

# 日立 RMD-2 型重水素専用質量分析計の重水工場における使用結果

Some Problems on the RMD-2 Mass Spectrometer in Operation at Heavy Water Plant, Showa Denko Co., Ltd.

武川 忠直\* 清水 正己\*  
Tadanao Mukawa Masami Shimizu

松本 正三\* 塚田 光三\*  
Shozo Matsumoto Kozo Tsukada

## 内 容 梗 概

重水素専用の RMD-2 質量分析計を重水製造工場に設置、運転を行つた際の諸性能・諸問題を検討した。

その結果、重水工場現場における低濃度重水の測定に対して本質量分析計が適していることがわかつたが、その使用状態を主として報告する。

## 1. 緒 言

天然水よりスタートして濃度 99.8% の原子炉用重水を得るため、昭和電工株式会社では重水の工業的製造法について種々の研究を行つている。すでに電解槽による濃縮実験の一部、および水素ガス中の重水素分を回収するための、 $H_2O-HD$  交換反応塔パイロットプラントの研究は終了し、現在精溜による方法および最終濃縮工程を受けもつ回収電解法の研究などを行つている。

これらの実験データ—すなわちサンプルの重水濃度は、日立製作所製 RMD-2 型重水素専用質量分析計および昭和電工製の変温式浮標法の 2 方法を使用して求めた。

質量分析計は、工場内の一室に備えつけられ、各工場よりの各種のサンプルを分析している。重水研究のため現在まで昭和電工川崎工場において本質量分析計を使用した結果（特にその使用にあつての諸性能）について以下述べる。

## 2. 装 置

RMD-2 型質量分析計の装置の原理・概要は、すでに発表されている RMD-1 型<sup>(1)(2)</sup>とほぼ同様である。装置の系統図を第 1 図に、また仕様の概略を次に示す。

分析管： ガラス製、60度型可変加速方式

加速電圧 600~1,000 V

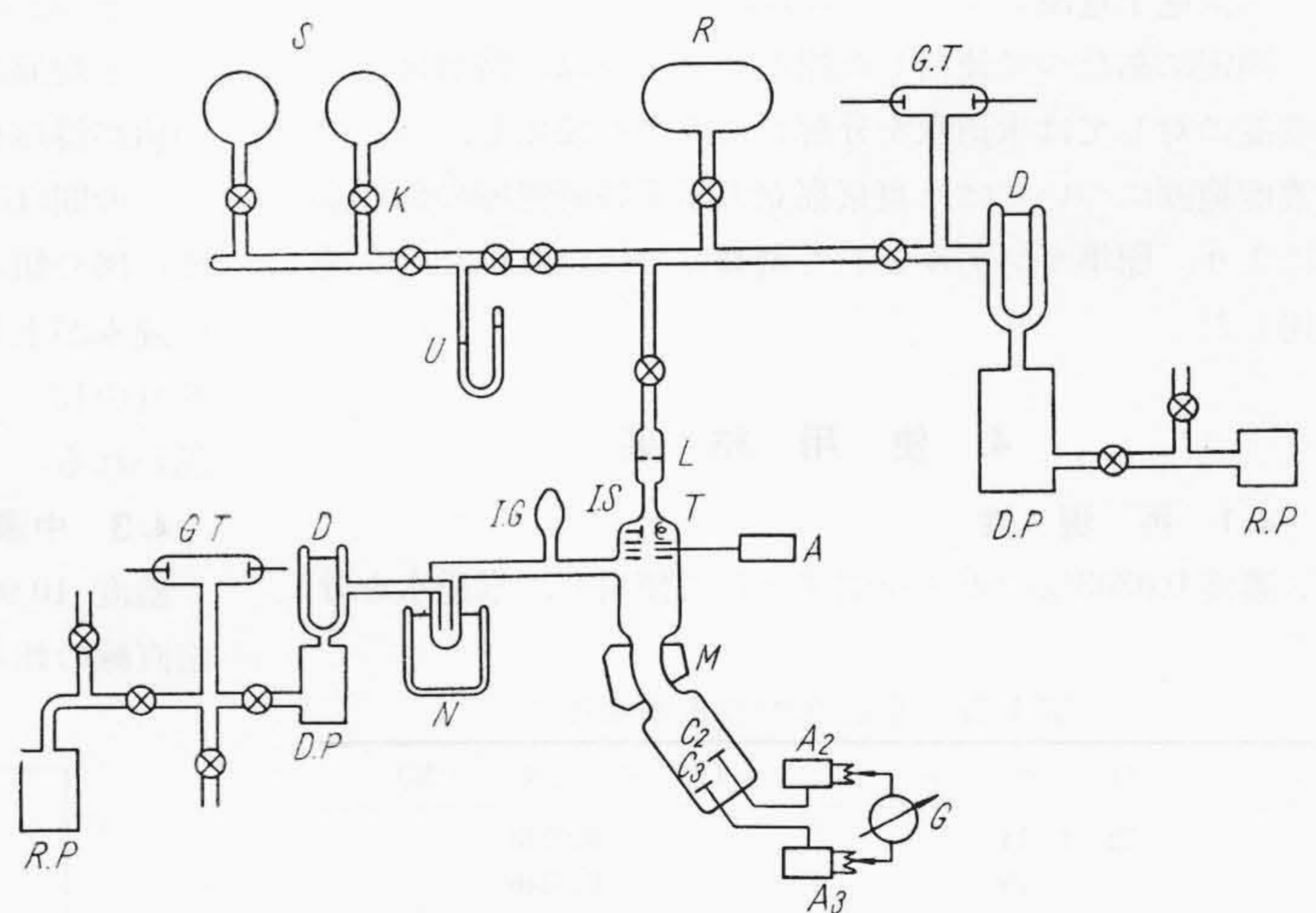
半径 50mm, 分解能 20M/e

磁石： 耐久磁石、磁場強度 1,200 ガウス

測定方式： M/e=3 と M/e=2 とのイオン電流比率直読方式

(イオン電流増幅回路の高抵抗組合せは次のとおりで、サンプル濃度にしたがつて変更できるようになっている)

	M/e=2 側	M/e=3 側
1.	1,000 MΩ	10,000 MΩ
2.	200 MΩ	10,000 MΩ



- |               |               |                               |
|---------------|---------------|-------------------------------|
| S: 試料びん       | I.G.: イオンゲージ  | C <sub>2</sub> : コレクタ (M/e=2) |
| K: コック        | L: ガスリーク      | C <sub>3</sub> : コレクタ (M/e=3) |
| R: 試料溜        | T: 分析管        | A <sub>2</sub> : M/e=2 増幅器    |
| G.T.: ガイスター管  | A: イオン加速電源    | A <sub>3</sub> : M/e=3 増幅器    |
| D: ドライアイストラップ | D.P.: 水銀拡散ポンプ | G: ガルバ                        |
| U: U字管        | R.P.: 油回転ポンプ  |                               |
| I.S.: イオンソース  | N: 液酸トラップ     |                               |
|               | M: 永久磁石       |                               |

第 1 図 RMD-2 型装置系統図

\* 昭和電工株式会社川崎工場

3. 1,000 MΩ 200 MΩ

排気系到達真空度:  $10^{-7}$ mm Hg(真空度測定には電離真空計使用)

試料所要量: 0.2 c.c.~1 c.c. (常圧)

質量分析計室は夏期のみ冷房が行われるが、冬は電熱による暖房のみで特に湿度は調節してない。

3. 測定

電解槽より発生するガスは、純度良好なるためサンプリングした水素ガスをそのまま質量分析計で測定できた。一方、重水工場よりの水サンプルはすでに発表されている亜鉛分解法<sup>(3)</sup>を用いて水素ガスに変えて測定を行った。

質量分析計の分析速度は、低濃度試料ならば1試料当たり10~15分であるが、水分解装置は1試料当たり50~60分を要するので、能率よく分析を行うため水分解装置は2台(うち1台は自動テプラーポンプ使用。ほかは手動テプラーポンプ使用)設置した。サンプル数が非常に多かつたため、水分解装置は人員を3交替配置にして昼夜連続運転した。

測定は大体次の条件に設定して行つた。

- イオン加速電圧 850~900V
- 押し出し電圧 15~20V
- 全電子電流 2mA

測定にあつて使用した標準サンプルは、常水付近の濃度に対しては水道水を分解したガスを使用し、ほかの濃度範囲については、東京都立大学千谷研究室の御好意により、標準サンプルとして調製していただいたのを使用した。

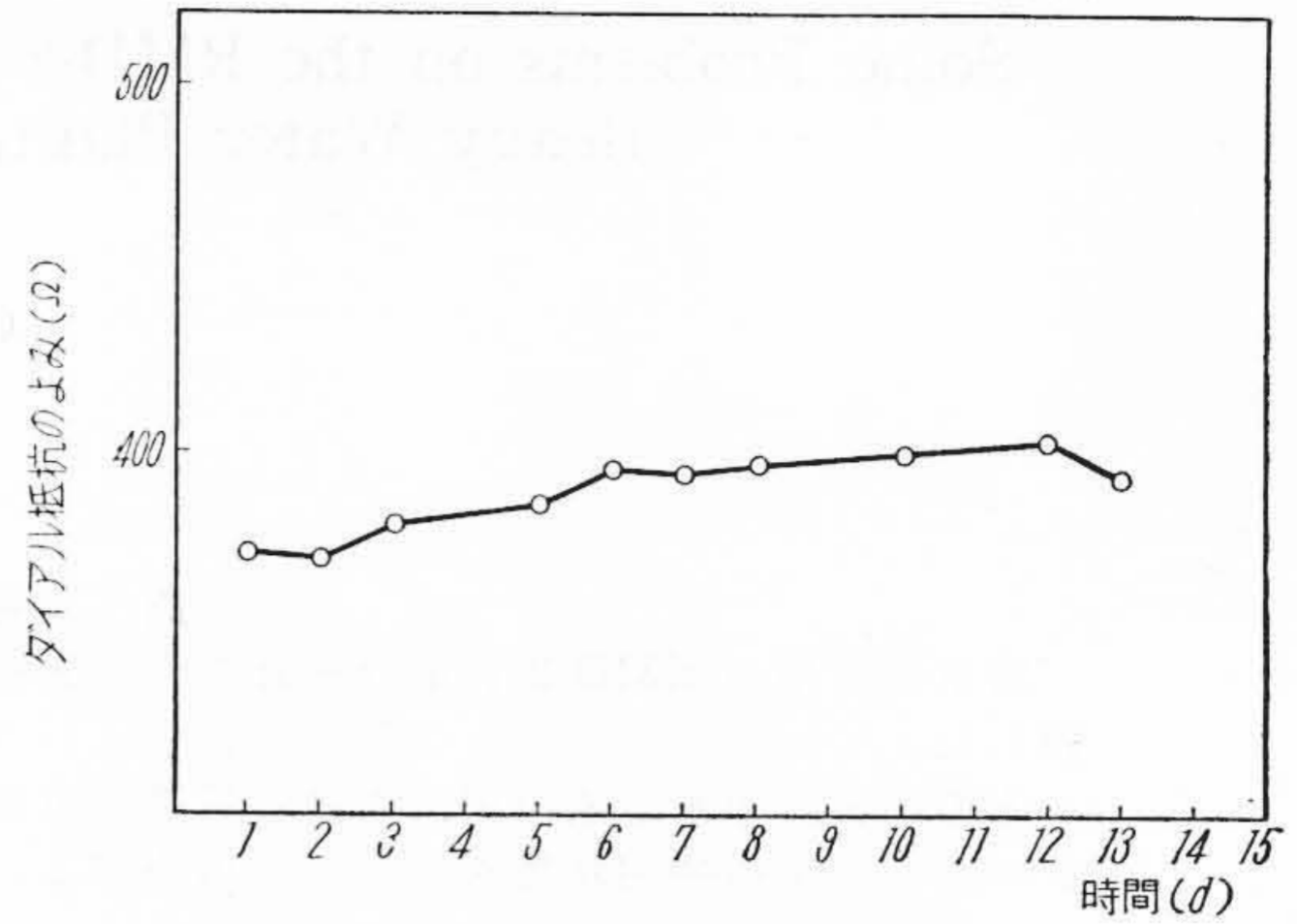
4. 使用結果

4.1 再現性

濃度0.0303%のガスを標準として使用し、水道水を分

第1表 水道水中の重水濃度

分析月日	Dモル (%)
32-2-14	0.0143
15	0.0146
16	0.0153
20	0.0144
22	0.0150
23	0.0146
26	0.0155
32-3-2	0.0153
4	0.0156
6	0.0151
7	0.0151
11	0.0151
平均値	0.015±0.0007
平均偏差	4.6%



第2図 試料測定 の 安定性

解して得たガスを約1箇月にわたつて測定した結果を第1表に示す。

この間0.015~0.1%の試料を多数分析しているが、第1表より平均偏差4.6%の値が得られた。これはNier氏<sup>(4)</sup>らの得た結果とほぼ同様である。

4.2 試料測定 の 安定性

濃度0.0525%の試料を約2週間にわたつて測定したときのダイヤルの読みのプロットを第2図に示す。

第2図より

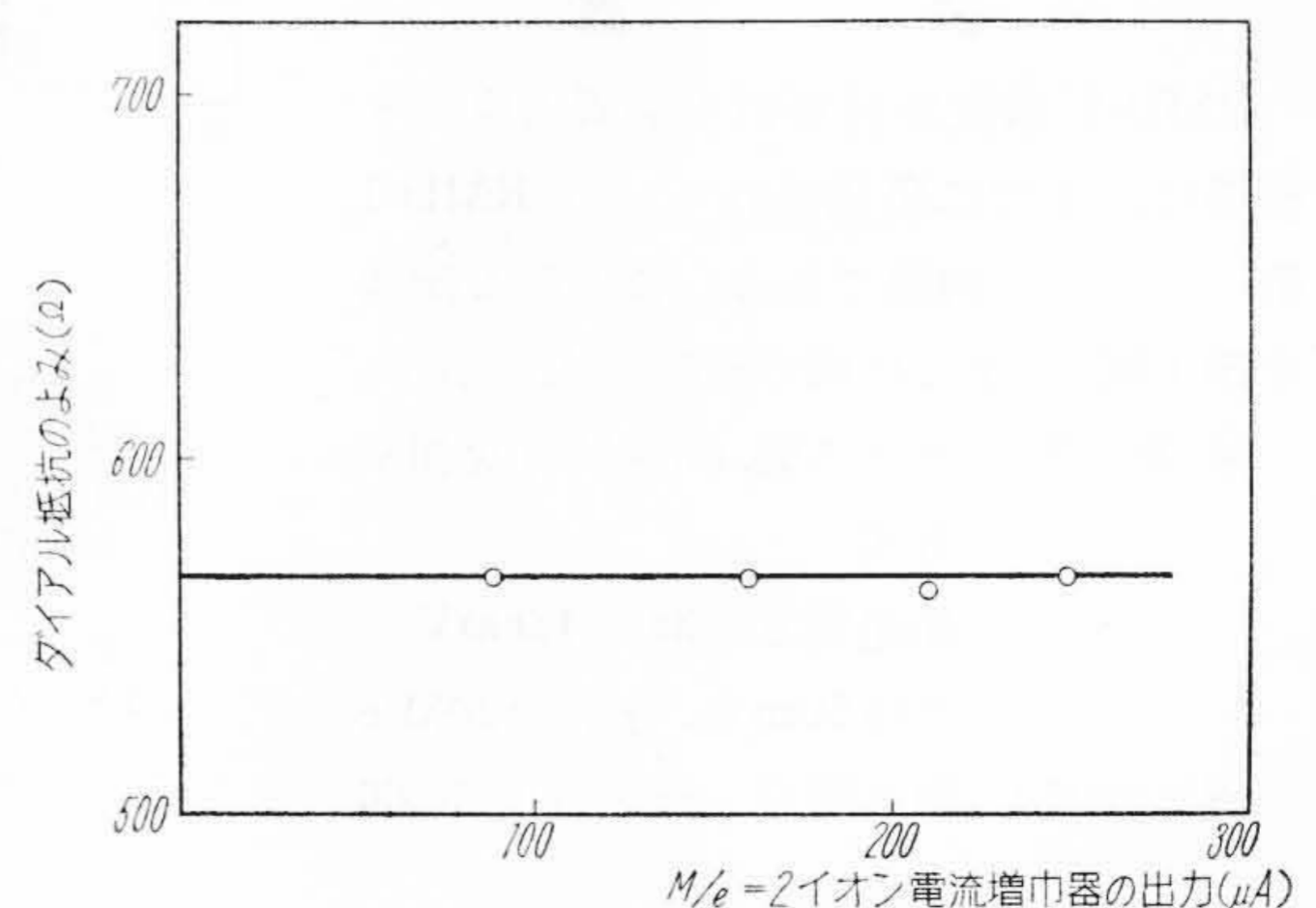
- 平均値 386.67±17.67
- 平均偏差 4.56%

の値が得られた。

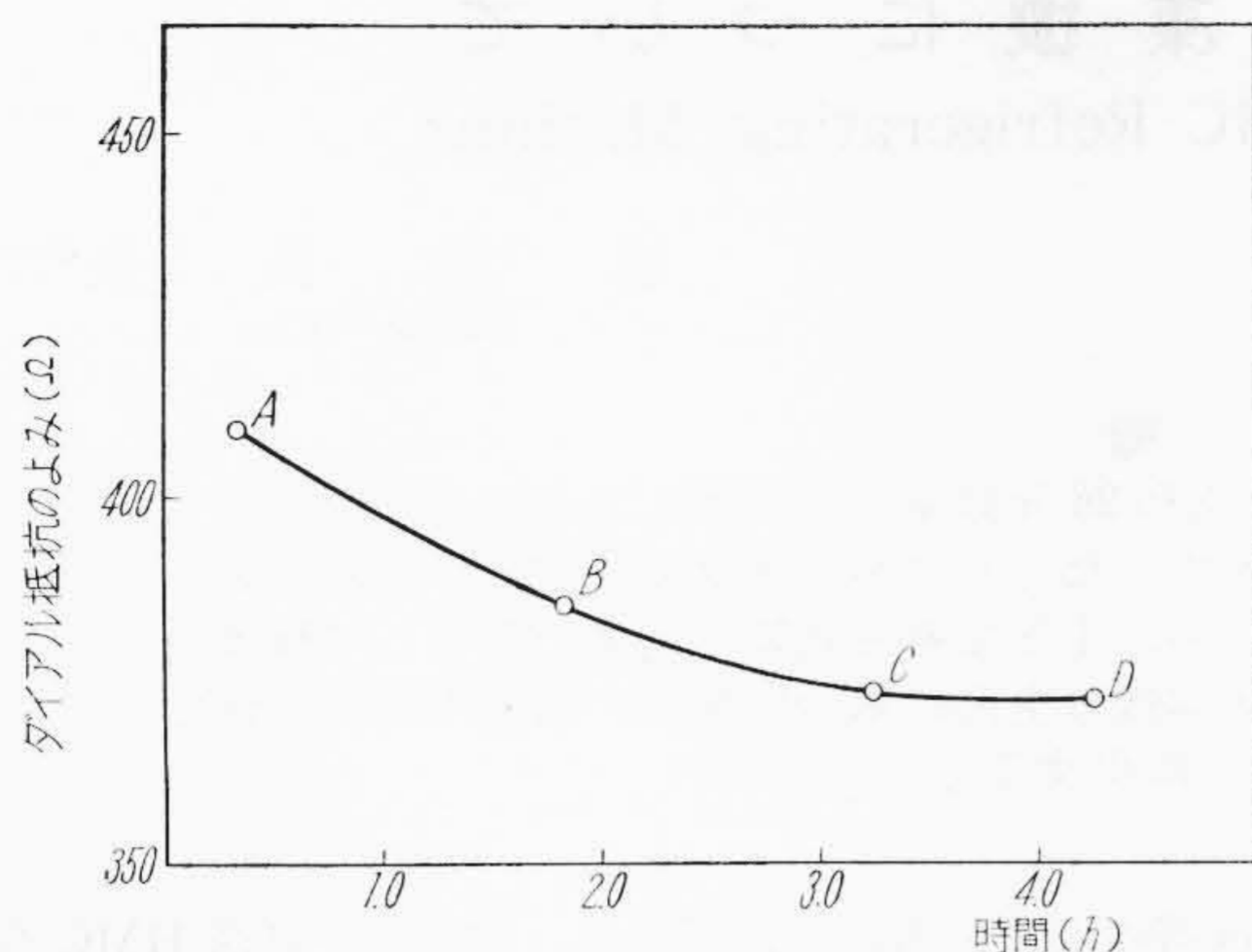
この間ほぼ同濃度の試料を日に8~10個分析している。図の傾向から、大体一様に日とともにダイヤル抵抗の読みが上昇しているのが観察されるが、これは測定を6月中旬~下旬に行つたので気温、湿度などの影響かと思われる。この点今後検討する予定である。

4.3 中濃度試料の分析

濃度10.991%の試料の測定結果を第3図に示す。測定直線の傾斜がなくなつているのは、H<sub>3</sub><sup>+</sup>の影響がこの



第3図 中濃度試料の測定例



第4図 残留効果の一例

程度の濃度ですでに少なくなっているためと考えられる。

#### 4.4 残留効果

上記 10.991% の試料を分析した翌日、0.0525% の試料を検討用試料として使用して 10% 程度のガスを流したあとの残留効果について調べてみた。テスト結果を第 4 図に示す。

図中の縦軸はダイヤル抵抗の読み、横軸は質量分析計の真空度が  $10^{-7}$  mm Hg になつたときからの時間である。図中の A, B, C, D, の各点がそれぞれ 0.0525% の試料の分析値(ダイヤル抵抗の読みの値)である。

この間 A 点～B 点の間で濃度約 0.02～0.03% の試料を 5 回、B 点～C 点の間で濃度約 0.01～0.02% の試料を 7 回、C 点～D 点の間で濃度約 0.02～0.03% の試料を 2 回 Flush しており(1 回の Flush 量は  $0^{\circ}\text{C}$  1 気圧で 0.7 c.c) 分析管加熱は行っていない。

図より真空度が上昇してから、以上述べた操作を施したところ、約 3～4 時間でダイヤル抵抗値は安定し、10% のガスを流す前に検討した値と等しくなつたことを確認した。この結果より 10% 程度の試料なら相当残留効果があり、単なる Flush ではなかなか取り除かれないことがわかつた。なお同様な条件下で加熱排気を約 2 時間行えば、記憶効果(memory effect)は取り除かれることがその後の実験でわかつた。

#### 4.5 その他

現在まで 1 年 4 箇月の間に未知試料の数にして、3,500 個分析したが、分析管の性能はまだ劣化しておらず、現在までに大きなトラブルはない。また 1 試料当り試料の調製時間は、前述のように 50～60 分を要するが、これはほかの重水分析法(たとえば変温式浮標法では約 70～80 分要する)に比べて短時間でよく、装置も自動化されているため、運転員の操作が機械的に行える点、工場現場で分析するのに適しているといえる。

### 5. 結 言

以上、RMD-2 型質量分析計を使用した結果、重水の測定に当つて 1 試料当りの所要時間が短いということ、および比重による測定法に比べて、試料の調製が簡単であることなどの点で、重水工場の運転上、分析結果を早く知りたいという要求に対して、質量分析法がほかの方法に比べてすぐれていることを確認した。

測定値の平均偏差は都立大学で測定しておられるものよりいくぶん多いが、前に述べたように装置が十分に空気調節を行っていない部屋に設置してあり、またきわめて多数の試料を引き続き分析しなければならぬ立場にあるため、分析計が必ずしも最良条件で使用されておらずその最高性能を発揮していないことによるものと思われる。

しかしそれにもかかわらず、工業的に有効に使用し得た。

最後に本研究に当つて種々御指導を賜つた東京都立大学千谷利三教授、鹿又一郎助教授、堀部純男助教授、小早川美津子氏に厚く御礼申し上げます。

また本研究は昭和 30, 31 年度原子力平和利用研究補助金の一部を使用して行つたものである。

#### 参 考 文 献

- (1) 鹿又, 津山: 質量分析, 6, 19 (1956)
- (2) 千谷, 堀部, 小早川: 質量分析 6, 32 (1957)
- (3) 千谷, 堀部, 小早川: 質量分析 6, 26 (1956)
- (4) I. Kirshenbaum, Physical Properties and Analysis of Heavy Water. p. 125, McGraw-Hill Book Co., Inc. (1951)