

You may also like

Détermination absolue de la teneur en deutérium d'une eau lourde, mesure de sa masse volumique Calcul de la masse volumique de la variété isotopiquement pure $D_2^{16}O$ dans les conditions de l'expérience

To cite this article: M Ceccaldi et al 1975 Metrologia 11 53

View the article online for updates and enhancements.

- Erosion, formation of deposited layers and fuel retention for beryllium under the influence of plasma impurities
 A Kreter, T Dittmar, D Nishijima et al.
- <u>Diagnostics of reactive oxygen species</u> produced by microplasmas J S Sousa and V Puech
- <u>Plasma composition control by mixture</u> <u>pellets at ASDEX Upgrade</u> P.T. Lang, A. Drenik, R. Dux et al.

Détermination absolue de la teneur en deutérium d'une eau lourde, mesure de sa masse volumique

Calcul de la masse volumique de la variété isotopiquement pure D₂ ¹⁶O dans les conditions de l'expérience

M. Ceccaldi¹, G. Girard², M. Menaché³ et M. Riedinger¹

DRA/SRIRMa, C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, F-91190 Gif s/Yvette¹, Bureau International des Poids et Mesures, Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres², Institut Océanographique, 195 rue St. Jacques, F-75005 Paris³, France

Reçu le Mai 28, 1974

Abstract

The absclute density of two heavy water samples rich in deuterium (with a grade higher than 99.9%) was determined with the hydrostatic method. The exact isotopic composition of this water (hydrogen and oxygen isotops) was very carefully studied. A theoretical estimate allowed to get the absolute density value of isotopically pure $D_2^{16}O$. This value was found to be 1104.750 kg \cdot m⁻³ at $t_{68} = 22.3^{\circ}$ C and under the pressure of one atmosphere.

Résumé

La masse volumique de deux échantillons d'eau lourde très riche en deutérium (teneur supérieure à 99,9%) a été déterminée par la méthode hydrostatique. La composition isotopique exacte de cette eau (isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène) a été très soigneusement étudiée. Un calcul théorique a permis d'obtenir la valeur de la masse volumique de D₂¹⁶O isotopiquement pure. Cette valeur a été trouvée égale à 1 104,750 kg·m⁻³ à $t_{68} = 22,3^{\circ}$ C et sous la pression d'une atmosphère normale.

1. Introduction

La mise en commun de techniques d'observation utilisées par les chercheurs du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) et du Commissariat à l'Energie Atomique, a permis de procéder à des déterminations précises de la masse volumique de deux échantillons d'eau lourde très riche en deutérium $(D/[D + {}^{1}H]$ voisin de 99,9%). Ces déterminations ont été faites en février 1970 au BIPM par pesée hydrostatique à $(22,3 \pm 0,1)$ °C, à la pression atmosphérique du moment et les résultats ramenés à 22,3° C et à la pression d'une atmosphère normale (101 325 Pa). La précision obtenue est de l'ordre de 1×10^{-3} kg·m⁻³.

A cette précision nous avons besoin de connaître, aussi exactement que possible, non seulement la proportion dans les eaux étudiées, des deux isotopes de l'hydrogène, mais également celle des trois isotopes de l'oxygène.

La valeur de la fraction molaire $\frac{D}{D+{}^{1}H}\left(\text{ou} \frac{{}^{1}H}{{}^{1}H+D}\right)$ a été déterminée par spectrométrie d'absorption infrarouge au Département de Recherche et Analyse du C.E.A. (C.E.N. Saclay).

L'eau lourde utilisée, ayant été préparée par combustion de deutérium par de l'oxygène naturel, la composition isotopique en ¹⁶O, ¹⁷O et ¹⁸O est voisine de celle observée dans la nature. La teneur exacte en ¹⁸O a été déterminée au C.E.N. Saclay, en janvier 1971, par spectrométrie de masse sur du CO₂ équilibré avec l'eau lourde. La teneur en ${}^{17}\mathrm{O}$ en a ensuite été déduite par le calcul.

A partir des résultats obtenus et en s'appuyant sur des hypothèses qui seront précisées, la masse volumique de l'eau lourde D_2 ¹⁶O isotopiquement pure (100 % D et 100 % ¹⁶O) a été calculée pour les mêmes conditions physiques: 22,3° C et une atmosphère normale.

A l'occasion de ces mesures, un nouveau stock d'eau lourde étalon très riche en deutérium a été préparé au C.E.N. Saclay et sa composition exacte a été déterminée.

2. Origine et pureté des échantillons observés

L'eau lourde utilisée pour nos observations a été produite à l'usine de Mazingarbe en faisant réagir directement le deutérium gazeux et l'oxygène naturel.

L'eau lourde ainsi obtenue est purifiée par passage sur deux lits de tamis moléculaire, à la sortie desquels la résistivité est de l'ordre de 1 M Ω ·cm. Son degré de pureté a été contrôlé par une série d'analyses dont le résultat est rassemblé au tableau 1.

Une partie des échantillons destinés aux observations a été conservée dans des ballons en silice fermés à l'aide d'un bouchon rodé. Le rodage mâle (solidaire du ballon) était enduit à la base de graisse silicone. Les quantités supérieures à 1 dm^3 étaient conservées dans des bidons en acier inoxydable dont l'étanchéité était assurée par un joint en caoutchouc synthétique (perbunan).

3. Analyse isotopique des échantillons

3.1 Expression de la teneur d'un échantillon d'eau en un nucléide donné

Les symboles [¹H], [D], [¹⁶O], [¹⁷O], [¹⁸O] désignant la concentration (quantité de matière divisée par le volume) de ces divers nucléides dans l'échantillon d'eau considéré, les proportions de ces divers nucléides dans l'échantillon seront exprimées par les fractions suivantes:

$$a_{\mathbf{H}} = \frac{[{}^{1}\mathbf{H}]}{[\mathbf{D}] + [{}^{1}\mathbf{H}]}; \qquad a_{\mathbf{D}} = \frac{[\mathbf{D}]}{[\mathbf{D}] + [{}^{1}\mathbf{H}]}$$

$$a_{\mathbf{16}} = \frac{[{}^{16}\mathbf{O}]}{[{}^{16}\mathbf{O}] + [{}^{17}\mathbf{O}] + [{}^{18}\mathbf{O}]}; \qquad a_{\mathbf{17}} = \frac{[{}^{17}\mathbf{O}]}{[{}^{16}\mathbf{O}] + [{}^{17}\mathbf{O}] + [{}^{18}\mathbf{O}]};$$

$$a_{\mathbf{18}} = \frac{[{}^{18}\mathbf{O}]}{[{}^{16}\mathbf{O}] + [{}^{17}\mathbf{O}] + [{}^{18}\mathbf{O}]}$$

Tableau 1. Résultats de l'analyse chimique des échantillons d'eau lourde

résistivité à 20	°C ≈ 0,5 I	MΩ cm			
\mathbf{pH}	≈ 6				
matière organi	ques < 0,5 i	ng∙dm ^{−3} par rapp	ort à MnO_4K		
Cl− ≤ 0,05	mg ∙dm ⁻³	$NO_2^- \leq 0,005$	mg ∙dm ⁻³	$\mathrm{NO_3^-} \leqslant 0.05$	${ m mg} \cdot { m dm}^{-3}$
$D_2O_2 \le 0.05$	$mg \cdot dm^{-3}$	$SO_4^{2-} < 0,5$	mg ∙dm ⁻³	$F^- \leq 0.02$	$mg \cdot dm^{-3}$
$\mathrm{NH}_{3}\leqslant0.05$	mg∙dm ^{−3}	Fe ≤ 0,006 9	mg∙dm−³	$Cr \leq 0,0008$	3 mg ∙dm ⁻³
B ≤ 0,03	mg ∙dm ⁻³	Al ≤ 0,001	mg ∙dm ⁻³	Ni ≤ 0,005 δ	5 mg ∙dm ⁻³
Mn ≤ 0,002 8	$mg \cdot dm^{-3}$	$Cd \leq 0,000 \ 28$	8 mg ·dm ^{−3}		

$3.2 \, D$ étermination de la teneur isotopique en hydrogenè ${}^{1}H$

La spectrométrie d'absorption infrarouge permet aisément de déterminer, dans un mélange d'eau ordinaire et d'eau lourde, les proportions des deux variétés par suite du fort changement de fréquence de leurs bandes d'absorption [1].

Les déterminations relatives se font par référence à un échantillon d'eau lourde de teneur en deutérium exactement connue (cf. § 3.2.2.). Pour des échantillons très pauvres en hydrogène léger, l'exactitude peut atteindre \pm 5 × 10⁻⁶.

L'un de nous a montré qu'en relevant le spectre des échantillons observés à l'état de glace, on augmentait sensiblement le «contraste» entre la bande d'absorption et le fond continu, ce qui rendait possible un dosage absolu [2].

3.2.1. Dosage relatif

La technique de dosage quantitatif relatif est basée sur l'application de la loi de Beer-Lambert, qui s'exprime par la relation:

$$I_{\nu} = I_{\nu, e} \times 10^{-a}$$

dans laquelle $I_{\nu,e}$ représente l'intensité observée à l'entrée de la cuve contenant l'échantillon et I_{ν} l'intensité à la sortie de cette cuve. Dans le cas d'un mélange de plusieurs composants A, B, C, ... on désigne par $c_{\rm A}, c_{\rm B}, c_{\rm C}$, les concentrations respectives (quantité de matière par unité de volume) des différents composants. La densité optique d de la cuve d'épaisseur l est:

$$d = l \left(arepsilon_{\mathbf{A}} c_{\mathbf{A}} + arepsilon_{\mathbf{B}} c_{\mathbf{B}} + arepsilon_{\mathbf{C}} c_{\mathbf{C}} + \ldots
ight) + k \; ,$$

k correspondant aux pertes d'énergie non imputables au mélange (absorption des faces, réflexion), ε_A , ε_B , ε_C étant le coefficient d'extinction moléculaire pour la longueur d'onde considérée et pour la substance considérée.

Si l'on part d'un mélange homogène de ${}^{1}H_{2}O \text{ et } D_{2}O$, une quantité de ${}^{1}HDO$ est formée par suite de l'équilibre:

$$^{1}H_{0}O + D_{0}O \neq 2 ^{1}HDO$$

dont la constante d'équilibre

$$K = \frac{[^{1}\text{HDO}]^{2}}{[^{1}\text{HDO}][D,0]}$$

est voisine de 4 ($K = 3.76 \pm 0.02$ à 25° C (fig. 1) [3]).

Les proportions de ces trois variétés d'eau se trouvant dans le mélange une fois l'équilibre atteint, peuvent être calculées en fonction de la teneur du mélange en deutérium. On trouve ainsi que lorsqu'un mélange est très pauvre, soit en hydrogène, ce qui est le cas ici, soit en deutérium, l'une des variétés ${}^{1}\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$ ou $\mathrm{D}_{2}\mathrm{O}$ disparaît pratiquement et le mélange peut être considéré, avec une bonne approximation, comme binaire.



Fig. 1. Proportions des trois variétés isotopiques ${}^{1}H_{2}O$, ${}^{1}HDO$, $D_{2}O$ dans l'eau lourde



Fig. 2. Bandes ν_{0H} de ¹HDO dans D₂O à l'état liquide et à l'état solide

Par exemple, pour une eau lourde contenant 99,8% de deutérium il y aura 99,6% de D_2O , 0,4% de ¹HDO et moins de 0,000 4% de ¹H₂O. D'autre part, les volumes molaires de ¹H₂ ¹⁶O et de D_2 ¹⁶O étant très voisins, nous pouvons admettre qu'il en est de même de celui de ¹HD¹⁶O et, en conséquence, confondre dans un mélange de ces variétés d'eau, fraction molaire et concentration. Dans un domaine de variation de la teneur en deutérium de l'ordre de 10%, on peut trouver des bandes d'absorption pour lesquelles la densité optique varie à peu près proportionnellement à la concentration de l'une de ces variétés isotopiques d'eau se trouvant dans le mélange.

On peut donc former, à partir d'une eau lourde et d'une eau naturelle, toutes deux de composition bien définie, une série de mélanges en proportions variables qui serviraient, soit à déterminer un ensemble de valeurs du coefficient d'extinction moléculaire, soit à tracer des courbes d'étalonnage.



Fig. 3. Absorption de ¹HDO dans D_2O à l'état liquide à 3400 cm⁻¹ en fonction de la concentration de ¹HDO et de l'épaisseur de la cuve: 1) 0,1 mm; 2) 0,2 mm; 3) 0,4 mm

* En spectrométrie infrarouge le domaine de mesure précise des densités optiques est généralement limité à la plage 0,1 à 0,8. Pour surmonter cette difficulté, on diminue la résolution généralement employée pour les solutions en augmentant la largeur des fentes, ce qui perturbe peu la bande très large de 1HDO à 3400 cm^{-1} et permet de disposer d'une énergie lumineuse suffisante. On compare alors $I_{\nu, en}$ non à $I_{\nu, en}$ mais à $I_{\nu, e}$ 10^{-A}, en plaçant un atténuateur fixe de densité optique A, dans le faisceau de référence. Si l'on veut tracer un faisceau de droites, comme celui de la figure 2, il faut opérer à résolution constante pour toutes les mesures. On dose de petites quantités d'eau légère dans l'eau lourde en mesurant la densité optique de la bande de valence ν_{OH} de ¹HDO, située à 3 400 cm⁻¹ (fig. 2).

Nous n'avons pas observé d'écart à la loi des mélanges binaires pour des mélanges de teneur en deutérium supérieure à 96%, ce qui peut s'expliquer, d'une part parce que la bande de ¹HDO est à la même fréquence que la bande de H₂O [1], d'autre part parce que les coefficients d'extinction moléculaire de v_{OH} pour ¹HDO et ¹H₂O sont du même ordre de grandeur et sont très grands par rapport à celui de D₂O (voir Annexe II).

La figure 3 représente la densité optique à 3 400 cm⁻¹, en fonction de la concentration en eau légère, pour des cuves d'épaisseurs différentes*. Pour une même eau de concentration c, les densités optiques des cuves d'épaisseurs l_1 et l_2 sont:

$$\begin{aligned} d_1 &= l_1 \left[\left(\varepsilon_{^1\text{HDO}} - \varepsilon_{\text{D2O}} \right) c + \varepsilon_{\text{D2O}} \right] + k \\ d_2 &= l_2 \left[\left(\varepsilon_{^1\text{HDO}} - \varepsilon_{\text{D2O}} \right) c + \varepsilon_{\text{D2O}} \right] + k \end{aligned}$$

Les droites représentant d_1 et d_2 en fonction de c se coupent au point de coordonnées:

$$d_0 = k$$
$$c_0 = \frac{-\epsilon_{D_2O}}{\epsilon_{1_HDO} - \epsilon_{D_2O}}$$

Ces valeurs sont indépendantes de l, ce qui permet un contrôle de la qualité des mesures (fig. 3).

Remarquons que $\frac{1}{c_0}$ caractérise le «contraste» de la bande (¹HDO) par rapport à l'absorption du solvant (D₂O).

3.2.2 Dosage absolu

Si on relève, grâce à un montage thermostatique (cf. Annexe I), le spectre d'une lame d'eau congelée à -10° C, la bande de ¹HDO se déplace de 3 400 cm⁻¹ à 3 315 cm⁻¹ (fig. 2). L'intensité totale de cette bande varie peu [4], mais le changement d'état s'accompagne d'un affinement de la bande dont la densité optique est multipliée approximativement par 4 et la largeur



Fig. 4. Spectre de divers mélanges de H_2O et D_2O à l'état solide dans des cuves de 0,6 mm et 0,2 mm d'épaisseur



Fig. 5. Absorption de ¹HDO dans D_2O à l'état solide, à 3320 cm⁻¹, en fonction de la concentration de ¹HDO et de l'épaisseur de la cuve: 1) 0,2 mm; 2) 0,4 mm; 3) 0,6 mm

réduite dans le même rapport. Avec des eaux lourdes de teneur très faible en ¹HDO, on observe nettement une bande ¹HDO sur le spectre relevé à l'état solide, alors qu'à l'état liquide on n'en observe pas (fig. 2 et 4).

Les relations établies pour l'état liquide sont évidemment valables pour la glace (fig. 5). Il faut

* Il est très peu probable que la bande résiduelle soit attribuable à D_2O pur car: 1°) au point du vue spectral il est très peu probable qu'il y ait soit une bande de combinaison, soit une bande harmonique de D_2O à 3400 cm⁻¹. Les épaulements observés sur les flancs de la bande à 2500 cm⁻¹ sont plus larges que cette bande; 2°) l'eau lourde utilisée pour ces mesures est obtenue avec une colonne à distiller sans soutirage permanent, ce qui implique un partage de l'hydrogène entre le bouilleur et le condenseur. déterminer les deux grandeurs c et $\varepsilon_{D_{2}O}$ liées par une seule relation:

$$(\varepsilon_{^{1}\mathrm{HDO}}-\varepsilon_{\mathrm{D_{2}O}})\,c+\varepsilon_{\mathrm{D_{2}O}}=rac{d-k}{l}$$

Le profil de la bande ¹HDO peut être déduit de la différence d'absorption de deux eaux dont les concentrations diffèrent d'une quantité connue Δc ; en effet, on a:

$$\varepsilon_{1_{\text{HDO}}} - \varepsilon_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{\Delta d}{l \cdot \Delta c}$$

On peut, sur ce profil, repérer quelques valeurs remarquables. Par exemple, la densité optique est réduite de moitié si on s'écarte de + 31 cm⁻¹ ou - 24 cm⁻¹ de sa valeur maximale; elle est réduite au $1/_5$ pour + 73 cm⁻¹ et - 56 cm⁻¹.

En supposant que D_2O pur ne présente aucune bande de faible intensité^{*} au voisinage de la bande ¹HDO à 3315 cm⁻¹, on peut faire une «estimation» de la forme du spectre de D_2O pur dans cette région. On envisage plusieurs estimations possibles (a, b, c sur la figure 6) et, par différence avec le spectre de l'eau contenant le moins de ¹HDO, on détermine trois profils de bande dont les largeurs à mi-hauteur sont, par exemple, respectivement: 115,90 et 70 cm⁻¹.

Les valeurs des densités optiques attribuables à ¹HDO pour ces trois «fonds continus» correspondent respectivement aux teneurs 5, 15 et 35×10^{-6} de H₂O.

Par interpolation (fig. 6) nous estimons que la valeur la plus probable de la concentration de l'eau citée en exemple est 16×10^{-6} de ¹HDO, soit 0,999 984 en D₂O.

Les perturbations dues à H_2O et aux isotopes de l'oxygène sont négligeables (cf. Annexe II).

L'erreur absolue probable pour cette détermination est \pm 5 \times 10⁻⁶.

On peut fixer des limites avec certitude:

— si on attribuait à ¹HDO une concentration de 35×10^{-6} , en sommant les densités optiques du spectre



Fig. 6. Recherche de la forme présumée du spectre de l'eau lourde



Fig. 7. Détermination des limites extrêmes de précision dans la mesure de la concentration en ¹HDO de l'eau lourde de base:
a) estimation pessimiste;
b) eau inconnue;
c) eau étalon

attribuable à cette bande (calculable en toute rigueur) et celles du spectre de l'eau la plus pauvre en ¹HDO, on obtiendrait le spectre de l'eau lourde pure correspondant à l'hypothèse ci-dessus mentionnée. Or, le spectre ainsi obtenu présente une variation de densité optique très peu vraisemblable (fig. 7);

— si la «bande» résiduelle observée sur le spectre n'était qu'une «structure» du spectre de D_2O pur, la teneur en ¹HDO serait nulle.

En résumé, cette eau lourde que nous avons citée en exemple pour exposer la méthode du dosage absolu de la teneur en ¹H et qui nous a été fournie aimablement par le laboratoire de l'Euratom d'Ispra, révèle une teneur en D_2O de 0,999984.

3.3. Résultats de la détermination de la teneur en ¹H

3.3.1. Eau étalon du CEN Saclay

La méthode de détermination de la teneur en ¹H par dosage absolu est une méthode précise mais longue et délicate. Aussi est-il plus facile, lorsque des mesures de concentration sont à effectuer, d'utiliser la méthode du dosage relatif à condition d'avoir une eau de référence. C'est pour cela que le CEN Saclay dispose d'une certaine quantité d'eau lourde dont la teneur en ¹H est bien connue.

A l'occasion des mesures de masse volumique de l'eau lourde, un nouveau stock a été constitué et sa teneur en deutérium a été déterminée par dosage absolu et a été trouvée égale à 0,999950.

3.3.2. Échantillons étudiés

Les mesures de masse volumique ont porté sur deux échantillons (N° 1 et N° 2) de teneurs en deutérium assez voisines.

Au cours des pesées hydrostatiques dont il sera question plus loin (cf. paragraphe 4.1) l'échantillon observé se trouve exposé aux échanges avec l'atmospère et, en dépit des mesures prises, et qui sont exposées par la suite, en vue d'atténuer les conséquences de cet échange, la teneur en deutérium de cet échantillon décroît progressivement. De nouvelles analyses sont donc effectuées en vue de suivre ces variations de teneur en deutérium. Ces analyses sont faites sur des prélèvements de 10 cm³ à une profondeur de 13 cm environ (au niveau du cylindre) sous l'interface air-eau et effectuées avant la première pesée et immédiatement après chacune des trois pesées qui se sont succédées sur le même échantillon. Après la dernière pesée, des prélèvements de 50 cm³ ont été également faits au fond du bac hydrostatique et très près sous la surface de l'eau.

Nous avons admis l'hypothèse que la contamination de l'eau en surface du bac hydrostatique par l'hydrogène de la vapeur d'eau atmosphérique, provoquait un gradient vertical de la teneur en deutérium imputable à la diffusion (cf. paragraphe 4.3.).

Afin de ne pas trop perturber ce gradient isotopique, le prélèvement utile a donc été limité à 10 cm³.

On observe habituellement une petite contamination sensible sur des quantités aussi faibles. Nous avons donc, en plus, après la troisième pesée, prélevé environ 50 cm³ d'eau au niveau du cylindre. En effet, à ce moment, une petite modification du gradient à ce niveau est sans importance notable sur les prélèvements effectués au fond du bac et en surface, prélèvements uniquement destinés au contrôle de la validité de l'hypothèse exposée ci-dessus.

Le prélèvement de 50 cm³ (échantillon N° 1) a été analysé successivement à l'état de glace et de liquide par rapport aux étalons de laboratoire. Les résultats obtenus sur ce prélèvement sont respectivement :

glace	liquide
0,999430	$0,\bar{9}99438$
433	438
	432
	433

ce qui donne en moyenne pour la teneur en deutérium : 0.999434.

A partir de cette analyse plus complète il a été possible d'attribuer aux prélèvements effectués après chaque pesée une teneur en deutérium bien précise qui est inscrite dans le tableau 2.

On observe pour les deux échantillons une baisse de la teneur en deutérium en surface qui ne se représente pas au niveau du cylindre, ce qui confirme l'hypothèse précédente.

Le second échantillon est moins contaminé en surface, ce qui est normal car les mesures sur le premier échantillon ont amélioré la deutériation de la cage de la balance et des accessoires.

3.4. Teneurs en ¹⁸O et ¹⁷O

La teneur des deux échantillons en ¹⁸O a éte déterminée par spectrométrie de masse sur l'échantillon maintenu, à température constante, en contact avec une petite quantité de CO₂ de composition isotopique connue. L'observation se fait, après vingt-quatre heures d'agitation, sur le rapport des masses C¹⁶O¹⁸O et C¹⁶O₂. Nous avons pris les valeurs suivantes établies par Majoube [5] pour le coefficient de partage α de ¹⁸O entre CO₂ et l'eau.

Equilibre CO₂ – H₂O: $\alpha = 1,041, \pm 0,003$

Equilibre $CO_2 - D_2O$: $\alpha = 1,023_6 \pm 0,003$

La valeur trouvée, égale pour les deux échantillons, est:

$$a_{18} = 2.055 \times 10^{-6}$$
 .

La teneur en ¹⁷O a été calculée, à partir de celle trouvée pour ¹⁸O, en admettant que les trois isotopes de l'oxygène sont en équilibre dans les échantillons. La valeur ainsi calculée est, pour les deux échantillons :

$$a_{17} = 380 \times 10^{-6}$$

Ces teneurs étant très voisines de celles des mêmes isotopes se trouvant dans l'atmosphère, nous avons pu négliger les variations qu'ils pourraient avoir subies au cours des pesées hydrostatiques.

Tableau 2. Résultats des analyses isotopiques en deutérium effectuées sur les prélèvements

Prélèvement	Échantillon Nº 1	Échantillon N° 2
Avant la 1 ^{ère} pesée	0.999 438	0.999 471
Après la 1 ^{ère} pesée	0,999 431	0,999 466
Après la 2º pesée	0,999 431	0,999 458
Après la 3º pesée	0,999434	0,999 461
Movenne (après pesées)	0,999432	0,999 462
À 1 cm sous la surface	,	,
de l'eau	0.997~63	0.998 45
Au fond	0,999 431	0,999 466
Effet de la pollution par l'atmosphère	0,001 80	0,001 02

4. Détermination de la masse volumique des échantillons de D₂O

Le Bureau International des Poids et Mesures dispose d'une installation particulière pour la détermination précise des volumes de Kilogrammes et par voie de conséquence de leur masse volumique. Une récente étude avait permis de constater qu'il était possible d'obtenir une reproductibilité de 1×10^{-6} environ.

Cette installation convenait donc parfaitement, moyennant quelques petites modifications, à la détermination de la masse volumique de l'eau lourde.

4.1. Méthode et instrument

La méthode utilisée au Bureau International pour les déterminations précises de volume est celle de la **pesée hydrostatique où l'on mesure la poussée exercée** sur un corps par un liquide, en l'occurence de l'eau dans lequel il est immergé. Si le volume du corps est connu on en déduit la masse volumique de l'eau.

Le corps utilisé est un cylindre en acier inoxydable «Nicral D» (Cr 20%, Ni 20%) des Acieries d'Imphy (France), de hauteur (54 mm) approximativement égale au diamètre et dont les arêtes sont large-



Fig. 8. Vue générale de l'installation de pesées hydrostatiques

ment arrondies. Ce cylindre, dont le poli est quasispéculaire, ne porte aucune marque distinctive. Sa masse, voisine de 995 g, est déterminée avec précision à l'aide de la balance Rueprecht N° 1 du Bureau International par comparaison à des étalons en platine iridié.

Son volume, bien que sa connaissance exacte soit inutile, a été soigneusement déterminé par de nombreuses pesées hydrostatiques au cours d'une étude menée de 1967 à 1970 au Bureau International sur l'influence de la composition isotopique de l'eau sur sa masse volumique [8].

Son coefficient de dilatation thermique a été mesuré au Bureau International par des mesures interférentielles entre 15 et 23° C environ.

La balance employée a été fabriquée par Stanton Instruments à Londres et installée en 1963 au Bureau International. Elle a été spécialement conçue en vue de la détermination de volumes de masses étalons par la méthode hydrostatique (fig. 8). Sa portée maximale est de 1 kg. La méthode de double pesée de Borda, dite de substitution étant utilisée, il y a un mécanisme d'échange de masses du côté où est suspendu le cylindre en acier inoxydable, et dont l'utilité sera établie plus loin. La balance n'est pas amortie et oscille librement. Les lectures des élongations successives se font en observant l'image d'un réticule réfléchie par un miroir fixé au fléau et se déplaçant devant une échelle divisée



située à 1 m environ à droite de la balance. C'est là d'ailleurs que sont disposées les commandes des différents mouvements (manoeuvre du fléau, du support des plateaux, mécanisme d'échange de masses). C'est de là aussi que l'on peut déposer de petites masses de valeur connue sur les étriers de la balance afin d'étalonner les graduations de l'échelle divisée en surchargeant un plateau ou l'autre. Ces commandes à distance ont pour but d'éviter que l'observateur ne perturbe la température de la balance est recouverte de feuilles d'aluminium afin d'uniformiser la température à l'intérieur.

Sous le plateau de gauche est suspendu un étrier dans lequel repose le cylindre en acier inoxydable, dont les bases sont verticales (fig. 9). Le fil de suspension en acier inoxydable, de 0,25 mm de diamètre, est recouvert d'un dépôt de noir de platine par électrolyse, dans la région où il traverse la surface de l'eau. Cet étrier est immergé dans l'eau à étudier, contenue dans un vase en platine d'une capacité de 2,5 litres environ. Ce vase est lui-même placé dans un second récipient rempli d'eau (8,5 litres), laquelle peut être agitée à l'aide d'une pompe pour en égaliser la température.

Avant de procéder à une pesée, on dépose la veille le cylindre et son étrier sur un berceau dans le vase de platine que l'on remplit ensuite de l'échantillon d'eau à examiner. Le tout est mis sous un vide d'environ 3×10^3 Pa pendant la nuit. Le lendemain matin on fait entrer l'air et on s'assure qu'aucune bulle d'air n'adhère à la surface du cylindre et de l'étrier. Le cas échéant, ces bulles sont soigneusement éliminées. Après une dernière vérification de l'équilibrage de la balance on attend que la température se stabilise avant de faire la pesée elle-même.

La valeur de la poussée hydrostatique de l'eau sur le cylindre résulte de la différence des deux équilibrages suivants:

a) l'étrier seul est suspendu dans l'eau et un Kilogramme prototype en platine iridié est placé sur le plateau de gauche de la balance (le cylindre reposant alors sur le berceau placé au fond du vase de platine). Une tare est placée sur le plateau de droite de manière à obtenir l'équilibre;

b) l'étrier et le cylindre sont suspendus dans l'eau tandis que le Kilogramme prototype est enlevé du plateau de gauche. La tare étant la même sur le plateau de droite, on place des masses sur le plateau de gauche pour rétablir l'équilibre.

Ces masses sont également en platine iridié et soigneusement étalonnées; leur poids représente à peu près la poussée de l'eau sur le cylindre.

On voit que l'on dispose sur le plateau de gauche tantôt un Kilogramme, tantôt des masses divisionnaires. En réalité ce plateau est double et le mécanisme d'échange de masses dont il a été question plus haut fait intervenir dans la pesée l'une ou l'autre des masses ou ensemble de masses disposées sur des plateaux auxiliaires. Par ce procédé, il n'est plus besoin d'ouvrir la cage de la balance en cours de mesure.

4.2. Facteurs influençant la masse volumique

Fig. 9. Cylindre reposant dans son étrier, lui-même suspendu au plateau de la balance. On distingue, en dessous, le berceau

Pour mener à bien ces pesées, de grandes précautions doivent être prises aussi bien du côté des facteurs influençant la masse volumique de l'eau que du côté «mécanique». A ce dernier point de vue, il faut faire très attention à l'uniformité du revêtement de noir de platine sur le fil de suspension. On doit aussi s'efforcer d'éliminer toutes les vibrations possibles et pour cela la balance et le récipient contenant l'eau sont placés sur un pilier très stable de la salle des balances du Bureau International. On doit éviter également toute agitation de l'eau elle-même provenant par exemple d'une thermorégulation trop violente.

La masse volumique de toutes les variétés d'eau dépend de quatre facteurs, à savoir: la pression, la température, la concentration en gaz atmosphériques dissous et la composition isotopique.

Toutes les pesées hydrostatiques sont effectuées sous la pression atmosphérique du moment. Les écarts par rapport à la pression d'une atmosphère normale, à laquelle les résultats sont rapportés, sont faibles et l'imprécision qui pourrait exister sur le coefficient de compressibilité de l'eau n'entraînerait pas d'erreurs gênantes.

La masse volumique de l'eau variant avec la température, il faut connaître la valeur exacte de celle-ci durant la pesée et s'assurer de la bonne homogénéité du bain.

Les mesures dont il va être rendu compte ont été faites au voisinage de 22° C, température choisie pour des raisons de commodité de maintien d'une température stable à 0,1 K dans la salle des balances.

A cette température, et pour 0,1 K, la masse volumique de l'eau naturelle varie en moyenne de 22.7×10^{-3} kg·m⁻³, celle de l'eau lourde de 18×10^{-3} kg·m⁻³. La connaissance de la température du bain hydrostatique doit donc être assurée à une précision de 0,002 à 0,003 K si l'on désire une incertitude inférieure à 1×10^{-3} kg·m⁻³ sur la masse volumique.

Un thermomètre à résistance de platine dont le milieu de la bobine est dans le même plan que l'axe du cylindre, permet de mesurer la température dans l'Echelle Internationale Pratique de Température de 1968 à l'aide d'un pont de Smith capable d'indiquer des variations correspondant en température à 0,1 millikelvin.

L'évolution de la température du bain est suivie par l'enregistrement des variations de la résistance de deux thermistances placées de chaque côté du cylindre. Cette évolution est régulière et de l'ordre de quelques millikelvins pendant une heure.

Il faut également que l'uniformité de la température du bain soit assurée à la même précision de quelques millikelvins. Pour cela, le vase de platine est obturé par deux demi-couvercles en matière transparente percés de trous de diamètre juste nécessaire au passage des éléments de mesure de la température et d'un trou un peu plus large pour le fil de suspension. Un thermocouple différentiel cuivre-constantan indique l'écart de température entre le fond et un plan situé à quelques centimètres sous la surface de l'eau. Cet écart, de l'ordre de quelques millikelvins, se maintient pendant la durée de la pesée, qui est d'une heure environ. L'uniformité de la température dans un plan horizontal, vérifiée de la même manière, a été reconnue tout à fait satisfaisante.

Ainsi, la température moyenne de l'eau au niveau du cylindre est sans doute connue à mieux que 1 millikelvin près. L'influence des gaz dissous étudiée par Marek [9] et par Chappuis [10] n'est pas négligeable à basse température mais le devient à 22° C et au-dessus.

4.3. Adaptation à la mesure de la masse volumique de D_2O

La manipulation de l'eau lourde devant se faire à l'abri de la vapeur d'eau atmosphérique, il a fallu modifier légèrement notre installation.

La cage inférieure de la balance a été rendue hermétique et a été aménagée en «boîte à gants» en remplaçant les ouvertures existantes par des panneaux de plexiglass auxquels étaient fixés des gants permettant de travailler à l'intérieur (fig. 10).

Le récipient qui contenait l'eau étudiée était un vase cylindrique en platine. Il n'y avait donc pas à craindre de contamination par les parois, mais par contre l'étanchéité n'était pas assurée, le couvercle en plexiglass devant être percé de plusieurs trous comme il a été indiqué plus haut.

La cuve extérieure contenant le vase de platine était remplie également d'eau lourde dont la teneur en deutérium était toutefois légèrement moins élevée que celle qui servait à la mesure.

Le remplissage des cuves extérieure et intérieure s'effectuait par transvasement à l'aide d'une pompe à écrasement de tuyau (modèle WAB).

L'élimination de toute trace de vapeur d'eau légère de l'atmosphère de la cage inférieure de la balance était obtenue par un balayage de gaz sec qui était toutefois arrêté quelque temps avant les mesures. Un large récipient plat contenant de l'eau lourde de concentration voisine de celle des échantillons étudiés, pouvant s'évaporer librement, était placé dans cette enceinte. Le vase de platine était donc en contact avec une atmosphère dont l'humidité était constituée uniquement de vapeur d'eau lourde.

Nous avions vérifié antérieurement que si l'on abandonne au repos à l'instant t = 0, dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau légère, un bac cylindrique contenant de l'eau lourde (à 25° C environ), la concentration c_t en deutérium de cette eau lourde, observée à 3 cm sous la surface du liquide à l'instant t exprimé en jours, est approximativement:

 $c_{\rm t} = c_{\rm o} e^{-t/\tau}$

 c_0 étant la concentration à l'instant t = 0, avec $\tau = 20$ jours.

Ce résultat confirme que le phénomène dominant est la diffusion.

Ainsi, avec les précautions prises, nous pouvions admettre que pendant la durée des mesures (24 à 48 heures), la contamination ne serait appréciable que sur les premiers centimètres sous la surface de l'eau, alors que le cylindre de mesure était immergé à la profondeur moyenne de 13 cm environ. Le résultat des analyses confirme cette prévision (cf. paragraphe 3.3.2).

Bien que l'on s'exposait à voir leur teneur en deutérium varier légèrement, nous avons soumis les deux échantillons d'eau lourde fournis par le C.E.N. Saclay à un dégazage avant les pesées hydrostatiques, comme il est indiqué en 4.1.Toutefois, les pesées sur un même échantillon ayant été répétées 3 fois, le dégazage n'a été fait qu'une seule fois, avant la première pesée.



Fig. 10. Balance avec la cage inférieure transformée en boîte à gants (portes ouvertes)

Un siphon a été monté à demeure dans la cuve intérieure afin de pouvoir prélever un échantillon d'eau au niveau du cylindre après chaque pesée, en vue des analyses isotopiques.

4.4 Expression de la masse volumique

Le volume du cylindre qui a servi dans nos observations a été déterminé à l'aide de pesées hydrostatiques sur des échantillons d'eau naturelle de composition isotopique connue, dont les résultats ont été ramenés au SMOW (Standard Mean Ocean Water).

Une détermination de masse volumique sur un échantillon d'eau lourde, faite à l'aide de ce cylindre, revient ainsi à comparer la masse volumique de cet échantillon d'eau lourde à celle du SMOW, les deux liquides étant pris à la même température et sous la même pression. Or, la masse volumique de cette eau de référence (le SMOW), comme d'ailleurs de toute eau naturelle, ne peut être connue, pour des conditions physiques données, qu'avec une incertitude importante pouvant, dans certains cas, dépasser $5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, et qui se répercute sur nos résultats. Cette incertitude provient de deux causes:

a) Nous ne savons pas, avec une exactitude suffisante, faire correspondre une valeur précise de masse volumique à une eau de composition isotopique donnée. La seule valeur absolue de la masse volumique de l'eau que nous connaissons, rapportée à des conditions définies de température et de pression et en l'absence de gaz dissous, soit 999,972 kg·m⁻³, a été déterminée au début de ce siècle [11] et n'est donc pas rapportée à une composition isotopique définie.

b) Pour les températures supérieures ou égales à 16° C, la dilatation thermique de l'eau est connue avec une exactitude insuffisante. Il existe, en effet, pour l'intervalle 0 à 40° C, de nombreuses tables de dilatation thermique de l'eau dont les valeurs, pour une même température, présentent des différences qui augmentent avec celle-ci et qui deviennent significatives à partir de 16° C [12]. A 22,3° C la différence entre certaines tables se traduit par une différence de masse volumique de $5,5 \times 10^{-3}$ kg·m⁻³.

Nos calculs sont donc basés sur les deux conventions suivantes:

a) Nous avons attribué à la masse volumique du SMOW, supposé exempt de gaz dissous, sous une pression de 101325 Pa, la valeur maximale suivante (à 4° C environ) [13]:

$\rho_{\rm max} \, ({\rm SMOW}) = 999,975 \, {\rm kg} \cdot {\rm m}^{-3}$

b) Nous avons choisi la table de dilatation thermique de Chappuis pour le calcul de la masse volumique du SMOW à 22,3° C, ce qui nous permet d'écrire:

$$o$$
 (SMOW, 22,3° C) = 997,708 6 kg · m⁻³.

4.5. Résultats

Les mesures portent sur deux échantillons d'eau lourde de teneurs très voisines en deutérium, égales à 99,94 % environ.

Pour chacun des deux échantillons et après dégazage, les pesées ont été préparées dans la matinée puis effectuées, la première l'après-midi, deux autres le lendemain.

Ces pesées ont été faites au voisinage de $22,3^{\circ}$ C et à la pression atmosphérique du moment.

La masse volumique est ramenée à la pression atmosphérique normale (101325 Pa) et à la température moyenne de 22,3° C. Pour ces réductions, nous avons adopté les valeurs suivantes des coefficients de variation de la masse volumique de D_2O en fonction de la pression et en fonction de la température: $0,069 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [14] pour une variation de pression de 133,3 Pa (1 mm Hg) autour d'une atmosphère normale et $18,0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [15] pour une variation de 0,1 K autour de 22,3° C.

Ces deux réductions s'appliquant à des intervalles de variation très faibles devraient entraîner des erreurs négligeables.

Les résultats pour les deux échantillons sont rassemblés dans le tableau 3.

5. Calcul par extrapolation de la masse volumique de D₂¹⁶O isotopiquement pure

5.1. Considérations générales et hypothèses

Les mesures de masse volumique de l'eau lourde D₂O se font généralement sur des échantillons très enrichis en deutérium contenant par conséquent de très faibles quantités de protium ¹H. Les trois isotopes de l'oxygène s'y trouvent dans des proportions dites «naturelles», c'est-à-dire analogues à celles dans lesquelles ces isotopes se trouvent dans la nature. Ils sont, au besoin, ramenés à ces proportions naturelles par des opérations dites de «normalisation», sur lesquelles on peut se documenter dans la littérature spécialisée [16]. On admet qu'après normalisation, ces proportions s'écartent peu d'un échantillon à un autre, et leurs valeurs ne sont jamais précisées. Les déterminations de masse volumique de l'eau lourde se faisant jusqu'ici à une précision limitée à quelques centièmes de kilogramme par mètre cube, de tels écarts ont une influence négligeable sur les résultats.

A partir d'une valeur mesurée de la masse volumique, on peut obtenir la valeur de la masse volumique de l'eau lourde à 100%, c'est-à-dire de l'eau contenant 100% D et les isotopes stables de l'oxygène dans leurs proportions «naturelles». Le calcul d'extrapolation se fait en tenant compte uniquement du rapport molaire $D/(D + {}^{1}H)$.

Une telle eau lourde, que l'on représente par la formule D_2O , est à distinguer de la variété *isotopiquement pure* D_2 ¹⁶O, formée uniquement des deux nucléides D et ¹⁶O.

En règle générale, nous appellerons «isotopiquement pure» toute variété d'eau formée uniquement de deux nucléides, un isotope d'hydrogène et un isotope d'oxygène.

Nous pourrons ainsi distinguer, de la même manière, la variété d'eau $H_2^{18}O$ contenant 100% d'oxygène-18, avec les deux isotopes de l'hydrogène dans leurs pro-

Date	Échantillon	t/°C	$\varrho/(\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3})$ à t et p	<i>ϱ</i> /(kg⋅m ⁻³) à 22,3° C et 101 325 Pa	Moyenne
1970 - 02 - 11 12 12 12	1º eau	22,367 22,259 22,268	1 104,925 21 944 24 940 73	1 104,937 1 937 6 936 2	1 104,937 ₀
1970-02-17 18 18	2° eau	22,402 22,280 22,289	1 104,924 07 946 83 946 74	1 104,942 4 942 7 944 1	1 104,943 1

Tał	olea	ս 3
1.001	100	u .

portions naturelles, de la varièté isotopiquement pure ${}^{1}\mathrm{H}_{2}{}^{18}\mathrm{O}$, ne contenant que les deux nucléides ${}^{1}\mathrm{H}$ et ${}^{18}\mathrm{O}$. Nous pourrons également faire la même distinction entre l'eau naturelle $\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$ et la variété isotopiquement pure ${}^{1}\mathrm{H}_{2}{}^{16}\mathrm{O}$.

Si, à partir des valeurs de masse volumique observées sur l'une de ces variétés d'eau, D_2O , très riche en deutérium, $H_2^{18}O$, très riche en oxygène-18 ou H_2O , eau naturelle, on veut obtenir par extrapolation les valeurs de la masse volumique de la variété isotopiquement pure correspondante: $D_2^{16}O$, $^{1}H_2^{16}O$ ou $^{1}H_2^{18}O$, nous devons, au préalable, admettre certaines hypothèses.

D'après la première hypothèse, l'eau est considérée comme un mélange idéal de certaines de ses variétés isotopiques, dont le volume est égal à la somme des volumes de ces constituants.

Les deux autres hypothèses, qui vont suivre, sont imposées par le fait que nous ne disposons d'aucune valeur de la masse volumique de ${}^{1}\text{HD}{}^{16}\text{O}$ et ${}^{1}\text{H}{}_{2}{}^{17}\text{O}$.

V étant le volume molaire, nous supposons vérifiées les relations suivantes:

$$2 V ({}^{1}\text{HD}{}^{16}\text{O}) = V ({}^{1}\text{H}_{2}{}^{16}\text{O}) + V (D_{2}{}^{16}\text{O})$$

$$2 V ({}^{1}\text{H}_{2}{}^{17}\text{O}) = V ({}^{1}\text{H}_{2}{}^{16}\text{O}) + V ({}^{1}\text{H}_{2}{}^{18}\text{O})$$
(1)

On pourrait d'ailleurs remplacer ces deux hypothèses par deux autres, suivant lesquelles la règle de la moyenne arithmétique s'appliquerait à la masse volumique plutôt qu'au volume molaire. Les deux séries d'hypothèses conduisent à des résultats équivalents à $1 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ près.

A partir de ces hypothèses et si l'on se limite á la deuxième décimale dans la connaissance de la masse volumique (exprimée en kg·m⁻³), on peut considérer tout échantillon d'eau comme un mélange des quatre seules variétés isotopiquement pures suivantes: ${}^{1}H_{2}{}^{16}O$, $D_{2}{}^{16}O$, ${}^{1}H_{2}{}^{17}O$ et ${}^{1}H_{2}{}^{16}O$.

Les calculs d'extrapolation ne soulèvent alors aucune difficulté.

 ϱ désignant la masse volumique, on obtient notamment les relations suivantes :

$$\begin{split} \varrho \ ({}^{1}\mathrm{H_{2}^{16}O}) &- \varrho \ (\mathrm{H_{2}O}) = - \ 0.26 \ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{m^{-3}} \\ \varrho \ (\mathrm{D_{2}^{16}O}) &- \varrho \ (\mathrm{D_{2}O}) = - \ 0.24 \ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{m^{-3}} \\ \varrho \ ({}^{1}\mathrm{H_{2}^{18}O}) &- \varrho \ (\mathrm{H_{2}^{16}O}) = - \ 0.02 \ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{m^{-3}}, \end{split} \tag{2}$$

les symboles H et O signifiant que l'élément en question se trouve dans l'eau dans les proportions naturelles.

Si l'on désire obtenir pour les résultats une décimale de plus, ce qui est notre cas, il est d'abord nécessaire de bien connaître, à 1 à 2 millionièmes près, les proportions exactes de tous les nucléides en présence, oxygène et hydrogène.

En outre, l'hypothèse suivant laquelle toute eau peut être considérée comme formée par le mélange des quatre variétés isotopiques mentionnées ci-dessus, n'est plus suffisamment valable. Dans le cas qui nous intéresse, d'une eau lourde, très riche en deutérium et en oxygène-16, les isotopes lourds de l'oxygène, qui s'y trouvent en très faibles proportions, sont unis, non au protium, dont la proportion est également très faible, mais plutôt au deutérium, pour former les molécules $D_2^{17}O$ et $D_2^{18}O$.

Cette eau contiendra donc, en mélange, les variétés suivantes: $D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$, $D_2^{18}O$ et ¹HD¹⁶O.

Elle contiendra également des quantités négligeables de ${}^{1}H_{2}{}^{16}O$, formées par l'équilibre:

$2 \,{}^{1}\text{HD}{}^{16}\text{O} \rightleftharpoons {}^{1}\text{H}_{2}{}^{16}\text{O} + \text{D}_{2}{}^{16}\text{O}$.

Nous connaissons actuellement, en fonction de la température, et pour de très larges intervalles de température, avec une précision de quelques centièmes de kg·m⁻³ les valeurs de la masse volumique de H₂O, D₂O, H₂¹⁸O et D₂¹⁸O. Pour les trois dernières variétés, Steckel et Szapiro [15] d'une part, Kell [17] d'autre part, ont donné des formules et des tables très commodes. On peut en déduire avec une précision équivalente, à l'aide des formules (2), les masses volumiques de ¹H₂¹⁶O. Pour celle de D₂¹⁷O nous devons faire l'hypothèse supplémentaire suivante:

$$2 V (\mathbf{D_2^{17}O}) = V (\mathbf{D_2^{16}O}) + V (\mathbf{D_2^{18}O})$$
(3)

5.2. Formule d'extrapolation

La masse molaire M, le volume molaire V et la masse volumique ρ seront désignés respectivement par:

$$\begin{split} & M_{16}, \ V_{16} \ {\rm et} \ \varrho_{16} \ {\rm pour} \ {}^{1}{\rm H_{2}}^{16}{\rm O} \\ & M_{\rm D}, \ V_{\rm D} \ {\rm et} \ \varrho_{\rm D} \ {\rm pour} \ {\rm D_{2}}^{16}{\rm O} \\ & M_{\rm D17}, \ V_{\rm D17} \ {\rm et} \ \varrho_{\rm D17} \ {\rm pour} \ {\rm D_{2}}^{17}{\rm O} \\ & M_{\rm D18}, \ V_{\rm D18} \ {\rm et} \ \varrho_{\rm D18} \ {\rm pour} \ {\rm D_{2}}^{18}{\rm O} \\ & M, \ V \ {\rm et} \ \varrho \ {\rm pour} \ {\rm le} \ {\rm methange} \ . \end{split}$$

Le mélange etant supposé idéal (volume total égal à la somme des volumes partiels), on a:

$$V = V_{\rm D} + \left(a_{18} + \frac{1}{2}a_{17}\right) \left(V_{\rm D_{18}} - V_{\rm D}\right) + a_{\rm H} \left(V_{16} - V_{\rm D}\right)$$

 soit

$$\frac{M}{\varrho} = \frac{M_{\rm D}}{\varrho_{\rm D}} + \left(a_{18} + \frac{1}{2}a_{17}\right) \left(\frac{M_{\rm D18}}{\varrho_{\rm D18}} - \frac{M_{\rm D}}{\varrho_{\rm D}}\right) + a_{\rm H} \left(\frac{M_{16}}{\varrho_{16}} - \frac{M_{\rm D}}{\varrho_{\rm D}}\right)$$
(4)

avec

$$M = M_{\rm D} + a_{17} \left(M_{\rm D_{17}} - M_{\rm D} \right) + a_{18} \left(M_{\rm D_{18}} - M_{\rm D} \right) + a_{\rm H} \left(M_{16} - M_{\rm D} \right).$$
(5)

Ces équations, établies pour le cas particulier de D_2O , permettent de calculer ρ_D en fonction de la valeur observée ρ , toutes les autres grandeurs étant connues. La connaissance de ρ_{16} et ρ_{D18} à quelques centièmes de kilogramme par mètre cube près est largement suffisante.

5.3. Calcul de la masse volumique de $D_2^{16}O$

Les valeurs numériques suivantes des masses molaires ont été calculées dans le système des masses atomiques relatives de 1971 [18]:

$$\begin{array}{l} M_{16} &= 18,010\ 565 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg} \\ M_{\mathrm{D}} &= 20,023\ 119 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg} \\ M_{\mathrm{D}17} &= 21,027\ 337 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg} \\ M_{\mathrm{D}18} &= 22,027\ 364 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg} \end{array}$$

La masse volumique ϱ_{16} de ¹H₂¹⁶O à 22,3° C et sous 101325 Pa a été calculée à partir de la première équation (2) en prenant ϱ (H₂O) = 997,70 kg·m⁻³, valeur que l'on trouve dans les différentes tables de dilatation de l'eau naturelle. La masse volumique ϱ_{D18} de D_2^{18} O, aux mêmes conditions physiques a été calculée à partir des observations de Steckel et Szapiro [15]. On a ainsi:

Tabl	eau	4
------	-----	---

	Échantillon 1	Échantillon 2
$a_{\rm H} \times 10^6$	568	538
$a_{19} \times 10^6$	2055	2055
$a_{10}^{10} \times 10^{6}$	380	380
$\dot{M}/10^{-3}$ kg	20,026476	20,026 537
$o/(kg \cdot m^{-8})$	1104.937	1 104,943,
$\rho(D_2^{16}O)/(kg \cdot m^{-3})$	1 104,7485	1 104,751
Movenne	1 104,750	

 $\varrho_{16}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}) = 997,44; \ \varrho_{D18}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}) = 1215,79$

Les éléments et les résultats des calculs d'extrapolation sont condensés dans le tableau 4.

Ainsi, la masse volumique de la variété isotopiquement pure $D_2^{16}O$, à la température de 22,3° C et sous une atmosphère normale (101325 Pa) est trouvée égale en moyenne à:

$$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}) = 1\ 104,750$$

La formule de Steckel et Szapiro extrapolée à $D_2^{16}O$ donnerait pour les mêmes conditions physiques:

$$\varrho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}) = 1\ 104,73\pm0,03$$

6. Conclusion

A partir des observations de masse volumique faites sur deux échantillons d'eau lourde D_2O de compositions voisines, nous avons pu attribuer à la masse volumique de $D_2^{16}O$ isotopiquement pure, à 22,3° C et sous la pression d'une atmosphère normale (101325 Pa), la valeur moyenne suivante:

$$\rho (\mathbf{D_2^{16}O})/(\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m^{-3}}) = 1\ 104,750$$

Les valeurs calculées pour chacun des deux échantillons s'écartent de cette moyenne de $\pm 0,002 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

La comparaison de nos résultats à ceux qui seraient obtenus par d'autres chercheurs n'est possible que s'il est tenu compte des conventions adoptées pour l'eau pure naturelle (cf. paragraphe 4.4.) et qui concernent:

1) Le choix d'une valeur absolue pour la masse volumique de l'eau qui correspondrait, dans des conditions physiques données, à une composition isotopique défine; nous avons adopté:

$$\rho_{\rm max} \, ({\rm SMOW}) / ({\rm kg} \cdot {\rm m}^{-3}) = 999,975$$

2) Le choix d'une table de dilatation thermique; nous avons utilisé la table de Chappuis.

Nous pensons utile de signaler qu'en août 1973, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée a proposé, en attendant une amélioration suffisante de notre connaissance de la masse volumique de l'eau, l'adoption d'une table provisoire de la masse volumique du SMOW en fonction de la température, calculée à partir de la table de dilatation thermique de Bigg [19] en prenant ϱ_{max} (SMOW) = 999,975 kg·m⁻³.

Cette table donne:

 $\varrho \text{ (SMOW, 22,3° C)} = 997,704.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Rapportés à cette nouvelle table, nos résultats seraient diminués de 4×10^{-3} kg·m⁻³.

En plus des incertitudes inhérentes aux techniques d'observation mises en oeuvre, analyses isotopiques et pesées hydrostatiques, et de celles que nous venons d'exposer, occasionnées par une connaissance insuffisante de la masse volumique de l'eau naturelle, d'autres incertitudes sont également entraînées par les différentes hypothèses auxquelles nous avons été contraints de faire appel pour les calculs d'extrapolation. Ces dernières incertitudes, probablement très faibles, restent difficiles à évaluer tant que les hypothèses en question n'auront pas été confrontées à l'expérience.

Remerciements. Les auteurs tiennent à remercier très vivement les personnes suivantes qui leur ont permis de mener à bien ce travail: — Mr Anfray (Centre Ispra d'Euratom) qui a préparé l'eau de très haute teneur en deutérium et effectué des analyses chimiques. — MM. Botter, Conan, Ducheylard, Hageman, Ledoux du C.E.A. (CEN-Saclay-DRA) qui ont effectué des analyses chimiques et isotopiques. — Mr Carré, du B.I.P.M., qui a effectué des calculs relatifs aux masses volumiques des diverses variétés isotopiques d'eau, sur l'ordinateur du Bureau International.

Annexe I

Le liquide contenu dans une cuve pour mesure d'absorption infra-rouge est maintenu à une température définie en opérant comme suit:

— les supports métalliques avant et arrière sont maintenus à la température désirée par circulation d'un liquide thermostaté dans une cavité prévue dans ces supports.

— les fenêtres sont des lames de corindon, corps bon conducteur thermique.

— lorsqu'on opère à une température inférieure à la température ambiante, on place les cuves dans un carter étanche, à fenêtres de fluorine, parcouru par un courant de gaz sec.

Annexe II

Effet des isotopes de l'oxygène et des espèces H_2O sur la précision des mesures

Nous nous proposons d'abord d'évaluer l'influence de la concentration des isotopes de l'oxygène sur la précision du dosage des isotopes de l'hydrogène H et D*.

On a démontré [6] que si l'on considère des molécules diatomiques isolées XY et des molécules isotopiquement différentes XY', le rapport des fréquences de vibration v_{XY} et $v_{XY'}$ des variétés XY et XY' est, en supposant que les constantes de force sont les mêmes:

$$\frac{\nu_{\rm XY}}{\nu_{\rm XY'}} = \left[\frac{\mu_{\rm XY'}}{\mu_{\rm XY}}\right]^{1/2}$$

et le rapport des intensités de ces bandes de vibration est:

$$\frac{A_{\mathbf{X}\mathbf{Y}}}{A_{\mathbf{X}\mathbf{Y}'}} = \left[\frac{\mathbf{v}_{\mathbf{X}\mathbf{Y}}}{\mathbf{v}_{\mathbf{X}\mathbf{Y}'}}\right]^2 = \left[\frac{\mu_{\mathbf{X}\mathbf{Y}'}}{\mu_{\mathbf{X}\mathbf{Y}}}\right],$$

µ étant la masse réduite

$$\mu = \frac{M_{\rm X} M_{\rm Y}}{M_{\rm X} + M_{\rm Y}}$$

L'expérience montre que cette relation reste valable si on considère la vibration de valence de deux atomes d'une molécule polyatomique à condition qu'il n'y ait pas de couplage avec les autres fréquences de vibration de la molécule. Nous avons [3] ainsi vérifié que pour 'HDO la relation

* Nous négligeons l'influence du tritium pour les eaux considérées.

M. Ceccaldi et al.: Détermination absolue de la teneur en deutérium d'une eau lourde, mesure de sa masse volumique 65

$$\frac{A_{\rm OH}}{A_{\rm OD}} = \left(\frac{\nu_{\rm OH}}{\nu_{\rm OD}}\right)^2$$

est vérifiée de manière satisfaisante:

$$\frac{A_{\text{OH}}}{A_{\text{OD}}} = 1,86$$
; $\left(\frac{\nu_{\text{OH}}}{\nu_{\text{OD}}}\right)^2 = 1,85$.

Nous pouvons admettre que l'on a de même pour les vibrations ν_{OH} de ¹HD¹⁶O et ¹HD¹⁸O

$$\frac{A_{160H}}{A_{180H}} = \frac{\mu_{180H}}{\mu_{160H}} = 1,007.$$

Le rapport des fréquences des bandes v_3 des molécules $H_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$ à l'état de vapeur est 1,004 donc en bon accord avec ce résultat.

En définitive, la présence de molécules HD¹⁸O à la place de HD¹⁶O entraîne:

a) une erreur due à la différence de coefficient d'extinction moléculaire,

b) une erreur due au fait que la lecture de la densité optique totale est effectuée au maximum de la bande v_{160H} , la contribution du v_{180H} intervenant à une distance au maximum de l'ordre de 15 cm⁻¹, ce qui entraîne respectivement des erreurs de l'ordre de 7×10^{-3} et 1×10^{-2} , soit 17×10^{-3} au total.

La différence de concentration en ¹⁸O entre l'eau légère ($a_{18} \approx 1.985 \times 10^{-6}$) et l'eau lourde mère ($a_{18} =$ 2055×10^{-6}) étant environ de 70×10^{-6} , il en résulte au maximum une erreur de

$$10 imes 10^{-6} imes 17 imes 10^{-3} = 1.2 imes 10^{-6}$$

qui est négligeable devant la précision attendue.

La perturbation due à ¹⁷O, dont la variation de concentration est inférieure à 10×10^{-6} , est tout à fait négligeable.

La présence de molécules H₂O en très faible quantité par rapport à ¹HDO n'intervient rigoureusement pas dans le dosage quantitatif qui se fait par interpolation.

Pour le dosage absolu, si on confond les densités optiques à 3 400 cm⁻¹ des molécules H₂O et ¹HDO, on fait une erreur que l'on peut ainsi évaluer [7]:

- le rapport des coefficients d'extinction moléculaire de ¹HDO et D₂O est de l'ordre de 0.7.

--- le rapport des concentrations de H₂O et ¹HDO dans le cas considéré est de l'ordre de 25×10^{-6} .

L'erreur totale sur la quantité d'eau évaluée est donc tout à fait négligeable.

Bibliographie

- Ceccaldi, M., Goldman, M., Roth, E.: Colloquium Spectros-copicum Internationale VI, p. 623. London: Pergamon Press 1956 ou Rapport CEA, R 818 (1958)
- 2. Ceccaldi, M.: Rapport CEA, R 2441 (1964) 3. Friedman, L., Shiner, V. J.: J. Chem. Phys. 44, 4639 (1966)
- 4. Ceccaldi, M., Riedinger, M.: Rapport CEA, R 2463 (1964)
- 5. Majzoub, M.: J. chim. phys. 63, 563 (1966)
- 6. Leicknam, J. P.: Thèse, Bordeaux (1958)
- 7. Ceccaldi, M.: 8e Congrès Européen de Spectrométrie Moléculaire, Copenhague, p. 251 (1965) 8. Menaché, M., Girard, G.: Compt. rend. (Paris) 270 B, 1513
- 1970); Girard, G., Menaché, M.: Metrologia 7, 83 (1971) 9. Marek, W. J.: Ann. Phys. Chem. 44, 171 (1891)
- 10. Chappuis, P.: Bureau International des Poids et Mesures, Trav. et Mém. 14, D 1 (1910)
- 11. Guillaume, C. E.: La creation du B.I.P.M. et son oeuvre, o. 258, Paris: Gauthiers-Villars 1927
- 12. Menaché, M., Girard, G.: Publication Institut Océanographique et BIPM; Metrologia 9, 62 (1973)
- 13. Girard, G., Menaché, M.: Compt. rend. (Paris) 274 B, 377 (1972)
- 14. Millero, F. J., Lepple, F. K.: J. Chem. Phys. 54, 946 (1971) 15. Steckel, F., Szapiro, S.: Trans. Faraday Soc. 59 331 (1963)
- 16. Kirshenbaum, I., Urey, H. C., Murphy, G. H.: Physical properties and analysis of heavy water. New York: McGraw **H**ill 1951
- 17. Kell, G. S.: J. Chem. Eng. Data 12, 66 (1967)
- 18. Atomic weights of the elements 1971: Pure Appl. Chem. 30, 637 (Table of relative atomic masses of selected nuclides, p. 646) (1972)
- 19. Bigg, P. H.: Brit. J. Appl. Phys. 18, 521 (Table p. 523) (1967)