



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

"USO DE LA ESPECTROMETRIA INFRARROJA EN
EL ANALISIS DE AGUA PESADA"



T E S I S

Que para obtener el Título de:
Q U I M I C O

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

p r e s e n t a :

JUAN JORGE ARVIZU ACOSTA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Introducción y objetivo	1
CAPITULO 1.- La energía nuclear.	3
1.1.- La industria nuclear internacional.	3
1.2.- Programa nucleoelectrico de México.	8
1.2.1.- Evaluación crítica de Laguna Verde.	10
1.3.- ¿Debe tener México programa nucleoelectrico?	12
CAPITULO 2.- Producción de agua pesada.	15
2.1.- Descripción del proceso G-S (Girdler-Sulfide).	16
2.2.- Control químico del proceso G-S.	17
CAPITULO 3.- Importancia del análisis de agua pesada.	22
3.1.- Métodos de análisis de agua pesada.	22
CAPITULO 4.- Espectroscopía infrarroja. General.	27
4.1.- Métodos espectroscópicos.	27
4.2.- Ley de Lambert y Beer.	30
4.3.- Absorción en el infrarrojo.	32
4.4.- Instrumentación utilizada en espectroscopía infrarroja.	35
CAPITULO 5.- Absorción de agua pesada en el infrarrojo. Teoría.	47
5.1.- Modos vibracionales de agua pesada.	47

5.2.- Efecto de la temperatura en el equilibrio químico.	50
5.3.- Cálculo de concentraciones reales a partir de nominales.	51
5.4.- Composición isotópica y principales bandas de absorción.	53
CAPITULO 6.- Parte Experimental.	59
6.1.- General.	59
6.2.- Material y equipo.	59
6.3.- Procedimientos Analíticos.	60
6.3.1.- <u>Método No. 1.</u> Análisis de agua pesada en el intervalo de concentración de 0.6-6%.	62
6.3.2.- <u>Método No. 2.</u> Análisis de agua pesada en el intervalo de concentración de 0.1-0.6%.	65
6.3.3.- <u>Método No. 3.</u> Análisis de agua pesada en el intervalo de concentración de 0.02-0.06%.	66
6.3.4.- <u>Método No. 4.</u> Análisis de agua pesada en línea en el intervalo de concentración de - - 0.02-0.06%.	71
6.3.5.- <u>Método No. 5.</u> Detección de agua pesada en agua ligera en concentración cercana a la natural.	74

CAPITULO 7. - Resultados.	75
CAPITULO 8. - Fraccionamiento isotópico.	85
Discusión y conclusiones.	88
Bibliografía.	92
Apendices.	97

INTRODUCCION Y OBJETIVO

La energía generada por un reactor nuclear se presenta en forma de calor en los elementos combustibles, para extraer una gran cantidad de energía del volumen relativamente reducido del núcleo de un reactor de potencia, se precisa disponer de un medio de refrigeración adecuada.

De una forma muy general, para la extracción eficiente de energía, un buen refrigerante será aquel que posea un coeficiente de transmisión de calor elevado y una gran capacidad calorífica.

El agua es en la actualidad el refrigerante más utilizado en reactores térmicos, y cuando es de potencia, añade como otra cualidad la de ser un buen moderador de neutrones, su viscosidad es baja y su calor específico alto, lo que permite reducir potencias de bombeo.

Los inconvenientes del agua son su apreciable sección eficaz neutrónica que obliga a trabajar con uranio enriquecido, así como su bajo punto de ebullición; el agua pesada (D_2O) no presenta el primero de estos inconvenientes y sí todas las ventajas, y se le ha utilizado como enfriador y moderador en el circuito primario de reactores de uranio natural y en reac

tores de torio de segunda generación^(1,2).

El propósito de este modesto trabajo, que se presenta como tesis, era contribuir a la optimización del control de - calidad en una planta de producción de agua pesada, imprescindible para el desarrollo de reactores de uranio natural.

C A P I T U L O 1

LA ENERGIA NUCLEAR

La energía nuclear es relativamente reciente y los nombres de muchos científicos están ligados a su desarrollo; Becquerel, Curie, Einstein, etc. sin embargo, y desde su inicio los sesgos militaristas y las orientaciones bélicas se asocian indisolublemente a dicho desarrollo.

Precisamente a partir de esos notables descubrimientos y de un extraordinario desarrollo científico y tecnológico, la energía nuclear tuvo un gran auge.

En cuanto a los usos y aplicaciones con fines pacíficos se pueden mencionar: la irradiación de alimentos, esterilización de productos, producción de radiofármacos, aplicaciones hidrológicas, etc. pero sin duda la más importante y controvertida es la generación de energía eléctrica, por sus implicaciones técnicas, políticas, sociales y militares.

1.1. INDUSTRIA NUCLEAR INTERNACIONAL

Luego de la segunda guerra mundial surgió una nueva industria en el mercado internacional: La Industria Nuclear, que si bien se venía conformando desde principios de siglo, no fué sino hasta que arrojaron la bomba atómica al final de

la guerra y en íntima conexión con la gran fase expansiva del desarrollo capitalista, se fomentó con mayor impulso, integrando las actividades de diseño y construcción de reactores nucleares de potencia, así como el ciclo de combustibles.

El año de 1946, resultó determinante para la industria nuclear, pues en Estados Unidos se permitió la transferencia de tecnología nuclear del área militar a la civil, es decir "civilizando" los usos y aplicaciones de la tecnología nuclear.

Para 1953, únicamente cinco países operaban reactores de investigación: Canadá, Francia, Reino Unido, E.U.A., y la Unión Soviética. Por ello han sido considerados pioneros en aplicaciones pacíficas de la energía nuclear aunque siempre han sido igualmente pioneros en el uso de la energía nuclear con fines militares.

En los años sesenta, la industria nuclear integraba un conjunto importante de empresas de diseño, ingeniería y construcción, fabricación de partes y componentes.

A principios de 1970, la generación nucleoelectrónica representaba el 2.5% de la generación de energía eléctrica mundial, en el mismo año los reactores P.W.R. (Presurized Water Reactor), y B.W.R. (Boiling Water Reactor) manufacturados

por Westinghouse y General Electric, empezaban a dominar el mercado de reactores (35%), tanto por sus exportaciones como en el mercado interno norteamericano; a diferencia de otras firmas prácticamente concentradas en su mercado interno; - - A.E.C.L. (Canadá) con reactores CANDU*, Francia con reactores G.C.R. (Gas Cooled Reactor), Kraftwerk-Siemens Alemania, Atome-nergoexport (U.R.S.S.), posteriormente intervinieron los consorcios japoneses.⁽³⁾

Ciertamente hasta 1974-75, la energía nuclear experimentó un crecimiento sin precedentes en los países industrializados y generó expectativas en los semi-industrializados y hasta algunos países en proceso de industrialización formularon sendos programas de diversificación energética por la vía nuclear, y no era para menos, las expectativas creadas alrededor de la nucleoelectricidad, le auguraban un futuro promisorio.

En los años setenta, se dieron las nacionalizaciones del petróleo en algunos países árabes, ello ocasionó que adquirieran el control definitivo de sus recursos y el desplazamiento de las grandes compañías trasnacionales que regulaban los precios del mercado.

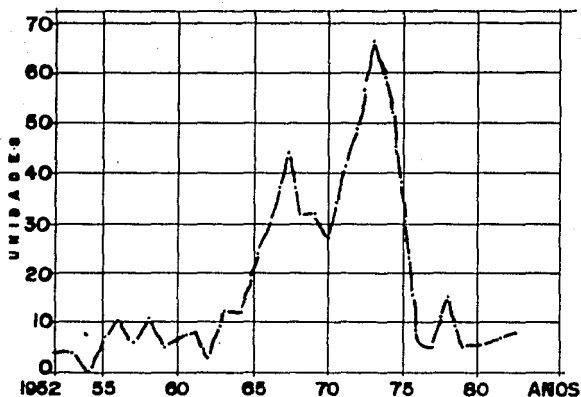
Los precios de los hidrocarburos se cuadruplicaron y

* CANDU. Canadian Deuterium Uranium.

esto afectó drásticamente a las potencias consumidoras, el mundo comenzaba a vivir una de las más profundas crisis de los últimos tiempos, a la par comenzaba una larga fase depresiva desigual y diferenciada, que persiste aún, generando un proceso de reestructuración financiera, comercial e industrial que ha involucrado a la industria energética internacional y, entre ella a la industria nuclear.

Los consumidores de hidrocarburos intentaron diversificar sus fuentes de energía, esta diversificación planteaba la sustitución por nucleoelectricidad, la única eficiente y totalmente probada para sustitución masiva de hidrocarburos, pero estos programas requerían de maduración y no tuvieron efectos inmediatos; los mercados estaban a su vez afectados por la crisis, y en su expresión monetaria se tradujo como aumento en el déficit, deterioro en la balanza de pagos y aceleración en el endeudamiento, hubo necesidad de exportar su crisis, y así, promovieron un volumen creciente de créditos y recursos al tercer mundo que llegaron a los ochenta con el mayor endeudamiento de su historia.

Ya en 1976, la industria nuclear presentaba un drástico decaimiento (ver gráfica 1) tanto en la ampliación de nuevos pedidos e instalaciones como en la suspensión de obras y algunas en etapas de construcción avanzada.



GRAFICA N°1 PEDIDOS DE REACTORES 1952 - 82

En los 80, la proyecciones han disminuido sustancialmente en los planes nucleoelectricos: 36% en el caso de Canadá, 21% en Francia, 24% en Alemania, 26% en Japón, 52% en España y sobresale E.U.A. donde la reducción es de 75%.⁽³⁾

La energía nuclear no ha satisfecho los requerimientos de los productores y sigue esperando su turno y con la tendencia a mantenerse el precio de los hidrocarburos deberá seguir esperando.

1.2. PROGRAMA NUCLEOELECTRICO DE MEXICO

La idea de instalar reactores nucleares en México, surge en el contexto mismo de la promoción internacional de la tecnología nuclear. Ya en 1959, se hablaba de instalar una nucleoelectrica, como posibles lugares se mencionaban el D.F. y Chihuahua.

Precisamente con la intención de preparar la instalación de centrales de potencia, en 1960 se inicia un programa de reactores en la C.N.E.N. (Comisión Nacional de Energía Atómica).

En 1969, se empezó a evaluar nuevamente la instalación de una central nucleoelectrica, el presidente en turno fundamentó la licitación, cuando incluso ya se había seleccionado el sitio: Laguna Verde, Ver. En Agosto de 1970, se tomó la decisión formalmente, la empresa que estaría a cargo de la construcción sería la General Electric, el reactor sería un B.W.R. de uranio enriquecido y como enfriador agua hirviendo, fecha de terminación: Septiembre de 1975.

Esto originó una fuerte polémica que fue profundizándose y adquiriendo connotaciones políticas en torno al tipo de reactor que se debía instalar:

- a) De Uranio enriquecido.- Con el riesgo de depen-

der del extranjero no solo en torno al tipo de reactor, sino en el ciclo de combustible, que solo algunos países han desarrollado debido a la complejidad técnica y a las implicaciones militares, que es una limitación real y México sería muy susceptible de un embargo (como realmente sucedió).

b) De Uranio Natural-Agua pesada.- En los que no incluye la etapa de enriquecimiento, y que bien, dicho ciclo de combustible podría desarrollarse en México a la vez que existían ciertas posibilidades de fabricar agua pesada, idea básicamente sustentada por el gremio de trabajadores.

En el programa de energía de 1980, se planteaba la instalación de 20,000 MWe para el año 2000, de hecho esta decisión tuvo como antecedente un estudio de factibilidad realizado entre C.F.E. (Comisión Federal de Electricidad) y tres empresas extranjeras. Los trabajadores del I.N.I.N. (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares) señalaron la incertidumbre de dicho programa, anteponiendo las necesidades nacionales en esos momentos en la rama nucleoelectrónica.

Pero después de diversos estudios, recomendaban en todos los casos seguir adelante, la realidad se impuso sobre los planes, programas, concepciones e intenciones del Estado Mexicano, en Mayo de 1982, C.F.E. anuncia que por falta de recursos financieros se posponía la segunda planta nuclear y --

que el programa de 20,000 MWe quedaba suspendido "hasta nuevo aviso".

El haber planteado un programa de esa magnitud era - completamente absurdo, se requerían 21 ó 30 reactores según - el tipo, 6 ó 19 plantas de elementos combustibles de 200 ton/año, plantas de enriquecimiento de uranio de 4 millones de -- unidades separativas, 12 plantas de agua pesada de 228ton/año en caso de reactores CANDU, plantas de conversión de UF_6 de - 5000 ton./año, y entre 3 y 4 fábricas de tubos de Circaloy.⁽⁴⁾

El actual programa de energéticos 1984-85, no solo - anula la proyección multicitada, sino que ni siquiera se atre - ve a mencionarla, ni siquiera se atreve a establecer una pro - yección alternativa.

1.2.1. EVALUACION CRITICA DE LAGUNA VERDE.

Después de 16 años de vicisitudes, se prevee la pues - ta en marcha del primer reactor en 1987 o a principios de - - 1988, (octava estimación).

La experiencia de Laguna Verde se ha caracterizado - por una inestabilidad muy grande, productos tanto en el cam - bio de administración, como cambios de enfoque y método, que a la postre han significado retrasos y aumento considerable -

en costos. A continuación se mencionan algunos problemas de Laguna Verde:

- a).- Discontinuidad administrativa en programas de diseño, construcción e ingeniería.
- b).- Desconexión con investigación y desarrollo.
- c).- Escasa participación de la industria nacional.
- d) Falta de metodología en la estimación de costos.
- e).- Pugnas entre funcionarios y sindicato.

Ciertamente Laguna Verde ha permitido la capacitación de recursos humanos en diversas áreas, pero se trata de un fenómeno aislado que no ha permitido la integración de técnicos que puedan recibir y desarrollar tecnología.

C.F.E. argumenta que el atraso se debe a la multitud de cambios administrativos; sin ser esto falso, resulta absurdo reducir las dificultades a meras cuestiones administrativas, el desarrollo nuclear es mucho más complejo.

En cuanto a costos se cuenta con muchas y diversas estimaciones y es muy difícil evaluarlos, la C.F.E. de manera oficial afirma que el costo hasta 1985, ha sido de 1738 millones de dólares (de 1985 ¡¡¡) y que faltaban por ejercerse 399 millones, obviamente estas cifras no coinciden con las estimaciones en los informes presidenciales, pues dos mil millones

de dólares en ese año eran 800,000 millones de pesos, cuando la estimación del presidente en ese año fue de 129,000 millones de pesos. (5) Algunos economistas estiman que el costo de Laguna Verde representa el 3.4% de la deuda externa.

Laguna Verde no ha sido un ejemplo a seguir y representa un real fracaso técnico, pero es muy probable que en términos económicos y financieros muchas compañías y los bolsillos de los funcionarios no tengan absolutamente nada que lamentar.

1.3. ¿DEBE TENER MEXICO PROGRAMA NUCLEOELECTRICO?

La respuesta no puede ser contundente; en países que no cuentan con combustibles fósiles la energía nuclear está justificada, incluso, para México no se puede negar la posibilidad de un programa modesto que permita un mayor conocimiento de esta fuente energética; tal vez una opción sería producir reactores de baja potencia de servicio múltiple; desalinización, investigación, producción de radioisótopos, etc. pero nunca se podrá justificar el absurdo programa de 20,000 MWe en un país petrolero como el nuestro.

Es cuestión de un riguroso análisis científico y político que involucre una decisión de sociedad, la que debe estar informada y concientizada de los riesgos y ventajas que

presenta este tipo de energía y que debe involucrar las cuestiones ecológicas incluyendo los problemas que presentan los desechos radiactivos.

El programa nuclear de los años setentas, concluía de manera tal vez ingenua que los reactores de uranio natural- agua pesada (CANDU), debía ser la base de un programa nacional de reactores, ya que:

- a).- Permitía cierta independencia en el ciclo de combustible.
- b).- Mayor participación nacional en la producción de agua pesada.
- c).- Menor costo.
- d).- Se produciría más combustible para los reactores de segunda generación.
- e).- Mayor impulso a las actividades de investigación y desarrollo.

Dentro de este marco se iniciaron los trabajos de la P.E.A.P. (Plana Experimental de Agua Pesada) cuyos objetivos centrales eran:

- 1.- Preparación y captación de personal en diseño, ingeniería, operación, investigación y desarrollo - en agua pesada.

- 2.- Lograr un enriquecimiento de 0.06-0.25% de agua - pesada por el proceso bitérmico G-S.
- 3.- Dominar la tecnología de enriquecimiento por destilación a presión reducida, posterior al G-S.
- 4.- Realizar el diseño y la ingeniería de una planta de producción de 20 ton./año.

C A P I T U L O 2

PRODUCCION DE AGUA PESADA

Dado que los isótopos de un elemento tienen esencialmente las mismas propiedades químicas, los métodos químicos - comunes de separación no son aplicables, generalmente.

Los métodos de separación de isótopos se basan en las pequeñas diferencias químicas y físicas entre las que se pueden mencionar: diferencias de masas, punto de ebullición, intercambio catalítico, velocidades de reacción etc.

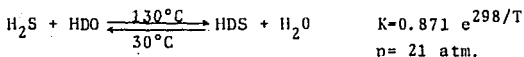
Las diferencias entre deuterio y protio, son relativamente marcadas dada su diferencia de masa 2:1, sin embargo el problema se presenta por la cantidad de deuterio en la naturaleza 1:7000, que hace que la producción de agua pesada sea difícil y costosa.

Entre los métodos físicos de separación se pueden mencionar: la destilación de hidrógeno y destilación de agua; entre los métodos químicos tenemos entre otros, la electrólisis, intercambio catalítico amina-hidrógeno, intercambio catalítico agua-hidrógeno, separación por laser e intercambio entre ácido Sulphídrico y agua (proceso G-S). Este último fue seleccionado para iniciar los trabajos de separación primaria de agua pesada, ya que se disponía de materia prima, se contaba

con cierta experiencia técnica y los costos no eran tan elevados.

2.1. DESCRIPCION DEL PROCESO G-S (Girdler-Sulfide).

El proceso se basa en la reacción entre ácido Sulfhídrico y agua deuterada:



Los elementos básicos del proceso G-S, son un par de torres (ver diagrama de flujo fig. 2) provistas de platos perforados en los que están en contacto líquido y gas, una de las torres opera a 30°C (torre fría) y la otra a 130°C (torre caliente).

El agua de alimentación (0.015% D) se introduce en la parte superior de la torre fría y desciende a través de los platos, donde el sulfhídrico es circulado a contracorriente.

El agua es progresivamente enriquecida con el deuterio residual que contiene el ácido sulfhídrico; el agua enriquecida en aprox. 0.06% pasa a la torre caliente (parte inferior) donde se realiza el proceso de manera similar, solo que ahora el que se enriquece es el sulfhídrico que pasa a la to

re caliente de la segunda sección donde recupera más deuterio que contiene el agua de recirculación; posteriormente pasa a la última sección de torres (caliente y fría), donde el agua se enriquece hasta alcanzar un 15-20% D_2O , para pasar finalmente a la sección final de concentración por destilación a presión reducida⁽⁶⁾

La planta experimental estaba diseñada para llevar a cabo la primera parte del proceso, es decir lograr una concentración de 0.06% de D_2O en circuito abierto y 0.25% en circuito cerrado.

2.2. CONTROL QUIMICO DEL PROCESO G/S. (7-10)

El control químico en una planta de producción es bastante amplio y en esta parte solo nos concretaremos a mencionar el control químico mínimo que se tenía previsto para la planta experimental y que se divide en tres etapas: Agua de alimentación, proceso y efluentes.

AGUA DE ALIMENTACION

Concentración de deuterio en agua natural.- Es de primordial importancia para la elección del sitio donde se instalará la planta; la evaluación se realizó por espectroscopía infrarroja y por espectrometría de masas.

Oxígeno disuelto.- Es una impureza indeseable ya que es fuertemente corrosivo, se le elimina por adición de sulfito de sodio, la evaluación la realizó procesos Hidrotécnicos-S.A.

Carbon Organico Total.- El C.O.T. es un índice de impurezas orgánicas, las cuales pueden ocasionar formación de espumas durante el proceso y estas disminuyen la eficiencia de intercambio isotópico; puede eliminarse con filtros, pero tiene efecto acumulativo. Se le determinó volumetricamente.

Sulfito de Sodio.- Se le utiliza para eliminar el oxígeno disuelto, pero a su vez puede ocasionar problemas, se le determina por volumetría.

Conductividad y pH.- Son un índice de pureza de agua y se les determina en línea.

Cationes y Aniones.- Su presencia afecta varios parámetros del proceso, se les elimina con resinas de intercambio iónico; la evaluación fue realizada por Procesos Hidrotécnicos S.A.

Espumabilidad.- La formación de espumas puede ocasionar una disminución en la eficiencia de intercambio isotópico hasta en un 50%, para evitar su presencia, se añade un anties

pumante pero este a su vez puede ocasionar problemas, se - -
hacen varias pruebas para determinar el grado de espumabili-
dad; tensión superficial, viscosidad, tiempo de coalescencia.

PROCESO

Nivel de espuma.- Nos indica el desarrollo del proce-
so, la evaluación se hace con un rastreador de interfase a ba-
se de una fuente de gammas de ^{60}Co . Se puede corregir disminu-
yendo el flujo y/o añadiendo antiespumante.

Deuterio en línea.- Se utiliza para evaluar la efi- -
ciencia de los platos, requiere alta precisión, se utiliza es-
pectrometría de masas, pero cuando se requiere analizar una -
sección del proceso, se puede utilizar infrarrojo.

EFLUENTES

Análisis de agua pesada O.I-0.6t.- Se puede decir que
determina la eficiencia absoluta del proceso en terminos quí-
micos, se analiza por espectroscopía infrarroja.

Hierro.- Nos da una idea del grado de corrosión en la
planta; se determina por espectroscopía visible.

Sulfuros.- Determina la eficiencia del eliminador de-

ácido sulfhídrico en agua, a la vez que existen restricciones para depositarlo en el medio ambiente; se determina en línea con electródo selectivo de sulfuro.

Azufre Coloidal. - El azufre proviene por oxidación de ácido sulfhídrico y nos indica el grado de descomposición de este; se puede minimizar el problema degasificando el agua de alimentación.

Se puede decir que con estas técnicas se cumplía de una forma mínima el control químico de la planta experimental de agua pesada, sin embargo faltaba mucho trabajo de investigación, desarrollo y reproducción de técnicas que no son de fácil acceso, ya que tienen categoría de reserva tecnológica.

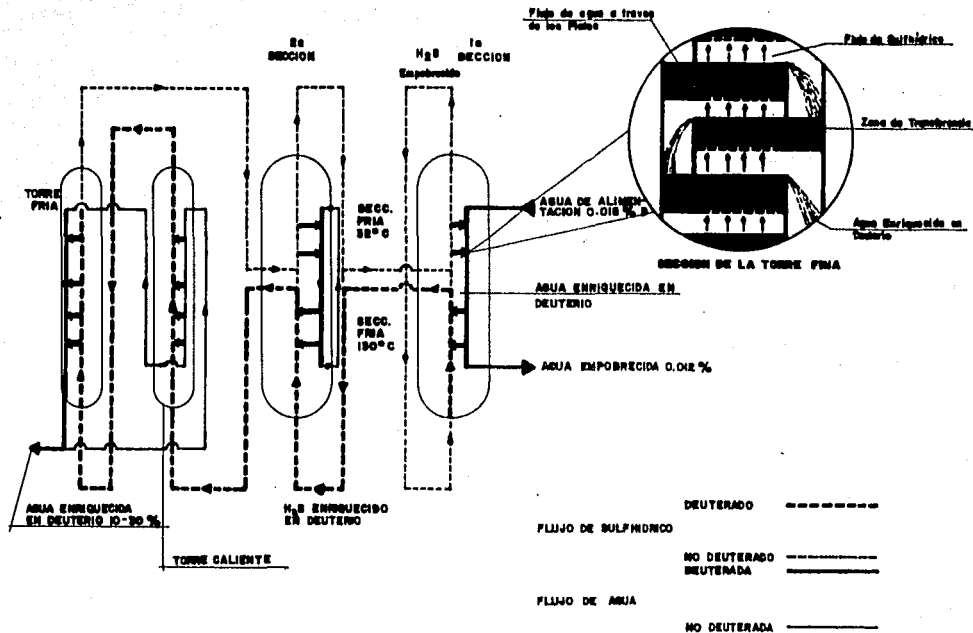


FIG. 2 DIAGRAMA DEL FLUJO DEL PROCESO G-S.

C A P I T U L O 3

IMPORTANCIA DEL ANALISIS DE AGUA PESADA

La primera etapa de enriquecimiento del proceso G-S, es muy costosa y su eficiencia depende en gran medida del contenido de agua pesada en agua natural, diferencias del orden de 10 p.p.m. (mg./lt.), pueden significar aumentos en los costos de producción de varios porcientos. De lo antedicho puede verse que la instalación de una planta de producción de agua pesada requiere, como paso previo, efectuar un mapa del contenido en las diferentes regiones, ya que este constituye una pieza fundamental en cualquier estudio de factibilidad.

En un reactor de potencia, la pureza isotópica es de alrededor de 98.84%, la dilución de 10 p.p.m. de agua ligera en agua pesada, se traduce como un costo de capital de - - 10-15,000 Dlls. en base de la pérdida de eficiencia moderadora de neutrones. (II)

Por estas razones, se plantea la necesidad de contar con un equipo analizador que cumpla con los requisitos de - - exactitud, precisión y rapidez.

3.1. METODOS DE ANALISIS DE AGUA PESADA.

De manera similar que en la separación de isótopos, -

la mayoría de los métodos que se aplican para determinar abundancias isotópicas dependen de las pequeñas diferencias físicas entre ellos.

La sustitución de deuterio por protio en la molécula de agua produce varios cambios en sus propiedades físicas - - (ver tabla 3), algunas de estas propiedades pueden usarse con fines analíticos, pero desafortunadamente algunos de esos - - efectos son pequeños y difícilmente cuantificables.

Tabla 3. Propiedades físicas de agua ligera y pesada

	H ₂ O	D ₂ O
Densidad	1.00	1.107
Índice de refracción	1.333	1.328
Punto de fusión	0°C	3.8 °C
Punto de ebullición	100 °C	101.4 °C
Resonancia Magnética. (Kc/G)	4.2577	0.6536
Frecuencia en I.R.	1645	1220
cm ⁻¹	3400	2500
	5200	3800
	2135	1550

Por ejemplo, un cambio en la composición de agua pesada de 10 p.p.m. produce un cambio en el punto de congelación de 10^{-4} °C, o un cambio en el índice de refracción de 4×10^{-8} , unidades o un cambio en la densidad de 1.05 mg/lt. estos métodos son poco prácticos y se les utiliza en laboratorios para preparar patrones o en casos en los que no se requiere gran precisión. (12,13)

Para propósitos prácticos los métodos que presentan - mejor alternativa son los que involucran diferencias marcadas en las propiedades magnéticas o en masas.

El método de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) se basa en la diferencia de momentos magnéticos de deuterio y protio, tiene una precisión aceptable $\pm 0.001\%$ en bajas y altas concentraciones (14) su desventaja radica en la dificultad y el costo.

El método de espectrometría de masas se basa en la movilidad iónica de deuterio y protio que, sometidos a un intenso campo magnético son fácilmente separables y detectables -- por su diferencia de masa; es el método de análisis absoluto más preciso $\pm 1 \times 10^{-5}\%$ en bajas concentraciones (15) y $\pm 0.001\%$ en altas concentraciones; la espectrometría de masas presenta el inconveniente del elevado costo del equipo y la lentitud - en análisis de rutina, se le utilizó como método alternativo-

de análisis en concentraciones cercanas a la natural.

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho que las especies H_2O y D_2O tienen diferentes frecuencias de vibración molecular, dado que el deuterio es más pesado las moléculas que tienen uniones O-D vibran a frecuencias más bajas - - (ver fig. 3.1) la precisión alcanzada en intervalos de concentración cercana a la natural es de 0.0002%⁽¹⁶⁾ y a altas concentraciones es similar a la de masas.

Las razones por las que se optó por este método de -- análisis de rutina son: precisión aceptable, bajo costo, análisis en todo el intervalo de concentración, rapidez en el -- análisis, pequeño volumen de muestra.

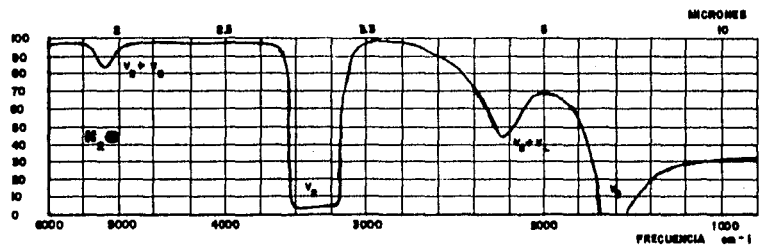
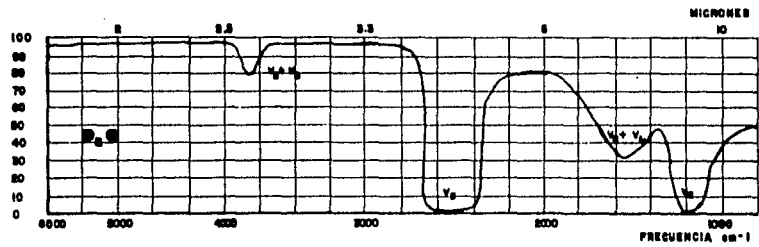


FIG - 3-1 RESONANCIA DE AGUA PESADA Y AGUA LIBERA SIN INCLUIR LA ESPECIE H₂O

4.1. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

La radiación electromagnética, es un tipo de energía que se trasmite por el espacio a enormes velocidades, adopta muchas formas, siendo las más comunes la luz y el calor radiante.

Para caracterizar a muchas de las propiedades de la radiación electromagnética es conveniente adjudicar una naturaleza ondulatoria a su propagación y describir estas ondas con parámetros como velocidad, frecuencia, longitud de onda y amplitud. A diferencia de otro tipo de ondas, como el sonido, la radiación electromagnética no requiere medio de apoyo para su transmisión y pasa fácilmente por el vacío.

Espectro electromagnético.

El espectro electromagnético, comprende una inmensa gama de longitudes de onda o energías; en la figura #4, se describen cualitativamente sus principales divisiones así como las regiones del espectro que se utilizan con fines analíticos y los nombres de los métodos espectroscópicos asociados con estas aplicaciones. También se indican las transiciones moleculares o atómicas a las que se debe la absorción o emisión en cada región.

Interacción de la radiación con la materia.

Cuando la radiación incide sobre la superficie de una porción de la materia, el vector eléctrico de la radiación, - interacciona con los átomos y moléculas del medio. La naturaleza de esta interacción depende de las propiedades de la materia y puede dar lugar a la absorción, transmisión o dispersión de la radiación, entre otros procesos.

Absorción de la radiación.

Cuando la radiación pasa por una capa trasparente de un sólido, líquido o gas, pueden eliminarse selectivamente -- ciertas bandas o longitudes de onda como consecuencia del proceso conocido como absorción; en este caso la energía electro magnética es transferida a los átomos y moléculas que constituyen la muestra, como consecuencia de ello, estas partículas pasan del estado de más baja energía a estados de más alta -- energía o niveles excitados.

Los átomos, iones y moléculas, tienen un número limitado de niveles de energía cuantizada discreta. Para que se produzca absorción de la radiación, la energía del fotón excitante debe igualar la diferencia entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de la especie absorbente.

Como estas diferencias de energía son únicas para cada especie, el estudio de las frecuencias de radiación absor-

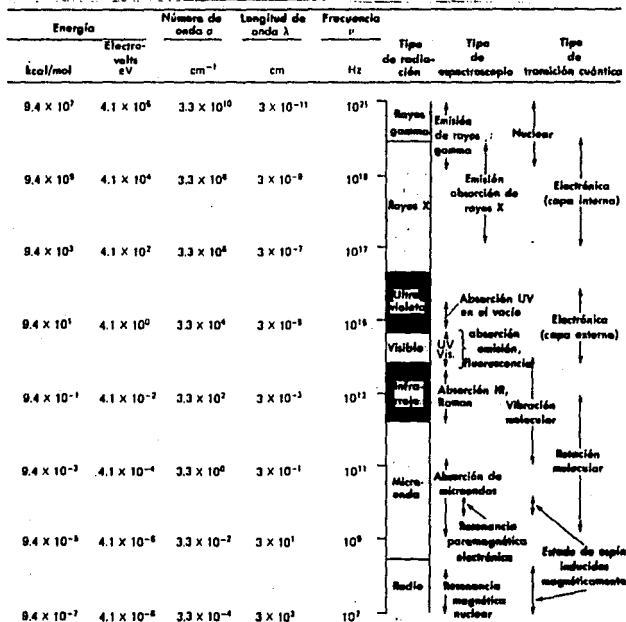


Fig. 4 . Propiedades espectrales, aplicaciones e interacciones de la radiación electromagnética.

bida, ofrece un medio para caracterizar a los constituyentes de una muestra de materia: para el efecto se obtiene una gráfica de reducción de potencia radiante en función de la longitud de onda.

4.2. LEY DE LAMBERT Y BEER.

Cuando un haz de radiación monocromática de potencia- P_o incide sobre una capa de b cm. de espesor, y que contiene una especie que absorbe la radiación y cuya concentración es c , como consecuencia de la interacción de los fotones y las partículas absorbentes, la potencia del haz transmitido depende exponencialmente de la concentración y está relacionado -- por la siguiente expresión:

$$\log \frac{P_o}{P} = \epsilon bc = A$$

A = Absorbancia

ϵ = Absortividad molar. (*)

b = espesor de la celda

c = concentración (Moles/lit.)

P_o = haz incidente.

P = haz transmitido.

(*) También llamado coeficiente de extinción.

Esta ley que rige los principios de absorpsimetría se cumple solo en situaciones ideales como son:

- 1.- La radiación debe ser lo suficientemente monocromática.
- 2.- Las especies absorbentes actúan independientemente unas de otras.
- 3.- La absorción debe ocurrir dentro de una sección transversal y uniforme.

Aspectos cuantitativos de la ley de la absorción.

La ecuación $A = \epsilon bc$ constituye la expresión de la ley de Lambert-Beer la relación lineal entre absorbancia y longitud de trayectoria no es una generalización ya que frecuentemente se encuentran desviaciones que algunas de ellas son de naturaleza tan fundamental que representan limitaciones reales de la Ley de Beer, otras desviaciones ocurren como consecuencia de la forma en que se hacen las mediciones de absorbancia (desviaciones instrumentales) o como resultado de cambios químicos asociados a los cambios de concentración (desviaciones químicas).

Limitaciones Reales de la ley de Beer.

La ley de Beer describe bien solo la absorción en soluciones diluidas en este sentido, es una ley límite; en altas concentraciones ($> 0.01 M$), la distancia media entre las

especies que causan absorción disminuye hasta el punto que cada una afecta a la distribución de carga de sus vecinas. Esta interacción a su vez puede alterar su capacidad para absorber a una longitud de onda dada.

Otra de las desviaciones se produce también porque la absorptividad depende del índice de refracción de la solución, así, si los cambios de concentración causan alteraciones significativas en el índice de refracción se observan desviaciones fuertes.

Desviaciones Aparentes.

Las desviaciones químicas de la ley de Beer, se encuentran frecuentemente como consecuencia de la asociación, disociación o bien de la interacción de la sustancia absorbente con el disolvente.

Las desviaciones instrumentales pueden deberse esencialmente a radiación policromática, dispersa, ruido de Johnson, fluctuaciones de potencia de la fuente de radiación o al sistema de amplificación.

4.3. ABSORCION EN EL INFRARROJO

La región del espectro electromagnético, comprendida entre los $0.78 \mu\text{m}$ (12800 cm^{-1}) y $1000 \mu\text{m}$. (10 cm^{-1}) se le de-

nomina región infrarroja e interacciona con la materia produciendo vibraciones y rotaciones sin llegar a transiciones - electrónicas.

Tanto desde el punto de vista de aplicaciones como instrumental conviene subdividir la región infrarroja del espectro en tres porciones:

Cercano: $0.78 \mu\text{m}$ (12820 cm^{-1}) a $2.5 \mu\text{m}$ ($4,000 \text{ cm}^{-1}$).

Medio: $2.5 \mu\text{m}$ ($4,000 \text{ cm}^{-1}$) a $50 \mu\text{m}$ (200 cm^{-1}).

Lejano: $50 \mu\text{m}$ (200 cm^{-1}) a $1,000 \mu\text{m}$ (10 cm^{-1})

La region más utilizada para aplicaciones analíticas se basan en el empleo de una parte del infrarrojo medio comprendida entre $2.5 \mu\text{m}$ ($4,000 \text{ cm}^{-1}$) y los $15 \mu\text{m}$ (670 cm^{-1}).

Cambios dipolares durante las vibraciones y rotaciones.

La absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias entre los distintos estados vibratorios y rotatorios.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento rotatorio o vibratorio. Solo en cir-

cunstancias tales puede interaccionar con la molécula el campo eléctrico de la radiación y causar cambios en su movimiento.

El momento dipolar esta determinado por la magnitud de la diferencia de cargas y la distancia de los centros de carga; al producirse una fluctuación regular en el momento dipolar, se crea un campo que puede interaccionar con el vector eléctrico asociado a la radiación; si la frecuencia de la radiación iguala la frecuencia de una vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da como resultado un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de la radiación.

Tipos de vibraciones Moleculares.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no esta exactamente fijas, sino que fluctuan continuamente como consecuencia de multitud de cambios vibracionales. En -- una molécula diatómica o triatómica simple, se pueden definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlos con sus energías de absorción.

Las vibraciones corresponden a las categorías básicas de extensión y flexión, una vibración por extensión supone un cambio continuo en la distancia inter atómica a lo largo del eje del enlace entre los dos átomos.

Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y son de 4 tipos: de tijeras, oscilación, sacudida y torsión.

VIBRACIONES DE EXTENSION



SIMETRICA (V_1)



ASIMETRICA (V_2)

VIBRACIONES DE FLEXION



OSCILACION EN EL PLANO



TIJERETE O EN EL PLANO (V_2)



SACUDIDA FUERA DEL PLANO



TORSION FUERA DEL PLANO

4.4. INSTRUMENTACION UTILIZADA EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Los instrumentos para espectroscopía, contienen cinco sistemas básicos: 1) Una fuente estable de energía radiante; 2) Un dispositivo que permita utilizar una longitud de onda restringida; 3) Un recipiente transparente para colocar la muestra; 4) Un detector de radiación o transductor de energía

radiante en una señal utilizable, por lo general eléctrica y-
5) un dispositivo de procesamiento de señal y lectura.

1.- Fuente de radiación infrarroja.

Una fuente adecuada para los estudios espectroscópi-
cos debe producir un haz de radiación cuya potencia sea sufi-
ciente para facilitar la detección y medida. Además, la señal
de salida de la fuente de radiación debe ser estable. La fuen
te infrarroja comun es un sólido inerte calentado eléctrica-
mente entre 1500 y 2000 °K, de esta forma se produce radia-
ción continua que se aproxima a la de un cuerpo negro.

Las fuentes más utilizadas son: Nerst, fuente globar-
y filamento incandescente.

a).- Emisor incandescente Nerst.

El emisor Nerst se compone de óxidos de tierras raras
(Circonio e ítrio) prensados en un cilindro de unos 20 mm. de
diámetro. El emisor Nerst tiene un coeficiente de resistencia
negativo respecto a la temperatura, por lo que debe calentar-
se externamente para que al pasar la corriente pueda mantener
se la temperatura.

b).- Fuente Globar.

Consiste en una barra de carburo de Silficio al que se
le aplica la corriente eléctrica, tiene la ventaja de poseer-

un coeficiente de resistencia positivo, las energías espectrales de la fuente Nerst y la global son muy semejantes excepto en la región inferior a las $5\mu\text{m}$ (2000 cm^{-1}) donde el global se distingue por su rendimiento considerablemente mayor.

c).- Filamento incandescente.

Es una fuente de intensidad algo menor; aunque de vida más prolongada en comparación con las primeras, consiste en una espiral muy apretada de alambre de Nicromo, calentada por el paso de corriente eléctrica.

2.- Selección de longitud de onda.

Con escasas excepciones, los métodos analíticos que implican absorción de la radiación en cualquiera de sus formas, necesita dispersar la radiación policromática en bandas que cubran un intervalo de valores restringido de longitud de onda, la forma más común de producir estas bandas es por medio de un dispositivo llamado monocromador.

Los monocromadores para la radiación UV-Vis-IR, son todos semejantes entre sí en cuanto a su construcción mecánica, en el sentido de que se emplean ranuras, espejos, ventanas y prismas o redes de difracción.

Componentes de un monocromador.

Todos los monocromadores poseen una ranura de entrada,

un lente o espejo colimador, un sistema de prisma o rejilla como elemento dispersor y un elemento de enfoque.

En la fig. 4.1 se ilustran los componentes de dos monocromadores típicos, uno de los cuales incluye prisma y otro rejilla.

Monocromador de prisma.

Los materiales usados en la fabricación de lentes, -- ventanas, y prismas de los monocromadores, deben transmitir en la region de interes. Es necesario que los materiales a elegir posean una pequeña variación en su indice de refracción para reducir perdidas por reflexión; los materiales ideales deben poseer variación pequeña del indice de refracción con el aumento de la frecuencia, así como resistencia mecánica y química.

Los prismas más utilizados son el prisma de Cornu y el prisma Littrow. El primero es un prisma de 60° , que generalmente se fabrica a partir de un bloque único de cuarzo fundido, pero cuando se usa cuarzo cristalino, el prisma se suele construir uniendo entre si dos prismas de 30° , uno de los cuales es de cuarzo levógiro y otro dextrógiro, de esta forma no se produce polarización de la radiación emitida.

El prisma Littrow, es un prisma de 30° , con una cara-

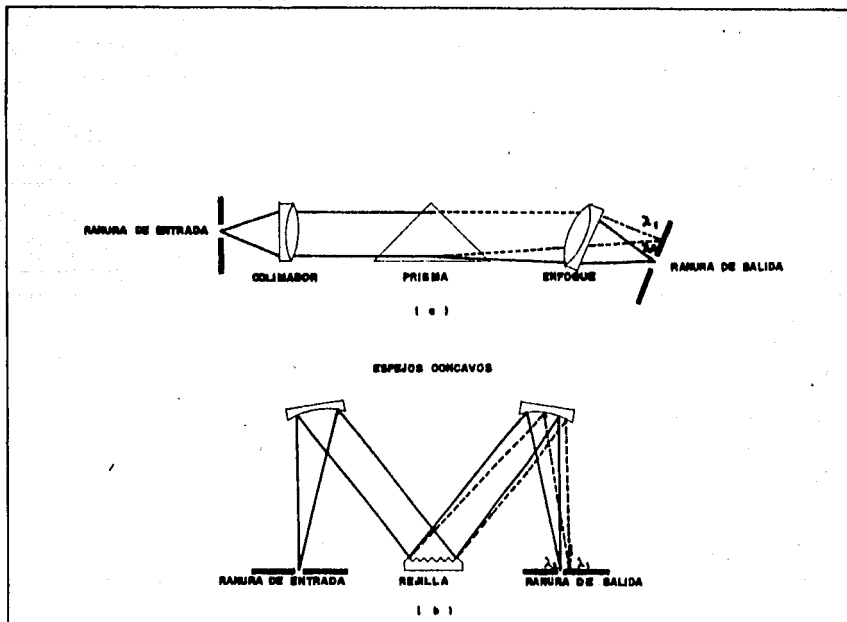


FIG 4.1 DOS TIPOS DE MONOCROMADORES a) MONOCROMADOR DE PRISMA Y b) MONOCROMADOR DE REJILLA DE CZERNY-TURNER

metalizada para formar un espejo, se puede observar que la refracción tiene lugar dos veces en la misma entrecara (fig. -- 4.2) en consecuencia las características de funcionamiento -- del prisma Littrow son semejantes a las del prisma de 60° con la ventaja que permite construir monocromadores más compactos.

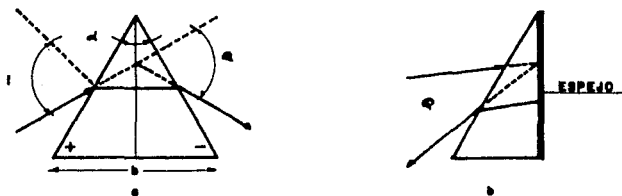


FIG. 4-2 DISPERSIÓN POR PRISMAS a) PRISMA DE CUARZO DEL TIPO CORNU Y b) DE TIPO LITROW

Monocromador de rejilla.

La radiación ultravioleta, visible e infrarroja, pueden dispersarse reflejando el haz de radiación en una rejilla de reflexión o bien en una rejilla de transmisión.

Una rejilla de reflexión se fabrica rayando una superficie metálica pulida, o bien evaporando una película de aluminio sobre la superficie de una rejilla obtenida por moldeado, de esta forma la radiación incidente se refleja sobre una de las caras del surco, la que de esta forma actúa como una nueva fuente de radiación. De esta manera la interferencia --

produce radiación de diferentes longitudes de onda reflejada en distintos ángulos. Una rejilla de difracción en el infrarrojo lejano requiere de unas 20-30 líneas/mm. no así el visible o el ultravioleta que requieren de 2000-6000 líneas/mm.

Comparación entre prismas y monocromadores.

Las rejillas ofrecen varias ventajas respecto a los prismas como elemento dispersor; una de ellas es que la dispersión es independiente de la longitud de onda, lo que permite simplificar considerablemente los monocromadores, una segunda ventaja, es que para un mismo tamaño de elementos dispersante, puede lograrse mayor dispersión. La rejilla constituye un medio para dispersar radiación desde el UV hasta el IR lejano donde la absorción hace imposible el uso de prismas.

Las rejillas tienen el inconveniente de producir mayores cantidades radiación dispersa así como espectros de ordenes superiores, pero estas no constituyen desventajas importantes ya que la radiación extra puede reducirse con el empleo de filtros.

Ranuras en monocromadores.

Las ranuras en un monocromador desempeñan un papel muy importante en la determinación de su calidad, se procura que los bordes sean exactamente paralelos entre si y se en-

cuentren en el mismo plano; la ranura de entrada sirve de - - fuente de radiación, su imagen se ajusta a la ranura de salida y se enfoca una línea en particular con el elemento dispersante.

El ancho de banda efectivo de un monocromador depende de la dispersión del prisma o de la rejilla y del ancho de la ranura de entrada y salida, el ancho de ranura mínimo es muy conveniente cuando se necesita la resolución de bandas de absorción muy estrechas, por otra parte, cuando se estrechan -- las ranuras hay una disminución significativa de la potencia radiante que llega al detector y la medición de esa potencia se hace difícil, para trabajos cuantitativos deben usarse mayores anchos de ranura.

3.- Recipiente de muestra.

En todas las técnicas espectroscópicas, a excepción -- de emisión, se requieren recipientes para colocar la muestra; al igual que los componentes ópticos del monocromador, las -- celdas o cubetas deben ser transparentes en la region de interés. En cuanto a la region infrarroja suelen utilizarse celdas de Cloruro de Sodio y cuando la solución es acuosa se -- usan celdas de Fluoruro de Calcio o de Sílica.

La calidad de los datos de absorbancia depende críticamente de la forma en que se usan y se igualan las celdas, -

huellas dactilares, grasa u otros depósitos sobre la pared de la celda alteran notablemente sus características de transmisión, ya que los trayectos ópticos en el IR son muy pequeños.

4. - Detectores de radiación.

Un detector debe responder a la energía radiante en un intervalo amplio de longitudes de onda, además, debe ser sensible a bajos niveles de potencia radiante, responder rápidamente a la radiación incidente, producir una señal eléctrica que pueda amplificarse rápidamente y tener bajo nivel de ruido, finalmente es esencial que la señal producida sea directamente proporcional a la potencia del haz.

Se emplean dos tipos de transductores de radiación: - uno que responde a fotones y otro que responde a calor, el primero se basa en la interacción con una superficie activa que produce electrones (fotoemisión) o promueve electrones a estados más energéticos en los que puede conducir la corriente eléctrica (fotoconducción), solo la radiación UV-Vis-IR cercano pueden dar lugar a estos procesos.

El fotón infrarrojo es de muy baja energía y es difícil su detección en este caso se utiliza para su cuantificación los detectores térmicos, a continuación se mencionan los de mayor uso así como sus características:

Termopar.

En su forma más simple un termopar (termocouple) consiste en las uniones formadas de dos piezas de un metal dado a los extremos de un metal diferente o a un semiconductor, de tal forma que se produce un potencial con la variación de temperatura.

La unión para la detección de radiación infrarroja se forma a partir de alambres muy finos de Platino y Plata o de Antimonio y Bismuto, a la unión se le da un color negro para facilitar la capacidad de absorción y se sella en una cámara al vacío con ventana transparente a la radiación infrarroja; un detector de este tipo es capaz de responder a diferencias de temperatura de 10^{-6} °C.

Bolómetro.

Es un tipo de termómetro de resistencia, construido de bandas de Pt y Ni, o en base a un semiconductor, estos dispositivos se denominan termistores y presentan un cambio relativamente grande en la resistencia cuando hay variación de temperatura.

Piroeléctricos.

Ciertos cristales como el Tantalato de Litio, Tintango de Bario y el Sulfato de Triglicina, poseen momentos dipolares sensibles a la temperatura, cuando se colocan entre pla

cas metálicas se forma un condensador, en este caso la señal-transducida es la capacitancia.

5. PROCESADORES DE SEÑALES E INSTRUMENTOS DE LECTURA.

El procesador de señal es, por lo general, un dispositivo electrónico que amplifica la señal eléctrica generada en el detector, puede además modificar la señal transformandola-de continua en alterna o viceversa, cambiar su fase o filtrar la para eliminar componentes indeseables, más aun, el procesador puede realizar operaciones matemáticas sobre la señal, tales como diferenciaciones, integración o conversión logarítmica.

A manera de conclusión, en la figura 4.3 se presenta el diagrama del equipo utilizado en los trabajos aquí presentados.

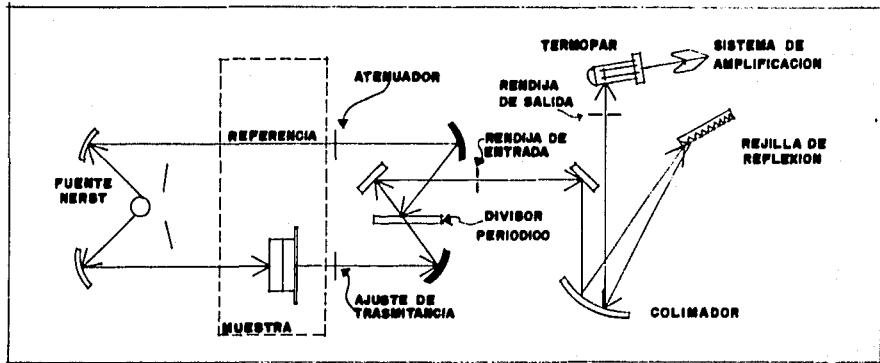


FIG 4-3 DIAGRAMA DEL ESPECTROFOTOMETRO INFRARROJO BECKMAN 4250

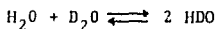
C A P I T U L O 5

ABSORCION DE AGUA PESADA EN EL INFRARROJO. TEORIA.

5.1. MODOS VIBRACIONALES DE AGUA PESADA.

El análisis cuantitativo para un componente en una -- mezcla de comuestos covalentes por espectroscopía infrarroja es posible solo si el componente en cuestion posee bandas de absorción donde los otros componentes no absorban en gran proporción.

Cuando se mezclan agua ligera y agua pesada tiene lugar el siguiente equilibrio:



Las tres especies en solución, tienen diferentes frecuencias de vibración molécula, en la tabla #5 se pueden observar las resonancias de ellas segun Sandroni⁽¹⁷⁾, Stevens⁽¹⁸⁾ y Fydeler⁽¹⁹⁾

Tabla 5.- Resonancias de H₂O, HDO y D₂O en el infrarrojo.

VIBRACION	MODO	H ₂ O		HDO		D ₂ O	
		cm. ⁻¹	μm	cm. ⁻¹	μm	cm. ⁻¹	μm
V _I	simétrico	3280	3.0	2500	4.0	2389	4.1
V ₂	tijereteo	1615	6.2	1480	6.7	1220	8.2
V ₃	asimétrico	3400	2.9	3400	2.9	2500	4.0
2V _I		6800	1.4	5230	1.9	4996	2.0
2V ₂		3230	3.1	2920	3.4	2450	4.0
2V ₃		7050	1.4	7020	1.4	4960	2.0
V _I + V ₂		5180	1.9	4100	2.4	-	-
V ₃ + V ₂		5184	1.9	5000	2.0	3509	2.8
V _I + V ₃		6835	1.4	6024	1.6	4878	2.0
V ₂ + V _I		2141	4.6	1801	5.5	1555	6.4

* El modo V_L es una vibración intramolecular propuesto por Ellis. (20)

De las bandas presentadas en la tabla #5, las que más se utilizan son las bandas fundamentales V_1 , V_2 y V_3 así como las combinaciones $V_2 + V_3$, $V_1 + V_3$ y $V_2 + V_1$; en la figura -- #5.1 podemos observar esas vibraciones en el infrarrojo medio y cercano.

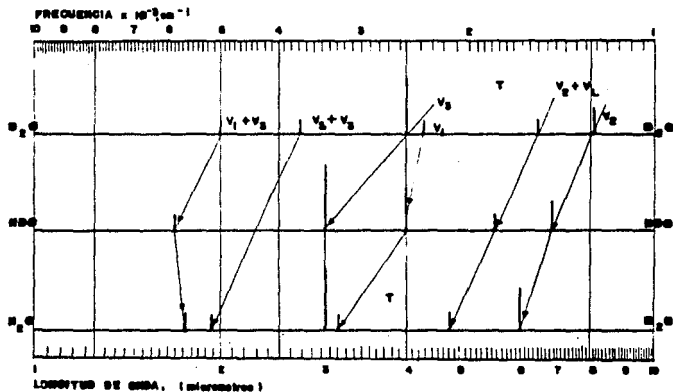


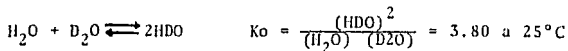
FIG. 5-1 MODOS DE VIBRACION PARA H_2O , D_2O , H_2^{18}O

El análisis de agua pesada por espectroscopía infrarroja pudiera ser un método absoluto de análisis si los coeficientes de extinción para H_2O y D_2O a una determinada longitud de onda fueran conocidos pero es difícil determinarlos⁽¹⁸⁾ y es necesario hacer las determinaciones con su respectiva --

curva de calibración, la precisión así obtenida depende de -- los resultados obtenidos por otro método.

5.2. EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN EL EQUILIBRIO QUIMICO.

Se mencionaba en la secc. 5.1., que cuando se mezclaban agua ligera y agua pesada tenia lugar el siguiente equilibrio:



La variación de K_o respecto a la temperatura fue reportada por Kirsebaum⁽²¹⁾

$$K_o = A + Bt + Ct^2$$

Donde $A = 3.7621$

$$B = 1.5057 \times 10^{-3}$$

$$C = 4.0 \times 10^{-6}$$

$$t = \text{temperatura en } ^\circ\text{C}$$

El equilibrio del agua pesada se ve afectado de una manera importante por la temperatura principalmente a bajas concentraciones, esto fue inicialmente reportado por Stevens⁽¹⁸⁾ y posteriormente por otros autores^(19,22) este fenómeno se observa no solo en el agua sino en otras especies

que tienen en su molécula al radical OH. (23)

La causa no es bien conocida pero se supone que está relacionada con la tendencia del agua a formar moléculas complejas del tipo H_4O_2 , H_6O_3 (24, 25) o bien a procesos colisionales. (26, 27)

El efecto resultante son desplazamientos y debilitamientos en la intensidad de las bandas de absorción. Para realizar un análisis cuantitativo de agua pesada se debe termotatizar la celda de muestra ya que un aumento de $1^\circ C$ produce el mismo cambio que el descenso de 40 p.p.m. (19) o de 110 p.p.m. (24) en intervalos de concentración natural. Este factor no fue evaluado experimentalmente en este trabajo.

5.3. CALCULO DE CONCENTRACIONES REALES A PARTIR DE NOMINALES.

La concentración de las tres especies H_2O , HDO, y D_2O , puede obtenerse de la concentración nominal de D_2O de acuerdo a las siguientes ecuaciones: (28)

$$K_o = \frac{(HOD)^2}{(H_2O)(D_2O)}$$

$$\frac{(HOD) + 2(D_2O)}{2(HOD + H_2O + D_2O)} = \frac{Mol. \%}{100}$$

$$(HOD) + (D_2O) + (H_2O) = L = 100$$

La solución de las ecuaciones, nos conduce a una ecuación de segundo grado:

$$K (D_2O)^2 - 4(D_2O)^2 - 2KM(D_2O) + LK(D_2O) + 8M(D_2O) - 4M^2 = 0$$

Donde: $K = 3.797$ a 25°C

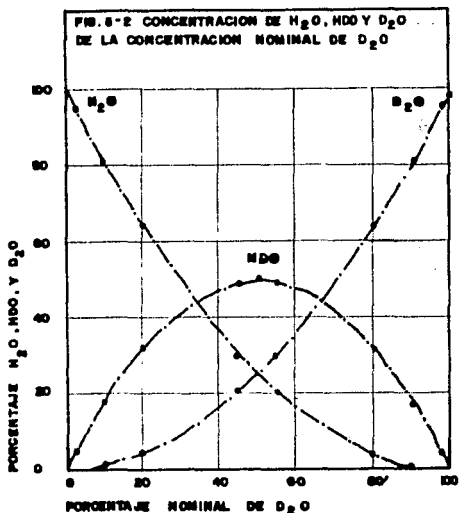
$L = 100$

$M = \%$ Mol. nominal de D_2O

El % en mol. de HDO = $2M - 2(D_2O)$

El % en mol. de $H_2O = \frac{(HDO)^2}{(D_2O)K}$

En la figura # 5.2 se puede ver la grafica de concentraciones reales vs. nominales.

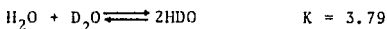


5.4. COMPOSICION ISOTOPICA Y PRINCIPALES BANDAS DE ABSORCION.

El método de espectroscopía infrarroja es aplicable al análisis de agua pesada en todos los intervalos de concentración con algunas modificaciones, en la figura 5.3 podemos observar los espectros de absorción para diferentes concentraciones nominales de agua pesada.

COMPOSICION ISOTOPICA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION
DE NATURAL A 6%.

De acuerdo a las ecuaciones de equilibrio de la sección 5.3, podemos suponer que en concentraciones cercanas a la natural (0.015 %D) prácticamente todo el deuterio se encuentra presente como la especie HDO, de acuerdo al equilibrio conocido:



Las concentraciones reales en peso son: D₂O 2 X 10⁻⁶%, HDO 0.03% y H₂O 99.97%. Como se ve la especie deuterada es más abundante y la máxima sensibilidad y menor interferencia lo presenta el enlace O-D, y corresponde al modo vibracional simétrico y absorbe a 2500 cm⁻¹ (4 μm). (16)

En concentraciones cercanas al 6%, la composición isotópica real en peso es como sigue: D₂O 0.34%, HDO 10.74%, H₂O 88.91%. Las bandas de absorción debido a la formación de HDO y D₂O, aparecen intensamente a 2500 cm⁻¹ (4 μm), correspondientes a la vibración simétrica de HDO y asimétrica de D₂O.

COMPOSICION ISOTOPICA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION
DE 6 A 40%.

En este intervalo de concentración la composición iso

tópica presenta las siguientes variaciones:

Tabla 5.4

% D ₂ O peso nominal	concentraciones reales		
	%p D ₂ O	%p HDO	%p H ₂ O
0	0.34	10.74	88.91
20	3.79	30.77	65.43
40	15.28	46.92	37.79

Si observamos el espectro de absorción en la figura 5.3, en este intervalo se dificulta la determinación de agua pesada dado que las bandas de absorción, no presentan diferencias significativas para muestras de diferente concentración. Sin embargo, las bandas de absorción debido a la formación de HDO y D₂O, ahora son más intensas a 2500 cm⁻¹, y como consecuencia aparece un pico de transmisión a 2700 cm⁻¹ (3.7 μm), este pico es dependiente de la concentración de HDO y D₂O, la absorbancia en el punto máximo de transmisión se ha usado con fines cuantitativos,⁽²⁹⁾ es un método sumamente empírico y la precisión alcanzada no es muy alta, pero es necesario tener en cuenta que en etapas intermedias no se requiere alta precisión.

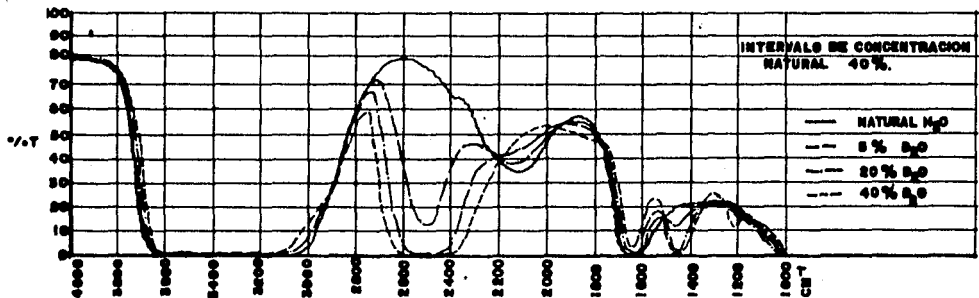
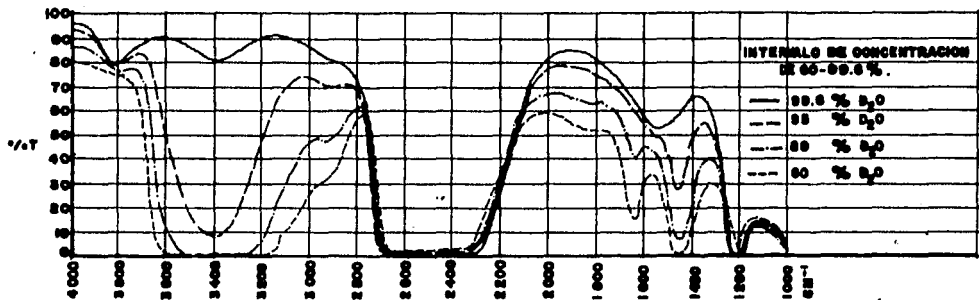


FIG. 8.3.- ESPECTRO INFRARROJO DE AGUA.

COMPOSICION ISOTOPICA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION

DE 40 a 95%.

Para intervalos de concentración intermedia y hasta - el 95% la composición isotópica varía de la siguiente manera:

Tabla 5.5

% D ₂ O peso nominal	concentraciones reales		
	%p D ₂ O	%p HDO	%p H ₂ O
50	25.99	49.36	26.64
80	62.69	32.80	4.50
95	89.67	10.03	0.29

Las bandas de absorción de H₂O y HDO, (V₂ + V₁) aparecen de una manera intensa a 1820 y 2135 cm⁻¹ (4.6 μm) y como resultado se genera una banda de transmisión entre 1990 y - - 2000 cm⁻¹ (5.2 y 5 μm) y similarmente la absorbancia en el punto máximo de transmisiones proporcional al contenido de D₂O⁽²⁹⁾

Se puede usar el método de lectura directa en el infrarrojo cercano en el intervalo de concentración de 10-90%, - que se basa en la absorción de H₂O a 6896 cm⁻¹ (1.45 μm) banda débil de la vibración 2V₁.⁽¹⁷⁾

COMPOSICION ISOTOPICA EN CONCENTRACIONES MAYORES DE 95%.

Similarmente que a concentraciones bajas, el equilibrio nos indica que solo existen dos especies en solución D_2O y HDO, por ejemplo en agua pesada pureza nuclear 99.8% la composición es la siguiente: D_2O 99.5%, HDO 0.42% y H_2O $4 \times 10^{-4}\%$. Esto hace posible el uso de la absorción de la especie HDO, a 3400 cm^{-1} (2.9 m) de la vibración asimétrica (V_3), que detecta hidrógeno ligero, pero que consecuentemente es dependiente del contenido de deuterio. (30)

C A P I T U L O 6

PARTE EXPERIMENTAL

6.1 GENERAL

Desde el año de 1950, se vió la posibilidad de utilizar la espectroscopía infrarroja en el análisis de agua pesada.

Los primeros trabajos^(31,32) se vieron severamente limitados por el equipo, dado que eran espectrofotómetros de un solo haz, la precisión alcanzada era del orden de $\pm 0.003\%$ en concentraciones altas y de $\pm 0.002\%$ en concentraciones cercanas a la natural.

Más tarde, con espectrofotómetros de doble haz y detectores más sensibles la precisión aumentó⁽³³⁾ en concentraciones cercanas a la natural se llegó a $\pm 0.001\%$.

En los años 60, fué cuando el estudio de la absorción de agua pesada en el infrarrojo se hizo exhaustivo^(34,37) tanto en el terreno teórico como en el práctico.

En la actualidad es posible analizar agua pesada por espectroscopia infrarroja con una precisión de $\pm 0.0001\%$ ⁽³⁸⁾ en bajas concentraciones y de $\pm 0.0004\%$ ⁽¹⁵⁾ a altas concentraciones; estas técnicas no se encontraron reportadas en la li-

temperatura convencional, lo más cercano en bajas concentraciones es el reporte de Bayly⁽¹⁶⁾ con una precisión de $\pm 0.0002\%$

6.2. MATERIAL Y EQUIPO.

Espectrofotómetro

Se utilizó un espectrofotómetro marca Beckman 4230, - de doble haz, intervalo de longitud de onda de $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ (2.5-16.6 μm), ranura programable, con una exactitud de $\pm 1\%$. (sin tableta de densidad óptica).

Celda de muestra

Se usaron celdas tipo FH-01, marca Beckman con ventanas de Fluoruro de Calcio, con espaciadores de teflon y plomo (en cada procedimiento se mencionan las condiciones específicas), el espesor se midió por el método de franjas de interferencia.

Referencia

En cada procedimiento analítico se describen los dispositivos usados.

Unidad de termostatación

Se usó la unidad VLT-2, marca Beckman, que regula la temperatura por calentamiento eléctrico y al vacío, variación nominal $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$. (en etapa de experimentación).

Horno

Todos los materiales de vidrio, como celdas, pipetas, etc. se mantuvieron al vacío y a 120°C durante 24 horas previo a los análisis.

Jeringas

Se usaron jeringas de plástico de 5 y 2 ml. así como microjeringas.

Contenedores

Se usaron frascos tipo penicilina de 50, 100, y 500ml. sellados herméticamente.

Material complementario

Matraces aforados pyrex.

Pipetas y micropipetas lambda.

Garrafrones.

Bomba de vacío.

Manguera de plástico de 2mm.

Bomba peristáltica.

Balanza analítica.

Patrones de agua pesada.

- 1.- Agua pesada marca Merck 99.8%P, pureza nominal.
- 2.- Agua pesada 99.751%P, proporcionada por Glace Bay laboratories.

- 3.- Agua pesada 99.84%P nominal, proporcionada por --
Chalk River lab.
- 4.- Serie de patrones para calibración; de 149 p.p.m.
a 0.6124%, proporcionada por Chalk River laborato
ries.

6.3. PROCEDIMIENTOS ANALITICOS

Los procedimientos analíticos que se mencionan a continuación, estuvieron basados originalmente en los trabajos - de Gaunt^(32,33) Stevens^(18,30) y Bayly^(11,16) la mayor parte de ellos fueron improvisandose de acuerdo a las condiciones de trabajo y a los recursos existentes.

Los intervalos de análisis se seleccionaron de acuerdo a las condiciones experimentales y no como lo indica la literatura convencional. Algunos de los sistemas de compensación se estudiaron particularmente; los trayectos ópticos se definieron de acuerdo a la respuesta que proporcionaba mejores resultados en relación al equipo y a las variaciones de este.

6.3.1. METODO No 1. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION DE 0.6-6%.

Preparación de la muestra.

Se utilizó agua pesada marca Merck de 99.8% pureza nominal, la preparación de soluciones se realizó tomando la cantidad necesaria de agua pesada de los contenedores con microjeringa y se depositó en matraz aforado de 10 ml y se diluyó con agua natural de 0.0146%.

Los cálculos se hicieron de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ peso} = \frac{P_1 (\%D_1) + P_2 (\%D_2) \times 100}{P_1 + P_2}$$

P_1 = peso de agua pesada añadida

P_2 = peso de agua ligera.

D_1 = contenido de deuterio en agua pesada (%P).

D_2 = contenido de deuterio en agua ligera (%P).

Dado que se trabajó exclusivamente con volúmenes se hicieron las correcciones a peso, asumiendo, que el agua pesada tiene una densidad de 1.105 g/ml⁽¹³⁾ y para el agua natural 0.997 gm/ml a 25°C. No se hizo corrección por efecto de gases disueltos, ni el contenido isotópico del 180, dado que son muy pequeños y es difícil determinarlos.

Manejo de muestras.

Las muestras son extraídas con jeringas de los frascos herméticos tipo penicilina y transferidas directamente a

las celdas, procurando que la presión sobre el émbolo sea mínima y uniforme para evitar alteraciones en el espaciador; la celda se lava dos veces con la muestra y se seca al vacío para evitar contaminaciones, se debe evitar que la celda contenga burbujas durante el análisis. La celda ya con muestra se coloca en la unidad VLT-2, a una temperatura de 24°C durante 4 minutos y posteriormente se lleva al compartimiento de la muestra del espectrofotómetro, cuando la serie se ha terminado, se lava la celda con acetona y jabón (de barra amarillo) y se guarda en el horno al vacío.

Referencia.

Se usó una celda vacía de Fluoruro de Calcio de 0.0249 mm de espesor, este sistema de referencia lo utilizó Rojas⁽¹⁴⁾ obteniendo una precisión de $\pm 0.01\%$, para este mismo intervalo de concentración.

Condiciones de operación.

Muestra: Celda de CaF_2 de 0.025 mm espaciador de Plomo (análisis intermitente).

Referencia: Celda de CaF_2 de 0.0249 mm vacía.

Ranura (Slit): programada.

Tiempo de respuesta: 6 seg.

Ganancia: 3.0

Rastreo: 3000-2300 cm^{-1} .

Expansión: normal.

Velocidad: $300 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

Tiempo de análisis: 12 min/muestra.

Curvas espectrales.

Los espectros se obtienen de forma comun, una vez que se ha centrado la escala para la máxima y mínima absorción se obtienen a partir de 3000 cm^{-1} .

6.3.2. METODO No. 2. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION DE 0.1-0.6%.

Preparación de la muestra.

Se utilizaron patrones proporcionados por Chalk River, laboratories.

Referencias.

En este caso se utilizó una celda de características similares a la de la muestra, con sistema de recirculación, a un flujo de aprox. 3 ml/min.

Condiciones de operación.

Muestra: Celda CaF_2 de 0.075 mm. espaciador de teflon
(análisis intermitente)

Referencia: Celda de CaF_2 con sistema de recirculación de agua natural desionizada. - - -
(0.0146% D).

Ranura: Programada.

Tiempo de respuesta: 6 seg.

Ganancia: 1.0

Rastreo: 2800-2340 cm^{-1}

Expansión: normal

Velocidad: 300 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$.

Tiempo de análisis: 10 min./muestra.

Curvas Espectrales.

Para obtener los espectros, se coloca en el haz de la muestra agua natural y en el haz de referencia agua a la misma concentración, hasta que a 2800 cm^{-1} la potencia del haz - transmitido, sea de 81% de transmitancia, esto se logra variando el flujo en la celda del haz de referencia.

La curva de calibración se obtiene graficando los máximos de absorbancia.

6.3.3. METODO No. 3. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION DE 0.02-0.06%.

Preparación de la muestra.

Las muestras se prepararon a partir de una solución - que contenía 2245 p.p.m. de agua pesada, los cálculos se hicieron de la siguiente manera:

$$\text{Conc. en p.p.m.} = \frac{V_1 D_1 + V_2 D_2}{V_1 + V_2}$$

V_1 = Volumen de agua pesada.

V_2 = Volumen de agua natural.

D_1 = Contenido de deuterio (2245 p.p.m.).

D_2 = Contenido de deuterio en agua natural.

Manejo de la muestra.

Igual que en la sección 6.3.1.

Referencia.

Se decía en la scc. 5.4 que en concentraciones bajas, el deuterio se encuentra como la especie HDO, esta absorbe a 2500 cm^{-1} ($4 \mu\text{m}$) y es el punto óptimo para su detección, a pesar de ello a esta longitud de onda el agua ligera presenta un fondo de absorción apreciable, como resultado de la banda de absorción de OH cercana a 2141 cm^{-1} ($4.6 \mu\text{m}$). De esta forma pequeñas variaciones en el contenido de deuterio conducen a pequeñas variaciones en absorción, y es sumamente difícil detectarlas; el espesor de la celda está determinado por 2 -- condiciones contrapuestas:

- 1.- Cuanto mayor es el espesor, mayor es la variación de absorbancia respecto al contenido isotópico de la muestra.

- 2.- Al ser muy grande el espesor, la energía disponible que llega al detector se ve reducida significativamente, esto obliga a trabajar con un haz -- fuertemente compensado y con expansión en la esca la de trasmitancia.

Durante el desarrollo de los trabajos experimenta- - les⁽³⁹⁾ se observó que a bajas concentraciones, las diferen- cias de absorción entre dos muestras de diferente concentra- ción podían resolverse apreciablemente, colocando un filtro - de Cuarzo en el haz de referencia.

Estudios más detallados⁽⁴⁰⁾ indicaron que aproximando la absorción del filtro de cuarzo a la absorción de agua natu- ral (0.015%D), el sistema era más susceptible a cambios en el- contenido de deuterio, esto probablemente se deba a que el -- filtro de cuarzo atenúa fuertemente la banda de agua ligera - a 2141 cm^{-1} ($4.6 \mu\text{m}$).

En la figura 6 podemos observar dos espectros, donde- se comparan las diferencias de absorción con filtro de cuarzo y sin filtro de cuarzo para tres muestras de diferente concen- tración.

Se observó que las curvas de calibración construidas- en base a la diferencia de absorción mínima y máxima, no son-

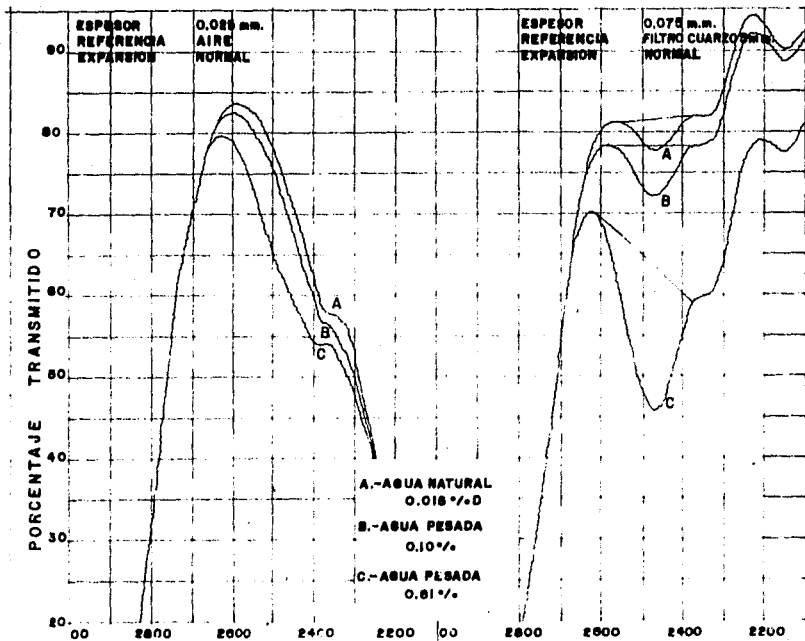


FIG. 6.- ABSORCION DE AGUA PESADA CON DIFERENTE DISPOSITIVO EN EL HAZ DE REFERENCIA

lineales, y la mejor precisión se obtiene graficando solo los máximos, esto también fué observado por Gaunt⁽³²⁾ y Stevens⁽¹⁸⁾ quienes utilizaron un filtro de vidrio (Soda glass) en el haz de referencia para analizar agua pesada en altas concentraciones con una precisión comparable a la obtenida por espectrometría de masas.

Condiciones de operación.

Muestra: Celda de CaF_2 de 0.15 mm. espaciador de teflon (análisis intermitente).

Referencia: Filtro de cuarzo de 7 mm.

Ranura: 3.25

Ganancia: 1.5

Rastreo: 2680-2400 cm^{-1}

Expansión: X 2

Velocidad: 600 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$.

Tiempo de análisis: 10 min./muestra.

Offset: 9.0 \pm 0.3

Curvas espectrales.

El punto de partida se fija en 71% de transmitancia -- sin aplicar la expansión, si no es así se regresa a la unidad VLT-2, una vez que se ha logrado estabilizar, se aplica la expansión y se procede a obtener el espectro.

Para construir la curva de calibración, se toman los máximos de transmitancia.

6.3.4. METODO No. 4. ANALISIS DE AGUA PESADA EN LINEA EN EL-
INTERVALO DE CONCENTRACION DE 0.02-0.06%.

Preparación de la muestra.

Similar al de la sección 6.3.3

Manejo de la muestra.

Se introdujo alternativamente en la celda de muestra-
el agua de referencia (contenido natural de deuterio) y la --
muestra por analizar.

La alternancia de referencia y muestra en una celda -
única produce una señal alterna de periodo relativamente gran-
de, que si se tienen bien determinadas las condiciones experi-
mentales de las curvas espectrales, no es difícil detectarla.

Lo más complicado de esta técnica fué el sistema de -
recirculación (ver figura 6.1), dado que el control de tempe-
ratura, la contaminación de canales y la formación de burbu-
jas, presentan muchos problemas.

Previo a este trabajo se realizó una evaluación del -
tiempo de evacuación de caudales con indicador rojo de congo,
y se determinó que con un vacío de 10^{-1} cm. de mercurio, los-
canales se evacuan en un minuto exactamente, a un flujo apro-
ximado de 6 ml/min. la temperatura se fijo en 24°C.

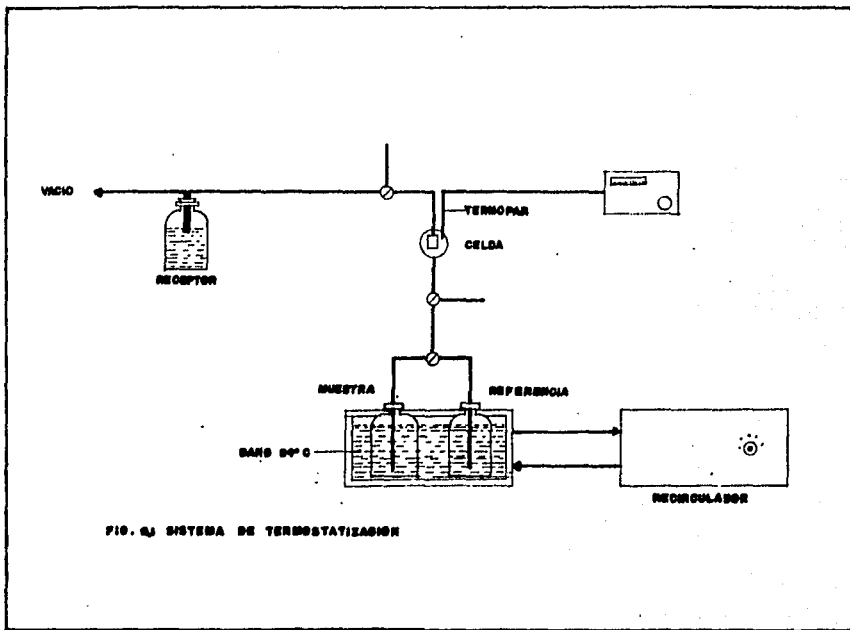


FIG. 6J SISTEMA DE TERMOSTATIZACION

Referencia.

En el haz de referencia se utilizó un filtro de Cuarzo de siete milímetros (ver secc. 6.3.3.)

Condiciones de operación.

Muestra: Celda de CaF_2 de 0.075 mm. con espaciador de teflon.

Referencia: Filtro de Cuarzo de 7 mm.

Ranura: Programada.

Tiempo de respuesta: 6 seg.

Ganancia: 0.6

Rastreo: Longitud de onda fija a 2500 cm^{-1} ($4 \mu\text{m}$).

Expansión: X 10

Offset: 9.0 ± 0.3

Velocidad de barrido: $20 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

Tiempo de análisis: 9 muestras/hora.

Graficas.

Se fija la longitud de onda en $4 \mu\text{m}$ y se estabiliza - la línea base con agua de referencia 146 p.p.m. (0.0146% D) a 89%T (sin expansión y ganancia de 1.0). Posteriormente se introduce la muestra de 400 p.p.m. añadidas (0.04%D) que debe - dar 85%T esto se logra regulando levemente el flujo, se aplica la expansión, las correcciones finales se hacen con el - ajuste mecánico y se baja la ganancia.

6.3.5. METODO No. 5. DETECCION DE AGUA PESADA EN AGUA LIGERA
EN INTERVALO DE CONCENTRACION CERCANA A LA NATURAL.

Preparación de muestra.

Similar que en la sección 6.3.3.

Manejo de la muestra.

Igual que en la sección 6.3.4.

Condiciones de operación.

Muestra: Celda de CaF_2 de 0.3 mm espaciador de teflon

Referencia: Filtro de cuarzo de 8 mm. y atenuador mecánico de espiral.

Ranura: 2.0 mm.

Ganancia: 2.5

Tiempo de respuesta: 6 seg.

Rastreo: Longitud de onda fija 2500 cm^{-1} ($4 \mu\text{m}$).

Expansión: X 10

Offset: 9.0 ± 0.3

Velocidad de barrido: $20 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

Graficas.

igual que en la sección 6.3.4.

CAPITULO 7
RESULTADOS

METODO No. 1. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CON-
CENTRACION DE 0.6-6%

La desviación típica promedio es de $\pm 0.0411\%$ para -- una serie de tres mediciones por muestra durante dos días con secutivos, lo que implica un error promedio de 1.2%. En la ta bla #1, podemos observar los resultados obtenidos y en la - - fig. 1 (al final del capítulo), se puede ver la curva de cali bración y un espectro típico.

Tabla No. 1

Concentración		
% p	Absorbancia	Desviación
0.612	0.142	0.0024
1	0.212	0.0143
2	0.327	0.0279
4	0.659	0.0167
6	0.869	0.1442

METODO No. 2. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CON-
CENTRACION DE 0.1-0.6%

La reproducibilidad en este intervalo de concentra- -

ción es notable, la desviación típica promedio es de 0.0034%, en una serie de ocho mediciones de cada muestra, tomadas en diferentes días, el error promedio es de 1.11%.

En la tabla II podemos observar los resultados obtenidos y en la fig. II (al final del capítulo) se puede ver curva de calibración y espectro.

Tabla No. II

Concentración (p.p.m.)	Absorbancia	Desviación (p.p.m.)
1002	0.1261	13
1483	0.1487	15
2054	0.1739	19
2610	0.1999	33
3042	0.2218	38
4060	0.2693	64
5046	0.3115	47
6124	0.3645	50

Para una muestra de concentración desconocida se obtuvo una absorbancia de 0.1837 que corresponde a una concentración de 2246 p.p.m., esta muestra fué simultáneamente analizada en Canadá por Chalk River laboratories, obteniendo una concentración de 2244 p.p.m., esta muestra se utilizó como pa-

tron para obtener muestras de menor concentración. (*)

METODO No. 3. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CON-
CENTRACION DE 0.02-0.06%

Los resultados obtenidos en este intervalo muestran una desviación típica promedio de $\pm 0.0012\%$, que corresponde a un error de 3.9%, para una serie de 5 lecturas por muestra, tomada en diferentes días. En la tabla III se muestran los resultados obtenidos y en la figura III, se puede ver curva de calibración y espectros.

Tabla No. III

Concentración (p.p.m.)	% Transmitancia	Desviación (p.p.m.)
146	65.4	12
276	61.2	9
401	57.1	9
502	53.6	15
603	50.5	18

METODO No. 4. ANALISIS DE AGUA PESADA EN LINEA EN EL INTERVA-
LO DE CONCENTRACION DE 0.02-0.06%

(*) Estos trabajos formaron parte del primer informe del "desarrollo del ciclo completo de producción, utilización y recuperación de agua pesada" proyecto 81/1557. ININ-CONACYT-IMP. México (1982)

La desviación típica en este intervalo fué de $\pm 0.0006\%$, que corresponde a un error promedio de 5.1% , para seis lecturas de cada muestra, tomadas en diferentes días, en la tabla IV se pueden observar los resultados obtenidos y en la figura IV, se muestra la curva de calibración y un espectro típico.

Tabla IV

Concentración (p.p.m. añadidas)	%transmitancia	desviación (p.p.m.)	D.O. diferencial
49	86.6	11	0.0166
100	82.5	9	0.037
146	78.9	6	0.056
201	73.4	5	0.086
246	68.9	4	0.116
302	65.1	8	0.143
347	61.0	3	0.173
403	57.1	4	0.201
448	51.8	9	-

METODO No. 5. DETECCION DE AGUA PESADA EN AGUA LIGERA EN CONCENTRACION CERCANA A LA NATURAL.

En este tipo de determinación la desviación típica -- promedio fue de 0.0005% , que corresponde a un error promedio de 10% , se hicieron doce lecturas de cada muestra durante va-

rios días. En la tabla V se pueden ver los resultados y en la fig. V se muestra la curva de calibración así como el espectro típico.

Tabla V

Concentración (p.p.m. añadidas)	Absorbancia diferencial	Desviación (p.p.m.)
20	0.0325	5
104	0.157	4
201	0.299	7

Es conveniente señalar que el error producido por el ruido y específicamente la muestra de 20 p.p.m. la magnitud de la absorción es de 6.6 unidades de trasmittancia - - - (3.3 p.p.m./unidad) y el ruido es de 1.04 unidades si asumimos que para una determinación se toma dos veces el nivel de ruido, tenemos $2 \times 1.04 = 2.08$ consecuentemente la variación de deuterio que puede determinarse es $2.08 \text{ U.T.} \times 3.3 \frac{\text{p.p.m.}}{\text{U.T.}}$

6.8 p.p.m.

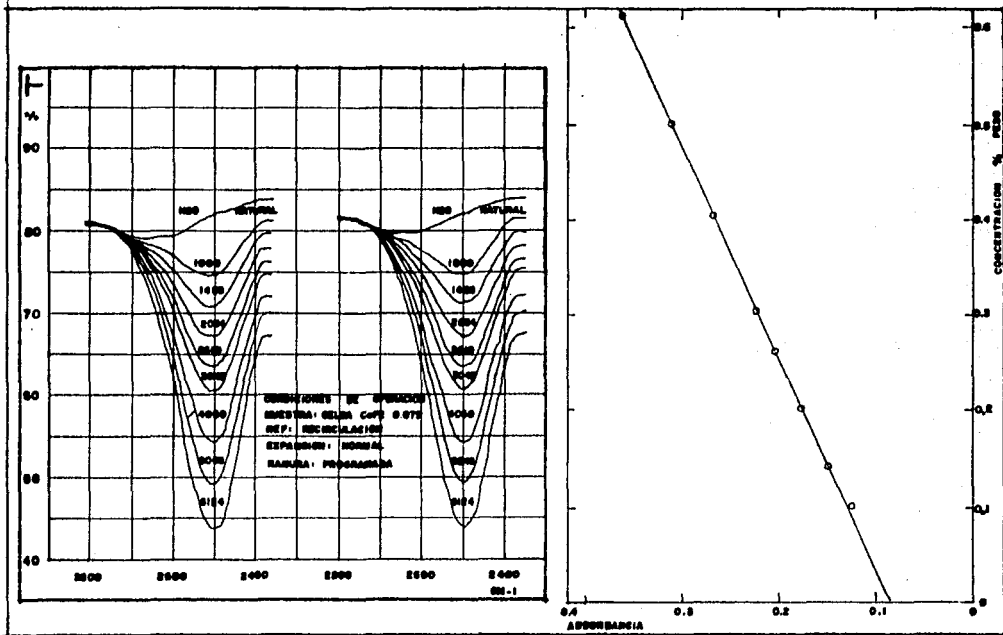


FIG. 3 ANALISIS DE AGUA PEBADA EN EL INTERVALO DE 0.1-06 %.

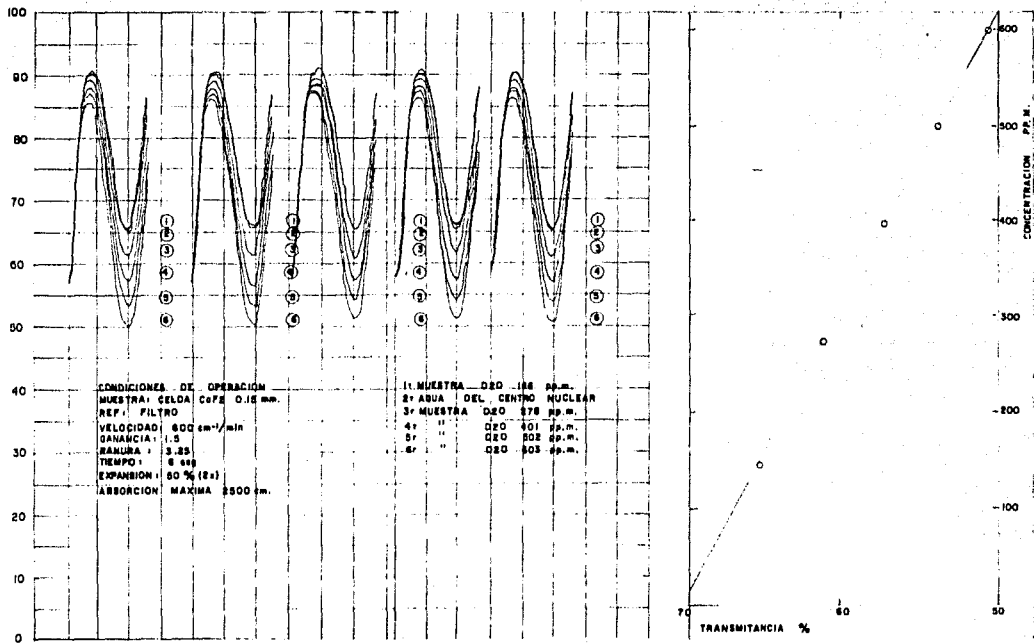


FIG. III ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE 0.02-0.06 %/o.

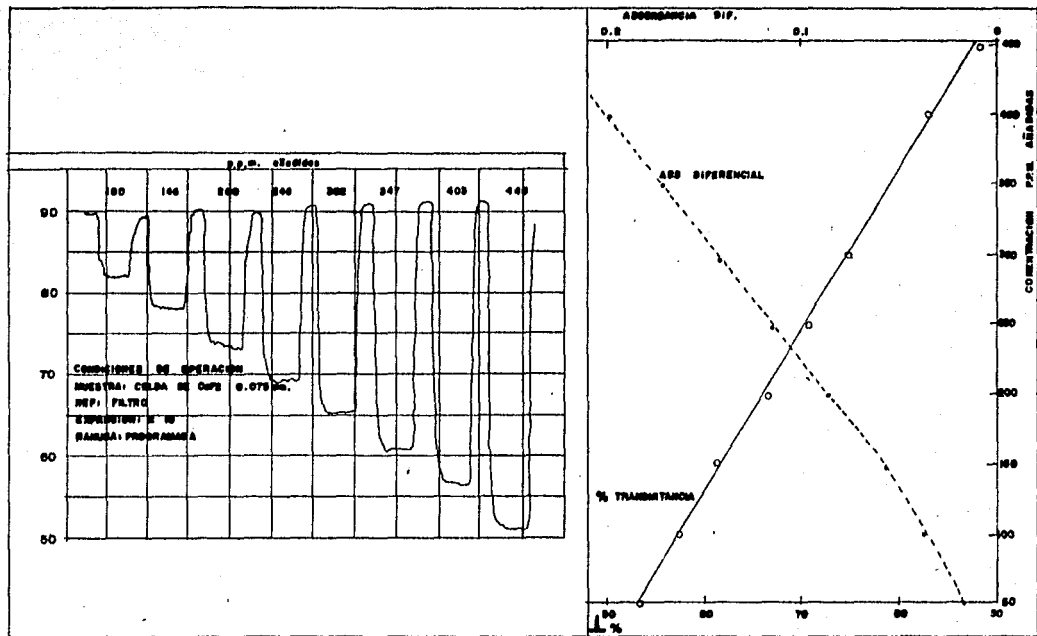


FIG. IX ANALISIS DE AGUA PESADA EN LINEA EN EL INTERVALO DE 0.02 - 0.06 %.

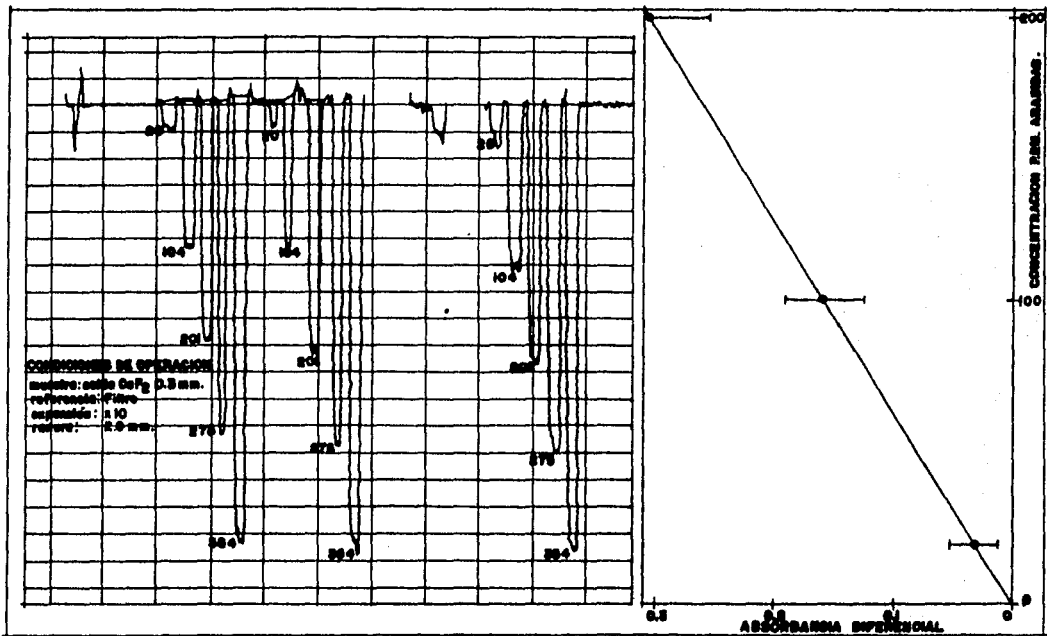


FIG.V.- DETECCION DE AGUA PESADA EN AGUA LIGERA EN INTERVALO DE CONCENTRACION NATURAL.

C A P I T U L O 8
FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

GENERALIDADES

Las muestras provenientes de una planta de producción de agua pesada por el proceso G-S, generalmente contiene pequeñas cantidades de ácido sulfídrico en solución, así como sulfuros metálicos y aceites en suspensión, que afectan de manera directa las determinaciones de agua pesada, para esto, se plantea la necesidad de purificar las muestras previo al análisis, sin producir cambios serios en la composición isotópica de la muestra en cuestión.

Técnicas de Destilación.

Para la purificación de muestras de agua pesada se han utilizado varias técnicas de destilación:

a).- Destilador radiante^(41,42) consiste básicamente, en la evaporación continua de una película de agua con radiación infrarroja, posteriormente el vapor se pasa a un lecho catalítico para descomponer las impurezas arrastradas y condensar el vapor. el factor de fraccionamiento es de 1.02. El factor está definido por $\frac{(D/H)_{lig.}}{(D/H)_{vap.}}$

b).- Destilación Raleigh consiste en evaporar a seque

dad la muestra y condensar totalmente en microdestilador. Los resultados por este método resultan satisfactorios segun - - Turner⁽⁴³⁾ el fraccionamiento isotópico es de 0.994, en el intervalo de 0.2-1%.

EXPERIMENTAL.

En base al trabajo de Merlivat⁽⁴⁴⁾, se decidió llevar a cabo la purificación evaporando un volumen relativamente -- grande de agua, pues era el único método que se podía experimentar, de acuerdo a los recursos existentes.

En un matraz de boca ancha, se colocan 250 ml. de -- muestra por purificar de concentración conocida, se le añade una pequeña cantidad de antiespumante y se introduce a través del tapon de hule una resistencia helicoidal de inmersión de 51 ohms y una potencia de 58 watts se conecta el condensador y se empieza a calentar.

La destilación es rapida a temperatura de 90°C, se -- descabezan 25 ml. y se toma otro tanto para los análisis.

RESULTADOS.

En la tabla No. 8 se presentan los resultados obtenidos para muestras de diferente concentración, los análisis se realizaron por el método No. 2.

Tabla No. 8

Concentración muestra pretratada (p.p.m.)	conc. muestra purificada (p.p.m.)	Factor de Fraccionamiento
500	477	1.048
1000	972	1.028
1500	1465	1.023
2245	2208	1.016

DISCUSION Y CONCLUSIONES

METODO No. 1. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION DE 0.6-6%.

Los resultados obtenidos en este intervalo de concentración no fueron buenos, la desviación típica fué de - - - $\pm 0.0411\%$, comparada con $\pm 0.01\%$ resulta francamente alta⁽¹⁴⁾ se requirieron hacer más determinaciones para llegar a resultados concluyentes.

METODO No. 2. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION DE 0.1-0.6%.

En este intervalo de concentración, los resultados -- pueden considerarse como buenos $s = 0.0034$. Se hubiera podido mejorar la precisión adaptando un sistema de termostatación único para las dos celdas.

METODO No. 3. ANALISIS DE AGUA PESADA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION DE 0.02-0.06%.

Los resultados obtenidos por este método fueron buenos $s = 0.0012$, sin embargo, se podían haber optimizado de contar con un sistema de termostatación de una precisión de 0.01°C (baño Hakke), para contener muestras a una misma tempe

ratura y recircular esa misma agua al portacelda. Es de hacer notar que las condiciones de operación del espectro fotómetro fueron aumentadas significativamente, ya que el detector se encontraba dañado y la sensibilidad había disminuido.

La técnica y los resultados aquí presentados no fueron los únicos, fué el intervalo de concentración más estudiado, de los resultados obtenidos dependía el monitoreo en línea de agua pesada a bajas concentraciones.

METODO No. 4. ANALISIS DE AGUA PESADA EN LINEA EN EL INTERVALO DE CONCENTRACION DE 0.02-0.06%.

La precisión obtenida de $\pm s = 0.0006$ fué aceptable, pero es igualmente válido el comentario de el método No. 3 sobre la termostatación, así como el uso de celdas selladas y conductos aislados.

Para evitar el excesivo calentamiento de la celda en el haz de muestra se tuvo en etapa de experimentación un filtro de interferencia que solo permite el paso de radiación en una region muy estrecha $3.9 \mu\text{m}$ (2564). y $4.1 \mu\text{m}$ (2439 cm^{-1}) - que es donde absorbe la especie HDO, las diferencias de absorción obtenidas para muestras de diferente concentración, fueron menores a las obtenidas por el método descrito aquí, sin embargo faltaba experimentar exhaustivamente.

METODO No. 5. DETECCION DE AGUA PESADA EN AGUA LIGERA EN CON-
CENTRACION CERCANA A LA NATURAL.

La desviación típica promedio de 0.00054, puede considerarse buena, la discusión que se hizo en el método No. 4 es igualmente válida.

El problema que se presenta en este tipo de determinación es el ruido que se produce, ya que las condiciones de operación son relativamente extremas, la optimización del método podría lograrse utilizando un dispositivo que permita una mayor expansión, así podrían atenuarse las condiciones de operación o adaptar al equipo la transformada de Fourier, pero es demasiado costoso.

FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO.

Se puede observar que a concentraciones de alrededor de 500 p.p.m. el factor de fraccionamiento es de 1.048 que si se le compara con 1.031 y 1.020 obtenidos por otros autores (41,44) resulta demasiado alto; esto probablemente se deba a que no se tuvo un control estricto del reflujo al purificar, así como un calentamiento uniforme del sistema, considero que es mejor intentar purificar la muestra en microdestiladores y una vez que se obtenga la desviación isotópica, incluirlo como factor de corrección al calibrar el espectrofotómetro.

De una manera general, se puede decir que el método de análisis agua pesada por espectroscopía infrarroja en intervalos de baja concentración proporciona buenos resultados y puede utilizarse en todo el intervalo con algunas modificaciones.

Hubiera sido conveniente, que el análisis incluyera todo el intervalo de concentración de agua pesada, y no solo eso, sino que incluyera la purificación y el monitoreo en línea, pero desgraciadamente la falta de recursos y la obstaculización de los trabajos por parte de las autoridades militares del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares no permitieron su conclusión.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Foster, J.S. "CANDU Canadian experience and expectations with the heavy water reactor" Nuclear power its fuel - - cycle Vol. I Proc. Int. Conf. IAEA 1977.
- 2.- Perryman, E.C. "Research and development supportfor - - heavy water production" Canadian Nuclear Assoc. Conf. -- CNA-74-305 (1974).
- 3.- Rojas, J.A. "Economía Política de los energeticos y desarrollo nuclear en México" Tesis de maestría, Facultad de Economía. (1986).
- 4.- Morales, A. "Implicaciones de investigación, desarrollo y transferencia de tecnología" I.M.I.Q. mesa redonda - - (1981).
- 5.- De la Madrid, M. "Tercer informe de gobierno" México - - (1985).
- 6.- Bebbington, W.P. "Production of heavy water Savannah River and Dana plants Technical manual" DuPont report - - DP-400 U.S.A. (1959).
- 7.- Bancroft, A.R. "Heavy water process and achievements" - - Atomic energy of Canada Limited A.E.C.L." AECL-6215, - - 1978.
- 8.- Koh, K.J. "An investigation of chemical problems associated with the G-S process for heavy water production" - - INIS-mf-1613, AECL (1973).

- 9.- Cribbs, S.C. "The foamlity of aqueous solutions. Alco--
hols and fatty acids" AECL-4754 Canada, 1974.
- 10.- Gulens, J. "Continuous monitoring of H₂S in water using-
sulfide ion selective electrode" AECL-5542 Canada, 1976.
- 11.- Bayly, J.G. and Rooth, R.J. "An improved infrared method
for monitoring heavy water" ISA Transactions. AECL-1632-
(1962).
- 12.- Austen, D.C. "Heavy water isotopic analysis. Part I. - -
Analytical procedures for heavy water and helium systems
of NRX and NRU reactors" AECL-2596 Chalk River, Ontario-
(1966).
- 13.- Rowlands, P.R. "Fundamental calculations of acuracy in -
heavy water standars" Atomical Energy Establ. Winfrith.-
Eng. U.K. AEEW-M-745 (1967).
- 14.- Rojas, J. "Isotopic analysis of heavy water by infrared
spectrometry" J. Energ. Nucl. 9 453-8 Madrid, España - -
(1974).
- 15.- Villani, S. "Produzione dell'acqua pesante" part I. J. -
de Energia Nucleaire 21 (2) 1974.
- 16.- Bayly, J.G. and Stevens, W.H. "An infrared method for de
termining variations in the deuterium content of natural
water" AECL-2076 (1964).
- 17.- Sandroni, S. "Isotopic analysis of heavy water of the --
reactor" CNI-33 Centro di Studi Nucleari di Ispra. Ita--
lia (1960).
- 18.- Stevens, W.H. and Thurston, W. "Determination of D₂O con

- tent by infrared spectrometry" AECL-295 Chalk River, Ontario (1954).
- 19.- Fydeler, P.J. "Measurement of D₂O in natural water by infrared spectrometry" Spectrochimica Acta 21 1957-71 - - (1965).
 - 20.- Ellis, J.W. J. Chem. Phys. 2 559 (1934).
 - 21.- Kirschenbaum, I. "Physical properties and analysis of heavy water" National Nuclear Energy series III-4A McGraw Hill (1951).
 - 22.- Hale, M. "Influence of temperature on spectrum of liquid water" J. Opt. Soc. Amer. 62 1103-8 (1972).
 - 23.- Liddel, U. "Temperature dependent absorption by methanol in 3 μ region" J. Chem. Phys. 25 173-4 (1956).
 - 24.- D'Alessio, E. "Medición del contenido de deuterio en agua natural mediante absorción diferencial infrarroja" - CNEA-395 Buenos Aires (1975).
 - 25.- Huges, R.H. "Temperature dependence on infrared absorption" J. Chem. Phys. 24 489-90 (1956).
 - 26.- Ramsay, D.A. J. Am. Chem. Soc. 74 72 (1952).
 - 27.- Brown, T.L. "Kinetic interpretation of temperature dependence of infrared absorption" J. Chem. Phys. 24 1281 - - (1956).
 - 28.- Neuburg, H.G. "Girdler Sulfide process. Physical properties" AECL-5702 Chalk River, Ontario (1977).
 - 29.- Stevens, W.H. and Bayly, J.G. "Heavy water analysis in the 1-99% D₂O range by infrared spectrometry" AECL-1391-

Chalk River, Ontario (1961).

- 30.- Stevens, W.H. "Infrared method for D₂O analysis in reactor grade" DCI-56 Chalk River, Ontario (1964).
- 31.- Thorton, V. and Condon, F.G. "Infrared spectrometric determination of deuterium oxide in water" Anal. Chem. **22**, 690 (1950).
- 32.- Gaunt, J. Spectrochimica Acta **8** 57-65 (1956).
- 33.- Gaunt, J. The Analyst **79** 580-5 (1954).
- 34.- Borgest, V.A. "Determination of deuterium content in natural abundance" J. Optical and Spectroscopy 303-5 - - (1961).
- 35.- Ceccaldi, M. "Doseur continuou infrarouge a filtre interfentiel dosage des melanges H₂O-D₂O" CEA-R-2240 Saclay, - France (1964).
- 36.- Ceccaldi, M. CEA-R-2241. Centre de etudes Nucleaires de Saclay (1964).
- 37.- Bayly, J.G. et.al. "The absorption of liquid phase H₂O, - HDO and D₂O from 0.7 m to 10 m" Infrared Physics **3** - - 211-13 (1963).
- 38.- Inspection of the experimental plant (PEAP) of México by AECL. Confidential Report pag. II. Junio (1981).
- 39.- Mera, I. y Ortiz, F. Reportes Internos. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. PEAP-1 (1979).
- 40.- Ortiz, F. y Arvizu, J. "Análisis de agua pesada en bajas concentraciones. ININ PEAP-2 México, 1981.
- 41.- Bayly, J.G. "The radiant still" AECL-4932 1975.

- 42.- Allen, V.H. and Bayly, J.G. "On line monitor based on -- the absorption of infrared energy" IEE-Transactions of -- Nuclear Science NS-23 (I) 1976.
- 43.- Turner, M.D. "Rapid determination of deuterium oxide in biological fluids" J. Applied Physiology 15 309 (1960).
- 44.- Merlivat, L. "Fractionnement isotopique au cours de la -- distillation de l'au" J. Chem. Phys. 60 56-9 (1963).
- 45.- Bauer, E.L. "Manual de estadística para químicos". Prime ra edición. Editorial Alhambra S.A. Madrid (1974).
- 46.- Manual de la calculadora HP-IIC. Hewelett-Packard company. Brasil (1981)

Nota.- Las referencias bibliograficas enlistadas se pueden en contrar en la biblioteca del Instituto Nacional de In vestigaciones Nucleares.

A P E N D I C E I

NOMECLATURA

Absorbancia, A. Logaritmo en base 10 del recíproco de la - -
transmitancia. También se le conoce como densidad óptica
o extinción.

$$A = - \log \frac{I}{T}$$

Absortividad, a. Es la constante de proporcionalidad resultan-
te de la división de la absorbancia entre el producto de
la concentración de la sustancia (en gms./lt) y el espe-
sor en cm.

$$a = \frac{A}{bc}$$

Absortividad Molar, E. Cuando la concentración se expresa en
moles/lt. y el espesor en centímetros se le denomina ab-
sortividad molar.

$$E = \frac{A}{bc}$$

Banda de Absorción. Región del espectro de absorción donde la
absorbancia presenta un máximo.

Concentración, c. Cantidad de sustancia contenida en una can-
tidad unidad de muestra. En espectroscopía de absorción-
se expresa por lo general en gramos o moles por litro.

Espectro de absorción. Un diagrama de absorbancia o cualquier
función de absorbancia frente a longitud de onda o cual-
quier función de longitud de onda.

Energía radiante. Energía transmitida en forma de ondas electromagnéticas.

Espectroscopía. Se utilizó originalmente para describir la rama de la ciencia relacionada con la resolución de la radiación visible en sus longitudes de onda componentes, - actualmente cubre todo el espectro electromagnético.

Espectrofotómetro. Es un espectrómetro que tiene un dispositivo fotoeléctrico para cuantificar la potencia que sale de la ranura, contiene monocromador y fotómetro.

Espectrómetro. Son instrumentos que poseen una ranura fija de salida, localizada en el plano focal. Se utiliza una - - fuente de radiación continua y la longitud de onda en -- esa ranura, puede variar en forma continua si se gira el elemento dispersor.

Fotómetro. También utiliza detector fotoeléctrico pero no posee monocromador, en su lugar se utilizan filtros que -- permiten obtener bandas de radiación que cubren un intervalo limitado de longitud de onda.

Espesor, b. Longitud interna de la celda, expresada generalmente en cm.

Fondo. Absorción aparente originada por alguna causa independiente de la muestra.

Frecuencia. Número de ciclos por unidad de tiempo.

Infrarrojo. Región del espectro electromagnético comprendida - - aprox. entre 0.75-300 μm .

Línea Base. Cualquier línea dibujada sobre el espectro de ab-

sorción para establecer un punto de referencia.

Longitud de onda. Es la distancia medida a lo largo de la línea de propagación entre dos puntos que están en fase en ondas adyacentes.

Material fértil. Combustible nuclear potencial que puede ser fisionable mediante la absorción de neutrones, provenientes del material fisil

Material fisil. Combustible nuclear que al ser bombardeado -- por neutrones despidе energía, más neutrones que pueden suscitar reacciones en cadena.

Moderador. Material utilizado para reducir la velocidad de -- los neutrones de fisión y depende de la sección eficaz -- de dicho material.

Número de ondas, cm^{-1} . Número de ondas por unidad de longitud, a base de esta unidad, el número de onda es el recíproco de la longitud de onda.

Potencia radiante. Energía de radiación en ergs incidente en el detector por cm^2 de superficie y por segundo.

Reactor CANDU. Reactor de manufactura Canadiense, que indica que el enfriador es dióxido de deuterio o agua pesada y el combustible uranio natural.

Reactor P.W.R. Reactor de potencia enfriado y moderado con -- agua ligera a presión y que utiliza uranio enriquecido -- como combustible.

Reactor B.W.R. Reactor de potencia enfriado y moderado con -- agua ligera en ebullición y utiliza uranio enriquecido -- como combustible.

Transmitancia, T. Es la relación de energía radiante transmitida por la muestra a la energía radiante incidente sobre la muestra.

Uranio enriquecido. Combustible para reactores nucleares en los que el isótopo ^{235}U , se encuentra en una proporción de 3%, se obtiene de uranio natural que contiene 0.71% de ^{235}U , por centrifugación gaseosa.

A P E N D I C E 2

1. - Conversión de % peso a % en mol⁽¹²⁾.

a). - Altas concentraciones:

$$\% \text{ mol} = \frac{89.95 \times \% \text{ peso}}{100 - 0.1005 \% \text{ peso}}$$

b). - Bajas concentraciones:

$$\% \text{ mol} = \frac{94.712 \times \% \text{ peso}}{100 - 0.528 \% \text{ peso}}$$

2. - Tratamiento de datos.

La regresión lineal es un método estadístico para encontrar la línea recta que mejor se ajuste a 2 o más pares de datos, proporcionando así una relación entre 2 variables. Si la relación es lineal toma la sig. forma:

$$Y = a + bX$$

Es la ecuación de una línea recta en la que a es el punto de intersección con el eje x y b es la pendiente.

La regresión lineal se ajusta a los datos por el método - de cuadrados mínimos, esto es, los valores de a y b en la - - ecuación se determinan de tal forma que la suma de los cuadrados de los valores de Y alrededor de la línea sean mínimos⁽⁴⁵⁾
Los coeficientes se calculan de la sig. forma:

$$a = \frac{\sum Y \sum X^2 - \sum X \sum XY}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}$$

$$b = \frac{n \sum XY - \sum X \sum Y}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}$$

El análisis de datos se realizó de la siguiente manera⁽⁴⁶⁾

- 1.- Se ajusta la curva incorporando los pares de datos de cada una de las muestras (X_1, X_2, \dots, X_n) y el promedio de sus respectivas absorbancias ($\bar{Y}_1, \bar{Y}_2, \dots, \bar{Y}_n$).
- 2.- Se obtiene la linealidad de la recta (factor de correlación, r).
- 3.- Cálculo de las concentraciones ajustadas ($X_{1aj}, X_{2aj}, \dots, X_{naj}$).
- 4.- Análisis de criterios para juzgar la validez de las medidas.
- 5.- Se obtiene la desviación típica en p.p.m. o en μ , para cada muestra.
- 6.- Se obtiene el error individual y posteriormente el error-promedio.