

JAERI-M  
87-140

質量分析法による低濃度重水中の重水濃度測定：  
水-水素ガス同位体交換平衡法

1987年9月

渡部 和男・大内 操

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、  
お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡  
東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.  
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-  
ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 日青工業株式会社

質量分析法による低濃度重水中の重水濃度測定：水—水素ガス同位体交換平衡法

日本原子力研究所東海研究所化学部

渡部 和男・大内 操

(1987年8月13日受理)

水(液体)—水素ガス間の同位体交換平衡反応を利用する低濃度重水(10モル%以下)中の重水定量法を確立した。同位体交換反応に疎水性白金触媒(スチレンジビニルベンゼンの共重合体に白金を1%担持させたもの)を用いることにより、反応時間30分で交換平衡水素ガスを得ることができた。分析所要時間は質量分析法による同位体比測定を含め、約1.5時間である。分析の繰り返し精度は、重水濃度0.07~10%の試料に対し相対標準偏差で1~5%であった。

本法は、操作が簡便であり熟練を要しない。また、重水濃度既知の標準試料を用いて検量することにより、重水濃度の絶対測定が可能である。

Determination of D<sub>2</sub>O contents of water at low levels by mass spectrometry:  
Water-hydrogen isotope equilibration method

Kazuo WATANABE and Misao OUCHI

Department of Chemistry  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 13, 1987)

A simple analytical method for the determination of D<sub>2</sub>O concentration of water at low levels (below 10 mole%) is established. Hydrogen gas is brought into isotope equilibrium with samples of water in the presence of hydrophobic platinum catalyst. Isotope exchange equilibrium is attained within 30 min. Isotopic analysis of the equilibrated hydrogen gas is performed with mass spectrometry. Relative standard deviation is 1~5% for D<sub>2</sub>O concentration in the range 0.07~10 mole%. Absolute determination of D<sub>2</sub>O is possible by making calibration with standard samples of known D<sub>2</sub>O concentration.

Keywords: D<sub>2</sub>O Contents, Isotope Equilibration Method, Low Level, Water

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 方 法 .....	1
2.1 低濃度重水の分析 .....	2
2.2 高濃度重水の分析 .....	3
2.3 同位体交換平衡水素ガスの同位体組成分析 .....	4
3. 装置と試薬 .....	5
4. 実験方法 .....	6
4.1 同位体交換平衡水素ガスの調製 .....	6
4.2 水素同位体組成分析 .....	6
5. 結果と考察 .....	6
5.1 平衡反応時間 .....	6
5.2 再現精度 .....	7
5.3 標準試料の分析 .....	7
5.4 実際試料の分析 .....	7
謝 辞 .....	8
文 献 .....	8
付 録 1 .....	9

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Description of method .....	1
2.1 Analysis of water with low D <sub>2</sub> O content .....	2
2.2 Analysis of water with high D <sub>2</sub> O content .....	3
2.3 Isotopic analysis of equilibrated hydrogen gas by mass spectrometry .....	4
3. Apparatus and reagents .....	5
4. Experimental procedure .....	6
4.1 Preparation of equilibrated hydrogen gas .....	6
4.2 Mass spectrometric measurement .....	6
5. Results and discussion .....	6
5.1 Time of equilibration .....	6
5.2 Reproducibility of the analysis .....	7
5.3 Analysis of standard water .....	7
5.4 Analysis of practical samples of water .....	7
Acknowledgement .....	8
References .....	8
Appendix 1 .....	9

## 1. 緒 言

水試料中の重水濃度は、一般に質量分析法<sup>1,2,3,4)</sup>、赤外線吸収法<sup>5,6,7)</sup>及びガスクロマトグラフ法<sup>8,9,10)</sup>等により測定されている。このうち質量分析法は最も信頼できる結果を与える方法の一つとされているが、測定に直接用いられる試料が水素ガスに限られるため、試料水とその重水素濃度が一定の関係にある水素ガス試料を作る必要がある。これには、大別して、(1)試料水を金属ウランまたは亜鉛と高温で反応させて分解し水素ガス試料にする、(2)試料水と水素ガスを一定温度のもとで接触させ同位体交換平衡水素ガスを得る、の二つの方法がある。著者らは、これまでに(1)の水の亜鉛分解法(還元法)を用いて「極低レベル固体廃棄物合理的処分安全性実証試験研究」における低濃度重水試料の分析を実施して来た。しかし、この方法は、亜鉛の脱ガス及び水試料との反応等の水素ガス試料調製操作が煩雑なうえに長時間を必要とするため、一日に分析可能な試料数が4試料程度に制限され、多数の試料の分析には不向きである。一方、(2)の同位体交換平衡法(平衡法)は、還元法と比較し操作が簡便であり結果の再現性も良いなどの特長を有する。しかし、水(液体)と水素ガス間の水素同位体交換反応速度は非常に遅く平衡に達するのに長時間を必要とするため、日常分析法としてはあまり用いられていない。Kirshenbaumら<sup>1)</sup>は、触媒として酸化白金を用い、水—水素ガス間の同位体交換反応が平衡に達するには少なくとも3時間必要であることを指摘している。また、Babeliowskyら<sup>11)</sup>は平衡法による高濃度重水中の重水濃度測定においてKirshenbaumらと同様な触媒を用い、16時間以上反応を行わせている。

近年、高分子化合物に白金を担持させた高活性の疎水性白金触媒が開発され<sup>12)</sup>、水—水素同位体交換反応を利用したガスクロマトグラフ法による重水濃度の迅速定量に用いられた<sup>9)</sup>。Ohsu-miら<sup>13)</sup>は、天然水試料中の重水素濃度測定にこの疎水性白金触媒を用い、水—水素ガス間の同位体交換反応が10分以内で平衡に達することを報告している。このように、水—水素間の同位体交換反応に疎水性白金触媒を用いれば、従来用いられた酸化白金触媒に比べ極めて短時間で平衡水素ガスを作ることができ、平衡法を日常分析法として用いることが可能になるものと期待できる。

本研究では、低濃度重水中の重水濃度の迅速かつ簡便な測定法を確立するため、疎水性白金触媒を用いた同位体交換平衡法を採用し、得られる結果の正確さ及び再現性更に亜鉛還元法の結果との比較など種々の検討を行った。

## 2. 方 法

平衡法は、水—水素ガス間の同位体交換平衡反応を利用する。

軽水と重水を混合すると次の同位体交換反応が起こり、速やかに平衡に達する。



この反応の平衡定数  $K_w$  は、反応温度に依存し、例えば0℃で3.76；25℃で3.80と高温になるにつ

## 1. 緒 言

水試料中の重水濃度は、一般に質量分析法<sup>1,2,3,4)</sup>、赤外線吸収法<sup>5,6,7)</sup>及びガスクロマトグラフ法<sup>8,9,10)</sup>等により測定されている。このうち質量分析法は最も信頼できる結果を与える方法の一つとされているが、測定に直接用いられる試料が水素ガスに限られるため、試料水とその重水素濃度が一定の関係にある水素ガス試料を作る必要がある。これには、大別して、(1)試料水を金属ウランまたは亜鉛と高温で反応させて分解し水素ガス試料にする、(2)試料水と水素ガスを一定温度のもとで接触させ同位体交換平衡水素ガスを得る、の二つの方法がある。著者らは、これまでに(1)の水の亜鉛分解法(還元法)を用いて「極低レベル固体廃棄物合理的処分安全性実証試験研究」における低濃度重水試料の分析を実施して来た。しかし、この方法は、亜鉛の脱ガス及び水試料との反応等の水素ガス試料調製操作が煩雑なうえに長時間を必要とするため、一日に分析可能な試料数が4試料程度に制限され、多数の試料の分析には不向きである。一方、(2)の同位体交換平衡法(平衡法)は、還元法と比較し操作が簡便であり結果の再現性も良いなどの特長を有する。しかし、水(液体)と水素ガス間の水素同位体交換反応速度は非常に遅く平衡に達するのに長時間を必要とするため、日常分析法としてはあまり用いられていない。Kirshenbaumら<sup>9)</sup>は、触媒として酸化白金を用い、水—水素ガス間の同位体交換反応が平衡に達するのには少なくとも3時間必要であることを指摘している。また、Babeliowskyら<sup>11)</sup>は平衡法による高濃度重水中の重水濃度測定においてKirshenbaumらと同様な触媒を用い、16時間以上反応を行わせている。

近年、高分子化合物に白金を担持させた高活性の疎水性白金触媒が開発され<sup>12)</sup>、水—水素同位体交換反応を利用したガスクロマトグラフ法による重水濃度の迅速定量に用いられた<sup>9)</sup>。Ohsumiら<sup>13)</sup>は、天然水試料中の重水素濃度測定にこの疎水性白金触媒を用い、水—水素ガス間の同位体交換反応が10分以内で平衡に達することを報告している。このように、水—水素間の同位体交換反応に疎水性白金触媒を用いれば、従来用いられた酸化白金触媒に比べ極めて短時間で平衡水素ガスを作ることができ、平衡法を日常分析法として用いることが可能になるものと期待できる。

本研究では、低濃度重水中の重水濃度の迅速かつ簡便な測定法を確立するため、疎水性白金触媒を用いた同位体交換平衡法を採用し、得られる結果の正確さ及び再現性更に亜鉛還元法の結果との比較など種々の検討を行った。

## 2. 方 法

平衡法は、水—水素ガス間の同位体交換平衡反応を利用する。

軽水と重水を混合すると次の同位体交換反応が起こり、速やかに平衡に達する。



この反応の平衡定数  $K_w$  は、反応温度に依存し、例えば0℃で3.76; 25℃で3.80と高温になるにつ



れて4に近づく。いま、軽水aモル及び重水bモルを混合し、重水素化水2cモルを生成し平衡になったとする。簡単のために(1)式の平衡定数を4とおくと、

$$K_w (=4) = \frac{(\text{HDO})^2}{(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})} \quad (2)$$

式をa, b及びcで表すと、

$$4 = \frac{4c^2}{(a-c)(b-c)} \quad (3)$$

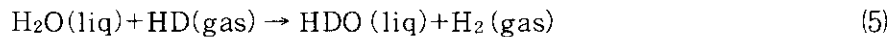
式を整理して、

$$c = \frac{ab}{a+b} \quad (4)$$

なる関係が得られる。Fig. 1に軽水と重水を混合した時の、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HDO}$ 及び $\text{D}_2\text{O}$ 分子組成を(4)式より計算し、モル分率で示す。すなわち、重水濃度のうすい領域では、重水は $\text{D}_2\text{O}$ としてではなく、大半が $\text{HDO}$ として存在する。逆もまた同様で重水中の軽水濃度のうすい領域では、軽水の大部分が $\text{HDO}$ として存在する。

## 2.1 低濃度重水の分析

重水濃度が数%以下の水と水素ガスとの間の同位体交換反応及びその平衡定数は、



$$K_H = \left[ \frac{(\text{HDO})}{(\text{H}_2\text{O})} \right]_{(\text{liq})} \left[ \frac{(\text{H}_2)}{(\text{HD})} \right]_{(\text{gas})} \quad (6)$$

$$\left[ \frac{(\text{HDO})}{(\text{H}_2\text{O})} \right]_{(\text{liq})} = K_H \left[ \frac{(\text{HD})}{(\text{H}_2)} \right]_{(\text{gas})} \quad (7)$$

ところで、試料水中の重水濃度  $X_D$ モル%は、

$$\begin{aligned} X_D &= 100 \cdot \frac{\frac{1}{2} (\text{HDO})}{(\text{H}_2\text{O}) + (\text{D}_2\text{O})} \\ &= 50 \cdot \frac{\frac{(\text{HDO})}{(\text{H}_2\text{O})}}{1 + \frac{(\text{HDO})}{(\text{H}_2\text{O})}} \end{aligned}$$

(7)式を代入して、

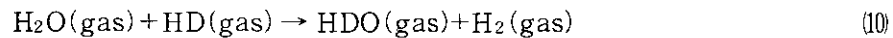
$$X_D = 50 \frac{K_H \frac{(HD)}{(H_2)}}{1 + K_H \frac{(HD)}{(H_2)}} \quad (8)$$

重水濃度が特に低い場合は、 $1 \gg (HD)/(H_2)$  であるので、

$$X_D = 50 \cdot K_H \cdot \frac{(HD)}{(H_2)} \quad (9)$$

すなわち、低濃度重水の重水濃度は同位体交換平衡水素ガスの  $(HD)/(H_2)$  比と(5)式の平衡定数より算出可能である。

(5)式の平衡定数は、通常、水(気体)と水素ガス間の同位体交換反応の平衡定数  $K_H'$  より算出される。



$$K_H = K_H' \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{HDO}} \quad (11)$$

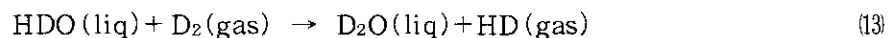
すなわち、水(液体)と水素ガス間の同位体交換反応の平衡定数  $K_H$  は水(気体)と水素ガス間の同位体交換反応の平衡定数  $K_H'$  に  $H_2O$  と  $HDO$  の蒸気圧の比を掛けたものに等しい。 $K_H'$  については、理論的に計算された値があり、多くの実験結果もばらつきは大きいとその理論値を支持している。最近、Rolstonら<sup>14)</sup>は、質量分析計を用いて(5)式の平衡定数を直接測定し、次の実験式を得ている。

$$\ln K_H = -0.2143 + 368.9/T + 27870/T^2 \quad (12)$$

各温度における平衡定数の計算値を Table 1 に示す。平衡定数は反応温度に大きく依存するので、交換平衡時の温度は精密に制御しなければならない。

## 2.2 高濃度重水の分析

原理的には低濃度重水と同様である。高濃度重水中では、先に述べたように  $H_2O$  の大部分が  $HDO$  として存在する。高濃度重水中の重水濃度分析では、重水素ガスと試料水間の同位体交換平衡反応を利用する。



この反応の平衡定数を  $K_D$  とすると、

$$\left[ \frac{(HDO)}{(D_2O)} \right]_{(liq)} = \frac{1}{K_D} \left[ \frac{(HD)}{(D_2)} \right]_{(gas)} \quad (14)$$

従って、高濃度重水中の重水濃度は  $X_D$  (モル%) は、

$$X_D = 100 \cdot \frac{(D_2O) + \frac{1}{2}(HDO)}{(D_2O) + (HDO)}$$

$$= 100 \cdot \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{1}{K_D} \frac{(HD)}{(D_2)}}{1 + \frac{1}{K_D} \frac{(HD)}{(D_2)}} \quad (15)$$

重水濃度は、同位体交換平衡水素ガスの  $(HD)/(D_2)$  組成比及び(14)式の平衡定数より算出可能である。ここで、平衡定数  $K_D$  は、25°C で 3.33<sup>1)</sup> である。

### 2.3 同位体交換平衡水素ガスの同位体組成分析

同位体交換平衡水素ガス試料では、 $H_2$ 、 $HD$  及び  $D_2$  分子の間に次の平衡関係が成立している。



この平衡定数  $K_G$  は、25°C で 3.26 であり高温で 4 に近づく。(1) 式の水の同位体交換反応の場合と同様に 4 と近似して平衡時の同位体分子組成を計算すると、軽水素あるいは重水素濃度が希薄な領域では、 $H_2$  または  $D_2$  は、大部分が  $HD$  として存在することが分かる。従って、 $D_2$  濃度がうすい領域では  $H_2^+$  及び  $HD^+$  の両イオンが、逆に  $H_2$  がうすい領域では、 $HD^+$  及び  $D_2^+$  の両イオンが測定の対象になる。

質量分析法による水素同位体組成分析では、(1)  $H_2^+$ 、 $HD^+$ 、及び  $D_2^+$  イオンの感度がそれぞれ異なる、(2)  $H_3^+$  イオンが生成し  $HD^+$  イオン測定を妨害する、などの問題があり、その絶対組成を知ることは極めて難しい。通常は、複式試料導入系及び複式イオンコレクターを備えた質量分析計を用い、同位体標準試料からのずれを測定し、千分偏差で表わす。絶対測定のためには、(1)、及び(2)の問題を解決する必要がある。著者ら<sup>15)</sup> は、既に(1)の問題の解決のために既知量の軽水素及び重水素を 850°C で白金触媒に接触させ同位体交換平衡水素ガスを作り、 $H_2^+$ 、 $HD^+$  及び  $D_2^+$  の感度比を正確に決定し、質量分析計を校正する方法を開発し、中～高濃度重水素ガス中の重水素の定量に応用しているので、ここでは省略する。

(2)の問題であるが、 $H_3^+$  イオンは次式で示すイオン — 分子反応によりイオン源内で生成する。



従って、 $H_3^+$  イオン生成量は  $H_2$  の分圧  $P_2$  の二乗に比例する。 $H_2^+$  及び  $HD^+$  イオン電流はそれぞれの分圧  $P_2$ 、 $P_3$  に比例するので、イオン電流値  $I_2$  (m/e2) と  $I_3$  (m/e3) の比は、

$$\frac{I_3}{I_2} = \frac{\alpha P_3 + \beta P_2^2}{\gamma P_2}$$

$$= \frac{(HD^+)}{(H_2^+)} + \frac{\beta}{\gamma} P_2 \quad (18)$$

ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ は定数である。すなわち、イオン電流比と水素分圧は直線関係にあり、切片(圧力ゼロ)が $(HD^+)/(H_2^+)$ を与える。天然同位体組成の水素は、重水素濃度が0.015原子%であるので、これがすべて $HD^+$ として存在すると、 $(HD^+)/(H_2^+) \sim 3 \times 10^{-4}$ であり、通常用いられている気体用質量分析計では精密な測定が難しい。

平衡法で得られる平衡水素ガスは、(7)式の $K_H$ 値から理解できるように、重水素が軽水素に比べ約3.8倍水相に濃縮されやすいため、重水素濃度が更に低く $(HD^+)/(H_2^+) < 1 \times 10^{-4}$ となり、測定が極めて困難となることが予想される。

高濃度重水中の重水濃度測定では、(1)水相と平衡にある水素ガスの軽水素濃度が逆に高くなる、(2) $HD^+$ のイオンに $H_3^+$ のイオンの干渉がない、などから測定も比較的容易になるものと考えられる。

### 3. 装置と試薬

質量分析計：Atlas社CH4型質量分析計。イオン電流の測定には従来の直流アンプに代えてCary社401型振動容量電位計を用い、マスピークを横河電機社製のストリップチャートレコーダーに記録した。

同位体交換平衡フラスコ：検討に用いた平衡フラスコの概略をFig.2(a)に示す。パイレックスガラス製であり、フラスコ部の容積は約40cm<sup>3</sup>である。このフラスコでは、導入した水素ガスのうちほんの一部であるがコック部にそのまま残るので、誤差の原因となる。コックをZ型真空コックに替えて未反応の水素ガスが残らないようにした。更に、フラスコ部とコック部の連結部のテーパジョイントはオス側をフラスコにつけてグリースが内側に入らないように改良した。Fig.2(b)に改良フラスコを示す。

真空排気装置：概略をFig.3に示す。装置は主にパイレックスガラス製であり、コックはYoung社製のテフロン真空コックである。系の真空排気は水銀拡散ポンプで行い、約 $10^{-5}$ Torrの真空が得られる。同位体交換平衡水素ガスの試料瓶への移し替えのために300mlのためのついた水銀テプラーポンプを備えている。

恒温槽：乾燥器に振とう器を取り付けたものを主に用いた。また、ヤマト科学社製、振とう器付き恒温水相も用いた。後者の恒温槽の調節温度分布精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ である。

疎水性白金触媒：昭光通商社製。ジビニルベンゼン(56%)とスチレン(44%)の共重合体に白金を1%担持させたものである。架橋度56%；表面積：650 m<sup>2</sup>/g；粒径：100~200  $\mu\text{m}$ 。

重水標準試料：比重法で正確に重水濃度を決定した標準重水<sup>16)</sup>(重水濃度：99.65重量%)を常水(蒸留水)で薄め、重水濃度が0.03~11モル%の標準試料を作製した。重水の希釈法については付録1参照のこと。

水素ガス：ボンベ(7 m<sup>3</sup>)入り水素ガス、純度99.96%以上を真空装置に備えたガスだめ(容積：3 l)に移し入れ、そのまま使用した。

ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ は定数である。すなわち、イオン電流比と水素分圧は直線関係にあり、切片(圧力ゼロ)が $(HD^+)/(H_2^+)$ を与える。天然同位体組成の水素は、重水素濃度が0.015原子%であるので、これがすべて $HD^+$ として存在すると、 $(HD^+)/(H_2^+) \sim 3 \times 10^{-4}$ であり、通常用いられている気体用質量分析計では精密な測定が難しい。

平衡法で得られる平衡水素ガスは、(7)式の $K_H$ 値から理解できるように、重水素が軽水素に比べ約3.8倍水相に濃縮されやすいため、重水素濃度が更に低く $(HD^+)/(H_2^+) < 1 \times 10^{-4}$ となり、測定が極めて困難となることが予想される。

高濃度重水中の重水濃度測定では、(1)水相と平衡にある水素ガスの軽水素濃度が逆に高くなる、(2) $HD^+$ のイオンに $H_3^+$ のイオンの干渉がない、などから測定も比較的容易になるものと考えられる。

### 3. 装置と試薬

質量分析計：Atlas社CH4型質量分析計。イオン電流の測定には従来の直流アンプに代えてCary社401型振動容量電位計を用い、マスピークを横河電機社製のストリップチャートレコーダーに記録した。

同位体交換平衡フラスコ：検討に用いた平衡フラスコの概略をFig.2(a)に示す。パイレックスガラス製であり、フラスコ部の容積は約40cm<sup>3</sup>である。このフラスコでは、導入した水素ガスのうちほんの一部であるがコック部にそのまま残るので、誤差の原因となる。コックをZ型真空コックに替えて未反応の水素ガスが残らないようにした。更に、フラスコ部とコック部の連結部のテーパジョイントはオス側をフラスコにつけてグリースが内側に入らないように改良した。Fig. 2(b)に改良フラスコを示す。

真空排気装置：概略をFig.3に示す。装置は主にパイレックスガラス製であり、コックはYoung社製のテフロン真空コックである。系の真空排気は水銀拡散ポンプで行い、約 $10^{-5}$ Torrの真空が得られる。同位体交換平衡水素ガスの試料瓶への移し替えのために300mlのためのついた水銀テプラーポンプを備えている。

恒温槽：乾燥器に振とう器を取り付けたものを主に用いた。また、ヤマト科学社製、振とう器付き恒温水相も用いた。後者の恒温槽の調節温度分布精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ である。

疎水性白金触媒：昭光通商社製。ジビニルベンゼン(56%)とスチレン(44%)の共重合体に白金を1%担持させたものである。架橋度56%；表面積：650 m<sup>2</sup>/g；粒径：100~200  $\mu\text{m}$ 。

重水標準試料：比重法で正確に重水濃度を決定した標準重水<sup>16)</sup>(重水濃度：99.65重量%)を常水(蒸留水)で薄め、重水濃度が0.03~11モル%の標準試料を作製した。重水の希釈法については付録1参照のこと。

水素ガス：ボンベ(7 m<sup>3</sup>)入り水素ガス、純度99.96%以上を真空装置に備えたガスだめ(容積：3 l)に移し入れ、そのまま使用した。

## 4. 実験方法

### 4.1 同位体交換平衡水素ガスの調製

洗浄して十分に乾燥した平衡フラスコに疎水性白金触媒約10mg及び試料水約2 mlを採取し、テーパージョイント及び真空コック部にアピエゾングリースを塗りフラスコを密閉した。ここで、試料水の採取量は正確に2 mlである必要はない。フラスコを真空装置(Fig. 3)に取り付け、底部を液体窒素で冷やし、試料水を凍結した後、ロータリーポンプで真空排気( $\sim 10^{-3}$  Torr)した。真空コックを閉じ、試料水を解かした後、再び液体窒素で凍結し、水に溶け込んでいた空気ガスを排気した。試料水を凍結したままで水素ガス約200 Torr をフラスコに導入した。試料水を解かした後、室温で1時間以上振とうして同位体交換反応を行わせた。フラスコを再び真空装置に取り付け、液体窒素で水を凍結した後に、同位体交換平衡水素ガスを水銀テプラーポンプにより、試料瓶に移した。テプラーポンプでのくみ出し操作は繰り返し3回行った。この操作により、平衡水素ガスを90%以上回収することが可能である。

### 4.2 水素同位体組成分析

質量分析計のガスだめに平衡水素ガスを $\sim 10^{-1}$  Torr以上導入しm/e 2及びm/e 3の分子イオンピークを繰り返し3回測定し比をとった。ガスだめの試料圧を順次増し、その都度(通常5回)m/e 2及びm/e 3を測定した。縦軸にイオン電流比 $I_3/I_2$ 、横軸に $I_2$ をとり、プロットし、得られる直線式を最小二乗法により計算して、 $I_2$ がゼロの時の $I_3/I_2$ ( $HD^+/H_2^+$ )値を求めた。なお、イオン電流測定時のアンプの入力抵抗はm/e 2が $1 \times 10^{10} \Omega$  及びm/e 3が $1 \times 10^8 \Omega$ に統一して行った。測定例をFig. 4に示す。

## 5. 結果と考察

### 5.1 平衡反応時間

水—水素間同位体交換反応が平衡に達するまでに要する時間を重水濃度0.298モル%の標準試料について室温で反応を行わせて調べた。結果をFig. 5に示す。交換反応は、約20分で平衡に達する。このように短時間で平衡が得られる理由は、疎水性白金触媒の活性が極めて大きいことほかに、触媒の比重が小さいため、試料水表面に浮いて分散した状態となり、気—液界面での同位体交換反応を円滑に進行させるためであると考えられる。

## 4. 実験方法

### 4.1 同位体交換平衡水素ガスの調製

洗浄して十分に乾燥した平衡フラスコに疎水性白金触媒約10mg及び試料水約2 mlを採取し、テーパージョイント及び真空コック部にアピエゾングリースを塗りフラスコを密閉した。ここで、試料水の採取量は正確に2 mlである必要はない。フラスコを真空装置(Fig. 3)に取り付け、底部を液体窒素で冷やし、試料水を凍結した後、ロータリーポンプで真空排気( $\sim 10^{-3}$  Torr)した。真空コックを閉じ、試料水を解かした後、再び液体窒素で凍結し、水に溶け込んでいた空気ガスを排気した。試料水を凍結したままで水素ガス約200 Torrをフラスコに導入した。試料水を解かした後、室温で1時間以上振とうして同位体交換反応を行わせた。フラスコを再び真空装置に取り付け、液体窒素で水を凍結した後に、同位体交換平衡水素ガスを水銀テプラーポンプにより、試料瓶に移した。テプラーポンプでのくみ出し操作は繰り返し3回行った。この操作により、平衡水素ガスを90%以上回収することが可能である。

### 4.2 水素同位体組成分析

質量分析計のガスだめに平衡水素ガスを $\sim 10^{-1}$  Torr以上導入しm/e 2及びm/e 3の分子イオンピークを繰り返し3回測定し比をとった。ガスだめの試料圧を順次増し、その都度(通常5回)m/e 2及びm/e 3を測定した。縦軸にイオン電流比 $I_3/I_2$ 、横軸に $I_2$ をとり、プロットし、得られる直線式を最小二乗法により計算して、 $I_2$ がゼロの時の $I_3/I_2$ ( $HD^+/H_2^+$ )値を求めた。なお、イオン電流測定時のアンプの入力抵抗はm/e 2が $1 \times 10^{10} \Omega$ 及びm/e 3が $1 \times 10^9 \Omega$ に統一して行った。測定例をFig. 4に示す。

## 5. 結果と考察

### 5.1 平衡反応時間

水—水素間同位体交換反応が平衡に達するまでに要する時間を重水濃度0.298モル%の標準試料について室温で反応を行わせて調べた。結果をFig.5に示す。交換反応は、約20分で平衡に達する。このように短時間で平衡が得られる理由は、疎水性白金触媒の活性が極めて大きいことに加え、触媒の比重が小さいため、試料水表面に浮いて分散した状態となり、気—液界面での同位体交換反応を円滑に進行させるためであると考えられる。

## 5.2 再現精度

同位体交換平衡水素ガス調製の全操作を含めた重水濃度測定の再現精度を蒸留水（重水濃度：0.015 モル％）並びに重水標準試料（重水濃度：0.07, 0.298, 0.762 モル％）を用いて室温で反応させて調べた。結果を Table 2 に示す。同位体測定精度は、重水濃度が 0.07 モル％以上の試料で相対標準偏差 2～5％である。天然水試料で精度が悪くなる主な原因は平衡ガスの HD 濃度が極めて低いこと、使用した質量分析計では、精度の良い測定ができないことにあると考える。このことは、交換平衡反応に使用した水素ガス（重水素濃度 21 ppm）の同位体測定結果が  $\text{HD}^+/\text{H}_2^+$  ( $4.2 \pm 0.75$ )  $\times 10^{-5}$  (5 回測定の平均値) であり、測定誤差が天然水試料から得られる交換平衡水素ガスについての測定誤差 (Table 2) と大差ないことから理解される。

## 5.3 標準試料の分析

平衡法で既知重水濃度の試料水を分析した結果を Table 3 に示す。平衡法の結果は、平衡水素ガスの  $\text{HD}^+/\text{H}_2^+$  測定値を (8) 式に代入して算出した値である。なお、ここで平衡定数は Rolston ら<sup>14)</sup> の実験式 (12) に平衡反応温度（室温）を代入して求めたものを用いた。(8) 式より計算した重水濃度は、0.07～11 モル％の領域ではほぼ真の値と一致しているが、0.07 モル％未満の領域では、濃度が低くなるにつれて真の値からのずれが低い方に大きくなっている。Fig. 6 に重水標準試料の重水濃度（モル％）を横軸に、得られた交換平衡水素ガスの  $\text{HD}^+/\text{H}_2^+$  を縦軸にプロットした。 $\text{HD}^+/\text{H}_2^+$  値と重水濃度は直線関係にあり、未知試料の交換平衡水素ガスの同位体測定結果からその重水濃度を求めることができる。また、重水の低濃度領域（0.07 モル％未満）において、傾きの異なる直線となるのは興味深い。この原因については今後の検討課題である。試料水の重水濃度が 0.07 モル％未満、すなわち、平衡水素ガスの水素分子比  $\text{HD}^+/\text{H}_2^+ = 3.4 \times 10^{-4}$  未満の領域では、(8) 式は適用できない。この領域においては (5) 式の平衡定数から予測されるよりはるかに多くの重水素が水相に移行して、平衡に達するものと推論する。重水濃度が 0.07 モル％未満の領域の直線式を最小二乗法で計算すると、

$$X_D = 187.39 \times (\text{HD}^+/\text{H}_2^+) + 8.329 \times 10^{-3} \quad (19)$$

である。Table 3 の括弧内の数値は (19) 式を用いて、同位体比測定値より算出したものである。当然の事ながら (19) 式を用いて得られた結果と真の値との一致は見事なものである。

## 5.4 実際試料の分析

低濃度重水試料について交換平衡法で分析した結果を Table 4 に示す。結果は亜鉛分解法により得られた結果と良く一致している。これらの値を Fig. 7 にプロットした。なお、重水濃度 0.07 モル％未満の領域では、交換平衡水素ガスの同位体測定値から (19) 式を用いて算出した値を採用した。Fig. 7 の直線式の傾きは、最小二乗法で計算すると  $0.987 \pm 0.015$  ( $2\sigma$ ) であり両者の測定値間の偏りは極めて小さい。



## 謝 辞

おわりに貴重な御助言を頂いた日本原子力研究所化学部分析センター 田村修三氏に感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) I. Kirshenbaum: "Physical Properties and Analysis of Heavy Water", McGraw-Hill Book Co. Inc. (1951).
- 2) 水池 敦: 分析化学, 6, 383(1957).
- 3) G. Nief, R. Botter: Advan. Mass Spectrom., 1, 515(1959).
- 4) C. Kendall, T. B. Coplen: Anal. Chem., 57, 1437(1985).
- 5) W. H. Stevens, W. Thurston: AECL-295(1954).
- 6) W. H. Stevens, J. G. Bayly, W. Thurston, V. B. Kartha: AECL-1391(1961).
- 7) J. J. Shaker, C. K. Mann, T. J. Vickers: Anal. Chem., 58, 1460(1986).
- 8) E. M. Arnett, P. Mc C. Buggleby: Anal. Chem., 35, 1420(1963).
- 9) 高橋富樹, 大越純雄, 神力就子, 佐藤俊夫: 分析化学, 33, 233(1984).
- 10) M. Mochizuki, S. Noda, T. Morishita: RADIOISOTOPES, 36, 163(1987).
- 11) T. Babeliowsky, W. E. De Bolle: Metrologia, 10, 129(1974).
- 12) 佐藤俊夫, 大越純雄, 高橋富樹: 原子力工業, 24, (2), 30(1978).
- 13) T. Ohsumi, H. Fujino: Anal. Sci., 2, 489, (1986).
- 14) J. H. Rolston, J. den Hartog, J. P. Bulter: J. Phys. Chem., 80, 1064(1976).
- 15) 渡部和男, 大内 操: 分析化学, 34, 677(1985).
- 16) 郡司勝文, 大内 操, 渡部和男, 小森卓二: 未発表論文(1986).

## 謝 辞

おわりに貴重な御助言を頂いた日本原子力研究所化学部分析センター 田村修三氏に感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) I. Kirshenbaum : "Physical Properties and Analysis of Heavy Water", McGraw-Hill Book Co. Inc. (1951).
- 2) 水池 敦 : 分析化学, 6, 383(1957).
- 3) G. Nief, R. Botter : Advan. Mass Spectrom., 1, 515(1959).
- 4) C. Kendall, T. B. Coplen : Anal. Chem., 57, 1437(1985).
- 5) W. H. Stevens, W. Thurston : AECL-295(1954).
- 6) W. H. Stevens, J. G. Bayly, W. Thurston, V. B. Kartha : AECL-1391(1961).
- 7) J. J. Shaker, C. K. Mann, T. J. Vickers : Anal. Chem., 58, 1460(1986).
- 8) E. M. Arnett, P. Mc C. Buggleby : Anal. Chem., 35, 1420(1963).
- 9) 高橋富樹, 大越純雄, 神力就子, 佐藤俊夫 : 分析化学, 33, 233(1984).
- 10) M. Mochizuki, S. Noda, T. Morishita : RADIOISOTOPES, 36, 163(1987).
- 11) T. Babeliowsky, W. E. De Bolle : Metrologia, 10, 129(1974).
- 12) 佐藤俊夫, 大越純雄, 高橋富樹 : 原子力工業, 24, (2), 30(1978).
- 13) T. Ohsumi, H. Fujino : Anal. Sci., 2, 489, (1986).
- 14) J. H. Rolston, J. den Hartog, J. P. Bulter : J. Phys. Chem., 80, 1064(1976).
- 15) 渡部和男, 大内 操 : 分析化学, 34, 677(1985).
- 16) 郡司勝文, 大内 操, 渡部和男, 小森卓二 : 未発表論文(1986).

## 付 録 1

重水は、純度が100%のもの以外は、 $D_2O$ 、 $HDO$ 及び $H_2O$ 分子の混合物であるが、その濃度は重水が総て $D_2O$ として存在するものと仮定してモル濃度( $X_{mol}$ :モル分率)あるいは重量濃度( $X_{wt}$ :重量分率)で表わすこととする。

$$X_{mol} = \frac{(HDO)}{(H_2O)+(D_2O)} \quad (A-1)$$

$$X_{wt} = \frac{M_D(D_2O)}{M_H(H_2O)+M_D(D_2O)} \quad (A-2)$$

ここで、 $M_H (= 18.016)$ 、 $M_D (= 20.028)$ はそれぞれ純度が100%の軽水及び重水の分子量である。

両式の逆数をとると、

$$\frac{1}{X_{mol}} = 1 + \frac{(H_2O)}{(D_2O)} \quad (A-1')$$

$$\frac{1}{X_{wt}} = 1 + \frac{(H_2O)}{(D_2O)} \frac{M_H}{M_D} \quad (A-2')$$

(2')に(1')を代入して $(H_2O)/(D_2O)$ を消去すると、

$$\frac{1}{X_{wt}} = 0.10046 + \frac{0.8995}{X_{mol}} \quad (A-3)$$

なる関係式が得られる。

重水濃度が $x$ 重量%の重水 $a$ グラムと常水(重水濃度0.0167重量%) $b$ グラムを混合してできる重水の濃度は、

$$100 X_{wt} = \frac{xa + 0.0167b}{a+b} \quad (A-4)$$

で表される。重水を希釈するのに大量の常水を使用する場合には、天然に含まれる重水素による寄与も無視できない。なお、重水中には、 $^{18}O$ が若干濃縮されているが、重水濃度への大きな影響はない。

Table 1 Values of equilibration constant,  $K_H$ 

Temp.(°C)	Kirshenbaum <sup>1)</sup>	Rolston, et al. <sup>14)</sup>
0	4.69	4.53
25	3.87	3.81
26	—	3.79
50	3.37	3.30
100	2.69	2.65

Table 2 Reproducibility of  $HD^+/H_2^+$  analysis of the equilibrated hydrogen gas.

Sample (mol%D <sub>2</sub> O)	$HD^+/H_2^+$	Reaction temp. (°C)
1. distilled water		
(0.015)	$4.84 \times 10^{-5}$	23.5
	$3.81 \times 10^{-5}$	23.5
	$2.43 \times 10^{-5}$	26
	$3.54 \times 10^{-5}$	24
Average	$(3.65 \pm 0.99) \times 10^{-5}$	
2. Standard water		
(0.0700)	$3.47 \times 10^{-4}$	24
	$3.59 \times 10^{-4}$	24
	$3.54 \times 10^{-4}$	25
	$3.17 \times 10^{-4}$	25
	$3.32 \times 10^{-4}$	25.5
Average	$(3.42 \pm 0.17) \times 10^{-4}$	
3. Standard water		
(0.298)	$1.55 \times 10^{-3}$	24
	$1.57 \times 10^{-3}$	27
	$1.58 \times 10^{-3}$	24.5
	$1.51 \times 10^{-3}$	23.5
Average	$(1.56 \pm 0.027) \times 10^{-3}$	
4. Standard water		
(0.762)	$3.65 \times 10^{-3}$	23.5
	$3.78 \times 10^{-3}$	24.0
	$3.72 \times 10^{-3}$	24.0
Average	$(3.72 \pm 0.069) \times 10^{-3}$	
5. Standard water		
(2.923)	$1.67 \times 10^{-2}$	30.2
	$1.66 \times 10^{-2}$	30.2
	$1.67 \times 10^{-2}$	30.2
	$1.71 \times 10^{-2}$	30.2
	$1.65 \times 10^{-2}$	30.2
Average	$(1.67 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	

Table 3 Determination of D<sub>2</sub>O content of standard water.

Standard, mole % D <sub>2</sub> O	Equilibration method		HD <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	mole % D <sub>2</sub> O*		
11.33	10.6		$6.98 \times 10^{-2}$
4.801	4.58		$2.63 \times 10^{-2}$
2.923	3.02		$1.67 \times 10^{-2}$
1.051	1.08		$5.74 \times 10^{-3}$
0.7620	0.703	*1	$3.72 \times 10^{-3}$ *1
0.4869	0.474	*1	$2.49 \times 10^{-3}$ *1
0.2976	0.296	*1	$1.56 \times 10^{-3}$ *1
0.1187	0.112		$5.85 \times 10^{-4}$
0.0921	0.0915		$4.77 \times 10^{-4}$
0.0700	0.0647	*1 (0.0724) *2	$3.42 \times 10^{-4}$ *1
0.0653	0.0583	(0.0655) *2	$3.05 \times 10^{-4}$
0.0433	0.0353	*1 (0.0430) *2	$1.85 \times 10^{-4}$ *1
0.0303	0.0222	*1 (0.0302) *2	$1.17 \times 10^{-4}$ *1
0.015	0.0070	*1 (0.0152) *2	$3.65 \times 10^{-5}$ *1

\* Calculated from equation (8).

\* 1 Mean value of 2~5 determinations.

\* 2 Calculated from equation (19).

Table 4 Determination of D<sub>2</sub>O content in water samples.

Sample	Equilibration method		HD <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	Zn reduction method, mole % D <sub>2</sub> O	mole % D <sub>2</sub> O	
1004-0607	2.58	2.54	$1.43 \times 10^{-2}$
1108-M1-2	1.01	1.04	$5.62 \times 10^{-3}$
1211-1314	0.740	0.719	$3.85 \times 10^{-3}$
1016-0607	0.680	0.675 ±0.008 (n=5)	$3.59 \times 10^{-3}$
1211-1516	0.536	0.494	$2.62 \times 10^{-3}$
1027-1415	0.418	0.421	$2.23 \times 10^{-3}$
1211-1617	0.307	0.276	$1.46 \times 10^{-3}$
1211-1718	0.200	0.211	$1.11 \times 10^{-3}$
1211-0708	0.108 ±0.002 (n=3)	0.103	$5.42 \times 10^{-4}$
1211-0809	0.0661 ±0.002 (n=3)	0.0598 (0.0671)*	$3.14 \times 10^{-4}$
0109-2526	0.0500	0.0466 (0.0544)*	$2.46 \times 10^{-4}$
0109-1314	0.0300	0.0256 (0.0336)*	$1.35 \times 10^{-4}$
1211-0405	0.0181	0.0109 (0.0191)*	$5.75 \times 10^{-5}$

\* Calculated from equation (19).

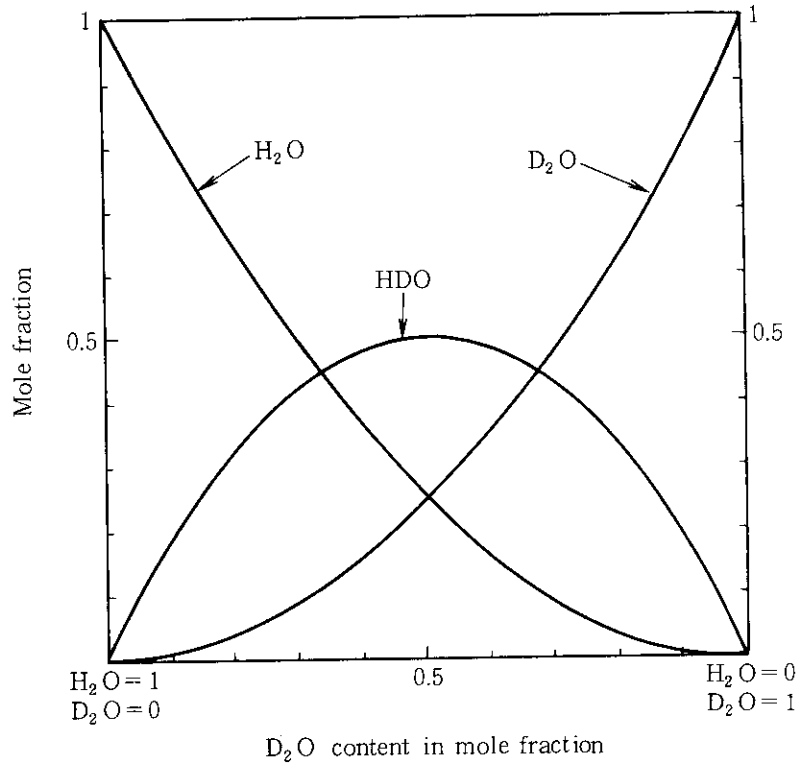


Fig. 1 Mole fraction of H<sub>2</sub>O, HDO and D<sub>2</sub>O at equilibrium.

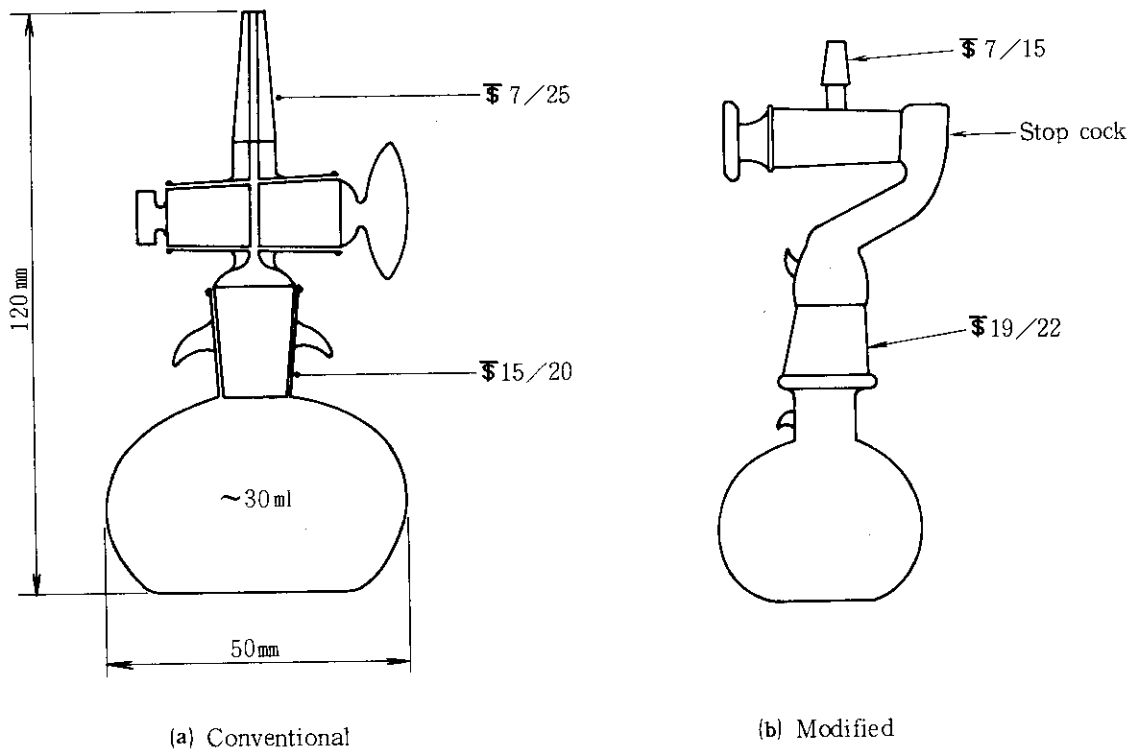


Fig. 2 Equilibration flask

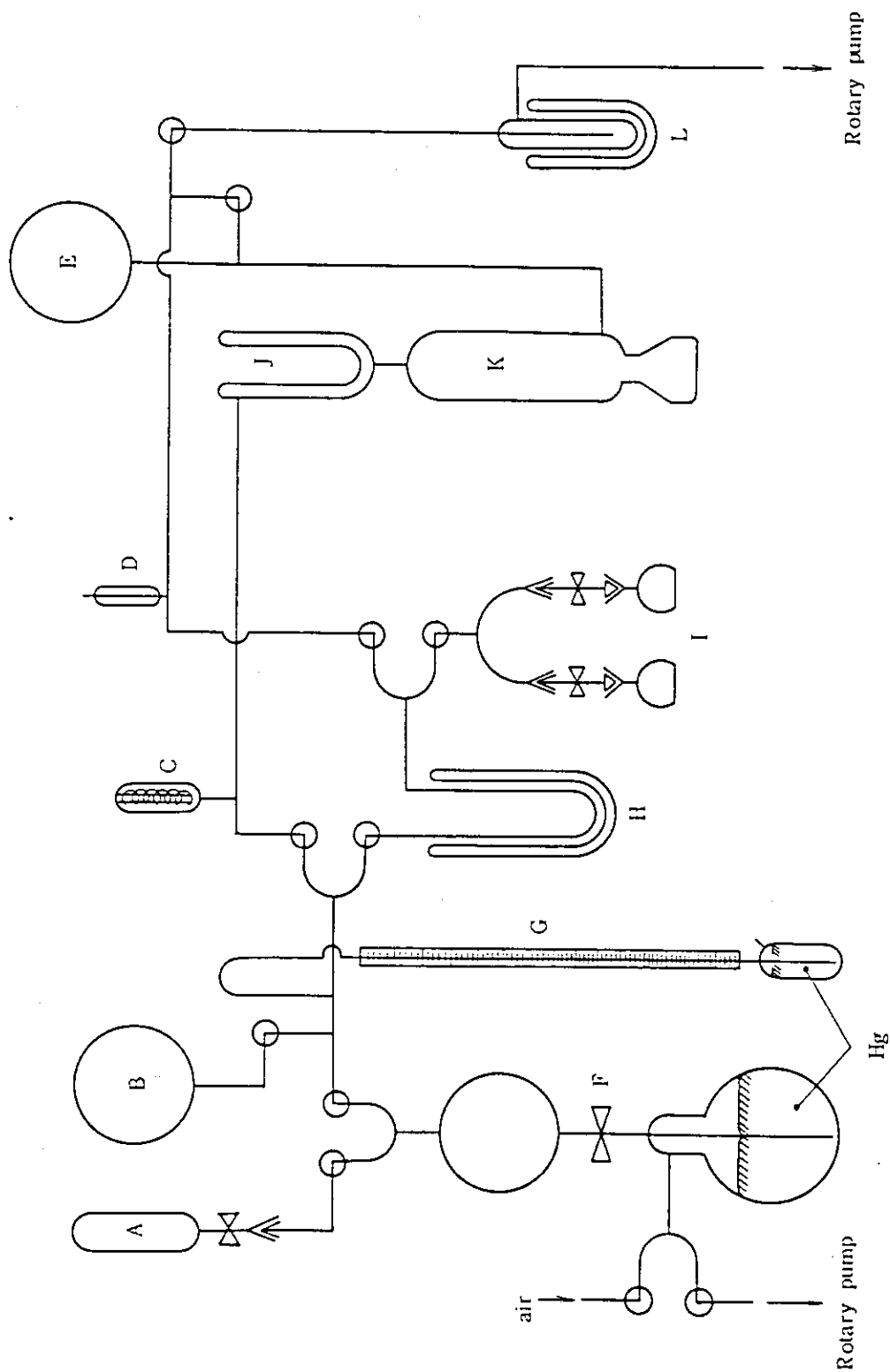


Fig.3 Vacuum apparatus  
 A : Gas - sample tube for M. S. B : H<sub>2</sub> gas storage bulb C : Ion gauge  
 D : Pirani gauge E : Reservoir F : Toeppler system G : Hg Manometer  
 H : U tube I : Equilibration flask J : Liquid nitrogen trap  
 K : Mercury diffusion pump L : Dry ice trap

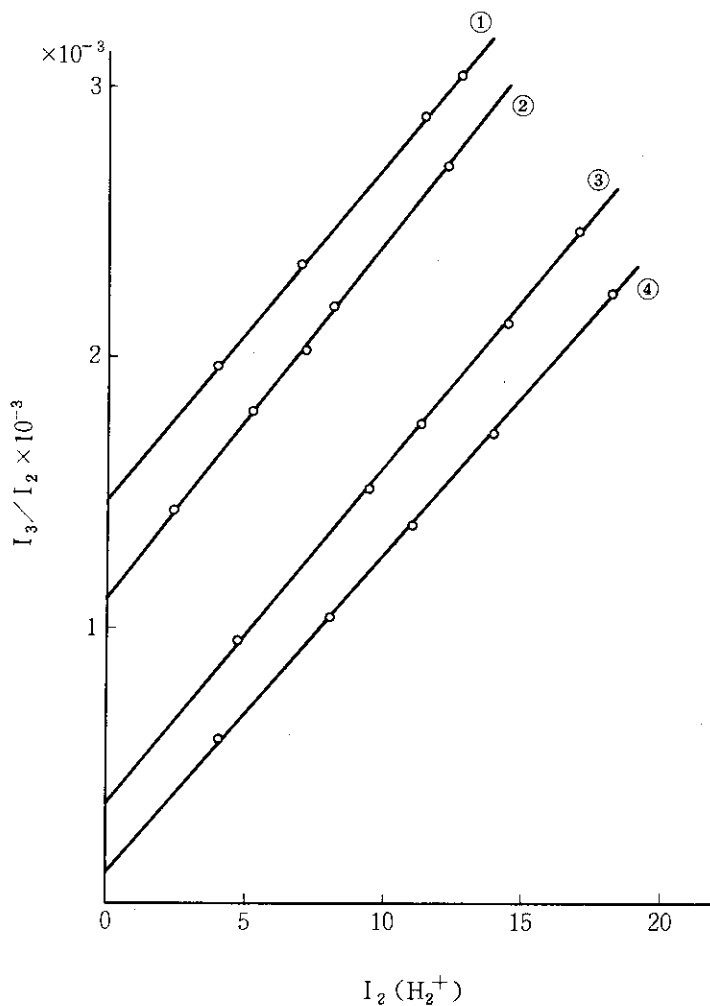


Fig. 4 Effect of  $H_2^+$  ion intensity on  $I_3/I_2$   
 : Equilibrated hydrogen gas with water samples of ① 0.307, ② 0.200,  
 ③ 0.0700, and 0.0303 mole%  $D_2O$ .

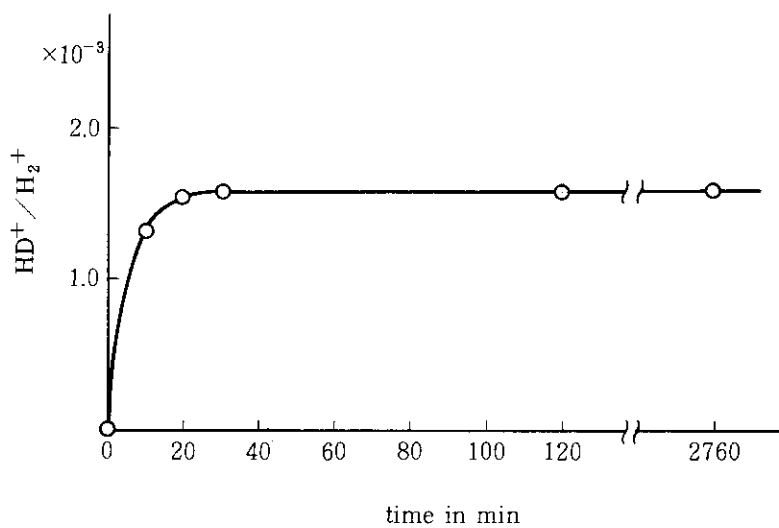


Fig. 5 Equilibration time for deuterium exchange reaction  
 sample : 0.298 mole %  $D_2O$   
 $H_2$  gas



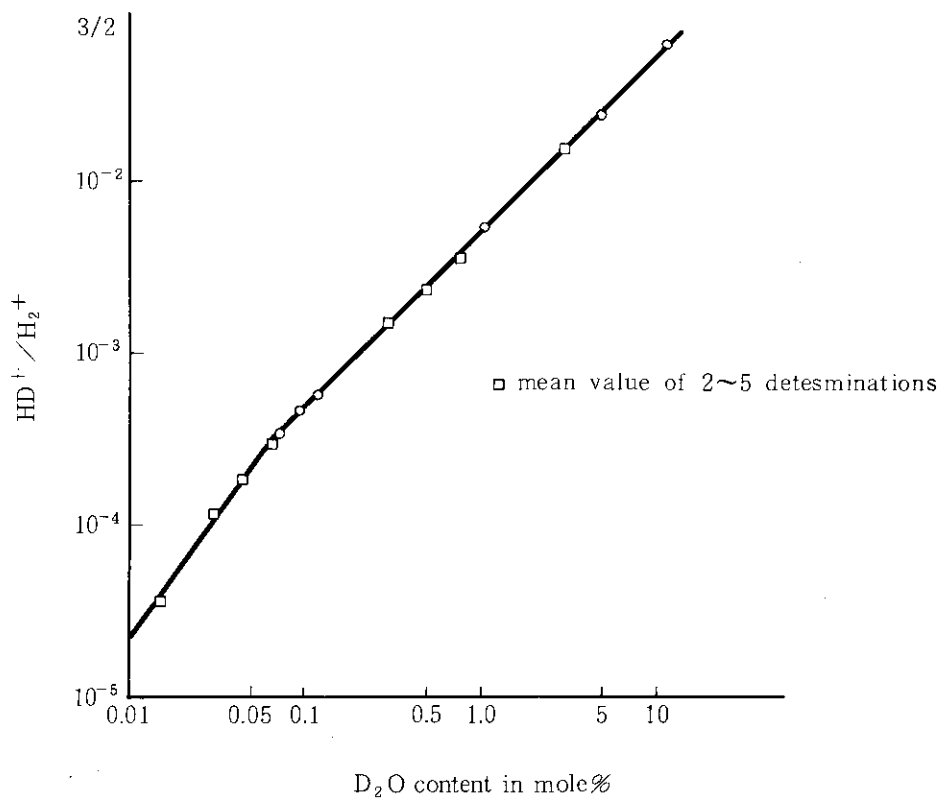


Fig. 6 Relationship between HD<sup>+</sup>/H<sub>2</sub><sup>+</sup> of equilibrated hydrogen and D<sub>2</sub>O content of standard water

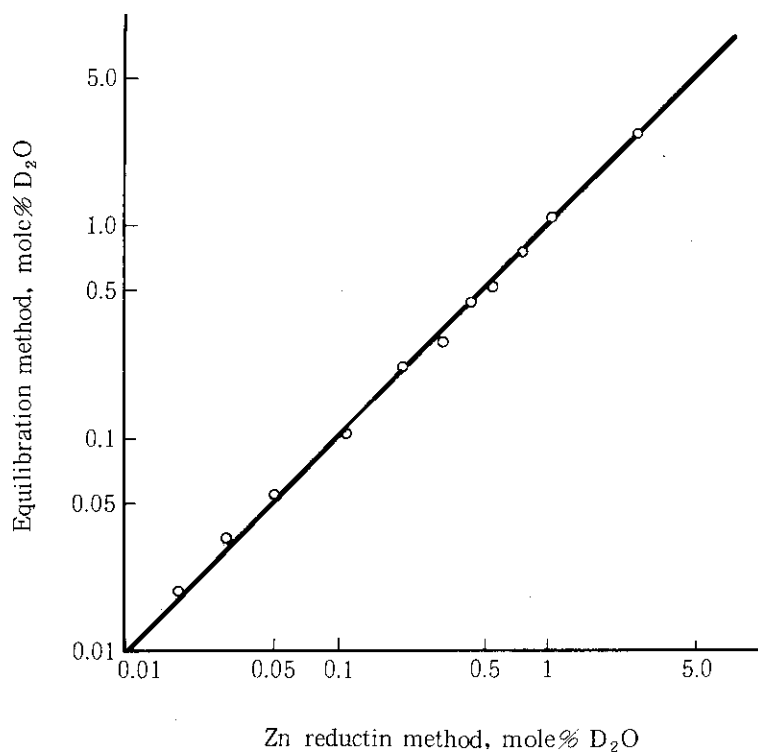


Fig. 7 Relationship between the results of equilibration method and those of Zn reduction method.