

2016年度日本質量分析学会

奨励賞



谷水雅治 氏 [関西学院大学, 博士(理学)]

〔業績〕 原子量不確かさ把握のための高精度同位体分析技術の開発と地球化学への応用展開

谷水雅治氏は、1996年に名古屋大学理学部地球惑星科学科を卒業し、1998年名古屋大学大学院理学研究科博士（前期）課程を修了、2001年には同博士（後期）課程を修了し、 ^{138}La - ^{138}Ce 放射壊変系列を用いた宇宙・地球化学試料の年代学的研究により博士(理学)の学位を取得した。その後、日本学術振興会特別研究員（PD）として名古屋大学大学院理学研究科、東京工業大学大学院理工学研究科、広島大学大学院理学研究科に在籍したのち、2003年に海洋科学技術センター（現 海洋研究開発機構）に研究員として勤務し、無機質量分析法を駆使した重元素の安定同位体存在度の天然での変動幅の把握に関する研究を行った。2015年からは、新設された関西学院大学理工学部環境・応用化学科教授に着任し、重元素安定同位体存在度の変動を指標とした、地球表層での元素の循環の定量的な理解に関する研究を行っている。以下に受賞対象になった研究の概要を示す。

無機質量分析では、元素の各同位体のイオン信号強度を正確に測定することに重点が置かれる。特に、質量分析計内部には、導入した目的元素の同位体存在度を変化させる質量差別効果が働き、導入した同位体存在度とその出力値とは一致しないため、補正を行う必要がある。また、目的の質量数 m/z のイオンビームに干渉する、妨害元素の酸化物をはじめとするマトリックス元素に起因する干渉や、目的元素の同位体自体に由来する水素化物イオンや、各同位体のイオンビームの広がりによる隣接質量数への散乱などを考慮して、初めて正確な同位体存在度の測定が可能となる。このような背景の中で、谷水氏は、名古屋大学でのLa-Ce放射年代測定の研究において、表面電離イオン源を用いてCe同位体比を Ce^+ ではなく CeO^+ として測定することで、酸化物になりにくいBaの同重体干渉を低減し、さらに $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 酸素同位体比を逐次モニターすることで、精度良く $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比を測定することに成功した。

この質量分析および目的元素の化学的単離に関する経験をプラズマイオン源に応用し、質量数の大きな重元素の高精度・高精度同位体分析の手法を確立した。質量数に依存した同位体効果に基づき同位体比が試料ごとに異なる可能性はBigeleisen and Mayer (1947) において定量的に予測されており、多くの研究者が潜在的には観測可能であると認識していたが、重い元素の同位体効果は、軽元素のものと比較して非常に小さいため、同位体組成変化を捉えるのは極めて困難であった。しかし谷水氏は、プラズマイオン源質量分析計の特徴を活かし、質量数およびイオン化ポテンシャルの近い元素を参照元素として利用し、同位体比既知の参照元素溶液を目的元素の分析試料に添加し、参照元素の同位体比により質量差別効果の補正を行い、目的元素の同位体比を高精度に測定する手法をさまざまな元素（Cu, 軽希土類元素, Mg, Sb, Pb, Ni, Zn）について確立した。特に谷水氏のZnとNiの同位体存在度の報告値は、多重検出器方式のプラズマイオン源質量分析計（MC-ICPMS）を用いた元素の原子量とその不確かさの決定法の手法確立に大きな影響を与えた。

さらに最近では、天然中に極微量に存在する人工核種 ^{236}U の定量を、従来の大型の加速器質量分析計ではなく、卓上型のプラズマイオン源質量分析計（ICP-MS/MS）により可能にした。 ^{236}U は原子炉燃料や大気核実験に由来する核種であるが、ウランの主要同位体である ^{238}U および ^{235}U に比べて非常に存在度が小さい。そのために、質量分析法を用いて ^{236}U を定量するには、 $^{238}\text{U}^+$ の大きなイオンビームの散乱や $^{235}\text{UH}^+$ の影響を正しく補正する必要があり、プラズマイオン源質量分析計では正確な同位体分析が困難であると考えられていたが、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の分析を、四重極電場をタンデム配置したICP-MS/MS法を用いて 10^{-9} までの僅かな量の定量を可能とした。両四重極電場の間に設置された反応ガスチャンバー内に O_2 ガスを導入し $^{236}\text{U}^+$ を酸化物イオン $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^+$ として検出する一方で、主要な干渉である $^{235}\text{UH}^+$ は酸素と水素が置換する反応が主要となり、 $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$ に変換されて後段の四重極電場に導入されることにより、両者の選別が可能となった。このような手法は、反応ガスとイオンの間の化学反応でのエンタルピー変化（吸熱/発熱反応）の差を駆使するもので、極微量核種の検出への応用が期待される。特に、半減期の長い放射性核種については、放射線計測法と相補的な関係となるため、将来的には原子炉事故に伴って環境中に放出された放射性核種の長期にわたる挙動の把握などの研究に役立つと考えられる。

このように谷水氏は、微量元素同位体分析法の開発から、地球化学試料への応用、さらには黎明期であった重元素安定同位体地球化学の牽引といった質量分析学の進歩に寄与する優れた研究をなし、なお将来の発展を期待しうることから日本質量分析学会奨励賞に相応しいと認められた。

授賞対象業績リスト

- A. 受賞の対象となる研究成果を著した本学会誌に掲載の原著論文
- 1) M. Tanimizu, T. Hayashi, and T. Tanaka, "Development of Ce isotope analysis for cosmochemistry using the dynamic multicollector technique," *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 177–181 (2004).
- B. 上に記載した以外で、受賞の対象となる研究成果を著した代表的な原著論文等の著作および関連資料
- 1) M. Tanimizu, "Geophysical determination of the ^{138}La β -decay constant," *Phys. Rev. C*, **62**, 017601 (2000).
 - 2) M. Tanimizu, Y. Asada, and T. Hirata, "Absolute isotopic composition and atomic weight of commercial zinc using inductively coupled plasma mass spectrometry," *Anal. Chem.*, **74**, 5814–5819 (2002).
 - 3) M. Tanimizu and T. Ishikawa, "Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples," *Geochem. J.*, **40**, 121–133 (2006).
 - 4) M. Tanimizu and T. Hirata, "Determination of natural isotopic variation in nickel using inductively coupled plasma mass spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 1423–1426 (2006).
 - 5) M. Inoue and M. Tanimizu, "Anthropogenic lead inputs to the western Pacific during 20th century," *Sci. Total Environ.*, **406**, 123–130 (2008).
 - 6) M. Tanimizu, Y. Araki, S. Asaoka, and Y. Takahashi, "Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic weight of antimony," *Geochem. J.*, **45**, 27–31 (2011).
 - 7) T. Yoshimura, M. Tanimizu, M. Inoue, A. Suzuki, N. Iwasaki, and H. Kawahata, "Mg isotope fractionation in biogenic carbonates of deep-sea coral, benthic foraminifera and hermatypic coral," *Anal. Bioanal. Chem.*, **401**, 2755–2769 (2011).
 - 8) R. Nakada, Y. Takahashi, and M. Tanimizu, "Isotopic and speciation study on cerium during its solid-water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **103**, 49–62 (2013).
 - 9) S. Takano, M. Tanimizu, T. Hirata, and Y. Sohrin, "Determination of isotopic composition of dissolved Cu in seawater by multi-collector ICP-MS after pre-concentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin," *Anal. Chim. Acta*, **784**, 33–41 (2013).
 - 10) M. Tanimizu, N. Sugiyama, E. Ponzevera, and G. Bayon, "Determination of ultra-low $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS/MS," *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 1372–1376 (2013).
 - 11) R. Nakada, M. Tanimizu, and Y. Takahashi, "Difference in the stable isotopic fractionations of Ce, Nd, and Sm during adsorption on iron and manganese oxides and its interpretation based on their local structures," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **121**, 105–119 (2013).
 - 12) M. Tanimizu, Y. Sohrin, and T. Hirata, "Heavy element stable isotope ratios: Analytical approaches and applications (invited review)," *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**, 2771–2783 (2013).
 - 13) S. Takano, M. Tanimizu, T. Hirata, and Y. Sohrin, "Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean," *Nature Commun.*, **5**, No.1663 (2014).