

## 塩素同位体比測定法の確立と 環境水中の $^{37}\text{Cl}$ 分布

呉 佳紅

塩素には 35 と 37 の 2 つの安定同位体がある。近年、その同位体比 ( $^{37}\text{Cl}$ ) は、塩素の関与する環境科学的な問題や地質現象を解明するトレーサーとして注目されている。しかし自然界での  $^{37}\text{Cl}$  の変動幅は最大でも 10‰程度と小さいので、精度の高い測定法が必要である。

従来の  $^{37}\text{Cl}$  の測定法では、試料水中の塩素を塩化銀として回収し、ヨウ化メチルとの反応により塩化メチルを生成し、ガスクロマトグラフを用いて、塩化メチルをヨウ化メチルから分離精製する。しかし、この操作は煩雑であった。近年 Holt ら (1997) はペンタンの融点温度における両者の蒸気圧の違いを利用して、真空ライン中で塩化メチルをヨウ化メチルから分離精製する簡便な方法を発表した。

本研究では、試料水より塩化銀として塩素を回収し、ヨウ化メチルとの反応で生成した塩化メチルを真空ラインで分離・精製し、 $^{37}\text{Cl}$  を測定する一連の過程について検討した。そして確立した測定法を用いて環境試料の  $^{37}\text{Cl}$  を測定した。

塩化メチルとヨウ化メチルの分離は  $^{37}\text{Cl}$  測定操作の中で、最も重要なポイントである。本研究では、分離・精製を行うコールドトラップとして、寒剤が大気と接しない封入型トラップを用いた。初めに Holt らと同様に、寒剤としてペンタンを用いた。この封入型トラップを、液体窒素で冷却し、塩化メチルとヨウ化メチルを捕集したのち、液体窒素を取り外して、ペンタンの融点温度における両者の分離実験を行った。その結果、ペンタンが溶ける前には、塩化メチルとヨウ化メチルのいずれも気化せず、ペンタン融解後に、両者は同時に気化した。このように Holt らの報告とは異なり、ペンタンの融点温度では両者の分離はできなかった。この理由として、本研究と Holt ら (U 字型) では、トラップの形状が違う事が考えられた。そこで、ペンタン (mp:130 ) より融点の高い寒剤による分離が必要と考え、2,2,4 トリメチルペンタントラップ (mp:107 ) を用いて分離実験を再度行った。その結果、塩化メチルとヨウ化メチルのピークは完全に離れ、この寒剤で両者の分離ができると判断した。そこで、さらに具体的な分離操作を検討した。その結果、真空ラインに取り付けた塩化メチルとヨウ化メチルの混合試料ガラス管を Dry Ice Acetone で予冷する。これによりヨウ化メチルの蒸気圧を下げ、塩化メチルへの混入を少なくする。

封入トラップを 2 連にして、分離操作を 2 回繰り返すことで塩化メチルの回収率はほぼ 100% となり、 $^{37}\text{Cl}$  値も分離の前後での変化は

0.04‰以下となり、分離法が確立できた。

それ以外に質量分析計のコレクター位置などの測定条件や試料水からの塩素回収法についても検討した。その結果、試料水の塩素濃度を10~30ppmに調節して沈殿を作り、それから生じた塩化メチルの収率が85%以上であれば、±0.09‰以下の精度で測定できることが判明した。また、最低2mgの塩化銀試料があれば、この精度で測定できる。こうして、塩素同位体比測定法を確立した。

環境試料である神岡地下水・名古屋の雨・松代の温泉水の塩素同位体比を測定したところ、 $^{37}\text{Cl}$  値の変動幅はそれぞれ -0.3~0.2‰・0.3~0.6‰・-0.3~0.5‰であった(図1)。塩素同位体比を利用して名古屋の雨の塩素について以下のことが分かった。海に囲まれている日本の降水中には、海塩が多く含まれている。名古屋の降水中のNa/Cl比(0.56~0.99)は海水(0.56)と比べて大きい。Na/Clが海水より大きい場合、土壌などのナトリウム成分の付加と考えるのが一般的である。この場合、 $^{37}\text{Cl}$  値は海水の値(0‰)となるはずである。しかし、実際には $^{37}\text{Cl}$  値は0.3~0.6‰と海水より大きかったので、土壌からのナトリウムの付加は否定できる。

それ以外にNa/Cl比が海水より大きくなる可能性として大気中の化学反応がある。海塩は大気中で $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl} + \text{NaSO}_4(\text{s})$ や $\text{NaCl} + 2\text{NO}_2 = \text{NOCl} + \text{NaNO}_3$ などの反応を起こす。この場合、塩素が失われてNa/Clは海塩より高くなる。 $\text{Na}^{35}\text{Cl}$ は $\text{Na}^{37}\text{Cl}$ より選択的にHClに変化するので、その結果、残りのNaClの塩素同位体比が高くなると考えられる。実際に名古屋の雨のNa/Cl比と $^{37}\text{Cl}$ の関係(図2)を見ると、Na/Cl比と $^{37}\text{Cl}$ は正の相関がある。このことは、名古屋の降水のNa/Cl比の増大は大気中の反応によってNaClがHClなどへ変換される、いわゆるClロスによるものであることを示している。

このように、確立した塩素同位体比測定法を用いて、自然界の塩素同位体比を調べ、様々な現象を説明することができると考えられる。

