

## ノート

### 赤外によるトリチウムを含む水の定量

金 坂 績・川 井 清 保・市 村 憲 司\*  
渡 辺 国 昭\*

富山大学理学部

\*富山大学トリチウム科学センター

〒930 富山市五福3190

### Determination of Tritiated Waters by means of Infrared Spectroscopy

Isao KANESAKA, Kiyoyasu KAWAI, Kenji ICHIMURA\*  
and Kuniaki WATANABE\*

Faculty of Science, Toyama University,

\*Tritium Research Center, Toyama University,

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received December 25, 1985)

#### Abstract

The absorption coefficient,  $\epsilon$ , of HDO was reported for two bands and compared with those of  $T_2O$  and  $D_2O$  (Ichimura et al., Nucl. Instr. Methods Phys. Res., **A241**, (1985) 614). It is noted that  $\epsilon$  of some bands is important for determination from the view point that  $\epsilon$  depends on temperature. The additional values of  $\epsilon$  are tabulated for  $T_2O$ . The useful bands for determination of  $T_2O$ ,  $D_2O$  and HDO are discussed on the basis of assignments.

トリチウムを含む水の同位体は種々あるが、それらを同時に同定、定量するには赤外は有力な方法といえる。同位体の同定には、各同位体 ( $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$ ) のスペクトルおよびその混合物のスペクトルの測定が必要である。変角振動,  $\nu_2$ , 域については  $T_2O$  -

H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O) 系を除き詳しい報告がある<sup>1-5)</sup>。一方定量に関しては詳しい報告はないようである。

最近市村ら<sup>6)</sup>はT<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>Oのν<sub>2</sub>域の赤外を種々の圧力で測定し、吸光係数, ε, を決定した。そのさい, T<sub>2</sub>O では978.2 cm<sup>-1</sup>, D<sub>2</sub>O では1206.4 cm<sup>-1</sup>のバンドを用いた。その研究では1 Torr 以上の圧力を用いたが, 彼等は高感度赤外を用いれば10<sup>-4</sup>Torrでの測定も可能であることを示唆した。

本研究ではHDO のεを報告する。またT<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O で用いられたバンド<sup>6)</sup>の妥当性を検討する。

HDO はH<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O を2.0:1.0の割合でまぜ得た。全圧は14.5Torrである。なお本研究では他の圧力での測定は行なわなかった。セル長は10.2 cm, 用いた分光器はJASCO-IRA-3である。

HDO のバンドセンター, ν<sub>0</sub>, は1403.42 cm<sup>-1</sup>と報告<sup>5)</sup>されている。ν<sub>0</sub>より高波数域にはH<sub>2</sub>Oのバンドも観測されるので, ここでは1383.6と1287.6 cm<sup>-1</sup>の2本のバンドのεの値を市村らと同様に求めた。それぞれ, 1.3と1.8×10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/molである。T<sub>2</sub>Oの978.2 cm<sup>-1</sup>およびD<sub>2</sub>Oの1206.4 cm<sup>-1</sup>のεの値はそれぞれ8.8×10<sup>3</sup>と2.5×10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/mol<sup>6)</sup>であるから, これら3つの同位体ではD<sub>2</sub>Oの感度が最もよいことがわかる。

T<sub>2</sub>Oの978.2 cm<sup>-1</sup>のバンドの成分<sup>1)</sup>を表1に示す。すなわちこのバンドは4本の成分からなる。さらに高分解能スペクトルでは978.15 cm<sup>-1</sup>に4<sub>-2</sub>←4<sub>0</sub>が測定<sup>2)</sup>されているが, 結果として大きなεの値となっている。一方T<sub>2</sub>Oのν<sub>2</sub>域にはT<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sup>7)</sup>を除けば他の同位体のバンドとの重なりはない。したがって先のεの値を用いれば容易に定量が可能となる。

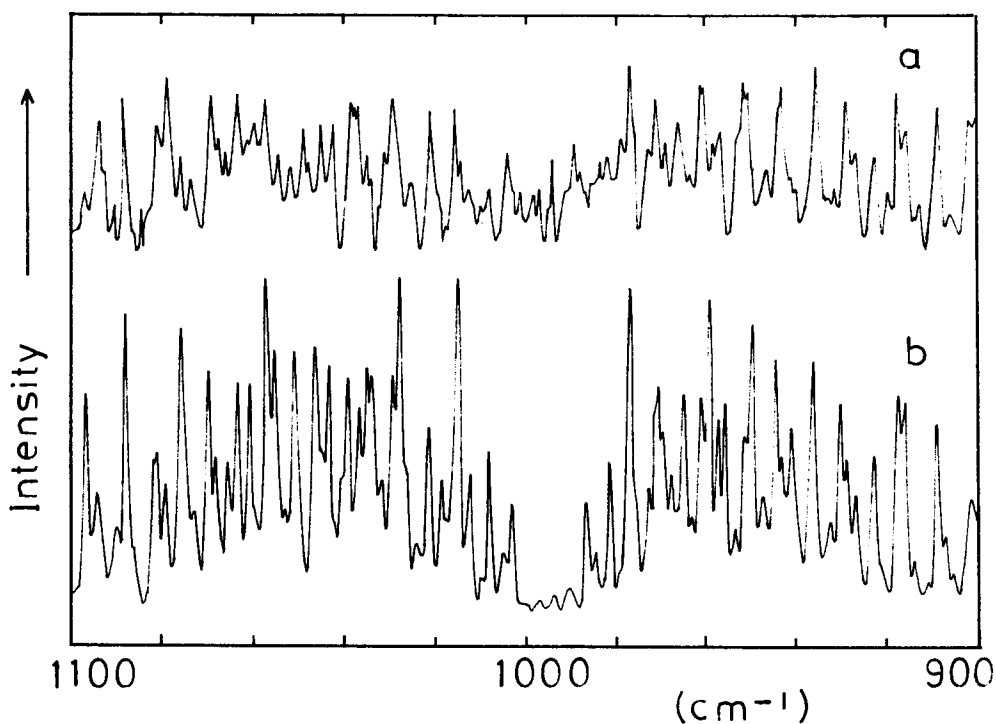
表1に978.2 cm<sup>-1</sup>のバンドに対する振動基底状態でのエネルギー, E<sub>J</sub>, の値を示す。これはCarpenter<sup>1)</sup>らの報告したバンド定数を用いてえた。E<sub>J</sub>の値からわかるように, 実測強度は明らかに温度に依存する。したがって, T<sub>2</sub>Oの定量にはεの温度依存性を知る必要がある。この補正は分配関数の計算によってなされる。またその際用いる温度は, 実測および計算スペクトルの比較よりえられる。

表2に市村ら<sup>6)</sup>の測定した赤外バンドのうち, 強いもののεの値および主ピークと考えられる帰属(計算より)を示す。また図1に室温での実測スペクトル<sup>6)</sup>と300 Kでの計算スペクトルを示す。計算は以前報告した<sup>7)</sup>と同様の方法でおこなった。

Table 1. Band components for 978.2 cm<sup>-1</sup> and E<sub>J</sub> in T<sub>2</sub>O.

ν <sub>obs</sub> <sup>a)</sup>	Assign.		E <sub>J</sub> <sup>b)</sup>
	J <sub>r</sub> '	J <sub>r</sub> ''	
977.48	2 <sub>-1</sub>	3 <sub>-3</sub>	47.97
978.12	3 <sub>-1</sub>	3 <sub>1</sub>	79.04
		5 <sub>-3</sub>	157.53
978.34	4 <sub>-4</sub>	4 <sub>-2</sub>	95.80

<sup>a)</sup> Carpenter et al.<sup>1)</sup> <sup>b)</sup> in cm<sup>-1</sup>.

Fig. 1. The observed (a) and calculated (b) spectra of  $\nu_2$  in  $T_2O$ .

$D_2O$  の  $1206.4 \text{ cm}^{-1}$  は Dickey ら<sup>3)</sup> により次のように帰属されている。すなわち,  $3_{-3} \leftarrow 2_{-1}$ ,  $3_1 \leftarrow 3_{-1}$ ,  $4_{-2} \leftarrow 4_{-4}$  および  $4_0 \leftarrow 4_{-2}$  である。Steenbeckeliens ら<sup>4)</sup> のバンド定数を用いて検討したところ, 同様の結果をえた。このバンドは  $D_2O$  で最も強いバンドであり,  $D_2O$  の定量に適している。しかし,  $HDO$  のバンドとの重なりがあるため, その寄与を除外する必要がある。

$HDO$  の  $1383.6 \text{ cm}^{-1}$  は  $2_{-2} \leftarrow 2_0$  に帰属<sup>5)</sup> されている。また  $1287.6 \text{ cm}^{-1}$  は  $8_{-5} \leftarrow 9_{-7}$ ,  $2_1 \leftarrow 3_3$ ,  $2_2 \leftarrow 3_2$  および  $5_{-3} \leftarrow 6_{-3}$  の重なったものとみなしうる (計算より)。 $HDO$  の場合には, ここにあげた 2 本以外に同じような強度のバンドがたくさんあるが, 特別強いものはない。すなわち, バンドの重なりは少ない。

Table 2. Observed frequencies, assignments and  $\epsilon$  of  $\nu_2$  in  $T_2O$ .

Obs. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assign.		$\epsilon^a$
	$J'_{\tau'}$	$J''_{\tau''}$	
937.9	$7_{-7}$	$8_{-7}$	9.5
945.8	$6_{-5}$	$7_{-7}$	8.0
960.7	$4_{-3}$	$5_{-5}$	8.4
978.2	$5_{-3}$	$5_{-1}$	8.8
982.7	$3_{-3}$	$3_{-1}$	5.3
1016.5	$5_{-1}$	$5_{-3}$	7.0
1028.9	$4_{-3}$	$3_{-3}$	7.7
1047.8	$4_{-1}$	$3_{-1}$	6.0
1058.2	$9_{-9}$	$8_{-7}$	7.0

<sup>a)</sup> in  $10^3 \text{ cm}^2/\text{mol}$ .

以上、市村らのえた結果<sup>6)</sup>は非常に有用なことがわかった。さらに数本のバンドをえらべば、濃度とともに温度も決定できることがわかった。また HDO についても定量が可能となった。

## 文 献

- 1) R. A. Carpenter, N. M. Gailar, H. W. Morgan, and P. A. Staats, *J. Mol. Spectrosc.*, **44** (1972) 197.
- 2) H. A. Fry, L. H. Jones, and J. E. Barefield, *J. Mol. Spectrosc.*, **103** (1984) 41.
- 3) F. P. Dickey and H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, **73** (1948) 1164.
- 4) G. Steenbeckeliers and J. Bellet, *J. Mol. Spectrosc.*, **45** (1973) 10.
- 5) N. M. Gailar and F. P. Dickey, *J. Mol. Spectrosc.*, **4** (1960) 1.
- 6) K. Ichimura, K. Watanabe, H. Kato, I. Kanesaka, and K. Kawai, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, **A241** (1985) 614.
- 7) I. Kanesaka, M. Tsuchida, K. Kawai, and T. Takeuchi, *J. Mol. Spectrosc.*, **104** (1984) 405.