α -アルミナ付白金および白金黒触媒によるアセチレンの選択的水素化反応^{*}

(昭和39年12月9日受理)

加部 利明・安盛 岩 雄†

α -アルミナ付白金および白金黒触媒によるアセチレンの水素化反応について、温度範囲 $30^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、水素圧 33mmHg 、アセチレン圧 17mmHg の条件のもとに反応速度、生成エチレン-エタン比としての選択率およびそれらの温度変化を求めた。低温側では選択率はアセチレン圧が数 mmHg に低下するまではほぼ一定となる。また反応系に重エチレンを混入したときの生成重エタン内の重水素分布から、反応初期に気相にあるエチレンはアセチレンの水素化反応および重合反応にほとんど寄与しないことが示された。これらの事実から 150°C 以下での反応初期のエチレン、エタンおよび重合体(主として C_4 炭化水素)の生成は並発反応機構によると結論した。

反応初期の選択率は温度上昇とともにわずかに増大するが、 150°C より高温側では急速に増大する。重合反応も温度上昇とともに次第に増大する。低温でのエチレンおよびエタン生成の活性化エネルギーは 10.1 および 8.9kcal/mol である。

また、種々の条件で処理を行なった白金黒触媒による 30°C でのアセチレン水素化反応から、還元が進むにしたがい選択率は急速に減少すること、およびシンタリングが進行するにつれ選択率はわずかに増大することが示された。

以上の結果を、さきに報告したパラジウム触媒による結果と比較し、アセチレン水素化反応の機構および選択性の原因について考察した。

1 緒 言

白金触媒によるアセチレン水素化反応については多くの研究が行われてきた¹⁾。白金線によるこの反応の動力学的研究から、Farkas ら²⁾は、反応後期に反応速度の急速な増加を見だし、反応初期には水素の o - p 転位および重水素交換反応がいちじるしく抑制されることから、アセチレンが強く吸着していることを示した。Sheridan³⁾ は白金-軽石系(1:10 および 250)触媒を用いて、反応中のガス分析を行ない反応初期よりエタンの生成することを見だし、水素化速度は水素圧についてほぼ1次であり、酸素の混入は水を生成する以外は反応にほとんど影響しないとした。また Bond ら⁴⁾はアルミナ付触媒を用い、 110°C においては選択率は水素分圧の増大により減少することを見だししている。これらの研究によって反応の特性がほぼ明らかにされたが、さらに詳細な反応の機構、とくに反応初期におけるエタンの生成がエチレンを経る連続反応であるか、または並発反応であるかの問題や、触媒表面状態の変化に基づく選択性の変化などいまだ不明の点が少ない⁵⁾。

著者らは触媒作用の選択性の原因を明らかにするためにこの水素化反応をとりあげ、さきにパラジウム触媒による反応の機構、表面状態 および 分散度の選択性におよぼす効果について報告した⁷⁾。ここでは触媒として α -アルミナに付着させた白金により、全圧 50mmHg の化学量論的アセチレン-水素混合気体を用いて、 $30^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で反応の動力学および選択率(生成エチレン-エタン比)の変化を求めた。また重エチレンを混入した

反応系について生成エタン中の重水素分布を調べた。さらに白金黒触媒について種々の温度で行なった熱処理、および還元処理の触媒活性および選択率におよぼす影響を検討した。これらの結果を前報のパラジウム触媒による結果と比較して、反応機構および選択性の原因について考察した。

2 実 験

2.1 試料および触媒

反応気体である水素およびアセチレンは前報⁷⁾と同様に高干穂工業製ガラスアンプル入り純ガスを使用した。

重エチレンは重アセチレンを重水素化し、ガスクロマトグラフにより分離精製した、 C_2D_4 : 92.5%, C_2HD_3 : 4.2%, $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$: 2.1%, C_2D_2 : 1.2% の組成のものをを用いた。

触媒は西尾工業製粒状 α -アルミナ(36 メッシュ)に特級塩化白金水溶液を、金属白金について重量比として 1:100 となるように付着させ、乾燥後、水素気流中で 150°C 、4 時間還元してつくった。

白金黒触媒は、特級塩化白金水溶液を Willstätter の方法⁹⁾によりホルマリンで還元してつくり、水中に保存した。

2.2 装置および実験方法

装置は既報⁷⁾と同じものを使用した。

実験方法も既報⁷⁾とほぼ同様であるが、 α -アルミナ付触媒は水素圧 50mmHg 、 200°C で 8 時間還元を行ない、また白金黒触媒は種々の温度で還元処理および熱処理を行なったのち、アセチレン 17mmHg 、水素 33mmHg の混合気体を反応装置に導入し反応を開始させた。

分析は自製減圧型ガスクロマトグラフおよび質量分析計(日立、RMU-5B型)によった。

3 結 果

3.1 50°C におけるアセチレンの水素化反応

図1に 50°C における水素化反応の時間経過によるアセチレン、エチレンおよびエタンの分圧変化を示した。

生成するエタンとエチレンとの比、すなわち選択率 $S = P_{\text{C}_2\text{H}_4}/P_{\text{C}_2\text{H}_2}$

9) R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, *Ber.* **54B**, 113(1921).

*1 この報告を“アセチレンの選択的水素化反応に関する研究(第3報)”とする。

† Toshiaki KABE, Iwao YASUMORI 東京工業大学理工学部化学科、東京都目黒区大岡山

1) G. C. Bond, "Catalysis Vol. III" Reinhold Pub., New York (1955)p. 123.

2) A. Farkas, L. Farkas, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3396(1939).

3) A. Farkas, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 908(1939).

4) J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 305.

5) G. C. Bond, P. B. Wells, Proc. 2nd International Congress on Catalysis(Paris, 1961), **1135**, 1139.

6) G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1537(1958).

7) 加部, 安盛, 日化 **85**, 410(1964).

8) 前報(第2報), 安盛, 加部, 日化 **86**, 39(1965).

図1 アセチレンの水素化反応(50°C)

$P_{C_2H_6}$ の値はアセチレンの大半が消費しつくされるまでほぼ一定となる。

また, 反応の時間経過から求めた速度式は水素圧に1次, アセチレン圧にほぼ0次であった。これは, Sheridan⁴⁾ が白金-軽石上で求めた結果に一致する。

つぎに重エチレン, アセチレンおよび水素, おのおの 10.3, 13.0, および 26.5 mmHg の混合ガスを用いたときの, 反応中の気相成分およびその重水素化率の変化を表1に示した。

表1 反応生成物中の重水素化物存在比(50°C)

反応時間 (min)	0	60	110	220
アセチレン圧 (mmHg)	13.0	8.8	5.2	0.7
C_2H_2 (%)	100	100	99	98
C_2HD (%)	0	0	1	1
C_2D_2 (%)	0	0	0	1
エチレン圧 (mmHg)	10.3	12.5	14.8	14.5
C_2H_4 (%)	0	21	30	39
C_2H_3D (%)	0	0	<1	<1
$C_2H_2D_2$ (%)	2 ^{a)}	2	2	2
C_2HD_3 (%)	5 ^{a)}	5	5	6
C_2D_4 (%)	93	72	63	52
エタン圧 (mmHg)	0.1 ^{a)}	2.0	3.1	7.2
C_2H_6 (%)	0	65	64	50
C_2H_5D (%)	0	10	6	10
$C_2H_4D_2$ (%)	0	5	10	9
$C_2H_3D_3$ (%)	0	5	6	9
$C_2H_2D_4$ (%)	0	10	11	20
C_2HD_5 (%)	0	0	0	1
C_2D_6 (%)	100 ^{a)}	5	3	1

注 a) 重エチレン中に不純物として初めから混入。

3.2 反応の温度変化

図2, および図3に 100°C および 200°C における反応経過を選取率の変化とともに示した。

100°C 以下では, 分圧変化は 50°C の場合とほぼ同様の経過をたどる。反応初期におけるエチレン/エタン比は一定であり, 温度上昇とともに, その値はわずかに上昇する。また 150°C 以上では, エチレン/エタン比は反応初期の値より減少していく。

30°~200°C の範囲で得た初期反応速度および初期選取率 S の温度変化を図4に示した。

図2 アセチレンの水素化反応(100°C)

図3 アセチレンの水素化反応(200°C)

○: 全反応速度, ●: 選取率, ×: 重合率
 ----: 初期エチレン生成速度
 -·-·: 初期エタン生成速度

図4 反応特性の温度変化

また全反応速度および選取率から反応初期におけるエチレンおよびエタン生成反応速度を分離して表わすことができる。これらの値をも図4に示した。これから求めた初期エチレン, および初

期エタン生成速度の活性化エネルギーはおおの 10.1 および 8.9 kcal/mol であった。

3.3 重合反応

水素化反応の進行にともないアセチレンの重合体が生成する。50°C における C_4 成分の経時変化を図 5 に示した。

○: 1,3-ブタジエン, □: 1-ブテン, ●: *n*-ブタン,
 ○●: *trans*-2-ブテン, ●●: *cis*-2-ブテン
 反応条件: 水素圧 34mmHg, アセチレン圧 16mmHg
 反応温度: 50°C, 触媒量: 2.0 g

図 5 アセチレン重合生成物の経時変化

またアセチレン, 重エチレンおよび水素, おおの 13.0, 11.6 および 26.0mmHg の混合気体を用いた 50°C における反応終了後の C_4 成分の比は *n*-ブタン: 1-ブテン: *trans*-2-ブテン: *cis*-2-ブテン = 6.5: 1.0: 3.9: 2.2 であり, C_4H_6D 量は C_4H_{10} 量の約 10%, C_4H_7D 量は C_4H_8 量の約 9% であった。また D 原子の 2 個以上入ったものは認められなかった。

アセチレン 16mmHg, および水素 34mmHg の混合気体を用い, 反応終了後の C_4 生成量の温度変化を図 4 に示した。 C_4 生成量は 30°C では全アセチレン量の 7.6% であるが, 200°C では 10.8% に増加する。これから C_4 生成の活性化エネルギーを評価すると約 10.5 kcal/mol となる。また, C_6 生成量は 1% 以下であり定量はできなかった。

3.4 白金黒によるアセチレンの水素化反応(30°C)

白金黒を排気乾燥し, 150°C で 2 時間水素還元したのち, 種々の温度で熱処理を行ない, 30°C でアセチレン水素化反応を行なった。表 2 にアセチレン水素化反応の速度および選択率とともに白金黒の表面積および X 線粒徑を示した。

表 2 種々の白金黒における活性と選択性の関係(30°C)

処理条件	選択率	反応速度定数 ($\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	X 線粒徑 ^{b)} (Å)	表面積 ^{c)} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
還元のみ	1.1	3.0	80	12
200°C, 3 hr	1.2	1.45	102	6
300°C, 3 hr	1.3	0.92		
400°C, 1 hr	1.7	0.16		
400°C, 3 hr	1.8	0.11		2
600°C, 3 hr	3.0	—	480	

注 a) 低活性のため測定されなかった。

b) フィリップス X 線回折計による, [111] 回折線の半値幅から求めた。

c) 77°K, 窒素吸着によった。

つぎに水素圧 50mmHg のもとで種々の温度で処理した白金黒を用いてアセチレン水素化反応を行なった。表 3 に水素処理条件による活性および選択性の変化を示した。

表 3 白金黒の水素処理条件と活性と選択性との関係(30°C)

処理条件	X 線粒徑 (Å)	選択率	反応速度定数 ($\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)
未処理の	102	11	0.02
100°C, 2 hr	—	8.1	—
150°C, 2 hr	80	1.1	3.0
200°C, 2 hr	—	0.9	—
350°C, 2 hr	370	1.7	0.08
Pt- α - Al_2O_3 ^{b)}	—	1.4	0.06

注 a) 200°C, 1 時間排気。

b) 200°C, 8 時間水素処理, Pt- α - Al_2O_3 (1: 100)。

4 考 察

4.1 反応機構

著者らはさきに, α -アルミナ付パラジウム触媒によりアセチレン水素化反応の動力学を研究し,

- 1) エチレンおよびエタンの初期生成速度は常温付近でいずれも水素圧に 1 次でアセチレン分圧によらない。
- 2) 両生成物の比, すなわち選択率は反応中期の急激なエタン生成が起るまでほぼ一定である。

このことから,

- 3) 表面から脱離したエチレンは反応中期までほとんど再吸着されない。
- 4) 初期においてエチレンおよびエタンは並発的に生成する。と推定しつつきの反応機構を提出したり。

ここに記号 * は吸着による結合を, $\rightarrow$ は律速段階を示す。

白金触媒の場合は 3.1 に示したように, 反応初期より多量のエタンが生成する。しかし選択率はパラジウムの場合と同様, アセチレン水素化反応中は一定値をたもっている。また気相に多量の重エチレンを混入したとき, 生成するエタン中の重エタン $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_4$ の量は 10 数% である。これらの点から, 白金触媒においても初期生成エタンの大部分は並発的に生成すると考えられ, 反応機構はパラジウムの場合と同様であると推定される。

反応(I)および(II)は吸着アセチレンと吸着水素分子または気相の水素との反応を意味し, 速度式については既報⁷⁾とまったく同様にして, つぎのように近似される。

高温またはアセチレン圧が低いとき

$$v_{\text{I(II)}} = k_{\text{I(II)}} P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \quad (1a)$$

低温またはアセチレン圧が高いとき

$$v_{\text{I(II)}} = k_{\text{I(II)}} P_{\text{C}_2\text{H}_2}^{-1} P_{\text{H}_2} \quad (1b)$$

(1a)および(1b)式の間状態では

$$v_{\text{I(II)}} = k_{\text{I(II)}} P_{\text{H}_2} \quad (1c)$$

となる。

Sheridan⁹⁾ は 72°C でアセチレン水素化速度は水素圧の 1~1.2 次であり、アセチレン圧 100 mmHg 以上でアセチレン圧に対して -0.7 次、162°C ではアセチレン圧 150~200 mmHg の範囲でアセチレン圧に 0 次であるとしている。この結果は(1b)および(1c)式とよく一致する。

また、 E_{I} および E_{II} を反応(I)および(II)の活性化エネルギー、 $Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$ および Q_{H_2} をアセチレンおよび水素の吸着熱とすると、見かけの活性化エネルギーは(1)式のおおのについて、

$$E_{\text{I}} - Q_{\text{H}_2} - Q_{\text{C}_2\text{H}_2} \quad \text{および} \quad E_{\text{II}} - Q_{\text{C}_2\text{H}_2} \quad (2a)$$

$$E_{\text{I}} - Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{C}_2\text{H}_2} \quad \text{および} \quad E_{\text{II}} + Q_{\text{C}_2\text{H}_2} \quad (2b)$$

$$E_{\text{I}} - Q_{\text{H}_2} \quad \text{および} \quad E_{\text{II}} \quad (2c)$$

となる。3.1 および 3.2 の測定条件では、速度式および活性化エネルギーは低温のとき(1b)または(1c)および(2b)または(2c)式、高温になるにつれ(1a)および(2a)式に移行すると考えられる。

反応(III)はエチレンの吸着および脱離反応であり

表 1 に示したように、反応初期より重エチレンの水素化物が 10% 以上生ずることから、アセチレン水素化反応中にも気相エチレンの吸着がわずかに起っていると考えられる。しかし、気相エチレン中に水素の交換反応がほとんど認められないことは吸着エチレンの脱離が非常におそいことを示唆している。

表 1 の重エタン(C_2D_6)は最初から不純物として混入したものである。反応中に生成するエタンは C_2H_6 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_4$ の 5 種類である。表 1 から吸着アセチレンから生じた吸着軽エチレン($\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2^*$)と、気相重エチレンから生じた吸着重エチレン($\text{D}_2\text{C}-\text{CD}_2^*$)との比率を評価すると、反応時間 60 分で 76:19、110 分で 75:22 となる。律速段階のあとにあるので吸着エチレンが交換平衡にあるとすると、生成するエタンは C_2H_6 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$: $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$: $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3$: $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_4$ のおおのについて 9.5:31:36:17:2.5 と中央が最大の分布を示す¹⁰⁾。しかし表 1 の結果は逆であり、吸着エチレンは交換平衡には達していないと考えられ、この原因は反応(IV)の速度が交換速度にくらべて十分はやいためである。

反応(V)は吸着ビニラジカルまたは吸着ビニル基の重合反応

ニッケル触媒上でのアセチレン水素化反応にともなう重合反応について、Sheridan は吸着ビニラジカルによる重合機構を提出している¹⁰⁾。白金触媒でも図 5 に示したように、反応初期には多量の 1,3-ブタジエンが生成しており、これは吸着ビニラジカルまたは吸着ビニル基の重合によって生ずると思われる。

また、3.3 に示したように、重合生成物中に重水素原子が 2 個以上入ったものが認められないことから、気相のエチレンは直接

反応には寄与していないと見られる。

4.2 選択性

4.1 の反応機構にしたがって、選択率 S をあらわす近似式はすでに求めた。ここでは、新たに低温では吸着エチレンの脱離はほとんど起らないが、エチレンの吸着が若干起ることが確認されたので、この点を考慮するとエチレン脱離速度 $v_{-\text{III}}$ と吸着速度 $v_{-\text{III}}$ との比は

$$\frac{v_{-\text{III}}}{v_{-\text{III}}} = c \cdot \exp\left(-\frac{Q_{\text{C}_2\text{H}_4}}{RT}\right) \quad (3)$$

となる。ただし、 $Q_{\text{C}_2\text{H}_4}$ はエチレンの吸着熱を示す。

初期選択率 S は前報⁹⁾と同様の取り扱いにより、重合反応を無視して、

$$S = \frac{v_{\text{I}} + v_{\text{III}} - v_{-\text{III}}}{v_{\text{IV}}} \\ = a \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{II}} - E_{\text{I}}}{RT}\right) \left[1 + b \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{IV}} - Q_{\text{C}_2\text{H}_4}}{RT}\right) \times \left\{1 - c \cdot \exp\left(\frac{Q_{\text{C}_2\text{H}_4}}{RT}\right)\right\}\right] \\ + b \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{IV}} - Q_{\text{C}_2\text{H}_4}}{RT}\right) \left\{1 - c \cdot \exp\left(\frac{Q_{\text{C}_2\text{H}_4}}{RT}\right)\right\} \quad (4)$$

となる。ここで a 、 b および c は温度は強く依存しない定数である。低温では吸着エチレンの脱離はほとんど起らないので、(4)式はつぎのように近似される。

$$S = a \cdot \exp\left[\frac{(E_{\text{II}} - E_{\text{I}})}{RT}\right] \quad (5)$$

また高温では、気相および吸着相にあるエチレンが平衡に近づくとする、

$$S = a \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{II}} - E_{\text{I}}}{RT}\right) + b \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{IV}} - Q_{\text{C}_2\text{H}_4}}{RT}\right) \\ \simeq b \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{IV}} - Q_{\text{C}_2\text{H}_4}}{RT}\right) \quad (6)$$

が成立する。上の各式に実測値として得られた $E_{\text{II}} - E_{\text{I}} = 1.2 \text{ kcal/mol}$ を代入し、また $E_{\text{IV}} - Q_{\text{C}_2\text{H}_4}$ の値として -8.0 kcal/mol を用いると、図 4 に示した選択率の温度変化によく適合することがわかる。

(6)式の E_{IV} はさきに述べた反応機構から、吸着エチレンと気相水素からエタンを生ずる過程の活性化エネルギーとみられるので¹¹⁾、 $E_{\text{IV}} - Q_{\text{C}_2\text{H}_4}$ は会合機構によるエチレンの水素化反応の高温側における活性化エネルギーに等しい。堀内は白金ハク触を用いた Farkas の結果からこの値を -10.1 kcal/mol と推定したが¹¹⁾、これは上の値とほぼ妥当な値を示している。

4.3 白金黒

表 2 に示したように、十分還元した白金黒ではシタリング媒進むにつれて活性は急速に低下するが、選択率はわずかに上昇していく、この結果はパラジウム黒の場合と逆である。この点については、パラジウム黒と同様、つぎの二つの説明が可能である。

i) シタリングにより、水素の吸着熱の減少以上にアセチレンの吸着熱が減少すると仮定すると、触媒表面上の空の吸着点が増し、相対的に吸着水素による反応(I)が増大する。

ii) 反応(I)および(II)はおのおの別の活性点上で進行し、

*2 60 分と 110 分の平均値、75:20 として、同位体効果を無視し、単純に比率則から求めた。

10) J. Sheridan, J. Chem. Soc. 1945, 133.

*3 吸着エチレンおよび気相水素の系は吸着エチル基および吸着水素原子からなる系と部分平衡にある。

11) 堀内, 触媒 2, 99(1947).

シンタリングは(Ⅱ)の活性点をより多く消失させる。

また表3に示したように、還元の不十分な触媒は活性は低いが、選択性は非常に高い。しかし水素処理が進むにつれて活性は急速に上昇し、一方選択性は低下する。これは触媒表面に存在していた毒物が水素還元処理によって取りのぞかれるためと推定される。吸着物の成分は現在のところ不明であるが、これを吸着酸素とすると、反応気体中に加えた酸素は水と少量の炭酸ガスを生

ずるほかは反応に直接影響を与えないとする Sheridan の結果⁴⁾と矛盾する。したがって、これは白金黒生成の過程で表面に強く吸着した塩素イオンその他による毒作用と思われる。以上の諸点は、シンタリングによる白金表面の構造変化または種々の毒物の添加による活性変化の検討によってあとに明らかにされるであろう。

(1964 年 4 月, 日本化学会第 17 年会(一部)講演)

東京都内河川水の臭素含量

(昭和39年9月24日受理)

上野 精一†

陸水における臭素の地球化学的研究の一部として、東京都内の多摩川、石神井川、神田川その他の小河川の臭素含量ならびにその時間変化について調べ、つぎの結果を得た。

多摩川(小川内貯水池) 0.004 mg/l、多摩川(丸子ダム上) 0.140 mg/l、江戸川(金町浄水場) 0.015~0.039 mg/l、新河岸川 0.065~3.63 mg/l、石神井川 0.19~0.29 mg/l、神田川 0.13~0.39 mg/l、古川 0.129~0.96 mg/l、目黒川 0.142~0.192 mg/l。

河川水の臭素および塩素含量は海に近いところではともに大きく、臭素/塩素比は 0.34×10^{-2} を示し、海水の値とよく一致するので下流では海水が混入していることが明らかになった。河口よりかなり上流においてもいちじるしく汚染されている場合は塩素、臭素量ともに比較的多く、臭素/塩素比が 0.3×10^{-2} よりいちじるしく大きいものと小さいものがある。これらは人為的汚染に基因する。

1 緒言

河川の臭素含量については、Heide¹⁾ および Behne²⁾ の報告があり、ソ連では Korovalov³⁾ の3報告などがある。本邦河川については三宅ら⁴⁾の報告があるが、河水が流下するにしたがって臭素含量がどのように変化するか明らかでない。

いま東京都内の河川についてみると、市街地を流れる下流部においては明らかに工場排水や、住宅下水の多量の混入によりいちじるしく汚染されているので、これらの河川の臭素含量を検することは上流部については人為的汚染の比較的小さい場合の臭素の分布や循環を考察するに役立ち、下流部については人間活動を含めた広い意味の臭素の分布や循環を知る手がかりを与えるものと考えられる。このような目的で東京都内を流れる多摩川、新河岸川、石神井川、神田川、目黒川および排水ポンプ場⁵⁾の水について臭素含量を測定した。

また神田川の長者橋、その他数箇所では、月日をおいてくり返し試水を探取し臭素含量の変化を調べ、なお、また石神井川については7箇所において1日の中で1時間おきに13回採水を行なって臭素含量の時間的変化を調べた。

2 測定方法

試水は北原式採水器、または採水バケツを使用して、ポリエチ

レン製ビンに採取した。臭素が約 0.1 mg ないし 0.01 mg 含まれるように試料をとり、東洋河紙 5C で浮遊物をろ別したのち、そのろ液に炭酸ナトリウム 10% 溶液約 10 ml を加えて蒸発ザラで蒸発濃縮を行ない、炭酸カルシウムなどの沈殿をろ別したのち、ろ液を白金製蒸発ザラに移し、蒸発乾固し、さらになるべく低い温度で強熱して有機物を分解し残った固形物の可溶物質につき、ヨウ素滴定法で臭素の定量を行なった。

3 測定結果

3.1 東京水道水の臭素含量

東京都内の水道水は主として多摩川と江戸川から供給されているが、地下水も少量ではあるが利用されており、また相模湖の水も供給されている。これらの水の臭素含量を明らかにするため、昭和37年7月から9月まで貯水池、浄水場などから得た試料についてその臭素含量を測定し表1の結果を得た。またその採水点は図1に示すとおりである。

試水には原水をミョウバン処理したのち、ろ過して得た水に殺菌のため遊離塩素を加えたいわゆるろ過水と、始めの原水とがあるが、両者の臭素含量には差が認められなかった。

水道水中の臭素量は概して塩素含量の多いものの方が多い。多摩川の比較的下流で川水を取り入れている玉川浄水場の水は Br/Cl が 0.64×10^{-2} で海水の値 0.34×10^{-2} よりいちじるしく多いが、この川水は最近ひどく都市下水や工業排水が混入しているため COD がいちじるしく大きいことがわかっている。また都立大学の水道水(玉川浄水場より上流にある砧浄水場から給水されるもので、この水は多摩川の伏流水を利用したものである)は、Br/Cl 比は 0.39×10^{-2} であった。その他の浄水場、貯水池の

† Seichi UENO 東京都立大学理学部化学教室、東京都世田谷区深沢町

1) F. Heide, J. Kaeding, *Naturwissenschaften* 41, 256(1954).

2) W. Behne, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 3, 186(1953).

3) G. S. Korovalov, *Akad. Nauk S. S. S. R. Doklady* 129, 912 (1959).

4) 三宅, 他 10 名, 日本化学会地球化学討論会講演(1962).

*1 小川の水位が平均海面とはほぼ等しいため、河水はそのままだけは流下し難い、そのため東京都ではポンプを使用して放流している。