ .

Ein Temperatureffekt der geschilderten Art kann also zum Teil beträchtliche Verfälschungen der Meßergebnisse bewirken. Zum Glück ist jedoch eine Differenz der Temperaturen von Meß- und Vergleichswasser leicht zu vermeiden. Läßt man beide bereits gefüllten Küvetten wenigstens 30 Minuten im gleichen Raum mit dem Photometer stehen, so ist die Temperatur der Küvetten auf besser als 0,05  $^\circ\text{C}$  angeglichen, der entsprechende Fehler wird also vernachlässigbar klein.

Ein anderer Temperatureffekt, der die Messungen beeinflussen kann, ist die Änderung der Eichkurven mit der Temperatur. Zur Untersuchung dieses Effektes ist die Thermostatisierung des Probenwechslers am Photometer nicht geeignet, da sie keine hinreichend genaue Temperaturgleichheit der einzelnen Küvetten garantiert. Es wurde daher die Raumtemperatur zwischen 14 und 30  $^\circ\text{C}$  variiert. Es zeigte sich, daß bei allen in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wellenlängen die Extinktionswerte sich nur wenig mit der Temperatur ändern. In Abb. 13 und 14 ist der Einfluß der Raumtemperatur auf die molaren Extinktionskoeffizienten bei hohen D<sub>2</sub>O-Konzentrationen dargestellt. Bei 2,48  $\mu$ , Spaltbreite 0,3 mm, steigt  $E_m$  mit der Temperatur um 0,25 % /  $^\circ\text{C}$ , bei 1,67  $\mu$ , Spaltbreite 0,02 mm fällt  $E_m$  um 0,4 % /  $^\circ\text{C}$ . Auch Ceccaldi (52) beschreibt solche Temperatureffekte mit umgekehrten Vorzeichen bei größeren Wellenlängen. Bei starken Schwankungen der Raumtemperatur und größeren Extinktionswerten muß man also die Raumtemperatur berücksichtigen; bei Extinktionswerten von kleiner als 0,05 (s. die Messung des Reaktorwassers, wo 0,028 gefunden wird) kann der Effekt der Raumtemperatur zwischen 19 und 25  $^\circ\text{C}$  jedoch vernachlässigt werden.

Für Messungen von Proben mit 0-5 Mol% D<sub>2</sub>O bei 1,67  $\mu$ , Spaltbreite 0,3 mm, wurde ein noch geringerer Temperatureffekt als oben gefunden, so daß hier i. a. die Raumtemperatur nicht zu berücksichtigen ist.

Für die Messung von 0-100 Mol%  $D_2O$  bei  $1,21 \mu$ , Spaltbreite  $0,01 \text{ mm}$ , erhält man für jede Temperatur eine andere Eichkurve, bei hohen  $D_2O$ -Konzentrationen (kleine Extinktionswerte) steigt die Extinktion mit der Temperatur an, bei niedrigen Konzentrationen an  $D_2O$  (große Extinktionswerte) fällt die Extinktion mit steigender Temperatur ab. Auch hier ist jedoch die größte Änderung der Extinktion mit der Temperatur nur  $0,4 \text{ \% / } ^\circ\text{C}$ . Abb.15 zeigt die Extinktionsänderung für zwei Proben verschiedener Konzentration mit der Temperatur. Die in Abschnitt 3.2 angegebene Genauigkeit gilt damit naturgemäß nur bei Berücksichtigung der Raumtemperatur.

#### 4. Verwendete Küvetten und Standardwasser

Für alle durchgeführten Messungen, außer bei der Aufnahme der Absorptionsspektren in Abb.2,3 und 4. wurden  $1 \text{ cm}$  Durchflußküvetten aus Quarzglas Infracil (Markenzeichen QI) verwendet, die uns die Fa. Hellma<sup>+</sup> freundlicherweise nach Wunsch angefertigt hat (s. Abb. 16 und 17). Das Volumen dieser Küvetten beträgt etwa  $3 \text{ ml}$ . Sowohl für die Probe als auch für das Standardwasser wurden stets je zwei Küvetten gefüllt, um Fehler durch Küvettenverschmutzungen leicht erkennen zu können. Die Küvetten wurden über kurze flexible Schlauchverbindungen nach Abb.16 und 17 an einen Vierweghahn mit Teflonstopfen<sup>++</sup> angeschlossen. In der Stellung I des Hahnes werden die Küvetten im Durchfluß gespült und gefüllt, indem die Stelle (a) am Hahn direkt mit dem Probenahmestutzen am Reaktorkreislauf und die Stelle (b) mit einem Vorratsgefäß verbunden wird. In der Stellung II des Hahnes sind die Küvetten verschlossen. Spült man die Küvetten mit etwa dem 10-fachen Küvettenvolumen, erübrigt sich i.a. eine vorherige spezielle Trocknung (40,41,44,62). Nur wenn in vorher mit Leichtwasser gefüllten Küvetten das Standard- $D_2O$  eingefüllt werden sollte (und umgekehrt), so wurden die Küvetten vorher unter Vakuum getrocknet.

---

+ Fa.Hellma GmbH, Müllheim/Baden, Küvetten ähnlich Modell 154

++ bezogen von der Firma M.W.Heinz u. Co., Bensheim

Um zu vermeiden, daß zu jeder Analyse erneut Standardwasser in die Vergleichsküvetten eingefüllt werden muß, wurde eine Küvette mit diesem Wasser gefüllt und abgeschmolzen. Die Konstanz der Konzentration des Wassers in dieser Küvette wird über einen längeren Zeitraum kontrolliert. Der Versuch ist noch nicht abgeschlossen.

Das von uns verwendete Standardwasser hat eine Konzentration von 99,751 Mol%  $D_2O$ . 20 kg dieses Wassers, dessen Isotopengehalt von Zeit zu Zeit nach anderen Verfahren kontrolliert wird, befinden sich in einem Edelstahlbehälter, der als einzige Öffnung einen Probenahmestutzen der Fa. Bopr und Reuther<sup>+</sup> besitzt. Das Verschlußstück dieses Stutzens ist eine Gummimembran, die zur Entnahme von Proben mit einer Injektionsnadel durchstochen wird. Die Küvetten für das Vergleichswasser werden direkt an diese Nadel angeschlossen. Der Vorratsbehälter wird von Zeit zu Zeit mit trockener Luft belüftet. Das Wasser im Stahlbehälter zeigt über 3 Jahre keine meßbare Abreicherung.

## 5. Zusammenfassung

Es werden Verfahren zur Bestimmung des Isotopengehaltes von Wasserproben mit Hilfe des Spektralphotometers PMQ II der Fa. Zeiss beschrieben. Durch Anwendung eines Differenzverfahrens gelingt es, Proben mit 99,2-99,7 Mol%  $D_2O$  auf  $\pm 0,0015$  Mol% genau, Proben mit 0-5 und 95-100 Mol%  $D_2O$  auf  $\pm 0,01$  Mol% genau und Proben mit 0-100 Mol%  $D_2O$  auf  $\pm 0,2$  Mol% genau zu bestimmen. Diese angegebenen Genauigkeiten sind relative Genauigkeiten, ein Fehler in der Bestimmung der Konzentration des Standardwassers geht in die Absolutwerte der Meßergebnisse ein.

Das Verfahren ist schnell und wenig störanfällig. Unterschiede im Gehalt an schweren Sauerstoffisotopen, wie sie in Proben von schwerem Wasser vorkommen, beeinflussen die Messung nicht.

Probenahme und Meßtechnik bei Verwendung von Durchflußküvetten aus Quarzglas Infrasil werden beschrieben.

---

+ Fa. Bopp und Reuther GmbH, Mannheim-Waldhof

Literaturverzeichnis

- ( 1 ) Kirschenbaum, Physical Properties and Analysis of Heavy Water, Mc Graw-Hill Book Company, New York 1951
- ( 2 ) A.I.Schatenstein, Isotopenanalyse des Wassers VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften zu Berlin (1960)
- ( 3 ) B.Mc.Inteer und R.M.Potter, LA-2086 ; NSA-12-1486
- ( 4 ) P.Jordan et.al., Helv.Chim.Acta 45,703 (1962) ; NSA-16-20333
- ( 5 ) P.Baertschi, Nucleonik 5,86 (1963) ; NSA-17-25132
- ( 6 ) M.Goldblatt und M.W.Jones, Analyt.Chemistry 36,431 (1964); NSA-18-8296
- ( 7 ) D.E.Leyden und C.N.Reilley, Analyt.Chemistry 37,1333 (1965)
- ( 8 ) J.A.Parodi et.al., HW-21718 (1958) ; NSA-12-17884
- ( 9 ) R.G.Haldeman, Analyt.Chemistry 25,787 (1953)
- (10) R.E.Mardaleishuili et.al., AEC-tr.-2114 (1954)
- (11) P.B.Reaser, et.al., Science 128, 415 (1958) ; NSA-12-15367
- (12) J.Cabicar und F.Einhorn, Z.f.Naturforschung 21a, 504 (1966)
- (13) E.M.Arnett und M.Stremt, Science 131, 1680 (1960) ; Analyt.Chemistry 35, 1420 (1963) NSA-14-15620
- (14) M.Mohnke, Kernenergie 5, 435 (1962) ; NSA-17-2731
- (15) T.R.Phillips und D.R.Owens, PG-Report 419 (1962) ; NSA-17-14149
- (16) K.Jäger, Kerntechnik 7,221 (1965) ; NSA-20-265
- (17) E.M.Arnett und P.Mc Duggledy, Analyt.Chemistry 35,1420 (1963)
- (18) J.Bastik et.al., Bull.Soc.Chim.France 1965, 1292
- (19) S.Amiel und M.Peisach, IA-692 (1961) ; NSA-16-4134
- (20) C.P.Haigh, Nature 172, 359 (1953)
- (21) E.Lazzarini und M. Terrani, Ann.Chim.(Rome) 55, 1014 (1965) NSA-20-22893

- (22) J.P.Gragerov, *Analyt.Chem.Journ.* (1956), 271 (engl.Transl.);  
NSA-12-10415
- (23) B.Brigoli et.al., *Energia Nucleare* (Milan) 4,43 (1957)  
NSA-11-6269
- (24) N.Adomic, *Energia Nucleare* (Milan) 4,315 (1957);  
NSA-12-111
- (25) J.Spaepen, AEC-tr.-3847 (1957) ; NSA-14-1447
- (26) P.Baertschi und M.Thürkauf, *Helv.Chim. Acta* 41,282 (1958)
- (27) K.Kummerer, *Zeitschrift für Physik* 169, 166 (1962)
- (28) F.Steckel und S.Szapiro, *Trans.Farad.Soc.* 59, 331 (1963)
- (29) L.Blage et.al., *Acad.Rep.Populare Romine, Studii Cercetari Fiz.*, 15,43 (1964) ; 15,47 (1964) ; 15,125 (1964) ;  
NSA-19-13210 13211,13212
- (30) M.Y.Kats und F.S.Lapteva, *Zhur.Anal.Khim.* 14,227 (1959) ;  
NSA-13-13297
- (31) A.I.Schatenstein und Y.M.Varshavskii, *Zhur,Anal.Khim.*  
12,236 (1957) ; NSA-11-9238
- (32) Wei Chung-Wu und Tien-Ch'iu Liu, NSA-20-22903/4
- (33) Yoshihede Naito, *Chem.Soc.Japan, Bulletin* 30,939 (1957)  
NSA-12-9041
- (34) I.Zlotowski und M.Wroblwska, *Nukleonika* 7,775 (1962) ;  
NSA-17-10566
- (35) E.Schumacher, *Helv.Chim.Acta* 43,1019 (1960)
- (36) W.Rolle, *Isotopenpraxis* 2,269 (1966)
- (37) V.Thornton und F.E.Cordon, *Anal.Chemistry* 22,690 (1950)
- (38) N.R.Trenner und R.W.Walker, *Perkin Elmer Instrument News*  
4,1 (1952)
- (39) J.Lecomte et.al., CEA-313 (1954) ; *J.de Physique et le Radium* 15,543 (1954) ; s.auch *J.Chim. Physique* 50,166 (1953)
- (40) W.H.Stevens und W.Thurston, AECL-295 (1954)
- (41) J.Gaunt, *Proc.Int.Conf.on Peaceful Uses of Atomic Energy*,  
Geneva 1955, Bd.8 S 423
- (42) K.Hoffmann und L.Fischer, *Chem.Ing.Technik* 27, 604 (1955)
- (43) E.Silbermann, *Proc.Int.Conf.on Peaceful Uses of Atomic Energy*,  
Geneva 1955, Bd.8, S 427

- (44) R.Sköldebrand, Appl.Sci.Research, Sect.B5, 4o (1956)
- (45) M.Ceccaldi et.al., Colloquium Spectroscopicum Internationale VI  
Amsterdam 1956, London, Pergamon Press,  
623; NSA-13-11663
- (46) J.Gaunt, AERE-C/R- 1264 (1953);  
J.Sci.Instruments 31,315 (1954)  
Analyst 79, 58o (1954)  
Spectrochimica Acta 8,57 (1956)
- (47) A.Berton und M.Ceccaldi, Chim.Analytique 3, 1o2 (1957)  
NSA-13-15995
- (48) C.A.Bosselaur, Proc. of the 2nd.Int.Conf.on Peaceful Uses  
of Atomic Energy, Geneva 1958, Bd.28, S.629
- (49) C.L.van Panthaleon van Eck et.al., Royal Soc.Proc.(London),  
A 247,472 (1958)  
NSA-13-1527
- (50) W.H.Stevens und J.G.Bayly, Proc.2nd Int.Conf.on Peaceful  
Uses of Atomic Energy, Geneva 1958,  
Bd.28, S. 622
- (51) W.C.Waggener, Anal.Chemistry 3o, 1569 (1958) ; NSA-12-16434  
Rev.Sci.Instruments 3o,788 (1959)
- (52) M.Ceccaldi, CEA-1285 (1959)
- (53) V.A.Borgest, Optics and Spectroscopy (USSR-engl.transl.),  
11,3o3, (1961); NSA-16-14662
- (54) F.Gläser, Chem.Ing.Technik 33,443 (1961)
- (55) W.H.Stevens et.al., AECL-1391 (1961), (CRDC-1o51)
- (56) P.Baertschi, H.Rosatzin, Helv.Chim.Acta, in Vorbereitung
- (57) J.G.Bayly, AECL-2o76 (1962) ; NSA-19-22o9
- (58) J.G.Bayly et.al., AECL-1632 (1962); (CRRP-1o99) NSA-16-32918
- (59) J.G.Bayly et.al., Infrared Physics 3,211 (1963);  
NSA-18-13748
- (60) E.Roth, NP-13766 (1963); NSA-18-17726
- (61) E.Roth und J.Ravoire, At.Energy Review 2, 55 (1964);  
NSA-19-319
- (62) P.J.Fydeler und D.S.Lawson, Spectrochimica Acta 21,1957 (1965)  
NSA-2o-7o3o
- (63) E.Hallarba und M.S.Hamza, Isotopenpraxis 2,394 (1966)

Tabelle 1




Bezeichnung	Schwingungsart	H <sub>2</sub> O		HDO		D <sub>2</sub> O	
		μ	cm <sup>-1</sup>	μ	cm <sup>-1</sup>	μ	cm <sup>-1</sup>
v1		2,92	3420	3,80	2630	4,00	2500
v2		6,2	1610	6,75	1480	8,20	1220
v3		2,80	3570	2,94	3400	4,00	2500
2v1		1,47	6800	1,91	5230	2,04	4900
2v3		1,42	7040	1,42	7020	2,01	4975
2v2		3,11	3210				
v1+v2	Kombinations- schwingungen	1,93	5180	2,44	4100	2,69 <sup>x)</sup>	3720
v2+v3		1,93	5180	2,00	5000	2,85	3510
v1+v3		1,47	6800	1,67 <sup>x)</sup>	6000	2,05	4900

Tabelle 2 wurde entnommen bei Stevens und Thurston, AECL.295 (46)

x) Werte wurden errechnet

Tabelle 2

	Jahr	Zi- tat Nr.	verwen- dete Well- lenlänge $\mu$	Meßbereich in Mol% D <sub>2</sub> O	Genauig- keit ± Mol%	Bemerkungen
Thornton	1950	37	3,98	0 bis 5	0,03	
Trenner	1952	38	3,98	0 bis 5		
Lecomte	1953 1954	39	1,66 1,66 1,93	96 - 100 mittl.Konz.	0,1 ca. 1 %	für hohe Konzen- trationen vorge- schlagen
			2,85 4,0	hohe Konz. niedr.Konz.	0,003 0,02	
Stevens	1954	40	2,94 3,9	> 99,5 < 1,0	0,005 0,003	
Gaunt	1953 1954	46	2,95	> 99,5	0,003	
Gaunt	1955	41	1,45 3,98	45 - 55 0 - 0,8	0,06 0,003	
Hoffmann	1955	42	1,96			Messung dünner Wasserschichten
Silbermann	1955	43	1,47 1,47 1,47	0 - 100 > 99 < 5	0,005 0,05	E=f(c) bis 60 % D <sub>2</sub> O linear
Sköldebrand	1955	44	2,95 2,95 3,83 3,83	99,5 - 99,8 92 - 99,5 0,015 - 0,3 0,3 - 3,0	0,002 0,01 0,002 0,01	
Ceccaldi	1956 1959	45 47 52	1,45 1,67 2,94 4,0	0 - 100 > 80 hohe Konz. niedr.Konz.		
Bosselaur	1958	48	3,6			Messung in der Dampfphase
v. Panthaleon	1958	49	2,9			
Stevens	1958	50	2,95 2,9+4,0 2,9+4,0	99,5 - 99,9 0 - 1,0 0 - 0,3	0,003 0,01	Differenzmessung bei zwei Wellen- längen



Autor	Jahr	Zitat Nr.	verwen- dete Well- lenlänge $\mu$	Meßbereich in Mol% D <sub>2</sub> O	Genauig- keit $\pm$ Mol%	Bemerkungen
Stevens	1961	50)) 55))	5,2 5,0 4,9 . .	60 - 85 30 - 65 10 - 50	)0,01 bis )0,1 je )nach )Konzentr.	mathematische und nomographische Verfahren zur Bestimmung der molaren Extinktion von H <sub>2</sub> O, HDO u. D <sub>2</sub> O sind angegeben.
Waggener	1958	51	0,6 bis 1,8			Untersuchung der Absorptionskurve bis 500°C
Borgest	1961	53	4,0	0,003 - 0,02	0,001	
Gläser	1961	54	1,47+ 1,27	60 - 100 und 99,5 - 100		Differenzmessung bei zwei Wellen- längen
Baertschi	1962	56	1,36 1,67 2,48	0 - 100 0 - 5 99,2 - 100	0,1 0,02 0,001	
Bayly	1962	57	4,0	natürl. Bereich	0,0002	
Bayly	1962	58 59	3+2,6	hohe Konz.	0,005	Differenzmessung bei zwei Wellen- längen
Roth	1964	60 61	1,47 1,67 2,94 2,94 4,0 4,0 ) 6,1 ) 6,85 ) 8,2 )	0 - 100 98 - 100 97 - 100 99,3 - 100 0 - 1	0,2 0,02 0,1 0,001 0,003	werden als weitere mögliche Wellen- längen angegeben
Fydelor	1965	62	2,98	0,09 - 0,24	0,002	
Hallarba	1966	63	3,98	< 1	0,0005	

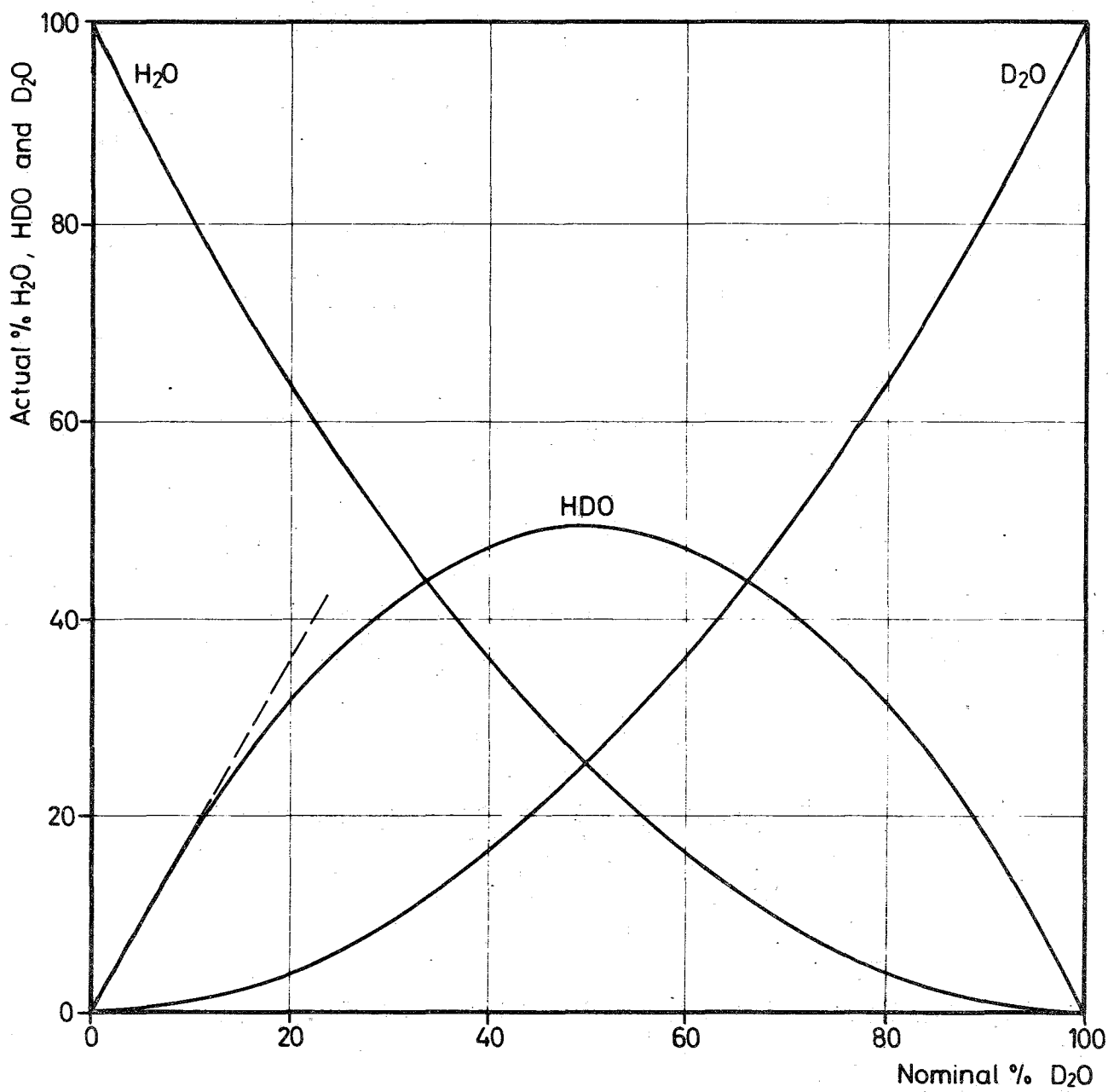


Abb.1: Konzentrationen von H<sub>2</sub>O, HDO und D<sub>2</sub>O im Gleichgewicht (entnommen bei Stevens (55)).

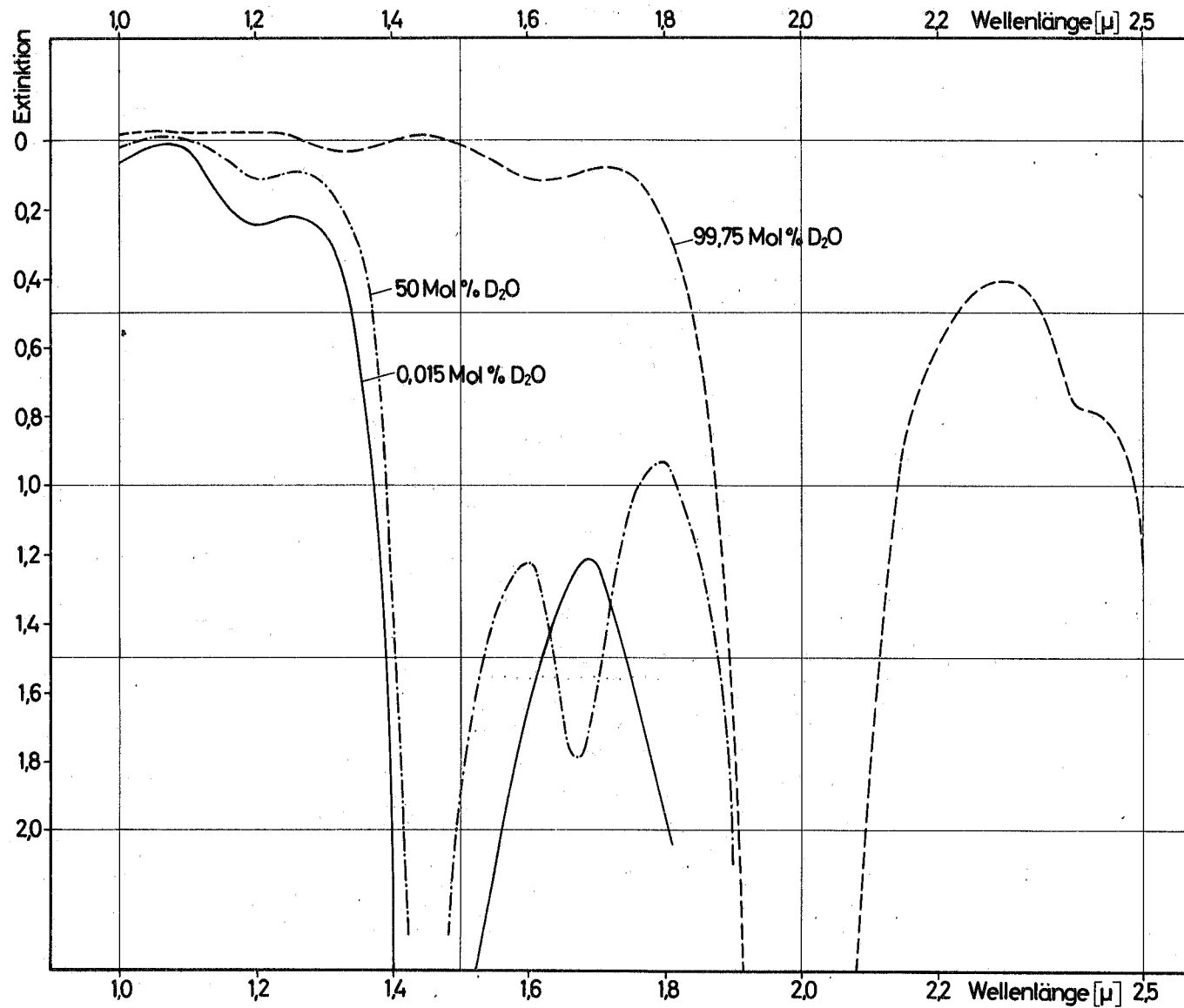


Abb.2: Absorptionsspektren von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, gemessen gegen Luft (leere Küvette), 0,5 cm Quarzküvette, Spalt  $< 0,1$  mm.

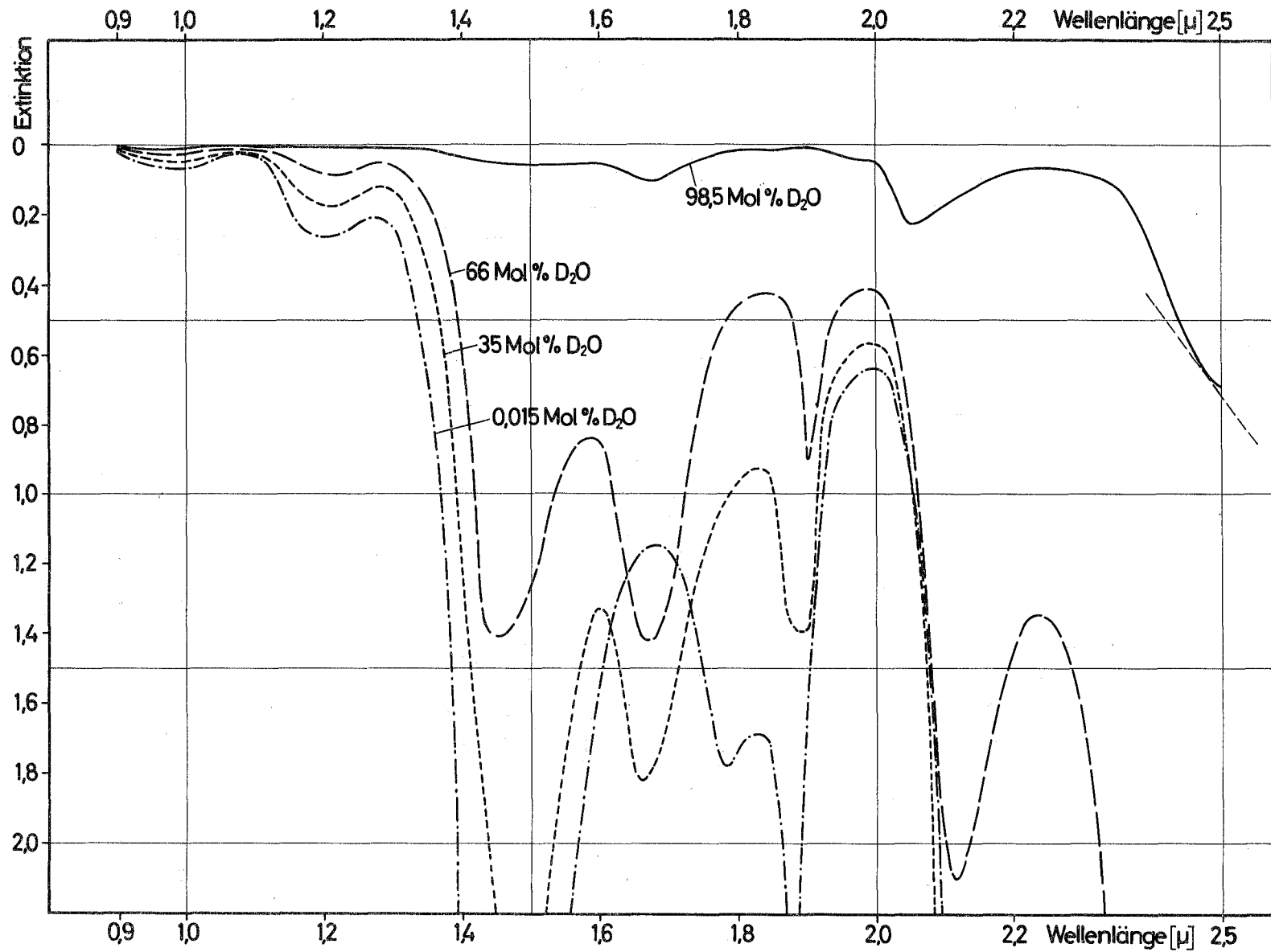


Abb.3: Absorptionsspektren von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, gemessen gegen Standardwasser mit 99,751 Mol% D<sub>2</sub>O, 0,5 cm Quarz - küvette, Spalt < 0,1 mm.

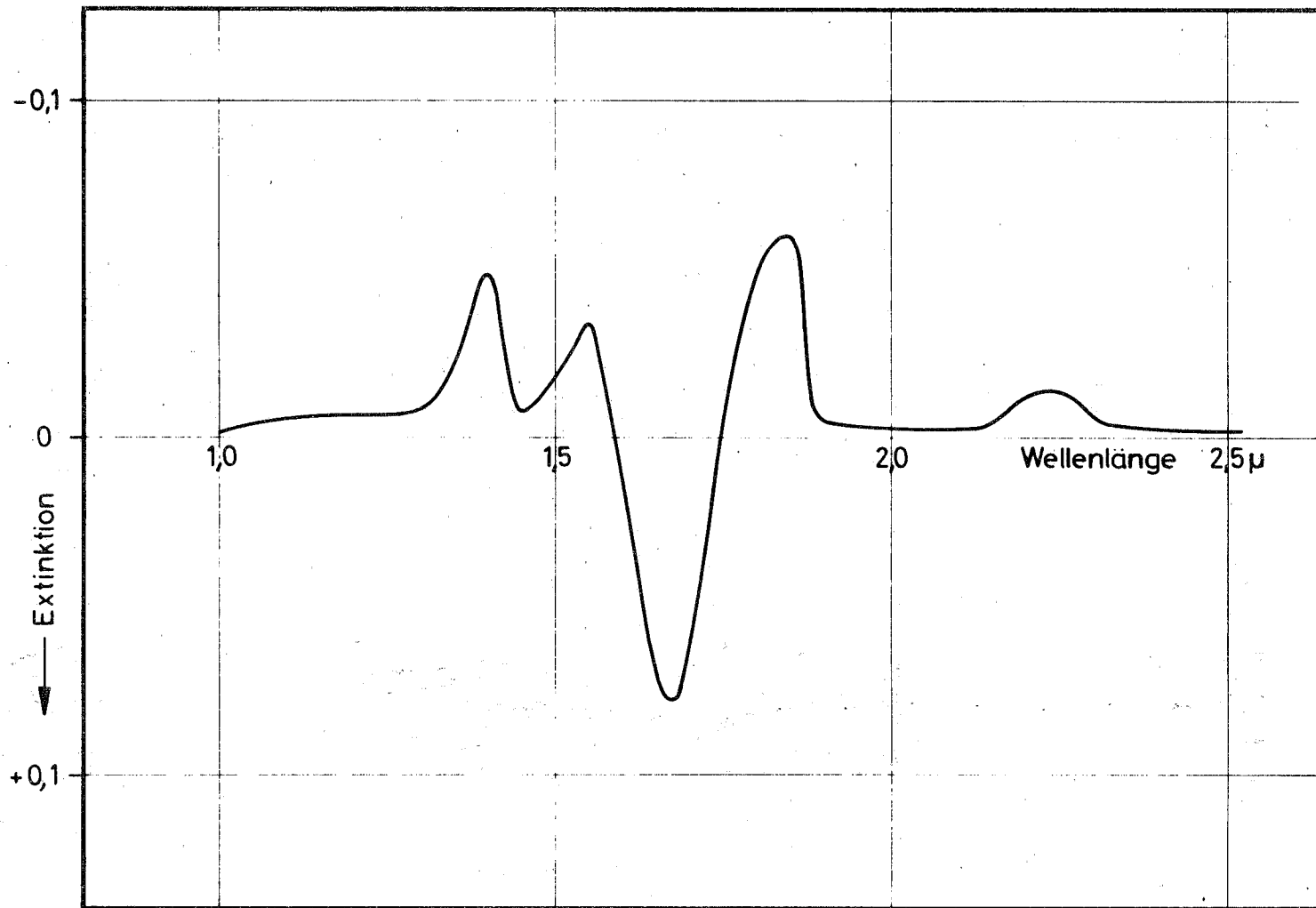
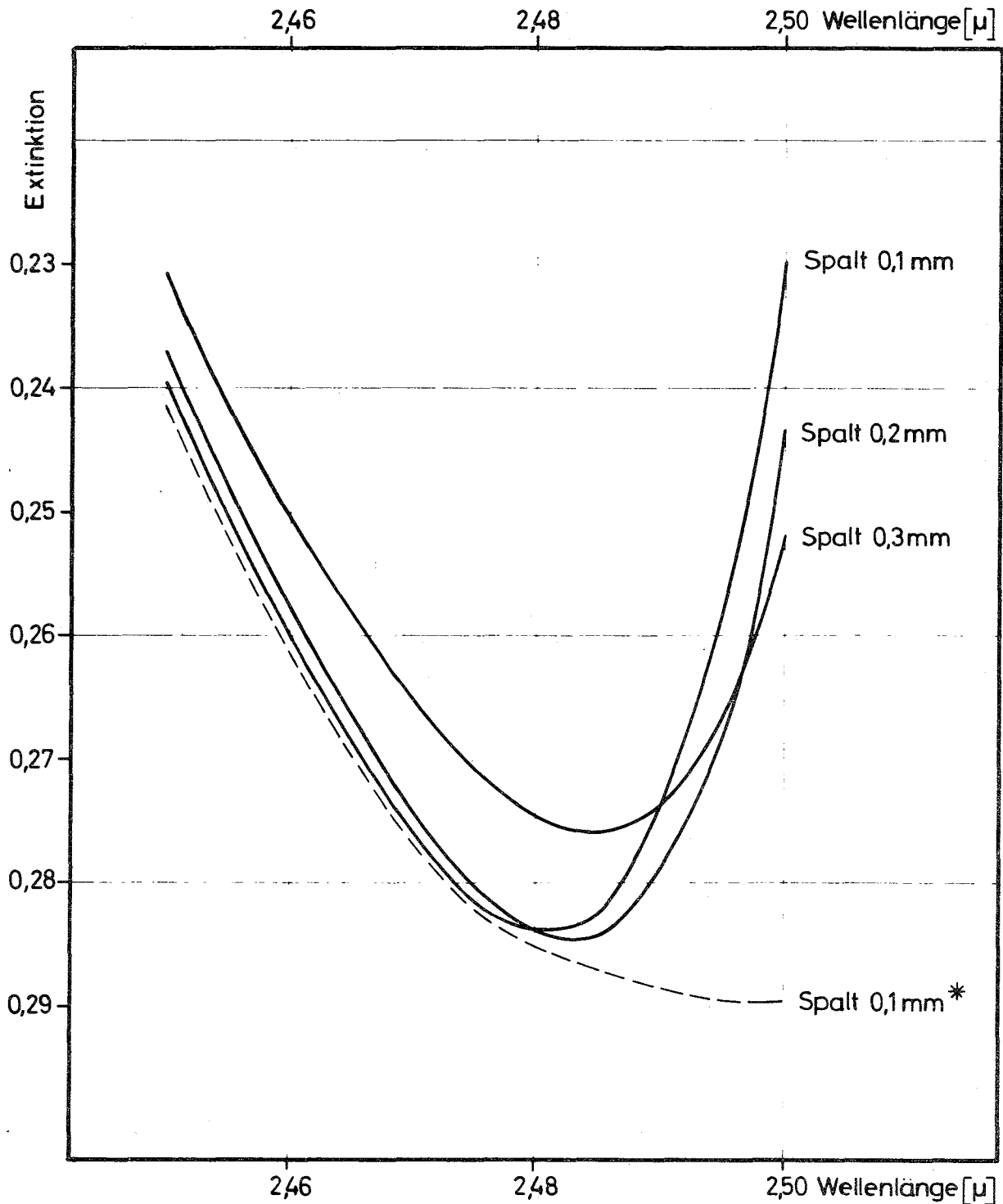


Abb.4: Absorptionsspektrum einer Probe mit 2,8 Mol% D<sub>2</sub>O, gemessen gegen Wasser mit natürlicher Isotopenzusammensetzung, 0,5 cm Küvette, Spalt < 0,1 mm.



**Abb.5:** Absorptionsspektren eines 99,3 Mol%igem D<sub>2</sub>O, bei verschiedenen Spaltbreiten gegen Standardwasser 99,751 Mol% D<sub>2</sub>O gemessen.  
1 cm Quarzküvette,  
\* dieses Spektrum wurde mit einer 0,5 cm Quarzküvette aufgenommen.  
(an die anderen Kurven angeglichen)

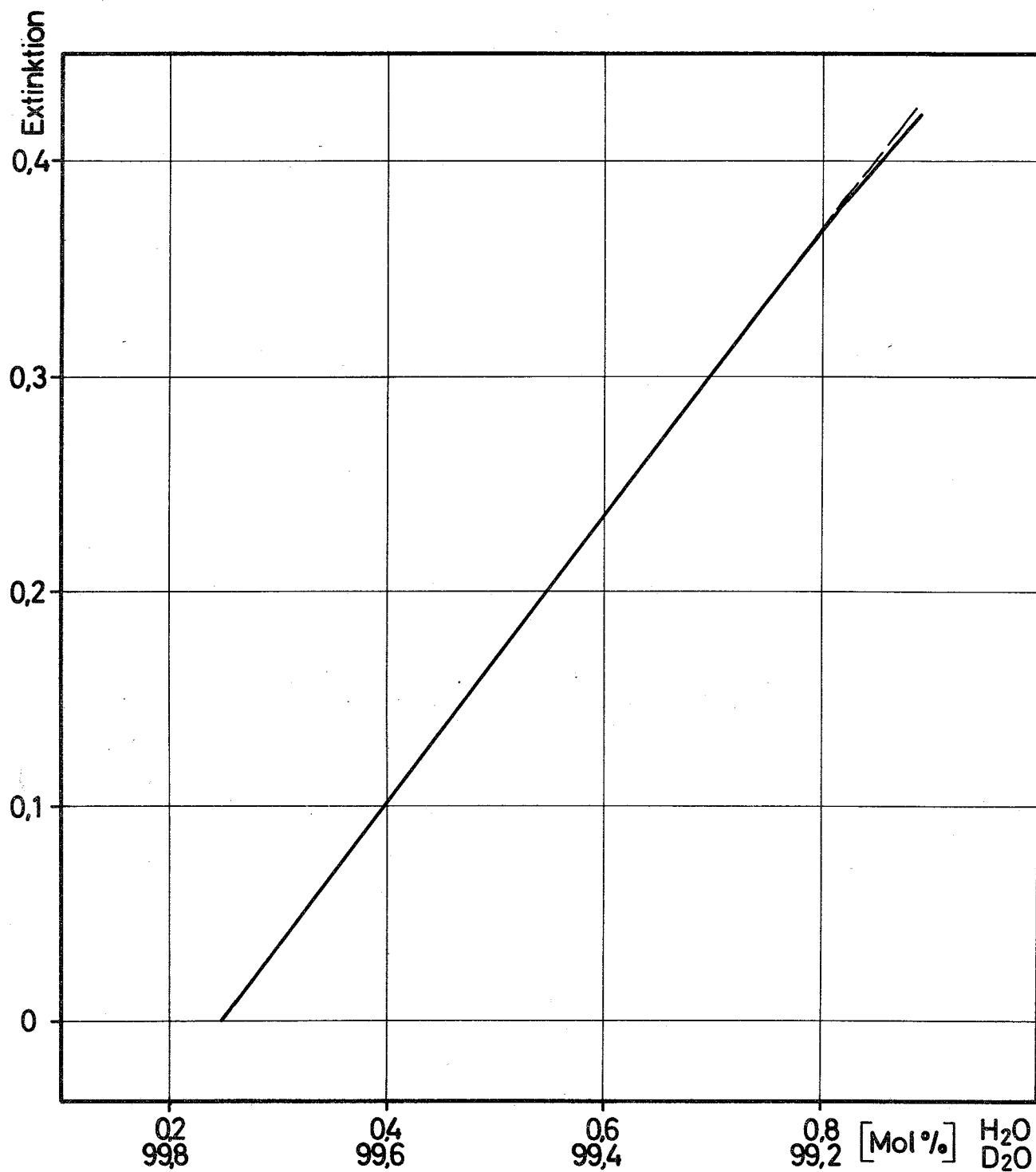


Abb.6: Eichkurve für Proben mit 99,2 bis 99,7 Mol% D<sub>2</sub>O, 2,48μ, Spalt 0,3 mm, Raumtemperatur 22°C, Messung gegen Standardwasser mit 99,751 Mol% D<sub>2</sub>O

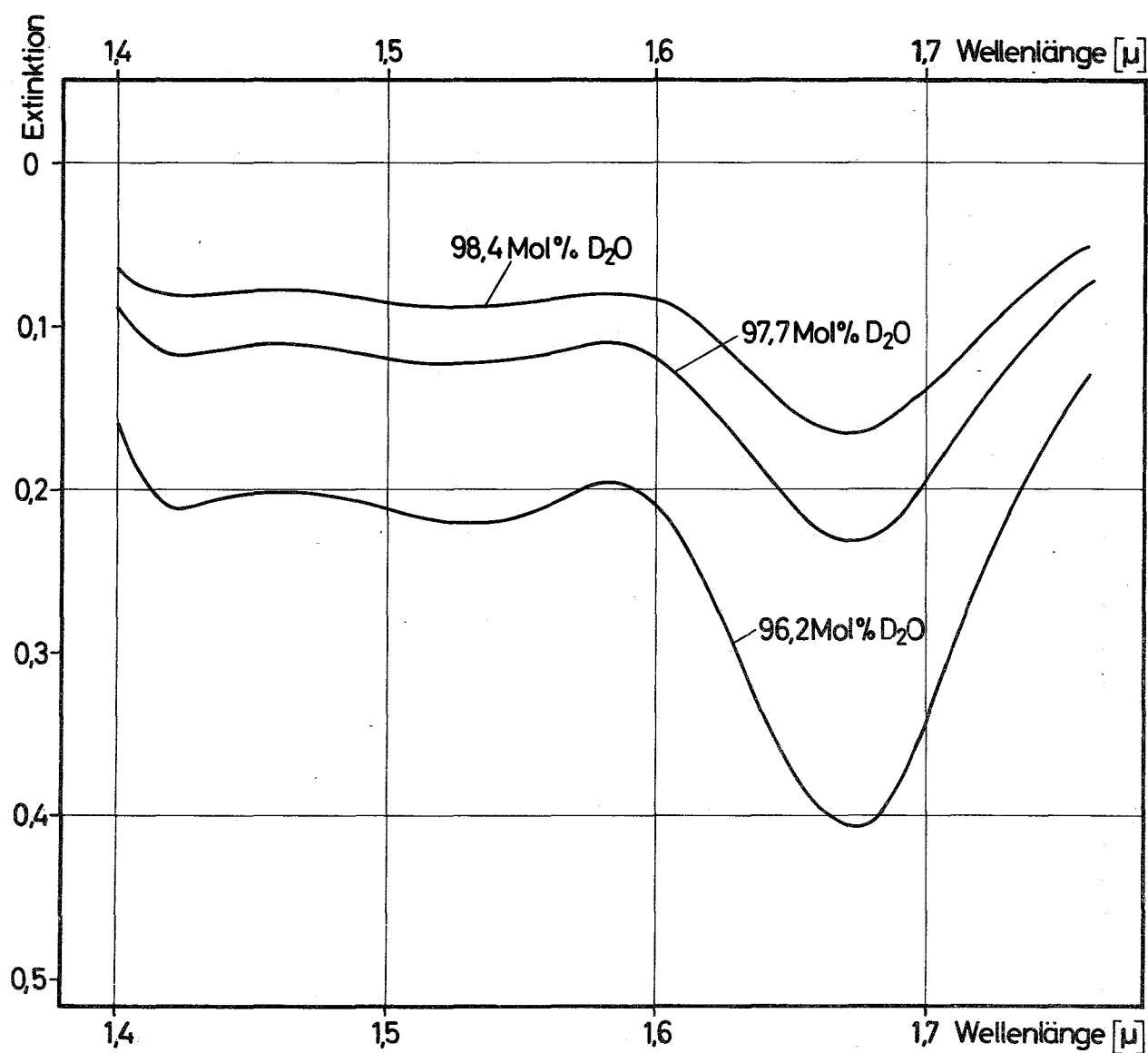


Abb.7: Absorptionsspektren von Proben mit 96,2, 97,7 und 98,4 Mol% D<sub>2</sub>O, Messung gegen Standardwasser mit 99,751 Mol% D<sub>2</sub>O, 1 cm Quarzküvette, Spalt 0,02 mm.



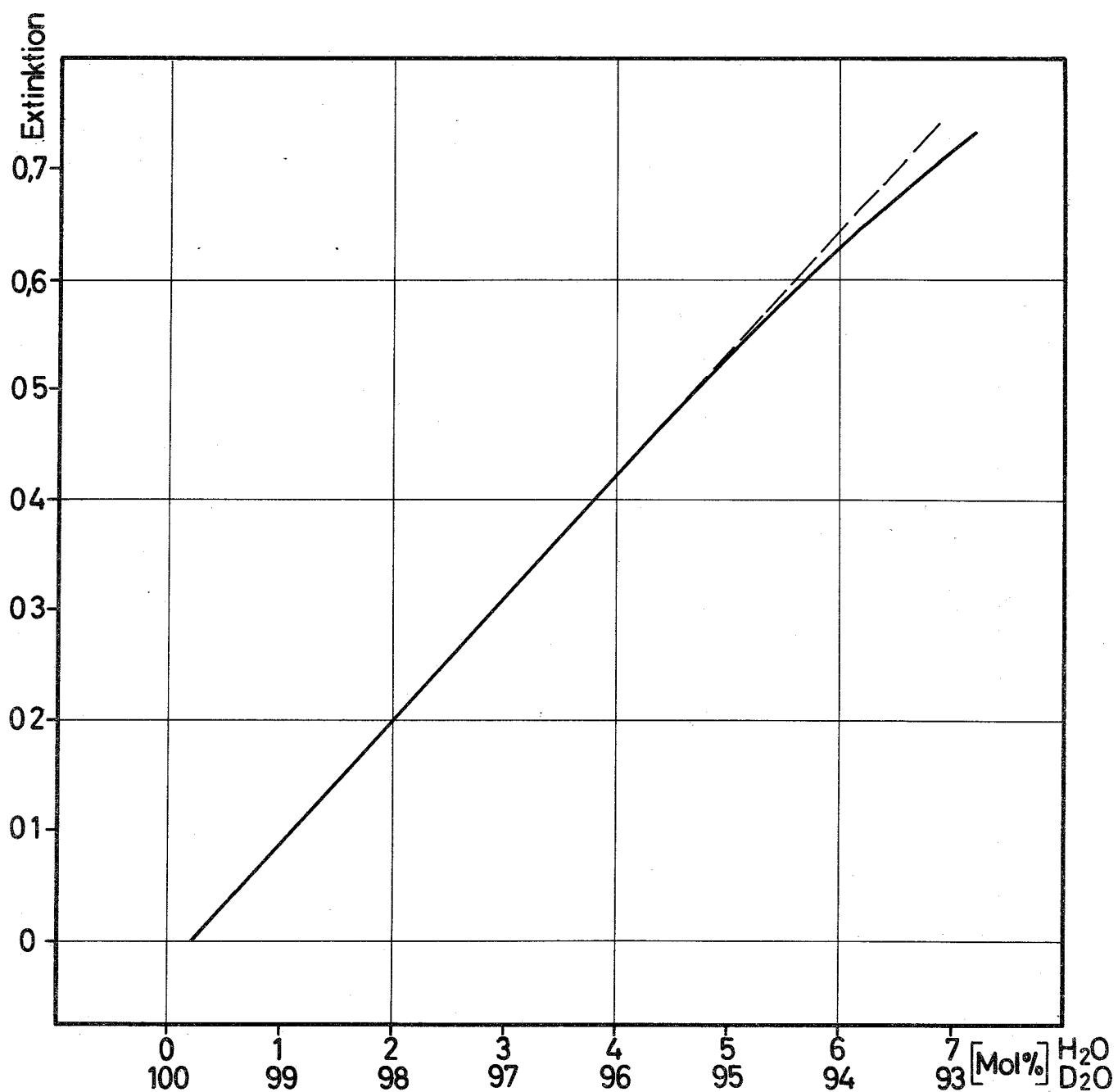


Abb.8: Eichkurve für Wasserproben mit 95 bis 100 Mol% D<sub>2</sub>O, 1,67 $\mu$  Spalt 0,02 mm Raumtemperatur 24 °C, 1 cm Quarzküvette, Messung gegen Standardwasser mit 99,751 Mol% D<sub>2</sub>O..

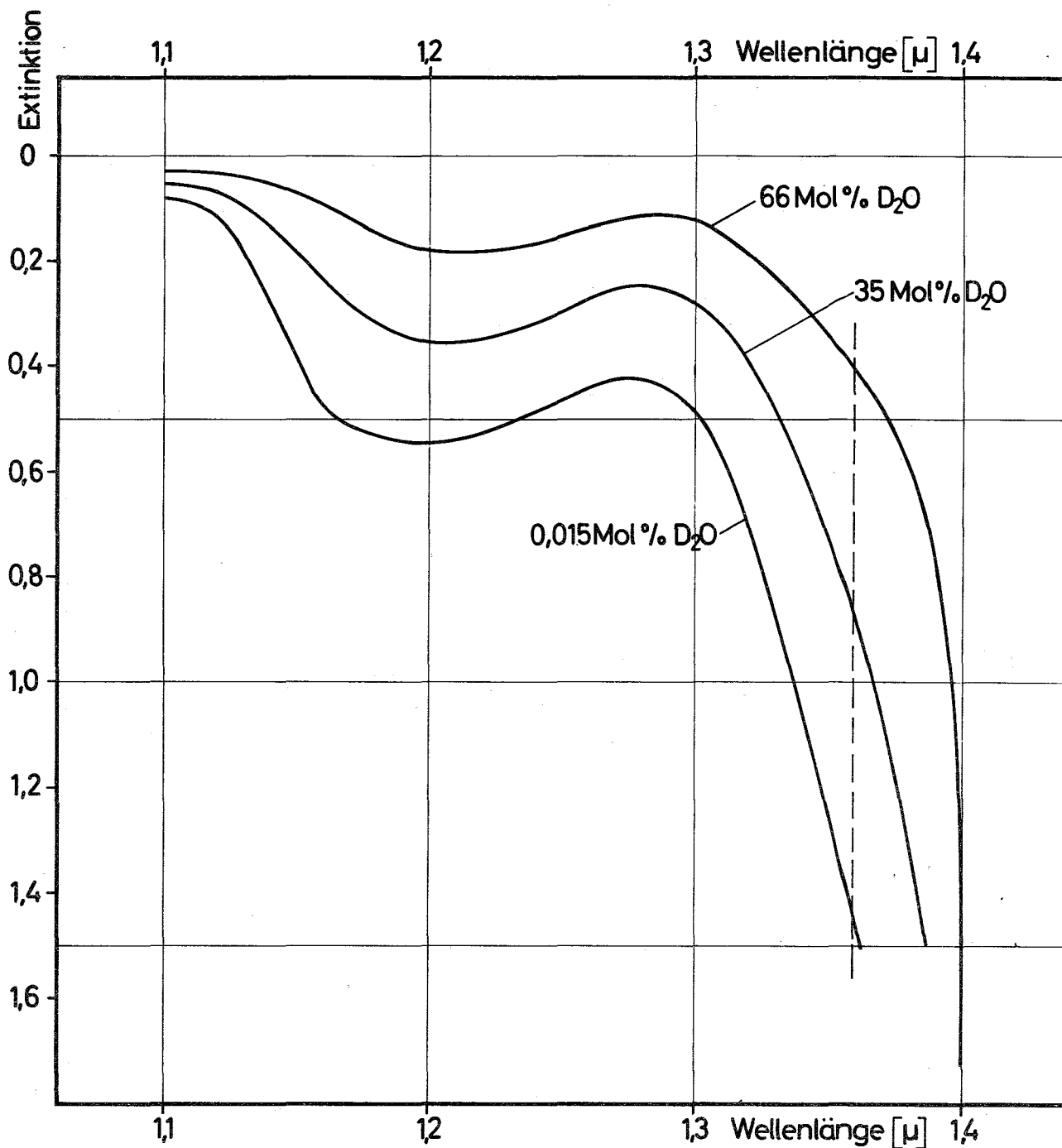


Abb.9: Absorptionsspektren von Proben mit 0,015 (natürliche Isotopenzusammensetzung), 35 und 66 Mol% D<sub>2</sub>O, Messung gegen Standardwasser mit 99,751 Mol% D<sub>2</sub>O. 1 cm Quarzküvette, Spalt 0,01 mm.

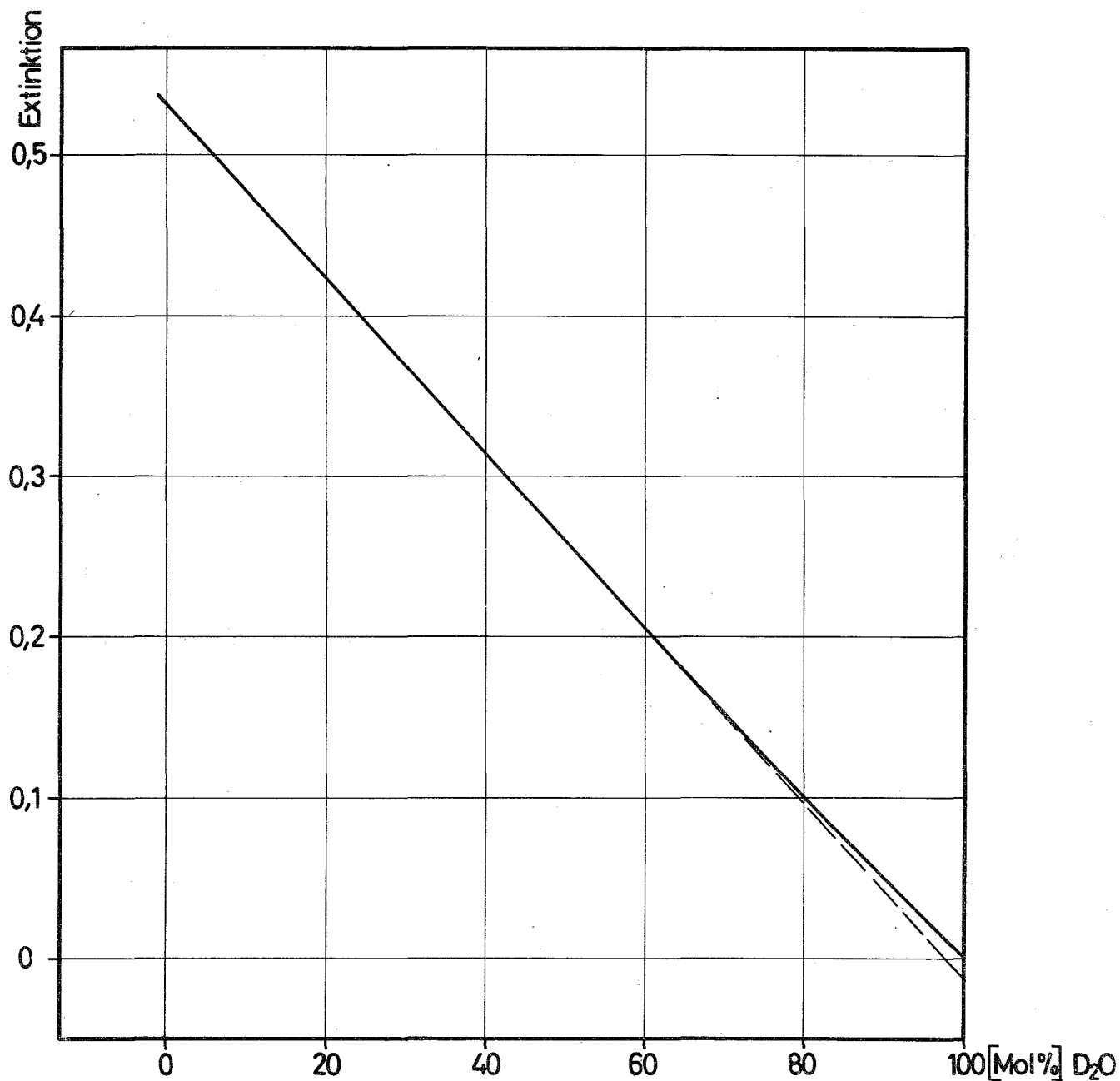


Abb. 10: Eichkurve für Wasserproben mit 0-100 Mol% D<sub>2</sub>O, 1,21  $\mu$ , Spalt 0,01 mm, 1 cm Quarzküvette, Raumtemperatur 22 °C, Messung gegen Standardwasser mit 99,751 Mol% D<sub>2</sub>O.

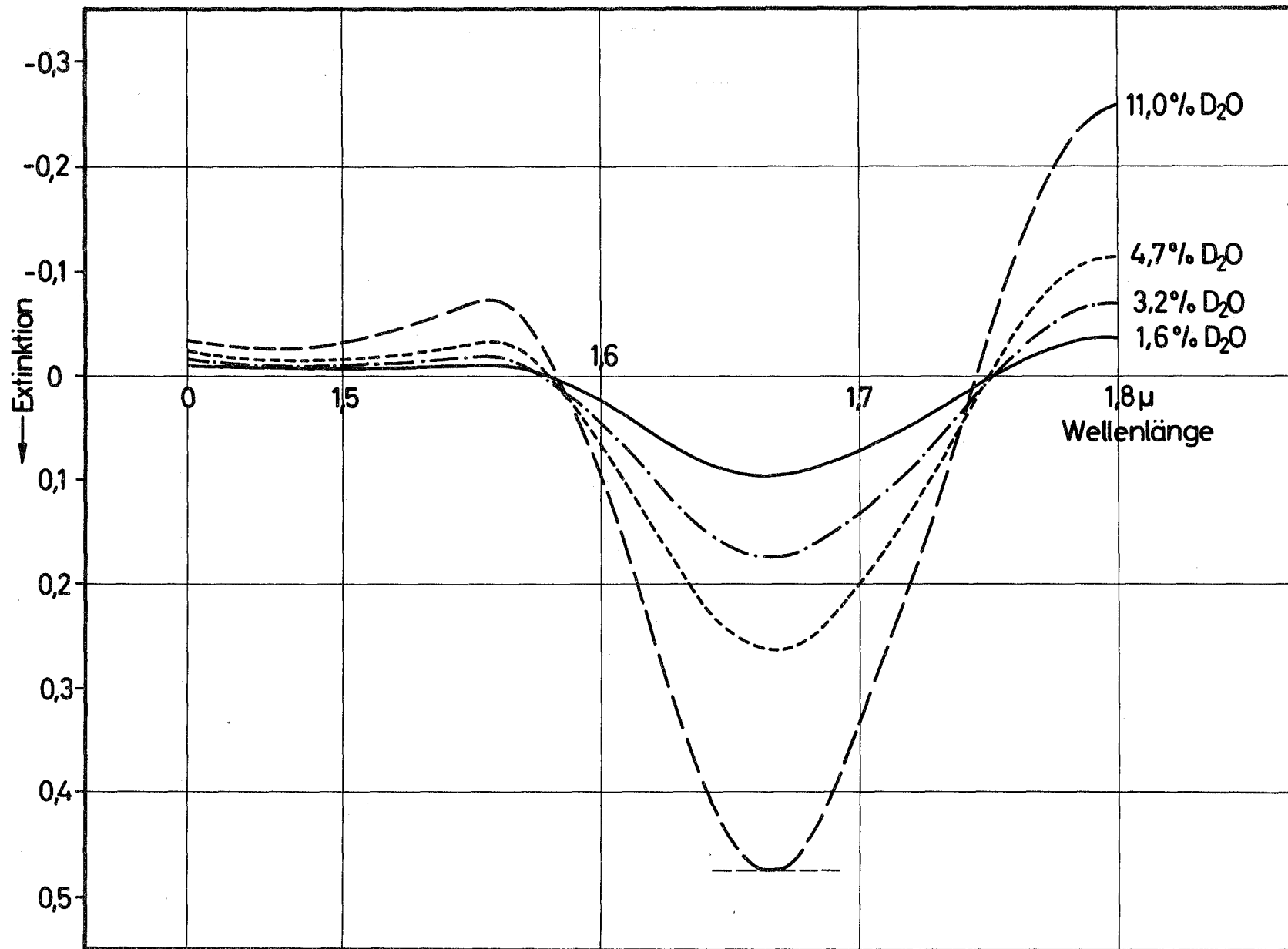


Abb.11: Absorptionsspektren von Proben mit 0-11 Mol% D<sub>2</sub>O, Messung gegen Wasser mit natürlicher Isotopenzusammensetzung, 1 cm Quarzküvette, Spalt 0,3 mm.

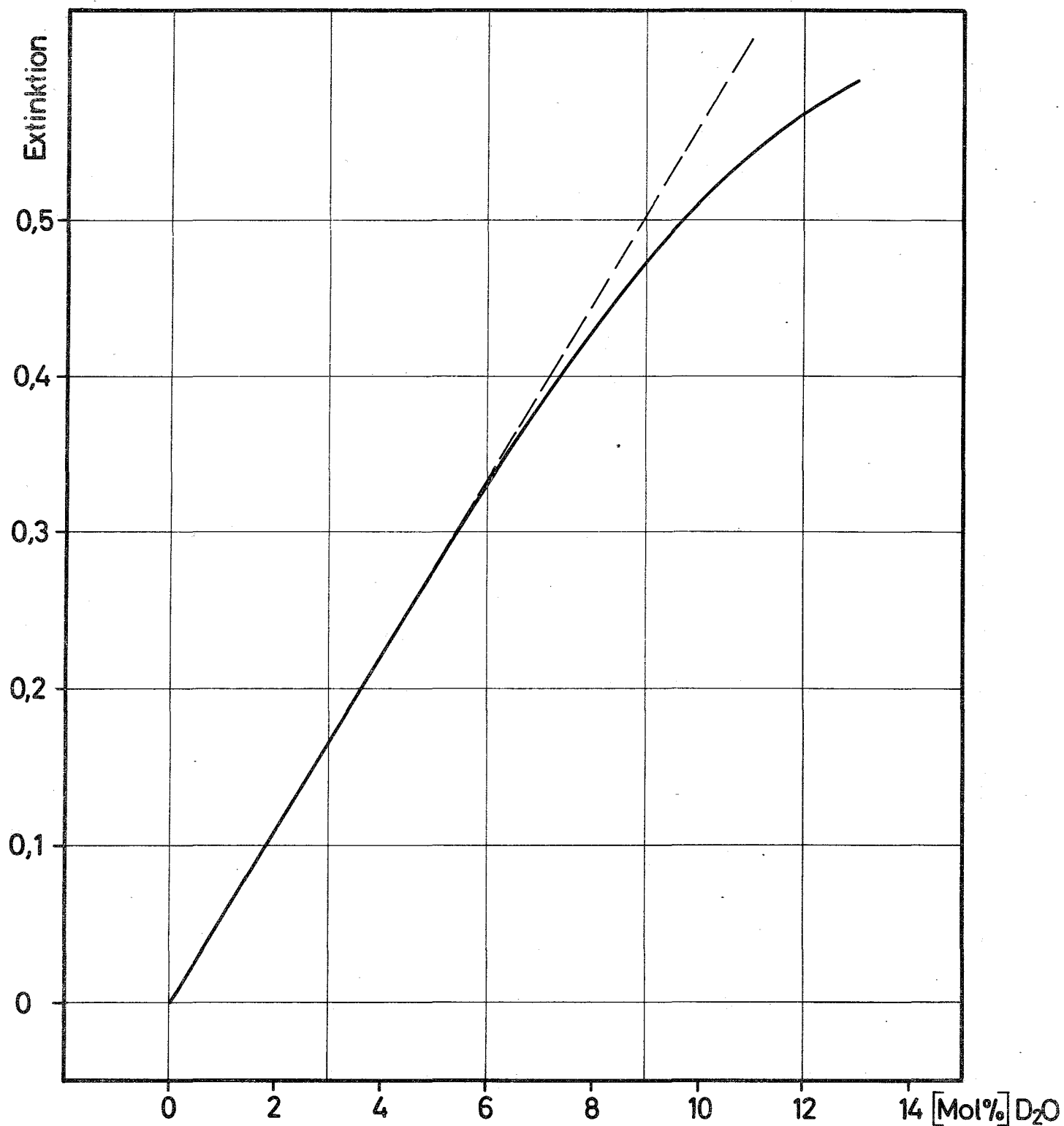


Abb.12: Eichkurve für 0-10 Mol% D<sub>2</sub>O, 1,67 μ, Spalt 0,3 mm, 1 cm Quarzküvette, Raumtemperatur 24 °C. Messung gegen Wasser mit natürlicher Isotopenzusammensetzung.

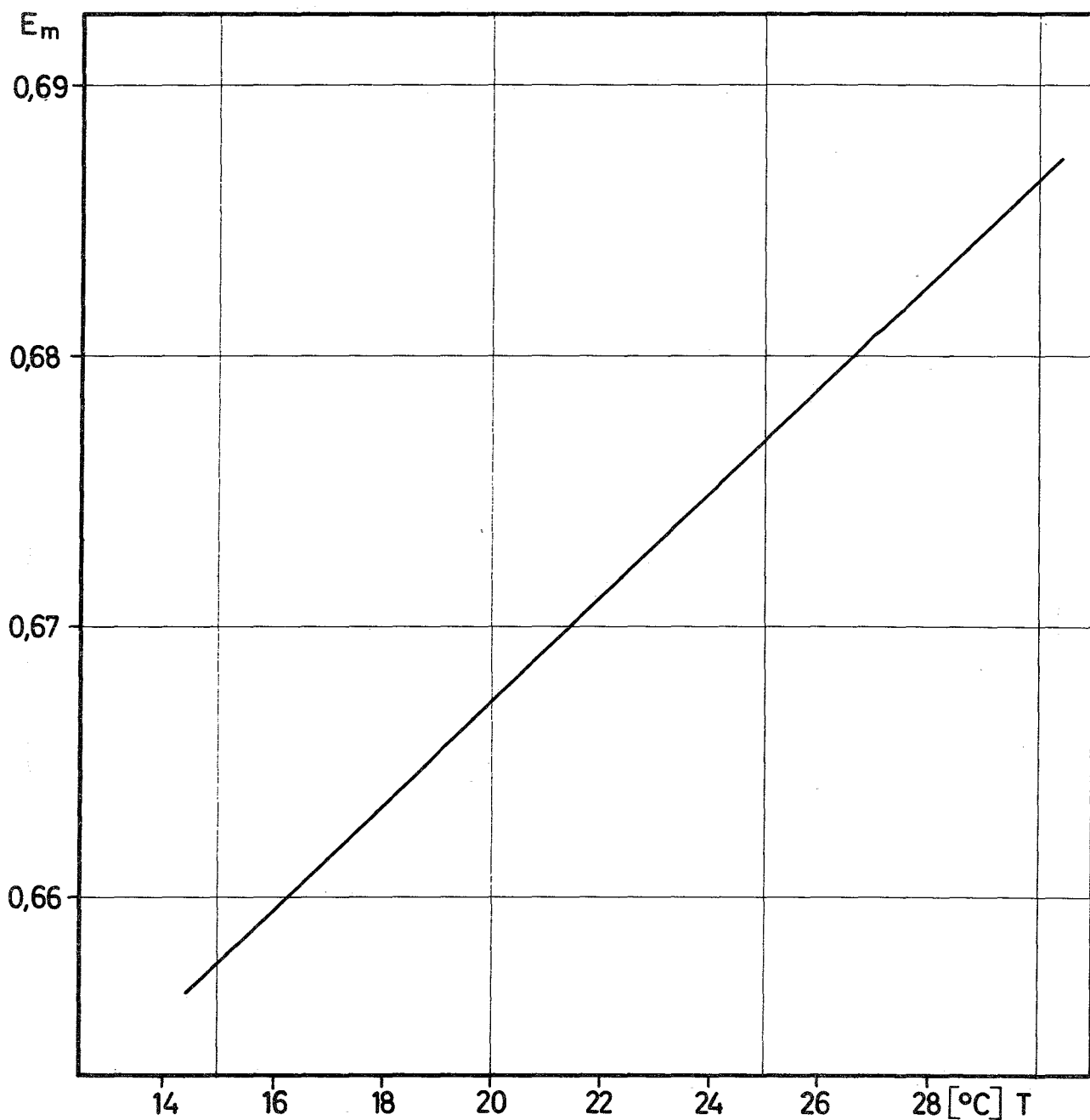


Abb. 13: Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von der Temperatur bei  $2,48 \mu$ , Spalt  $0,3 \text{ mm}$ ,  $99,2$  bis  $99,7 \text{ Mol\% D}_2\text{O}$ , Messung gegen Standardwasser  $99,751 \text{ Mol\% D}_2\text{O}$ .

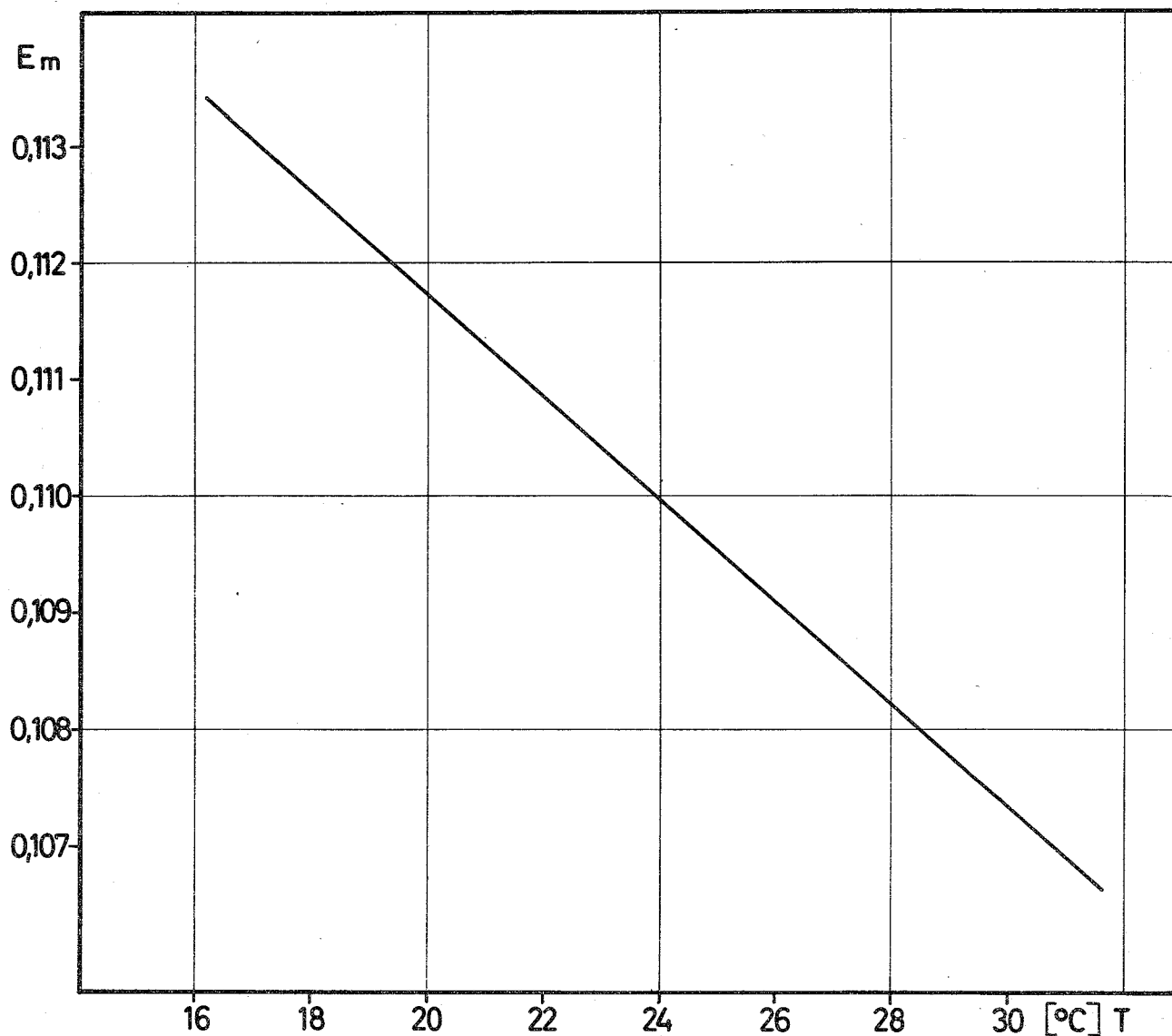


Abb. 14: Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von der Temperatur bei  $1,67 \mu$ , Spalt  $0,02 \text{ mm}$ ,  $95\text{-}100 \text{ Mol\% D}_2\text{O}$ . Messung gegen Standardwasser  $99,751 \text{ Mol\% D}_2\text{O}$ .

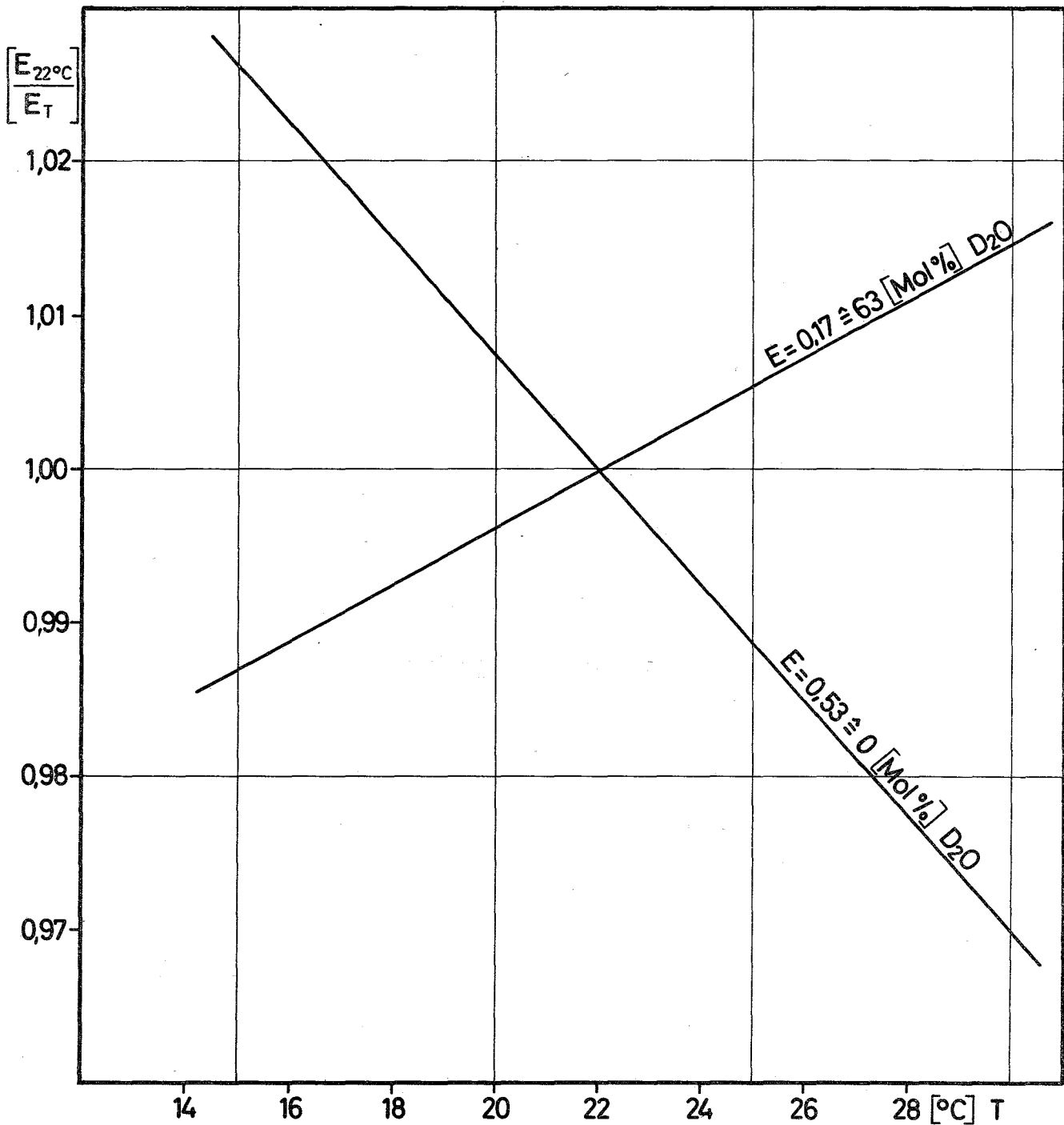


Abb.15: Abhängigkeit des Quotienten der Extinktionen bei  $22^\circ\text{C}$  und bei  $T^\circ\text{C}$  von der Temperatur bei  $1,21\ \mu$ , Spalt  $0,01\ \text{mm}$ , für zwei verschiedene Konzentrationen. Messung gegen Standardwasser  $99,751\ \text{Mol}\% \text{D}_2\text{O}$ .



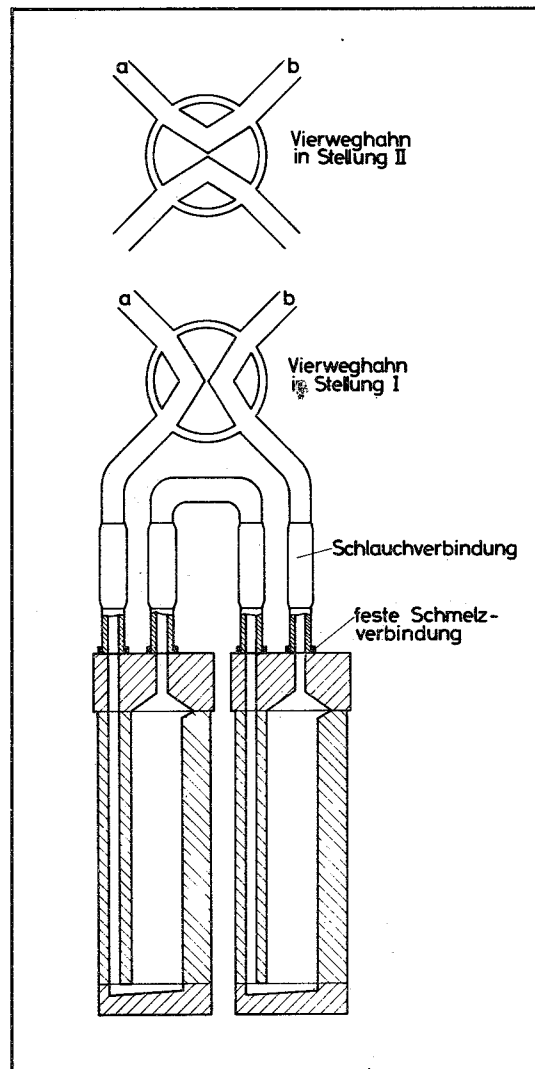


Abb. 16: Kuvettensystem, etwa natürliche Größe.

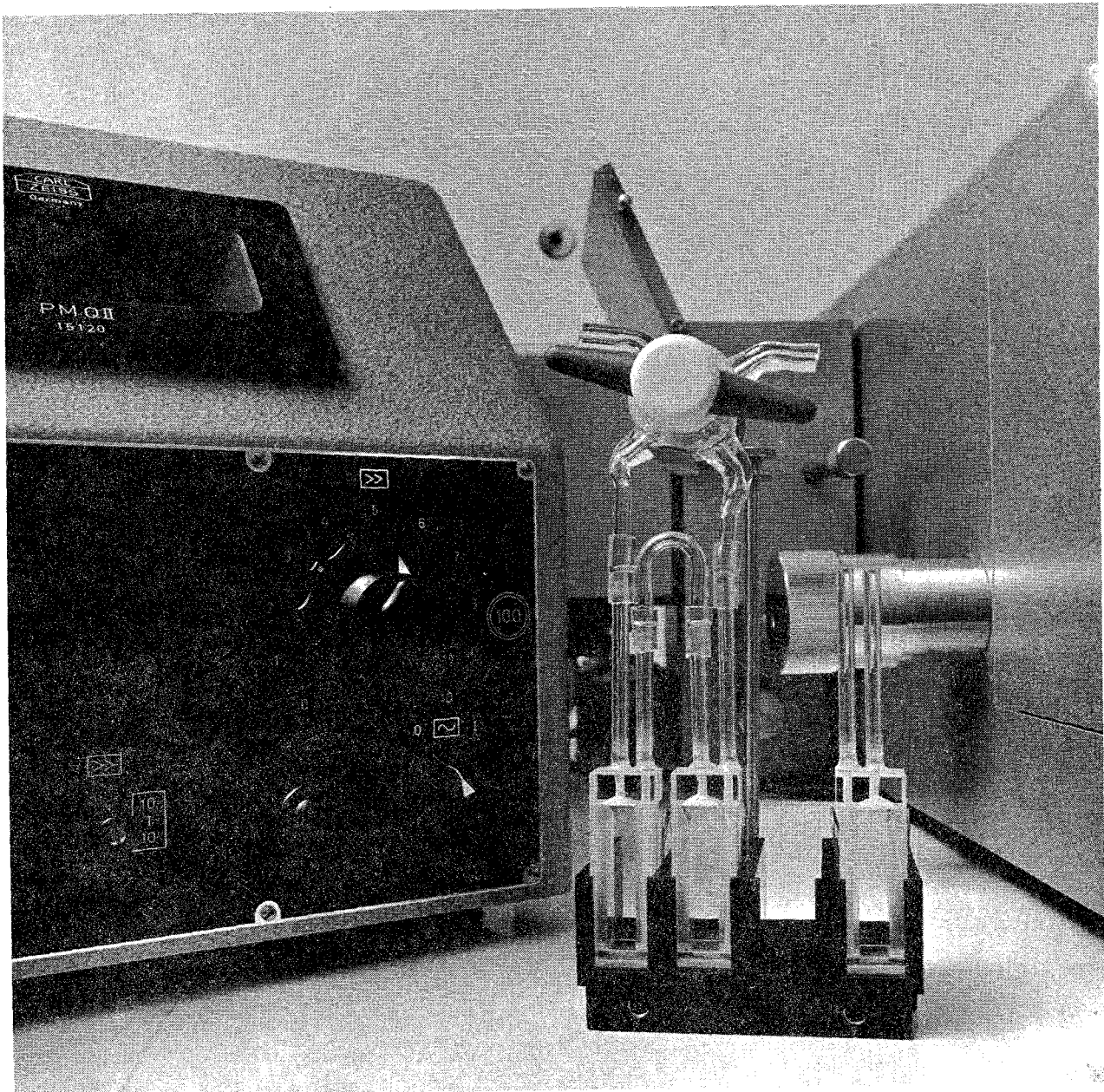


Abb. 17: Kuvettensystem