

研究論文

006 落滴法による水中重水濃度の測定

河合 廣, 森嶋 彌重, 古賀 妙子,
丹羽 健夫, 藤井 高士*

Determination of deuterium concentration by falling drop method

Hiroshi HAWAI, Hiroshige MORISHIMA, Taeko KOGA,
Takeo NIWA and Takashi FUJII*

(Received Sept. 23, 1976)

Falling drop method for determination of deuterium concentration in water sample was studied. The principle is the same as that developed by Kirshenbaum, I. in 1932. One drop of water sample falls down through a column filled with o-fluorotoluene at temperature of nearly 25°C. The falling time is, instead of using a stop-watch, measured with two light pulses led to a photomultiplier with mirrors, which make two pulse marks on moving chart paper. Distance between the two pulse marks is proportional to falling time. Instead of water filled double chambers of constant temperature equipped with heaters, thermostats and propellers for stirring, the column is dipped in circulating water supplied from a "Thermoelectric" made by "Sharp" company, which can circulate constant temperature water cooled or heated with thermoelements. Variation of the temperature is about 0.01°C.

The range of deuterium concentration in our case was 20~60D%. Sensitivity increased as the medium temperature decreased and as deuterium concentration of water sample increased.

1. 緒 論

原子力工業の発達と共に水中重水濃度の簡便な測定法がしばしば要請されるが、最近まで直接重水濃度を測れる測定器が市販されていなかったため、従来の落滴法による測定法の若干の改良を試みたので紹介する。

水中重水濃度の測定法として知られているものは(1)浮秤法(温度浮標法) (2)落滴法 (3)赤外スペクトル法 (4)マイクロ波法 (5)屈折率法 (6)熱伝導率法 (7)質量分析法 (8)ガラス管振動法などである。(1)(2)法はUreyによって1932年重水の発見後間もなく発表され、現在でも実験室で機器を製作して測定できる簡便な方法である。質量分析器を利用する方

法は最もオーソドックスな方法であるが、水素専用の質量分析器と水から水素を作る装置が要求され、前者は1500万円程度で、どの研究室でも購入できる性質のものではない。

当研究室ではかねて水中の重水濃度を測る必要から落滴法を検討してきたのでその概要を以下にのべる。

2. 実験装置

2.1 原理

半径 r 、密度 d の水滴が密度 d_m の水と混らない有機媒質(o-fluorotoluene)カラム中を長さ l 落下するとき、ストークスの法測により次式が成立する。

$$6\pi\eta r l = \frac{4}{3}\pi r^3(d - d_m)g$$

* 理工学部原子炉工学科学学生

ここで η は媒質の粘性係数, v は落下速度, g は重力加速度である。落下時間を t とすれば $l = vt$ であるから

$$t = \frac{9\eta l}{2gr^2(d-d_m)}$$

d は重水濃度によってわずかに変動するので、いくつかの既知濃度の重水について落下時間を測定して $t-d$ 曲線を作れば、未知試料の落下時間とその曲線から試料の重水濃度が求められる。

2.2 従来のタイプ

従来の測定装置では、試料液滴の半径および媒質温度の一定化が必要であるので、前者の要請に対しては水銀を用いるマイクロピペットあるいはその簡易型が紹介され^{1,2)}、後者に対しては攪拌用プロペラを含む二重恒温槽が工夫され、 0.01°C 以下の安定度を得たとしている。通常マイクロピペットでは吸上液面とピストンの間には空気柱が存在するが、この特殊マイクロピペットでは空気柱の代りに水銀を充すことにより空気の弾性を排除して水滴半径の誤差を1%程度にすることができた。ただし上記簡易型ピペットには空気層が存在し、また落下時間の測定にはストップウォッチを使用している。

2.3 新しいタイプ

本実験で用意した装置の主な特徴は (1) 試料水滴の一定化には上記2.2の簡易型マイクロピペットを使用し、(Fig. 1) (2) 媒質温度の一定化にはシャープ K. K

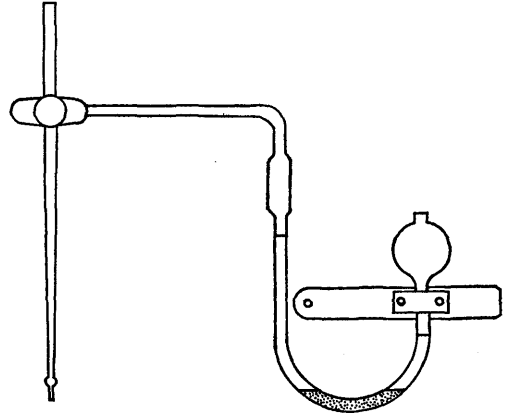


Fig. 1 Micropipette

から発売している Thermoelectric と称する機器を使用した。この機器は $0\sim 40^\circ\text{C}$ の任意の温度の水を一定の速さで循環させることができる装置で、サーモエレメントとサーモスタットを組み合わせたものであ

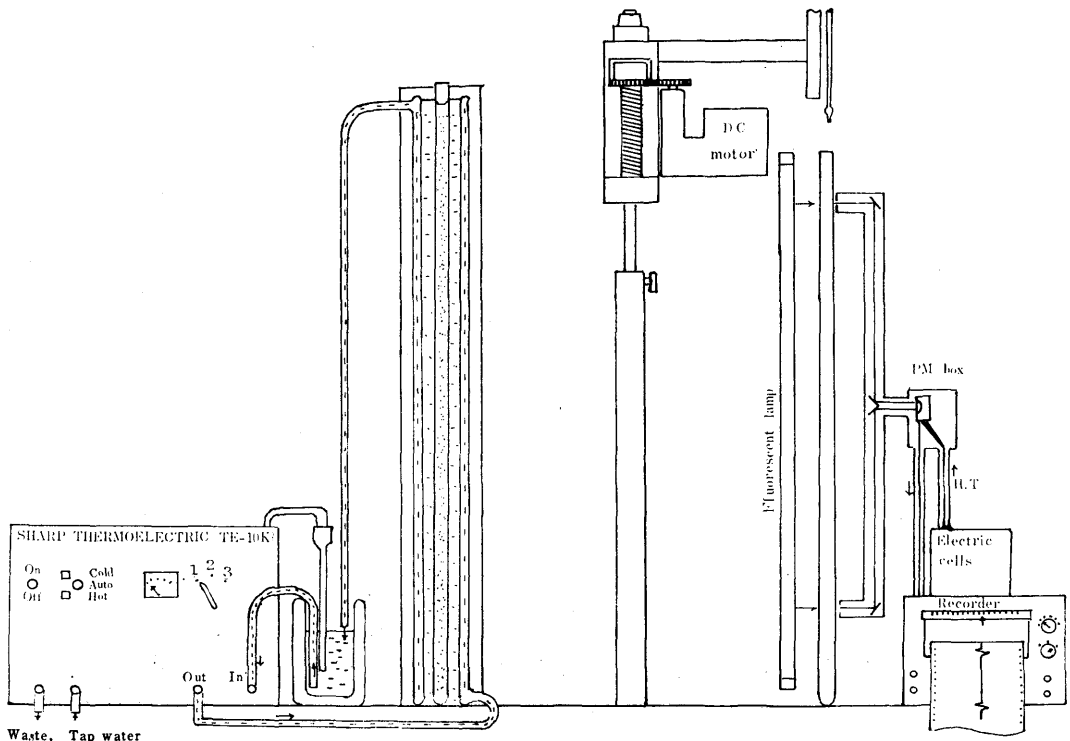


Fig. 2 The measuring apparatus

る。媒質を含むシリンダーを直径の大きいシリンダーに入れ、両シリンダーの間を上記循環水を通すことにより、ベックマン温度計で温度変化が 0.01°C 以下にできることを確めた (Fig. 2)。落下時間の測定にはストップウォッチを使用しないで自動化した。すなわちカラム背後の蛍光灯から出る光がカラムの上部標識点と下部標識点を通るとともに光電子増倍管に導かれる。液滴が標識点を通ると光が瞬間的に少しさえぎられ、その光パルスは光電子増倍管を経てレコーダーのチャート紙にパルスとして記録される。両パルス間の距離を測れば経過時間がわかる。なおマイクロピペットの上下にはモーターを利用したエレベーターを使用して行なった。

3. 実験結果

3.1 液滴重量の変動

簡易型マイクロピペットは Fig. 1 に示す。左上部は三方コックで吸入前上方の大気と連絡し気圧調整をした後大気と遮断する。右下部はゴム管で内部に水銀を充たしてある。

右のレバーを上下して水の出入をさせる。

この方法で測りとった水滴重量の変動は Table 1 に示し変動は 2% 程度であった。

Table 1 Variation of weight of a drop

Weight of a drop (mg)	
	12.9
	12.4
	12.8
	12.6
	12.6
	12.3
	13.2
	12.6
	12.2
	12.3
mean	12.4 ± 0.2

3.2 媒質温度の変動

媒質の温度変動を測定するため 0.01°C 目盛のベックマン温度計をカラム位置に挿入してから Thermo electric を動作させて温度変化を調べた結果を Fig. 3 に示した。室温からスタートして約 1 時間で所定の温度 (この場合 25.2°C) で平衡に達し以後の変動は 1 目盛すなわち 0.01°C 以内であった。

3.3 重水濃度の測定

メルク製 99.75% 重水と蒸留水より 20~60% の範囲の重水、数点を作り媒質温度を変えて 2 標識点間 (45 cm) を落下する時間を測定した。その結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示した。測定点は数回の測定の平均を示し、その変動は最大 2% 程度であった。測定感度すなわち $4\text{mm}/\Delta D\%$ は $D\%$ が小さくなる程、また媒質温度が低くなるほど増大することがわか

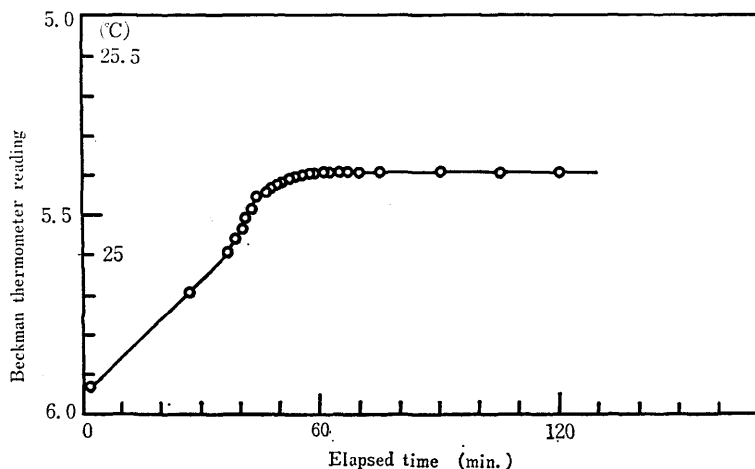


Fig 3 Temperature variation of the column

る。D% 未知の試料はこの曲線の内挿によって求められ、未知試料の測定範囲によって標準試料の D% および個数と測定温度を調整することが望ましい。感度を上げるためには落下時間を長くすればよいが、長くしすぎると試料によっては浮いて落下しない場合がある。

4. 考察

1% 以下の D% の試料の場合は媒質を o-fluoro-toluene より密度がやや低い m- または p-fluoro-toluene あるいは o-fluorotoluene との混合物を使う方が測定し易いと思われる。測定温度は室温との差ができるだけ少ない方が望ましい。測定に際しマイクロ

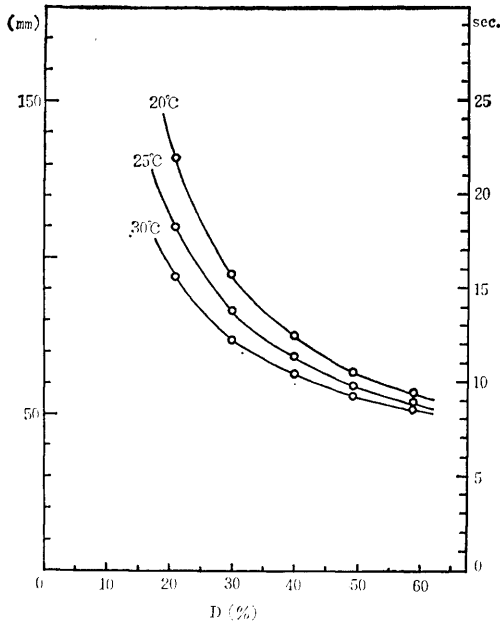


Fig. 4 D% vs falling time (chart speed 360 mm/min)

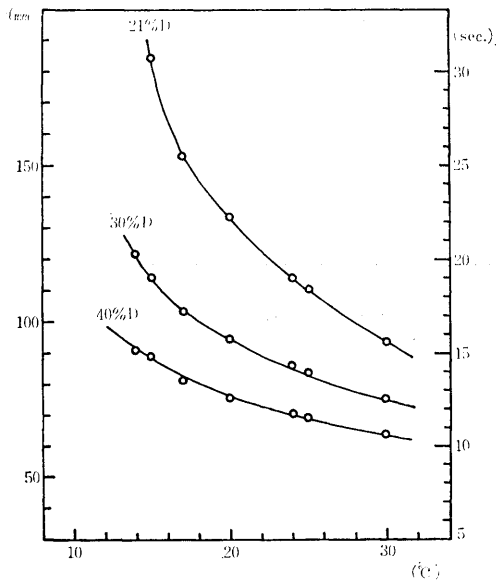


Fig. 5 Temperature vs. falling time (chart speed 360 mm/min)

ピペットの先端を媒質面にふれさせて、水滴を押し出して媒質内でぶら下げ、水滴が媒質温度と平衡するまで待つ必要がある。温度差が2,3度の場合は1分位で充分と思われるが温度差が大きいと平衡まで待つ時間が増加する。一定時間後ピペットを引き上げると先端が媒質面を離れる瞬間に水滴は自由落下を始める。この引上げ操作を静かにしかも一定に行なうためにエレベーターによる自動引上げ装置を用意した。また媒質温度を低くしすぎると、ガラス面に水蒸気が凝結して光透過にも支障をきたすおそれがある。

マイクロピペットは上記の簡易型よりも途中の空気層を水銀におき替えた型の方が良い。恒温水槽については従来の二重恒温水槽の場合でもプロペラによる攪拌により各点の温度差がないように均一化をはかっているがやはり若干の温度差が残ると思われるが、ここで用いた循環水流方式ではその心配はない。

実験室で簡単に重水濃度を測る方法では落滴法の外に浮秤法があり現在でも利用されているが、これには試料容積が少なくとも数 ml 必要である。これに比べ落滴法は数滴すなわち 0.1 ml 前後ですむ。反面、上記装置の経費は約 20 万円で浮秤法よりかさむ。近年コロンビア貿易の Digital precision density meter あるいは柴山科学器械製作所の密度測定装置はガラス管振動子法による液体の密度測定器で重水濃度の測定が可能と思われる。ただし価格は 100~300 万円である。

5. 謝 辞

この研究に対し終始貴重なアドバイスを戴いた大阪大学教授吉川要三郎氏に深い感謝の意を表す。また数年前の予備実験を担当した原研吾氏、川崎順氏に深謝します。

参 考 文 献

- 1) Kirshenbaum, I.; Physical Properties and Analysis of Heavy Water, pp. 324~343, McGraw-Hill (1951)
- 2) 森田徳義, 広田鋼蔵, 桑田敬治; 落滴法, 実験化学講座, 13 巻, pp 88~99, 丸善 (1957)