

ガスクロマトグラフィーによる重水素濃度の高感度迅速定量法

高橋富樹， 大越純雄， 神力就子， 佐藤俊夫^{®*}

(1983 年 9 月 5 日受理)

重水素濃度 5 % 以下の水素試料中の D_2 含量は実際上無視できる濃度であるので、 D_2 と HD を分離する必要はない。そこで、常温下モレキュラシーブ 13X カラム（キャリアガス：水素）に試料ガスを通すことで、素通りする HD のみを迅速定量する方法を考案した。これによれば、窒素、酸素とも完全に分離され、又、試料ガス中の微量不純物、水蒸気、二酸化炭素の吸着によるモレキュラシーブの劣化にも影響されない。検出限界は 0.01 % であった。重水素濃度 5 % 以上の試料については、水素をキャリアガス（流速：300 ml/min）として、 -195°C 下活性アルミナカラムで、約 1 分以内で HD と D_2 を分離定量する方法を確立した。

1 緒 言

これまで水素同位体、特に HD の定量分析にはもっぱら重水素専用の質量分析計が用いられてきた。この原理は水素同位体混合ガスを電子衝撃によってイオン化し、生成した H_2^+ と HD^+ を磁場を通して分離、同時定量するものである。その際副生する H_3^+ イオンが HD^+ イオン流に混入するため、HD の定量には H_3^+ イオンに基づくイオン流を差し引く必要があり、必ずしも単純ではない。又本装置は高価であり高度の真空技術を要するので測定には専門的な技術を必要とするなどの難点がある。

一方ガスクロマトグラフィーは操作が簡単であるため、これによる水素同位体の分離分析法が検討された。Ohokoshi ら¹⁾は液体窒素で冷却されたモレキュラシーブを充てんした分離カラムに水素をキャリアガスとして HD, D_2 を含む水素ガス試料を注入し、HD, D_2 を分離検出した。これは H_2 , HD, D_2 の熱伝導度が異なるので、水素をキャリアガスとした場合でも HD, D_2 の検出が可能であるという原理に基づく。Moore ら²⁾は分離カラムに常磁性イオンを担持させたアルミナを、キャリアガスとしてヘリウムを用い、 H_2 , HD, D_2 を分離した後、適当な酸化剤を通して H_2O , HDO, D_2O に変換後検出した。しかし、これらの欠点は、(1) 分析に数分ないし十数分を要する。(2) 検出限界は 0.1 % 程度で天然存在比 (0.015 %) に近い低濃度 HD の分

析ができない。(3) キャリヤガスと試料中に含まれる空気成分が分離カラムに吸着蓄積され、分離効率が変わり分離成分の検出感度が徐々に変化する、ことなどである。

本法ではこれらの欠点の改良を検討し、(1) 天然存在比に近い低濃度 HD は水素をキャリアガスとして、モレキュラシーブ（常温）で分析する方法を確立し、(2) HD, D_2 の混合ガスについては、水素キャリアガス下、アルミナを用いることにより、分析時間を 1 分以内に短縮することができた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

HD は Merck 社製重水 (99.75 %) を蒸留水で希釈し、噴流型閉鎖循環装置³⁾を用いて白金触媒存在下で水素と反応させ調製した⁴⁾。HD 濃度は化学平衡式より算出した。

D_2 は昭和電工(株)製を使用した。 H_2 , HD, D_2 混合ガスは、 H_2 , D_2 を真空装置を用いて混合し、これを白金触媒に接触させて調製した。HD 濃度は化学平衡式より求めた。

2.2 装 置

ガスクロマトグラフは島津 GC-5A 型（熱伝導度検出器、タングステン-レニウムフィラメント、100 Ω ）である。3.1 の実験では分離カラムはモレキュラシーブ 13X {(60~80) メッシュ}、4 mm ϕ × 2 m を用いた。カラム温度は 38 $^\circ\text{C}$ 、検出器温度は 90 $^\circ\text{C}$ である。キャリアガスは市販水素を日本純水素(株) LW-06SC 型水素精製装置で精製することにより得られた超高純度水素を用いた。

* 工業技術院北海道工業開発試験所：061-01 北海道札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目

3.2 の実験では分離カラムは, タケダ化学製 ガスクロマトグラフ用活性アルミナ {(60~80) メッシュ}, 4 mm ϕ ×1 m を用い, カラム温度を液体窒素温度 (-195 °C) とした. キャリヤーガスは上述した 超高純度水素及びヘリウムを用いた. ヘリウムの場合は分離カラムの後に 550 °C に加熱した 酸化銅-酸化クロムカラム⁵⁾ を取り付け, 試料水素を水蒸気として検出した.

3 結果と考察

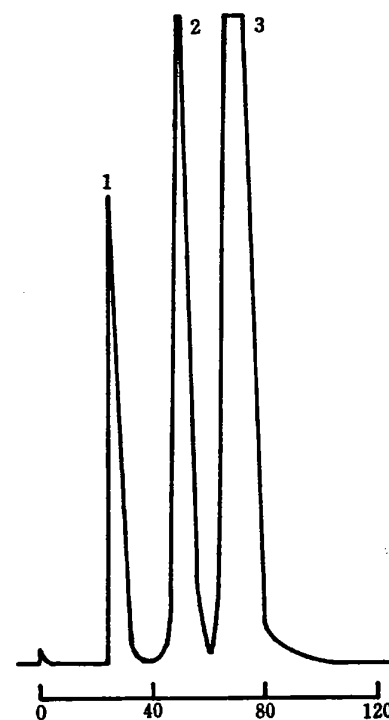
3.1 天然存在比に近い低濃度 HD の迅速分析

従来, HD の分析に当たっては, HD の濃度が小さい場合でも液体窒素で冷却されたモレキュラシーブで分離分析されてきた. しかし, Table 1 に示すように水素中の重水素濃度が 5 % 以下では化学平衡状態における HD への変換率は 97 % 以上で, D₂ は実際上無視できる濃度である. 従って通常の分析ではこのような低濃度試料について HD と D₂ とを分離する必要はない. そこで著者らは常温で水素をキャリヤーガスに用い, HD のみを熱伝導度検出器 (TCD) で検出した. 結果を Fig. 1 に示す. HD 含有率 4.7 % の水素試料 1 ml を注入したところ, HD はカラムをほとんど素通りして試料注入後 40 秒間で流出した. 不純物として酸素及び窒素が検出されたが, これらは HD と完全分離して 100 秒間で流出を完了した. 従って TCD の電流値を 210 mA にし, 従来の値よりはるかに大きくすることにより高感度にする事ができた. このことはキャリヤーガスとして 超高純度水素を使用したために可能となったことである. この HD のピーク高さは記録計感度 32 mV で 16 cm であった. 記録計感度 1 mV でもクロマトグラムの基線は安定しノイズも認められなかった. 従ってこの方法は HD 含量 (5~0.01) % の試料の分析に適用でき, 低濃度水素同位体分析法として有用と考えられる. 検量線に使用された標準試料の HD 濃度は計算で求めたが, 実際には D₂O の希釈に用いられた蒸留水並びに交換反応に使用された水素中には天然存在比で存在する HD が含まれるため, 極低濃度の分析の場合には補正が必要である. しかし, 今回の濃度範囲ではこの補正は行わず添加法としての定量性を確認できた.

Table 1 Ratios of conversion of D₂ into HD

Before reaction D ₂ (%)	Gas volume in a mixture After reaction		Ratio of conversion [(1/2)HD†/D ₂]
	HD (%)	D ₂ (%)	
5	9.7	0.15	0.97
1	1.98	0.01	0.99
0.1	0.1998	0.0001	0.999

† $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$



Retention time, s

Fig. 1 Gas chromatogram of HD in low concentration by a molecular sieve 13X column at 38°C

Sample: 1 ml of H₂ containing 4.7% HD; 1: HD; 2: O₂; 3: N₂; Carrier gas: H₂; Flow rate: 60 ml/min; Detector: TCD; Cell current: 210 mA; Range: 32 mV

3.2 D₂, HD 混合ガスの分析

緒言で述べたように, 従来, 水素同位体混合ガスの分析には液体窒素温度下, アルミナカラムにより吸着分離する方法で行われてきた²⁾. この場合, キャリヤーガスとしてヘリウムを用いてきたが, 著者らはこれを水素に置き替えることにより, ヘリウム法による短所を解決することができることを見いだした.

Table 2 にアルミナの活性化温度と D₂ の保持容量 (R_V) をヘリウム及び水素キャリヤーガスの各々につい

Table 2 Effect of activation temperature of alumina column on the retention volume of D₂

Activatio temp. for 3 h (°C)	Retention volume of D ₂ (ml)	
	He carrier	H ₂ carrier
110	975	194
150	2240	201
200	2520	208
250	3500	208

Column temp.: -195 °C; Sample volume of D₂: 0.100 ml; Flow rate of carrier gas: 176.5 ml/min

て示した。ヘリウムキャリアガスでは活性化温度に対して R_V が敏感に変わるが、水素キャリアガスではほとんど影響をうけなかった。後者の場合キャリアガスの水素が、活性アルミナの強い吸着点をつぶすためと考えられる⁹⁾。又試料の注入量を替えた場合のクロマトグラムを Fig. 2 に示した。アルミナは 250 °C で活性化したものを用いたが、ヘリウムキャリアガスでは試料量が減少するに従い R_V が増大した (Fig. 2 a)。この場合常磁性イオンを担持させたカラムを用いればクロマトグラムの対称性は増す²⁾ が、カラムの調製が難しく再現性がない。一方、水素キャリアガスでは HD, D_2 のピークは完全に分離し形も対称的でテイリングも起こさず、試料量の違いによる R_V のずれのない理想的なクロマトグラムが得られた (Fig. 2 b)。しかも、水素キャリアガスの場合 R_V は活性化温度に左右されることもなく、 R_V の再現性は極めて良好であった。又、Fig. 3 に見られるように D_2 の検量線は原点を通る良い直線性を示した。 D_2 と HD のピーク高さ比は Table 3 に示すように流速 (140~310) ml/min の範囲内では一定値を示し、キャリアガスの流速が変化して

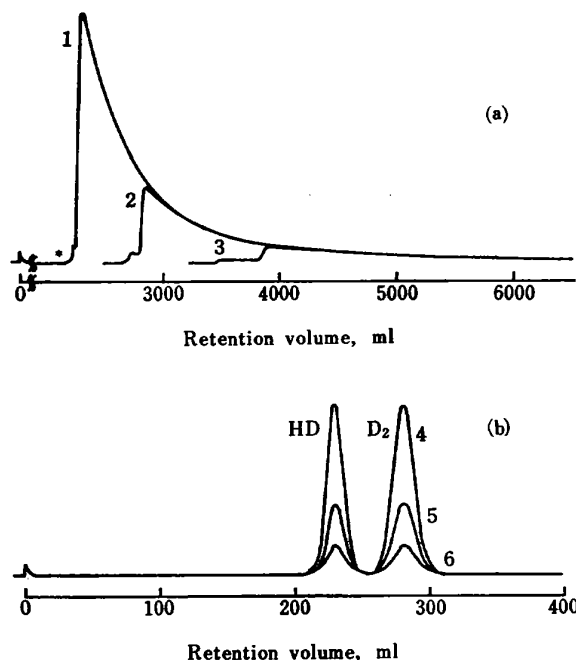


Fig. 2 Effect of injection volume of sample gas on retention volume of D_2 or HD

Column: Alumina activated at 250°C for 3 h (4 mmφ × 1 m); Column temp.: -195°C; Carrier gas: (a) He, (b) H_2 ; Flow rate: 70.3 ml/min; Detector: TCD; Sample volume—(a): D_2 (1: 0.347 ml, 2: 0.189 ml, 3: 0.086 ml, *: HD as impurity), (b): D_2 -HD mixture (1: 0.92) (4: 0.096 ml, 5: 0.040 ml, 6: 0.017 ml)

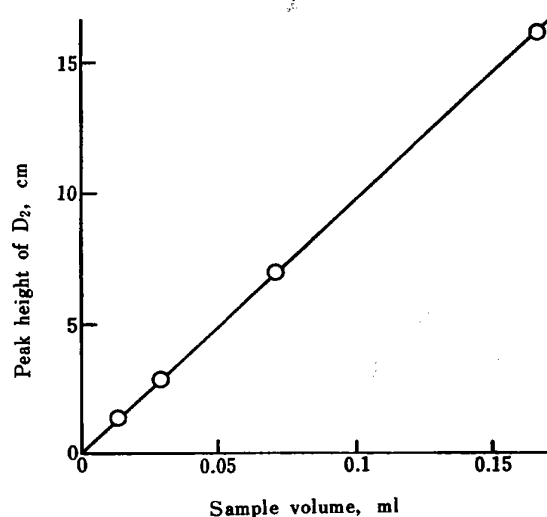


Fig. 3 Calibration curve for D_2 content

Detector: TCD; Cell current: 100 mA; Range: 2 mV; The other conditions were the same as in Fig. 2(b).

Table 3 Ratio of peak height of HD to that of D_2 at various flow rates of H_2 carrier gas

Flow rate (ml/min)	Ratio of peak height (HD/ D_2)
70.3	1.09
105.2	1.12
143.5	1.15
200.0	1.15
253.2	1.14
312.5	1.15

Conditions were the same as shown in Fig. 2(b)

も相対モル感度 (ピーク高さ比) が変化しないことを示した。本法では Fig. 4 に示すように水素キャリアガス流速を約 300 ml/min にした場合、ほぼ 1 分の短時間で分析を終了することができた。

4 結 語

重水素濃度 5 % 以下の試料は水素中の D_2 含量が実際上無視できるので、モレキュラーシーブと水素キャリアガスの組み合わせを用いる方法により、0.01 % 濃度まで測定できることが判明した。水素試料中には通常水蒸気、二酸化炭素などの不純物が微量存在し、試料注入を繰り返すことにより不純物が蓄積し、カラムの分離効率を劣化させるが、この方法はカラムを常温で用いるため HD はカラムを素通りし、上記の劣化と無関係という利点がある。又本法は 100 秒間の短時間で分析できる。

D_2 , HD を含有する試料を分析する場合は、活性アル

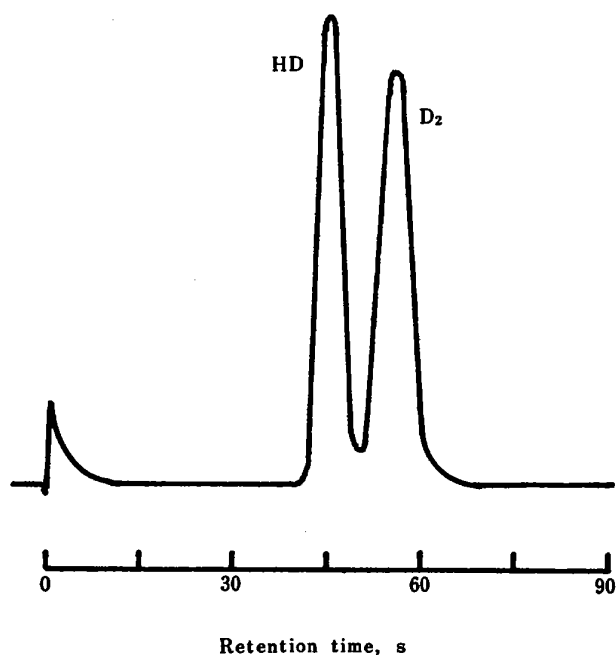


Fig. 4 Gas chromatogram of a mixture of HD and D_2 by an activated alumina column at -195°C

Sample: 0.111 ml of D_2 -HD mixture (1:0.92);
Carrier gas: H_2 ; Flow rate: 312.5 ml/min; The other conditions were the same as shown in Fig. 2(b).

ミナと水素キャリアガスの組み合わせを用いる方法で分析できる。この方法は、1) 活性アルミナの活性化温度を厳しく制御する必要がない。2) HD, D_2 の相対モル感度（ピーク高さ比）がキャリアガス流速により変化しない。3) キャリアガス流速を 300 ml/min にすることにより 1 分間で HD, D_2 の分析ができるなどの特徴がある。

以上により HD 濃度が低い場合は水素キャリアガス-モレキュラシーブ（室温）法を、高濃度 HD 及び D_2 は水素キャリアガス-活性アルミナ（ -195°C ）法を組み合わせることにより、重水素のほぼ全領域にわたって分析することが可能である。

文 献

- 1) S. Ohokoshi, Y. Fujita, T. Kwan : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 711 (1958).
- 2) W. R. Moore, H. R. Ward : *J. Phys. Chem.*, **64**, 832 (1960).
- 3) 佐藤俊夫, 大越純雄, 高橋富樹 : 原子力工業,

24, (2) 30 (1978).

- 4) 佐藤俊夫, 大越純雄, 高橋富樹 : “重水素およびトリチウムの分離”, 中根良平, 磯村昌平, 清水正巳編, p. 209 (1982), (学会出版センター).
- 5) 佐藤俊夫, 高橋富樹, 大越純雄 : 分化, **16**, 309 (1967).
- 6) T. Sato, S. Ohokoshi, T. Takahashi : *J. Chromatogr.*, **65**, 413 (1972).

☆

Rapid and sensitive determination of deuterium concentration by gas chromatography. Tomiki TAKAHASHI, Sumio OHOKOSHI, Nariko SHINRIKI, and Toshio SATO (Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 2-17, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 061-01)

Gas chromatographic determination of hydrogen isotopes D_2 and HD has hitherto been carried out with a molecular sieve column kept at -195°C under the H_2 carrier gas. However, the amount of D_2 in hydrogen gas containing low HD concentration of less than 5% can be practically neglected judging from the equilibrium constant of H_2 - D_2 exchange reaction. Therefore, there is no need to separate HD from D_2 . As an improvement, in this paper, the gas chromatographic determination of HD in low concentration (<5%) was carried out by maintaining the temperature of the molecular sieve 13X column at room temperature. Since HD passed freely through the column under this condition, rapid analysis became possible. Moreover, the use of ultra pure H_2 as a carrier gas enabled us to enhance the cell current of TCD drastically, hence gave rise to high sensitivity of HD detection. The limit of determination of the concentration of HD was 0.01%. In the case of the higher concentration (>5%) of HD in hydrogen gas, D_2 and HD have been separated and determined by the method described above, but this method takes more than ten minutes. Therefore, we designed a new gas chromatographic analysis of the HD- D_2 mixture with an activated alumina column at -195°C under the H_2 carrier gas (330 ml/min). The advantages of this method are in (1) rapid analysis (in 1 min), (2) no need of the rigid activation temperature {(110~250) $^\circ\text{C}$ }, (3) no change of the relative molar sensitivity of HD to D_2 at the various flow rates of H_2 carrier gas {(100~300) ml/min}.

(Received September 5, 1983)

Keyword phrases

rapid and sensitive determination of HD and D_2 ; determination of HD in H_2 by gas chromatography on molecular sieve 13X column; determination of HD and D_2 by gas chromatography on alumina column.