

クロム還元法による水素同位体比の測定法と極域雪氷試料への適用

本山秀明・森本真司・渡邊興亞*

Determination of deuterium concentration in melted ice samples by the chromium reduction method

Hideaki Motoyama, Shinji Morimoto and Okitsugu Watanabe*

(2003年5月12日受付; 2003年6月4日受理)

Abstract: We measured the isotope ratio of hydrogen (δD) in melted ice samples by reduction of the water sample with chromium powder. The reproducibility of the δD measurement is within 1.0‰. The δD of surface snow from coast to inland on the Antarctica ice sheet was measured. The measurement range was from -200% to -400% . The δD of surface snow decreased gradually from coast to inland. Variations of δD agree with $\delta^{18}O$ fluctuations. The deuterium excess in the coastal region was small, less than 10‰. We established the method of determining δD in melted ice samples, which can be used to investigate the global environment system.

要旨: 水試料中の水素同位体比を、800度に加熱したクロムによって水試料を水素に還元する方法で測定した。測定精度は1.0‰以内であった。南極氷床上で採取された沿岸から内陸部にかけての表面積雪を測定した。測定範囲は -200% から -400% であった。沿岸から内陸へ気温が下がるとともに δD は小さな値となり、この変動は $\delta^{18}O$ と一致した。また過剰重水素が沿岸では10‰以下の小さな値を示すことから、海が近いほど湿潤なところで生成した水蒸気が凝結して降り積もっている雪であると考えられる。地球環境を探るのに有効な水素同位体比の測定法を確立した。

1. はじめに

自然界の水の構成元素である酸素と水素にはそれぞれ質量数（原子量）の異なる安定同位体が存在する。通常、 ^{16}O と ^{18}O の同位体比は $\delta^{18}O$ 、 1H と $^2H(D)$ の同位体比は δD と表記し、それぞれ以下のように定義されている。

$$\delta^{18}O = \left(\frac{(O^{18}/O^{16})_{\text{sample}}}{(O^{18}/O^{16})_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000(\text{‰}), \quad (1)$$

$$\delta D = \left(\frac{(D/H)_{\text{sample}}}{(D/H)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000(\text{‰}), \quad (2)$$

式(1)、(2)における standard として、V-SMOW (Standard Mean Ocean Water) を使用する

* 国立極地研究所, National Institute of Polar Research, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173-8515.

(V-SMOW スケール) (Gonfiantini *et al.*, 1995).

自然界の水の同位体比は、蒸発・凝結過程に伴う同位体分別効果のために変化する。また、分別は温度が低いほど大きくなる。そのため極域に降り積もる雪の同位体比と平均気温には、よい相関がある。地球各地の降水や地表水の $\delta^{18}\text{O}$ と δD の間には、次の経験式が成り立つことが広く知られている (Craig, 1961).

$$\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10, \quad (3)$$

この傾きは水の蒸発・凝結過程で、酸素と水素の同位体分別の比によって決められ、概ね一定の値を示すが、定数項は地域や季節によって変動する。また、式 (4) で定義される定数項 d は過剰重水素 (deuterium excess) と呼ばれ、起源となる水塊から水蒸気が生成するときの蒸発速度と関係している (権根, 1973).

$$d = \delta\text{D} - 8 \times \delta^{18}\text{O}, \quad (4)$$

水蒸気の凝結過程では d 値が変わらないため、降水の d 値は降水をもたらす水蒸気団の起源の指標となる。このように水の水素・酸素同位体比は、重要な気候・環境シグナルを保存している。

水試料中の水素同位体比を測定するためには、これまで、金属ウランや亜鉛を用いて水を水素ガスに還元した後に質量分析計に導入する方法 (Friedman, 1953; Nief and Botter, 1959) と、白金触媒を用いた $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 同位体交換反応によって試料水と同位体平衡に達した水素ガスを質量分析計に導入する方法 (Horita, 1988) が採用されてきた。しかし、前者は試料の前処理に時間がかかるために大量の水試料の分析に不向きであること、そして、後者は白金触媒の取り扱いに難点があり、かつ質量分析計に導入する前に数時間の平衡時間が必要であることが問題であった。近年、還元剤として金属クロム粉末を使用する方法が提唱され (Gehre *et al.*, 1996)、試料の前処理・分析の自動化が可能のために、氷床コア試料のように大量の試料を分析する必要がある場合に適していると考えられる。本報告では、クロム還元法による δD の測定法と極域雪氷試料への適用について述べる。また、クロム還元法で問題になるランニングコストを下げるために行った部品・触媒の選定について報告する。

本文では、V-SMOW スケールでの δD 値を特に $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ を表記し、 a に対する b の δD 値は、 $\delta\text{D}_{b/a}$ と書く。つまり $\delta\text{D}_{b/a}$ は、

$$\delta\text{D}_{b/a} = \left(\frac{(\text{D}/\text{H})_b}{(\text{D}/\text{H})_a} - 1 \right) \times 1000 (\text{‰}), \quad (5)$$

である。

2. 測定装置と方法

水素同位体比測定システムは、水試料前処理装置 (H/Device: サーモ・フィニガン製) と同位体比質量分析計 (MAT-deltaPLUS: サーモ・フィニガン製) で構成されている。水試料前処理装置に導入された水試料は、摂氏 800 度に保たれた金属クロムと接することにより、式 (6) の反応が生じて水素を発生させる。



発生した水素を同位体比質量分析計の試料溜まり部 (バリアブルボリューム) に転送し、水素の同位体比を測定する。以下、水試料前処理装置と同位体比質量分析計について述べる。

1) 水試料前処理装置

水試料前処理装置の構成を図 1 に示す。オートサンプラー (CTC 製 A200S) のサンプルトレーに並べられたピアレックスガラス製試料容器 (容積 2 cc) から、マイクロシリンジ (Hamilton 製 7702N) が 1 μl の水試料を吸引し、あらかじめロータリーポンプで真空排気された反応炉に試料を導入する。反応炉は石英ガラス製 (アオバ理研) で、内部に約 55 g のクロム粉末 (純度 99.9% 以上: mesh100/200: 添川化学) が封入されており、電子温度調整器と

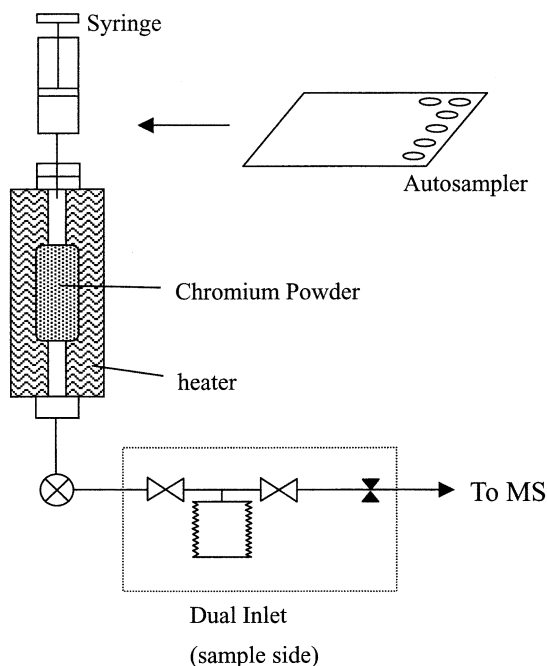


図 1 水試料前処理装置 (H/Device) の模式図
 Fig. 1. Schematic diagram of H/Device.

ヒーターによって 800 度に保たれている。反応炉の試料導入側は高温用シリコン製のセプタムで、質量分析計側は Cajon 製ウルトラトルジョイントで、それぞれ真空シールされている。水試料の導入から水が完全に水素に還元されるまで、30 秒間待った後、発生した水素は質量分析計のバリアブルボリュームに転送される。転送の際、水素同位体比が変化しないように、真空バルブを順に開閉することによって、水素を一度に大きな容積部分に膨張させない工夫がなされている。

水試料前処理装置は、質量分析計のコントロールを行うコンピュータに接続されて完全に自動化されている。1 試料あたり、シリンジによる吸引から質量分析計への転送までに要する時間は、約 50 秒である。また、1 本の反応炉で約 60 サンプルの分析が可能である。

2) 同位体比質量分析計と H_3 ファクターの補正

本システムで使用するのは、バリアブルボリュームを 2 式、 H_2 用 (質量数 2) 及び HD 用 (質量数 3) それぞれのファラデーカップディテクターを備えた、電子衝突イオン化型質量分析計である。

片方のバリアブルボリュームに、水試料から発生した水素ガス (サンプルガス)、他方には適当な水素ガス (リファレンスガス) を導入する。この両者を交互に分析部に導入して、リファレンスガスの D/H 値に対するサンプルガスの D/H 値の比、つまり、

$$R^* = \left(\frac{(D/H)_{\text{sample}}}{(D/H)_{\text{ref}}} \right), \quad (7)$$

を計測し、 $\delta D_{\text{sample/ref}}$ を出力する。

$$\delta D_{\text{sample/ref}} = (R^* - 1) \times 1000 (\text{‰}), \quad (8)$$

$\delta D_{\text{sample/ref}}$ から V-SMOW スケール値: $\delta D_{\text{V-SMOW}}$ 値への変換には、以下の式を用いる。

$$\delta D_{\text{V-SMOW}} = \delta D_{\text{sample/ref}} + \delta D_{\text{ref/V-SMOW}} + \delta D_{\text{sample/ref}} \times \delta D_{\text{ref/V-SMOW}} / 1000 (\text{‰}), \quad (9)$$

ここで、 $\delta D_{\text{ref/V-SMOW}}$ は V-SMOW スケールで決定されたリファレンスガスの δD 値である。リファレンスガス及びその δD 値の決定方法については 3 節で述べる。測定では、リファレンスガスを 7 回、サンプルガスを 6 回、交互に分析部に導入して D/H 比の測定を行い、その平均値を用いて $\delta D_{\text{sample/ref}}$ を決定する。サンプル導入から計測終了まで、1 サンプルあたり約 15 分を要する。

電子衝突型質量分析計では、イオン源で一部の H_2 ガスがイオン-分子反応によって H_3^+ に変化し、同じく質量数 3 である HD の測定に影響を与える。その影響を抑えるために、 H_3^+ の生成量が最小になるようイオン源を調整するが、 H_3^+ の生成をゼロにはできないため、

以下の手順で H_3^+ の影響を補正する。ディテクタ部で検出する質量数 3 と 2 のイオン電流比, i_3/i_2 は,

$$\frac{i_3}{i_2} = \frac{i(\text{HD}^+)}{i(\text{H}_2^+)} + \frac{i(\text{H}_3^+)}{i(\text{H}_2^+)}, \quad (10)$$

で表される。ここで, $i(\text{HD}^+)$, $i(\text{H}_2^+)$, $i(\text{H}_3^+)$ は, それぞれのイオンによるイオン電流である。 H_3^+ の生成量は, イオン源での H_2 ガス圧力つまり $i(\text{H}_2^+)$ の 2 乗に比例するので, 比例定数を k とすると

$$i(\text{H}_3^+) = k \times i(\text{H}_2^+)^2, \quad (11)$$

式 (11) を式 (10) に代入して,

$$\frac{i_3}{i_2} = \frac{i(\text{HD}^+)}{i(\text{H}_2^+)} + k \times i(\text{H}_2^+), \quad (12)$$

を得る。式 (12) の右辺第一項は, 試料ガスの HD/H_2 比により決まる定数であるが, 第 2 項はイオン源に導入される H_2 ガス圧力によって変化するので, 様々な圧力の H_2 ガスを分析部に導入して i_3/i_2 比を測定し, 最小自乗法で直線をあてはめることにより, k の値を実験的に求めることができる。通常, 毎日のサンプル分析前に H_3^+ 補正項 (k) を決定し, その一日は k が不変と仮定して分析・補正計算を行う。本システムで使用している質量分析計 MAT-deltaPLUS では, 2001 年から 2003 年 2 月までの期間において, k 値は $5.43 \pm 0.55 \text{ ppm}/\text{mA}$ であった。

質量分析計の操作は, H_3^+ 補正項の決定から, 必要な真空排気, リファレンスガスのバリアブルボリュームへの導入, 水試料前処理装置の操作とサンプルガスの質量分析計への導入, そして分析・計算まで, すべて自動化されている。通常の 1 バッチ (試料 17 本, 標準試料 3 本) の分析に要する時間は, 約 5 時間である。

3. リファレンスガスと標準試料

天然水と近い δD 値を持つリファレンスガスを, 純水 (比抵抗 $15 \text{ M}\Omega$ 以上) の電解によって製造した。電解には, 固体高分子電解質水電解法による水素発生器 (GL サイエンス; HG-2500) を使用した。水の電気分解時に同位体分別 (HDO よりも H_2O の方が優先的に電解される) が起き, 発生した水素の $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 値が約 -2400‰ であったので, 最初に原料として用いる純水の HDO 濃縮を行った。まず, 水素発生器の水タンクに 2 L の純水を入れて電解を行い, 発生した水素を外部に放出した。これを 1 週間継続した後, 水タンクに超純水を 1.5 L と 0.5 ml の D_2O (和光純薬; 純度 99.75% 以上) を加えて, さらに電解を継続した。以上の濃

縮により、 δD_{V-SMOW} 値が約 -160% の H_2 ガスを製造し、リファレンスガスとして使用した。リファレンスガスは、あらかじめ 10^{-5} Torr台まで真空排気した容積10Lのステンレス製容器に大気圧で充填し、真空バルブで外気と遮断した。

リファレンスガスは、ステンレス製容器に気体の状態で保存されているため、その δD_{V-SMOW} 値が容器内で経時変化をおこす可能性があること、そしてステンレス製容器から質量分析計のバリアブルボリュームに導入される際に同位体分別が生じる可能性があることから、リファレンスガスの δD_{V-SMOW} 値をあらかじめ決めておくことは適当ではない。そこで、 δD_{V-SMOW} 値既知の標準試料水を分析すべき一連の水試料の中に挿入し、水試料と同様に分析を行うことにより、毎日リファレンスガスの δD_{V-SMOW} 値を決定する方法を採用した。リファレンスガスの δD_{V-SMOW} 値、 $\delta D_{ref/V-SMOW}$ は、リファレンスガスに対する標準試料水の δD 値(= $\delta D_{std/ref}$)と式(5)、(9)を用いて、

$$\delta D_{ref/V-SMOW} = \Delta + \delta D_{std/V-SMOW} + \Delta \times \delta D_{std/V-SMOW} / 1000(\%), \quad (13)$$

と表される。但し、

$$\Delta = \left(\left(1 + \frac{\delta D_{std/ref}}{1000} \right)^{-1} - 1 \right) \times 1000(\%), \quad (14)$$

である。

我々は、超純水と南極・ドームふじ観測拠点周辺で採取された積雪サンプルを混合することにより、表1に示す9種類の標準試料水を製造した。それぞれの標準試料水は5Lのバイレックスガラス製容器に密閉し、暗所に保存した。

製造した標準試料水の δD_{V-SMOW} 値を決定するために、まず本システムを用いて国際原子力機関 (IAEA) から配布された一次標準試料水 V-SMOW ($\delta D_{V-SMOW} = 0\%$; 定義) と SLAP

表1 水素同位体比測定に使用する標準試料水とその同位体比 (V-SMOW スケール)

Table 1. Standards and their δD_{V-SMOW} values for δD analyses.

ラベル	$\delta D_{V-SMOW}(\%)$
DF2	-400.6
DF2003-1	-434.6
DF2003-2	-434.5
DF0826-4	-396.2
DF0826-6	-395.5
WS111	-345.4
WS112	-225.3
WS102	-126.0
WS113	-35.3

($\delta D_{V-SMOW} = -428\%$) (Gonfiantini *et al.*, 1995) の δD 分析を行った. その結果, V-SMOW を基準とした場合の SLAP の δD 分析値が -427.2% であったことから, 本システムには機器固有の補正が必要ないことを確認した. 次に, V-SMOW を基準にして極地研・標準試料水 DF2 の分析を行い, δD_{V-SMOW} 値を決定した. 以後, DF2 は二次標準試料水として扱い, 他の標準試料水 (作業用標準) の δD_{V-SMOW} 値検定のみを用いることとした. 表 1 に示された DF2 以外の標準試料水の δD_{V-SMOW} 値は DF2 を基準にして決定したものである.

水試料の δD を正確に決定するためには, 標準試料の維持が非常に重要である. 今後, 二次標準試料水 (DF2) を基準として作業用標準試料水の検定を継続して実施すると共に, 一次標準試料水 (V-SMOW, SLAP) による二次標準試料水の検定を定期的に行う必要がある.

4. 測定精度と安定性

本システムによる δD 測定の再現性を調べるために, 同一の蒸留水を 189 本の試料容器に分注し, 3 日間にわたって分析を行った. 各分析値について平均値からの偏差を図 2 に示す. 図 2 に示されているとおり, 分析値の標準偏差は約 0.9% であり, 全体の 83% が $\pm 1.0\%$ の範囲内に収まっている. 天然水中の δD は海水の 0% から南極氷床の約 -450% まで, 氷床コア試料に限った場合でも例えば南極内陸部の氷期・間氷期サイクルを複数含むポストーク深

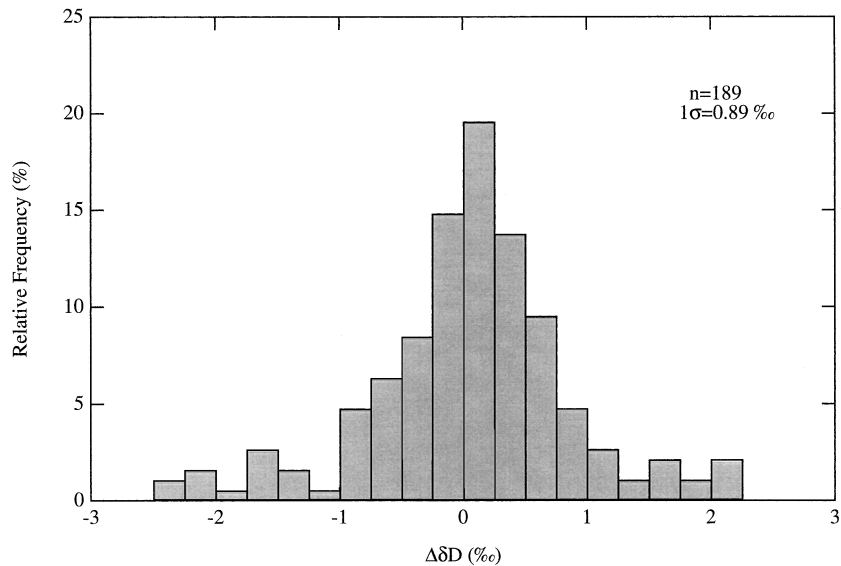


図 2 δD 分析の再現性

同一の蒸留水 189 試料の δD 分析値について, 平均値からの偏差 ($\Delta\delta D$) のヒストグラム
 Fig. 2. Reproducibility of the δD analyses. Deviations of the measured δD ($\Delta\delta D$) from their average value.

層コアでは -420% から -480% まで (Petit *et al.*, 1999), ドームふじ深層コアでは -400% から -460% まで (Watanabe *et al.*, 1999) 大きく変動しているため, 本システムによる 1.0% 以下の再現性は, δD の変動を調べる上で十分な精度であると考えられる.

通常のルーチン分析において, 3-4本の標準試料によって検定されたリファレンスガスの δD_{V-SMOW} 値 (平均値) とその標準偏差を図3に示す. 2002年10月以前は分析パラメータの最適化や部品・クロム粉末の選定過程であったため, 通常分析を開始した2002年10月から2003年2月までの値をここで示した. リファレンスガスの δD_{V-SMOW} 値は分析日によって多少異なっているが, そのばらつきは $\pm 1.8\%$ 以内である. これは, リファレンスガスが保存容器から質量分析計へ導入される際に生じる同位体分別の日々変化のためであり, 質量分析計に導入された後にリファレンスガスの δD_{V-SMOW} 値が変化しなければ測定精度に影響を与えない. 図3に示されている標準偏差はほぼ 1.0% 以下であり, 本システムの再現性と同程度である. リファレンスガスの検定に使用する標準試料は, ルーティン分析における1バッチ (20サンプル) 中にほぼ等間隔で配置されていることから, 1バッチ分析中にリファレンスガスの δD_{V-SMOW} 値は変化していないと考えられる.

これらのことから, 本システムはルーティン分析を継続して行う上で, 十分な再現性と安定性を備えていると考えられる.

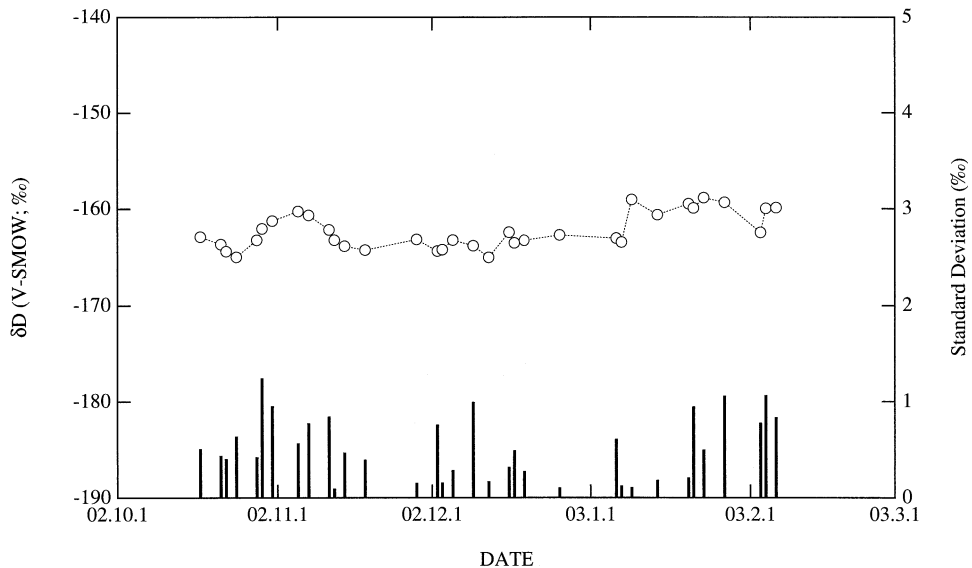


図3 ルーチン分析において決定されたリファレンスガスの δD_{V-SMOW} 値 (白丸; 左軸) とその標準偏差 (棒; 右軸)

Fig. 3. Day-to-day variation of δD_{V-SMOW} values for the reference H_2 gas determined by standard water. Average values (open circles; left axis) and standard deviations (bar; right axis) for a day are shown.

5. 測定結果

測定の一例として、南極氷床上で採取された沿岸 (S17) から内陸部 (ドームふじ観測拠点) までの表面積雪中の δD を図 4 に示す。同じ試料で測定した $\delta^{18}O$ も示す (Watanabe *et al.*, 1997)。図 4 から明らかなおとおり、 δD と $\delta^{18}O$ の変動はほぼ一致しており、沿岸から内陸へ、標高が高く、緯度が高くなると、水素・酸素ともに重い同位体の割合が減り、 δD と $\delta^{18}O$ は小さな値となる。また、途中の細かい変動も一致している。 δD と $\delta^{18}O$ の軸は式 (3) に合わせてある。図 5 に、式 (4) で計算した過剰重水素 (d-excess) の緯度分布を示す。この図から、南緯 73 度から沿岸にかけて過剰重水素が減少していくことが分かる。これは、沿岸部に近づ

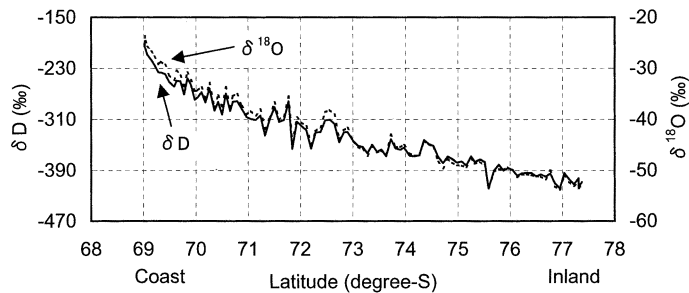


図 4 表面積雪中の水素同位体比 (δD) と酸素同位体比 ($\delta^{18}O$) の緯度分布。観測は 2000 年 12 月 29 日から 2001 年 1 月 15 日の間に沿岸から内陸部 (ドームふじ観測拠点) へのトラバースルートで行った。

Fig. 4. Latitude distribution of hydrogen isotope ratio (δD) and oxygen isotope ratio ($\delta^{18}O$) in surface snow. The observations were carried out along the traverse route from the coast to an inland dome, from 29 December 2000 to 15 January 2001.

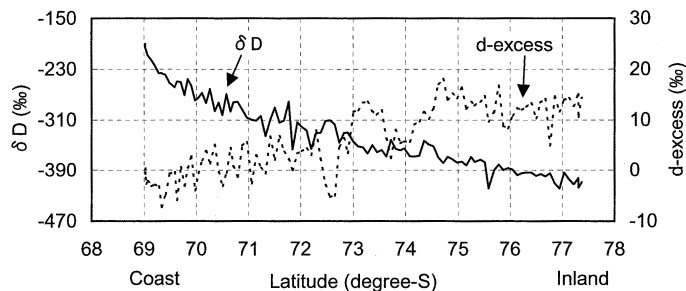


図 5 表面積雪中の水素同位体比 (δD) と過剰重水素 (d-excess) の緯度分布。観測は 2000 年 12 月 29 日から 2001 年 1 月 15 日の間に沿岸から内陸部 (ドームふじ観測拠点) へのトラバースルートで行った。

Fig. 5. Latitude distribution of hydrogen isotope ratio (δD) and deuterium excess (d-excess) in surface snow. The observations were carried out along the traverse route from the coast to an inland dome, from 29 December 2000 to 15 January 2001.

くにつれて開水面が近くなるので、湿潤なところで生成した水蒸気が凝結して降り積もったためであると考えられる。図4も同じであるが、沿岸から内陸にかけて、重い同位体の割合が減るとともに過剰重水素が大きくなっている。このように、 δD は気温の指標になるとともに、 δD と $\delta^{18}O$ と組み合わせることで、水蒸気の起源に関する情報を得ることができる。ここで示した結果について今後詳細な検討・解釈を行うが、この様に、 -200% から -400% の広い範囲にわたり水蒸気の発生起源を議論するだけの精度を持って δD を測定することができた。

謝 辞

δD の分析と質量分析計の維持・管理に関して、気水圏・大気雪氷試料分析室の中田真樹さんに多大な援助をいただいた。深く感謝申し上げます。なお本研究の一部は文部省科学研究費補助金特定研究 B2 (課題番号 10204204, 代表者: 渡邊興亞) により実施した。

文 献

- Craig, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**, 1702–1703.
- Friedman, I.I. (1953): Deutrium content of natural water and other materials. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **15**, 218–228.
- Gehre, M., Hoefling, R., Kowski, P. and Strauch, G. (1996): Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Anal. Chem.*, **68**, 4414–4417.
- Gonfiantini, R., Stichler, W. and Rozanski, K. (1995): Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotope measurements. Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements, IAEA-TECDOC-825, International Atomic Energy Agency, 13–29.
- Horita, J. (1988): Procedure for the hydrogen isotope analysis of water from concentrated brines. *Chem. Geol.*; *Isot. Geosci. Sect.*, **71**, 85–88.
- 権根 勇 (1973): 降水中の安定同位体。水の循環, 東京, 共立出版, 53–61(水文学講座; 3)。
- Nief, G. and Botter, R. (1959): Mass spectrometric analysis of simple hydrogen compounds. *Adv. Mass Spectrom.*, **1**, 515.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legend, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pepin, L., Rits, C., Saltzman, E. and Stievenard, M. (1999): Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **399**, 429–436.
- Watanabe, O., Kamiyama, K., Motoyama, H., Igarashi, M., Matoba, S., Shiraiwa, T., Yamada, T., Shoji, H., Kanamori, S., Kanamori, N., Nakawo, M., Ageta, Y., Koga, S. and Satow, K. (1997): Preliminary report on analyses of melted Dome Fuji core obtained in 1993. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol.*, **11**, 14–23.
- Watanabe, O., Fujii, Y., Kamiyama, K., Motoyama, H., Furukawa, T., Igarashi, M., Kohno, M., Kanamori, S., Kanamori, N., Ageta, Y., Nakawo, M., Tanaka, H., Satow, K., Shoji, H., Kawamura, K., Matoba, S. and Shimada, W. (1999): Basic analyses of Dome Fuji deep ice core, Part 1: Stable oxygen and hydrogen isotope ratios, major chemical compositions and dust concentration. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **13**, 83–89.