理学部 応用化学科 中井研究室

担当教授： 中井 泉

大型放射光施設(SPring-8)は、世界最高性能の放射光を利用することができる大型の実験施設で、国内外の研究者に広く開かれた共同利用施設として、物質科学・地球科学・生命科学・環境科学・産業利用などの分野で優れた研究成果をあげています。当研究室では、このSPring-8や茨城県つくば市にあるPhoton Factoryで放射光を用いた様々な研究を展開しています。

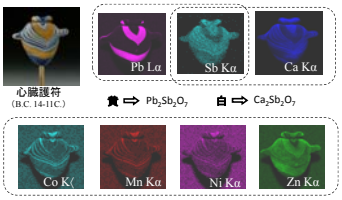
当研究室は自然界や我々の身の回りの物質に内在する諸問題を、元素に着目して分析と合成の両面から化学的に解明することを目指す広義の無機化学の研究室です。本学の「グリーン光科学技術研究センター」の中心メンバーとして、放射光やレーザーなどを用いる先端光分析技術を環境分析や科学捜査に導入し、安全で住みよい社会の実現への貢献を、また文化財の分析を通して、文化的、精神的豊かさへの化学の貢献を目指しています。

この世の中に存在する人間を含めたすべての物質は、時間の流れの中ででき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

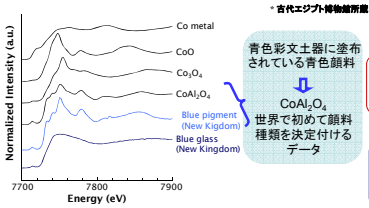
考古学は、発掘により出土した遺物と遺構を研究して過去を明らかにする学問です。当研究室では**先端的分析技術**を用いて、出土遺物に潜在する**物質史の情報**を読み解き、考古学的情報として活用する研究を行っています。現地でのフィールド分析用に**ポータブル型**分析装置を開発し、考古遺物の東西交易、特に海のシルクロードを実証する物質データを、世界各地でその場分析により収集しています。

ポータブル蛍光X線分析装置　ポータブル粉末X線回折計



ガラス製心臓護符*の蛍光X線イメージング

* 古代エジプト博物館所蔵



古代エジプトで使われた青色顔料の同定
（放射光XAENSスペクトル）

日本国内での分析調査
- 唐招提寺の国宝ガラス　・岡山市立オリエント美術館
- MIHO MUSEUM　・中尊寺の国宝金銀字一切経

その他の海外調査
- 中国（漢時代ころの翡翠やガラス）
- タイ（ローマ時代以降のガラス）

当研究室で分析調査を行なっている考古遺跡および考古遺物の紹介

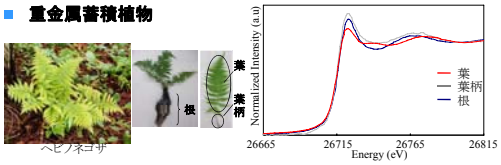
生体・環境微量元素化学

SPring-8やPFの放射光を使った蛍光X線イメージングやXAFSにより、重金属蓄積植物における重元素の分布と化学状態を組織・細胞レベルで明らかにし、ファイトレメディエーション技術の発展に寄与するなど、“グリーン・ケミストリー”の研究にも積極的に取り組んでいます。

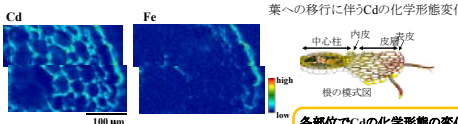
また、超高分解能の次世代X線検出器TESを使ったSEM-TES-EDSシステムの実用化を目指し、大気粉塵や動植物といった環境試料などの分析に応用する研究を進めています。

- AsやCd, Pbに対する植物の高濃度蓄積メカニズムの解明
- 首都圏の大気浮遊粒子状物質(PM2.5 – PMc)の特性化
- 奄美諸島・黒糖焼酎の微量元素による特性化

重金属蓄積植物

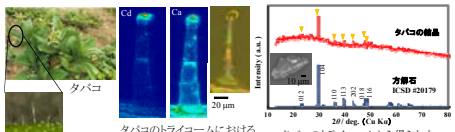


葉への移行に伴うCdの化学形態変化



Cdを投与したヘビノネゴザの根の断面におけるCdとFeの2次元分布

各部位でCdの化学形態の変化や、根のCdとFeの取り込みの速いが明らかになった



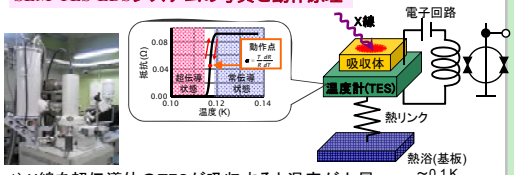
タバコのトライコームにおけるCdとCaの二次元イメージング

タバコのトライコームから得られた結晶の粉末回折データ

結晶を析出するタバコのトライコームでは積極的にCdとCaを先端に輸送していることが明らかとなった

SEM-TES-EDSシステム

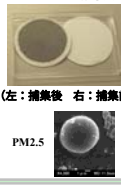
SEM-TES-EDSシステムの写真と動作原理



1) X線を超伝導体のTESが吸収すると温度が上昇
2) TESの抵抗値が急激に増加し回路を流れる電流量が減少
3) 電流をSQUIDアンプで電圧信号に変換

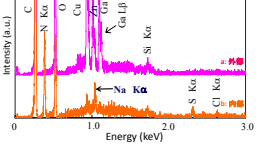
環境分野への展開

捕集フィルターおよびSPMのSEM像写真



（左：捕集後　右：捕集前）

PM2.5



大気粉塵の断面をSEM-TES-EDSシステムを使って分析：粒子の外部と内部で組成に違いがあることがわかりました。TESシステムではZn Lα線とNa Kα線のピークの分離が可能で、より詳細な組成情報が得られました。

大気粉塵の一粒子分析

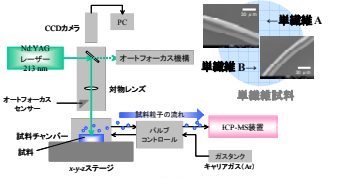
鑑識化学・安全安心化学

鑑識化学は日本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。物質史情報を科学捜査へ応用するためにICP-MS、SEM-TES-EDSなどの高感度分析法を駆使した基礎研究を行い、化学による社会への貢献を目指しています。

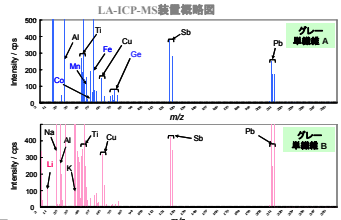
最近、食品の産地偽装の問題が社会的に注目され、ニュースとなっていますが、食品の物質史を調べることで産地推定が可能です。当研究室は食品の産地偽装を解明するため、高感度高エネルギー蛍光X線分析装置や放射光を用いた蛍光X線微量重元素分析により、小麦粉、茶葉などの食品の物質史情報を抽出し、産地推定を行う研究を進めています。

- 高エネルギー三次元偏光光学系XRFによる布粘着テープの異同識別
- LA-ICP-MSによるトランクマット単繊維の異同識別
- SEM-TES-EDSによる射撃残差の分析法の開発
- 蛍光X線分析による食品の無機元素定量法の開発と産地判別への応用

LA-ICP-MSによる単繊維試料の異同識別

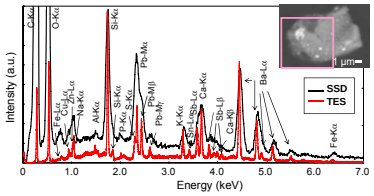


LA-ICP-MS装置概略図



同色の単繊維試料の微量元素定性分析結果

SEM-TES-EDSによる射撃残さの分析

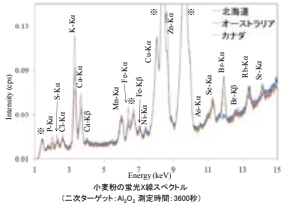


けん銃を発砲した時に放出される微粒子(射撃残さ)をSEM-TES-EDSで分析

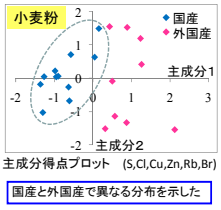
従来の半導体検出器では分離できないS-KとPb-M、Sb-LとCa-Kのピークが鮮明にあらわれ、より詳細な組成情報が得られた。

XRFによる食品の無機元素定量法の開発と産地判別への応用

XRF装置
（Epsilon 5）



小麦粉の蛍光X線スペクトル
（二次ターゲット：Al_2O_3, 測定時間：3600秒）



主成分得点プロット　(S,Cl,Cu,Zn,Rb,Br)

国産と外国産で異なる分布を示した

鉱物化学・結晶化学

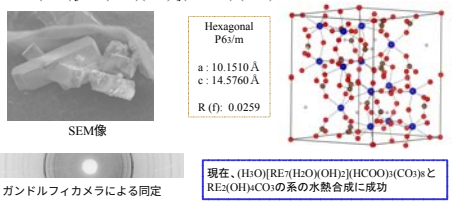
近年、注目されている希土類炭酸塩や、日本国内の金鉱石、砂金等について、組成分析、鉱物記載、結晶化学的研究などをテーマとし、国立科学博物館とも共同で研究を行っています。

単結晶X線構造解析、SEM-EDS、LA-ICP-MS、ラマン・赤外分光法、ガンドルフィカメラを用いたリートベルト解析，放射光X線分析、XAFSなど様々な分析手法を駆使して、天然の鉱物に内在する未解明の問題を解決していきます。

希土類炭酸塩結晶の構造解析

希土類化合物に関する化学的・結晶学的データの重要性一解析がなされていない系の良質な結晶を系統的に合成し、結晶構造解析を行う。

$(H_3O)[Tm_7(H_2O)(OH)_2](HCOO)_3(CO_3)_8$の結晶学的データ



SEM像

Hexagonal
P63/m

a : 10.1510 Å
c : 14.5760 Å

R (f): 0.0259

ガンドルフィカメラによる同定

現在、$(H_3O)[RE_7(H_2O)(OH)_2](HCOO)_3(CO_3)_8$と$RE_2(OH)_4CO_3$の系の水熱合成に成功

金及びエレクトラムの産地の特性化

LA-ICP-MSによる砂金の微量元素分析結果

元素	秋川	多摩川	荒川	泊内	産間
Mg	0.016	0.001	0.002	0.000	0.017
Al	0.166	0.029	0.013	0.000	0.000
Si	0.082	0.024	0.000	0.091	0.050
K	0.142	0.000	0.000	0.000	0.145
Fe	0.000	0.365	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.010	0.006	0.014	0.010
Zn	0.013	0.011	0.000	0.000	0.000
Ag	13.36	7.735	9.996	1.050	5.326
Sb	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000
Au	85.67	91.68	89.87	98.39	94.42
Hg	0.542	0.122	0.111	0.459	0.028
Pb	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000

平均値データ (n=3)　n.d.=not detection　単位：wt %

現地でのサンプリングの様子

- 3回測定全てで検出されたが不純物の可能性が高い元素
- 3回測定のうち1回しか検出できず、不純物の可能性が高い元素
- 3回測定全てで検出できて金に入っている可能性がある元素

金に含まれる微量元素から文化財の産地推定の可能性を検討