



# 展 TENBO 望

## 重元素の質量に依存した 安定同位体存在度変動の検出



谷水 雅治

Tanimizu Masaharu  
(関西学院大学理工学部)

### 1 はじめに

化学の分野で日常的に利用される原子量は、一定の値として扱われることがほとんどであるが、実際には現在でもなお少しずつ値が改訂されていることはご存じだろうか。もちろんこの改訂は、日常の用途では無視して差し支えないほどのわずかなものであるが、原子量という基礎定数の性質から、精密に決定される試みは今もなおなされている。1990年代後半に実用化された、高温のプラズマイオン源（誘導結合プラズマ：ICP）を利用した質量分析法による同位体分析手法の確立により、特にイオン化ポテンシャルの大きい重元素の原子量の決定については、新しいフェーズを迎えていると言ってよい。本稿では、これらの研究について概説するとともに、ICP質量分析法による高精度同位体比測定を利用した最新の研究の一端を紹介したい。

### 2 原子量と同位体存在度

原子量は、化学反応式における原子の個数という微視的な量と、物質の質量という巨視的な量を結び付ける根本的な基礎定数である。原子

量は、古くは溶解した銀化合物のハロゲン化物沈殿の生成反応における、反応前後の重量変化を基に、銀やハロゲンの原子量がまず決定され、そこから様々な元素の原子量が決定されてきた。しかし、定義であった  $O=16$  の元素としての酸素に複数の安定同位体の存在が確認され、また物理的に決定される  $^{12}C=12$  を基準とした原子量の測定精度が向上してきたため、現在の質量定義に至っている（例えば2003年のIUPACの報告<sup>1)</sup>）。国際純正及び応用化学連合（IUPAC）の国際原子量委員会の報告書の様式をそのまま利用すると、ある元素Eの原子量  $A_r(E)$  は、

$$A_r(E) = \Sigma [x(^iE) \cdot A_r(^iE)]$$

により計算される量である。つまり原子量の計算には、安定同位体の個数の把握（ $i$ の個数）、各安定同位体の原子質量（ $A_r(^iE)$ ）、及び各安定同位体の同位体存在割合（ $x(^iE)$ ）が必要である。アルミニウムやリン、コバルトのような単核種元素は、高精度に決定される原子質量がそのまま原子量に反映されるが、複数の安定同位体が存在する元素の場合、その原子量に付随する不確かさは、同位体存在度に起因したもので

ある。元素の同位体存在度の正確な測定が進められてきた理由はここにある。例えば Ag と Cu の原子量は 107.8682 と 63.546 であり、原子量の不確かさはそれぞれ  $\pm 0.0003$  と  $\pm 0.003$  と評価されている。

同位体存在度を正確に測定するというには 2 つの意味がある。1 つは天然に存在する様々な物質中の目的元素の同位体存在度を決定し、その中心値を評価して、そこから原子量を計算するということであり、もう 1 つは、同位体存在度の変動幅から計算される原子量の変動を、原子量の不確かさとして記載することである。表面電離質量分析法はこれら目的のために古くから利用されているが、イオン化ポテンシャルの大きな元素のイオン化には不向きであるため（例えば参考文献 2）の総説）、これらの元素の原子量を正確に決めることは容易ではなかった。ICP 質量分析法が同位体分析に応用されるようになり、その高い元素のイオン化能力を利用して、幾つかの元素の同位体分析が試みられている。

ここでは、両質量分析法を用いて原子量の不確かさを評価した例として、ニッケル (Ni) 原子量決定のための同位体存在度決定の報告を比較してみたい。Ni 原子量は、1989 年に報告された同位体存在度の決定では、様々な Ni を含む代表的な物質の同位体比をダブルスパイクを用いて表面電離質量分析法により正確に決定しているが<sup>3)</sup>、その同位体分析法の分析精度は、それらの物質の同位体存在度の天然での変動より大きいと評価されたため、論文の中では、分析精度の範囲内で、天然での同位体変動はないと結論付けられた。つまり Ni 原子量に付随する不確かさは、同位体分析の再現性に起因するものであった（前述の Ag の例も同様）。

筆者らは、この Ni 原子量の不確かさの把握に、ICP 質量分析法を利用した<sup>4)</sup>。1989 年の報告と同様に、Ni の工業製品及び工業的 Ni 製錬に利用される主要鉱物の Ni 同位体比を測定した結果、同位体分析精度の向上により 1989 年

には検出できなかった天然での同位体変動幅はたしかに存在し、Ni 同位体標準物質はそのほぼ中心に位置することが分かった（図 1）。そして、我々が普段利用する Ni 化合物の原子量の不確かさについて報告した（前述の Cu 原子量の不確かさの大きさはこの例に相当する）。

同様に亜鉛 (Zn) についても、筆者らの 2002 年の原子量改訂を視野に入れた、ICP 質量分析法を用いた同位体存在度の正確な測定の報告を契機にして<sup>5)</sup>、Zn 同位体存在度と天然での変動幅の把握が精力的に行われた。特に Zn には、工業的精錬の際に大きな同位体分別を引き起こす過程が存在し、結果として得られる高純度 Zn には軽い同位体に富むものがあることが分かってきた。これらの報告を基に 2009 年には両元素の原子量及びその不確かさが改訂されている<sup>6)</sup>。

この事例を読まれた読者の中には、Ni や Zn を含むいろいろな物質をもっとたくさん分析すれば、天然では同位体存在度をもっと大きく変動する物質が存在するのではないかと思われるかたもいるかもしれない。IUPAC では、標準原子量 (standard atomic weight) を定義し、こ

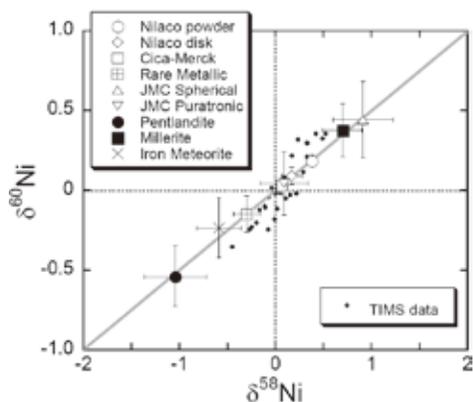


図 1 様々な工業的 Ni の同位体存在度変動（白抜きは Ni 製品、黒塗りは Ni 鉱物）  
<sup>58</sup>Ni/<sup>62</sup>Ni 及び <sup>60</sup>Ni/<sup>62</sup>Ni 同位体比の Ni 同位体標準物質からのずれの千分率として、デルタ値で表記している。表面電離質量分析法 (TIMS) によるデータは参考文献 3) のもの

れに基づいて原子量を決定している。この定義では、工業的に利用される主な物質中の同位体存在度変動を評価することになっている。もっと実用的な言葉に言い換えると、私たちが工業用途で一般に使う化合物の原子量は、標準原子量で示された範囲に入っているということである。つまり、我々が使う試薬の原子量を知るためには、実際には各試薬の同位体存在度を瓶毎に精密に測定する必要があるが、ほとんどの用途の場合はこの作業を無視してよいということである。このように標準原子量を定義することにより、幾つかのものを例外的に扱う必要がでてくる。例えば、長半減期放射性核種の放射壊変により増加する、壊変核種を含む元素の同位体存在度のうち極端な同位体存在度を持つものや、原子炉材料や地球外物質にみられるような同位体異常を含む物質は例外として除外されている。

### 3 重元素の同位体存在度変動の分別機構を定量的に把握する試み

ここまで、重元素若しくは金属元素と呼ばれる元素の原子量の決定について、最近の動向を紹介した。ICP 質量分析法の発達により、天然における元素のわずかな同位体存在度の変動が容易に検出できるようになった。これにより様々な元素について、同位体存在度が分析精度に対して優位に変動することが分かってきた。計量学分野での同位体存在度変動の把握は、標準原子量を決定するために重要な、工業的原料のみを対象としてきたが、地球化学分野ではそれ以外の試料、つまり対象元素を微量に含む試料に分析対象を拡大するとともに、その同位体存在度変動が持つ意味について考察を始めている。

同位体比の研究といえば、酸素  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比や炭素  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比などのいわゆる軽元素の同位体分析を指すことが多い。これはこれらの元素の相対質量差が大きいことに加えて、気化や凝縮

に伴う同位体比の変動をはじめとした、大きな同位体分別が日常生活の身近なところに存在するからである。この考え方からすると、重元素では質量差 ( $\Delta m/m$  若しくは  $\Delta m/m^2$ ) は質量数とともに小さくなるため、同位体比の変動は小さくなることが予想された。しかし報告された幾つかの同位体変動幅をプロットしてみると、重元素では質量数によらず、 $\pm 1\%$ 程度の同位体比の変動が報告されている (図2)。これは重元素では、化学種の中の化学形態の大きな変化を伴う化学平衡反応において、比較的大きな同位体分別が認められることに起因している。平衡反応における同位体分別係数  $\alpha$  は以下の式で表わされる (例えば参考文献7)：

$$\ln \alpha = \frac{1}{24} \cdot \left( \frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \cdot \Delta a \cdot \frac{\Delta m}{m^2} \quad (1)$$

$\alpha$  は起こり得る同位体変動の大きさを示唆するパラメータであるが、温度  $T$ 、質量差  $\Delta m/m^2$  と、化学反応前後での結合エネルギーの差  $\Delta a$  で決まる。ここで  $h$  と  $k$  はプランク定数とボルツマン定数である。重元素では  $\Delta m/m^2$  の項のため  $\alpha$  は小さくなり、 $\Delta a$  によって支配されるようになる。ここでは平衡反応における同位体分別の例として、水溶液中に溶存するホウ素の化学

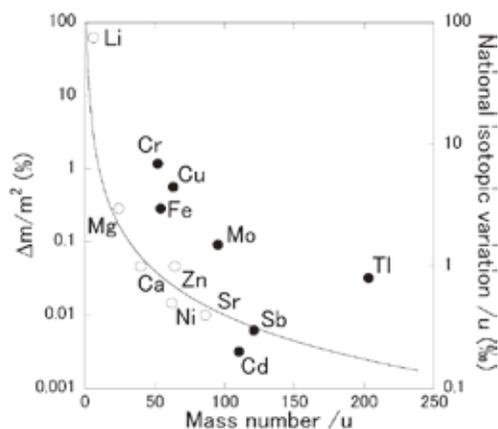


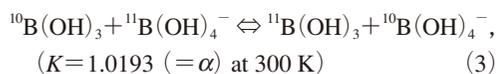
図2 質量数に対する  $\Delta m/m^2$  の変化 (左軸) と、報告されている金属元素の同位体比変動幅 (右軸) (参考文献 12) を改変)

種間の平衡反応を例に見てみることにする。

ホウ素には  $^{10}\text{B}$  と  $^{11}\text{B}$  の安定同位体が存在する。水溶液中ではホウ素はホウ酸  $\text{B}(\text{OH})_3$  の形で溶存しているが、アルカリ性では  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  の化学種で溶存する。両者の間には



の関係が成り立っている。両化学種の間では、



の同位体平衡がなりたっており<sup>8)</sup>、平衡定数から分かるように、軽い同位体は  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  にわずかに富む。溶液中では両者は良く混合されており、局所的な同位体存在度の偏在は認められない。しかし海水のような炭酸カルシウムに飽和する溶液中では、 $\text{CaCO}_3$  が沈殿することがある。このとき、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$  は炭酸イオンを置換して選択的に溶液から取り除かれるため、炭酸カルシウムは軽い  $^{10}\text{B}$  に富むようになる。もちろん、この炭酸カルシウムの平衡晶出によるホウ素の除去により、平衡は  $\text{B}(\text{OH})_3$  から  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  が増える方向に動くため、 $\text{CaCO}_3$  沈殿が増えると、 $\text{CaCO}_3$  は徐々に最初に比べて  $^{11}\text{B}$  に富むようになり、ほとんど全てのホウ素が  $\text{CaCO}_3$  に取り込まれると、 $\text{CaCO}_3$  のホウ素同位体存在度は、初生溶液の同位体組成にほぼ等しくなり、一方でホウ素がわずかに残る溶液側は著しく  $^{11}\text{B}$  に富むようになる。

この例から分かるように、大きな同位体分別は均一な同位体プールから少しだけ、若しくはほとんどの元素が取り除かれたときにその同位体変動は顕著になる。この変動の幅及び変動の方向から（平衡反応を仮定したとき）、化学反応に関与する目的元素の化学種を推定（つまり式(1)の左辺の情報から、右辺の平衡反応に関与する化学種の質量  $m$  と  $a$  を推定）する手法が、地球化学分野では近年注目されている。同位体比の情報は、閉鎖系における質量保存に関する情報と、存在化学種に関する情報を提供し

てくれる。いま地球全体若しくは、地球表層のある元素の平均の同位体組成がもし把握できれば、その値から大きく同位体比が変動している物質が存在すれば、全量では元の同位体組成に戻るために、逆方向に同位体変動を起こしている物質が、量的にバランスするように存在するはずである。またその同位体変動の方向から、その同位体分別が起こる過程にどのような化学種が存在しているか、ある程度予測できるわけである。さらにその大きな同位体変動を持つ物質を同位体トレーサとして利用し、環境中に付加される元素の起源を推定する試みがなされている。ここでは亜鉛と銅について一例を紹介する。

亜鉛については、前述のとおり純度を高める精錬の過程で大きな同位体分別が認められており、鉱石の製錬においても、金属亜鉛の比較的低い融点のため、軽い同位体が選択的に蒸発して環境中に放出されている傾向が認められている。結果として、人為起源的に大気へ放出された亜鉛は軽い同位体に富んでおり、これが環境中に蓄積したときに、火山灰や風成塵などの自然由来の鉱物に含まれる亜鉛との違いを、同位体的指標を利用してとらえることが可能となる。セーヌ川の上流から下流までの亜鉛濃度と亜鉛同位体分析を行った例では<sup>9)</sup>、上流から下流に行くに従ってすこしずつ軽い亜鉛同位体に富んでいる傾向が認められた。亜鉛は鋼板の錆止めとして大量に使用されており、このような用途に利用される亜鉛もわずかに軽い同位体に富んでいることから、工業的に利用された亜鉛が主に水圏に排出されている可能性について議論されている。溶存亜鉛と懸濁粒子との間の吸着反応における同位体分別の程度についてまだ正確に評価する必要があると筆者は考えるが、いずれにしても、亜鉛同位体分析については環境化学分野において精力的に研究が行われ始めている。

多くの元素が、海洋という大きな元素のリザーバーの中で、供給源と除去源のバランスによ

り定常状態を保っており、現在の銅濃度も例外ではない。銅の海洋での物質収支について、濃度のみでの議論に加えて、主要な供給-除去源と海水の銅同位体比を測定することにより、同位体を加えて質量保存の法則が成り立つように計算を行うことで、元素収支モデルを厳密化することが可能となる。最新の分析例<sup>10)</sup>では、供給源としての大気、河川の銅濃度と同位体比、除去源としてのFe-Mn 酸化物と生物への取り込みを考慮して、文献値及び実測値から銅濃度とその同位体比を各供給-除去源について決定し、海洋における定常状態を仮定し収支を計算することで、供給量・除去量の整合性を検証した。結果として、大気経由で海に供給される銅のうち、海水中で溶存する割合の見積りへの再考が、若しくは、新たな供給源として大陸棚の堆積物からの銅の溶脱を考える必要があると考察した。このように、一見元素濃度だけで供給-除去の定常状態が成り立つ場合であっても、それに同位体比の項を加えることで、その整合性を違った側面から検証でき、そこから新たな知見を得ることができるようになってきた。

#### 4 今後の展開に向けて

本稿では、ICP 質量分析法を用いて重元素同位体存在度を正確に測定する手法を、様々な研究に応用する最近の研究の一端を紹介した。各研究の詳細については文面の都合で割愛したため、引用文献をたどっていただければ幸いである。原子量決定のための同位体存在度測定では、ICP 質量分析計で発生する様々なスペクトル干渉のため、表面電離質量分析法に変わる手法としての活用はまだ始まったばかりである。しかし重元素の原子量は、いまだに精度よく決まっていないものが幾つか存在し（例えば少し古い総説であるが、原子量の不確かさが0.015%よりよくない元素として16元素が表にまとめられている<sup>11)</sup>）、これらの元素への応用も期

待される。その際、1つの安定同位体に濃縮したスパイクの利用が不可欠であるが、そのような物質は非常に限られたところからしか入手できないため、広く一般には研究しにくいという側面があることは残念である。

同位体比を含めた物質収支の把握は、従来の濃度のみモデルを精密化できる可能性がある。ただし、主要な供給-除去物質の間に同位体的なずれが必要であり、またその同位体変動幅は通常約±0.1%程度であり、現在の質量分析計の典型的な精度±0.01%では緻密なモデルの構築には至らない場合もある。様々な重元素に同位体変動が存在することが広く認識されるようになったのは最近の10年程度であり、黎明期の研究であるがゆえに現在までの議論が近い将来覆る可能性もあり注意が必要であるが、そのようなアプローチが存在することを知らなければ本稿の目的を果たすものである。

#### 参考文献

- 1) Coplen, T.B., *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **74**, 1987–2017 (2002)
- 2) 谷水雅治, *ぶんせき*, 2005年7月号, 393–396 (2005)
- 3) Gramlich, J.W., *et al.*, *J. Res. Nat. Inst. Stand. Tech.*, **94**, 357–362 (1989)
- 4) Tanimizu, M. and Hirata, T., *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 1423–1426 (2006)
- 5) Tanimizu, M., *et al.*, *Anal. Chem.*, **74**, 5814–5819 (2002)
- 6) Standard Atomic Weights Revised, *Chem. Int.*, **29**, 18 (2007)
- 7) Tanimizu, M. *et al.*, *Anal. Bioanal. Chemistry*, **405**, 2771–2783 (2013)
- 8) Kakihana, H., and Kotaka, M., *Bull. Res. Lab. Nucl. Reactors*, **2**, 1–12 (1977)
- 9) Chen, J., *et al.*, *Environ. Sci. Tech.*, **42**, 6494–6501 (2008)
- 10) Takano, S., *et al.*, *Nature Comm.*, **5**, No.1663 (2014)
- 11) De Later, J., *Mass. Spectrum. Rev.*, **11**, 193–245 (1992)
- 12) 谷水雅治, *地球化学*, **45**, 129–145 (2011)