

研究課題：マグネシウムを用いた水-水素還元法による水素同位体比測定法の有用性及びその検証

研究者：栗田 直幸（東京工業大学 環境理工学創造専攻）

受け入れ教官：日下部 実

研究期間：平成10年9.14～10.3

はじめに

水の同位体比測定には、ウラン、亜鉛等を用いて試料水を水素に還元するという水素還元法または白金触媒を用いて試料水と同位体平衡になった水素ガスの水素同位体比を測定するという平衡法が過去の研究で多く用いられている。前者は岩石中に含まれる水や大気中の水蒸気といった少量の試料水（数 μ l）の測定に利用されており、後者の平衡法は、主に降水、地下水試料といった比較的試料量が多い（数ml以上）に用いられている。このうち前者の還元法には、還元剤としてウランや亜鉛が用いられてきたが、ウランについては入手が困難な上取り扱いが不便という短所があり、亜鉛についても特定の業者の亜鉛のみ利用可能であり、その亜鉛の入手には時間がかかり且つ非常に高価であるという短所がある。そこで本研究では入手が簡便で且つ安価であるマグネシウムを用いて試料水を水素ガスに還元して同位体比を測定するという手法の確立を試みた。マグネシウムを用いた還元法は、Jin Deqiu, Wang Zhengxin らによって発表され（1）、その後 Halas らによって改良された（2）。本研究では、日本では Halas らが用いた顆粒状のマグネシウムを入手することは困難であるために日本でも用意に入手できる削りかす状のマグネシウムを用いて Halas の手法を基に、削りかす状のマグネシウムを用いた還元法を検討してみた。

実験

Halas ら過去の研究においては、マグネシウム還元法の有用性等の検証が行われていなかった為今回の実験では削りかす状のマグネシウムを用いた還元法を確立するとともにその有用性を調べるために以下の項目について実験を行った。

1. 試料を同一前処理する事による値の再現性
2. マグネシウムに白金コーティングする際の試薬コンタミの有無
3. マグネシウムの種類が変わることによる誤差の有無
4. 試料水とマグネシウムの量比が変わることによる値の安定性

結果

1. 値の再現性

MSA 水 ($\delta D = -47\%$) を44 回繰り返し前処理したときの標準偏差が 0.47 であり、この手法による値の再現性には問題ないことが示された。

2. 試薬コンタミ

今回の実験では、9/15 にヘキサクロロ白金コーティングしたマグネシウムと 9/28 に同じヘキサクロロ白金を2倍量に増やしてコーティングしたマグネシウムの比較を行うことによって、試薬コンタミの検証を行った。結果は 9/28 にコーティングしたマグネシウムを使用した値の方が 9/15 に前処理したマグネシウムで行った結果よりも 2~5% 重く、両者の間には有意な差が見られた。ゆえにこの手法では試薬コンタミがあると考えられる。

3. 種類の異なるマグネシウムの比較

今回の実験では、Merc 社製のマグネシウム（1995 年製、1998 年製）、和光化学社製のマグネシウム及び同社のグリニヤール反应用マグネシウム、合計 4 種類を用いて各マグネシウム間の比較検証を行った。このうち、和光社のマグネシウムは、均一に白金コーティングができなかったために今回の実験では使用しておらず、今回の実験は残りの 3 種類について行った。結果を見ると、3 種類の値にはそれぞれ有意な差は見られなかったが、1998 年製の Merc 社 マグネシウムのみ 20 回測定したときの繰り返し精度が 0.74 と 1% 以下であり、それ以外は 20 回測定したときの繰り返し精度が

1.5 %程度であった。

4. マグネシウム量を変化させたときの値の安定性 試料水 4 μ l と一定量に対してマグネシウムの量を 50 mg から 500 mg まで変えて値の安定性を吟味してみた。Halas らの結果では 120mg~140mg の間でマグネシウム量が増えたときのみ同一試料のばらつきが 1 %以下で安定していたが、今回用いた削りかす状のマグネシウムでは 120mg~200mg の間で試料のばらつきが 1 %以下であり、Halas らのデータよりも安定であることが実証された。

まとめ

削りかす状のマグネシウムを用いても既存のウランや亜鉛を用いた還元法とほぼ同等の精度で水素同位体比が測定可能であることが今回の研究から実証された。また特に今回様々な削りかす状のマグネシウムで検証した結果、特に Merc 社の削りかす状マグネシウムにおいて値の再現性がよいことがわかり、このマグネシウムを用いた場合従来報告されている顆粒状のマグネシウムよりも値の安定性が高いことが証明された。今回の手法の欠点として白金コーティングする際の試薬コンタミネーションがあることがわかり、白金コーティングしたときは毎回 Working Standard を使って値を補正しなければならない。