

5 mM hexanoic acid, (III): (L) 5 mM calcium hydroxide, (T) 5 mM hexanoic acid.  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the standard solution are determined successfully with each electrolyte system. For both electrolyte (I) and (II), the more the amount of solvent increases, the more the potential unit (PU) values of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  increase, and therefore, these ions are separated more clearly. PU values vary as follows: no organic solvent,  $\text{Cl}^-$ : 0.03,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 0.06, 50 % of acetone, 0.27, 0.55, 50 % of ethanol, 0.13, 0.62. In case that 20 % of acetone or ethanol is added,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in ink can be separated and determined. Adding above 30 % of these organic solvents,  $\text{SO}_4^{2-}$  is separated from  $\text{Cl}^-$  but not separated from the sulfinate dyes in ink. The dyes become insoluble in the electrolyte (I) and (II), and stick to

the capillary tube and detector as each electrolyte is acidic. On the contrary, electrolyte system (III) which is basic gives good results for basic ink.  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  are separated without interferences of the dyes. PU values are also high ( $\text{Cl}^-$ : 0.24,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 0.32). The detection limit of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  by the present method is 3 ppm.

(Received November 7, 1983)

#### Keyword phrases

capillary tube isotachopheresis; simultaneous determination of chloride and sulfate ions; investigation on leading and terminal electrolytes; water-soluble ink for ball-point pen.

## 水-水素同位体交換反応を利用する重水濃度の迅速定量法

高橋富樹, 大越純雄, 神力就子, 佐藤俊夫<sup>Ⓐ\*</sup>

(1983年10月3日受理)

軽水中の重水の迅速定量を図る目的で, 疎水性白金触媒を用いて常温常圧で水-水素交換反応を行わせ, 反応平衡時の重水素濃度をガスクロマトグラフで測定し, 重水濃度を決定する簡便な方法を確立した. これによれば 0.01~99.5% の濃度領域の重水を間接的に分析することができる. 分析に要する時間は 30 分で, 分析誤差は高濃度域重水では 1%, 低濃度域重水では約 3% であった. 本法は装置の構成が簡単であり, 熟練を要しない. 触媒の活性が低下した場合には, 空気又は酸素で処理することにより回復でき長期間の使用が可能である.

### 1 緒 言

近年重水をトレーサーとする生体内水分代謝の研究<sup>1)~3)</sup>や, 重水による稲の水吸収の変化<sup>4)5)</sup>などの研究が行われるようになってきている. 軽水中の重水濃度を測定する方法としては, 比重計による方法や変温式浮子法, 質量分析計による方法などがあるが, これらは多量の試料あるいは熟練を要したり, 又高価な機器を必要とする. そこで著者らは先に開発した疎水性白金触媒<sup>6)7)</sup>を用いて, 常温常圧で重水と水素間で水-水素同位体交換反応を行わせることにより, 反応平衡時の重水素量をガスクロマトグラフで測定し, 重水濃度を決定する簡便な分析法を確立した.

### 2 試薬及び装置

#### 2.1 試 薬

重水は Merck 社製重水 (99.75%) を用いた. これを蒸留した天然水で各濃度 (Excess 濃度) に希釈調製して試料とした.

触媒はスチレンジビニルベンゼン共重合体の試作品 HD4-08 担体 (粒度 177~250  $\mu\text{m}$ )<sup>8)9)</sup> を 230 °C の水素気流中で 20 時間前処理した後, 塩化白金酸-エタノール溶液を担体重量当たり, 白金が 2% になるように担持させ, 空気中でかき混ぜながら, 80~100 °C で蒸発乾燥した後, 230 °C, 20 時間水素気流中で還元し調製した<sup>6)9)</sup>. 塩化白金酸, エタノールはキシダ化学特級品を用いた.

ガスクロマトグラフィーのキャリアーガスであり同時に反応ガスである水素は, 市販水素をパラジウム合金膜で透過精製した超高純度水素である.

\* 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

## 2.2 装置及び操作

Fig. 1 に装置の略図を示す。本装置はガラス製の閉鎖循環装置で内容積は 175 ml である。反応管は内径 4 mm × 5 cm で触媒 0.2 g を充てんした。反応温度は 20 ± 0.5 °C である。反応管下部に予熱管として、3 m のガラス管を蛇管状に連結してある。予熱管下部には試料水、水蒸気、水素が十分接触するように直径 3 mm のステンレス製デクソンパッキンを充てんしてある。又この部分にリボンヒーターを巻き、試料水を除去するときに加熱排気できるようにしてある。試料注入部は、ガラスコック内にシリコンゴム栓を入れ、装置内の排気及び試料注入時に外気が入らないようにしてある。

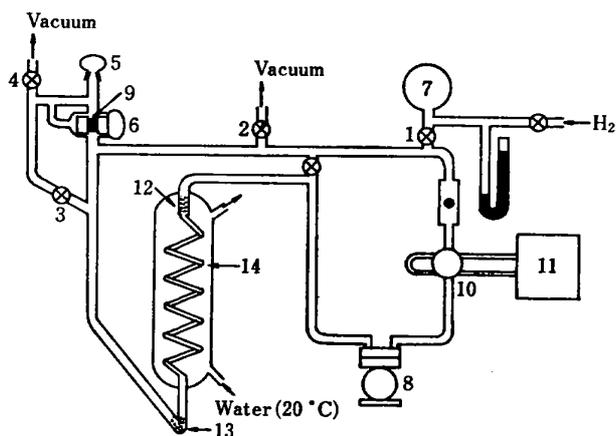


Fig. 1 Flow diagram for the water-hydrogen exchange reaction

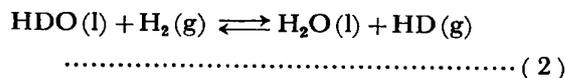
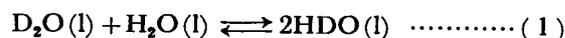
1, 2, 3, 4: Cock; 5: Cap of sample inlet; 6: Cock for sample inlet; 7: Gas reservoir (13 l); 8: Diaphragm pump; 9: Silicone rubber; 10: Sampling device (1 ml); 11: Gas chromatograph; 12: Catalyst; 13: Dixon packing; 14: Preheating tube

実験操作は、装置内を排気した後コック (2), (4) を閉じコック (1) を開き 13 l のガスだめ (7) より装置内に水素を 1 気圧導入し、コック (1), (3) を閉じる。試料注入口のキャップ (5) を取り、マイクロシリンジで試料注入口のシリコンゴム栓 (9) を通して試料水を装置内に注入する。その後試料注入口のコックを 90° 回転し外気と完全に遮断した後、ダイヤフラムポンプ (8) を動かし装置内の水素を 2 l/min の速さで循環させ反応を開始する。反応ガスの分析は本装置に直結されたガスクロマトグラフ (11) で行った。

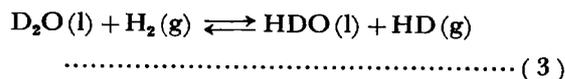
反応ガス中の重水素濃度測定用ガスクロマトグラフは、島津 GC-5A 型 (熱伝導検出器, タングステン-レニウムフィラメント, 100 Ω) を用いた。カラムはモレキュラシーブ 13X (60~80 メッシュ) 4 mm φ × 2 m を用い、カラム温度を 45 °C に保った。キャリアガス流速は 60 ml/min にした。なお特に高感度でクロマトグラムを記録する必要があるときはプリアンプを用いた。

## 3 結果と考察

本分析に利用される水-水素同位体交換反応は次式で表される。



重水濃度が高い場合には次式の反応も起こる。



これらの反応のうち式 (2), (3) 及び (4) の反応は疎水性白金触媒の存在下で進行し、一定時間後に平衡に達する。又式 (1) の反応は混合により触媒がなくても急速に平衡に達する。このようにして試料水中の D 成分を一部水素中に移行させることができる。従って平衡時における水素中の重水素 (HD または D<sub>2</sub>) 濃度を測定することにより、間接的に試料水中の重水素濃度を定量できる。試料水中の D<sub>2</sub>O の濃度が 5% 以下では D<sub>2</sub>O はほとんど HDO の形で存在するため、水-水素交換反応による D<sub>2</sub> の生成量は実際上無視できる。このような希薄重水では式 (2) の 20 °C における平衡定数 0.2424 を用いて試料水と水素のモル比を変えたときの HD の平衡濃度を算出できる。Fig. 2 には D<sub>2</sub>O 含量 2.5% の試料水と水素の混合比を変えたときの HD の平衡濃度の割合が示してある。Fig. 2 では水/水素混合モル比 100 のときの HD 生成濃度を 100 としてある。実際の分析に当たっては試料量が少ないほうが好ましいが、Fig. 2 から分かるようにモル比の小さいところではモル比により

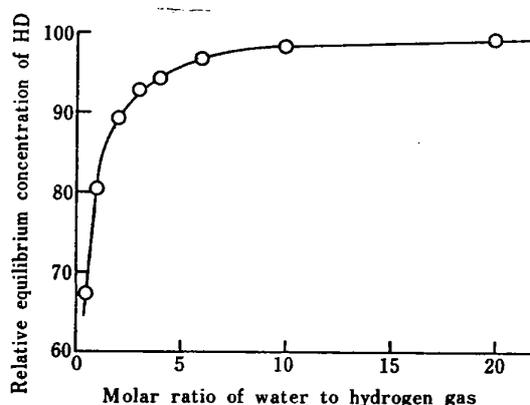


Fig. 2 Calculated ratios of exchange equilibrium using water sample containing 2.5% D<sub>2</sub>O. Ratio 100 stands for the amount of HD produced at molar ratio of 100.

平衡濃度が大きく変わり誤差が生じやすく, 又, 水のガラス管壁への吸着が無視できなくなるので実験はすべて, モル比 3 とし水素 175 ml, 試料水 0.42 ml を用いて行った。

この条件下における HD 生成の経時変化を Fig. 3 に示した。約 30 分でピーク高さは一定になり交換反応は平衡に達した。触媒活性の低下により平衡到達時間が長くなった場合には, 装置を完全に排気した後空気又は酸素を導入して循環することにより, 触媒活性を回復することができた<sup>9)</sup>。又, 一般に水分子はガラス表面に吸着されるため, 吸着による D 残留効果が考えられる。この D 残留効果を検討した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4

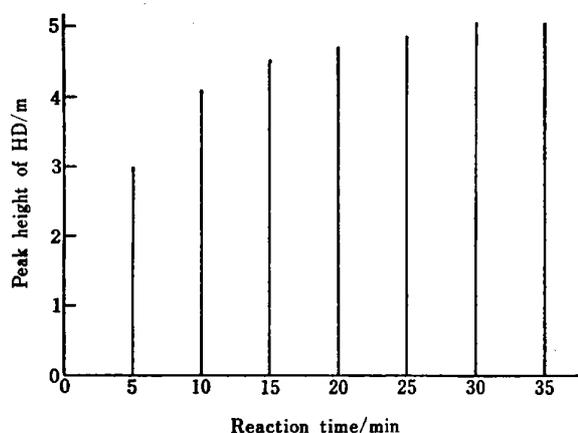


Fig. 3 Rate of HD production by exchange reaction between  $D_2O$  and  $H_2$

Mixture of 0.43 ml water containing 2.5%  $D_2O$  and 175 ml of hydrogen gas was contacted with the catalyst at 20 °C. Gas chromatography—Column: Molecular sieve 13X (4 mm × 2 m); Column temp.: 45 °C; Carrier gas:  $H_2$ ; Flow rate: 60 ml/min; Cell current: 220 mA; Recorder range: 1 mV

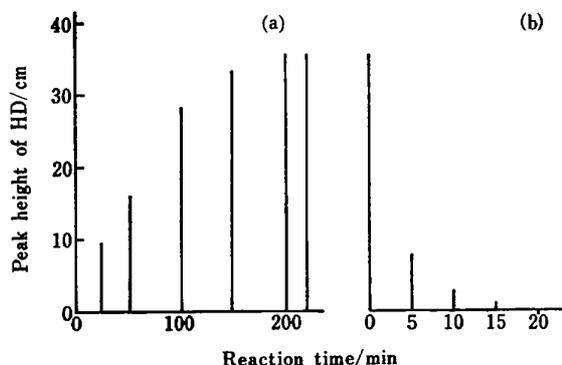


Fig. 4 Effect of  $D_2O$  adsorption on the reactor wall

(a) Data after one run of analysis under the conditions mentioned in Fig. 3 and the apparatus was evacuated and 175 ml of  $H_2$  was introduced. (b) Data after equilibrium of exchange reaction was attained, 5 ml water was added and mixed with gas.

(a) は  $D_2O$  2.5% 含有試料を用いて生成 HD を分析した後, 装置内を排気し,  $H_2$  のみを装置内に充てんして, ガスを循環させた結果であるが, HD が 3~4 時間にわたってゆっくりと検出された。これは吸着重水が管壁からゆっくりと脱離し, 水蒸気-水素間で交換反応が起こり HD として検出されたためである。この状態で蒸留水 (5 ml) を注入すると HD は式 (2) により HDO となって多量の軽水に吸収されるため HD ピークは 20 分で消失する {Fig. 4(b)}。従って測定終了後に装置内を排気して, 水素と大過剰の蒸留水で装置内を洗浄することにより残留効果を取り除くことができる。

次に, 検量線を検討した。Fig. 5 には 99.5% までの広範囲の検量線を, Fig. 6 には 0~0.1% の低濃度領域の検量線を示した。Fig. 5 に示すように重水含量約 5% までは完全に直線であるが, これ以上では検量

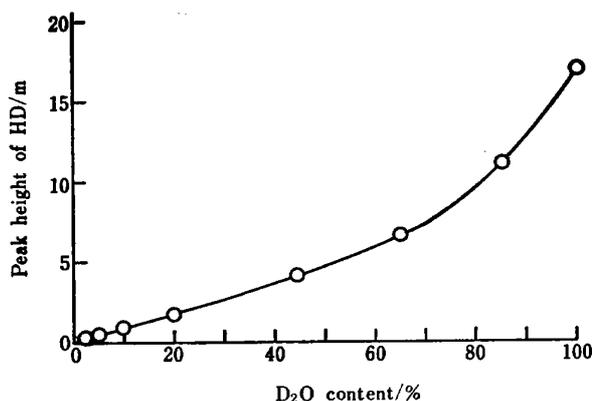


Fig. 5 Calibration curve for  $D_2O$  determination

The conditions were the same as in Fig. 3 except adjusting cell current to 120 mA.

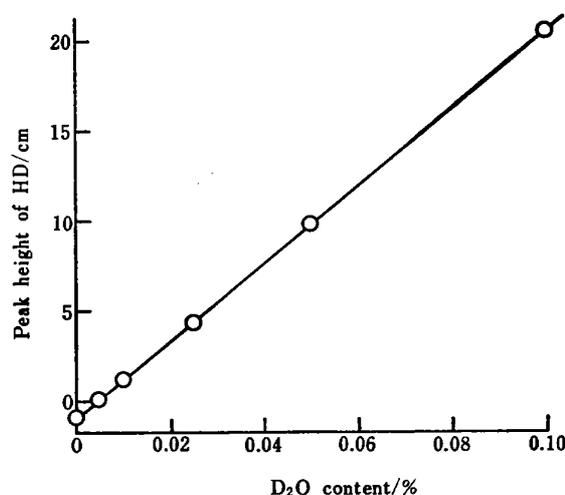


Fig. 6 Calibration curve for  $D_2O$  in low concentration

The conditions were the same as in Fig. 3.

線は立ち上がる。これは、低濃度では生成する重水素は式(4)に従いほとんど HD であるが、高濃度になると生成ガス中に HD より熱伝導の大きい  $D_2$  が増加し、ピーク高さ感度が大きくなるためである。0~0.1% 低濃度領域での検量線は良い直線性を示すが、0% 重水試料(蒸留水)では負のピークを生じた<sup>10)</sup>。これは反応に使用した水素に含まれる重水素が、試料水中に抽出されて反応ガス水素のほうがキャリアーガス水素より、D濃度が低くなったためと考えられる。この検量線を用いた低濃度重水含有試料の分析誤差は、 $D_2O$  2.5% 含有試料で約 2%, 0.03% 以下では約 3% であった (Table 1)。

Table 1 Reproducibility of  $D_2O$  analysis

Concentration of $D_2O$ /wt %		Error
Injected	Measured	
0.0997	0.1010	+1.30
	0.1020	+2.30
	0.0980	-1.70
0.0498	0.0490	-1.60
	0.0510	+2.41
	0.0485	-2.61
0.0249	0.0255	+2.41
	0.0240	-3.61
	0.0250	+0.40
0.0099	0.0102	+3.03
	0.0096	-3.03

The method was the same as in Fig. 3.

(1981年6月, 第18回理工学における同位元素研究発表会において一部発表)

## 文 献

- 1) 高木芳夫, 平野修助, 菊地宏章, 伏見達夫, 小沢尚, 平田清文: 第19回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p. 183 (1982).
- 2) 金子佳代子, 小池五郎: 第20回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p. 41 (1983).
- 3) 高井俊夫, 松本一男, 仲井正名, 杉野昭一: 最新医学, **11**, 229 (1956).
- 4) 柴部禎巳, 葉田可林: 第19回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p. 170 (1982).
- 5) 柴部禎巳, 葉田可林: 第20回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p. 42 (1983).
- 6) 佐藤俊夫, 大越純雄, 高橋富樹: 原子力工業, **24** (2), 30 (1978).
- 7) 光興業株式会社 (現昭光通商株式会社) 試作品.
- 8) 森下諦三, 野田茂行, 丹 務, 野口宏史: “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. 55 (1982), (学会出版セ

ンター).

- 9) T. Sato, S. Ohokoshi, T. Takahashi, M. Shimizu: Proceedings of the 6th International Symposium on Fresh Water from the Sea, Vol. 1, p. 47 (1978).
- 10) 大越純雄, 高橋富樹, 佐藤俊夫: 日本分析化学会北海道支部 1976年冬季研究発表会講演要旨集, p. 8 (1976).

☆

**Rapid determination of heavy water concentration by isotopic exchange reaction between liquid water and hydrogen using hydrophobic platinum catalyst.** 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)

For a rapid and handy determination of heavy water in light water, the principle based on the isotopic exchange reaction between liquid water and hydrogen, resulting in the formation of HD which is detected by gas chromatography was applied. The catalyst which promotes the exchange reaction at room temperature and atmospheric pressure, was 2% Pt coated on HD4 type styrene-divinyl benzene copolymer. The preparation method was as follows: platinum chloride-ethanol solution of 1 g Pt/l was impregnated carefully to the styrene-divinyl benzene copolymer (particle size: 177~250  $\mu\text{m}$ ), and the mixture was dried at 80~100  $^{\circ}\text{C}$  in air, then heated at 230  $^{\circ}\text{C}$  for 20 h under hydrogen stream. This catalyst does not lose its catalytic activities for long time after bringing it into contact with liquid water because of its hydrophobic property. When it loses its activities, it can be easily activated by exposure to air or oxygen for 5 min. A greaseless closed circulation reactor made of glass was used for the liquid water-hydrogen exchange reaction. At the top of the coiled reactor (4 mm  $\times$  3 m), 0.2 g of catalyst was set, and stainless steel Dixon packing ( $\phi$  3 mm) was set at the bottom of the reactor, and sufficient mixing of sample liquid water (0.42 ml), water vapor, and hydrogen was carried out. Hydrogen gas (175 ml) was circulated by a flow rate of 2 l/min. Analysis of HD produced was performed by a gas chromatograph which was directly connected to the reactor. This method can be applied to the analysis of heavy water in concentration ranges from 0.01% to 99.5% and it requires 30 min. The error was 1% in the range of high concentration of heavy water, and was 2% and 3% in the case of the content of heavy water of 2.5% and of 0.03~0.01%, respectively.

(Received October 3, 1983)

## Keyword phrases

rapid determination of heavy water;  $D_2O$ - $H_2$  exchange reaction; hydrophobic platinum catalyst.