

赤外線吸収を利用した重水濃度計

The Analysis of the Heavy Water by Infrared Spectrophotometer

赤 松 貫 之* 谷 口 薫** 坂 田 肇***
 Kanji Akamathu Kaoru Taniguchi Hajime Sakata

内 容 梗 概

日本原子力研究所に重水原子炉 JRR-2 の建設に当たって、モデレータである重水の軽水中へのもれを監視するための低濃度重水濃度計が計画された。本報告はこれの製作に関するものである。原理としては波長 4μ 付近の赤外線を HOD が吸収することを利用したものである。要求された感度は重水濃度 0.05 wt % で指示計がフルスケールすることであった。単色器として NaCl プリズム分光器を用い、HOD の吸収特性から最適と思われる試料セル厚、分光器スリット幅を決定し、上記の感度を満足させることができたが、 H_2O の吸収が温度によって著しく変わるために、その信頼度は 0.008 wt % 程度であった。

1. 緒 言

H_2O と D_2O の混合物中の D_2O 濃度測定については、近年多数の報告があり、そのおもなものの測定原理としては、次のような方法が採用されている。

中性子吸収法
 干渉計法
 屈折計法
 分光学的な方法

しかし、これらの方法の欠点としては次の点があげられる。

- (1) 限られた濃度範囲しか精度良く測定できない。
- (2) デリケートな操作を必要とする。
- (3) 測定に長時間を必要とする。

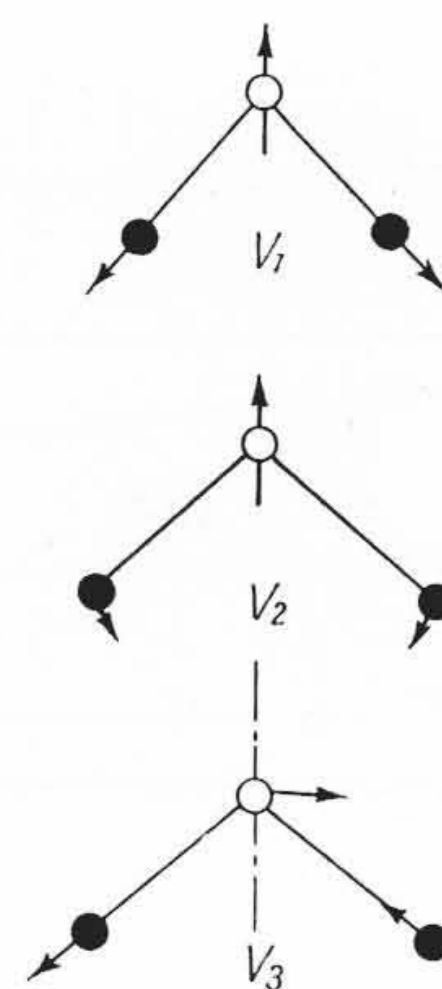
一方最近重水をモデレータとして使った原子炉の発達およびこれに伴った重水製造工場の建設によって、実験室用ならびに工程管理(連続測定)用に、広い濃度範囲の重水を迅速にしかも精度良く定量する方法が必要となった。上記の諸方法はいずれもこの要求を満足するものでなく、ここに赤外線吸収法がクローズアップされてきた。この方法の重要な特長として次の点があげられ、上記の要求を満足するものである。

- (1) 測定を迅速に行ない得ること。
- (2) 少量の試料で十分なこと。
- (3) 使用する赤外線の波長およびセル厚の組み合わせによって 0% から 99.9% までの広い濃度範囲によって測定が可能である。

H_2O の水素原子が重水素原子によって置き換えられた場合、分子結合の換算質量は約 2 倍になる。しかも結合力の定数は不変であるから、伸縮振動数はかなり低下する。すなわち O-D と O-H の振動数の差は大きく、しかもそれぞれの分子に特有な赤外線吸収は相当に強いので容易に確認できる。これが赤外線吸収法のすぐれている理由である。

日本原子力研究所におけるウォータプール形原子炉 (JRR-2 または CP-5 と略称される) の建設に当たって、日立製作所は軽水中の低濃度重水を連続分析する装置を製作することになった。原子炉の減速材である重水はアルミ製の熱交換器を介して、熱遮へい用の軽水と接している。重水中に軽水がわずかでも混じると、中性子に対する吸収断面積が著しく大となり、その性能をそこなう。

本装置は軽水中の重水濃度を測定し、相互の漏れを監視するものであって、要求される感度は 0.05 wt % D_2O フルスケールで非常に



第1図 水の基準振動

第1表 H_2O , HDO, D_2O のおもな吸収帯とその帰属

	波 数 (cm^{-1})	波 長 (μ)	帰 属
H_2O	1,595.0	6.267	V_2
	3,151.4	3.172	$2 V_2$
	3,651.7	2.738	V_1
	3,755.8	2.662	V_3
	5,332.0	1.876	$V_2 + V_3$
	6,274.0	1.455	$2 V_2 + V_3$
	7,251.6	1.389	$V_1 + V_3$
	8,807.05	1.136	$V_1 + V_2 + V_3$
	10,613.12	1.942	$2 V_1 + V_3$
HDO	1.462	6.840	V_2
	2.719	3.680	V_1
	3.363	2.974	V_3
	2.809	3.562	$2 V_2$
	7.484	1.336	$V_1 + V_2 + V_3$
	8.6116	1.161	$V_2 + 2 V_3$
	9.050	1.053	$2 V_1 + V_3$
	10.000	1.000	$V_1 + 2 V_3$
D_2O	1,178.7	8.485	V_2
	2,789	3.586	V_3
	6,538	1.530	$V_1 + V_2 + V_3$

高い。この要求に応じて赤外線吸収法による低濃度重水連続分析装置を製作した。

本報告はこの装置の設計の基準、実際の性能について述べるものである。なお、重水濃度はすべて重量パーセントで表わす。

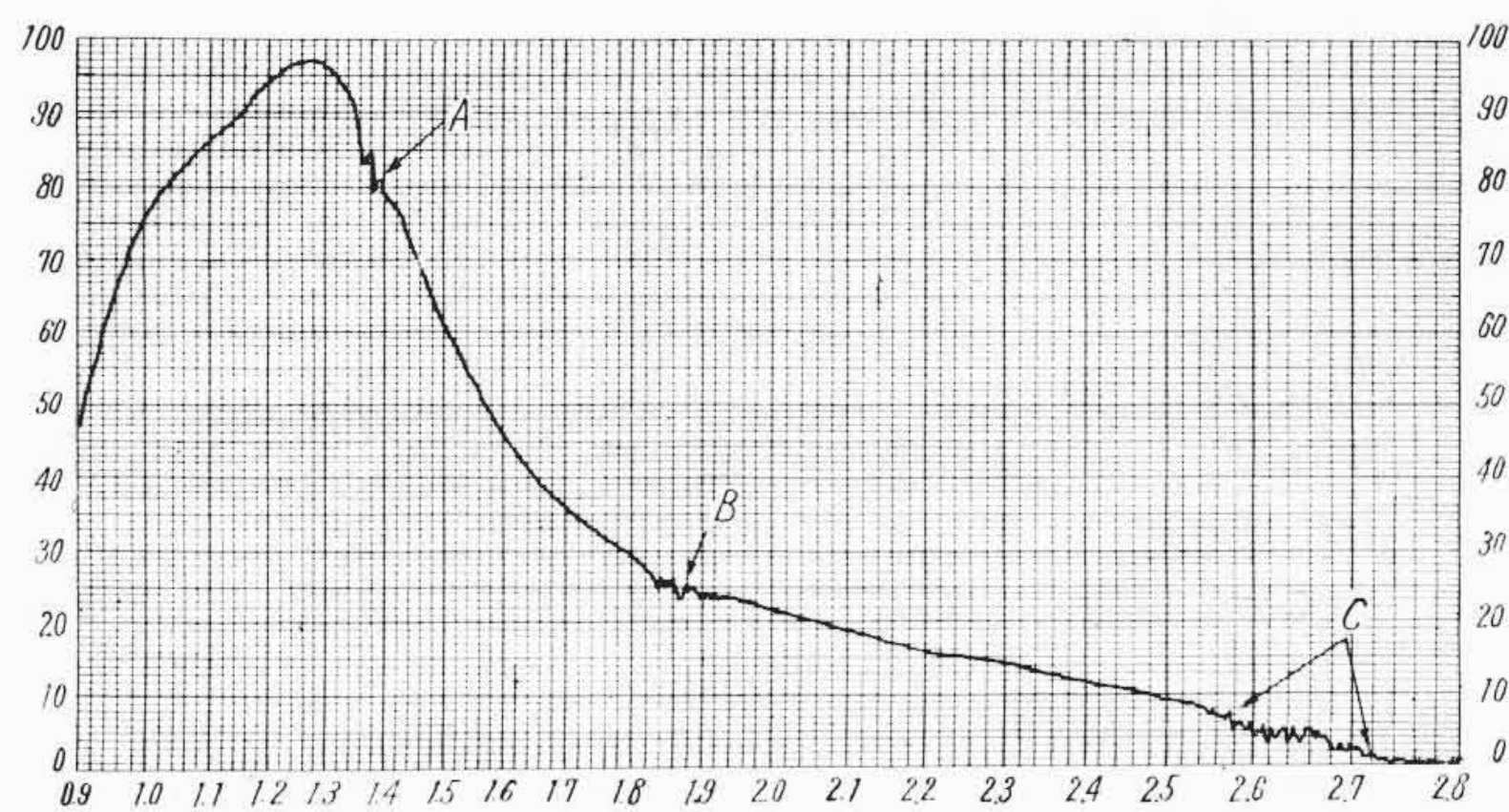
2. 設 計

2.1 H_2O および D_2O , HOD の赤外域における吸収スペクトル
 Herzberg 氏によれば⁽¹⁾ H_2O , HDO の近赤外域における吸収帯のおもなものは第1表に示すとおりである。これらの吸収帯の実測例を第2図、第3図に示す。第2図は EPS 形日立自記分光光度計で、

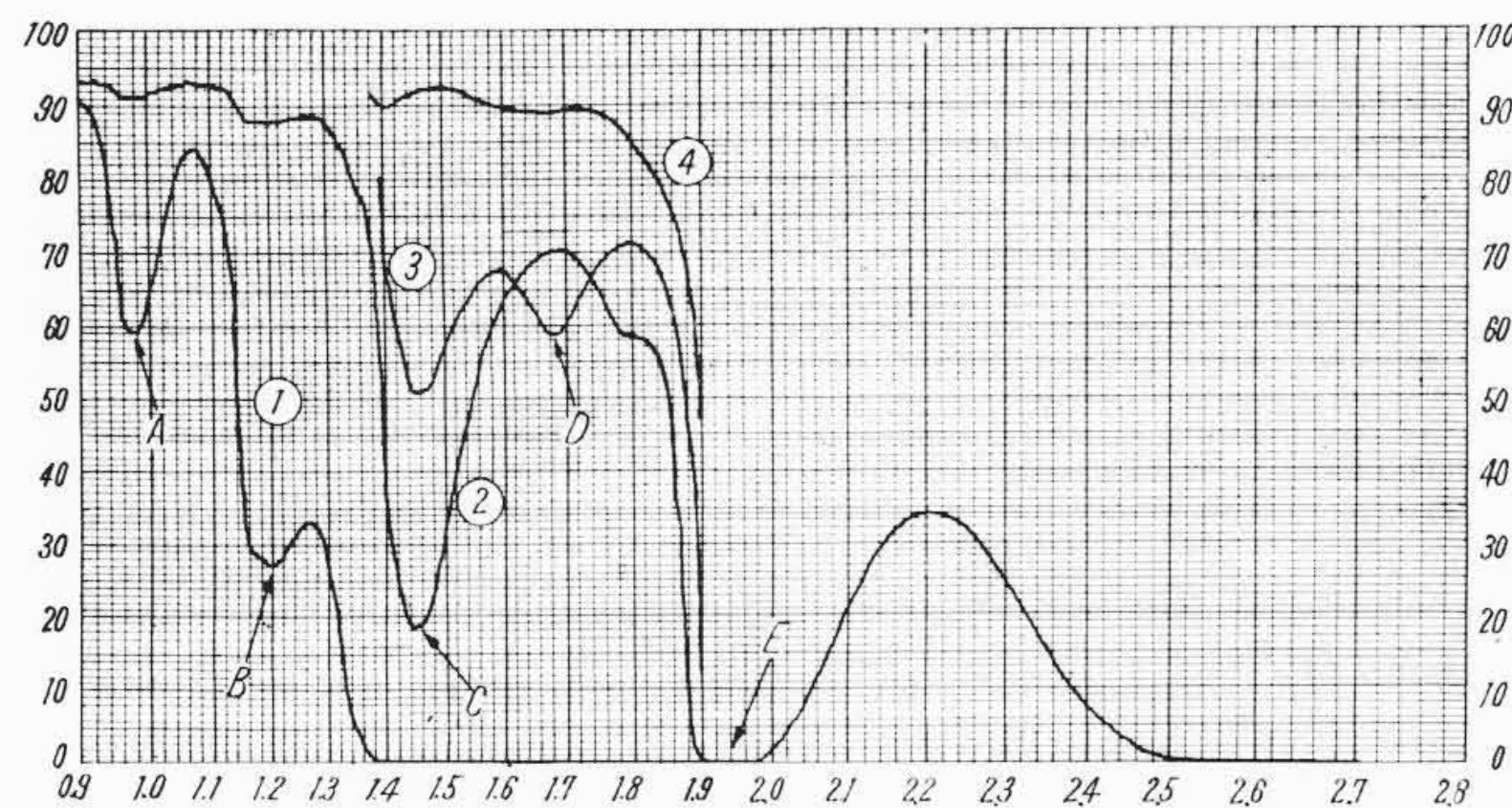
* 日立製作所那珂工場 工博

** 日立製作所中央研究所 理博

*** 日本原子力研究所



第2図 近赤外域におけるタングステンランプ
のエネルギー ($e\lambda \alpha T_\lambda \cdot S_\lambda E_\lambda$) スペクトル



第3図 近赤外域における水の透過率

近赤外でのタングステンランプの分光エネルギー特性を測定したものである。空気中の H_2O の吸収のうち、明らかに V_3 , V_2+V_3 が見られる。第3図は水の透過率を測定したものである。①に $2V_1+V_3$, ②に $2V_2+V_3$ は明らかに認められる。1.2 μ 付近の吸収は $V_1+V_2+V_3$ に帰属されるものと考えられる。②の E はガス状態ならば 1,876 μ に現われるものが、液体のためにこのような形で現われたものと見られる。近赤外域におけるタングステンランプのエネルギー ($e\lambda \alpha T_\lambda \cdot S_\lambda E_\lambda$) スペクトル A, B, C は光路中の大気に含まれる H_2O による吸収

A H_2O ; V_1+V_3

B H_2O ; V_2+V_3

C H_2O ; V_3

2.2 利用する吸収帯の決定

上述した H_2O , D_2O , HDO の近赤外域における吸収特性を利用して、軽水中の重水を定量するのであるが、この中のどれを用いるかについては、次のような因子によって決定される。

- (1) H_2O 中に 0.05% 程度含まれる D_2O を測定するのであるから、当然のことながら H_2O による吸収はほとんど常に一定とみられる。したがって HDO または D_2O の吸収帯だけが利用できる。
- (2) H_2O と D_2O の混合物は次式によって示される状態にある。

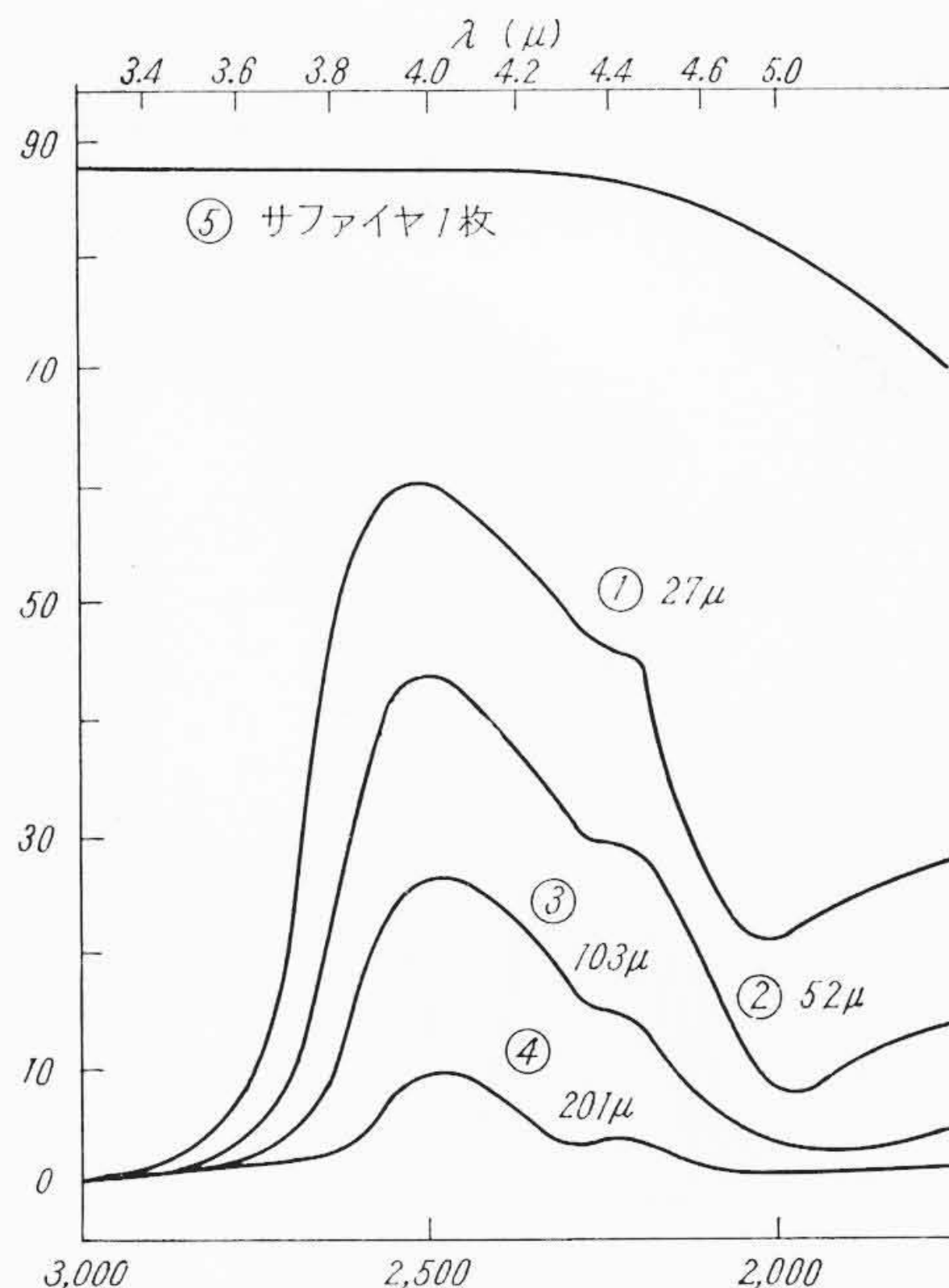


$$\frac{[HDO]}{[D_2O][H_2O]} = 3.80 \quad (25^\circ C)$$

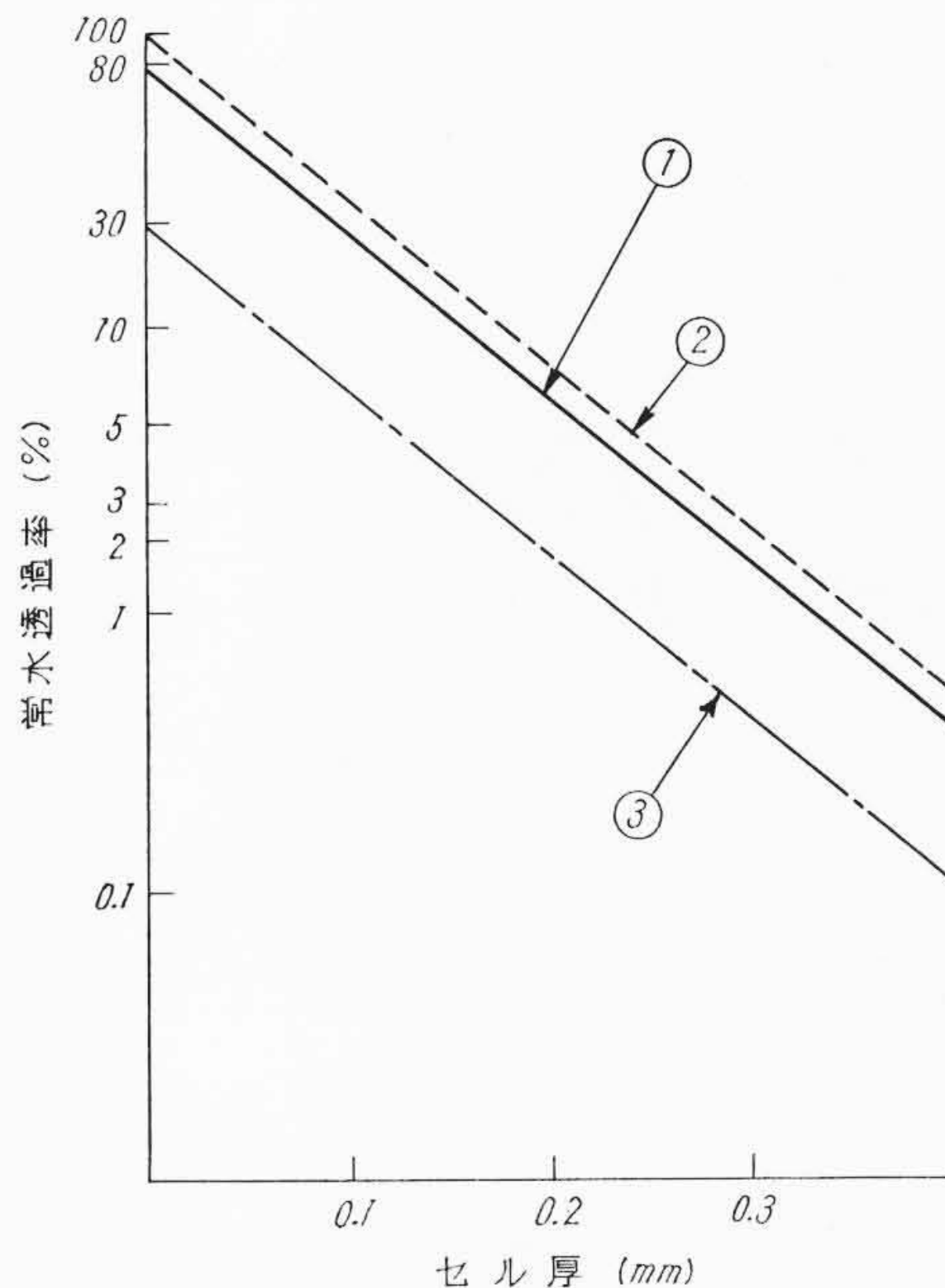
これによれば H_2O 中に 1% 以下の D_2O を混ぜたときにはほとんど全部が HDO になっている。したがって微量重水の測定の際には、 D_2O の吸収を利用するわけにはいかない。

(3) H_2O の強い吸収と重なりこれに隠されるような吸収帯は利用できない。たとえば、 HDO の 2.97 μ の吸収帯は、 H_2O の 2.7 μ における強い吸収帯にかくされて測定できない。

(4) 赤外域における吸収を測定する以上、赤外光源が必要となる。その発熱体が黒体放射(ふくしゃ)に近い放射をし、ライフの点から考えてその温度が 1,000°C 前後が適当とすれば、波長域



第4図 4 μ 付近における常水透過率



第5図 4 μ における常水透過率とセル厚の関係

2~4 μ が放射エネルギーの最大となるので、この付近に現われる吸収帯を利用したい。

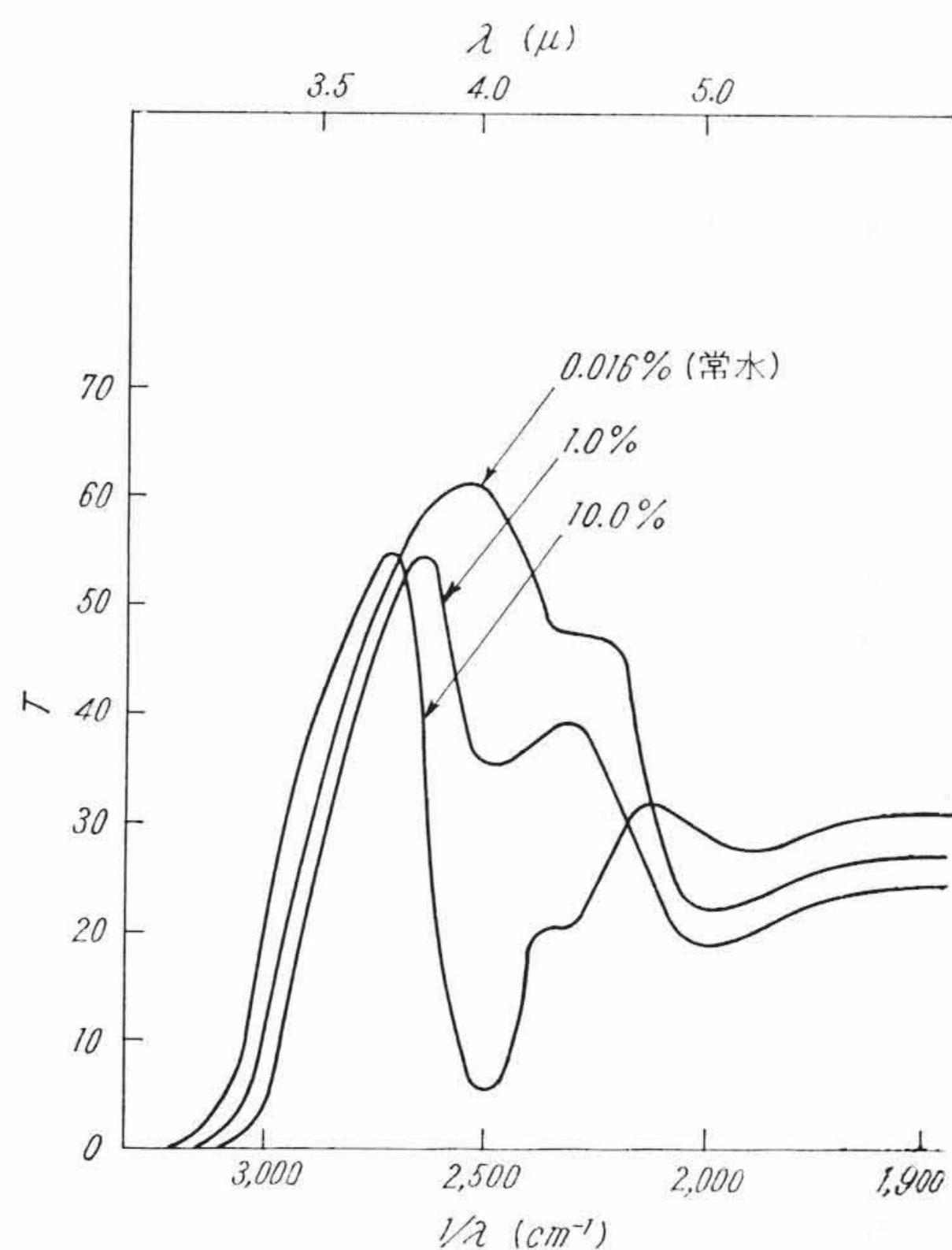
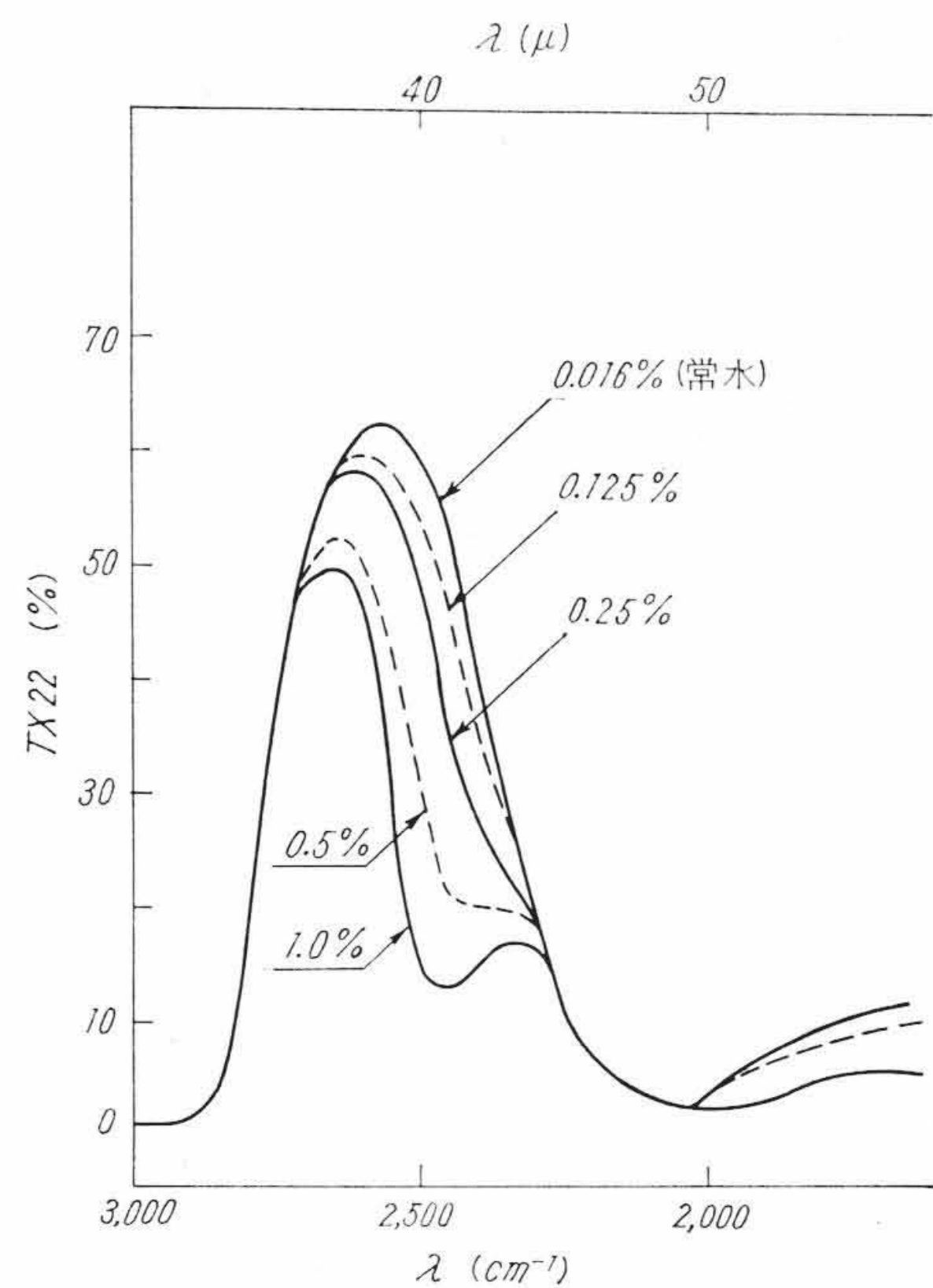
(5) 以上(1)から(4)の要求を満たすものは 1.66 μ と 3.98 μ におけるものであるが、前者に比し後者の吸収強度が大きい。

以上により 3.98 μ における吸収を用いる。以下この波長を 4 μ と略称する。

2.3 試料セル厚の決定

2.3.1 常水透過率とセル厚および窓材について

試料セル厚を決定するため、サファイヤをセルの窓として常水の透過率を測定した。第4図がこれである。①から④のカーブは異なるセル厚を用いたものであって、図中に示してある。また 5 mm 厚のサファイヤの透過率は⑤に示す。これからサファイヤをセルの窓とした時、常水の透過率とセル厚の関係を求めれば、第5図①のようになる。②は窓の表面反射損を消去し、常水のみによる吸収を表わし、③は窓材として 2 mm 厚の水晶を用いた場合である。これからサファイヤが適当であることがわかる。な

第 6 図 各種 D₂O 濃度の透過率 (セル厚 0.025 mm)第 7 図 各種 D₂O 濃度の透過率 (セル厚 0.1 mm)

お、第 5 図から 4 μm における常水の吸光係数を求めれば次のようになる。

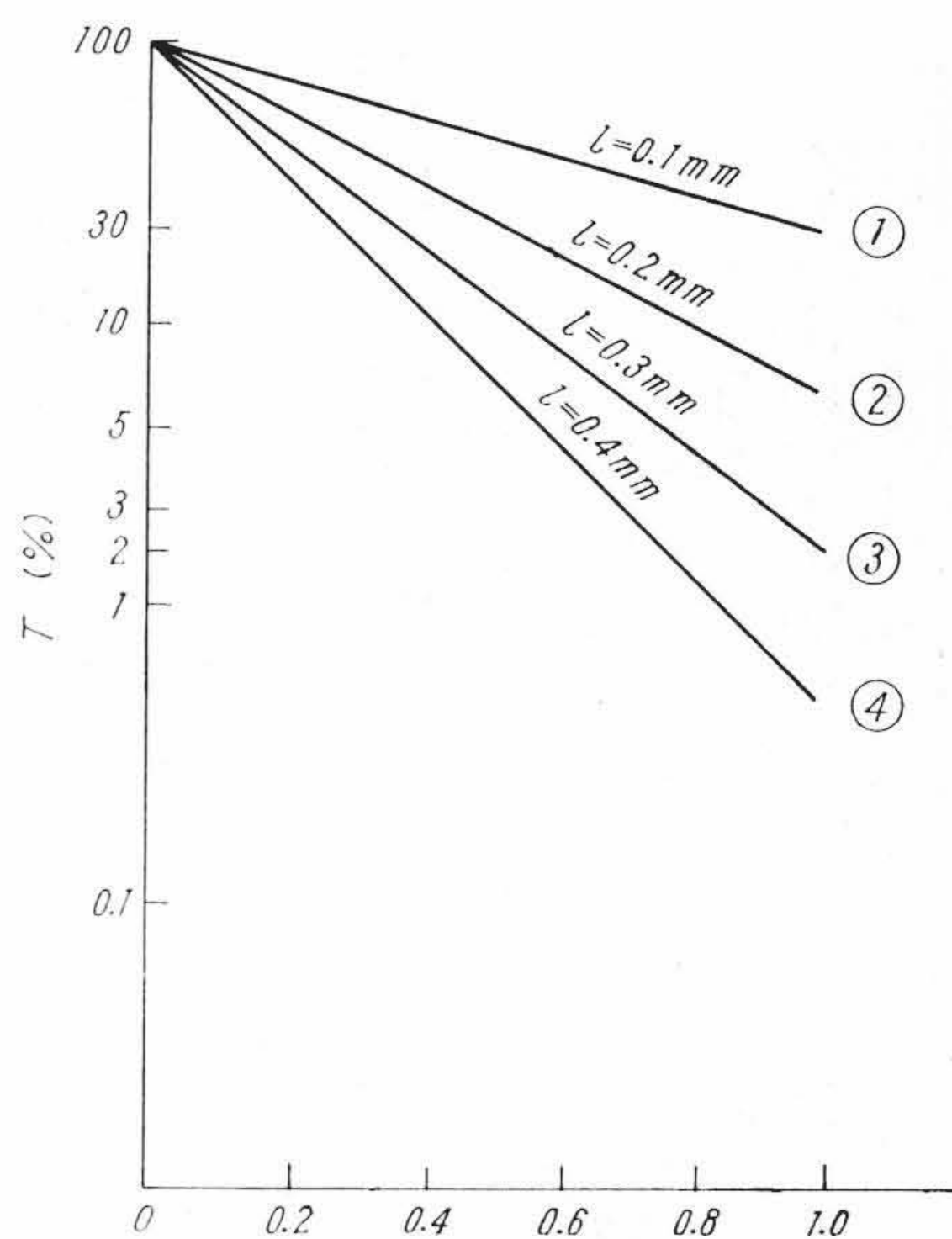
$$Kl = -\log_{10} T \doteq \log(0.01) = 2$$

ただし $l = 0.035 \text{ mm}$

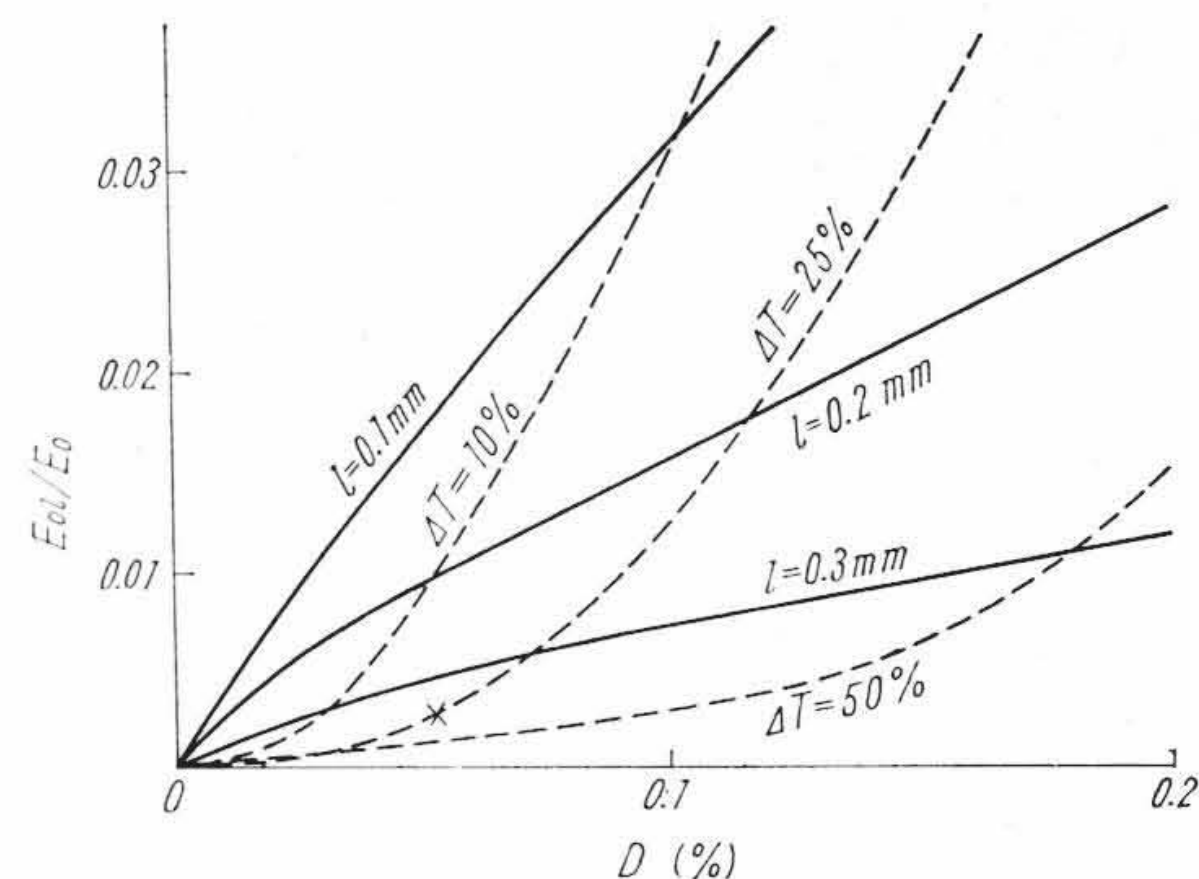
$$\therefore K = 57 \text{ cm}^{-1}$$

2.3.2 低濃度重水試料とセル厚

第 6 図はセル厚 25 μm における常水、1% 重水、10% 重水試料の透過率である。これから H₂O を溶媒としたときの吸光度を求めると、重水濃度に対してリニアな結果は得られなかったこと、重水による 4 μm の吸収はあまり大きくなく現在問題としている 0.05% D₂O 濃度程度の試料では、さらに厚いセルで測定する必要があることが判明したので、第 7 図に示す測定を行なった。すなわちセル厚は 0.1 mm で、試料は常水および重水濃度がおのおの 0.125, 0.25, 0.5, 1% のものである。常水を溶媒とみて重水の透過率をプロットすれば第 8 図①となり、これからセル厚 0.2,



第 8 図 4 μm における重水の吸収

第 9 図 E_{0l}/E_0 と D, l との関係

0.3, 0.4 mm の場合を計算すると②③④のようになる。重水の 4 μm における吸収の強さを求めれば次のようになる。

$$T = 10^{-Kl} = 10^{-\epsilon cl} = 10^{-A}$$

において、

$$K = 52 \text{ cm}^{-1}, \epsilon = 52 \text{ cm}^{-1}(\text{wt } \%)^{-1}$$

l : セル厚

c : 濃度

ϵ : 吸光係数

である。

2.3.3 セル厚の決定

実際の装置では、試料が正常な状態、すなわち常水のときの 4 μm の赤外線に対する透過率と、これよりわずかに重水の濃度が大きくなったときの透過率の差を測定する。

$T_{H,l}$; 4 μm における常水透過率

$T_{D,l}$; 常水より $D\%$ だけ多く含んだ試料の常水に対する透過率

セル厚は $l \text{ mm}$

E_0 ; 本分析計の吸収測定に利用し得る 4 μm の分散光のエネルギー

この記号を用いれば、分析計をフルスケールさせる検知器に入射するエネルギーは、 D および l の関数であるので $E_{D,l}$ と記せば次のようになる。ただし、 D は本装置がフルスケールするときの重水濃度である。

$$E_{D,l} = E_0 \cdot T_{H,l} \cdot (1 - T_{D,l}) = E_0 \cdot T_{H,l} \cdot \Delta T$$

$E_{D,l}/E_0$ は第 5 図、第 8 図より計算できる。その結果を D の関数

とし、 l をパラメータにとって描けば、第9図実線のようになる。 ΔT が一定の所を破線で結んである。

このグラフから、ある重水濃度 D で分析計をフルスケールさせるためには、セル厚が薄い方が多くのエネルギーを利用し得ることがわかる。一方この際の透過率変化 ΔT は、当然ながらセル厚が薄いほど小さくなり、このときには光学系のわずかのアンバランス、たとえばセル、ミラーのよごれなどによって測定精度は大きく影響されやすい。このことを考慮に入れて、本装置では第9図の×印の位置、すなわち

$$\Delta T = 24\%$$

$$l = 0.35 \text{ mm}$$

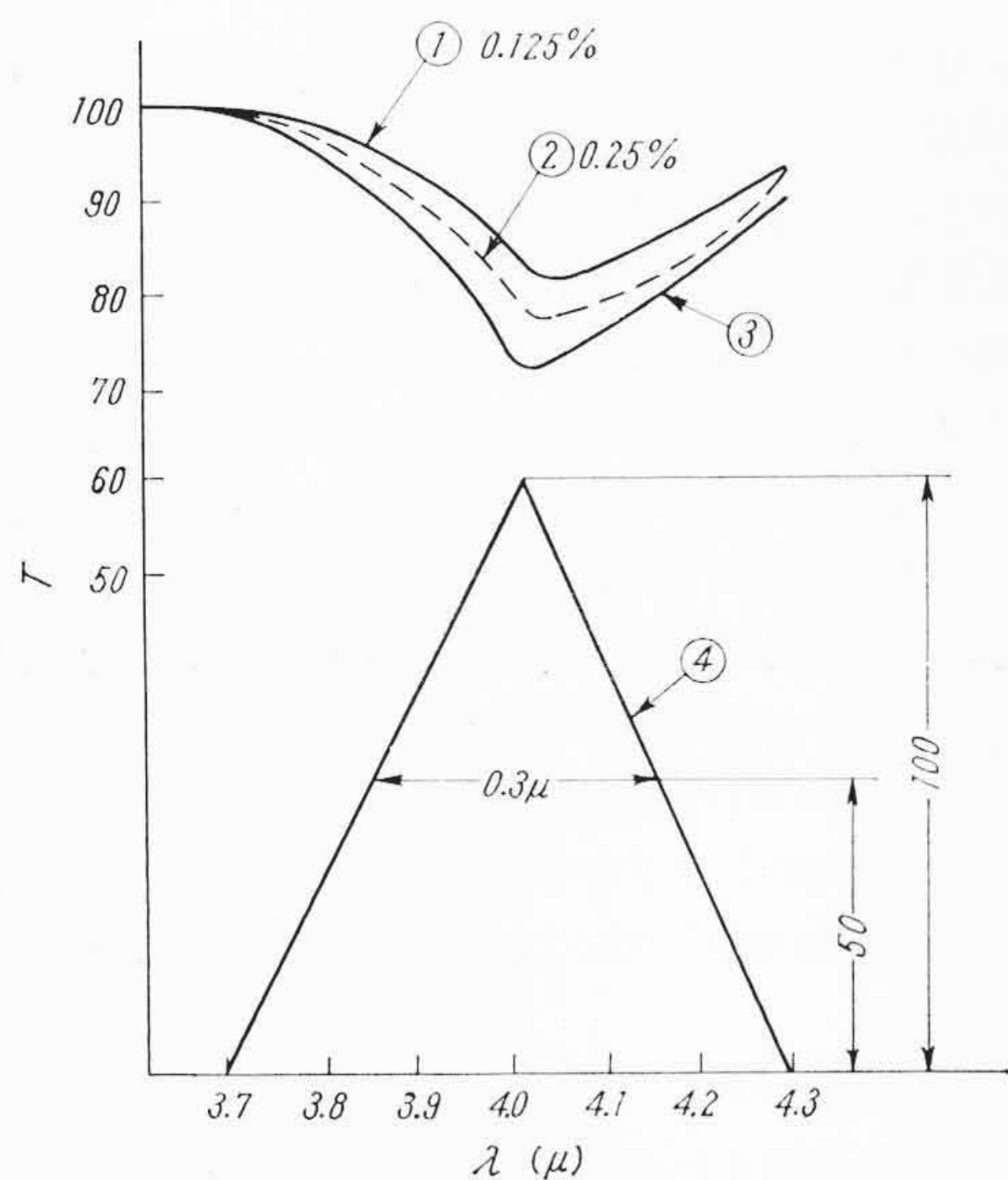
$$T_{H,l} = 1\%$$

$$E_{D,l}/E_0 = 0.24\%$$

で表わされる点を選んだ。ポジティブ（またはネガティブ）フィルタ式赤外線ガス分析計では、 $\Delta T \approx 20 \sim 30\%$ が普通に用いられているので、 ΔT を24%としたが、 $D = 0.05\%$ のことから $l, E_{D,l}/E_0$ は定まってしまう。第9図は本装置の0.05% D_2O フルスケールという仕様を満足させることがいかに困難かを物語るものである。

2.3.4 分光器スリット幅の決定

第10図①②は D_2O 濃度0.125%, 0.25%, $l = 0.1 \text{ mm}$ の試料の常水に対する透過率を示すものであって、第7図から計算で求めた。実際に測定する試料は0.05% D_2O 、セル厚0.35 mmであるので、大略の透過率曲線は③で示されるものと考えられる。これから本装置で用いる分散光の半値幅をきめることができる。すなわちこれが重水の吸収帯の幅より広すぎると、吸収のない波長も含めて平均した透過率を測定するので能率が悪くなる。本装置では分散光の半値幅を 0.3μ とした。第10図④はそのエネルギー分布を示す。この半値幅は分光器のスリットで0.9 mmとなる。一方 $E_{D,l} = 0.24\%$ であることから、検知器の雑音より十分大きな信号を得るためには、スリット幅を2 mm程度にしたいが、上記の理由により0.9 mm程度に止めた。このため分析計の指示には1%程度のふらつきが予想され実際の装置でも表われた。また吸収曲線②の半値幅に比べ、④のそれが小さくはないので、平均された ΔT は24%より小さくなることも予想される。なお、HOD 3.98 μ の吸収は、第10図では4.03付近に実測されたがこの理由は明らかでない。



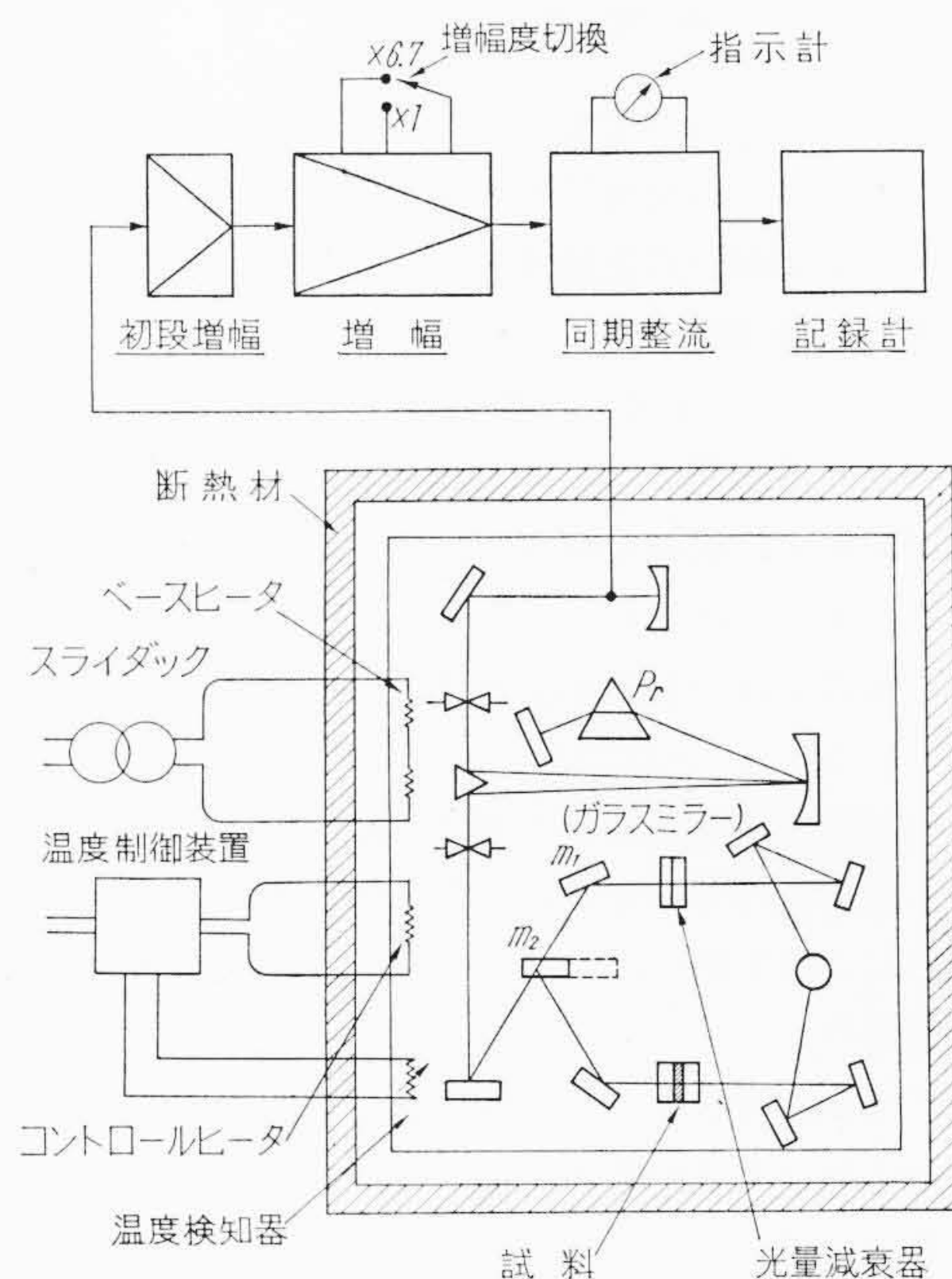
第10図 D_2O 試料の常水に対する透過率 (セル厚 0.1 mm)

3. 装置の実際とその性能

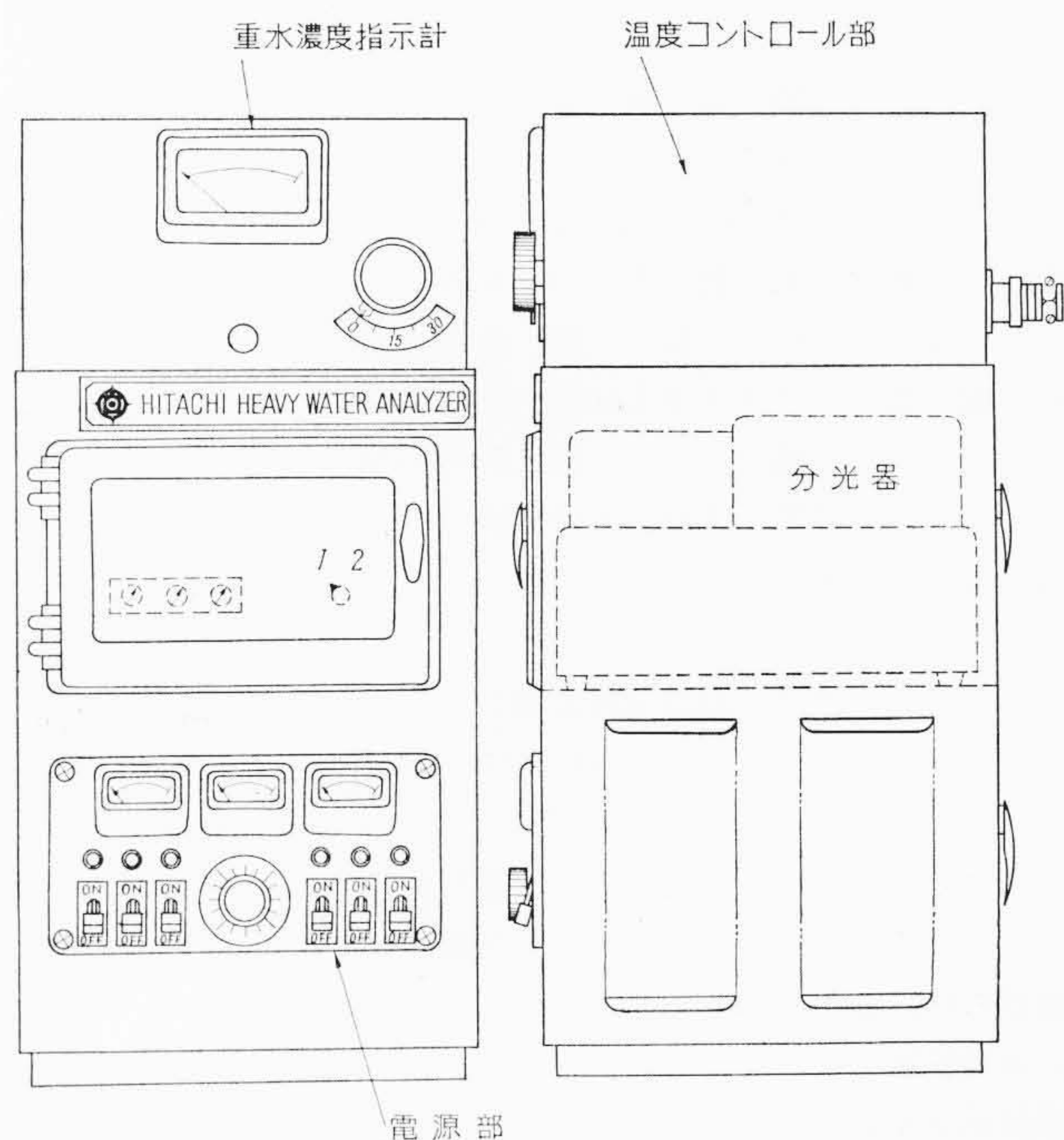
3.1 装置の機能

本装置の機能は第11図に示される。すなわち光源から二つに分かれた光束の一方は標準側を通過し、他の一方は試料セルを通る。セクタミラー m_2 の回転により、この二つの光束は交互に分光器の入射スリット上に結像する。分光器のプリズムは4 μ の光が出射スリットから出射するようセットしてある。さらにこれは熱電対によって検知される。

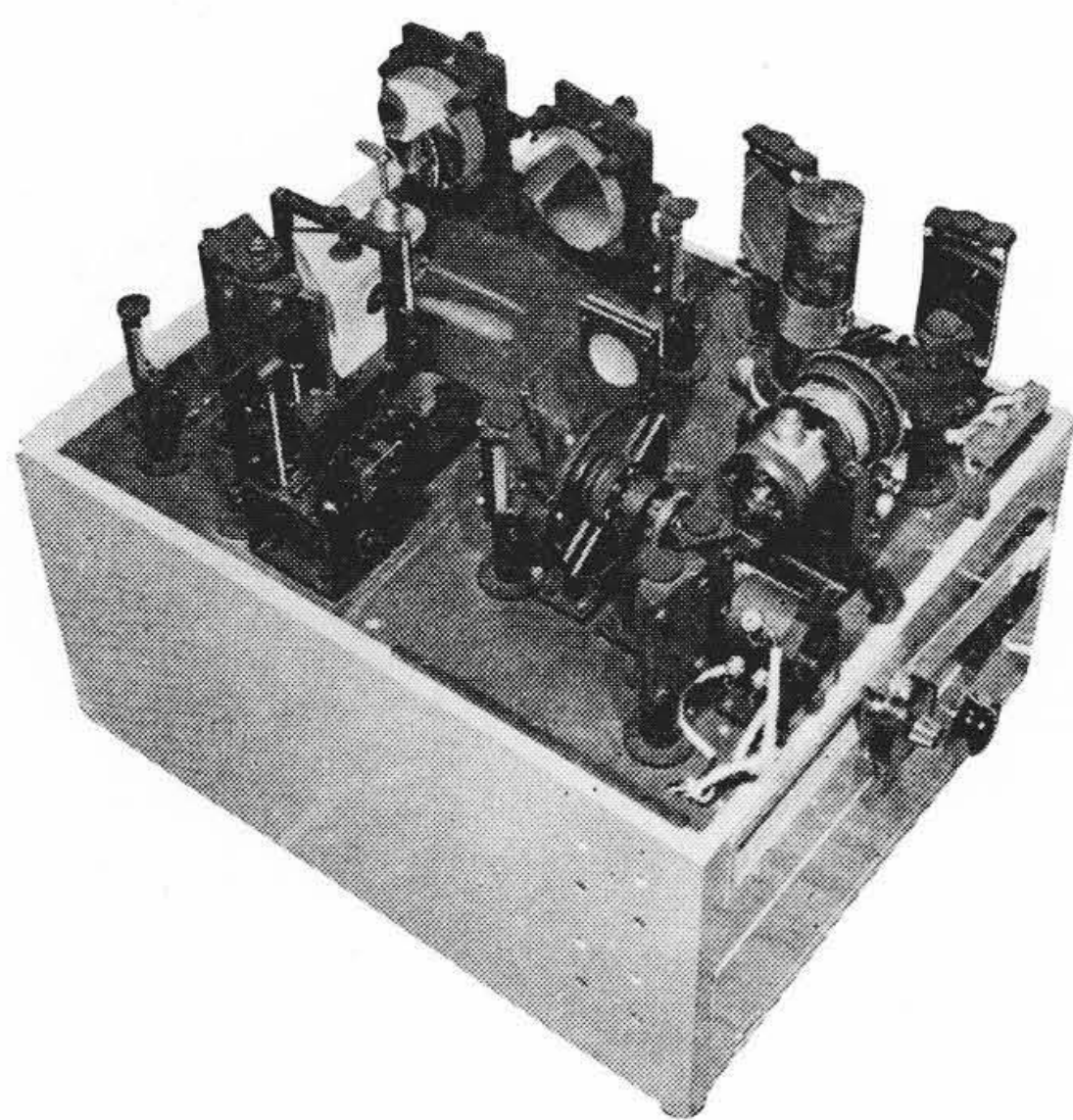
試料側に常水 (厚さ 0.35 mm) をセットし、4 μ に対してこれと同じ透過率をもつ適当な光量減衰器を標準側にセットする。この場合には試料、標準側を透過する光量は等しいから、セクタミラーによって(分光器を通して)検知器を交互に照射しても、検知器からは交流信号は発生しない。試料が常水よりも多くの D_2O (実際には HDO) を含むと、試料側を透過する光量は、標準側のそれより小さくな



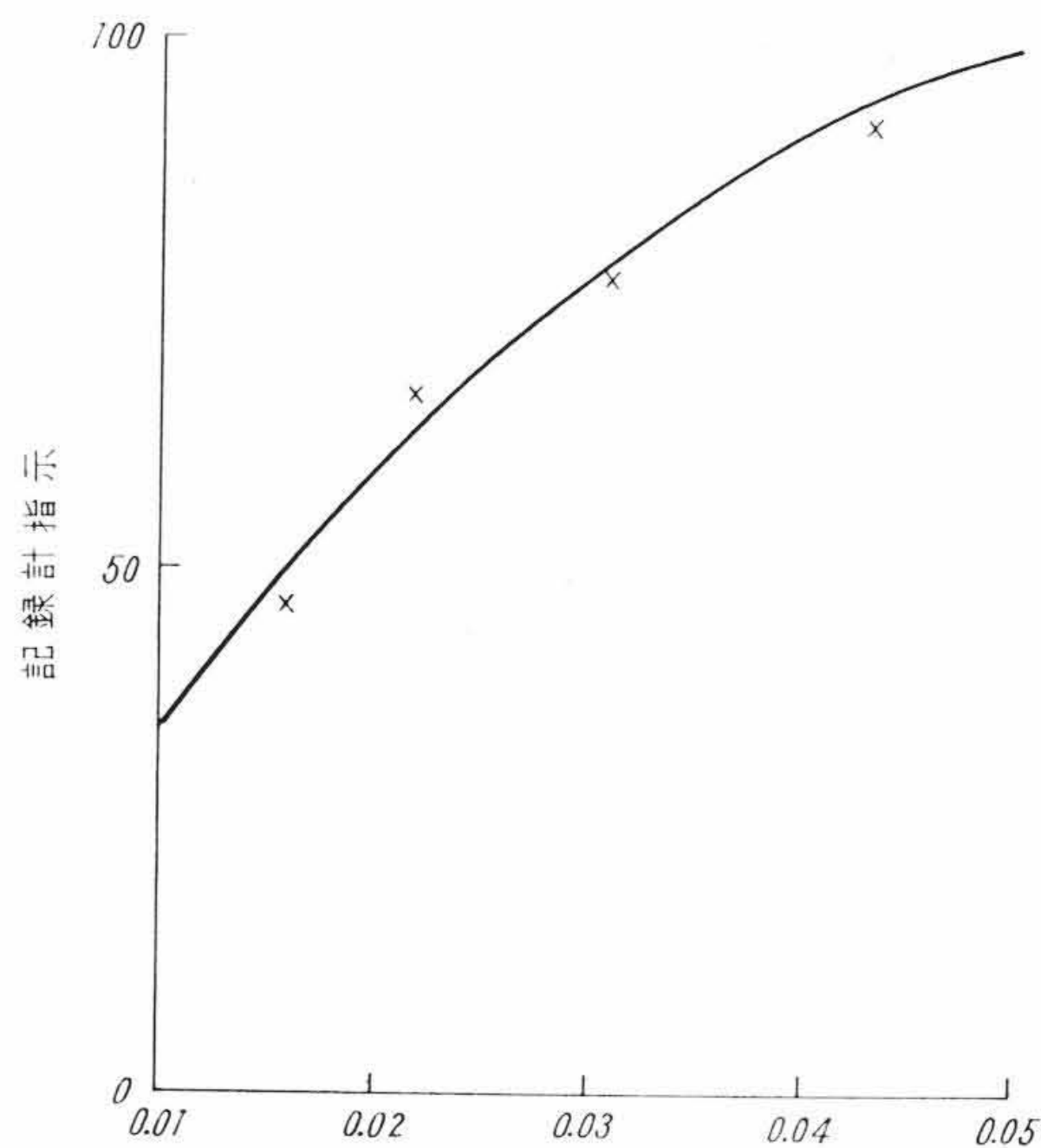
第11図 D-1 機能系統図



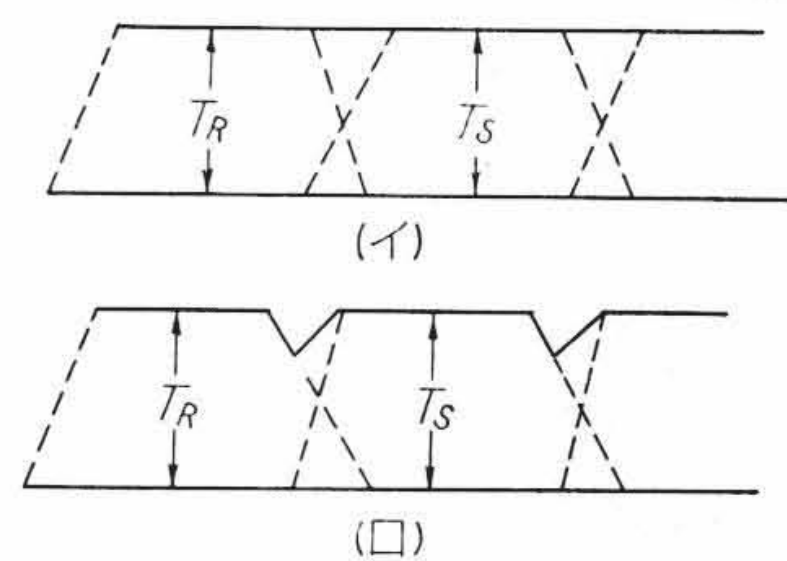
第12図 低濃度重水用赤外分析計外観図



第 13 図 光 学 系 実 体 写 真



第 14 図 低濃度重水分析計検量線



第 15 図 交照による光量変化

る。したがってこの二つの光束が（分光器を通過して）検知器を交互に照射すれば検知器から交流信号が発生する。これを増幅、整流して、その大きさを記録計に記録する。

3.2 装置の実際

第 12 図は本装置の全体図で、第 13 図は光学部実体写真である。光源にはニクロム線を用いた。普通赤外光源として用いられるグローバーは連続使用中に抵抗が減少し、消費電力が増しついには断線するので、この場合には適していない。

光源のため装置全体の温度が上昇することを防ぐため、光源の周囲を水冷している。

標準側光路の光量減衰器として第 11 図のミラー m_1 をアルミ蒸着せずガラス表面そのままを用い、さらに表面を荒ざりした石英を併用した。またこの光路中にクームを用い、標準側透過率の微細調整を分光器前面のトリマーで行なえるようにしてある。

分光器以下は EPI-S 2 形日立赤外分光光度計⁽⁹⁾のそれとほとんど同じで、下記はその光学定数である。

分 光 器	プ リ ズ ム	NaCl
	コ リ メ ー タ	放物面鏡
	コ リ メ ー タ f	300 mm
	F	7.5
	設 定 波 長	4 μ
	ス リ ッ ト 幅	0.9 mm
	ス リ ッ ト 長	12 mm
光 源	消 費 電 力	35W
	色 温 度	約 1,200°K
検 知 器	アメリカ Leeder 社製熱電対	
	感 度	8 μ V/ μ W

なお、プリズム位置（すなわち分光器設定波長）およびスリット幅は分光器前面のトリマーによって微細調整ができるようになっている。

増幅部には EPI-S 2 形のそれと同じものを用い、本装置の感度およびチェックがやりやすいように 1:6.7 の増幅度切替器をつけた。

試料側光路に厚さ 0.35 mm の常水をセットし、標準側光路の 4 μ の光に対する透過率を試料のそれと等しくした後、試料側光路を閉じる。この時の不平衡信号によって記録計がフルスケールするよう増幅器の増幅度を決める。②で述べたように $\Delta T=24\%$ であるから、この状態からさらに $100/24 \div 4$ 倍すれば 0.05% D_2O の含有で、記録計がフルスケールするはずである。実際に校正曲線をとって見たところ、この倍率は 6.7 倍であった。これは、2.3.4 の理由によ

るものであろう。

10 c/s 増幅器の出力は同期整流され記録計の入力となる。本装置では光学的零位法を採用していないので、必ずしも同期の必要はないのであるが、信号対雑音比向上のためにこれを行なった。

4. 性 能

4.1 重 水 感 度

本装置を②で結論づけられた状態にセットして、重水に対する感度は比較的簡単に出すことができた。第 14 図はその検量線である。ただし、 ΔT は前述のように 25% ではなく $100/6.7 \div 15\%$ である。試料は原研より供与された 99.78% D_2O のものを、イオン交換水で薄めることによって作った。この際常水中に約 0.016% の重水が含まれていることを考慮したことはもちろんである。

4.2 指示の安定性

この種の装置では感度もさることながら、指示の安定性が重要な性能である。不安定さをフラツキとドリフトに分けてその発生源、大きさについて述べる。

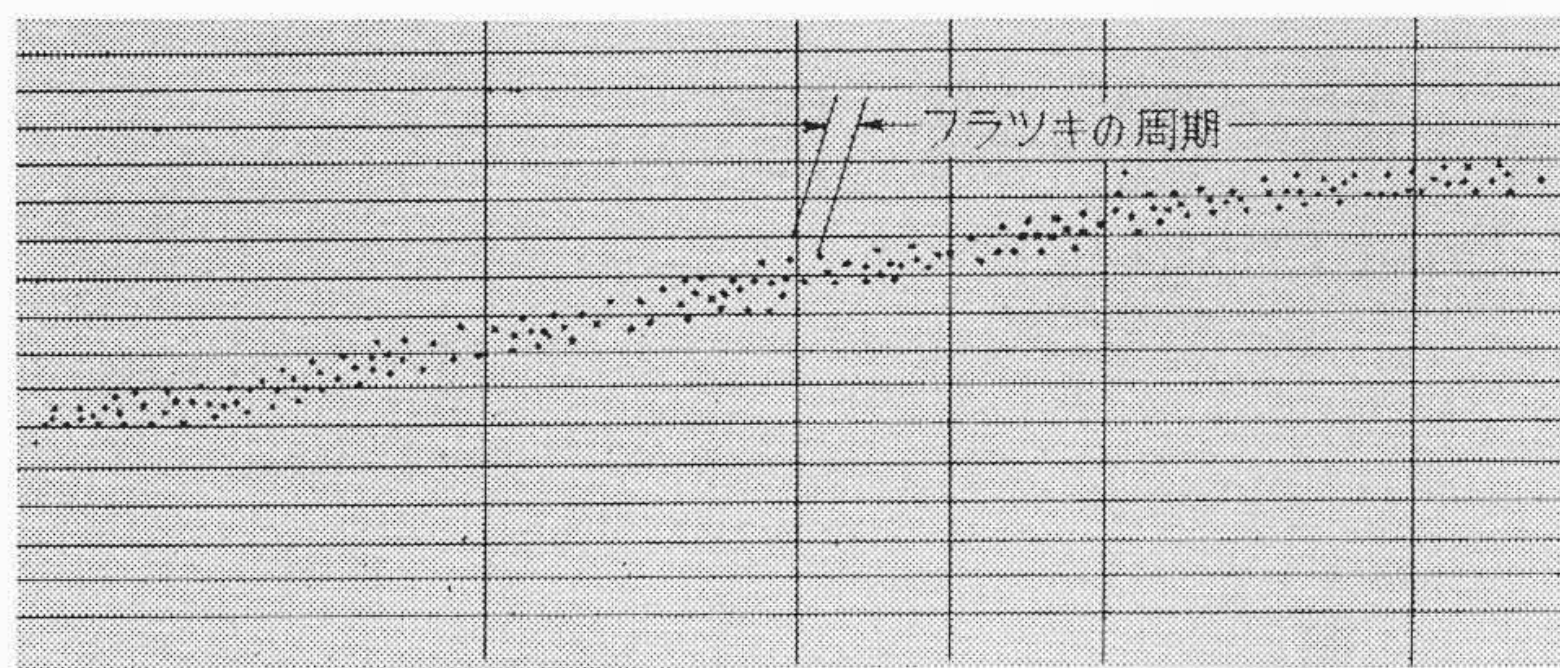
4.2.1 フ ラ ツ キ

本装置では常水の透過率 (1%) を基本とし、その 15% の変化によって記録計をフルスケールさせるものである。第 10 図にみられるように D_2O の吸収の幅は相当に広いため、スリット幅を大きくすることができる。十分に大きなエネルギーを利用できたため、指示のフラツキが大きいということはない。むしろ相対的な透過率 15% で、指示をフルスケールしなければならないためにフラツキが生じた。第 15 図に試料、標準側を交照したときそれぞれの光量変化を点線で、その和を実線で表わす。 T_R , T_S は各試料標準側の透過率を表わす。

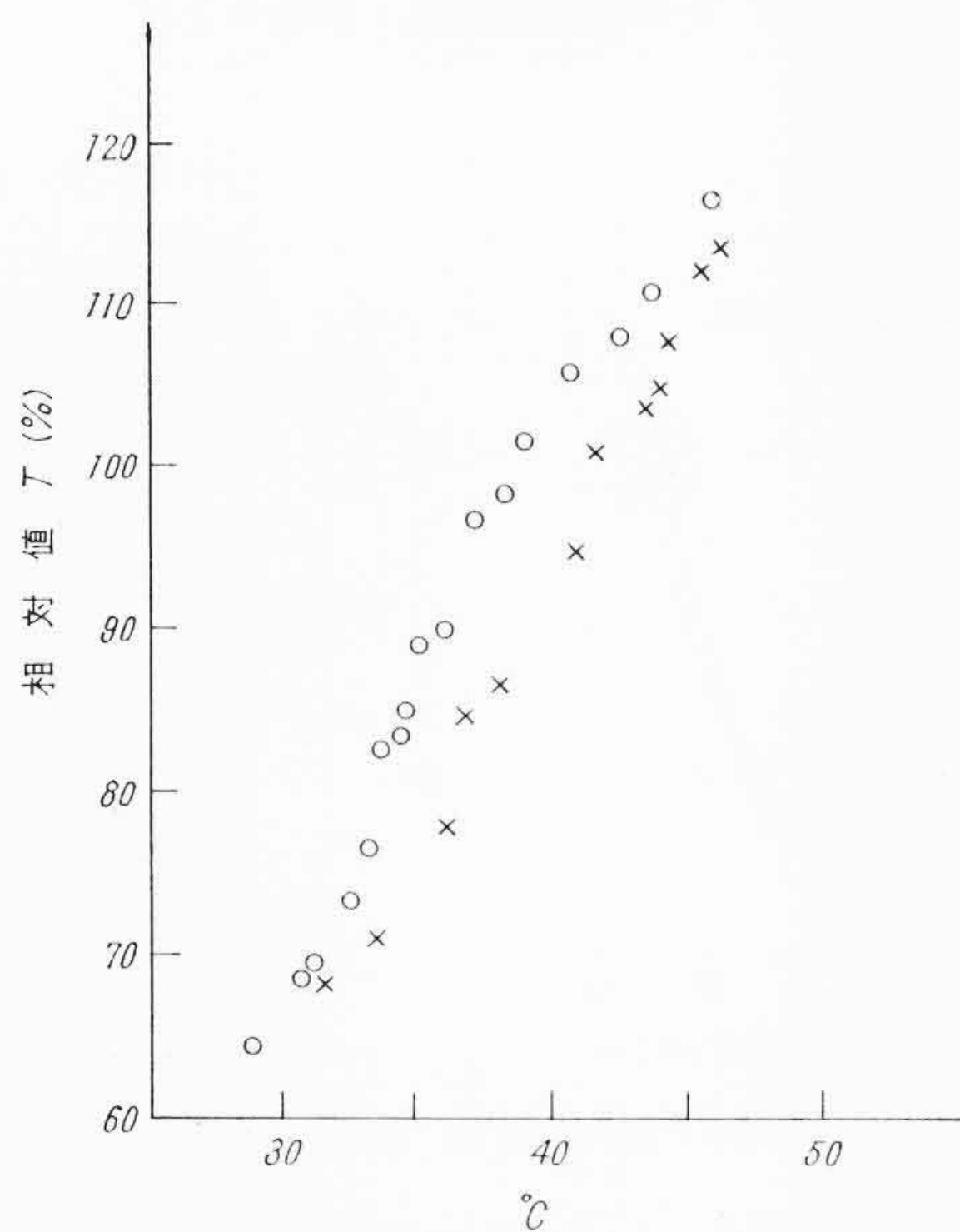
(イ) は理想的な場合であるが、(ロ) は試料側光学系になんらかの欠陥のため、和光量の様子が (イ) とは異なり、 $T_R = T_S$ なるにもかかわらず、交流信号が発生する場合を示す。これがセクタミラーの回転のむらの影響、またはなんらかの形で、電源周波数とのビートを生じ、記録計に周期的なフラツキを生じるらしい。第 16 図はその例である。試料中にあわを生じた場合に、このような記録計指示の周期的なフラツキが数倍大きくなり、不平衡信号が第 15 図 (ロ) のような形をしていたので、このような推測が可能となったのである。

4.2.2 ド リ フ ト

本装置で水を試料とした場合に限り、指示に著しいドリフトがみられ、種々調べたところ、水の透過率が温度によって著しく変



第16図 光学的アンバランスによるフラツキ



第17図 4 μにおける厚さ 0.35 mm の透過率の温度変化

化するためであることが判明した。

第17図は測定状態、すなわちセル厚 0.35 mm、波長 4 μm における透過率と温度の関係である。すなわち 40±5°C の温度変化に対して、相対的に約 30% 変化している。この透過率変化を吸光度に換算する。

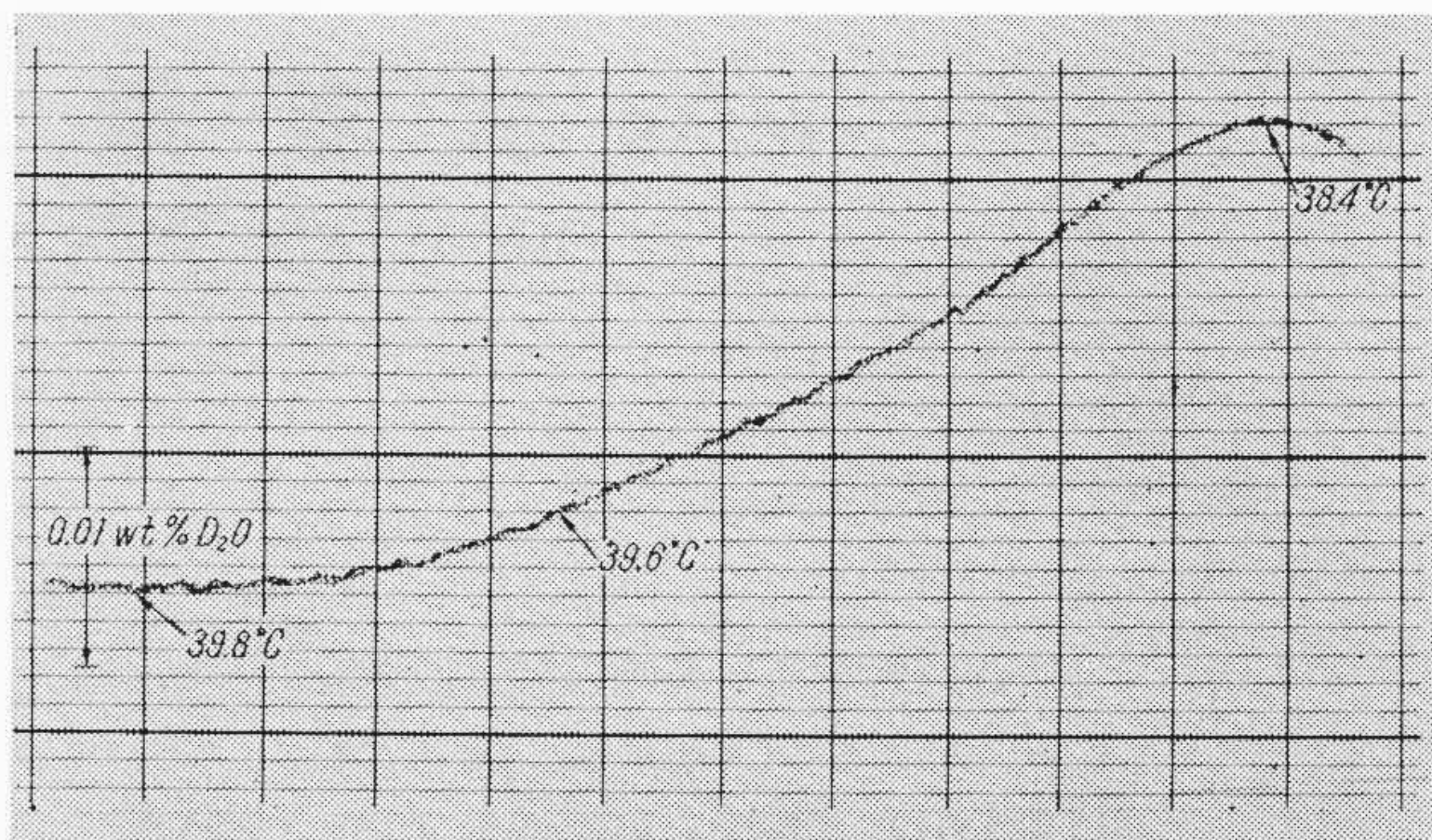
すなわち第5図から 25°C でこの試料の透過率の絶対値が 1% であり、第17図の相対値では約 55% と読めることから、

$$\frac{A(35^\circ) - A(45^\circ)}{A(40^\circ) \cdot 10} = \frac{\Delta A}{A \Delta T} \approx 0.01/^\circ\text{C}$$

となる。

しかし、本装置の記録計では $T_{H,1}$ の 15% がフルスケールに相当することから、第17図より試料 1°C の温度変化に対して、約 20 目盛のドリフトがあると計算される。第18図は本装置を動作状態にして、試料温度と指示の関係を実測したものである。

これによると 1°C の温度変化で 25 目盛の変化があり、第17図の結果と一致している。このため、①試料室を含めた分光器全体を厚さ 25 mm の発泡ポリエチレンで囲み、②その内側に輻射熱を反射させるためにアルミ板を取り付け、③サーミスタを温度検知器として 0.02°C 以内に分光器部の一部を温度コントロールしている。またこれに流れ込む試料も一応 0.1°C 以内に温度制御を行っている。それでもなお、光源冷却水の流速によって分光器全体の温度が変わったり、また試料の流れが著しくおそくなった場



第18図 記録計指示と試料温度との関係

合には、試料を通過する赤外線の吸収によって温度が上昇するなどの影響を受け、安定度はあまり良いとはいえない。大体実用的にはかろうじて 10 目盛、すなわち 0.008% D_2O の信頼性がある程度とみられる。

5. 結 言

フルスケール 0.05% D_2O 濃度の連続重水分析計の設計および製作を行なった。非常に高い測定感度を仕様として与えられたが、この点については特別の困難なしに実現できた。しかし 4 μm の赤外線に対する常水の透過率が温度によって変わるため、指示の安定性はあまり良くなく、可能な限りの温度対策を行なってかろうじてフルスケールの 10% すなわち濃度 0.008% 程度の信頼性を得た。この種の装置において、さらに安定なものを作るためには、本装置では実行できなかった次の二つが要求される。

- (1) 分光器のプリズム材に、NaCl より分散の良い材料（たとえば LiF）を用い、4 μm を中心とする分散光を 0.3 μm より小さい半値幅で取り出すことによって平均の ΔT を 4 μm のそれに近づけること。これによって温度変化によるドリフト、光学系の不平衡に基づくフラツキ、ドリフトなどの D_2O への換算値を少なくすることができる。
- (2) 単位温度当たりの水の透過率変化の重水濃度換算値から最適試料セル厚を決める必要がある。ただしその下限は、 $\Delta T \approx 10\%$ であるべきこと、上限は検知器の信号対雑音比によって決められる。

参 考 文 献

- (1) J. Broida: Res. N. B. S., 52, 293 (1954)
- (2) V. Thornton and F. E. Condon: Anal. Chem., 22, 690 (1950)
- (3) N. R. Trenner and R. W. Walker: Perkin-Elmer Instrument News., 4, No. 1, 1 (1952)
- (4) J. Gaunt: Proc. Inter. Conf. P. Use Atomic., Vol. 8, P/410 UK 423 (1956)
- (5) E. Silberman: Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy., Vol. 8, P/1010 Argentina, 427 (1956)
- (6) W. H. Stevens and J. G. Bayly: Second United Nations International on the Peaceful Uses of Atomic Energy., A/con F. 15/P/188 Canada 15 April 1958
- (7) G. Herzberg: Molecular Spectra of Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules
- (8) T. Shidei: Proe. Phy. Math. Soc. Japan., 16, 362, 364, 1934
- (9) 赤松, 吉田, 小川: 日立評論, 43, 2187 (昭 36-12)