

CO₂-H₂O 交換法による水の酸素同位体比の 測定における試料水の pH の影響

松 葉 谷 治

岡山大学温泉研究所 温泉化学部門
(1972年1月20日受理)

CO₂-H₂O 交換法による水の ¹⁸O/¹⁶O の測定法に関する前回の報告では、試料水の pH の影響についての検討がなされていなかった(松葉谷ら, 1971)。その後この方法における pH の影響について検討した結果を報告する。

この実験では、CO₂-H₂O 間の同位体交換を行わせる反応容器を前回のものと少し変え、図1に示すようなコックの部分切り離されたものを使用した。この新しい反応容器を用いた場合の平衡達成時間を、試料水 2 ml、二酸化炭素 0.16 mmol の条件で求めた結果、図2に示す

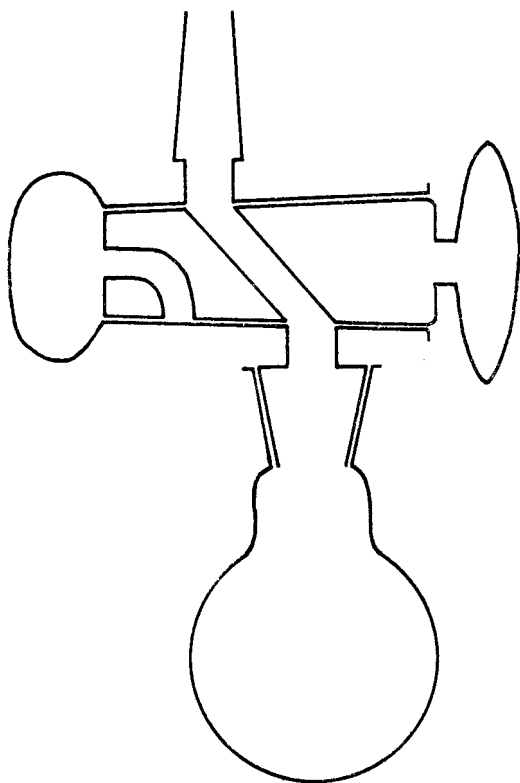


Fig. 1 New type of reaction vessel for CO₂-H₂O equilibration.

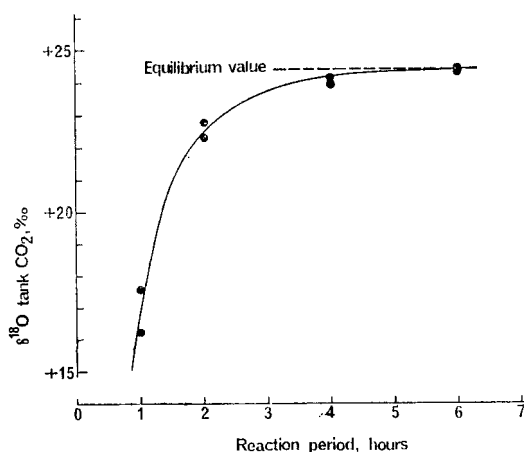


Fig. 2 Variation of the observed $\delta^{18}\text{O}$ of CO₂ equilibrated to MSA-2 with reaction period.

ように前回の場合とほとんど変らなかった。そこで、交換反応時間は前回と同様に一晩中(18時間)とした。その他の実験条件は前回と同じである。

我々が扱う天然の試料を考え、pH 2~10の範囲について検討を行った。各 pH の試料として、pH 2, 4は10⁻² N, 10⁻⁴ N の硫酸、pH 8, 9, 10はホウ酸と水酸化ナトリウムを用いた Clark-Lubs の緩衝溶液を同一の脱イオン水で調製したものを用いた。

各 pH の試料について2回づつ測定した結果を表1に示す。また、アルカリ性のものについては二酸化炭素の回収率を合せて表1に示す。

この測定値に対しては、前回の報告で示したように交換反応の前後で水の ¹⁸O/¹⁶O が変化することに対する補正が必要である。それと同時に、アルカリ性の試料については、二酸化炭素が完全に回収されないことに対する補正が必要になる。この補正は次式によって行われる。

$$\delta^{18}\text{O}_c = \frac{\alpha + \rho}{\rho} \delta^{18}\text{O}_m + \frac{2f(1-\alpha')}{\rho} \times 10^3$$

ここで、 $\delta^{18}\text{O}_c$ は補正值、 $\delta^{18}\text{O}_m$ は測定値、 ρ は酸素原

Table 1. Effect of pH of water on the observed $\delta^{18}\text{O}$ and the yield of CO_2 .

pH	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	Yield, %
2	+23.63 +23.52	—
4	+23.55 +23.78	—
7	+23.59 +23.63	—
8	+23.69 +23.71	95
9	+23.59 +23.64	70
10	+23.61 +23.71	45

子の数で表わした水と二酸化炭素の量比, f は溶存二酸化炭素の割合, α は二酸化炭素と水, α' は二酸化炭素と溶存二酸化炭素との間の分配係数である。ここで溶存二酸化炭素とは溶液中の全炭酸をすべて二酸化炭素と水に分けて考えた場合のものである。もし, $f=0$ あるいは $\alpha'=1$ であれば, この式は前回の報告の中の補正式, (7) 式と同じものになる。

実際に補正を行う場合, α' は溶液中の H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の量比と二酸化炭素と各々の化学種との間の分配係数との関数になるので, その値を定めることは困難である。しかし, 二酸化炭素と炭酸カルシウムとの間の分配係数が1.01であることなどから考え, α' はそれほど大きな値ではないように思われる。また, 今回の実験のように ρ が350の場合, α' が1.01で f が0.5であっても補正式の第二項は0.03であり無視することのできる程度のものである。

このことから補正の必要はないと判断し, 表1の測定値を比較すると, 各pHの測定値の間には有意な差は認

められない。したがって, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 交換法の場合, 試料水のpHが2~10の範囲ではpHの影響をまったく考慮する必要はない。

引用文献

松葉谷治, 酒井均, 田中ひな子, 上村多鶴恵 (1971). 温泉の同位体的研究, I 温泉水の酸素の同位体比の測定について, 岡山大学温泉研究所報告40, 33-40.

THE EFFECT OF pH OF WATER ON THE MEASUREMENT OF OXYGEN ISOTOPIC RATIO BY MEANS OF $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ISOTOPIC EXCHANGE TECHNIQUE.

by Osamu MATSUBAYA, *Division of Chemistry, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University.*

Abstract. The effect of pH of water on the measurement of oxygen isotopic ratio by means of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ isotopic exchange technique was studied. In this study, a new type of reaction vessel was used (Fig. 1). The reaction time for equilibration using this new reaction vessel was nearly equal to that in the previous study (Fig. 2).

The oxygen isotopic ratios of each two samples of pH 2, 4, 7, 8, 9, and 10 were measured. There is no significant difference between the observed $\delta^{18}\text{O}$ values of these samples (Table 1). Therefore it is concluded that the effect of pH of water needs not to be taken into account on the measurement of oxygen isotopic ratio by means of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ isotopic exchange technique.

(Received Jan. 20, 1972)