理学部 応用化学科 中井研究室

教授: 中井 泉　　助教: 阿部 善也

左の写真のSPring-8は，世界最高性能の放射光を利用できる大型放射光実験施設です。当研究室では，このSPring-8や，つくば市にあるPhoton Factoryで，放射光を励起源とする蛍光X線分析，XAFS，粉末X線回折法を環境試料，考古試料，鑑識試料，地球科学試料の分析に応用する様々な研究を展開しています。

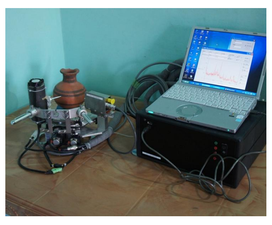
当研究室は自然界や我々の身の回りの物質に内在する諸問題を，構成元素に着目した分析と合成の両面から化学的に解明することを目指す無機・分析化学の研究室です。放射光やレーザーなどを用いる先端光分析技術を環境分析や科学捜査に導入し，安全で住みよい社会の実現への貢献を，また当研究室が装置メーカーと開発した最先端のポータブルX線分析装置を用いた文化財の分析を通して，文理融合型研究により，文化的，精神的豊かさへの化学の貢献を目指しています。

この世の中に存在する人間を含めた全ての物質は，時間の流れの中で生まれた歴史的産物であり，その物質の中にその起源と現在までの歴史が様々な形で刻まれており，これを「物質史」と名付けました。物質史の情報は，その物質を構成する主成分・微量成分組成や元素分布，結晶構造，化学状態，集合組織，同位体組成などの情報として物質に潜在しています。各種の高感度な分析法を用いることにより，物質に刻まれた痕跡量の物質史情報を解読することができます。当研究室では，これらの物質史情報を計測する先端的手法の開発や，物質史情報を活用する以下の広領域の研究を行っています。

考古化学

考古学は，発掘により出土した遺物と遺構を研究して過去を明らかにする学問です。当研究室では先端的分析技術を用いて，考古遺物に潜在する物質史の情報を読み解き，考古学的情報として活用する研究を行っています。遺跡現地や美術館内での分析用に開発したポータブル型分析装置を使った考古遺物の化学的な特性化を行っているほか，最先端の放射光技術を利用した研究も行います。国内外の様々な文化財・考古学資料を対象に研究を進めています。

蛍光X線分析装置



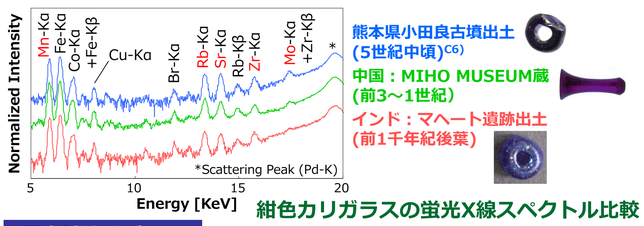
粉末X線回折計[A1)]

顕微ラマン分析装置

日本の古代ガラスの組成変遷および起源の解明 [C5,C6,D1,D2)]

古墳時代のガラス

古墳時代の紺色ガラス玉とインド，中国の紺色ガラスの蛍光X線スペクトルを比較したところ，同一の地域で作られ，広い時代・地域に流通していたガラスであることがわかった。



紺色カリガラスの蛍光X線スペクトル比較

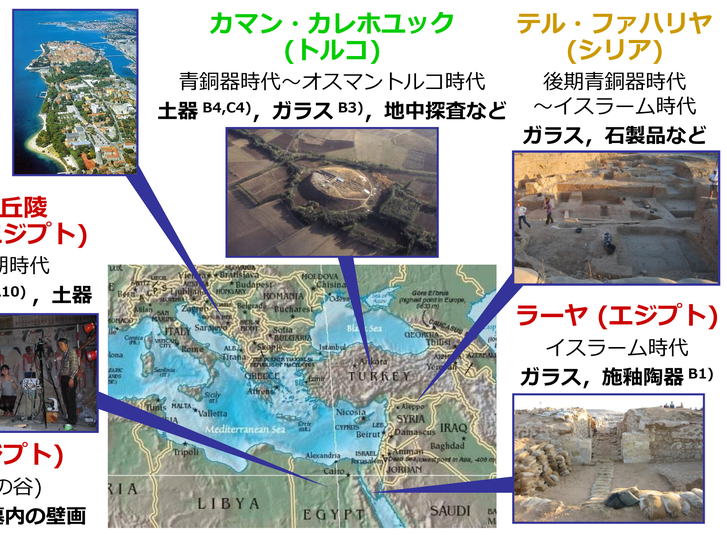
平安時代のガラス

平等院鳳凰堂の国宝「阿弥陀如来坐像」の台座から発見された500 点あまりの貴重なガラス資料を分析し，正倉院のガラス玉と類似するものを明らかにした。

ガラス玉の様式的類似性 左: 平等院，右: 正倉院

平等院出土ガラスの定量値と正倉院所蔵資料の文献値の比較 (wt%)

	試料番号	色	密度 g/cm³	PbO	SiO_2	Na_2O	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	Fe_2O_3	CuO
平等院	E-11	緑	5.29	70.0	26.0	0.1	0.3	0.7	1.6	0.4	0.3	0.1	0.4
	E-12	濃緑	5.23	67.9	23.6	0.4	0.7	1.2	2.7	0.6	0.5	1.4	1.0
正倉院	4	緑	5.3	71.9	24.7	0.12	0.06	0.31	-	0.09	0.71	1.08	1.44
	8	緑	4.2	72.4	23.0	0.28	0.21	0.47	-	0.25	tr.	0.73	1.99
	9	緑	5.2	70.5	24.9	0.49	0.37	0.66	-	0.32	0.39	0.27	1.58



西アジア・地中海沿岸地域でのオンサイト分析調査

国内での分析調査

- 東大寺 (執金剛神像: 国宝)
- 唐招提寺の国宝ガラス
- 天理大学附属天理参考館 [D5)]
- 岡本太郎氏の絵画
- 平等院鳳凰堂のガラス [D2)]
- MOA美術館 (紅白梅図屏風: 国宝) [C1)]
- 九州各地の古墳出土ガラス [C5,C6)]
- 国立科博 (小田コレクション) [D1)]
- 古代オリエント博物館 [D7,D8)] etc.

その他の海外調査

- 中国 (翡翠，ガラス)
- タイ (1千年紀のガラス) [A8)]
- インド (ファイアンスなど)
- カンボジア (ガラス) etc.

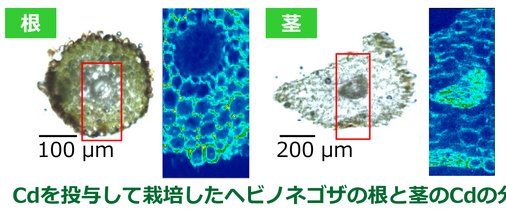
生体・環境微量元素化学

環境浄化への応用が期待される重金属蓄積植物を対象に，放射光を用いた組織・細胞レベルでの重金属分布や化学状態の解明のほか，ハンドヘルド型XRFによる新規重金属蓄積植物の探索など，“グリーン＆セーフティ・ケミストリー”の研究に積極的に取り組んでいます。

また，縞状鉄鉱層などの地球科学・環境試料に含まれる微量元素の組成・分布を明らかにするため，LA-ICP-MSや放射光といった高感度分析技術を用いて，従来では分析困難だった微量重元素の研究を進めています。

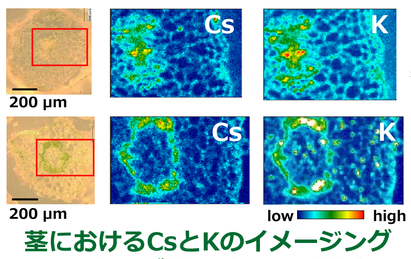
- 重金属蓄積植物の蓄積メカニズムの解明と探索 [A2,C2)]
- 震災の影響を受けたアサリの微量元素イメージング

放射光による重金属蓄積植物の蓄積部位解明 [A2,C2)]

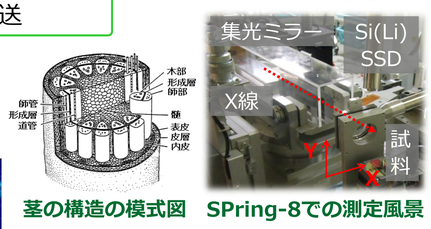


Cdを投与して栽培したヘビノネゴザの根と茎のCdの分布 [C2)]

- Cdは表皮や内皮の細胞壁付近に多く蓄積
- アポプラスト領域を介したCd輸送



茎におけるCsとKのイメージング (上：サラダ菜，下：小松菜) [A2)]

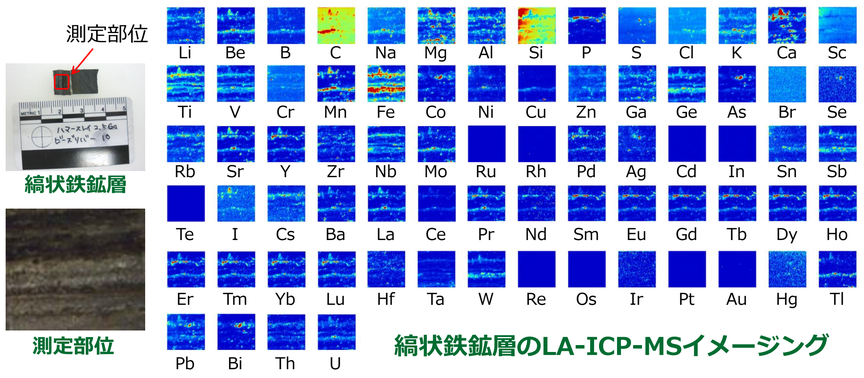


茎の構造の模式図　SPring-8での測定風景

- CsとKの分布に相関が見られた
- 植物の種類によって，Csが蓄積される部位が異なる

LA-ICP-MSによる高感度・多元素同時2次元イメージング

軽元素から希土類元素や白金族元素といった微量重元素も含め，試料中に含まれるほぼ全ての元素の2次元分布を同時・高感度に分析することが可能



縞状鉄鉱層のLA-ICP-MSイメージング

LA-ICP-MSイメージングの特徴

- ○ 10 μm～1 cmオーダーという幅広い領域における高感度イメージング
- ○ 軽元素～重元素までの多元素 (74元素) 同時イメージングが可能
- × レーザー照射による試料破壊を伴う

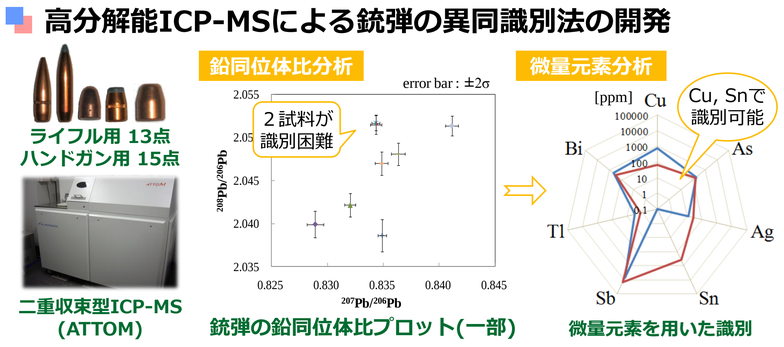
鑑識化学・安全安心化学

鑑識化学は国内の大学で当研究室だけが行っているユニークな研究テーマです。高分解能ICP-MSやLA-ICP-MS，放射光X線分析などの先端分析技術を用いて，法科学応用のための新しい分析技術を開発します。銃器犯罪現場を想定した場合の異同識別法の開発のほか，日本全国から集めた土砂の物質史情報をデータベース化して科学捜査へ応用しようというプロジェクトを進行中です。

安全安心化学では，食品の産地偽装を防止するための新しい産地判別法を開発しています。物質の起源を表す科学的な情報として，食品の微量元素組成や同位体組成に着目し，高感度蛍光X線分析装置や高分解能ICP-MSを用いて食品の物質史情報を抽出し，統計解析などを駆使して信頼性の高い産地判別技術を開発します。

- 高分解能ICP-MSを用いた鉛同位体比による銃弾の識別法の開発
- 放射光X線分析による日本全国の土砂試料の重鉱物・重元素データベースの開発 [A3,A9,C3)]
- 高感度XRF装置，高分解能ICP-MSを用いた微量元素分析とホウ素・ストロンチウム同位体比分析による食品の産地判別

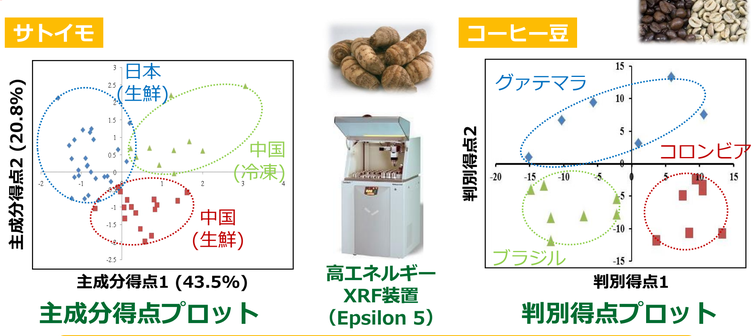
高分解能ICP-MSによる銃弾の異同識別法の開発



二重収束型ICP-MS (ATTOM)　銃弾の鉛同位体比プロット(一部)　微量元素を用いた識別

鉛同位体比と微量元素組成情報の併用により，全試料を識別可能

食品の産地判別技術の開発

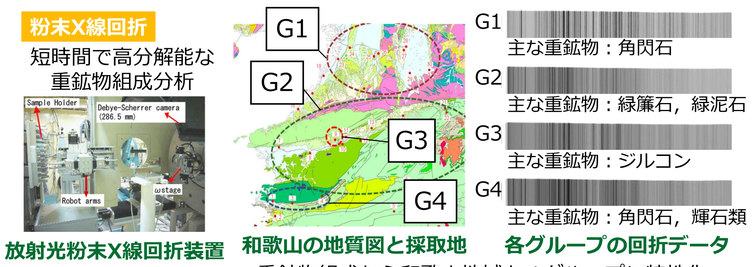


主成分得点プロット　高エネルギーXRF装置 (Epsilon 5)　判別得点プロット

微量元素組成や同位体比により，食品の産地を識別可能

放射光X線分析による日本全国の土砂試料の重鉱物・重元素のデータベースの開発 [A3,A9,C3)]

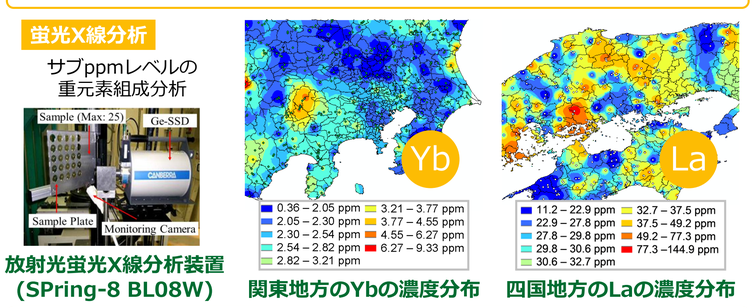
SPring-8の放射光を用いて，全国3024ヶ所の土砂の重鉱物組成と重元素組成を分析し，データベースを構築 ⇒ 科学捜査への貢献



放射光粉末X線回折装置 (SPring-8 BL19B2)　和歌山の地質図と採取地　各グループの回折データ

重鉱物組成から和歌山地域を４グループに特性化

回折データから求めた重鉱物組成情報より土砂の産地を識別する



放射光蛍光X線分析装置 (SPring-8 BL08W)　関東地方のYbの濃度分布　四国地方のLaの濃度分布

極微量の土砂の重元素濃度から，事件と関係する場所を特定する

鉱物化学・結晶化学

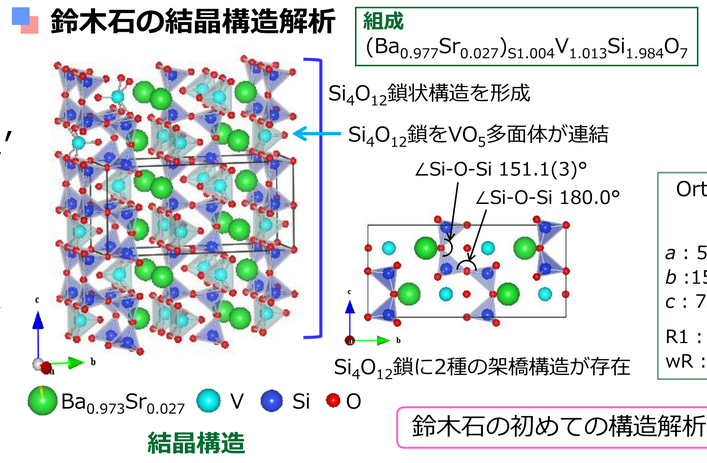
単結晶X線構造解析，SEM-EDS，ICP-AES/MS，顕微ラマン・赤外分光法，リートベルト解析，放射光X線分析など様々な分析手法を駆使して，鉱物に内在する未解明の問題を解決していきます。

水熱合成した希土類炭酸塩や天然未知鉱物の結晶構造解析，鉱物記載，結晶化学的研究などをテーマとし，国立科学博物館と共同研究を行っています。

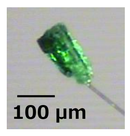
またサハラ砂漠の砂から太陽電池用シリコンを作る技術の開発プロジェクトにも参加しています [D3)]。

鈴木石の結晶構造解析

組成 $(Ba_{0.977}Sr_{0.027})_{S1.004}V_{1.013}Si_{1.984}O_7$



結晶構造



顕微鏡写真

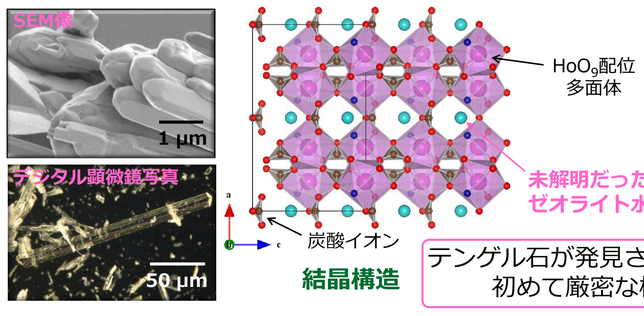
Orthorhombic
Cmcm
a : 5.3546(15) Å
b :15.249(5) Å
c : 7.094(2) Å
R1 : 0.0206
wR : 0.0539

鈴木石の初めての構造解析に成功

希土類炭酸塩鉱物の水熱合成・結晶構造解析

結晶構造解析が成されているものの，正確な水分子数が解明されていないテンゲル石型構造：$RE_2(CO_3)_3 \cdot 2\text{-}3H_2O$に着目し，合成および解析を行った。

テンゲル石型構造: $Ho_2(CO_3)_3 \cdot 2\text{-}3H_2O$の結晶学的データ



結晶構造

Orthorhombic
Cmc2_1
a : 15.091(5) Å
b : 6.085(2) Å
c : 9.176(3) Å
R1 : 0.0219
wR : 0.0520

テンゲル石が発見されて約130年，初めて厳密な構造解析に成功

2011年度に発表した論文・著書・解説

A. 英文 (審査あり) (10報)

A1) Nakai, I. and Abe, Y., *Appl. Phys. A*, **106**, 279-293 (2011).
A2) Nakai, I., *et al.*, *Chem. Lett.*, **40**, 1398-1399 (2011).
A3) Bong, W.S.K., *et al.*, *Chem. Lett.*, **40**, 1310-1312 (2011).
A4) Nakazawa, E., *et al.*, *J. Environ. monit.*, **13**, 1678-1686 (2011).
A5) Michiba, K., *et al.*, *Z. Krist.*, **226**, 518-530 (2011).
A6) Yabuuchi, N., *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 4404-4419 (2011).
A7) Nakazawa, E., *et al.*, *Metallomics*, **3**, 719-725 (2011).
A8) Tantrakarn, K., *et al.*, *Archaeom.*, in press (2011).
A9) Bong, W.S.K., *et al.*, *Forensic Sci. Int.*, in press (2012).
A10) Abe, Y., *et al.*, *J. Archaeol. Sci.*, in press (2012).
A11) Kawabe, Y. *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1225-1228 (2011).
A12) Kawabe, Y. *et al.*, *Electrochem.*, **80**, 80-84 (2012).

B. 英文 (審査なし) (4報)

B1) Gondai, H., *et al.*, In: *Introduction to Islamic Archaeology and Art, Egypt / Iran / Southeast Asia* (eds. Y. Shindo), pp. 33-42 (2011).
B2) Yokoyama, K., *et al.*, *National museum of nature and science monographs*, **42**, 1-82 (2011).
B3) Bong, W.S.K., *et al.*, In: *Anatolian Archaeological Studies XVII 2008*, pp. 298-311 (2012).
B4) Nakai, I. *et al.*, In: *Anatolian Archaeological Studies XVII 2008*, pp. 321-323 (2011).

C. 邦文 (審査あり) (6報)

C1) 阿部 善也 他，『分析化学』，**60**, 477-487 (2011).
C2) 田岡 裕規 他，『X線分析の進歩』，印刷中 (2012).
C3) 古谷 俊輔 他，『X線分析の進歩』，印刷中 (2012).
C4) 五月女 祐亮 他，『X線分析の進歩』，印刷中 (2012).
C5) 松崎 真弓 他，『X線分析の進歩』，印刷中 (2012).
C6) 白瀧 絢子 他，『考古学と自然科学』，印刷中 (2012).

D. 邦文 (審査なし) (8報)

D1) 白瀧 絢子 他，『国立科学博物館研究報告E類 (理工学)』，**34**, 61-71 (2011).
D2) 白瀧 絢子 他，『鳳翔学叢』，**7**, 149-170 (2011).
D3) 鯉沼 秀臣 他，『化学』，**66**, 35-41 (2011).
D4) 中井 泉，『理大 科学フォーラム 2011』,**9**, 11-14 (2011).
D5) 中井 泉 他，『天理大学附属天理参考館』，34-35 (2012).
D6) 中井 泉, 阿部 善也，『民族藝術』，印刷中 (2012).
D7) 阿部 善也 他，『古代オリエント博物館紀要』，印刷中 (2012).
D8) 堀内 慧 他，『古代オリエント博物館紀要』，印刷中 (2012).

E. 著書 (4報)

E1) 中井 泉，『放射光が解き明かす驚異のナノ世界』，(分担), 講談社ブルーバックス, pp. 216-222 (2011).
E2) 中井 泉, “4.2.g. 粉末X線回折法” (分担), 『分析化学便覧 改訂6版 (日本分析化学会 編)』,丸善, pp. 182-185 (2011).
E3) 中井 泉, “シンクロトロン放射光-蛍光X線イメージング”, (分担),『環境分析ガイドブック (日本分析化学会 編)』, 丸善, pp. 205-207 (2011).
E4) 中井 泉, “— 機器分析のブレークスルー —” (対談), 『化学のブレークスルー』, 化学同人, pp. 197-220 (2011).