

原 著

イオン交換法による 塩素同位体効果の測定

武蔵正明, 大井隆夫, Hans G. M. EGGENKAMP, 矢戸弓雄

Reprinted from
RADIOISOTOPES, Vol.53, No.4
April 2004



Japan Radioisotope Association

<http://www.jrias.or.jp/>

原 著



イオン交換法による塩素同位体効果の測定

武蔵正明^{1,2}, 大井隆夫³, Hans G. M. EGGENKAMP⁴, 矢戸弓雄¹

¹ 秋田県立大学システム科学技術学部経営システム工学科

015-0055 秋田県本荘市土谷字海老の口 84-4

² 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻広域システム科学系

153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

³ 上智大学理工学部化学科

102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

⁴ Department of Geochemistry, Faculty of Geosciences, Utrecht University

Budapestlaan 4, 3584 CD, Utrecht, NL

2003年10月30日 受理

塩素安定同位体分離係数を精度良く得るために、陰イオン交換樹脂を用いたクロマトグラフ実験を展開距離 150 cm で行った。0.1 mol/L HCl 溶液を供給液として、流速 1.5 mL/min、水温 25 °C の条件下で行った実験により得られた分離係数は、 1.00023 ± 0.00006 (1σ) であった。この結果は、前報で報告した展開距離 30 cm 及び 450 cm の実験結果とよい一致を示した。またこの結果は、塩素の軽い同位体 (^{35}Cl) が選択的に樹脂相中に濃縮し、一方その重い同位体 (^{37}Cl) が溶液相中に濃縮することを意味した。この濃縮傾向は、溶液相中における塩化物イオンの水和構造が、樹脂にイオン結合した塩化物イオンの構造よりもわずかに安定であることを示唆している。

Key Words: stable chlorine isotope, isotope effect, chromatography, anion exchange, phase separation, hydration

1. 緒 言

塩素は天然に二つの安定同位体 (^{35}Cl と ^{37}Cl) を持つ。その同位体存在比は自然環境物質中や塩素を含む有機合成物質において 0.2 ~ 1% 程度の変動を示していることが報告されている¹⁾。塩素安定同位体は、炭素安定同位体 (^{12}C と ^{13}C) との組合せにより、深刻な環境汚染物質である有機塩素化合物 (クロロホルム, トリクロロエタンなど) の環境中での動態や運命についての有力な指標となりうるということが報告されている^{2), 3)}。しかし自然環境下や工業生産工程における有機化合物の分解・合成過程での同位体分別効果については、塩素に関しては炭素に比べて皆無に等しい。質量分析技術の向上とともに、最近わずかに拡散や蒸発現象における同位体効

果の報告^{4), 5)}がされはじめている程度である。

有機塩素化合物の地球環境における動態モデル構築には、様々な塩素化合物を含む系について塩素同位体交換平衡定数を算出する必要がある。本研究は、算出された理論値と比較可能な実測値を、陰イオン交換法によって測定することを目的とした。前回報告した展開距離 30 cm で行った試行実験⁶⁾の結果を基に、今回は標準展開距離 150 cm で行った実験結果を報告する。また前報の、450 cm の長距離で行った実験結果⁷⁾とも比較検討したので報告する。

2. 実験方法

陰イオン交換法による実験のために次のような実験準備を行った。まず、陰イオン交換樹脂には室町化学製の Muromac 1×8 (Cl⁻型) を

準備した。メッシュサイズは、基本的には細かい方が反応速度が速いので好ましいと考え、通常の市販品で一番細かい 200 ~ 400 mesh のものを選択した。樹脂を充填する硬質硝子製カラムとして、内径 1 cm, 樹脂長 150 cm のカラム 1 本を準備した。この樹脂長では、充填樹脂体積がほぼ 100 mL となるサイズであり、また 150 cm の展開距離があれば、分離係数を十分精度良く測定できると判断した。溶液の送液には無脈流量ポンプを用い、流速が一定となるように設定した。流速が遅いと実験時間の面で非効率的であり、一方速すぎると溶離曲線が乱れ、理想的な置換型クロマトグラムが得られなくなることから、本実験では流速を 1.5 mL/min に設定した。この値は予備実験において置換型のクロマトグラムが得られ、かつそれほど遅くないということで決定した。

同位体効果は温度に依存するので、異なる系における同位体効果や異なる元素の同位体効果を比較するときは同一温度で議論することが望ましい。そこで本実験では、カラムの周りには水温 25 °C で一定となるようにウォータージャケットを装着し恒温水槽(トーマス科学, TRN-N11)からの循環水を流した。以上の準備をふまえ、以下の実験を進めた。

樹脂を Cl⁻ 型から OH⁻ 型に変えるために 2 mol/L NaOH (和光純薬, 試薬特級) 溶液のカラムに流通させた。この作業はカラムから流下する液に Cl⁻ が十分に存在しなくなるまで行った。Cl⁻ 存在の確認は、0.1 mol/L AgNO₃ (和光純薬, 試薬特級) 溶液を添加後の AgCl 白色沈殿の有無で判定した。次に、二次蒸留水をカラムに流通させてカラムを洗浄し、カラム中に残存した Na イオンをすべて除去した。Na イオン存在の有無は、流出液を白金線に取り、Na の炎色反応で確認した。

塩素同位体分離実験は Cl⁻ のバンドの先端のみを形成させる置換型ブレイクスルー法で行った。すなわち、流速 1.5 mL/min, 水温 25.0 ± 0.2 °C の条件で、はじめに塩素標準溶液 (0.1

mol/L HCl, 和光純薬, 試薬特級) の一定量をカラムに展開させて樹脂に Cl⁻ を吸着させた。カラムからの流出液はフラクションコレクター(アドバンテック社, SF-2120)を用いて、12 mL ずつポリプロピレン製試験管に一旦回収した後、20 mL サンプル管に保管した。回収した流出液の塩素濃度測定は AgCl 沈殿重量法で行った。また流出液の塩素同位体比測定は、試料中の塩化物イオンを CH₃Cl に変形後、オランダ・ユトリヒト大学地球科学部のガス質量分析計 (VG Sira 24) で行った。塩素同位体分析における測定誤差は、通常 0.06% (1σ) であった⁸⁾。実験方法及び実験条件は前報^{6),7)}と同様であり、展開距離のみ異なる。

3. 結果と考察

本実験の結果を Table 1 と Fig. 1 とに示す。Fig. 1 の左 Y 軸は塩素濃度 (図中では○) を、右 Y 軸は塩素同位体比を ³⁵Cl モル分率 (図中では●) として標記している。また X 軸はカラム流出液の累積体積を表している。本実験用にカラムに流入させた塩素標準溶液のオリジナル濃度は 0.100 mol/L であり、その塩素同位体 (³⁵Cl) モル分率は 0.77365 であった。供給液をカラムに導入後、累積体積として 1369 mL の流出液中には塩素が検出されなかった。その後直ちに流出液中の塩素濃度が上昇し、以後流出液の塩素濃度がほぼ 0.1 mol/L で一定となった。この値は塩素標準溶液の濃度と一致した。累積流出液量がほぼ 1873 mL に達した時点で、本実験を終了とした。Fig. 1 からわかるように、流出液中の塩素濃度が 0 から 0.1 mol/L にほぼ垂直に増加していることから、またその増加後の期間では塩素濃度がほぼ一定であることから、カラムにおける塩素吸着帯の移動は深刻な塩素の拡散を伴ってはいなかったことを示している。同位体濃縮曲線について見てみると、塩素吸着帯先端部分において ³⁵Cl モル分率の著しい減少があることがわかる。吸着帯の中間部分ではほぼ一定値を示しており、その値は塩素標準溶液

Table 1 Analytical results on Cl isotope composition and Cl⁻ ion concentration of the experiment with a 150 cm column

Volume (mL)	Cl (mol/L)	$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)	³⁵ Cl molar fraction	ε
0	0.000			
:	:			
1369	0.000			
1381	0.015	12.658	0.771440	
1393	0.094	10.273	0.771855	
1405	0.112	6.046	0.772593	
1417	0.107	3.671	0.773008	
1429	0.112	2.551	0.773204	
1441	0.095	1.678	0.773356	
1657	0.107	0.003	0.773650	
1801	0.101	-0.021	0.773654	
1873	0.115	0.008	0.773649	0.000228

の³⁵Cl モル分率を反映している。Cl⁻の吸着帯平坦部における塩素濃度は実験誤差範囲以内(±5%)でほぼ一定であり、カラムに流入させた塩素標準溶液の濃度(0.100 mol/L)をそのまま反映していた。また³⁵Cl モル分率は、塩素吸着帯の最先端部分で最小値を示した。このことは、本実験が塩素の展開距離150 cmで、約0.3%の³⁵Cl 同位体濃縮を実現できることを示した。

3・1 一段の分離係数

実験結果で得られた塩素同位体効果の程度を評価するために、一対の塩素同位体(³⁷Cl/³⁵Cl)について一段の分離係数, $S (= \varepsilon + 1)$, を計算した。この S は次のように定義されている。

$$S = ([^{37}\text{Cl}]/[^{35}\text{Cl}]) / ([^{37}\text{Cl}]/[^{35}\text{Cl}]) \quad (1)$$

ここで $[A]$ は外部溶液相中の同位体種 A の濃度であり、 $[\bar{A}]$ はイオン交換樹脂相中の同位体種 A の濃度である。また、 ε はKakihana and Kanzaki⁹⁾により次の式で定義されている。

$$\varepsilon = \sum [(R_i - R_0)w_i] / [R_0(1 - R_0)Q] \quad (2)$$

ここで R_0 は塩素標準溶液中の塩素の軽い同位体(³⁵Cl)のモル分率、 R_i は溶離液の i 番目の分取液中の³⁵Clのモル分率、 w_i は溶離液の i 番目の分取液中の塩化物イオン量であり、 Q は塩化物イオンに対するイオン交換樹脂の交換

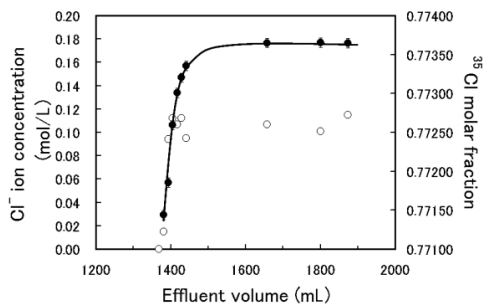


Fig. 1 ³⁵Cl molar fraction and Cl⁻ ion concentration of the column experiment.

The open circles show the Cl⁻ ion concentrations (left vertical axis for the scale), and the curve connecting the solid circles represents the ³⁵Cl molar fraction profile (right vertical axis for the scale). The ³⁵Cl isotopic molar fraction in the feed solution is 0.77365.

容量である。本実験におけるこの値は、 $Q = 0.1401 \text{ mol}$ であった。(2)式から求めた ε 値は、本実験では 2.3×10^{-4} であった。

前回のバンド置換型実験では、展開距離30 cmではバンドの先端で 2.4×10^{-4} 、その後端では 3.5×10^{-4} であり、平均して 2.7×10^{-4} であった。また、展開距離450 cmでは 2.1×10^{-4} (後端部分)であった。バンドの先端部分に関する限り、本実験結果は30 cmの実験系とよく一致している。30 cm実験系の後端部分の値が特異な値であると考えられるならば、本実験により得られた値は30 cm及び450 cmのそれぞれの実験系とともによい一致を示していると考えられる。これら実験では塩化物イオンの展開距離が最大15倍異なるが、 ε 値としてはほぼ同じ値を得た。

3・2 同位体二相分配理論に基づく塩素同位体効果¹⁰⁾

Kakihana and Aida¹⁰⁾による2相間同位体分配理論は、分離系に関わる同位体を含む化学種についてBigeleisen and Mayer¹¹⁾によって定義された換算分配関数比(Reduced Partition

Function Ratio, RPF_R) とそれらのモル分率とを一段の分離係数(S)に関係づけたものである。この理論に基づけば、一段の分離係数(S)は(3)式のように表現される。

$$\ln S = \ln(\sum x_i f_i) - \ln(\sum \bar{x}_i \bar{f}_i) \quad (3)$$

ここで x_i と f_i とはそれぞれ外部溶液中の化学種 i のモル分率と RPF_R とである。一方、 \bar{x}_i と \bar{f}_i とはそれぞれ、樹脂相中の化学種 i の同様な量である。ここでは、 $\sum x_i = \sum \bar{x}_i = 1$ 、が成り立っている。簡単のために、RPF_R の式の対称数は省略した。

本実験では 0.1 mol/L 塩酸溶液を用いたので、溶液相、樹脂相のいずれにおいても塩化物イオンは、水和していると考えられる。したがって両相における塩化物イオンを $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 及び $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_m$ といった構造式で表現することができる。ここで n と m とはそれぞれ両相における水和数を示している。この場合、(3)式は(4)式に書き換えることができる。

$$\ln S = \ln f_n - \ln \bar{f}_m \quad (4)$$

ここで f_n は、液相中の $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 同位体分子に関して、 $^{37}\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の RPF_R を $^{35}\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の RPF_R で割った値である。一方 \bar{f}_m は、樹脂相中の $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_m$ 同位体分子に関して、同様な 2 同位体分子の RPF_R を同様に割った値である。そこで、(4)式は(5)式のように書き直すことができる。

$$\begin{aligned} \ln S &= \ln(f_n/f_m) - \ln(\bar{f}_m/f_m) \\ &= \ln S_{\text{hydration}} - \ln S_{\text{phase}} \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式は、一段の分離係数 S が、水和効果 $S_{\text{hydration}}$ と相変化効果 S_{phase} に基づく同位体効果とからなることを示している。水和効果は、液相中において水和数が m から n に変化することに起因する同位体効果である。水和数 n は通常 m より大きいので¹²⁾、 $\ln S_{\text{hydration}}$ の値は通常は正であると予想できる。一方、定義から S_{phase} は、単純な水和化合物 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_m$ が溶液相から樹脂相へ移動した場合の同位体分離係数であることを意味している。2 次以上の水和圏の水分子により水和され、樹脂のイオン交換基と静電的に

相互作用している水和塩化物イオンの RPF_R が、同様な水和圏の水分子によって単純に水和された塩化物イオンの RPF_R よりもわずかに大きいと考えられるので、 $\ln S_{\text{phase}}$ の値は正の値をとると考えられる。したがって本実験の結果は、 $\ln S_{\text{hydration}} > \ln S_{\text{phase}}$ という関係を与える。すなわち水溶液系における塩素同位体効果は、相変化の効果よりも水和の効果のほうが大きかったと考えられる。

4. 結 論

陰イオン交換クロマトグラフ法により、塩素同位体分離係数を精度良く求めた。展開距離 150 cm によって得られた塩素の溶離曲線と同位体濃縮曲線とから、塩素同位体分離係数 ($S = 1 + \varepsilon$) を算出した。その結果、 ε の値が 2.3×10^{-4} (先端部分) であり、前回報告した展開距離 30 cm 及び 450 cm の実験結果から得られた ε の値とよく一致した。このことはすなわち、少なくとも 30 cm から 450 cm の間で塩素同位体分離が安定して行われていることを示している。また本実験でも前回の実験と同様に、塩素の軽い同位体 (^{35}Cl) が樹脂中に濃縮し、一方重い同位体 (^{37}Cl) が溶液中に濃縮する結果が得られた。一般的には安定な分子構造に重い同位体が濃縮する傾向がある、という同位体効果の理論に基づけば、この実験結果は、塩化物イオンが樹脂との結合構造に比べて水和構造でより安定した構造を形成していることを示している。

謝 辞

質量分析に関して大変お世話になった、Van Cappellen 教授 (オランダ・ユトリヒト大学) に謝意を表す。この研究には、科学研究補助費・基盤研究 C(2) (# 801-12680526) の一部を利用した。

文 献

- 1) 例えば Clark, I. and Fritz, P., Environmental Iso-

- topes in Hydrogeology, p.328, Lewis Pub., USA (1997)
- 2) Van Warmerdam, E. M., Frapce, S. K., Aravena, R., Drimmie, R. J., Flatt, H. and Cherry, J. A., *Appl. Geochem.*, **10**, 547-552 (1995)
 - 3) Jendrzejewski, N., Eggenkamp, H. G. M. and Coleman, M. L., *Appl. Geochem.*, **16**, 1021-1031 (2001)
 - 4) Eggenkamp, H. G. M., Kreulen, R. and Koster van Groos, A. F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 5169-5175 (1995)
 - 5) Volpe, C. and Spivack, A. J., *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1161-1164 (1994)
 - 6) Musashi, M., Oi, T. and Eggenkamp, H. G. M., *Anal. Chim. Acta*, **508**, 37-40 (2004)
 - 7) Musashi, M., Oi, T., Eggenkamp, H. G. M. and Yato, Y., Proceed. the 1st International Symposium on Isotopomers (ISI 2001 Yokohama) Yokohama, Japan, 300-305 (2001)
 - 8) Musashi, M., Markl, G. and Kreulen, R., *Anal. Chim. Acta*, **362**, 261-269 (1998)
 - 9) Kakihana, H. and Kanzaki, T., *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, **90**, 77-89 (1969)
 - 10) Kakihana, H. and Aida, M., *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, **116**, 39-52 (1973)
 - 11) Bigeleisen, J. and Mayer, M. G., *J. Chem. Phys.*, **15**, 261-267 (1947)
 - 12) Lee, D. A., *J. Phys. Chem.*, **64**, 187-188 (1960)

Abstract

Experimental Determination of Chlorine Isotope Effect by Ion-exchange Technique

Masaaki MUSASHI^{1,2}, Takao OI³, Hans G. M. EGGENKAMP⁴ and Yumio YATO¹

¹Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University
84-4 Aza-Ebinokuchi, Tsuchiya, Honjo-shi, Akita Pref. 015-0055, Japan

²Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo
3-8-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8902, Japan

³Department of Chemistry, Sophia University
7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

⁴Department of Geochemistry, Faculty of Geosciences, Utrecht University
Budapestlaan 4, 3584 CD, Utrecht, NL

The separation factor of chlorine isotopes was precisely determined by using anion-exchange chromatographic technique, which employed a 1.5 m-long column. Hydrochloric acid (0.1 mol/L) solution was fed into the column with the flow rate of 1.5 mL/min. The magnitude of the factor obtained was 1.00023 ± 0.00006 (1σ) at 25 °C. The result was in good agreement with the results obtained in previous works, and showed that the lighter isotope (³⁵Cl) was preferentially fractionated into the resin phase, while the heavier one (³⁷Cl) was enriched into the aqueous phase. This trend suggested that Cl⁻ ions hydrated in the aqueous phase were slightly more stable than the hydrated Cl⁻ ions interacting with the ion-exchange sites of the resin.

(Received October 30, 2003)