

## 共同利用研究報告書

研究課題：「ダイヤモンド標準試料同位体分析」

研究員：今村恭子（早稲田大学大学院理工学研究科修士1年）

受入教官：日下部 実 教授

研究期間：2003年1月27日（月）～2月1日（月）

### 1、目的

超高压変成岩（カザフスタン産）中に産するマイクロダイヤモンドについて、SIMSによる炭素同位体比分析に用いるスタンダードの測定をおこなった。

### 2、分析手順

- ① 前処理：ダイヤモンドはマッフル炉で550℃で60分間焼き、有機物を取り除く。  
ダイヤモンドと反応させる酸化銅は、マッフル炉で900℃→500℃→900℃→500℃で焼いておく。
- ② 細粒化：ダイヤモンド粒は Ellis 乳鉢に入れ、金づちでたたいて細かく砕く。酸化銅は短針状のものと、それをアルミナ乳鉢で粉末状にしたものとの2種類を試したが、両者の実験結果に差はみられなかった。
- ③ 反応： $4\text{CuO} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Cu}_2\text{O}$ 。  
ダイヤモンドと、化学量論的に必要な量より多めの酸化銅を真空下でφ6mm石英ガラスチューブに封じ込め、マッフル炉において1000℃で燃焼させ、二酸化炭素として回収する。
- ④ 酸化銅の量：本実験では化学量論的な量の1.25～3倍、4倍、5倍、10倍、15倍に条件を変えて行った。
- ⑤ 反応時間：通常は30分で完了するとされるが、酸化銅の量によるところが大きい。今回は4時間、30分、1時間30分に条件を変えて行った。

### 3、実験結果

まず、標準試料作成に適した条件を見極めるため、練習用ダイヤモンドを用いて実験（1）～（3）を行った。

（1）酸化銅を化学量論の1.25～2.5倍に調製。

反応時間：4時間

| sample | C(mg) | CuO(mg) | 化学量論的倍 | 収率(%) | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ |
|--------|-------|---------|--------|-------|------------------------------------|
| a      | 1.25  | 41.5    | 1.25   | 21    | -3.86                              |
| b      | 0.95  | 48.3    | 1.92   | 39    | -3.58                              |
| c      | 1     | 64.5    | 2.44   | 37    | -3.38                              |
| d      | 1.15  | 41.5    | 1.36   | 26    | -3.95                              |

反応時間は4時間だが収率が非常に低い。酸化銅の量が足りないと考えられる。

(2) 酸化銅を化学量論の3～5倍に調製。

反応時間：30分

| sample | C(mg) | CuO(mg) | 化学量論的倍 | 収率(%) | $\delta^{13}C_{PDB}$ |
|--------|-------|---------|--------|-------|----------------------|
| 1      | 0.66  | 50.58   | 2.9    | 38    | -5.413               |
| 2      | 1.15  | 102.5   | 3.4    | 60    | -4.872               |
| 3      | 0.91  | 121.8   | 5.1    | 62    | -5.186               |
| 4      | 0.77  | 79.82   | 3.9    | 61    | -5.57                |
| 5      | 0.92  | 122.05  | 5      | 62    | -5.44                |

反応後、ガラスチューブ内にまだダイヤモンドが残留しているのがみとめられた。そのため収率も非常に低い。まだ酸化銅の量が足りないか、反応時間が短かったと考えられる。

(3) 酸化銅を化学量論の5倍、10倍、14倍に調製。そのうち5倍に調製したもの(試料8、9)には酸素を充填した。

反応時間：1時間30分

| sample | C(mg) | CuO(mg) | 化学量論的倍 | 収率(%) | $\delta^{13}C_{PDB}$ |
|--------|-------|---------|--------|-------|----------------------|
| 6      | 0.87  | 241.85  | 10.54  | 107   | -4.86                |
| 7      | 1.02  | 370.8   | 13.78  | 95    | -4.36                |
| 8      | 0.88  | 120.05  | 5.17   | 97    | -5.39                |
| 9      | 0.78  | 108.49  | 5.27   | 116   | -4.54                |

この結果、(1)より格段に収率が上がり、いずれの試料も100%を超えた。また、酸化銅の量を10倍以上にすれば酸素を充填しなくとも完全にダイヤモンドを反応させることができるようになった。

(4) (1)～(3)の結果をふまえ、スタンダード試料を作成した。

酸化銅を化学量論の10倍、15倍に調整。さらに触媒としてそれぞれの試料に白金を投入した。

反応時間：1時間30分

| sample | C(mg) | CuO(mg) | 化学量論的倍 | 収率(%) | $\delta^{13}C_{PDB}$ |
|--------|-------|---------|--------|-------|----------------------|
| A1     | 0.94  | 373.28  | 15.05  | 101   | -4.94                |
| A2     | 1.03  | 408.28  | 15.02  | 98    | -4.95                |
| A3     | 0.95  | 380.95  | 15.2   | 103   | -4.43                |

|    |      |        |       |     |       |
|----|------|--------|-------|-----|-------|
| A4 | 1.03 | 412.63 | 15.18 | 105 | -4.67 |
| A5 | 0.9  | 360    | 15.16 | 110 | -4.76 |
| B1 | 0.9  | 239.05 | 10.06 | 103 | -4.45 |
| B2 | 0.93 | 248.57 | 10.13 | 103 | -4.67 |
| B3 | 0.97 | 257.2  | 10.05 | 104 | -4.43 |
| B4 | 0.96 | 257.09 | 10.15 | 103 | 失敗    |
| B5 | 0.98 | 260.17 | 10.06 | 101 | -4.68 |

触媒として白金を加えたことで、収率が安定して得られるようになった。収率がいずれも100%を超え、110%前後になるのは、計測値と計算式の間ズレが生じているためと考えられる。バックグラウンドとして酸化銅から生じる二酸化炭素は、酸化銅のみでおこなった実験から、無視できることを確認した（下表）。

| CuO(mg) | CO2 recovered(mM) |
|---------|-------------------|
| 245.67  | 0.00005           |
| 110.04  | 0.00002           |
| 370.71  | 0.00014           |

#### 4、本実験のまとめ

- 標準試料となるダイヤモンドの炭素同位体比は、 $\delta^{13}\text{C} = -4.58 \pm 0.13\%$ である。
- 今回の実験では、酸化銅を化学量論的な量の1.25～3倍、4倍、5倍、10倍、15倍に条件を変えて行った。その結果、10倍以上に調製した試料で100%に近い収率が得られた。
- 反応時間は通常は30分で完了するとされる。しかし本実験では、酸化銅の量が化学量論の5倍以下の場合、30分では十分に反応が進まなかった。収率のよい結果が得られたのは、酸化銅10倍以上の場合の1時間30分である。
- 触媒として白金片を加えると、より安定した反応が期待できる。