

2008年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

ICP 質量分析法を用いた重元素安定同位体比の 精密測定による地球化学の新展開

谷水雅治^{*,**}

(2011年5月20日受付, 2011年7月19日受理)

Natural isotopic variation of heavy elements by multiple-collector mass spectrometry

Masaharu TANIMIZU^{*,**}

- * Kochi Institute for Core Sample Research,
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology
Monobe-Otsu 200, Nankoku, Kochi 783-8502, Japan
- ** Institute for Interdisciplinary Science, Hiroshima University
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

Precise isotope ratios of most polyisotopic heavy elements can be now determined by ICP (inductively coupled plasma) mass spectrometry with a multiple collector array (MC-ICP-MS), because elements with high ionization potential energy are easily ionized to positive ions using the high ionization efficiency of Ar ICP. Precision typically better than 0.01% reproducibility can be achieved by this technique, though several attentions are needed to spectral and non-spectral interferences and sample preparation. Their isotopic abundance data used in geochemistry are directly linked to atomic weight estimation of elements. Atomic weights of elements are calculated from the absolute isotopic abundance of elements through calibrated mass spectrometers, and related uncertainty of the atomic weight is evaluated from their natural isotopic variation. This recently developed MC-ICP-MS was applied to the determination of absolute Zn isotopic abundance to estimate Zn atomic weight in 2002 first. A double-spike technique was applied to calibrate ICP mass spectrometer, and resultant Zn atomic weight and isotopic abundance were different from the previous IUPAC value reported in 2003. A large isotopic fractionation of 0.12‰/u was observed through industrial purification process. This is the case for other elements, and MC-ICP-MS revealed presence of detectable isotopic variation in the current isotopic reference materials. Isotopically homogeneous reference material with SI unit traceability is highly required.

Natural isotopic variation of heavy elements will be explained by change in their chemical species in chemical reaction and mass balances between them. Present isotopic studies of heavy elements tend to highlight larger degrees of isotopic fractionation mainly through redox chemical reaction, but the degrees through ligand exchange without redox reaction are also important. The variation can be estimated through laboratory equilibrium experiments in some cases. Experimentally determined isotopic fractionation factors will contribute to understand the direction and degrees of the natural variations. *In situ* determination of chemical species in the isotopic equilibrium chemical reactions by spectroscopic speciation analysis like XAFS, Raman, and IR is an essential approach for a quantitative understanding of the isotopic variations as well as the current empirical computation chemical approach.

Key words: ICP mass spectrometry, Natural isotopic variation of heavy elements, Standard atomic weight, Absolute isotopic abundance, Double-spike technique, Chemical species, Equilibrium isotopic fractionation

* 独立行政法人海洋研究開発機構高知コア研究所
〒783-8502 高知県南国市物部乙200

** 広島大学大学院理学研究科附属理学融合教育研究センター
〒739-8526 広島県東広島市鏡山1-3-1

1. はじめに

元素の原子量 (atomic weight) は化学の教科書や便覧などに掲載されており、化学反応の計算の上でグラムというマクロの単位とアボガドロ定数というミクロの単位を橋渡しするための定数値として利用されている。しかしながら、原子量は実際にはその推奨値に対して、ある量の不確かさ (uncertainty; ISO-GUMの1995年の勧告により、誤差 (error) とは真値からのずれを表現する言葉と定義され、その代わり、uncertainty という言葉が使われている; ISO/IEC Guide 98-3, 2008) を持っており、その不確かさの大きさは元素ごとに違っていることはあまり知られていない。この元素ごとの不確かさの違いは、現在の原子量が相対原子質量 (relative atomic mass) と同位体存在度 (isotopic abundance) から計算されることに起因している。つまり、ある元素 E の原子量 $A_r(\text{E})$ は、以下の式 (1) で計算される:

$$A_r(\text{E}) = \sum [f(\text{E}) \cdot A_r(\text{E})] \quad (1)$$

ここで $f(\text{E})$ は元素 E の質量数 i の安定同位体 E のモル分率の同位体存在度、 $A_r(\text{E})$ はその相対原子質量である。ここでいう同位体存在度とは、地球化学でよく用いられるデルタスケールやイプシロン値のような、同位体存在度既知の同位体標準物質を介した間接的な SI 単位系へのトレーサビリティ (traceability) ではなく、SI 単位系 (原子量の場合は ^{12}C の原子質量が12 u であり、1モルの ^{12}C がアボガドロ定数を介して0.012 kg に結びついている) に直接トレーサブル (traceable) な同位体存在度であり、絶対同位体存在度 (absolute isotopic composition) と呼ばれる。本稿では、原子量決定の歴史に簡単に触れるとともに、多重検出器 (multiple collector: MC) を備えた誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma: ICP) 質量分析法 (mass spectrometry: MS) を含めた現在の測定手法を紹介する。MC-ICP-MS の発展により、天然における重元素の同位体存在度のわずかな変動が検出可能となっており、これが地球化学の分野では重元素の物質循環の研究に応用されるとともに、原子量決定とその不確かさの決定にも展開されつつあり、これらの最新の動向について解説する。

2. 原子量と同位体存在度

2.1 原子量基準の変遷

原子量の精密測定 of 歴史について概説した本邦文献は過去に多くあるが (たとえば、斎藤, 1967; 鳥, 1998), 改めて原子質量の基準が ^{12}C に統一された直後の解説である Cameron and Wichers (1962) と 1984年に出版された元素ごとの比較 (Peiser *et al.*, 1984) を土台にしてその概要を述べる。原子量の概念は、19世紀初めにドルトン (J. Dalton) の、原子がそれぞれ一定の質量をもった粒子であるという考えに始まり、19世紀の終わりには多くの元素の原子量が測定され、周期律表の作成に大いに貢献した (例えば Gordin, 2007)。精密測定という意味では、原子量はハーバード大学のリチャーズ (T. W. Richards) とその共同研究者らにより化学的手法を用いて精力的に決定され、リチャーズは1914年にこの功績からノーベル化学賞を受賞している。ハーバード法 (Harvard method) と呼ばれるこの化学的原子量決定法は、酸素 (O) 元素の原子量を16とするという定義から、副標準として銀 (Ag) の原子量を AgNO_3 を介して決定した (Richards and Forbes, 1907)。次に銀のハロゲン化物と金属銀との重量差から塩素や臭素などのハロゲンの原子量を決定して、これをさまざまな元素に適用していった。具体的には、重量既知の目的元素のハロゲン化物を溶解し、目的元素から出たハロゲンを反応当量の銀のハロゲン化物に変換し、その沈殿重量を正確に測定することにより目的元素の原子量を決定した。その結果1946年までに65元素について原子量が正確に求められた (一部のガス化が容易な元素はその密度から原子量が決定されている)。一方で、酸素には複数の同位体が存在することが1929年に大気中の酸素の分光学的観測から示唆され (Giauque and Johnston, 1929), 1940年頃には ^{17}O , ^{18}O の同位体存在度が精度良く決定されると (Murphey, 1941), 当時の物理学の分野での相対原子質量の基準であった $^{16}\text{O} = 16$ とは若干のずれが生じた。その後しばらくは化学的原子量と物理学的原子量が両立し、約1.0003の換算係数が両原子量の変換に使われていたが、1940年代後半には、質量分析計から得られる原子量の精度が化学的原子量よりも高くなり、1960年には、全く新しい基準として $^{12}\text{C} = 12$ が両分野で統一して採用されることが決定され、現在に至っている。

ちなみに、化学的原子量の決定に重要な銀の原子量

は、新しい原子質量定義のもとで1960年に質量分析法から独立に決定されるが (Shields *et al.*, 1960), 偶然にも銀の安定同位体は2つ (^{107}Ag , ^{109}Ag) と少なく、その同位体存在度がほぼ等しい (51.839%, 48.161%) こと、また化学量論的にしっかりした化合物を室温常圧で作ることは、後述する質量分析計の校正試料の作成には非常に好条件であったことは特筆に値する。

2.2 原子質量および原子量の決定と質量分析

式 (1) で見たように、現在の原子量は元素の各安定同位体の相対原子質量にそれぞれの安定同位体のモル分率の存在度 (絶対同位体存在度) から求められる。原子質量の決定には古くから質量分析法が利用されている。 ^{12}C を基準として、炭化水素をはじめとする多原子分子イオンと、測定対象核種の質量の差を比較測定して求められてきた。この方法は二重線法 (doublet measurement) と呼ばれており、たとえば C_4H_8^+ と $^{56}\text{Fe}^+$, $^{12}\text{C}^+$ と $^{24}\text{Mg}^{2+}$ を比較する。Fig. 1 には一例として、二重線法 (この場合は実際には三重線) による ^{14}N の原子質量決定のための、質量/電荷 = 28付近のスペクトルを示している (Ogata and Matsuda, 1953; 緒方, 1954)。原子質量の新しい基準が $^{12}\text{C} = 12 \text{ u}$ に変更された主な理由はここにある。現在では、質量分析法で得られたいくつかの値を基に、

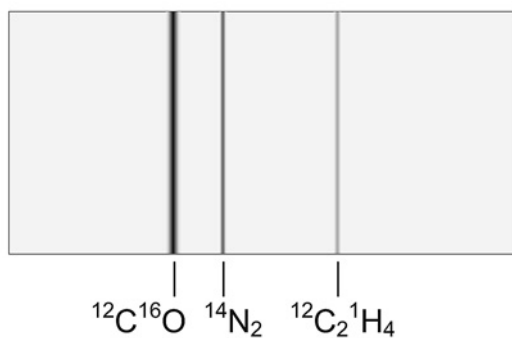


Fig. 1 A schematic example of the doublet measurement around $^{14}\text{N}_2$ (actually triplet in this case), after Ogata and Matsuda, (1953). Atomic mass of nuclides can be calculated from neighbor reference lines. The mass differences of $^{14}\text{N}_2$ from $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_4$ are calculated through the dispersion of the mass spectrograph to be $112.54 \times 10^{-4} \text{ u}$ and $251.61 \times 10^{-4} \text{ u}$ (Ogata, 1954). From the present atomic masses of ^{12}C , ^{16}O , and ^1H , atomic mass of ^{14}N is calculated to be 14.0031.

核反応や核壊変に伴うエネルギーの差 (Q 値) を質量に換算するという方法で計算されている。いずれにしてもこの方法は、精度よく決まった一定値からのわずかな差のみを求めるといった方法なので非常に正確であり、7~10桁の有効数字がある。

一方で、同位体存在度に関する情報は質量分析計から得られるが、その絶対測定は容易ではない。質量分析計はおおまかにいえば、目的元素のイオンを生成し、これを加速して質量数に応じて (厳密には質量/電荷の比に応じて) 同位体を分離し、それぞれの質量数のイオンを検出する (数える) 装置のことである。一般的には、質量分析計に導入した目的元素の同位体存在度と、質量分析計から出力される同位体存在度は一致せず、この装置由来の変動因子のことを同位体差別効果 (mass discrimination effect) と呼んでいる。このため、質量分析計を校正 (calibration) しなければ、試料が本来持つ同位体存在度を得ることはできない。同位体差別効果は、質量分析計内のイオン化、加速と分離、検出の各過程で起こると考えられているが、基本的にほとんどの場合はこれらのバイアス (bias) はイオンの質量に依存している (mass-dependent) と考えられている。試料 (sample) 本来の持つ同位体比 (R_{sam}) と質量分析計から出力される同位体比 (r_{sam}) の間には、補正係数 K (correction factor) を用いて、

$$R_{\text{sam}} = K \cdot r_{\text{sam}} \quad (2)$$

の関係がある。実際には、同位体存在度が既知の標準試料 (reference) の同位体比 R_{ref} を利用して、式 (2) から

$$K = R_{\text{ref}} / r_{\text{ref}} \quad (3)$$

から K を計算し、これを式 (2) に適用することで、試料の本来の同位体比 R_{sam} が計算される。

2.3 ダブルスパイク法による絶対同位体存在度の測定

複数の安定同位体が存在する元素の原子量を決定するには、絶対同位体存在度を知る必要があるが、質量分析計から出てくる同位体存在度のデータはすでに変動してしまっている。式 (3) で K を決定するために必要な、同位体存在度 (R_{ref}) が既知である質量分析計校正用試料をどのようにして用意するか。その鍵は単核種元素 (mono-isotopic element) にあった。単核種元素は安定同位体の一つしかないため、原子質量

がそのままその元素の原子量となる(式(1)の $f(E)=1$ の場合に相当)。この場合、原子量が既知のため、その元素の化合物中の目的原子の個数を知るには、その化合物の質量に目的元素のモル分率を掛けて、原子量で割り、アボガドロ定数を掛ければよい。たとえば、アルミニウム($A_r(\text{Al})=26.9815$)の金属26.9815 gを秤量すれば、ただちにその中にアボガドロ数個の ^{27}Al 原子が存在することがわかる。同様に複数の安定同位体が存在する元素においても、もしもそのうち一つの同位体だけが存在する物質があれば、単核種元素の場合と同様に取り扱うことができる。そしてそれぞれ異なる同位体に濃縮した物質を2つ用意して均質に混合すれば、同位体存在度が既知の試料(synthetic isotope mixture)ができあがる(Fig. 2)。一つの同位体に濃縮した物質はスパイク(spike)と呼ばれるため、この手法はダブルスパイク法(double-spike technique/method)と呼ばれている。同位体濃縮度が低い場合、式(1)から導かれる同位体の原子質量と原子量の1:1の理想的な関係がくずれてくるため、なるべく高い同位体濃縮度のスパイクを用意することが必須である。また、化学的純度と化合物の化学量論、均質性にも注意を払わなければならない。化学量論の点からは、金属形態の目的元素を秤量する機会が多いが、大気中の水分や酸素との常温での反応性が高い金属の場合、金属の作成から秤量までの間の試料の保存状態に注意を払う必要がある。均質性の観点から、秤量後は二種類のスパイクを溶液化して混合する場合がほとんどである。また重金属元素のスパイクは不純物として、同位体濃縮中に使われる容器やターゲットの素材である銅や鉄などの不純物を含んでいることが多い。海外の標準物質供給機関(National Institute of Standards and Technology: NISTやInstitute for Reference Materials and Measurement: IRMM)では、作成したスパイクを真空蒸留もしくは化学的精製、場合によっては化学量論がしっかりした化合物に再合成することにより純度をあげて試料としている。

原子量決定における質量分析の優位性があきらかになってすぐ、質量分析計の校正の重要性は指摘されている。多くの安定同位体が存在する元素の場合、理想的には同位体存在度の低い核種においてもスパイクを利用して校正試料を作成し、最終的には天然に近い同位体存在度を持つ校正試料を用意すべきであるが、天然での同位体存在度の低い核種は同位体濃縮度が

100%に近いスパイクを手に入れることはほぼ不可能で、また入手できた場合も、十分小さな不確かさで秤量できる最低重量(約100 mg)を用意することは絶望的である。また、混合するスパイクの種類が増えるほど同位体的・化学的不純物の影響が大きくなっていくため、現在では校正試料作製の基本はダブルスパイク法であり、その他の同位体については、質量分析計内の質量に依存した同位体差別効果を仮定し、同位体比を補正することが一般となっている。

3. 誘導結合プラズマ質量分析法の計量標準分野への応用

3.1 原子量の不確かさと質量分析法

1992年に執筆された質量分析法を用いた原子量決定に関する総説(De Laeter *et al.*, 1992)では、原子量(厳密には標準原子量、後述)の不確かさが0.015%を超える元素として、Ti, Zn, Ge, Se, Ru, Te, Xe, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Os, Ir, Ptが挙げられている(天然での同位体変動が大きなLi, B, S, Sr, Pbは除いてある)。そのほとんどは、安定同位体の数が多い、もしくは第一イオン化ポテンシャルが大きい元素である。前者の問題については上に述べたとおり、理想的なダブルスパイクの作成が容易でないことに起因しているが、第一イオン化ポテンシャルに関しては、質量分析計のイオン化過程と関連している。いわゆる‘金属’元素の絶対同位体存在度測定には1960年代から現在にかけて、表面電離イオン化法(thermal ionization: TI)を利用した質量分析法(TIMs)が主に用いられている。この手法では、イオン源において目的元素は細いリボン状の金属フィラメント上に溶液として塗布され、フィラメントに電流を流し抵抗加熱することで元素をイオン化する。TIの長所は、バックグラウンドスペクトルの単純さと、イオン生成以降の質量分析計の部分での質量差別効果の度合いが小さいことがあげられる。その代り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。TIにおけるイオン化効率(n_+/n_0)はSaha-Langmuirの式では、金属の仕事関数(Φ)と目的元素の第一イオン化ポテンシャル(IP)を用いて以下のように表される(例えばDresser, 1968):

$$n_+/n_0 = g_+/g_0 \exp[(\Phi - IP)/kT] \quad (4)$$

ここで、 g は各エネルギー状態の統計的重率、 k はボルツマン定数、 T はケルビン温度である。この式か

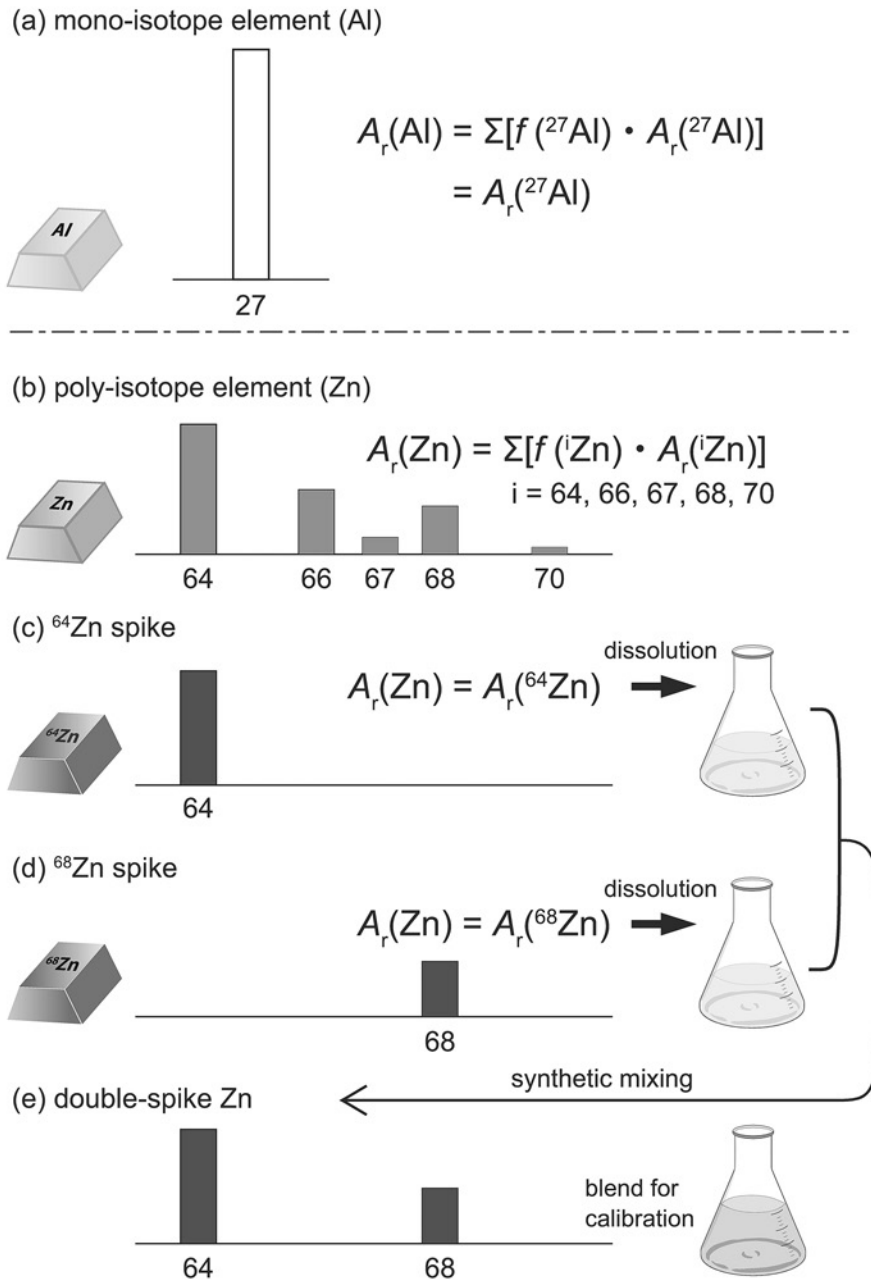


Fig. 2 Principle of the double-spike technique for the determination of atomic weight. Mass spectrometer is calibrated with a material with known isotope ratios. Atomic weight of mono-isotope element is identical to the atomic mass of its stable isotope (e.g., Al (a)), so number of atoms in a piece of Al metal can be calculated from the weight of the Al metal, $A_r(\text{Al})$, and Avogadro constant. This is not the case for poly-isotopic elements (e.g., Zn (b)), but the mono-isotope element relationship can be applied to ^{64}Zn metal spike and ^{68}Zn metal spike, respectively (c, d). After a synthetic mixing of the two spikes in solution form, the numbers of ^{64}Zn and ^{68}Zn atoms are known, that is, $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ isotope ratio is known in the blend (e). The correction factor K induced from the mass discrimination of mass spectrometer can be determined by a comparison between R_{ref} and r_{ref} , and then the K value can be applied to natural Zn ratios to calculate absolute Zn isotopic composition to estimate $A_r(\text{Zn})$.

らわかるように、金属の仕事関数が大きいほど、また第一イオン化ポテンシャルが小さいほどイオン化効率が高くなることが分かる。逆にいえば、*IP* の高い元素を正イオンの形で *TI* でイオン化することは効率が良くないことを示している（一部の元素は、酸素と結合した負イオンの形で同位体比が分析されることがある；たとえば Heumann, *et al.*, 1995 の総説）。汎用の *TI* イオン源では、イオン化効率は通常 10% 以下である。

これに加えて、ICP をイオン源とする質量分析計が 1986 年に Houk によって実用に耐えられる形で提案され (Houk, 1986), 複数検出器の配置による複数の同位体イオンの同時検出が可能となったのち (Walder *et al.*, 1993), さまざまな元素の高精度同位体分析に利用されている (たとえば初期の総説として、平田, 1996; Halliday *et al.*, 1998)。

ICP は、高周波誘導コイル内に流された高周波電流によって生じる高周波磁界によって、放電管内に誘導的に生じる電流により、プラズマを放電管内に無電極放電させたものである。アルゴンを用いた ICP の

生成原理は具体的には以下のようになる。放電管（石英管）の内部にアルゴンガスを流した状態で、放電管の周囲に 2~4 回巻き付けた誘導コイルに数 MHz の高周波電流を流す (Fig. 3 (a))。その高周波電流によって、放電管内には楕円形の閉曲線の磁力線が生じて高周波磁界が形成される。電磁誘導のため、この高周波磁界の時間変化に比例した電界が放電管周方向に発生する (Fig. 3 (b))。この状態では何も起こらないが、小さな放電を放電管内で起こすと、生成したわずかな電子がこの電界によって加速され、高エネルギーを得る。加速された高エネルギー電子は、周囲のガス分子との衝突を繰り返しこれをイオン化し、さらに次の電子を生み出す。単位時間内における電子の発生量が消滅量より多くなると電子密度が急増し、放電管内に電子とイオンの集合体、すなわちプラズマが形成される (Fig. 3 (c))。このように、ひとたび放電が開始されると、ガス分子の電離によるイオンや電子の生成と消滅が釣り合ってプラズマが定常的に生成、維持される。生成したプラズマは推進剤ガスの流れによって高周波電界域を通過し電子の生成は止まり、イオンと再

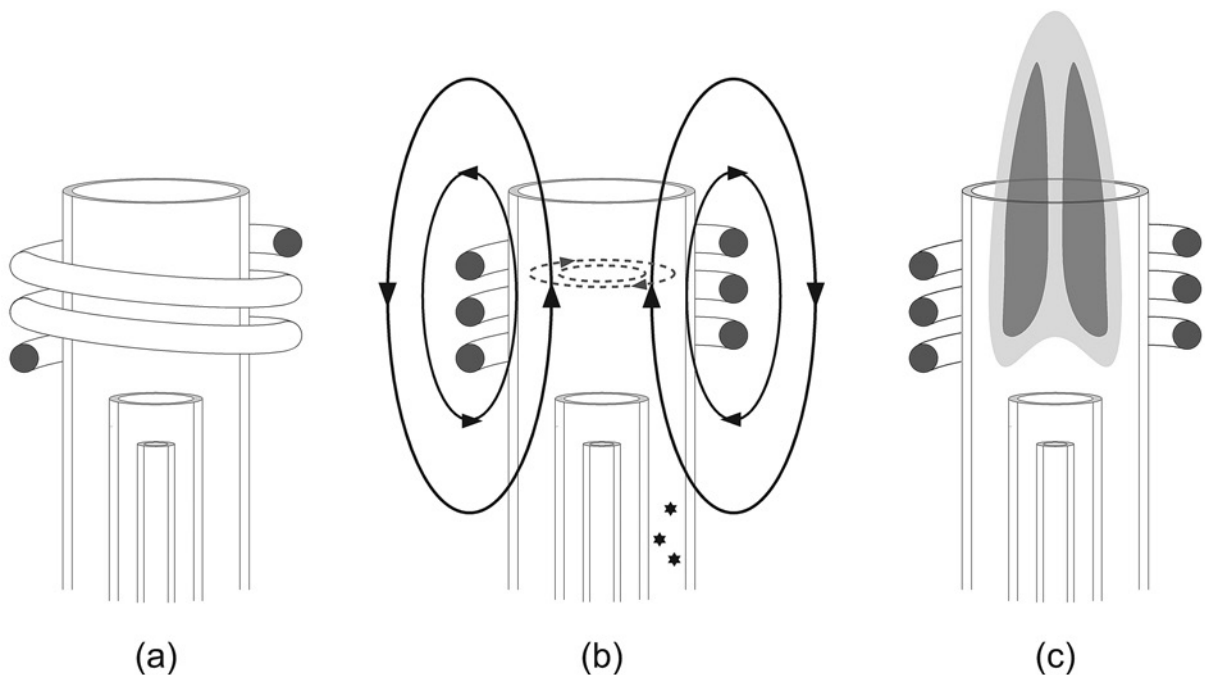


Fig. 3 Principle of ICP. (a) Quartz tube encircled at the top by an induction coil with a stream of gas in the tube from down to top. (b) A high power and radio frequency electric current is passed in the coil, and an intense magnetic field is created by the electric current. An eddy current is formed instantaneously when the gas is seeded with energetic electrons. (c) Collision between free electrons and gas produces ions and more electrons, until a stable high temperature plasma is formed. The plasma is elongated to the direction of gas flow.

結合してプラズマは消滅していく。

ICPの特徴は、そのイオン化効率 ($N_+/ (N_0 + N_+)$) の高さである。Sahaの式(式(5));例えばDresser, 1968)を元にして平衡プラズマの状態を仮定して計算した結果からは、希ガスとハロゲンを除くほとんどの元素において、90%以上のイオン化効率があり、+1価の正イオンとなる(Niu and Houk, 1996)。現在の装置では、三重管のトーチ(Fassel torch)の中心の管の中を目的元素はエアロゾルの形でガスの気流に乗せられて高温のICP内に導入され、放電管内を進みながら気化、原子化、そしてイオン化される。生成したイオンは小さな穴が開けられた2枚のオリフィス(orifice)を通じて大気圧から連続的に高真空に排気された装置内に導入され、質量分析が行われる。

$$\frac{N_+}{N_0} = \frac{1}{N_e} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{2g_+}{g_0} \exp(-IP/kT) \quad (5)$$

N_e : 電子密度
 h : プランク定数
 m : 電子質量

筆者らはこのICP質量分析法を、絶対同位体存在度

の測定に初めて導入した(Tanimizu *et al.*, 2002)。ICP質量分析法を用いて同位体比を正確に測定するには、イオン化に利用する多量のアルゴンに起因する Ar^+ , ArN^+ , ArO^+ , Ar_2^+ などの複雑なバックグラウンドスペクトルおよび、目的元素の正イオン量に対して多量の Ar^+ が存在することにより(典型的には1 μA)、イオンビーム内に正イオン相互の斥力が大きく働き、質量差別効果の影響が大きくなることに注意を払う必要がある。Table 1にはMC-ICP-MSとTIMSの特徴について比較してまとめた。多くの場合、両者の長所と短所は相補的な関係にある。

3.2 亜鉛の絶対同位体存在度測定と原子量の変遷

亜鉛は原子番号30の第12族元素であり、質量数64, 66, 67, 68, 70の5つの安定同位体が存在する(最新の推奨値では、その同位体存在度はそれぞれ、49.17%, 27.73%, 4.04%, 18.45%, 0.61%; Wieser and Berglund, 2009)。亜鉛の原子量の変遷をFig. 4にまとめた。亜鉛の原子量はCameron and Wichers (1962)では、物理的手法(65.387)と化学的手法(65.37)の測定値の間に大きな差があり、化学的に決定された値を推奨値とした。その後、電量分析により金属亜鉛の溶解量とファラデー定数から求めた原子

Table 1 A comparison of TIMS and MC-ICP-MS.

	TIMS	MC-ICP-MS
Ionization efficiency	Usually less than 10% as positive and negative ions Dependent of first ionization potential (IP) of elements	>90% for most elements as positive ion except halogen and rare gas
Ion energy spread	Small (<1eV)	Large (~10 eV)
Degree of mass discrimination	Usually less than 0.1%/u	6-7%/u(Mg), 3-4%/u(Fe), ~1%/u(Pb)
Time-dependence of mass discrimination	Preferential ionization of lighter isotopes at first to heavy later at ionization process in ~1%/u isotopic variation	Small but certain isotopic drift with time Sensitive to coexisting matrix elements
Interferences	Usually less but unexpected polyatomic ions occasionally Isobaric interference reductive using difference of IP	Polyatomic ions from Ar, H ₂ O, and N ₂ with MH^+ , MO^+ , M^{2+} etc.
Signal stability	Stable	Less stable

量値 (65.377 ± 0.003 ; Marinenko and Foley, 1971) と、ダブルスパイク質量分析法による値が追加された (65.396 ± 0.005 ; Rosman, 1972)。両手法で独立に決定した原子量はこの時点でも一致せず、1984年の報告では不確かさの中に両手法の値を含むように 65.39 ± 0.02 という原子量値が推奨された (Peiser *et al.*, 1984)。この両手法の不一致は2001年のダブルスパイク質量分析法による測定値 (65.409 ± 0.006 ; Chang *et al.*, 2001) によりさらに大きくなったが、2003年の推奨値ではこの値が採用され、 65.409 ± 0.004 となった (De Laeter *et al.*, 2003)。筆者らは、両手法の不一致の原因は、質量分析法で決定された絶対同位体存在度にあると推測し、ICP イオン源を用いた絶対亜鉛同位体存在度測定の実験に着手した。亜鉛の第一イオン化ポテンシャルは 9.394 eV と大きく、従来のイオン化法では安定したイオンビームを得ることが困難であり、イオン化効率の高い ICP イオン源を用いた絶対同位体存在度の決定が必要であると考えた。

具体的な手順としては、まず ^{64}Zn と ^{68}Zn に高度に濃縮した(同位体濃縮度はそれぞれ99.57%, 98.80%)金属亜鉛を用意し、化学量論を確実にするために表面の酸化被膜を酸で溶解して乾燥のち、秤量。これを溶液化して不純物含有量を評価したのち、両者を目的の割合に混合してダブルスパイクを作成した (Fig. 2を参照のこと)。このダブルスパイクにより質量分析計を校正して、式(3)から K 値を決定し、天然試料の同位体比の測定値を補正することで、絶対同位体存在度を決定した。ここから得られた亜鉛の原子量は 65.376 ± 0.004 であり、従来の化学的手法で決められた値とよく一致していた。この K 値の見積もりの妥当性を、二重収束 ICP 質量分析計の K 値の質量数依存性に着目して、既存のニッケル、銅、およびガリウムの同位体標準物質 (NIST-SRM 986, 976, および994) の K 値から確認した (Fig. 5)。その結果から、従来の質量分析法では、亜鉛の大きな第一イオン化ポテンシャルのため、 K 値が正しく見積もら

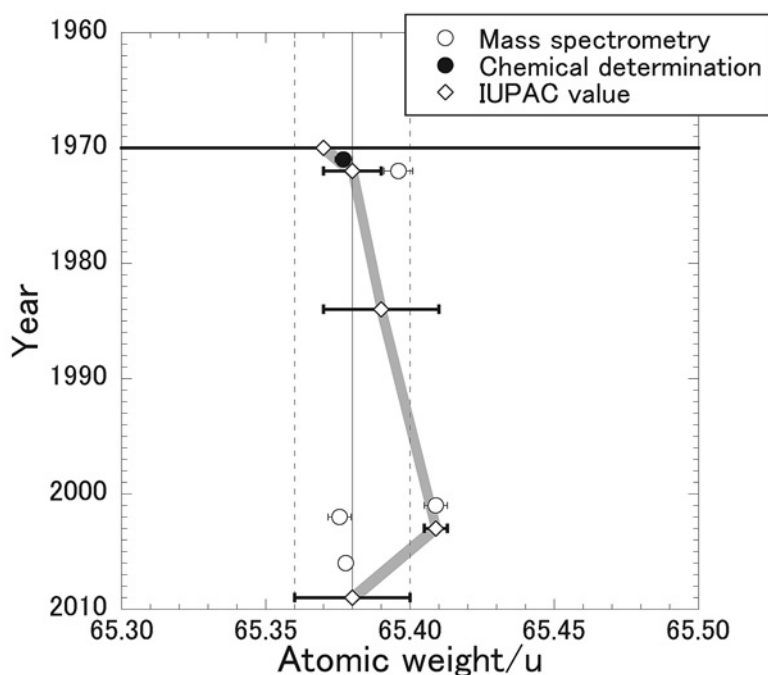


Fig. 4 Change in atomic weight value of Zn determined after 1960, plotted with IUPAC values (de Laeter *et al.*, 2003; Wieser and Berglund, 2009). Mass spectrometric values were determined by Rosman (1972) with Electron Ionization MS, Chang *et al.* (2001) with TIMS, and Tanimizu *et al.* (2002) and Ponzevera *et al.* (2006) with MC-ICP-MS, respectively. The chemical determination by Marinenko and Foley (1971) was a coulometrical determination. The value of Rosman was re-evaluated later by the same group (Loss *et al.*, 1990) but not included here. The value evaluated in 1961 was based on several mass spectrometric and chemical determinations (see Peiser *et al.*, 1984), and its uncertainty was estimated in 1969 to be 0.3.

れていないことを指摘した。筆者らのデータに続いて、IRMMのグループが同様に亜鉛にダブルスパイク法を全く独立に適用し、ICP質量分析法により亜鉛の原子量を 65.3778 ± 0.0002 と決定した (Ponzevera *et al.*, 2006)。両者の値は驚くほど一致している。ちなみに両者が報告した原子量値の不確かさが大きく違う理由は、金属亜鉛スパイクの秤量値に付随する不確かさの大きさに起因しており、同位体測定の不確かさはほとんど影響しない(秤量において不確かさを0.1%より小さくするには、試料の浮力の影響を補正するために、温度と湿度を厳密に制御した専用の秤量室を設置する必要がある)。

IUPACの2009年の報告では、すべての報告値が不確かさの中に入るように、亜鉛の原子量は 65.38 ± 0.02 が推奨されており (Wieser and Berglund, 2009)、原子量の不確かさが年代とともに小さくなる他の元素と異なり、不確かさが大きくなった稀な例である。IUPACの報告では、大きな不確かさは天然で

の同位体存在度の変動を考慮した結果ということになっている。ちなみに、IUPACがここで定義している“天然”とは、標準原子量 (standard atomic weight) の標準という言葉と関連しており、「naturally occurring materials and commercially available reagents」を意味している。重元素の鉱石中での同位体存在度の変動は古くは銅について報告されており (Shields *et al.*, 1965)、原子量の不確かさにも反映されている。この変動は近年の再分析でも確認されているが (Gale *et al.*, 1999; Maréchal *et al.*, 1999)、重元素の精錬の段階での大きな同位体存在度変動は報告されていなかった (島, 1998)。亜鉛の天然での同位体変動幅についての測定は1972年に初めてなされたが、当時の測定精度の範囲内で有意な変動は検出されなかった (Rosman, 1972)。筆者らの亜鉛の同位体分析では、精錬の段階での大きな同位体分別 (0.12%/u) が初めて確認された (原子量に換算すると0.0024; Tanimizu *et al.*, 2002)。高純度金属亜鉛の

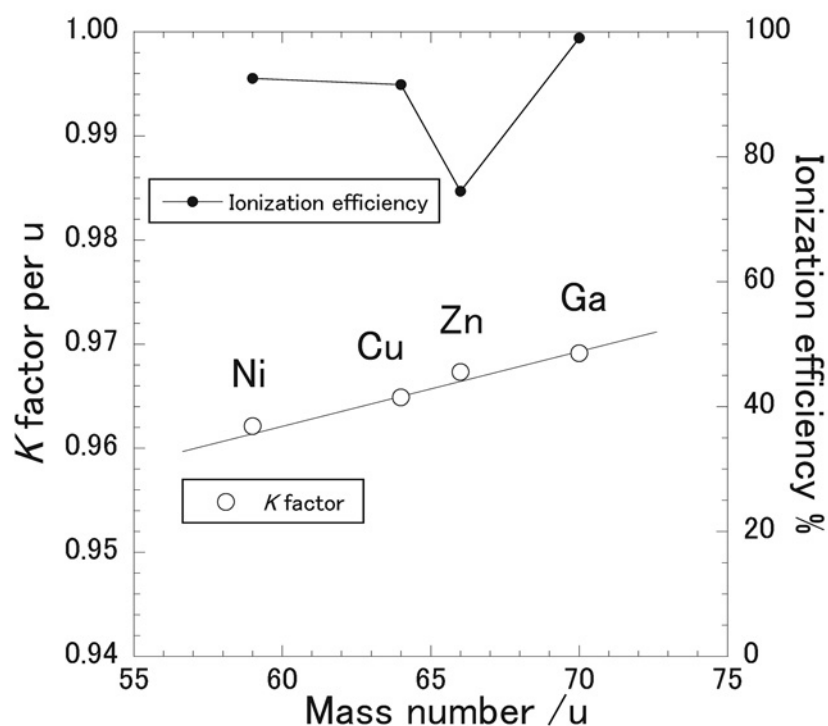


Fig. 5 Mass number dependence of K value in MC-ICP-MS around Zn (Tanimizu *et al.*, 2002) plotted with ionization efficiency of the elements in ICP (Horlick *et al.*, 1987). The K values were determined from $R_{\text{red}}/r_{\text{ref}}$ of NIST isotopic references (SRM 986, 976, and 994; see details of Tanimizu *et al.*, 2002). An asymptote to $K = 1$ can be assumed, which is a line in a narrow mass range, in spite of the low ionization efficiency of Zn compared to those of the neighbor elements.

精製には真空中での蒸留が用いられることがあり、この精製過程が同位体分別の原因であると考えられている。現在ではいろいろな地質学的・環境学的試料の亜鉛同位体比の変動幅が報告されており、2006年にまとめられた例では、 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 同位体比として+0.15%から-0.1%の変動幅にほぼ含まれている (Cloquet *et al.*, 2006)。その一方、金属ニッケルの精製に用いられる手法の一つに、蒸気圧の高いニッケルカルボニル化合物を利用した蒸留法があるが、そのような過程を経た試薬も $\pm 0.025\%$ の変動幅に収まっており (Tanimizu and Hirata, 2006)、元素ごとの詳しい調査が必要である。

4. 天然における同位体平衡反応での重元素同位体比変動の定量的理解に向けた取り組み

同位体の質量数 (m) と単位質量差 (Δm) に関して、相対質量差 (relative mass difference, $\Delta m/m$)

は質量数が大きくなるに従い当然小さくなる。したがって、元素の原子番号が大きくなるほど、天然での単位質量差当たりの同位体変動幅は小さくなるのが自然である。古くから同位体比が精密に測定されている軽元素は $\Delta m/m$ が大きいうえに、相変化、特に気相-液相の相変化の絡んだ化学反応や、生体への取り込みなどの過程を通して、大きな同位体分別が検出されている。この延長線上で考えると、原子番号の大きな重元素の同位体分別の程度は非常に小さいと考えるのが妥当である。近年のICP質量分析法を利用した、重元素の天然での同位体比の変動幅は、通常0.5%/u以下である (Johnson *et al.*, 2004)。しかしながら、相対質量差にしたがって変動幅が小さくなるかといえば、そうではない。重元素で重要となるのは、溶液中での酸化還元状態の変化が関与する化学反応である。たとえば Johnson *et al.* (2004) でまとめられたデータでは、マグネシウム・カルシウム・亜鉛などの酸化状態が一定の元素の変動幅に対して、クロム・

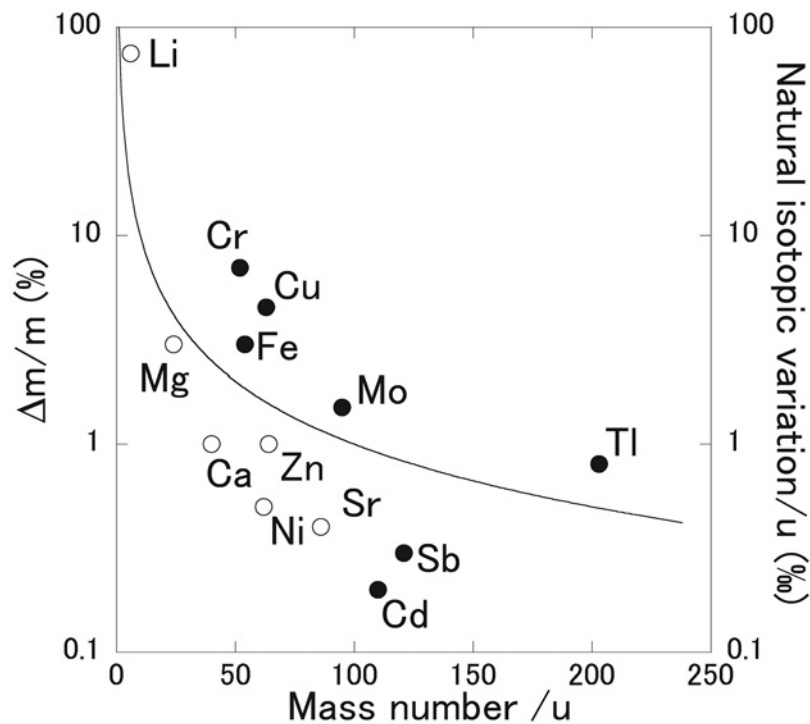


Fig. 6 The degree of unit mass difference ($\Delta m/m$) against mass number. Natural isotopic variations of several 'metallic' elements are also plotted as delta values. The degrees of the variation in mono-valent elements (open symbols) are usually smaller than those of multi-valent elements (closed symbols). Data from Tanimizu *et al.* (2002), Tanimizu and Hirata (2006), and Tanimizu *et al.* (2011) (Zn, Ni, and Sb) with reference data from Johnson *et al.* (2004) (Li, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn, and Mo), Ohno *et al.* (2008) (Sr), Rouxel *et al.* (2003) (Sb), Schmitt *et al.* (2009) (Cd), Rehkämper and Halliday (1999) (Tl), and Rehkämper *et al.* (2002) (Tl).

鉄・銅・セレン・モリブデンなどの酸化状態が複数ある元素のほうが同位体変動幅が大きい (Fig. 6)。これは、酸化還元状態の変化により、元素の周囲の配位構造が大きく変わり、平衡化学反応・動的化学反応の違いにかかわらず (たとえば吸着反応や沈殿反応など)、化学結合の結合力が強いほうに重い同位体が濃縮し、溶解度や鉱物表面との親和性の違いなどから一方が反応系から取り除かれることに起因している (Bigeleisen and Mayer, 1947)。

重元素の天然での同位体変動の研究は、どのような試料に大きな同位体分別が現れるかという点に注目が集まる傾向にあるが、その基礎となる、同じ酸化状態での配位状態の変化のみによる同位体分別の程度の把握はあまり進んでいない。たとえば前出の銅鉱石中での同位体変動幅は、銅硫化物鉱物が高温で生成する中での、鉱液中での銅の酸化状態の変化に起因する同位体分別と理解できる (Larson *et al.*, 2003)。一方で、銅鉱物の中でも銅 (II) 塩化物の鉱物は他の主要銅鉱物の同位体比にくらべて大きく変動することがあり (Gale *et al.*, 1999)、配位子の変化も天然での同位体比変動に大きく関与していることを示唆している。

筆者らは、銅に関して、溶液中の銅 (II) イオンが配位子の変化によって、化学結合状態がどのように変化し、同位体分別にどう影響を与えるかを考察するために、塩酸溶液下での銅 (II) イオンと陰イオン交換樹脂との間の同位体交換反応の室内平衡実験を行った。具体的には、塩酸濃度変化に依存した銅 (II) イオンの溶存化学種およびイオン交換樹脂表面への吸着化学種の変化の関係を、放射光 X 線を用いて推定した。放射光 X 線を用いた広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray absorption fine structure: EXAFS) の測定は、固相中での対象元素近傍の原子の配列状態を直接見ることができる強力な手法で、X 線吸収端構造 (X-ray absorption near-edge structure: XANES) とならび、元素の吸着構造の推定などに多用されている。測定の結果、塩酸の濃度が上昇するにつれて、液相中では銅 (II) 水和錯体の水分子を塩化物イオンが一つずつ置換していき、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ から CuCl_4^{2-} までの複数の化学種が各塩酸濃度下で同時に存在することを確認した。これに対し、陰イオン交換樹脂に吸着した銅 (II) 化学種は、塩酸の濃度に依存せず変化しないことがわかった。解析の結果、吸着化学種は四配位の CuCl_4^{2-} であり、六配位の $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ の水分子が塩化物イオンに置換していく過程で配位構造の変化が

起き、陰イオン交換樹脂には陰イオン錯体の CuCl_4^{2-} が選択的に樹脂表面に吸着すると結論づけた (Tanimizu *et al.*, 2007)。

上記化学種測定の結果と、銅 (II) イオンと陰イオン交換樹脂との間の塩酸存在下における平衡化学反応での、軽い銅 (II) イオンのイオン交換樹脂への選択的吸着現象 (Maréchal and Albarède, 2002) を合理的に解釈すると、 CuCl_4^{2-} 化学種には選択的に軽い銅 (II) イオンが濃縮することが示唆される。つまり、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ から CuCl_4^{2-} までの逐次錯化反応のどこかで配位数が変化し、全体の反応としては、



であることを示唆している。銅 (II) イオンの陰イオン交換樹脂との吸着反応における同位体分別係数 α は 1.0006 前後と報告されているが (Maréchal and Albarède, 2002)、もしもこの分別係数がすべて上記化学反応式に由来すると仮定して、これが天然において鉱床母液から少量の銅 (II) 塩化物鉱物が平衡反応により析出して取り除かれる系と類似の化学反応系であると飛躍して考えれば、0.6% に近い軽い同位体比を析出した鉱物は持つことが予想され、このような過程を複数回経ることでさらに軽い同位体に富む鉱物の生成が予想される。実際には鉱床生成の反応系はイオン強度の高い、高温下でのかなり複雑な系であり、室内実験系でのデータをそのまま応用することはできないが、さらなる実験をとおしてこのように単純化した室内実験系で化学種を正確に把握することにより、天然における重元素の同位体分別の機構解明につながることを期待される。

5. ICP 質量分析法を用いた重元素同位体分析の現状と展望

5.1 ICP 質量分析法による高精度同位体分析の注意点

質量分析計のハードウェアの性能は、ここ10年で大きく改良され、磁場の履歴現象 (hysteresis) の小さい電磁石やファラデー検出器 (Faraday cup) の耐久性向上 (簡易な交換方式も含む) など、ハードウェアの面ではユーザーのニーズをほぼ満たしたと考えてよい。もちろん、ファラデー検出器の応答性能やダイナミックレンジの限界、アバundance感度など、ユーザーが把握しておくべき事項は数多く残っているが、

ここでは、それ以外に高精度同位体分析において ICP 質量分析法で留意しておかなければならない点について列挙する。

まずは、スペクトル干渉、非スペクトル干渉の把握である。スペクトル干渉 (spectral interferences) は、イオン化ガスのアルゴン、溶媒や大気に由来する窒素、酸素、水などに起因する同重体や多原子分子のイオンである。また、高精度同位体分析ゆえに、環境中から混入しやすいアルカリ元素やアルカリ土類元素に起因する妨害などにも注意が必要である。代表的な多原子分子イオンはカルシウム同位体や鉄同位体と干渉する $^{40}\text{Ar}^1\text{H}_2^+$ や $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ などであるが、銅や亜鉛の同位体分析においても、 $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ や Ba^{2+} がスペクトル干渉することがあるので注意が必要である。とくに鉱床試料などで硫黄が含まれる場合、事前に除去しておかないと S_2^+ などで思わぬ干渉をひき起こすことがある。

目的元素の分離についても、マトリックス元素 (matrix elements) の完全に近い分離と目的元素の 100% に近い回収という、相反する事象を同時に成立させる必要がある。マトリックス元素が残っていると、質量分析計内の質量差別効果の度合いが変化し、同位体比に質量に依存した変化を及ぼす。これはマトリックス効果 (matrix effect) と呼ばれる非スペクトル干渉 (non-spectral interferences) の代表的な例である。また、目的元素の感度 (sensitivity) がマトリックスにより増感または減感することもある。対象試料からの目的元素の化学分離における回収率は、それぞれの分離操作で程度の違いはあるが同位体分別が起こるため、回収率をなるべく 100% に近づける必要がある。実効的には 95% 以上の回収率を確かめることが一つの目安となる。

得られた目的元素の同位体比の補正法についても、いまだ経験的な補正法を用いている。試料の同位体比は、試料の測定前後に同位体標準物質の測定を挟むことにより、同位体比を標準物質からのずれとして測定する場合がある。軽元素の場合と同様の手法であり、挟み込み法 (standard-sample bracketing technique) と呼ばれる。これに対して、対象元素の同位体の質量数に近い、安定同位体が複数ある元素が存在する場合、この元素を標準物質と試料に同等に加え、この同位体比を参照しながら測定を行う方法もある。ICP 質量分析法の元素に依存しない高いイオン化効率の特徴を生かした手法である。この手法は元素添加

補正法 (element doping technique) と呼ばれており、試料と標準物質のマトリックスの違いに起因する同位体差別効果の起こり方の違いを補正できるため、後者の手法のほうが正確度が高いと考えられる。たとえば鉛同位体比にはタリウム同位体標準を、亜鉛同位体比には銅同位体標準を、といった具合である。この元素添加補正法では同位体差別効果を補正するため、TIMS で提唱された同位体分別の補正法を利用している (Russell *et al.*, 1978)。TIMS ではイオン源での同位体分別 (金属表面で起こる同位体の質量に依存したイオン化のしやすさの違いが原因) を補正するために、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比測定のために $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比測定のために $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ をそれぞれある一定の値に補正しながら測定を行っているが、これを MC-ICP-MS では同じ元素の同位体による補正から、質量数の近い元素での補正に拡大したものである。TIMS においてもこの補正法の限界は指摘されていたが (Hart and Zindler, 1989)、MC-ICP-MS ではその補正係数が TIMS に比べて一桁大きい (Table 1)、補正後の値の理想的な値からのずれは顕著になっている。現在のところ、Exponential Law という補正法が一般に使われているが、目的元素とは違う元素の同位体比を参照しながら同位体比を補正するため、原理的には挙動が完全には一致せず (イオン化効率や溶媒への溶解度の不一致など)、補正の限界が指摘されている (Albarède *et al.*, 2004; Baxter *et al.*, 2006)。例えば試料の $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 同位体比をタリウム同位体標準物質の $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 比で補正する場合、Exponential Law では式 (2) と (3) の記述を参照すると：

$$R_{\text{ref}} = r_{\text{ref}} \left(\frac{A_{205}}{A_{203}} \right) f_{\text{Tl}} \quad (7)$$

$$R_{\text{sam}} = r_{\text{sam}} \left(\frac{A_{206}}{A_{204}} \right) f_{\text{Pb}} \quad (8)$$

$$f_{\text{Tl}} = f_{\text{Pb}} \quad (9)$$

ここで f は質量差別効果補正係数、 A は各同位体の原子質量である。式 (9) において両元素の係数 f を等しいと仮定することが、MC-ICP-MS での元素添加補正法の限界の主要因となっている。しかし一方で、挟み込み法では、マトリックスの違いによる質量に依存した同位体比の変動、および装置の時間的ドリフトが試料の測定と同時に補正できないため、個人的には元素添加補正法を推奨したい。前者が後者の補正の適用後にさらに利用される場合も多いが、これは、

MC-ICP-MS の同位体差別効果の補正係数が大きいために現状の補正法では完璧な補正ができず、時間とともに補正後の同位体比も若干ドリフトしてしまうことに起因している。元素添加補正法では、添加する元素試薬の不純物含有量を確認し、両元素が安定に溶存する溶媒を使用する必要がある、注意が必要である。また、その添加する元素については化学分離により事前に完全に試料から除去しておく必要がある。

ICP 質量分析計は、装置のイオン源は大気圧下で動作するが、イオンの平均自由行程を長くするためにイオン化後は高真空下にあるという、常に大気圧から大容量の真空ポンプで高真空を定常的に作り出して運転する特殊な質量分析計であり、大気の巻き込みなどの影響をうけて装置の時間安定性はあまりよくない。したがって、なるべく短い時間で測定を行い、繰り返し測定することで精度を向上させる方法がとられている。一方で、試料導入系に残留する試料信号を洗浄する時間も必要であり、両者の間のどこかで妥協点を探ることになる。とくに残存信号 (memory) が残りやすい元素については、残存信号がある程度のところで安定したのち、次の測定を開始しその残存信号量を差し引くような方法がとられることもある。この手法はスペクトル干渉が大きいときも利用されるが、次の試料の測定中にはこの残存信号強度がある程度一定であることを仮定しなければならないため、注意が必要である。

5.2 同位体標準物質の供給体制

いままで見てきたように、多重検出器を備えた ICP 質量分析法の発展により、さまざまな元素の精密同位体比測定が可能となった。これに伴い、既存の同位体標準物質が、その役目を十分に果たすことができなくなってきている。この典型的な例がマグネシウム同位体比である。マグネシウムには安定同位体として²⁴Mg, ²⁵Mg, ²⁶Mg が存在するが、その絶対同位体存在度は1966年に決定されている。試料の繰り返し測定での²⁶Mg/²⁴Mg 比の再現性は約±0.2%であり、さまざまな天然試料の同位体比を分析した結果、その不確かさの範囲内で一致した (Catanzaro *et al.*, 1966; Catanzaro and Murphy, 1966)。この分析に用いた高純度金属マグネシウムはマグネシウム同位体標準物質 NIST-SRM 980として認証され配布された。しかしながら、ICP 質量分析法により繰り返し再現性が0.01%程度での測定が可能となり、認証された各金属片の間で大きな同位体比変動が起こっていることが明らか

になっている (Galy *et al.*, 2003)。現在では、この論文で著者らが複数の研究室間の同位体比補正に用いた DSM 3 という溶液を同位体標準試薬として利用している研究例が多いが、ダブルスパイク法で絶対同位体存在度が決定されているわけではないため、SI 単位系にはトレーサブルではない。筆者の個人的な希望としては、海水中のマグネシウムの滞留時間は非常に長く濃度も高いため、通常の海洋環境下では、海水中のマグネシウム同位体比は均一だと考えられ (Tanimizu, 2008; Foster *et al.*, 2010)、SMOW と同様に海水を同位体標準として利用するほうがよいと思っているが、マトリックス元素の分離という問題点を一方では抱えている。また IRMM が配布しているマグネシウム同位体標準物質 IRMM-009 は NIST-SRM 980 のごく一部を溶液化したものであり、標準物質内では均質と考えられるが、SI 単位系へのトレーサビリティの面では、NIST-SRM 980 の不均質性の影響を受けてしまっている。今後、ダブルスパイク法により絶対同位体存在度がきちんと決定された同位体標準物質の供給が望まれる。

SI 単位系にトレーサブルではない同位体標準物質の研究室間での利用は、同位体標準物質が供給されていない元素において、同様の例がいくつもある。たとえば亜鉛の同位体標準物質は最近まで供給されておらず、実質的にはフランスのグループが作成した、金属亜鉛を溶液化したものを利用する例が多いが、こちらも SI 単位系にトレーサブルではなく、供給体制も整っていない。IRMM からは IRMM-3702 という溶液形態の亜鉛同位体標準物質がダブルスパイク法により認証され (Ponzevera *et al.*, 2006) 現在は供給されており、長い目で見ればこちらに移行すると思われるが、これまでに蓄積したデータとの整合性をとるために、両者の間で精密にキャリブレーションを行うことが早急に求められている (Cloquet *et al.*, 2008)。

今後、複数の安定同位体をもつすべての元素について、基準となる同位体標準物質の供給が要求されると思われる。少なくとも、同位体的に均質な溶液形態で、大量にストックがある物質を同位体標準とする統一指針を、重元素同位体比を精密測定する研究者のなかで早急に作る必要があると同時に、従来の同位体標準物質についてはその不均質性について、ICP 質量分析法の精度で、もう一度議論し直す必要があると思われる。

5.3 高精度同位体分析研究の今後の展望

多重検出器を配置した ICP 質量分析法の確立により、高精度同位体分析が可能な元素は単核種元素を除くほとんどの元素にまで拡大している。2004年の総説 (Johnson *et al.*, 2004) では、リチウム・マグネシウム・塩素・カルシウム・セレン・クロム・鉄・銅・亜鉛・モリブデンの各元素についての研究がまとめられているが、そのほかの元素についても同位体分析が行われており、その同位体比変動の持つ意味について考察が行われていくであろう。このことは、重元素の原子量とその不確かさについても、この新しい質量分析法の登場で、今後もしばらくは順次改訂される状況が続くということの意味している。

本稿でとりあげた研究内容は、主に筆者の日本学術振興会 (JSPS) 博士研究員時代の成果であるが、地球表層における元素の物質循環を取り扱う筆者の現在の研究グループにおいても、放射壊変起源の鉛同位体比の高精度・極微量測定をはじめとして (Tanimizu and Ishikawa, 2006; Kuroda *et al.*, 2007; Inoue and Tanimizu, 2008; Kuroda *et al.*, 2011)、質量に依存した重元素の安定同位体比の変動についても高精度測定を行っている。海洋関連では海水中のマグネシウム同位体比の均質性を基礎にして (Tanimizu, 2008)、海生炭酸塩中のマグネシウム同位体比の温度依存性や IODP 航海で採取された堆積物コア間隙水のマグネシウム同位体比変動の解析を行っている (Yoshimura *et al.*, 2011)。また陸域では鉱床から河川への元素移動におけるアンチモン同位体比の変動 (Tanimizu *et al.*, 2011; Asaoka *et al.*, 2011) や、河川やエアロゾルの亜鉛同位体比の流路における系統的な変化の測定などを通して、人為起源の元素の環境への放出量推定など、応用はさまざまである。特に亜鉛については現在進行中の研究のなかでも、試薬中にも大きく同位体比が変動するものが広く市場で販売されていること (この事実は、試薬毎に原子量が異なる、つまり標準原子量を基に決定された亜鉛濃度が本来の値から若干ずれているという可能性を内包しており、同位体標準の作成が重要となる) や、亜鉛めっきにより同位体比が有意に変動することがわかってきており、これらが人為起源の元素放出の指標になる可能性がある。実際にフランスのセーヌ川流域各地点の河川中の亜鉛同位体比からそのような考察を進めている例が出始めている (Chen *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009) が、河川水中での亜鉛の挙動と吸着平衡による同位体分別の程度を

もっときちんと把握する必要がある。いずれにしても、重元素の放射壊変起源の同位体比変動だけでなく、質量に依存した安定同位体比変動も亜鉛をはじめとして応用が検討され、新しい分野が切り開かれていくと予想される。

同位体分析から得られる測定値は、さまざまな平衡化学反応や動的な固相—液相・液相—気相間での化学種変化を、値が高いか低いかといった一次元に投影したものであり、同位体比を測定すればすぐにどのような化学反応が関与したか理解できるというものではない。たとえば、化学反応において、反応前の物質がすべて反応後の物質に移ってしまえば、同位体分別係数が大きくても、同位体比としては反応前後では変化しない。対象となる系において事前に起こりうる化学反応をある程度予測し、その同位体分別係数を室内モデル実験から反応前後の物質収支を変化させて把握することも重要となってくる。同位体分別係数の予測には Gaussianをはじめとする分子軌道計算が頻繁に用いられているが、正しい計算結果を得るためには、入力初期情報となる化学種の配位状態 (結合距離や配位数、対称性など) の正確な把握が重要となる。我々のグループでは重元素同位体比測定を念頭に置いた、分光学的測定を通じた化学種の配位情報を得ることが今後は重要と考え、対象元素の化学結合状態を直接観測できる XAFS やラマンなどを用いた研究を進めており (Tanimizu *et al.*, 2007; Kashiwabara *et al.*, 2009)、これらが一体となった研究体制の構築を目指している。

謝辞

無機化学に漠然と興味を持って名古屋大学の門をたたいた私にとって、希土類元素とその同位体比の研究に関する田中剛教授 (当時、以下同様) の動機づけが無ければ、本原稿における研究成果までの道のりはありませんでした。この場を借りて感謝いたします。また川邊岩夫教授をはじめとする名古屋大学の山本鋼志博士、三村耕一博士、浅原良浩博士、岩森光博士、平原靖大博士には実験やセミナーなどで適切な助言をいただきました。ポストクの私を快く受け入れていただいた平田岳史博士 (東京工業大学)、清水洋教授 (広島大学)、高橋嘉夫博士 (広島大学) には、新しい分野での切磋琢磨の機会を与えていただいた。海洋という筆者にとっての新しい分野での研究について、大河内直彦博士 (海洋研究開発機構)、石川剛志博士 (海

洋研究開発機構)には折に触れて指針を議論させていただいた。名古屋大学で苦楽を共にした同期、講座間の壁が非常に低い東京工業大学での同僚のポストの方々、海洋研究開発機構高知コア研究所・同地球内部変動研究センターや連携講座を通じた広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻の同僚のみならず、そして現職場で筆者と共に研究に勤しんでいる学生の方々に感謝の意を表します。日本地球化学会奨励賞受賞にあたり選考にあたって下さった方々、原稿に対して適切な助言をいただいた中井俊一教授(東京大学地震研究所)、そして本原稿を執筆する機会を得ましたことに心より感謝いたします。本稿の研究はJSPS 特別研究員奨励費および科学研究費補助金の助成により一部実施されました。

引用文献

- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agraniér, A. and Nelson, B. (2004) Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 2725–2744. DOI: 10.1016/j.gca.2003.11.024
- Asaoka, S., Takahashi, Y., Araki, Y. and Tanimizu, M. (2011) Preconcentration method of antimony using modified thiol cotton fiber for isotopic analyses of antimony in natural samples. *Analytical Sciences*, **27**, 25–28. DOI: 10.2116/analsci.27.25
- Baxter, D. C., Rodushkin, I., Engström, E. and Malinovsky, D. (2006) Revised exponential model for mass bias correction using an internal standard for isotope abundance ratio measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **21**, 427–430. DOI: 10.1039/b517457k
- Bigeleisen, J. and Mayer, M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *Journal of Chemical Physics*, **15**, 261–267.
- Cameron, A. E. and Wichers, E. (1962) Report of the International Commission on Atomic Weights (1961). *Journal of the American Chemical Society*, **84**, 4175–4197. DOI: 10.1021/ja00881a001
- Catanzaro, E. J., Murphy, T. J., Garner, E. L. and Shields, W. R. (1966) Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **70A**, 453–458.
- Catanzaro, E. J. and Murphy, T. J. (1966) Magnesium isotope ratios in natural samples. *Journal of Geophysical Research*, **71**, 1271–1274.
- Chang, T. -L., Zhao, M. -T., Li, W. -J., Wang, J. and Qian, Q. -Y. (2001) Absolute isotopic composition and atomic weight of zinc. *International Journal of Mass Spectrometry*, **208**, 113–118. DOI: 10.1016/S1387-3806(01)00385-2
- Chen, J., Gaillardet, J. and Louvat, P. (2008) Zinc isotopes in the Seine River waters, France: a probe of anthropogenic contamination. *Environmental Science and Technology*, **42**, 6494–6501. DOI: 10.1021/es800725z
- Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P. and Huon, S. (2009) Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 4060–4076. DOI: 10.1016/j.gca.2009.04.017
- Cloquet, C., Carignan, J. and Libourel, G. (2006) Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of northeastern France. *Environmental Science and Technology*, **40**, 6594–6600. DOI: 10.1021/es0609654
- Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M. F. and Vanhaecke, F. (2008) Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeochemistry: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **390**, 451–463. DOI: 10.1007/s00216-007-1635-y
- De Laeter, J. R., De Bièvre, P. and Peiser, H. S. (1992) Isotope mass spectrometry in metrology. *Mass Spectrometry Reviews*, **11**, 193–245.
- De Laeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R. and Taylor, P. D. P. (2003) Atomic weights of the elements: review 2000. *Pure and Applied Chemistry*, **75**, 683–800.
- Dresser, M. J. (1968) The Saha-Langmuir equation and its application. *Journal of Applied Physics*, **39**, 338–339.
- Foster, G. L., Pogge von Strandmann, P. A. E. and Rae, J. W. B. (2010) Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **11**, Q08015. DOI: 10.1029/2010 GC003201
- Gale, N. H., Woodhead, A. P., Stos-Gale, Z. A., Walder, A. and Bowen, I. (1999) Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **184**, 1–9. DOI: 10.1016/S1387-3806(98)14294-X
- Galy, A., Yoffe, O., Janney, P. E., Williams, R. W., Cloquet, C., Alard, O., Halicz, L., Wadhwa, M., Hutcheon, I. D., Ramon, E. and Carignan, J. (2003) Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM 980 and new reference materials for magnesium-isotope ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**, 1352–1356. DOI: 10.1039/b309273a
- Giauque, W. F. and Johnston, H. L. (1929) An isotope of oxygen, mass 18. Interpretation of the atmospheric absorption bands. *Journal of the American Chemical Society*, **51**, 1436–1441. DOI: 10.1021/ja01380a018
- Gordin, M. D. (2007) D. I. Mendeleev: Reflecting on his death in 1907. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 2758–2765. DOI: 10.1002/anie.200601976
- Halliday, A. N., Lee, D. -C., Christensen, J. N., Rehkämper,

- M., Yi, W., Luo, X., Hall, C. M., Ballentine, C. J., Pettke, T. and Stirling, C. (1998) Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 919–940. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00057-X
- Hart, S. R. and Zindler, A. (1989) Isotope fractionation laws: a test using calcium. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **89**, 287–301. DOI: 10.1016/0168-1176(89)83065-4
- Heumann, K. G., Eisenhut, S., Gallus, S., Hebeda, E. H., Nusko, R., Vengosh, A. and Walczyk, T. (1995) Recent developments in thermal ionization mass spectrometric techniques for isotope analysis. A review. *Analyst*, **120**, 1291–1299. DOI: 10.1039/AN9952001291
- 平田岳史 (1996) マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析法による高精度同位体分析のための同位体差別効果の補正法. *分析化学*, **45**, 465–472.
- Horlick, G., Tan, S. H., Vaughan, M. A. and Shao, Y. (1987) Inductively coupled plasma-mass spectrometry. In: *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry* (ed. Montaser, A. and Golightly, D. W.), VCH Pub. Inc., New York, pp. 361–398.
- Houk, R. S. (1986) Mass spectrometry of inductively coupled plasmas. *Analytical Chemistry*, **58**, 97A–105A.
- Inoue, M. and Tanimizu, M. (2008) Anthropogenic lead inputs to the western Pacific during the 20th century. *Science of the Total Environment*, **406**, 123–130. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.032
- ISO/IEC Guide 98-3 (2008) Uncertainty of measurement-Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995), ISO/IEC. <http://www.bipm.org/en/publications/guides/>
- Johnson, C. M., Beard, B. L. and Albarède, F. (2004) Geochemistry of non-traditional stable isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **55**, Mineralogical Society of America.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y. and Tanimizu, M. (2009) A XAFS study on the mechanism of isotopic fractionation of molybdenum during its adsorption on ferromanganese oxides. *Geochemical Journal*, **43**, e31–e36.
- Kuroda, J., Ogawa, N. O., Tanimizu, M., Coffin, M. F., Tokuyama, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N. (2007) Contemporaneous massive subaerial volcanism and Late Cretaceous oceanic anoxic event 2. *Earth and Planetary Science Letters*, **256**, 211–223. DOI: 10.1016/j.epsl.2007.01.027
- Kuroda, J., Tanimizu, M., Hori, R. S., Suzuki, K., Ogawa, N. O., Tejada, M. L. G., Coffin, M. F., Coccioni, R., Erba, E. and Ohkouchi, N. (2011) Lead isotopic record of Barremian-Aptian marine sediments: implications for large igneous provinces and the Aptian climatic crisis. *Earth and Planetary Science Letters*, **307**, 126–134. DOI: 10.1016/j.epsl.2011.04.021
- Larson, P. B., Maher, K., Ramos, F. C., Chang, Z., Gaspar, M. and Meinert, L. D. (2003) Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chemical Geology*, **201**, 337–350. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.08.006
- Loss, R. D., Rosman, K. J. R. and de Later, J. R. (1990) The isotopic composition of zinc, palladium, silver, cadmium, tin, and tellurium in acid-etched residues of the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 3525–3536. DOI: 10.1016/0016-7037(90)90302-2
- Maréchal, C. N., Télouk, P. and Albarède, F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, **156**, 251–273. DOI: 10.1016/S0009-2541(98)00191-0
- Maréchal, C. and Albarède, F. (2002) Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 1499–1509. DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00815-8
- Marinenko, G. and Foley R. T. (1971) A new determination of the atomic weight of zinc. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **75A**, 561–564.
- Murphey, B. F. (1941) Relative abundances of the oxygen isotopes. *Physical Review*, **59**, 320.
- Niu, H. and Houk, R. S. (1996) Fundamental aspects of ion extraction inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta B*, **51**, 779–815. DOI: 10.1016/0584-8547(96)01506-6
- Ogata, K. and Matsuda, H. (1953) Masses of light atoms. *Physical Review*, **89**, 27–33.
- 緒方惟一 (1954) 二重線質量差と原子質量との表 I. 質量分析, **2**, 46–51.
- Ohno, T., Komiya, T., Ueno, Y., Hirata, T. and Maruyama, S. (2008) Determination of $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mass-dependent fractionation and radiogenic isotope variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Neoproterozoic Doushantuo Formation. *Gondwana Research*, **14**, 126–133. DOI: 10.1016/j.gr.2007.10.007
- Peiser, H. S., Holden, N. E., De Bièvre, P., Barnes, I. L., Hagemann, R., de Laeter, J. R., Murphy, T. J., Roth, E., Shima, M. and Thode, H. G. (1984) Element by element review of their atomic weights. *Pure and Applied Chemistry*, **56**, 695–768.
- Ponzevera, E., Quénel, C. R., Berglund, M., Taylor, P. D. P., Evans, P., Loss, R. D. and Fortunato, G. (2006) Mass discrimination during MC-ICPMS isotopic ratio measurements: investigation by means of synthetic isotopic mixtures (IRMM-007 series) and application to the calibration of natural-like zinc materials (including IRMM-3702 and IRMM-651). *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **17**, 1412–1427. DOI: 10.1016/j.jasms.2006.06.001
- Rehkämper, M. and Halliday, A. N. (1999) The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 935–944. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00312-3

- Rehkämper, M., Frank, M., Hein, J. R., Porcelli, D., Halliday, A., Ingri, J. and Liebetrau, V. (2002) Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits. *Earth and Planetary Science Letters*, **197**, 65–81. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00462-4.
- Richards, T. W. and Forbes, G. S. (1907) The quantitative synthesis of silver nitrate and the atomic weights of nitrogen and silver. *Journal of the American Chemical Society*, **29**, 808–826.
- Rosman, K. J. R. (1972) A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36**, 801–819. DOI: 10.1016/0016-7037(72)90089-0
- Rouxel, O., Ludden, J. and Fouquet, Y. (2003) Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, **200**, 25–40. DOI: 10.1016/S0009-2541(03)00121-9
- Russell, W. A., Papanastassiou, D. A. and Tombrello, T. A. (1978) Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1075–1090. DOI: 10.1016/0016-7037(78)90105-9
- 斎藤信房 (1967) 原子量の基準¹²C. *化学教育*, **15**, 376–378.
- Schmitt, A. -D., Galer, S. J. G. and Abouchami, W. (2009) Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, **277**, 262–272. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.10.025
- Shields, W. R., Craig, D. N. and Dibeler, V. H. (1960) Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of silver. *Journal of the American Chemical Society*, **82**, 5033–5036. DOI: 10.1021/ja01504a005
- Shields, W. R., Goldich, S. S., Garner, E. L. and Murphy, T. J. (1965) Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper. *Journal of Geophysical Research*, **70**, 479–491. DOI: 10.1029/JZ070i002p00479
- 島正子 (1998) 原子量のきまるまで. *化学と工業*, **51**, 1233–1239.
- Tanimizu, M. (2008) Determination of Mg isotopic composition of seawater with a rapid Mg purification technique. *Journal of Nuclear Science and Technology*, Supp **6**, 51–54.
- Tanimizu, M., Asada, Y. and Hirata, T. (2002) Absolute isotopic composition and atomic weight of commercial zinc using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **74**, 5814–5819. DOI: 10.1021/ac0259257
- Tanimizu, M. and Hirata, T. (2006) Determination of natural isotopic variation in nickel using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **21**, 1423–1426. DOI: 10.1039/B609543G
- Tanimizu, M. and Ishikawa, T. (2006) Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples. *Geochemical Journal*, **40**, 121–133.
- Tanimizu, M., Takahashi, Y. and Nomura, M. (2007) Spectroscopic study on the anion exchange behavior of Cu chlorocomplexes in HCl solutions and its implication to Cu isotopic fractionation. *Geochemical Journal*, **41**, 291–295.
- Tanimizu, M., Araki, Y., Asaoka, S. and Takahashi, Y. (2011) Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic weight of antimony. *Geochemical Journal*, **45**, 27–32.
- Walder, A. J., Platzner, I. and Freedman, P. A. (1993) Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-lutetium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **8**, 19–23. DOI: 10.1039/JA9930800019
- Wieser, M. E. and Berglund, M. (2009) Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, **81**, 2131–2156.
- Yoshimura, T., Tanimizu, M., Inoue, M., Suzuki, A., Iwasaki, N. and Kawahata, H. (2011) Mg isotope fractionation in biogenic carbonates of deep-sea coral, benthic foraminifera, and hermatypic coral. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, accepted. DOI: 10.1007/s00216-011-5264-0.