

## 論 文

### 硫酸銅結晶水の吸蔵・脱離における同位体効果

\*芦 田 完 ・ \*\*西 出 善 宗 ・ \*\*\*市 村 憲 司  
\*\*\*渡 辺 国 昭 ・ \*\*松 浦 郁 也

\*富山大学放射性同位元素総合実験室  
\*\*富山大学理学部化学科  
\*\*\*富山大学トリチウム科学センター  
富山市五福3190番地

### Isotope Effect for Hydration/Dehydration Process of $\text{CuSO}_4$ with $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{D}_2\text{O}$ and HTO

\*Kan ASHIDA, \*\*Yoshimune NISHIDE, \*\*\*Kenji ICHIMURA,  
\*\*\*Kuniaki WATANABE and \*\*Ikuya MATSUURA

\*Radio-Isotope Laboratory, Toyama University  
\*\*Faculty of Science, Toyama University  
\*\*\*Tritium Research Center, Toyama University  
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received December 25, 1984)

#### Abstract

Recovery and storage of tritiated water is one of the most important problems for experiments using tritium. As a first step to apply the hydration phenomenon of inorganic compounds for this purpose, we investigated the hydration and dehydration process of  $\text{CuSO}_4$  with  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  and HTO ( $93\mu\text{Ci/cc}$ ) by using thermal desorption spectroscopy.

Three desorption peaks appeared in the desorption spectra for  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  at 60, 80 and 180°C. It indicates that there are three distinct bound states of absorbed water molecules (denoted as I, II and III). The ratio among the amounts of absorption in each of the states were 2 : 2 : 1. With respect to  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{HTO}$ , the first and second peaks appeared at the same temperature as those for  $\text{H}_2\text{O}$ , whereas the third peak was observed at 183°C, being 3°C higher than that of  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tritiated water was homogeneously distributed among the three states at first and redistributed during storage at room temperature in a closed container for several days. The concentration of the tritiated water in state I decreased and that in state III increased.

The analysis of the desorption spectra made it clear that the rate determining step for the dehydration was a random nucleation process for each of the absorbed states. The activation energies were 20, 23 and 35 kcal/mol for state I, II and III, respectively. No isotope effect was observed in this term. The kinetic isotope effect only appeared in the frequency factor for the desorption of water in state III: that is, the frequency factor for state I and II were  $1.1 \times 10^{10}$  and  $1.1 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ , respectively: they were valid for the three kinds of water molecules. On the other hand, those for  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  in state III were  $8.3 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  and that for HTO was  $5.3 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ .

During storage of the sample in a closed container, HTO removed from state I to state III via the gas phase, being concentrated in state III.

## 1 結 言

トリチウムを使用する実験に際しては、使用後のトリチウムの安全回収が取扱い上極めて重要な問題となる。トリチウムの回収・保管には、トリチウムの化学形、物理的状态、その使用量および使用方法により様々な方法がとられているが、接触酸化法によりトリチウム水とした後、モレキュラーシーブ等に吸着させる方法<sup>1)</sup>または、チタンやジルコニウム系合金等に気体を直接吸蔵させる方法<sup>2)3)</sup>等が主として用いられている。前者では、トリチウム水を吸着したモレキュラーシーブをそのまま保管するか、またはモレキュラーシーブから吸着したトリチウム水を回収し、これを密閉容器に入れ液体として保管するが、無機化合物中の結晶水として固定するのも一つの方法である<sup>4)</sup>。

この際、結晶水として取り込まれた水の同位体効果およびトリチウム水の安定性に関する知見が重要となる。この観点より、筆者らは熱力学的データおよび結晶構造等のデータが比較的多い硫酸銅について<sup>5)6)7)8)</sup>、軽水( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ )、重水( $\text{D}_2^{16}\text{O}$ )ならびにトリチウム水( $\text{HT}^{16}\text{O}$ )の吸蔵における同位体効果および脱離機構を検討し、いくつかの知見を得たので報告する。

## 2 実 験

### 2-1 試料調製

Fig. 1 および 2 にそれぞれ、試料調製容器と調製手順を示した。市販の硫酸銅五水塩(和光純薬, 特級試薬, 純度99.5%) 3gをパイレックスガラス製の脱水容器(Fig.1)に入れ, 乾燥窒素気流下250°Cで30分間脱水し無水硫酸銅とした。さらに, 水冷下で当量の軽水, 重水

硫酸銅結晶水の吸蔵・脱離における同位体効果

およびトリチウム水を加え、各々の硫酸銅五水塩とした。その後、容器の窒素流入・流出口を溶封し、試料をこの容器中に室温で保管した。なお、軽水は蒸留水を、重水はメルク社製99.98%のものをそのまま、またトリチウム水は New England Nuclear 社製のトリチウムガス (99%) を軽水素で希釈し、触媒酸化後さらに軽水で  $93\mu\text{Ci/cc}$  に希釈したものをを使用した。

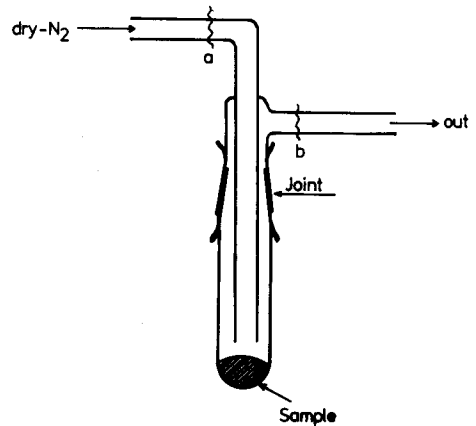


Fig. 1 Schematic diagram for sample preparation

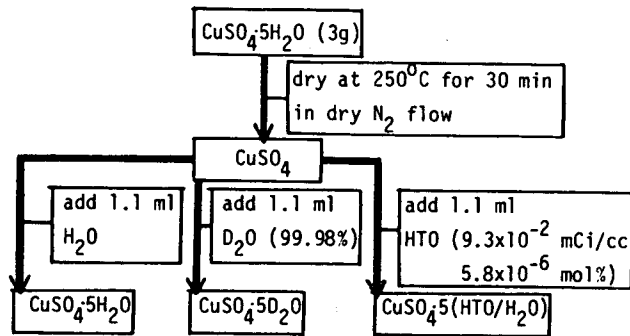


Fig. 2 Container used for sample preparation/storage. a,b:sealed by glass blowing after preparation

2-2 昇温脱離スペクトルの測定

上記の方法で調製した硫酸銅五水塩の10~40mg を秤量し、石英製の試料ポートに入れ、Fig. 3 に示したプログラム昇温脱離装置を用い、水の脱離スペクトルを測定した。脱離した結晶水は  $600^{\circ}\text{C}$  に保持した還元炉 (還元鉄, 23g) で分解し、水素ガスとして測定した。すなわち、分解生成した軽水素 ( $\text{H}_2$ )、重水素 ( $\text{D}_2$ ) は熱伝導度検出器 (TCD) により、一方トリチウムガス (HT) は比例計数管により測定した。装置の配管は試料セル、還元炉を除きすべて 1/16 インチのステンレス管を用いた。キャリアガスにはアルゴンガスを、またクエンチングガスとしてはメタンガスを使用し、それぞれの流量は20および150cc/minとした。なお、試料の温度は試料ポートに取り付けた白金-白金/ロジウム (13%) 熱電対を用い、基準接点を  $0^{\circ}\text{C}$  として測定した。

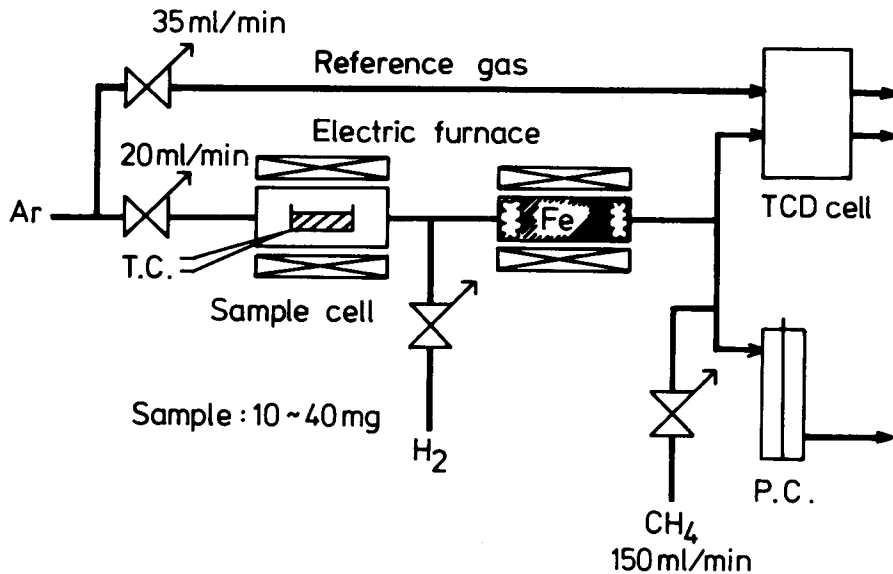


Fig. 3 Schematic diagram of the thermal desorption system

### 3 結 果

#### 3-1 昇温脱離スペクトル

Fig. 4 に  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中の結晶水の脱離スペクトルの一例を示す。昇温速度は  $1.7^\circ\text{C}/\text{min}$ 、試料重量は  $25.4\text{mg}$  である。図のように三つの脱離ピークが観測され、それぞれのピーク出現温度は低温側から約  $60, 80$  および  $180^\circ\text{C}$  であった。また、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  についても、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  とほぼ同じ脱離スペクトルが得られた。

脱離スペクトルの各ピークの時間積分値は、脱離した結晶水の量に比例するはずであるが、水の分解に使用した還元炉の特性を調べるために水の全脱離量と試料重量の関係について調べた。その結果を Fig. 5 に示した。この図より、生成した水素、重水素ガスの量と試料重量との間には原点を通る直線関係があり、還元炉の性能は常に一定で脱離ピークの時間積分値は脱離量に比例することが知られた。なお、両者に対する直線の傾きが異なるのは、水素と重水素ガスの熱伝導度が異なり、このため検出器の感度が異なるためである。同様のことを比例計数管についても行ない、トリチウムの脱離ピークの積分値が、トリチウム水の脱離量に比例することを確認した。(Fig. 6)

これらの結果より、Fig. 4 に一例を示した脱離スペクトルの各ピークより求めた脱離量の比は、軽水、重水試料とも低温側から順に、常に  $2 : 2 : 1$  であった。この結果は次の変化に対応している。

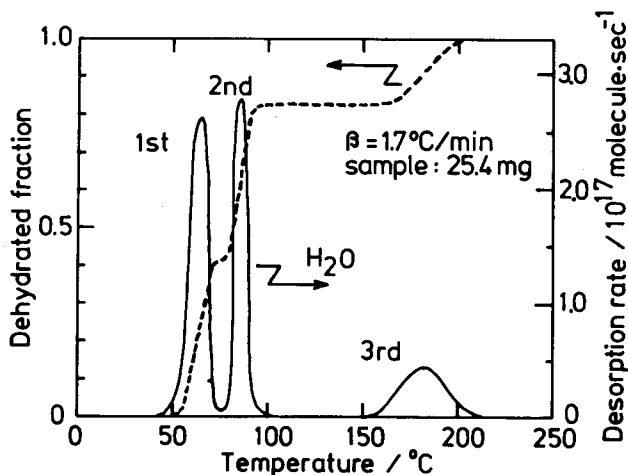


Fig. 4 Thermal desorption spectrum of the water from  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

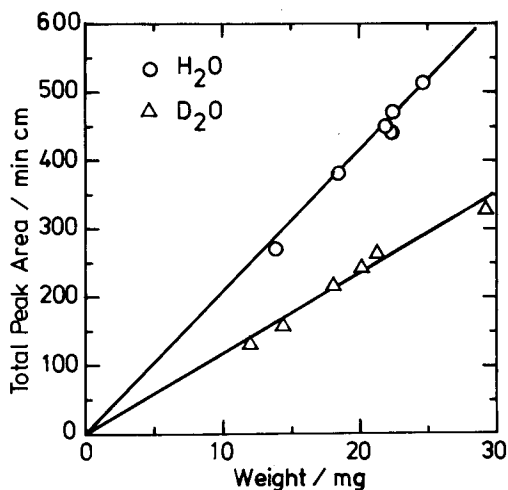


Fig. 5 Relation between the sample weight v.s. peak areas for  $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$  observed by TCD

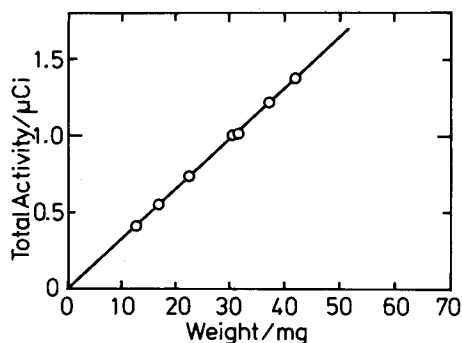
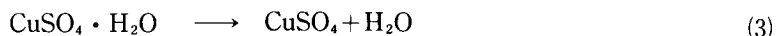
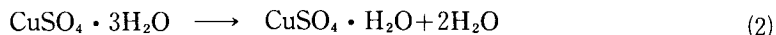
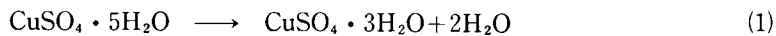


Fig. 6 Relation between the sample weight v.s. total activity of HT observed by proportional counter



以下、(1)(2)および(3)の各反応に対応する脱離ピークをそれぞれ、第1、第2および第3ピークと名付ける。

Fig. 7 に  $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{HTO}/\text{H}_2\text{O})$  中の HTO と  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離スペクトルの一例を示す。昇温速度は  $1.7^\circ\text{C}/\text{min}$  試料重量は  $21.9\text{mg}$  である。HTO についても三つの脱離ピークが観測された。第1および第2ピークの出現温度は誤差の範囲内で  $\text{H}_2\text{O}$  のピーク出現温度と

一致したが、HTO の第3ピークは H<sub>2</sub>O のそれよりも約 3°C高温側に出現した。

Table 1 Desorption peak temperatures for CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5D<sub>2</sub>O and CuSO<sub>4</sub>·5HTO

Sample	1st peak/°C	2nd peak/°C	3rd peak/°C
Cu SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	59.5 ± 1.2	80.6 ± 0.6	179.5 ± 1.7
Cu SO <sub>4</sub> ·5D <sub>2</sub> O	59.6 ± 2.7	80.4 ± 1.1	180.4 ± 1.4
Cu SO <sub>4</sub> ·5HTO	60.4 ± 1.1	81.0 ± 0.7	183.4 ± 1.4

Table 1 は H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O および HTO における各ピークの出現温度をまとめたものである。なお、表の数値は同一実験条件下における 6 回以上の測定結果の平均と偏差を表わしている。表より、第 1 および第 2 ピークに関しては H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O および HTO の間に有意の差は認められないが、第 3 ピークに関しては、HTO のみ H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O に対して約 3°C高温側に出現するという同位体シフトが観測された。

### 3-2 結晶水中の HTO の再分配

Fig. 7 に示したような脱離スペクトルより求めた脱離水中の HTO の比放射能([HTO の放射能]/[H<sub>2</sub>O の脱離量])は、試料調製時から測定までの試料の放置時間によって異なることが知られた。この変化の様子を Fig. 8 に示した。この図には第 1, 第 2 および第 3 ピークの比放射能の試料調製時からの経時変化が示されているが、図のように第 1 ピーク

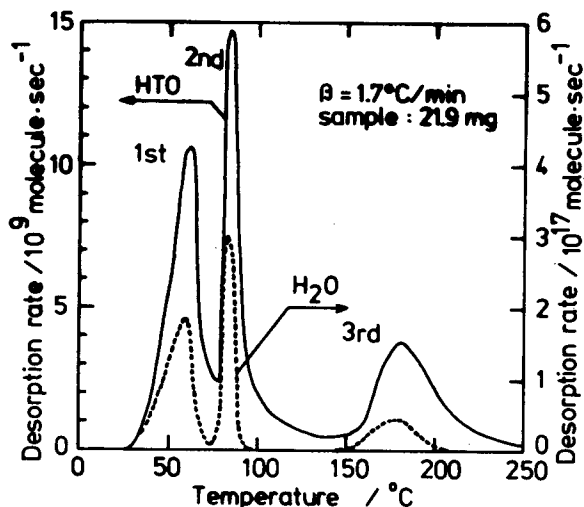


Fig. 7 Thermal desorption spectra of water (H<sub>2</sub>O) and tritiated water (HTO) from CuSO<sub>4</sub>·5(HTO/H<sub>2</sub>O)

の比放射能は減少し第 3 ピークの比放射能が増加した。他方、第 2 ピークの比放射能は試料調製時に用いたトリチウム水の比放射能、93μCi/cc と一致し、経時変化は認められな

った。さらに、第1ピークの減少量と第3ピークの増加量は一致することも知られた。この結果は、試料調製時には試料水と同じ比放射能のトリチウム水が結晶水中に取り込まれるが、時間の経過とともに第1ピークから第3ピークへのトリチウム水の再分配が起こっていることを示している。

Fig. 9 は  $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{HTO}/\text{H}_2\text{O})$  試料容器に常時乾燥窒素を流し、8日間放置した試料の  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{HTO}$  の脱離スペクトルである。両者とも三つの脱離ピークが観測されたが、共に第1ピークの脱離量が、密封容器に保管されている試料の第1ピークの脱離量に比べて著しく少なくなっていることが知られる。このような試料の各ピークの比放射能の経時変化を示したのが Fig. 10 である。図のように4日および8日間放置した試料の第1、第2お

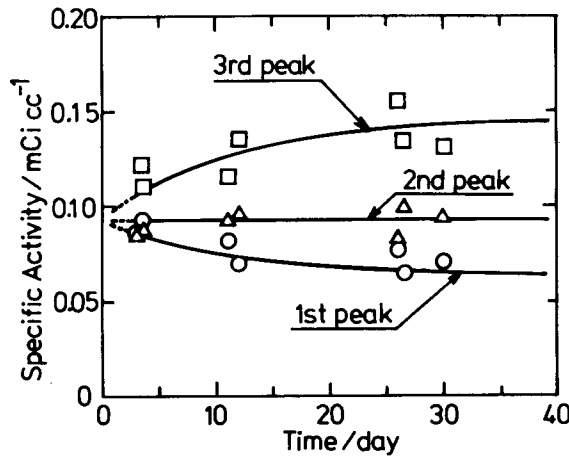


Fig. 8 Changes in the specific activity of tritium in each desorption peak with storage in closed container

よび第3ピークの比放射能はほぼ一定で、 $\text{HTO}$  の再分配は起きていないことが知られた。ここで、比放射能が  $62\mu\text{Ci}/\text{cc}$  と試料調製に使用したトリチウム水の比放射能 ( $93\mu\text{Ci}/\text{cc}$ ) よりも小さく測定されたのは、還元炉の性能劣化、すなわち Fig. 6 に示した較正直線の傾きが小さくなったものと考えられるが、Fig. 10 から少なくとも、乾燥窒素流通下では  $\text{HTO}$  の再分配は起きていないことは明白である。これらの結果は、Fig. 8 に示した  $\text{HTO}$  の再分配は気相を経由して起きていることを示唆している。

#### 4 考 察

Coats と Redfern らによれば<sup>9)</sup>、昇温速度を一定にした場合の結晶の分解・脱水反応は次式で表わされる。

$$\ln\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

ここで、 $T$  は絶対温度、 $A$  は頻度因子、 $R$  は気体定数、 $\beta$  は昇温速度、 $E$  は反応の活性化エネルギー、 $F(\alpha)$  は反応機構を記述する関数そして  $\alpha$  は反応率 ( $0 < \alpha < 1$ ) である。

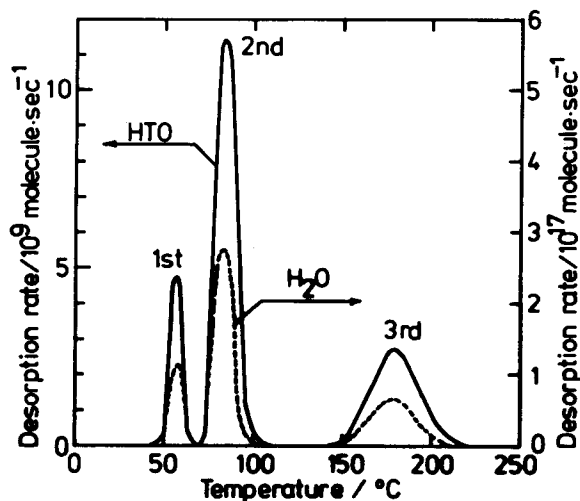


Fig. 9 Thermal desorption spectra of water (H<sub>2</sub>O) and tritiated water (HTO) from CuSO<sub>4</sub>·5(H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O) stored under dry-N<sub>2</sub> flow for 8 days

Tanaka によれば、硫酸銅五水塩の脱水反応では第1、第2および第3ピークについて、 $F(\alpha)$  はそれぞれ  $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ 、 $[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$  および  $-\ln(1-\alpha)$  である<sup>10)</sup>。これらの事実にもとづき、第1、第2および第3ピークについて(4)式の関係、すなわち  $1/T$  に対して  $\ln[F(\alpha)/T^2]$  をプロットすると Fig. 11 のような直線が得られ、これらの直線の傾きから  $E/R$  が、また縦軸との切片から  $\ln[(AR/aE)(1-2RT/E)]$  が得られる。ここで、 $1 \gg 2RT/E$  であるから、直線の傾きと切片から反応の活性化エネルギーおよび頻度因子が求められる。このようにして得られた H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O および HTO の脱離の活性化エネルギーならびに頻度因子は、第1ピークに関して H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O および HTO、いずれも誤差の範囲で一致し、それぞれの値は  $E_1=20\text{kcal/mol}$ 、 $A_1=1.1 \times 10^{10}\text{sec}^{-1}$ 、また第2ピークについても同様で、 $E_2=23\text{kcal/mol}$ 、 $A_2=1.1 \times 10^{11}\text{sec}^{-1}$  であることが知られた。一方、第3ピークでの脱離の活性化エネルギーは H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O および HTO ではほぼ等しく、 $E_3=35\text{kcal/mol}$  であったが、頻度因子は H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O と HTO とで異なり、それぞれ  $A_3(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})=8.3 \times 10^{13}\text{sec}^{-1}$  および  $A_3(\text{HTO})=5.3 \times 10^{13}\text{sec}^{-1}$  であった。すなわち、第3ピークの脱離においては活性化エネルギーにほとんど差はないが、H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O の脱離反応の頻度因子は HTO のそれよりも約1.6倍大きい。HTO の第3ピークの出現温度が H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O よりも約3°C高温側にシフトしたのは HTO の脱離速度が H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O よりも頻度因子分だけ遅いためである。

硫酸銅五水塩および三水塩の構造はX線回析法によりそれぞれ、Beevers と Lipson<sup>5)</sup> および Zahrobsky と Baur<sup>6)</sup> により調べられている。この構造にもとづき、Kita らは等温脱離における硫酸銅五水塩の水分子の脱離を次のように説明している<sup>7)</sup>。すなわち、硫酸基に



水素結合した構造水 1 分子と 4 個の配位水中の 1 分子，合計 2 分子が最初に脱離し，三水塩となる。次いで，銅イオンに配位した 3 個の配位水中の 2 分子が脱離し一水塩となる。最後に水 1 分子が脱離し無水硫酸銅となる。このような結晶水の脱離機構は，本研究における昇温脱離反応にも適応できるものと考えられる。

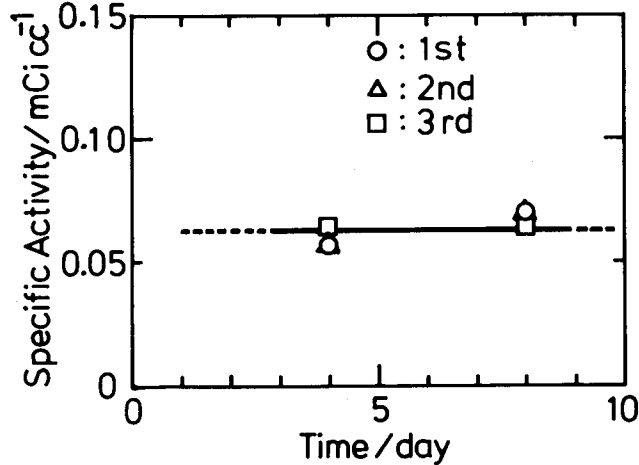


Fig. 10 Changes in the specific activity of tritium in each desorption peak with storage under continuous dry-N<sub>2</sub> flow

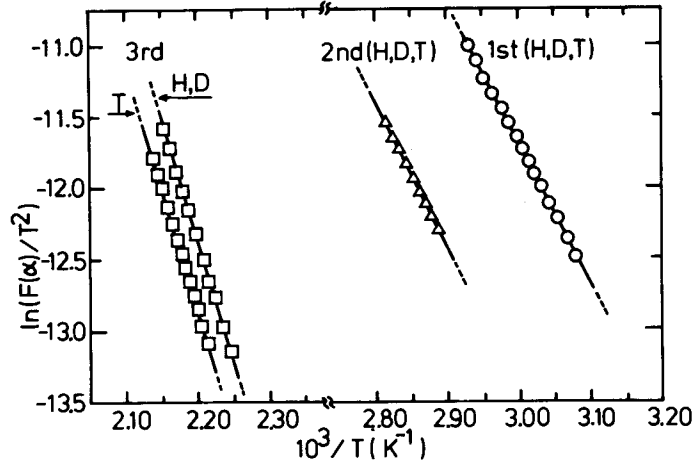
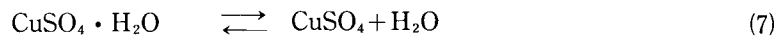
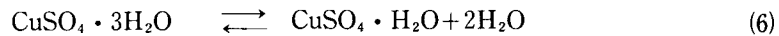
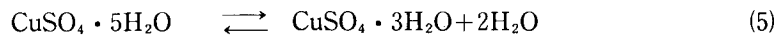


Fig. 11 Plots of  $\ln [F(\alpha)/T^2]$  against  $1/T$

Fig. 8 の測定では，試料は密封容器中に保管されていたので，試料と容器内の気相の間は，以下の平衡状態にあったものと考えられる。



従って，気相を経由しての結晶水の再分配が起こり得る。このことは，試料を乾燥窒素気流中に保管した場合にはトリチウム水の再分配が起きない (Fig. 10) ことから支持され

る。さらに、Fig. 9 に示した結果によれば、窒素気流中に保管した場合には反応(5)による脱離反応は室温でもかなり速く進行するが、(6)の脱離反応の進行は遅い。例えば、脱離のパラメータから求めた室温における脱離の速度は、 $\vec{v}_5=1.8\times 10^{19}$  molecule/sec であるのに対し、 $\vec{v}_6=1.2\times 10^{18}$  molecule/sec である。ここで、 $\vec{v}_5$ 、および  $\vec{v}_6$  はそれぞれ反応(5)および(6)における正反応の速度を表わしている。平衡状態では正反応の速度と逆反応のそれが等しいことを考慮すると、HTO と H<sub>2</sub>O の交換反応の頻度は反応(5)の方が反応(6)よりも約15倍も大きい。他方、水の脱離反応に関しては反応(3)にのみ同位体効果が見い出され、H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O の脱離の頻度は HTO の約1.6倍であった。ここでは明らかに HTO が残留し易く H<sub>2</sub>O は脱離し易い。以上のことを考慮すると、第3ピークに HTO が濃縮され易いが、交換反応の頻度の相違から HTO の供給は主として反応(5)から行なわれ、(6)の寄与は小さい。このため、見かけ上第2ピークにおける HTO の比放射能は変化せず、第1ピークにおける HTO の比放射能が減少するものと考えられるが、その詳細を明らかにするためには水和反応の同位体効果を測定する必要がある。

## 5 ま と め

硫酸銅五水塩を H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O および HTO について調製し、各々の脱離過程と HTO の吸蔵状態について調べた結果、次のことが知られた。

1. 水の脱離に関し、第1と第2ピークの出現温度には同位体効果は観測されなかったが、第3ピークでは HTO は H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O よりも約3°C高温側に出現するという同位体シフトが見い出された。
2. 脱離ピークを解析した結果、H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O および HTO で脱離反応(1)、(2)および(3)の活性化エネルギーはほぼ等しく、それぞれ20、23および35kcal/mol であった。
3. 脱離反応(1)および(2)で頻度因子は H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O および HTO でほぼ等しく、それぞれ  $1.1\times 10^{10}\text{sec}^{-1}$  および  $1.1\times 10^{11}\text{sec}^{-1}$  であった。一方、反応(3)では H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O に対して  $8.3\times 10^{13}\text{sec}^{-1}$  であったが HTO に対しては  $5.8\times 10^{13}\text{sec}^{-1}$  であり H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O が HTO に比べ約1.6倍大きかった。
4. 密封容器に保管された試料では、気相を経由して HTO の再分配が進行し、その結果、第1ピークから第3ピークへのトリチウムの濃縮が起こる。

## 文 献

- 1) 例えば、松山政夫、三宅均、芦田完、渡辺国昭、竹内豊三郎 富山大学トリチウム科学センター研究報告 1, 15 (1981)
- 2) for example, M.E.Malinowski, J. Vac. Sci. Technol.,18 (3) ,116 (1981)
- 3) for example, K.Ichimura,N.Inoue, K.Watanabe and T.Takeuchi, J. Vac. Sci. Technol., A2 (3) , 1341 (1984)
- 4) 高田健三、山本定明 総合総括班事業「トリチウム安全取扱いの目安について」研究報告書

硫酸銅結晶水の吸蔵・脱離における同位体効果

- No.2, p.49 (1983), 科学研究費補助金エネルギー特別研究 (核融合)
- 5) C.A.Beevers and H.Lipson, Proc. R. Soc. London, Ser.A, **146**, 570 (1984)
  - 6) R.F.Zahrobsky and W.H.Bauer, Acta Crystallogr., Sect.B, **24**, 508 (1968)
  - 7) I.Kita and S.Matsuo, J. Phys. Chem., **85**, 792 (1981)
  - 8) H.Tanaka, Thermochimca Acta, **43**, 289 (1981)
  - 9) A.W.Coats and J.P.Redfern, Nature (London), **201**, 68 (1964)
  - 10) H.Tanaka, Thermochimca Acta, **46**, 139 (1981)