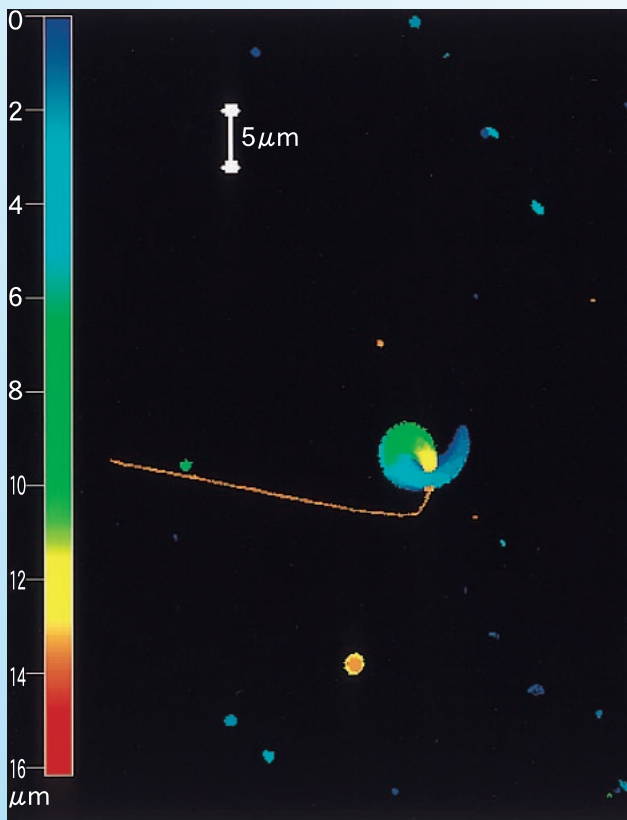


山口大学 機器分析センター報告

Report of Center of Instrumental Analysis
Yamaguchi University



1999年3月 第7号
No.7 March 1999

表紙説明

分子細胞情報解析システム（共焦点レーザー顕微鏡）を用いたアフリカツメガエル精子の構造解析。

左図，連続光学切片像からの3次元再構築像；

右上図，DNA蛍光像；右下図；ノマルスキー微分干渉像。

理学部 自然情報科学科 岩尾 康宏

目 次

まえがき

機器分析センターこの一年	増山 博行	...	1
--------------------	-------	-----	---

最新導入機器

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES)	村上 良子	...	2
生体高分子構造解析装置	右田 耕人	...	7

研究報告

界面活性剤抽出法を用いる白金族元素の分離	羅 暁天	...	15
	村上 良子		
	田頭 昭二		
	佐々木義明		

蛍光 X 線分析装置による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析 ..	山崎 徹	...	22
	大和田正明		
	今岡 照喜		
	白木 敬一		

南部九州，肥薩火山岩類の親マグマと分化トレンド	永尾 隆志	...	32
	長谷 義隆		
	長峰 智		
	角縁 進		
	阪口 和之		

テクニカルレポート

TSFZ 装置の試料合成環境の改良	森福 洋二	...	39
-------------------------	-------	-----	----

報告

「九州・山口地区機器分析センター懇談会」	増山 博行	...	42
----------------------------	-------	-----	----

利用登録者・研究テーマ一覧 (教官のみ)			43
------------------------------	--	--	----

規則及び関係委員会

山口大学機器分析センター規則			47
山口大学機器分析センター管理委員会規則			48
山口大学機器分析センター運営委員会規則			48
山口大学機器分析センター運用部会について			49
山口大学機器分析センター利用細則			49
関係委員会			52

センター日誌			53
--------------	--	--	----

まえがき

機器分析センターこの一年

機器分析センター長 増山博行

機器分析センターが平成4年4月に全国で14番目の学内共同教育研究施設として設置されて、この4月で7年、建物が竣工して3年が経過します。私はセンター発足以来、運営委員会委員としてセンターの運営に関わってきましたが、昨年4月にセンター長に就任し、早くも1年が経過しました。この7年間で、共同利用に供するために導入設置が文部省に認められた特別設備は、H4年度：EPMA（電子線マイクロアナライザ）、H5年度：X線回折装置（動的構造解析装置）、H10年度：NMR装置（生体高分子構造解析装置）であり、また一般設備（近年は学長配分経費となっていますが）は、H6年度：オフセンター型極低温4軸回折装置、H7年度：透過型電子顕微鏡、H8年度：全自動強力X線回折装置、H9年度：誘導結合プラズマ発光分光分析装置、H10年度：元素分析装置、レーザー顕微鏡（分子細胞情報解析システム）です。国の緊縮財政が続く中での充実には、センターがその役割を果たすことを強く求められている反映ともいえるでしょう。

このなかで、NMR装置（Bruker製500MHzと400MHzの2台）は、予定より数年間遅延しましたが、センターの建物竣工後に導入の特別設備の第1号となりました。高性能のNMR装置は本学でも久しく待望されていた機器でもあり、今後、共同利用の体制整備に一段と努力して行かねばならないと考えているところであります。現在、NMR装置の機器運用グループを中心に、操作の習熟と利用規定の原案作成が進められており、近々、講習会の開催等の運びになる予定です。

このように、本学のセンターの機器の充実が着々と進んでいる反面、国の財政事情は厳しいものがあり、附属施設経費や特殊装置維持費が削減され、センターの維持運営経費の確保を難しくしています。特別設備費の総額の削減などを背景に、新たな共同利用の大型機器はセンターに設置する方向がより鮮明になることが予想されるとともに、機器の新規導入に際しては、共同利用の実績と研究成果が問われる時代となりつつあることをひしひしと感じざるを得ない昨今です。

ところで、センターの機器の充実とその管理運用・共同利用の高度化をはかるためには、運営委員会で集約される導入希望機器をセンターとして独自に概算要求することと、装置の維持体制や依頼分析に応ずることの出来る体制づくりが必要と考えられます。

かつて平成2年に、地域共同研究開発センターと機器分析センターが全学の委員会で立案された際、「当面の間、センター設立時に認められる場合を除き、機器は学部の特別設備等の要求等により、揃えていくものとする」という申し合わせがなされ、今日までセンターは概算要求を提出しておりません。しかしながら、医学部地区の遺伝子実験施設とあわせて、3つのキャンパスに3つの省令施設が完成したこと、それぞれ当初に予定されていた機器はほぼ設置され、今後は新しい計画や更新の時期にかかること等から、独自の発展を目指した概算要求を行うことが必要となってきました。そこで2月に3センター長・施設長と学長との懇談会がもたれ、省令施設の管理委員会を一本化して、センター・学部等の機器要求の相互調整を含めて協議する体制とすることが協議されています。

国家公務員の定員削減が進められている中で、センター職員の純増は全く望める状況ではありません。さらに、定員を振替えて新しい全学施設を設置する構想がある昨今では、機器分析センターへの定員振替も極めて困難です。そこで、学内併任の形で教育研究部門を設置する可能性を模索しています。併任教官はセンターの機器を利用した大学院生の教育を行うとともに、センターの運営に協力し、依頼分析に応じたり、分析技術の開発を行ったりするという構想です。今後、センター利用者のご意見を聴して、具体化を図りたいと考えております。

さらに、来年度は、全学の大型機器一覧とその共同利用に関する手引きの作成を、経理部の協力で作成する予定です。また、センターの広報活動の手段としては、ホームページを一層充実させる予定ですので、ぜひそちらもご覧になり、忌憚のないご意見をお寄せ下さい。

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) バリアン Liberty Series -YA

村上良子*

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Yoshiko Murakami*

1. はじめに

ICP-AES法は現在、地球環境試料・水試料・生体試料・鉄鋼・セラミックス・石油化学など多方面にわたる試料の主成分から微量成分までの化学分析に欠くことのできない分析法の一つである。山口大学機器分析センターにも既設のセイコー製SPS1200VRに加え、1997年度教育研究特別経費（代表者田頭昭二）を主体にバリアン製ICP-AES（Liberty Series -YA・図1）を導入し、さらに1998年度同経費により超音波ネブライザー（Cetac U-5000AT）を取り付けることができた。ICP-AESの原理は同一であるが、今回導入されたバリアン製ICP-AESの特徴をセイコー製との相違などを含めて以下に紹介する。なお、今回記した特徴は当センターに設置している装置に固有のものであることをお断りしておく。

2. ICP-AESとは

石英製の三重管トーチを流れてきた不活性気体であるアルゴンガスは、トーチの外側の誘導コイ

ルに流れる高周波により加速された電子によって電離しアルゴン陽イオンと電子を生成する。生じた電子が更にアルゴンに衝突し電離を増殖させ、安定な電離気体、すなわちプラズマ状態となる。コイルの電場により磁力が働き電子はプラズマの外側に沿って流れるため、プラズマの外側ではその温度が10000 近くにも達し、電子密度も大きい。しかし、中央付近では6000～8000 程度で電子密度も小さい。高温部では輝度が高いためトーチの上部からみるとプラズマはドーナツのように見えるのがICPの特徴である。

プラズマ中に導入されたすべての元素は溶媒の蒸発の後原子化・イオン化・励起し、元素とその状態に特有の光を放出する。ICP-AES法はこの光を分光し、その波長と強度から元素の存在と濃度を測定するものである。プラズマのドーナツ構造は、トーチ中央から冷たい試料ミストが効率よくプラズマの中に導入され、プラズマ中で生成した原子やイオンが横に拡散することなく、且つ自己吸収が起こらないなどの理由により、光の強度が



図1. バリアン製ICP-AES

溶液の幅広い濃度範囲に比例するという特徴を与える。

3. 構造

装置は試料導入部、プラズマ発生部、及び、分光・検出部から構成される（図2）。SPS1200VRとLiberty Series -YAの相違点を表1にまとめた。

1) プラズマ発生部（図3）

Fig.3にあるように三重管石英トーチと銅製誘導コイルからなる。トーチのそれぞれの管にはアルゴンガスが流れ、最も外側はトーチの冷却とプラズマ中心部への空気の遮蔽を行う。二番目の管はプラズマを浮かせる役割をもつ。中心の管からのアルゴンガスは試料ミストをプラズマ中に導入している。

表1にあるように2種のICP-AESの最も大きな相違点は高周波の発振周波数にある。今回新設されたバリアン製は発振周波数が40MHzであるが、27MHzのセイコー製のプラズマに比べドーナツ

構造がより顕著で、先に述べたように試料が温度の高い表皮に導入されやすいというメリットを持つ。また、Liberty Series -YAは誘導コイルに直接連結する制御システムを用いた自動継続RFジェネレーターを備えており、プラズマインピーダンスの変更を迅速に調整することができる。さらに、誘導コイルにRFジェネレータのダイレクトシリアルカップリングを用いて非能率的な2次マッチングネットワークを取り除くことにより、プラズマへのRFエネルギーの移動効率を向上させている。その結果、プラズマの安定性に優れ、従来は導入不可能であったメタノールなどの有機溶媒試料の分析が可能となっている。

2) 試料導入部（図4）

プラズマへの試料の導入には、現在主流となっているペリスタリックポンプを使用している。SPS1200VRではキャリアガスの流れを利用した吸入法をとっているため、溶液の粘性や比重など

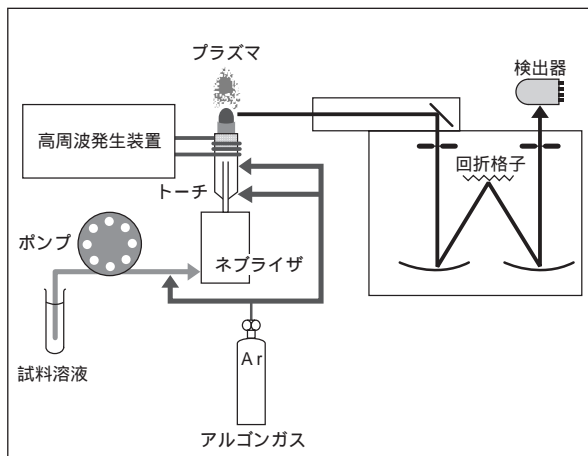


図2. ICP-AESの概略図

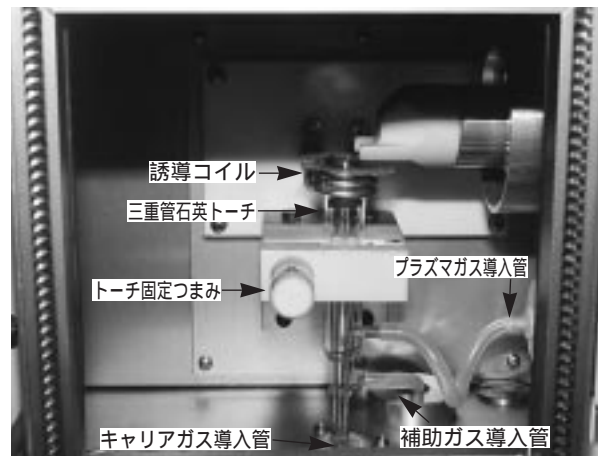


図3. プラズマ発生部

表1. ICP-AESの比較

機種名	SPS 1200 VR (Seiko)	Liberty Series -YA (Varian)
プラズマ発生周波数	27.12MHz	40.68MHz
分解能	0.007nm	4次0.006nm
ネブライザ	高塩用コンセントリック ネブライザ	V字型ネブライザ
検出器の数	2	1
測定波長	160nm以上	180nm以上
制御システム	MS-DOS	Windows95
アルゴンガス使用量	約2 m ³ /h	約1 m ³ /h

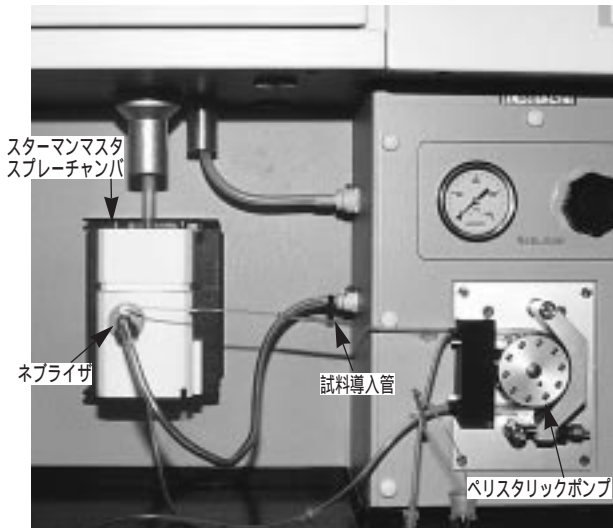


図4．試料導入部

により試料吸入量の変化が無視できない。これは物理干渉といわれICPにおいては大きな問題であるが、ペリスタリックポンプによる強制注入では比較的試料導入量の変化が小さい。このポンプ送液により試料はV字型ネブライザに入ってミスト状となり、その後スターマンマスタースプレーチャンバーに送られ、更に小さい粒子のみがプラズマに導入される。

アルゴンガスの使用量はLiberty Series -YA では1時間あたり1m³強程度と比較的少ないが、SPS1200VRでは2m³強である。

感度が不足する場合にはネブライザーを超音波ネブライザー(USN)(図5)に交換することにより改善できる。ペリスタリックポンプで送られた試料はまず超音波振動板にあたって超微粒子になる。通常のネブライザーによるミストが50μm程度であるのに対しUSNによると数μmと非常に小さくなる。そのミストはさらに脱溶媒装置を通してプラズマに送られる。脱溶媒装置は140℃に保たれた約50cmの長さのガラス管と、その後続く4つの冷却器から構成される。これによりプラズマへの導入量が約10倍増加し、感度も同程度向上するといわれている。USNを用いた分析例は後述する。

3) 分光・検出部

分光器は波長掃引型モノクロメーターでツェルニターナー型のマウンティングを採用している。分解能が4次光において0.006nmであり、近接す

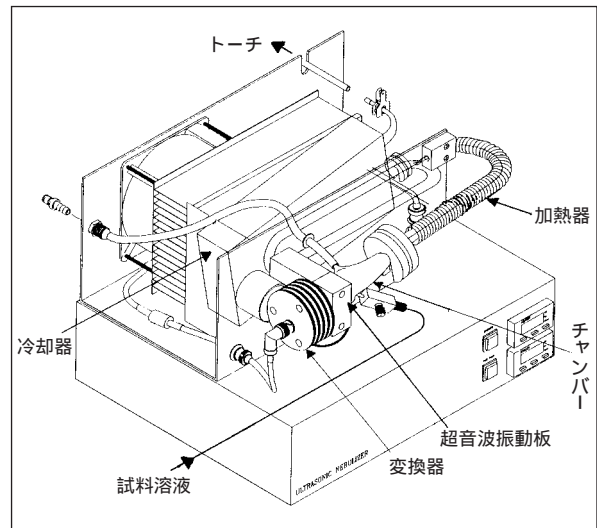


図5．超音波ネブライザー

るスペクトル干渉の回避に威力を発する。波長校正はアルゴン輝線と内蔵の水銀ランプにより11波長を用いて行う。Liberty Series -YAは真空装置を持たないので、測定波長が195nm以下にあるリンやイオウなどの分析には空気中の酸素が妨害する。この場合には補助ガス装置により光路を窒素パージして測定を行うが、180nm以下の測定は窒素置換を行っても不可能である。一方、SPS1200VRは真空装置を附属しているので測定波長下限は160nmにまで下がる。

さて、Liberty Series -YAは検出器を1つしか持たない。試料導入はポンプによって制御されているものの、内標準法を適用するのは注意を要する。できればマトリックスマッチングによりサンプルと標準溶液の測定条件を同一にすることが望ましい。

4) データー処理部

Windows95上で動くバリアン社製ICP-AES用ソフトウェアPlasma96は、プラズマの点灯・消灯をはじめとしたほとんどの操作とデータ処理を行う。測定結果はPlasma96独自の形式で印刷される。また、実験条件を含めて結果をASCIIまたはPRN形式に変換することもできるので、Plasma96以外のソフトウェアでのデータ処理にも迅速に対応可能である。

4. 測定事例

生体サンプル中のセレンとカドミウムの濃度を

ICPで測定した例を使用して測定の特徴を説明する。

ICP-AES法はアルカリ土類元素やカドミウムなどに対して高感度で、カドミウムの検出限界は1.2ppb ($1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$) である。しかし、セレンについては30ppbと多少劣る。

図6に1.25ppmと0.125ppmのセレン標準液を測定したときのスペクトルを示した。ICP-AES法においてはスペクトルの形状、ベースラインの形状、バックグラウンドの強度などを確認しながら測定する。測定サンプルのスペクトル表示は測定中だけに限らずいつでも確認することができる。原子スペクトルやイオンスペクトルの半値幅は0.01nm以下と非常にシャープである。

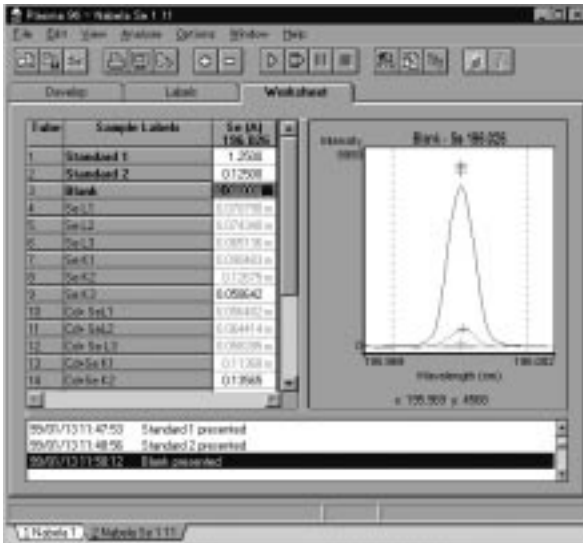


図6 . 測定画面

直線を指定したときのカドミウムの3点検量線を図7に示した。直線性が悪いときは直線が表示されずサンプル測定に入る前でシステムは中断する。なお、検量線には直線と多項式を選択できる。検量線の結果も随時確認することができ、更に最終データの印刷には回帰式の情報も盛り込まれる。図8にはカドミウム測定の際のヒ素による干渉を回避した例を示した。このスペクトルはカドミウムの最もよく使用される228.802nmの発光線を3次光として測定したものである。ヒ素の発光が228.812nmにあり0.01nmの差となる。これを1次光で観測するとピークが重なりヒ素が干渉を起こす。しかし、3次光であればスペクトル分離が完全に行われ、ピーク位置における干渉がなくな

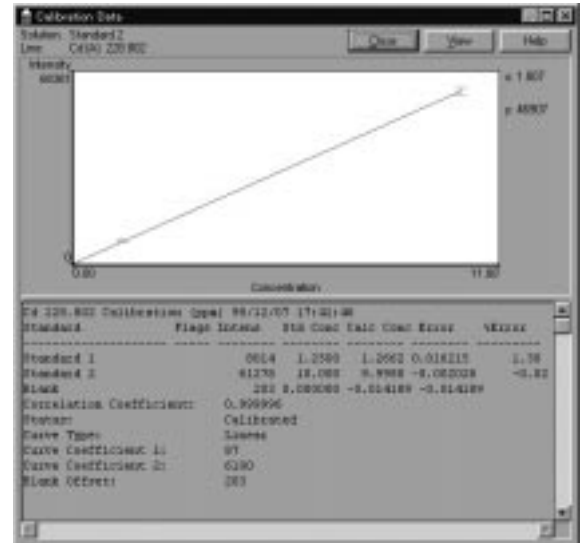


図7 . 検量線

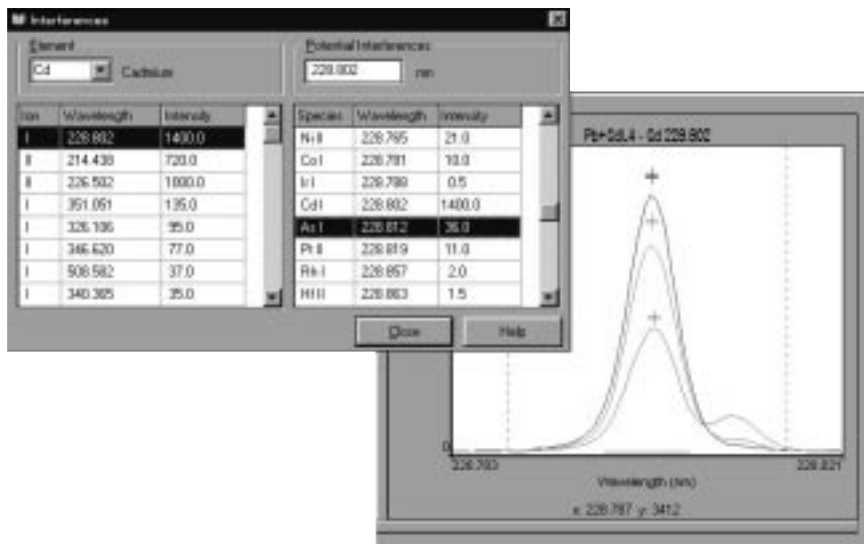


図8 . 分光干渉の回避

っていることを示している。また、測定波長近傍の干渉元素の一覧表が表示でき、測定中にスペクトル異常のあるサンプルの原因究明に即座に対応できる。

セレンの検出限界は先に延べたように30ppbであるため、通常のネブライザーを用いて測定したところブランクと同じスペクトルとなり、定量不可能であった。ネブライザーをUSNに代えて測定すると図6に表示されているとおり数十ppbの定量値が得られた。超音波ネブライザーを用いた

ときの感度の一覧表は、利用の手引きに掲載しているので参照していただきたい。

5. おわりに

バリアン製 Liberty Series -YA はマニュアルで操作しなければならない部分も少く、Windows95上で動くことから、初心者でも簡単に操作することが可能である。しかし、SPS1200VRとは個性が異なるので、使用者はそれぞれの特性を熟知した上で最適な装置を使用していただきたい。

生体高分子構造解析装置

右田耕人*

Instrument for Determining Solution Structures of Biopolymers

Kouto Migita*

1. はじめに
2. 装置の構成
3. 構成装置の性能の概要
4. 核磁気共鳴装置の原理
5. 核磁気共鳴スペクトルから得られる情報
6. 利用上の注意
7. おわりに

1. はじめに

このたび機器分析センター102号室に生体高分子構造解析装置が設置されました。この装置は核磁気共鳴(NMR)装置と分子構造解析プログラムから構成されています。核磁気共鳴装置は水素核などの磁性をもつ核の共鳴現象を利用して分子構造などを明らかにする装置です。この装置を用いると、水溶液中の生体高分子の核間距離の情報が得られます。この核間距離のデータを分子構造解析プログラムで処理すると溶液中の分子構造を反映した立体モデルをつくりあげることができます。現時点ではこの方法が、生理的条件下のタンパク質分子、核酸分子などの立体構造を実験的に明らかにする唯一の手段です。設置された装置は、分子構造決定のために最も有効であると考えられている2次元NMR法、3次元NMR法、多核種NMR法、インパース測定法などの各種測定方法をすべて実行できます。また、この装置は極めて汎用性の高い測定機器ですから、溶液試料をつくることさえ可能ならば、生体高分子のみならず、ほとんどすべての有機・無機化合物の構造決定に利用できます。

本装置は現段階では調整中であり、本装置を用いて実際に測定したデータはわずかですから、本

稿で示すデータは文献や資料から転載したものです。

2. 装置の構成

今回導入された生体高分子構造解析装置の構成は以下の通りです。

- (1) 生体高分子測定装置(500MHzフーリエ変換核磁気共鳴装置)
独ブルカー社 AVANCE 500 S
- (2) 低分子量生体分子・薬物測定装置(400MHzフーリエ変換核磁気共鳴装置)
独ブルカー社 AVANCE 400 S
- (3) 生体高分子構造解析用計算システム
株式会社LAシステムズ LA-3028型

生体高分子構造解析装置(102号)

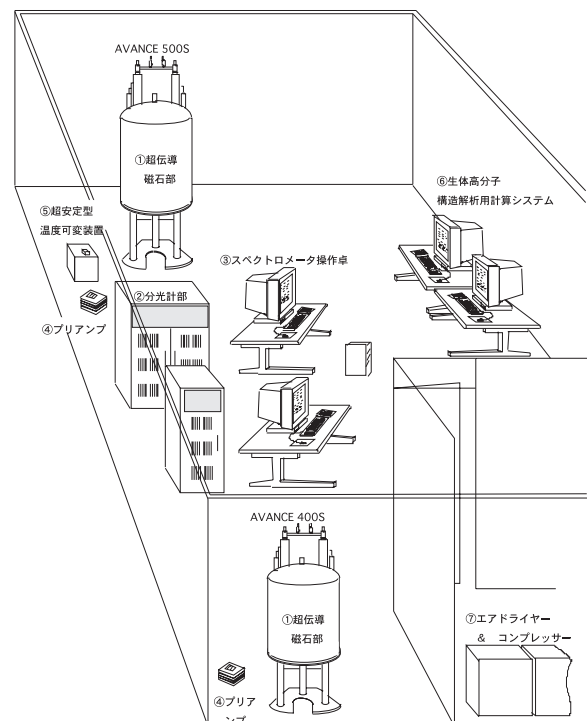
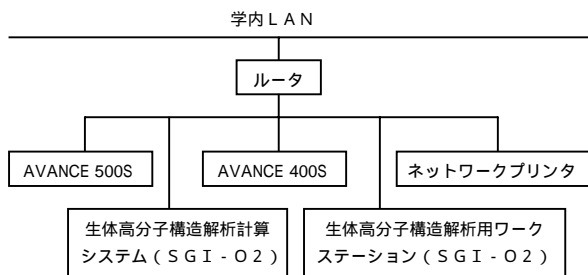


図1. 生体高分子構造解析装置の各構成機器の配置

3. 構成装置の性能の概要

生体高分子構造解析装置は2台の核磁気共鳴装置と2台のワークステーションをイーサネットに接続し、ルーターを経由して学内LANに接続しています。したがって、学内LANに負担をかけずに構成機器間で大容量のデータのやりとりが可能です。生体高分子構造解析装置を構成する各装置は、いろいろなオプションを含むため、詳細については管理者に質問して下さい。以下に基本構成について概説します。



3-1. 生体高分子測定装置

生体高分子測定装置は3核3次元測定が可能な超伝導核磁気共鳴装置で、各構成機器は次のような性能を有しています。

(A) 超伝導磁石部

液体ヘリウムで冷却した超伝導コイルによって高い磁場を発生させる装置です。この装置の中央に検出器であるプローブが挿入され、その中に測定試料がセットされます。磁場強度は11.7テスラで、プロトン(^1H)核の共鳴周波数で表しますと500MHzです。これまでの超伝導磁石は周辺に漏れる磁場強度が高いことが問題でした。例えば5ガウスの漏洩磁場があると、自動車、モノクロCRT、心臓ペースメーカー、神経刺激器及び生体刺激器などに悪影響を及ぼします。今回設置された超伝導磁石はセルフシールド型ですので、5 Gaussラインは磁石のすぐ周辺の半径1 m30cm程度の狭い領域に下げられています。したがって心臓ペースメーカーを使っている人が建物周辺を通行しても安全です。

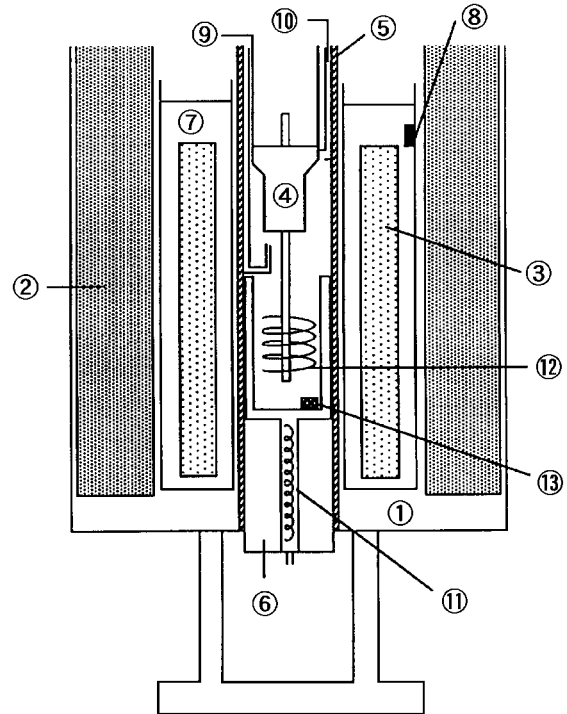


図2. 超伝導磁石断面図

(B) 分光計部

高周波の電磁波を発生させてプローブに送り、プローブから返って来る信号を処理する装置です。デジタルロック、シム、オーバーサンプリング、デジタルフィルターなどの測定器制御と信号処理の回路が組み込まれている核磁気共鳴装置の心臓に相当する部分です。

(C) プローブ

この装置は超伝導磁石の中に設置され、中央部分に測定試料が挿入されます。分光計から出た高周波の観測用電磁波とデカップリング用電磁波を試料に伝えるコイルが巻いてあり、試料中の核スピンから出る応答信号を受信する装置です。生体高分子測定装置には(a)多核測定用プローブ、(b)タンパク質測定用プローブ及び(c)核酸測定用プローブが付属しています。

(a) 多核測定用プローブ

^1H 及び ^{15}N ~ ^{31}P 核測定用で、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{31}P などの45種類の元素(核種では62種)の核の信号を直接観測することが原理的には可能です。グラジエントパルスの照射に

より溶媒などの不要な信号を消去できる多機能な汎用プローブです。

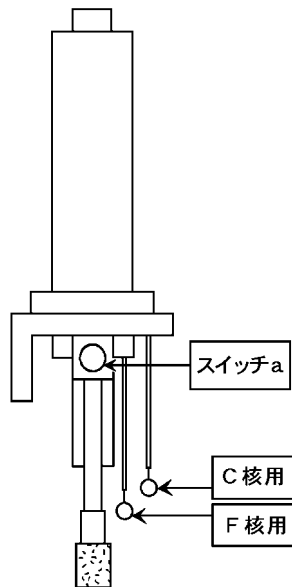


図3．プローブの概略図

(b) タンパク質測定用プローブ

タンパク質分子中の ^1H 核を観測核とし、 ^{13}C 核及び ^{15}N 核の照射によって核磁化の位相を変化させて3核3次元測定を行い、グラジエントパルスの照射によって不要な信号を消去する機能をもつプローブです。このプローブを使用すると水溶液中のタンパク質分子の核間距離の情報が得られます。

(c) 核酸測定用プローブ

核酸分子中の ^1H 核を観測核とし、 ^{13}C 核及び ^{31}P 核の照射によって核磁化の位相を変化させて3核3次元測定を行い、グラジエントパルスの照射によって不要な信号を消去する機能をもつプローブです。このプローブを使用すると、水溶液中の核酸分子や核酸-薬物複合体中の ^1H 核、 ^{13}C 核及び ^{31}P 核などの核間距離の情報が得られます。

(D) 超安定型温度可変装置

生体高分子の水溶液試料の温度が変化しますと、軽水(H_2O)による強い信号の化学シフトが変化して、水信号のデカップリングや2次元測定で不要信号の除去が困難になります。水

分子による巨大な信号が消去できないと、もともと生体高分子の信号は微弱ですからノイズに隠れ観測が困難になります。したがって、生体高分子の測定には、試料温度の変動を長時間にわたって0.01 以内に制御する超安定型温度可変装置が不可欠となります。この装置の使用により、生体試料の良好なスペクトルの測定が可能となります。

3-2．低分子量生体分子・薬物測定装置

低分子量生体分子・薬物測定装置は磁場強度9.4テスラの超伝導磁石を備えた核磁気共鳴装置で、 ^1H 核の共鳴周波数に直すと400MHzとなります。この磁石もセルフシールド型であり、5 Gaussラインは約1 mとなっています。磁場の均一度を20軸のシムにより向上させています。プローブは ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 及び ^{31}P 核の直接観測とインバース測定が可能で、2次元測定などの自動測定も可能です。

3-3．生体高分子構造解析用計算システム

生体高分子構造解析用計算システムは、核磁気共鳴装置によって得られた1次元から3次元のスペクトルデータを解析し、半自動的アサインメントと構造計算を行ってタンパク質、核酸、糖質の生体高分子や低分子化合物の構造決定を行うシステムです。核磁気共鳴装置で得られた結果を計算化学的手法により検証することもできます。このシステムは、SGI社のO2ワークステーション2台で構成され、以下のソフトウェアが組み込まれています。

(E) Insight II

生体高分子の分子モデルを構築し、その3次元表示と回転・並進・拡大などの操作を行い、インターフェースを通してDiscoverなどの各種計算に移って実行するソフトウェアです。

(F) Biopolymer

3次元構造フラグメントライブラリーを備えていて、タンパク質、核酸、糖質の生体高分子の3次元構造を構築するソフトウェアです。

(G) Discover

精度の高いポテンシャル関数を使用した分子力学計算と分子動力学計算を行うソフトウェアで、振動解析やエネルギー計算が可能です。

(H) Affinity

生体高分子などの受容体と薬物などのリガンド分子のドッキングシミュレーションを行うソフトウェアです。

(I) CFF

Discover で生体高分子のモデルを組むときに必要な力場パラメーターです。

(J) NMR Pipe/PIPP

NMR Pipe は核磁気共鳴装置で観測された多次元スペクトルのデータ処理を高速に行うプログラムです。PIPP は NMR Pipe を用いた処理で得られたスペクトルから信号の帰属を行う解析プログラムです。

4. 核磁気共鳴装置の原理

0 ではない核スピンをもつ原子核を静磁場中におくと、核スピンに由来する磁気モーメントが磁場と相互作用して核スピン状態がエネルギー分裂を起こします。このエネルギー分裂はゼーマン分裂と呼ばれています。ゼーマン分裂のようすは核スピンによって異なります。たとえば、核スピン $I = 1/2$ の核 1 個が磁場中に存在するとき、スピンと スピンの 2 つのエネルギー準位が生じます。エネルギー分裂した核スピンが集団として存在する巨視的な系では、熱平衡時には個々の核はボルツマン分布則にしたがって スピンあるいは スピンとなり、系全体でみると低エネルギーの スピンを占有する核の方がわずかに多数となります。このような系に外部から電磁波を当てると、電磁波のエネルギーとゼーマン分裂のエネルギー差が一致した場合にはエネルギーの吸収や放出が起こります。これが磁気共鳴という現象です。ボルツマン分布則によって スピンと スピンの占有数に差があるため、系全体では正味のエネルギー吸収が起こります。このエネルギー吸収とそれに

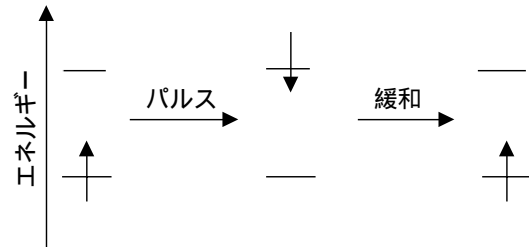


図 4. 磁場中に置かれた $I = 1/2$ の核のエネルギー分裂とスピン占有の変化

続くエネルギー放出を電気的信号として取り出すと NMR 信号が得られます。

実際の測定試料は核スピンの集団ですから、核磁気共鳴の現象を理解するためには、個々の核磁気モーメントのベクトル和をとった磁化ベクトルの挙動を考えるのが便利です。最近の核磁気共鳴装置では、試料に電磁場パルス照射してこの磁化ベクトルを任意の方向に倒し、その磁化ベクトルの時間応答を測定する方法がとられています。熱平衡には核スピン系の磁化ベクトルは静磁場方向を向いていますが、電磁場パルス照射すると磁化ベクトルは照射パルスの強度と長さの 2 つの条件で方向を変化させます。照射パルスがなくなった後は、磁化ベクトルは熱平衡状態である元の方向に戻ろうとする緩和現象を引き起こします。この過程で核スピン系の挙動を電気的信号として取り出すと自由減衰 (FID) 信号が得られます。この FID 信号をフーリエ変換すると核磁気共鳴スペクトルとして示すことができます。核磁気共鳴スペクトルを解析すると有機化合物などの化学物質の分子構造を明らかにすることができます。

核磁気共鳴スペクトルは、一般に静磁場を高くすればするほど感度が上昇し、信号の分離もよくなります (分解能が高くなります)。核磁気共鳴装置の超伝導磁石は絶えず改良され続けていて、現在では 18.79 テスラ (187,900 ガウス) もの高磁場が達成され、その超伝導磁石を備えた核磁気共鳴装置が既に市販されています。今回導入された核磁気共鳴装置には中程度の高磁場 (11.74 テスラと 9.4 テスラ) の超伝導磁石が用いられています。測定する原子核の共鳴周波数は核によって異なり、磁場強度によっても変化します。水素核 (^1H , プロトン) を例にとると、11.74 テスラの磁石の場合には共鳴周波数は 500 MHz ですが、9.4

テスラの磁石では400MHzとなります。炭素核 (^{13}C) の共鳴周波数は11.74テスラで125MHzですが、9.4テスラの磁石では100MHzです。

一方、パルスフーリエ変換法も絶えざる進歩が続いています。単純な1次元測定法から始まり、現在では多重パルスを試料に照射して核スピンの応答信号に化学シフト、スピン-スピン結合、核オーバーハウザー効果などのさまざまな情報を盛り込み、コンピュータ処理によってこれらの有用な情報を引き出す2次元測定法や3次元測定法などの多次元測定法が考え出されています。多重パルスも次々と新しい高性能なものが考え出されています。

5. 核磁気共鳴スペクトルから得られる情報

5-1. 基本的な情報

次に、核磁気共鳴装置でどのような情報が得られるかという点を簡単な例についてご紹介いたします。磁場が決まり、測定核が決まるとおよその共鳴周波数は400MHzとか500MHzというように核固有の値になりますが、その核の化学的環境によってその共鳴周波数が変わってきます。図5はエタノールの水素核についての核磁気共鳴スペクトルです。

メチル基 (CH_3)、メチレン基 (CH_2) 及び水酸基 (OH) というように、同じ水素核であっても原子団によって共鳴周波数が異なります。これは、原子核が受ける磁場は単に超伝導磁石の磁場ばかりではなく、分子中の電子によって引き起こされる局所磁場の影響も受けるからです。この局所場は核の周りの化学的環境を反映しており、メチル基であれば低周波数側に、メチレン基ならば相対的に高周波数側に信号を示します。このような化学的環境によって生じる共鳴周波数の変化を化学シフトと呼びます。

エタノールのメチル基とメチレン基の信号は、それぞれ3本及び4本に分裂しています。この分裂は、化学結合に関係する電子対を介して核スピン間の相互作用があるために生じます。この相互作用はスピン-スピン結合と呼ばれています。このスピン-スピン結合を利用して2次元NMRの測定が可能になります。

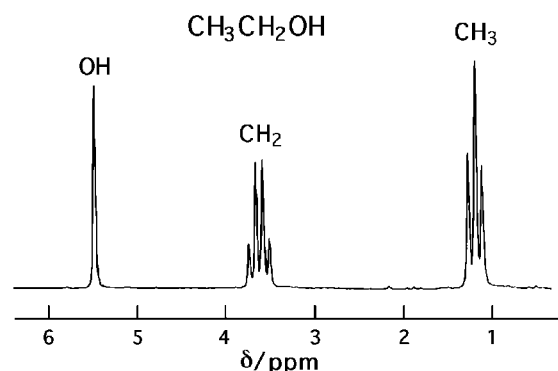


図5. エタノールの ^1H NMRスペクトル

核磁気共鳴スペクトルの測定を注意深く行くと、各信号の相対的な面積強度比から分子中の核の数を決定することができます。

5-2. 高度な測定方法から得られる情報

500MHzの生体高分子測定装置に付属する3本のプローブはグラジエントパルス照射用のコイルがついているので、この機能を使って溶媒などの不要な信号を消去することができます。この装置には、後で出てきますCOSY, NOESY, TOCSY, HMQC, HMBCなどの測定のためには、グラジエントパルスを用いた測定方法が標準プログラムとして用意されています。

(A) グラジエントパルスを用いた軽水信号の除去

生体高分子の核磁気共鳴スペクトルを生体的条件下で測定するためには、水溶液試料を用いなければなりません。しかし、アミノ基や水酸基などのプロトンは溶媒のプロトンと容易に交換するプロトンの信号は、通常用いられる重水 (D_2O) の溶液では、プロトン (水素核) が重水素核に交換するために検出できません。そこで、90%軽水 (H_2O) と重水の混合溶媒に溶解した試料を用いますが、こんどは軽水の信号が余りにも強くて、目的とする生体高分子の信号が小さくて検出できなくなります。グラジエントパルスを用いるとこの問題を解決することができます。図6はリゾチームの90%軽水溶液の核磁気共鳴スペクトルですが、本来は観測困難な信号が十分な強度で観測されています。

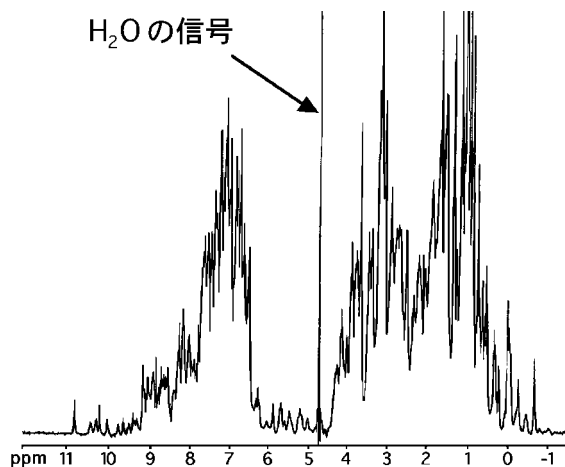


図6 . グラジエントテイラー法による軽水除去を行った2mmolリゾチーム90%軽水溶液のプロトン核磁気共鳴スペクトル。

(A) DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer)

スピン - スピン結合している水素核と炭素核の両方にパルス当てて両方の核の位相を変えますと、水素核のゼーマン準位の分布が変化すると同時に炭素核のゼーマン準位の分布も変化する分極移動という現象が起こります。水素核に当てる3番目のパルスの長さをを変えて磁化ベクトルをそれぞれ 45° , 90° , 135° の3種類の角度に倒すことにより、 ^{13}C NMRスペクトル上で一級炭素、二級炭素、あるいは三級炭素を区別することができます。

(B) COSY (correlation spectroscopy)

スピン - スピン結合している核間に相関ピークを得る最も簡単な2次元NMR法です。水素核どうしの2次元NMRスペクトルからはプロトン間の結合の存在とスピン - スピン結合している相手のプロトンを明らかにできますので、スペクトルの各信号の帰属とプロトン間のつながりを決定することができます。

(C) TOCSY (total correlation spectroscopy, homonuclear-Hartman-Hahn)

水素核どうしがスピン - スピン結合している系で、パルス照射によってスピンロックという状態を実現させます。スピンロックしている間は、スピン間でエネルギーの交換が容易ですから、磁化

移動を有効に起こすことができます。このようにして相関ピークを出させると測定条件がよければ化学結合を5つ経由したプロトン間の相関ピークも検出可能となります。相関ピークの強度がスピン - スピン結合の強さに対応しています。この測定で互いにスピン - スピン結合しているプロトンを決定することができます。次のDQF-COSYの結果と組み合わせて隣の炭素に結合したプロトンの帰属ができます。

(D) DQF-COSY (double quantum filtered-COSY)

COSYのパルス系列にプロトンの 90° パルスを付け加えた測定法で、二量子遷移を一量子遷移に変えて2次元スペクトルを観測します。COSYの場合には対角ピークが分散波形になって信号の重なりが大きく2次元スペクトルの信号分離が十分ではありませんが、この方法は対角ピークが吸収波形として観測される点が優れています。また、スピン - スピン結合をしていないプロトンは二量子遷移に関係していませんので信号として観測されません。したがって、最も近い位置のスピン - スピン結合の相関ピークのみ観測されることと溶媒である軽水信号の除去ができる点からも生体高分子の信号帰属に有用です。図7はDQF-COSYを用いた2次元スペクトルの一例です。

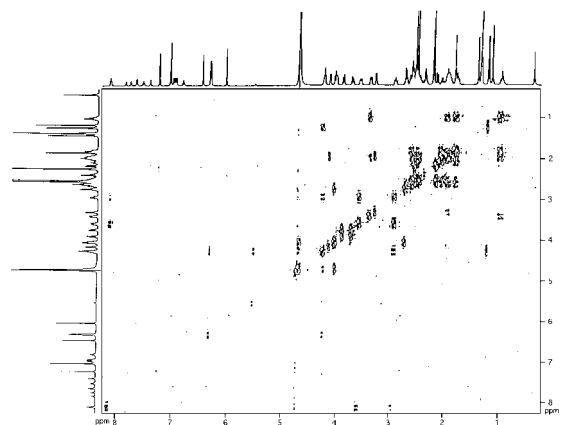


図7 . グラジエントDQF-COSY法によるビタミンB₁₂の90%水溶液の2次元核磁気共鳴スペクトル

(E) NOESY (nuclear Overhauser enhancement and exchange spectroscopy)

スペクトル中の特定の核の信号を飽和させ、こ

の核と空間的に近い核が双極子相互作用によって緩和現象を起こすと、核スピン準位がボルツマン分布から大きくずれた分布になって信号強度が増加あるいは減少する場合があります。このような信号強度の変化を核オーバーハウザー効果と呼び、この現象を2次元スペクトルとして取り出す方法がNOESYです。核どうしは化学結合でつながっている必要はなく空間的に2～5程度であれば相関ピークを示します。核間距離が近い場合には信号強度が高く観測されます。

(F) ROESY (rotating frame Overhauser effect spectroscopy)

NOESYの信号の観測が困難な分子量1000～2000程度の化合物に対して用いられる方法で、スピンロックさせて2次元相関スペクトルを得る方法です。

(G) HMQC (heteronuclear multiple quantum coherence)

インバース型のプローブで検出核をプロトンにして、直接スピン-スピン結合している ^{13}C と ^1H の相関ピークを観測する測定方法です。

(H) HMBC (heteronuclear multiple bond coherence)

インバース型のプローブで検出核をプロトンにして、たくさんの結合を経由してスピン-スピン結合している ^{13}C と ^1H の相関ピークを観測する測定方法です。

6. 利用上の注意

(A) 試料管

試料管は通常市販されている製品で十分ですが、曲がった試料管でスピニングしますと、プローブ内のインサートガラスを破損する可能性があります。また、傷のついた試料管はプローブ内で破損して汚染する可能性がありますから試料調製前に試料管をよく観察して疑わしい試料管の使用は避けて下さい。良好なスペクトルを得るためには、AVANCE400Sで測定する場合には、WILMAD社製の528-PP-7 or -8を、AVANCE500Sには

535-PP-7 or -8 が適しています。

WILMAD社製の試料管の問い合わせ先：(株)フレックス <flex@intercity.or.jp>

(B) スピナーの取り扱い

スピナーが汚れていますとスピナーの回転モニターが正しく働かないばかりではなく、プローブの汚損につながります。試料挿入の時にはスピナーよりも上に出た試料管の上部を持ってプローブへの挿入作業を行って下さい。また、試料管を持ったときにスピナーがずり落ちる場合にはそのまま使いますと回転不良や試料管の破損を招くおそれがありますので、管理者に連絡して下さい。

(C) 試料管のプローブへの挿入

試料管を超伝導磁石内にセットする前に、必ずプローブ内に試料管が挿入されていないことを確認して下さい。試料管の入ったプローブに、そのまま2本目の試料管を挿入しますと、試料管が破損してプローブ内を汚損します。最悪の場合にはプローブを新規購入する必要が生じる可能性があります。

試料管をスピナーに取り付けるときには必ずサンプルゲージで高さを正しく調節して下さい。試料管位置を下げすぎますと(insert bottom lineより下の場合)、試料管挿入時にコイル下部のセラミック部にぶつかって破損します。逆に上げ過ぎますとシム調整が順調に進まなくなります。

(D) 有毒試料の試料調製

核磁気共鳴室は熱交換型換気扇で換気をしてありますが、有毒ガスが試料から発生しますと危険です。危険性の高い試料の場合には封管をした試料にして下さい。

(E) 試料の温度変化

試料温度を上げて測定したい場合には、プローブに挿入する前に、実験室で希望の測定温度よりも数度上まで加熱し、安全性を確認してからプローブに挿入して下さい。試料の温度が上がりますと試料溶液が沸騰し、キャップが外れ溶液がプローブ内にこぼれ落ちる危険性があります。試料

溶液の沸点を必ず確認して下さい。また、沸騰しない場合でも試料管内で溶液の対流が激しくなると気泡が生じることがあってシム調整が困難になります。

水溶液試料の場合には、0 付近の試料温度に設定しますと、温度可変装置がいったん0 以下にして、その後で0 付近で安定な温度にする場合があります。水溶液試料が凝固すると体積膨張によって試料管が破損します。0 以下で破損しない試料で温度を安定させ、その後で目的の水溶液試料の試料管をプローブに挿入した方が安全です。

(F) 測定終了時のデカップラーや温度可変装置の出力

測定が終了した段階で、必ずデカップラーや温度可変装置の出力が出ていないことを確認して下さい。プローブ交換などの作業をするときの障害になります。

(G) 新しいパルスシーケンスの利用

この装置を用いる測定方法は絶えず改良が続いていて、日進月歩で新しいパルスシーケンスが考案されています。しかし、あまりにも強いパルスを照射しますと、プローブ内で放電が起こりコイルの焼き付きなどの故障の原因となります。装置の標準プログラム以外のパルスシーケンスを用い

る実験を行う人は必ず管理者と相談した上でそのパルスシーケンスを利用して下さい。

7. おわりに

核磁気共鳴装置は汎用性の高い装置ですから、できるだけ多くの研究者に利用していただきたいと思っております。操作方法も簡易測定法から高度な測定方法まであらゆる実験が可能です。しかし、極めて敏感な装置ですから利用にはそれ相応の訓練を受ける必要があります。装置の据付が完了した段階で講習会を開く予定です。集団で行う講習会では不十分な方は、日本ブルカー社のつくば本社で開かれる講習会の受講をお勧めいたします。次のサイト (http://www.bruker.co.jp/appli_train.html) で講習会の日程が確認できます。近日行われる初級コースは1999年4月23日と6月25日に開かれます。無料の講習は管理者が利用する予定ですので、1日1万円の受講料が必要です。ひとたび使用方法に慣れれば、装置のソフトウェアは安定していますので楽に測定できるはずです。できるだけ早急に使用方法を修得し、この生体高分子構造解析装置が学内共同利用設備として活用されることを願っております。

引用文献

日本ブルカー株式会社「NMRオペレーションマニュアル」(1997)

界面活性剤抽出法を用いる白金族元素の分離

羅 暁天^{*}, 村上良子^{*}, 田頭昭二^{*}, 佐々木義明^{*}

Separation of platinum group metals by using a surfactant extraction method

Xiao Tian Luo^{*}, Yoshiko Murakami^{*}, Shoji Tagashira^{*} and Yoshiaki Sasaki^{*}

1 はじめに

水溶液中から金属イオンを分離するのに、共同沈殿現象を利用した沈殿分離法、溶媒抽出分離法、イオン交換分離法、各種のクロマトグラフ的分離法、膜分離法、あるいは起泡分離法など多くの手法が用いられている。¹⁾ これらの中で、溶媒抽出分離法は古くから広く利用されており、最も一般的な分離法である。しかし、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼンなど汎用の抽出用溶媒が揮発性であり、その毒性や環境への影響などが近年問題にされている。モントリオール議定書による規制に応じて、1998年4月に公定分析法であるJIS K 0101 (工業用水試験方法) およびJIS K 0102 (工場排水試験方法) において四塩化炭素の使用廃止が図られる²⁾ など、従来の溶媒抽出法が環境保全の観点から見直されている。四塩化炭素に限らず、有害物質を用いない環境に負荷を与えない各種の分析法を開発する必要がある。

最近、通常の有機溶媒に代わり、界面活性剤を抽出媒体とする分離分析法が創案され、活発な研究が展開されている。³⁻¹¹⁾ 界面活性剤のミセル溶液に強電解質を添加すると塩析現象で界面活性剤相が水相から分離する。また、非イオン性界面活性剤溶液を曇り点以上に加熱したり、イオン性界面活性剤溶液をKrafft点以下に冷却しても界面活性剤相が分離する。この相分離に際し、ミセル溶液中の化学種は界面活性剤相中に取り込まれる。

陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を塩化ナトリウムで塩析すると約80 wt%の水分を含んだSDSゲル相が析出・分離

し、また、冷却分離で析出したSDSゲル相には約90 wt%の水分が含まれる。一方、白金族元素 (Ru, Rh, Pd, Os, IrおよびPt) はいろいろな酸化数を取りうるが、塩酸中においてはいずれもクロロ錯陰イオンとして存在する。¹²⁾ また、白金族元素はチオ尿素と反応し、錯陽イオンを形成することが知られており (表1)、パラジウム¹⁷⁾、白金¹⁸⁾、ルテニウム^{15, 19, 20)}、オスミウム^{21, 22)}の吸光光度法やオスミウムとルテニウムの分別定量²³⁾に利用されている。白金族元素のチオ尿素錯体は比較的疎水性が小さく、チオ尿素錯陽イオンと陰イオン界面活性剤との相互作用は主として静電的なものと考えられる。陰イオン界面活性剤の塩析分離および冷却分離における白金族元素 - チオ尿素錯体の抽出挙動を調べ、また、得られた知見に立脚した白金族元素の分離・回収法の開発を試みた。実験に用いる白金族元素として、通常の酸化数 (オスミウムはチオ尿素錯体を形成するIII価) の白金族元素を用いた (表1)。予備実験において、SDSへの塩析分離抽出が見られなかったため、陰イオン界面活性剤にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) を用いることとした。また、塩析剤に塩化ナトリウムを使用することは不適切であった。これは塩化ナトリウムがクロロ錯体を安定化させるためと思われる。そこで、塩析剤には硫酸ナトリウムを用いることとした。

2 実験

金属溶液としてテトラクロロ白金 (II) 酸カリウム ($K_2[PtCl_4]$) (関東化学, 特級), 塩化パラジウム (II) ($PdCl_2$), 塩化ルテニウム (III) ($RuCl_3 \cdot xH_2O$),

表 1 . 白金族元素の塩酸中での存在化学種, チオ尿素錯体の組成および取りうる酸化数

実験に用いた白金族元素	塩酸中での存在化学種 ¹²⁾	チオ尿素錯体の組成	取りうる酸化数* ¹²⁾
K ₂ [Pt ^{II} Cl ₄]	[PtCl ₄] ²⁻	[Pt(H ₂ NCSNH ₂) ₄] ²⁺ ¹³⁾	I, <u>II</u> , III, <u>IV</u> , VI
Pd ^{II} Cl ₂	[PdCl ₄] ²⁻	[Pd(H ₂ NCSNH ₂) ₄] ²⁺ ¹⁴⁾	I, <u>II</u> , IV
Ru ^{III} Cl ₃	[RuCl ₅] ²⁻	[Ru(HNCSNH ₂) ₂] ²⁺ ¹⁵⁾ [Ru(HNCSNH ₂) ₃] ¹⁵⁾	II, <u>III</u> , IV, V, VI, VII, VIII
Rh ^{III} (NO ₃) ₃	[RhCl ₆] ³⁻		I, II, <u>III</u> , IV, V, VI
Na ₂ [Ir ^{IV} Cl ₆]	[IrCl ₆] ²⁻		I, II, III, <u>IV</u> , VI
Os ^{III} Cl ₃	[OsCl ₆] ³⁻	[Os(H ₂ NCSNH ₂) ₆] ³⁺ ¹⁶⁾	II, III, IV, VI, <u>VIII</u>

* 最も普通の酸化数を二重下線で示してある

硝酸ロジウム(III) (Rh(NO₃)₃), ヘキサクロロイリジウム(IV) 酸ナトリウム (Na₂[IrCl₆]), 塩化オスミウム(III) (OsCl₃·3H₂O) (関東化学, 特級) および塩化イットリウム(III) (YCl₃·6H₂O) (Merck, 特級) の適量を塩酸で溶解後, 水で希釈して調整した。使用に際しては, この貯蔵溶液を水で希釈して用いた。チオ尿素 (tu) 貯蔵溶液はチオ尿素 (H₂NCSNH₂) (関東化学, 特級) の適量を水で溶解・希釈し 1 M 溶液を調製した。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) 溶液はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (東京化成工業, 特級) の適量を水で溶解・希釈し 10 wt % 溶液を調製した。なお, SDBS の Krafft 点は 31.5 ²⁴⁾, 臨界ミセル濃度は 1.2 × 10⁻³ M (60 ²⁵⁾ である。その他の試薬はすべて市販特級品を使用した。

白金族元素の定量には, SEIKO 製 SPS 1200 VR 型高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置を使用した。定量は内標準法で行い, 内標準物質にイットリウム(III)イオンを用いた。水相と SDBS 相とを分離するのに, 日立製 HIMAC SCT5B 型遠心分離機 (塩析分離時) および温度制御のできる HIMAC CF7D2 型遠心分離機 (冷却分離時, 0) を使用した。

3 . 塩析 - 冷却分離操作

容積 10ml の共栓付き遠心分離管に, 白金族元素, チオ尿素および塩酸の各溶液を適量とり, 水

を加えた後よく振り混ぜた。錯形成反応を促進させる必要のある場合 (Ru, Rh および Ir に関する一部の実験), 遠心分離管を恒温水槽に浸し, 必要な温度で必要な時間加熱した。SDBS 溶液を加えて振り混ぜ, 硫酸ナトリウム溶液で全量を 10ml とした後, 再びよく振り混ぜた。次いで, 遠心分離 (4000rpm, 5 分間) により, SDBS 相と水相とを分離した。水相をデカンテーションで除去した後, 遠心分離管に水あるいは塩酸を加えて SDBS 相を溶解し全量を 10ml とした。よく振り混ぜた後, 遠心分離管を 1 ~ 2 時間氷水中に静置して冷却し SDBS 相を析出させたのち, 遠心分離 (4500 rpm, 10 分間, 0) により界面活性剤層と水相に分離した。

4 . ICP-AES における定量操作

塩析分離後の水相あるいは冷却分離後の水相 2 ml を目盛り付き試験管に分取した。0.04mg/ml のイットリウム溶液 1 ml を内標準として加えた後 1 M 塩酸 1 ml を加えた。最後に水で全量を 10ml とし, よく混合した。これらの溶液を表 2 に示す装置条件で高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) により測定した。別途調製した内標準溶液で作成した検量線を用いて試料溶液中の金属濃度を算定した。

表2 . ICP-AES における装置条件

プラズマ部	
高周波周波数	27.12MHz
R. F. パワー	1.32kW
冷却ガス流量	0.5l/min
キャリアーガス流量	0.6l/min
プラズマガス流量	16l/min
高塩濃度溶液用ネブライザー使用	
主分光部	
回折格子	3600 本/mm
逆線分散	0.22 nm/mm
焦点距離	1 m
副分光部	
回折格子	1800 本/mm
逆線分散	1.1nm/mm
焦点距離	50cm
ホトマル種類	短
ホトマル電圧	低
測光高さ	6.0mm
積分時間	1.0秒
積分回数	3回
測定波長	Pt 265.945nm
	Pd 324.270nm
	Ru 240.272nm
	Rh 343.489nm
	Ir 212.681nm
	Os 225.584nm
	Y 371.030nm
	Fe 259.940nm

5. 分離における白金族元素の抽出挙動

冷却分離操作における白金族元素のSDBS相への抽出挙動を調べるため、0.01M塩酸、2wt% SDBSおよび各種濃度のチオ尿素を含む溶液から 5×10^{-5} M白金族元素を冷却分離し、分離操作後の水相中に残存する各白金族元素の残存率とチオ尿素濃度との関係を調べた。得られた結果を図1および図2に分けて示す。データにはパラツキ（特にPt）が見られるものの、0.01M塩酸および2wt%SDBSの条件下での冷却分離において、チオ尿素濃度の広い範囲にわたりいずれの白金族元素もSDBS相へはわずか（0～20%）しか抽出されないことが分かった。そこで、塩析分離によりまずSDBS相へ白金族元素を抽出分離し、次いで、このSDBS相から冷却分離で白金族元素を水相へ逆抽出して回収する事とし、そのための条件を検

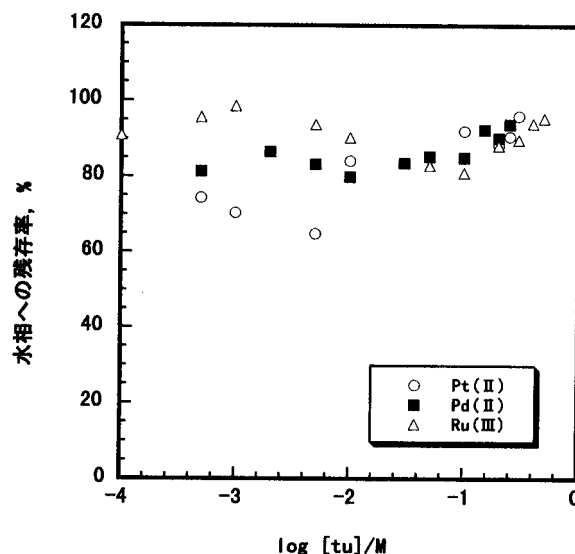


図1 . 冷却分離におけるPt(II), Pd(II) およびRu(III)の水相への残存率に及ぼすチオ尿素濃度の影響 [Metal ion] = 5×10^{-5} M, [HCl] = 0.01 M, [SDBS] = 2 wt% .

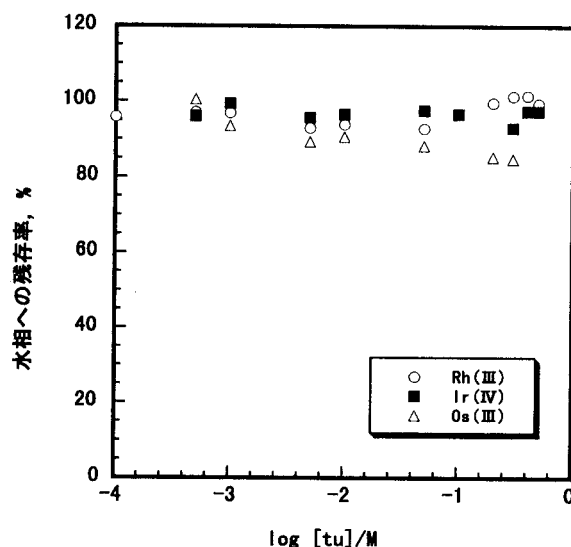


図2 . 冷却分離におけるRh(III), Ir(IV) およびOs(III)の水相への残存率に及ぼすチオ尿素濃度の影響 [Metal ion] = 5×10^{-5} M, [HCl] = 0.01 M, [SDBS] = 2 wt% .

討した。

6. 白金族元素の塩析分離抽出と冷却分離逆抽出

Pt(II)濃度 5×10^{-5} Mの時、SDBS相からの冷却分離逆抽出に水を用いた場合の塩析分離における抽出率および塩析 - 冷却分離の全過程を通じての回収率に及ぼす塩析分離段階での各種因子の影響を調べた。チオ尿素濃度 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Mの間では

ば一定の抽出率および回収率が得られ、この範囲の外側では低い値を示した。なお、チオ尿素濃度がゼロのときには白金(II)は抽出されなかった。硫酸ナトリウム濃度に関しては、2 wt%まではほとんど抽出されず、2 ~ 4 wt%の間で濃度の増加とともに抽出率も回収率も増加し、4 ~ 8 wt%の間でほぼ一定値を示した。SDBS濃度(0.05 ~ 3 wt%)に関しては、1 wt%以下で回収率の低下が起こっているものの、抽出率への影響は見られなかった。しかし、冷却分離後における全過程を通じての回収率を見ると、すべての実験条件下で抽出率を大きく下回り、冷却分離段階での逆抽出が不完全であった。塩析分離後のSDBS相は含水しておりその中に硫酸ナトリウム等が含まれるため、その後の冷却分離におけるSDBS相の析出速度を大きくし、そのことが逆抽出率を低下させているように思われる。SDBS相からの冷却分離逆抽出に塩酸を水の代わりに用いると析出速度の低下が観測された。そこで、逆抽出に塩酸を用いることとした。図3に示すように塩酸濃度の増加とともに析出速度は低下し、逆に、白金(II)の回収率が高くなり、約0.05M以上で一定の回収率に達した。また、チオ尿素と硫酸ナトリウムの濃度が共に高水準のときに最も高い値が得られ、その値は実験誤差内で定量的に回収されていることを示している。そこで、Pt(II)濃度 5×10^{-5} M, チオ尿素濃

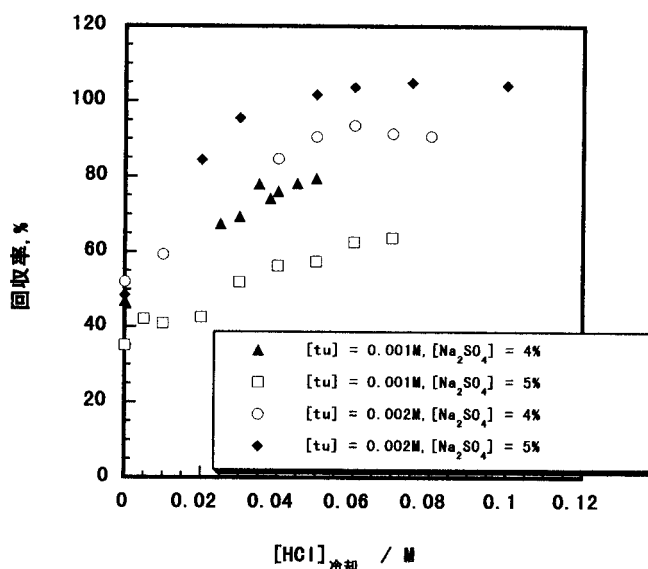


図3. 白金(II)の回収率に及ぼす冷却分離時塩酸濃度の影響
 $[Pt(II)] = 5 \times 10^{-5} M$, $[HCl]_{塩析} = 0.01 M$,
 $[SDBS] = 2 wt\%$.

度0.01M, 塩析分離時の塩酸濃度0.01M, SDBS濃度2 wt%, 硫酸ナトリウム濃度5 wt%および冷却分離時の塩酸濃度0.07Mを抽出条件で他の白金族元素の抽出を行った。

パラジウム(II)は白金に比べ広い濃度範囲で定量的に抽出および逆抽出された。

ルテニウム(III)は d^5 イオンであり六配位低スピン型錯体のとき置換反応不活性となりうる²⁶⁾ことを考慮して、塩析分離操作においてSDBSおよび硫酸ナトリウムを加える前に60 , 10分間の加熱操作を追加した。結果は定量的抽出を示す塩析分離条件は得られず、最適条件でも約70%の抽出率にとどまった。

ロジウム(III)についてはRu(III)の場合と同様の理由から、Rh(III) (d^6 イオン)の塩析分離操作においてもSDBSと硫酸ナトリウムを加える前に60 , 10分間の加熱操作を追加した。データ全体にわたり回収率が抽出率を上回る値が得られた。これは、塩析分離後水相をデカンテーションで捨てても遠心分離管の器壁に残る水相があり、また、SDBS相ゲルに含まれる水分があり、これらの水中に相対的高濃度のロジウムが含まれており、このロジウム分が回収率の測定値に上乘せられているためと思われる。このことを考慮に入ると、抽出率は最適条件下でも約40%にしか達しないものの、冷却分離段階では定量的な逆抽出が行われているものと思われる。また、Rh(III)の場合には0.01Mのチオ尿素濃度では不足で0.02M以上で最大一定の抽出率に達した。

イリジウム(IV)については d^5 イオンであるため、加熱操作を追加した。加熱しないと抽出されないが、10分間の加熱で抽出率30 ~ 40%へと改善し、さらに60分間の加熱では60 ~ 70%にまで達した。しかし、定量的な抽出までには至らなかった。

オスミウム(III)は抽出率が低く、チオ尿素濃度が増加すると抽出率の改善が若干見られるが、それでも20 ~ 30%程度の抽出率でしかない。また、逆抽出率も低いため、回収率で見ると10%を超えることがなかった。

7. 他の白金族元素からの白金(II)の分離

白金族元素濃度 5×10^{-5} M, SDBS濃度 2 wt%, 硫酸ナトリウム濃度 5 wt%および加熱操作なしという共通の条件下で, 抽出率に及ぼす塩析分離時の塩酸濃度の影響について再検討し, 図4に示す結果を得た。ただし, これまでの実験結果を考慮しチオ尿素濃度は個別に設定した。すなわち, Pt, PdおよびOsでは0.01Mで, RuおよびRhでは0.05Mで, また, Irでは0.1Mで実験した。いずれの元素も塩析分離時の塩酸濃度の影響をほとんど受けていない。Pt(II)およびPd(II)はほぼ定量的に抽出されるが, Ru(III)(50%), Rh(III)(40%)およびOs(III)(20%)の抽出は不完全であり, また, Ir(IV)はほとんど抽出されていない。

表3に他の白金族元素からの 5×10^{-5} M Pt(II)の分離を調べた結果をまとめて示す。

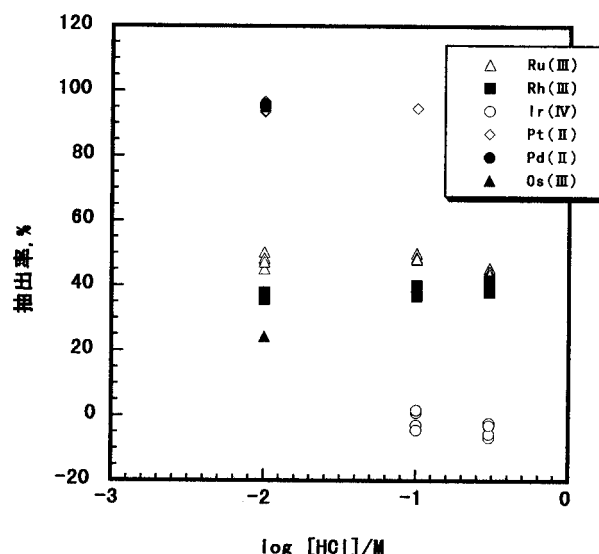


図4. 抽出率に及ぼす塩析分離時の塩酸濃度の影響

[Metal ion] = 5×10^{-5} M,
[tu] = 0.01 M (Pt, Pd, Os), 0.05 M (Ru, Rh), 0.1 M (Ir)
[SDBS] = 2 wt%, [Na₂SO₄] = 5 wt%

表3. 他の白金族元素からの白金(II)の分離に関する結果

試料	Pt(II)の回収率 (%)	共存白金族元素の回収率 (%)
5.0×10^{-5} M Pt(II) + 5.0×10^{-5} M Pd(II)	91.6	115.4
	89.9	108.2
	80.1	98.8
5.0×10^{-5} M Pt(II) + 5.4×10^{-5} M Ir(IV)	85.3, 86.5	-5.1, -4.4
	88.3, 89.8	0.2, 0.6
5.0×10^{-5} M Pt(II) + 5.3×10^{-5} M Rh(III)	91.1, 87.6	35.9, 32.4
	86.7*, 90.0*	6.1*, 7.3*
	91.3	29.5
	86.0*, 88.3*	11.2*, 12.9*
5.0×10^{-5} M Pt(II) + 5.3×10^{-5} M Ru(III)	86.5*, 84.8*,	12.1*, 14.8*,
	81.6*, 85.6*	11.1*, 9.2*
	82.4*, 84.9*,	8.4*, 9.6*,
	83.1*	8.5*

* 塩析分離後, SDBS相を水で溶解した後 Na₂SO₄を加えて2回目の塩析分離を行い, 次いで冷却分離を行った場合。

パラジウム (II) との分離においては、予想通り、塩析分離においても冷却分離においてもほとんど相互分離することなく同一挙動を示し、Pt (II) と Pd (II) は共に定量的回収率を与えた。イリジウム (IV) との分離においては、塩析分離の段階でほとんどの Ir (IV) が水相中に残り、白金のみを約 90% の回収率でイリジウムから分離できた。ロジウム (III) との分離においては、Rh (III) が 30 ~ 40% の回収率を示し、Pt (II) からの分離は不完全である。そこで、塩析分離後の SDBS 相を水で溶解後、再度硫酸ナトリウムで 2 回目の塩析分離を行い、1 回目の SDBS 相中からロジウムのみを逆抽出し、その後、冷却分離操作を行ってみた。その結果、ロジウムの回収率を 10% 程度にまで低減することができた。なお、この場合でも白金の回収率は約 90% の値を保持した。

ルテニウム (III) の塩析分離段階での抽出率もロジウム同様に低い。そこで、Ru (III) からの分離においては、塩析分離を 2 回繰り返した。こうすることで、約 10% のルテニウム回収率のもと約 90% の白金を回収でき、これら 2 元素の相互分離ができた。

8. おわりに

白金族元素 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir および Pt) のチオ尿素錯体について、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) を用い、界面活性剤抽出における錯体の抽出挙動を研究した。白金族元素濃度について各種濃度のチオ尿素を含むミセル溶液から SDBS 相を冷却分離しても、各白金族元素の抽出はほとんど起こらなかった。一方、硫酸ナトリウムによる塩析分離においては、Pt (II) および Pd (II) が定量的に抽出され、Ru (III), Rh (III) および Os (III) は 30 ~ 50% の抽出率を示し、Ir (IV) はほとんど抽出されなかった。この結果は、白金族元素の酸化数が増加すると抽出率が低下することを示している。酸化数の増加が生成するチオ尿素錯陽イオンの電荷の増加をもたらし、相対的に強い水和が起こるため、錯体の抽出性が低下する。これらの知見をもとに、他の白金族元素からの Pt (II) の分離・回収を試み、Ir (IV), Rh (III) および Ru (III) からの分離におい

て満足すべき結果を得た。しかし、Pd (II) との分離はできなかった。

参考文献

- 1) 日本分析化学会編：“分離分析”，(1998)，(朝倉書店)。
- 2) 並木博：環境と測定技術，25(8)，77(1998)。
- 3) M. F. Silva, L. Fernandes, R. A. Olsina and D. Stacchiola: *Anal. Chim. Acta*, 342, 229(1997)。
- 4) T. Saitoh, T. Ohyama, K. Takamura, T. Sakurai, T. Kaise and C. Matsubara: *Anal. Sci.*, 13, 1(1997)。
- 5) E. Pramauro, A. B. Prevot, V. Zelano, M. Gulmini and G. Viscardi: *Analyst*, 121, 1401(1996)。
- 6) S. Tagashira, Y. Murakami, M. Nishiyama, N. Harada and Y. Sasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 3195(1996)。
- 7) S. G. Weber: "Comprehensive Analytical Chemistry XXXI. Surfactants in Analytical Chemistry", Edited by E. Pramauro and E. Pelezetti, pp. 393-451(1996), (Elsevier, Amsterdam)。
- 8) W. L. Hinze and E. Pramauro: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 24, 133(1993)。
- 9) S. Tagashira, Y. Murakami, S. Otobe and Y. Sasaki: *Anal. Sci.*, 13, 857(1997)。
- 10) S. Tagashira, Y. Murakami, S. Otobe and Y. Sasaki: *Anal. Sci.*, 14, 849(1998)。
- 11) S. Tagashira, Y. Murakami, M. Yano and Y. Sasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 2137(1998)。
- 12) 高木誠司：“新訂定性分析化学(中巻)”，pp. 391 ~ 419，(1967)，(南江堂)。
- 13) I. L. Bagbanly and A. A. Albendov: *Azerb. Khim. Zh.*, 1967, 59。
- 14) I. L. Bagbanly and B. Z. Rzaev: *Azerb. Khim. Zh.*, 1967, 117。
- 15) R. P. Yaffe and A. F. Voigt: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2503(1952)。
- 16) R. D. Sauerbrunn and E. B. Sandell: *J.*

- Am. Chem. Soc.*, 75, 3554(1953).
- 17) W. Nielsch : *Mikrochim. Acta*, 1954, 532.
- 18) I. L. Bagbanly and A. A. Albendov : *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR*, 24, 24(1968).
- 19) G. H. Ayres and F. Young : *Anal. Chem.*, 22, 1277(1950).
- 20) A. D. Westland and F. E. Beamish : *Anal. Chem.*, 26, 739(1954).
- 21) K. J. Jensen : *Anal. Chem.*, 37, 1430 (1965).
- 22) R. D. Sauerbrunn and E. B. Sandell : *Anal. Chim. Acta*, 9, 86(1953).
- 23) E. W. Berg and H. E. Moseley : *Anal. Lett.*, 2, 259(1969).
- 24) M. J.Rosen : "*Surfactants and Interfacial Phenomena*" , p. 216 , (1989) , (John Wiley and Sons).
- 25) M. J.Rosen : "*Surfactants and Interfacial Phenomena*" , p. 122 , (1989) , (John Wiley and Sons).
- 26) F. Basolo and R.G.Pearson : "*Mechanisms of Inorganic Reactions*" , p. 143 , (1968) , (John Wiley and Sons).

蛍光 X 線分析装置による 岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析

山崎 徹^{*}・大和田正明^{*}・今岡照喜^{*}・白木敬一^{*}

Major and trace element analyses of rock samples by X-ray fluorescence spectrometry

Toru Yamasaki^{*}, Masaaki Owada^{*}, Teruyoshi Imaoka^{*} and Keiichi Shiraki^{*}

はじめに

蛍光 X 線分析法は岩石試料の全岩化学組成の定量分析に広く利用されている。近年、機器分析法および分析機器の進歩により、単一のガラスビードを用いて主成分および微量成分を迅速・簡便かつ精度よく行うことができるようになった。

山口大学機器分析センターでは理学電器工業社製蛍光 X 線分析装置 RIX3000 を用いて各種分析法による岩石試料の定量分析を行ってきた（白木ほか¹⁾、永尾ほか²⁾、角縁ほか³⁾）。

本報告では、試料と融剤の重量比 1 : 5 のガラスビードを用いた検量線法による岩石中の主成分元素と微量成分元素（Ba, Cr, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr）の広範な組成範囲に対応した分析手法およびその分析結果について報告する。

標準試料と試料調整法

(1) 標準試料

検量線の作成には通産省工業技術院地質調査所で調整された標準岩石試料を用いた。主成分元素測定用に標準岩石試料 15 試料（JB-1a, JB-2, JB-3, JA-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JGb-1, JP-1, JF-1, JF-2）と SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃^{*}, CaO の高濃度および SiO₂ の低濃度試料として標準岩石試料に試薬を適量混合した合成試料を 3 試料作成した。微量元素測定には上記の標準岩石試料 15 試料を用いた。

合成試料は以下の方法で調合した。SiO₂ の高濃度試料として JGb-1 に試薬の二酸化ケイ素（SiO₂）

を添加し、実測した重量から全岩の主成分元素含有量を再計算した。同様に、Fe₂O₃ の高濃度試料として JGb-1 に酸化鉄 [γ -Fe₂O₃] を、Al₂O₃, CaO の高濃度および SiO₂ の低濃度試料として JP-1 に試薬の酸化アルミニウム（Al₂O₃）、炭酸カルシウム（CaCO₃）を添加した。ただし、炭酸カルシウムは溶融の過程で CO₂ が放出されるため、CO₂ の減量分を考慮して秤量した。

(2) 試料調整法

蛍光 X 線分析法においてはガラスビードを用いることにより、岩石粉末試料中の鉱物効果や粒度効果を除去することができる。その際に、均質なガラスを作成することが最も重要である（角縁ほか³⁾）。ガラスビード作成のための、試料と融剤の混合・溶融法は以下の通りである。

融剤はドイツ Merk 社製、四ホウ酸リチウム（Li₂B₄O₇; Lot No. 5699）を使用した。融剤は吸着水を除去するため使用前に 110 °C のエアバス内で 12 時間以上乾燥させた。さらに、完成したガラスビードの試料と融剤の重量比が正確に 1 : 5 になるようにビードサンプルでの融剤の灼熱減量（LOI）を求めた。6 回秤量して平均した結果から、試料と融剤の混合の際に試料の 5 倍の重量の融剤に LOI として 1.045 を乗じることとした。

岩石試料はタンガロイ乳鉢で粒径約 1.0mm 以下にまで砕いた後、めのう製のボールミルで約 10 分間粉碎し、ガラスビード作成用の粉末試料とした。粉末試料約 1.2g を磁性るつぽに計り取り、それをマッフル炉を用いて 900 °C で 2 時間灼熱した。

灼熱した粉末試料をデシケーター内で1時間冷却した後計量し、灼熱減量分を試料のLOIとした。

マッフル炉にて灼熱した粉末試料1.0gとその5倍の重量に1.045を乗じた四ホウ酸リチウムを正確に計り取り、酸化剤として硝酸リチウム(LiNO₃)、剥離剤としてヨウ化リチウム(LiI)を微量加えた。これらを薬包紙上で軽く混合した後、白金るつぼ(蓋付き)に移し、東京科学社製ビードサンブラ装置(NT-2100)で溶融してガラスビードを作成した。

ビードサンブラ装置による溶融条件は、初期加熱：800 (120秒)、本加熱：1200 (150秒)、揺動加熱：1200 (200秒)である。

・測定装置と測定条件

本装置の概要については白木ほか¹⁾に述べられている。本装置にはエンドウインドー型Rh/WデュアルターゲットX線管球が装着されており、Rh管球とW管球両者の長所を利用して広範囲の組成を精度よく分析可能である。また、Rh/W特性X線は1本の管球で発生させ、その切り替えや分析結果はオンラインコンピューターで制御・処理され、全自動分析を行うことができる。管電圧・管電流は50kV-50mAで、測定元素に応じてターゲットをRhまたはWに切り替えて使用した。そ

の測定条件を表1に示す。なお、測定条件は土谷・長谷中⁴⁾、本吉・白石⁵⁾、本吉ほか⁶⁾を参考にし、一部は今回新たに決定した。

Nb-Kは低角度側でピーク/バックグラウンド比が著しく低いため、バックグラウンドの測定点を高角度側の1点だけとした。マトリックス補正は主要・微量元素ともに本装置付属のソフトウェアプログラムを用いて行った。マトリックス補正計算は、以下の式で表される。

$$W_i = W_i(1 + \sum_j A_{ij} W_j) + \sum_j B_{ij} W_j$$

W_i : 分析元素(i)の未補正定量値

W_j : 分析元素(j)の補正定量値

W_j : 共存元素(j)の含有率

A_{ij} : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の吸収・励起補正係数

B_{ij} : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の重なり補正係数

微量元素の分析では近接したスペクトルの重なりが問題となる。今回は1) BaL に対する TiK , 2) ZrK に対する SrK , 3) NbK に対する YK について、マトリックス補正同様本装置付属のソフトウェアプログラムを用いて補正を行った。なお、本装置の補正計算プログラムによる補正係数が、人工試料の実測による補正係数とよい一致を示すことは本吉・白石⁶⁾で報告されている。

表1. 各元素の測定条件

Element	Line	Angle(2θ)			Target	Filter	Crystal	Detector	Collimator	PHA	Counting time(s)	
		peak	BG1	BG2							peak	BG
Si	Kα	109.000	106.250	111.500	Rh	-	PET	PC	Coarse	125-300	40	20
Ti	Kα	86.120	85.220	86.840	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	40	20
Al	Kα	144.700	141.000	147.000	Rh	-	PET	PC	Coarse	100-300	40	20
Fe	Kα	57.500	56.800	58.180	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	40	10
Mn	Kα	62.960	62.120	63.620	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	40	20
Mg	Kα	45.250	42.850	47.250	Rh	-	TAP	PC	Coarse	100-300	100	40
Ca	Kα	113.060	111.440	114.340	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	40	20
Na	Kα	55.150	52.650	57.200	Rh	-	TAP	PC	Coarse	100-300	100	40
K	Kα	50.650	48.600	51.900	Rh	-	PET	PC	Coarse	100-300	40	20
P	Kα	141.050	138.650	143.600	Rh	-	Ge	PC	Coarse	150-300	40	20
Ba	Lα	87.115	85.120	88.290	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	100	50
Cr	Kα	69.285	68.600	69.980	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	100	50
Nb	Kα	21.400	21.600	-	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	200	100
Ni	Kα	48.645	47.700	49.650	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	200	100
Rb	Kα	26.600	25.980	26.995	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	100	50
Sr	Kα	25.135	24.820	25.710	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	100	50
V	Kα	76.905	76.000	78.200	W	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	100	50
Y	Kα	23.760	23.300	24.200	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	200	60
Zn	Kα	41.760	41.000	42.270	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	100-300	100	50
Zr	Kα	22.480	22.220	22.940	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	100-300	100	50

・検量線と分析結果

上記の標準試料および合成試料を用いて作成した主成分元素の検量線を図1に、微量成分元素の検量線を図2に示す。検量線は以下の式で表される。

$$X=AI'+Bi+C$$

X: 重量%等の標準値

I : X線強度

A, B, C: 検量線定数

図中のACCとA, B, Cはそれぞれ検量線正確度と検量線定数を示している。検量線は全元素について1次式を用いて作成した。表2に本検量線の測定範囲を示す。

表3に本検量線を用いて測定した標準岩石試料15試料の測定値と推奨値を示す。また、JB-1aの10回の繰り返し測定結果とその平均値を表4に示す。結果はいずれの試料・元素においても推奨値とほぼ一致しており、また繰り返し測定における変動も小さい。

本吉ほか⁶⁾は、エンドウインナー型Rh/CrデュアルターゲットX線管球を装着したRIX3000においてCr, Cu, Ni, Znの妨害X線が発生することを指摘している。本装置はRh/WデュアルターゲットX線管球を装着しているため、Crの妨害X線は問題とならない。また、管球からの妨害X線が予想されるWと上記の元素のうちのCuは測定しないので、今回はNiとZnの妨害X線について

のみ検討した。

これらの元素がどの程度検出されるのかをチェックするため、融剤である四ホウ酸リチウムのみで作成したBlank試料をスキャンさせた。図3に示すようにZnKについてはピークは認められないものの、NiKについては明らかなピークが認められた。このネット強度を濃度に換算すると約50ppmに相当する。この妨害X線のピークはFeフィルターを使用することにより完全に排除することができるが、標準・未知試料のピークも著しく低下するためFeフィルターを使用する事はできない。本吉ほか⁶⁾では、標準・未知試料のネット強度から妨害X線のネット強度を差し引くことにより補正を行っているが、本測定では同様の補正を行うとネット強度がマイナスの値となるため特に補正を行っていない。したがって、本検量線ではNiの含有量が50ppm以下の未知試料において妨害X線の影響を受ける可能性があり、他の測定法を用いて確かめる必要がある。なお、Niの妨害X線はNiを含まないガラスビードを用いて認められたため、本吉ほか⁶⁾が指摘しているように試料ホルダー、試料マスクからの影響である可能性が高い。

試料調整時間を除けば、1:5希釈ガラスビードを用いた20元素の分析時間は1試料につき60分である。

表2 . 検量線範囲

Major elements		Trace elements	
Element	Calibration range(wt%)	Element	Calibration range(ppm)
SiO ₂	90.21~21.99	Ba	1760~33
TiO ₂	1.61~0.00	Cr	2796.6~0.7
Al ₂ O ₃	30.49~0.678	Nb	32.1~0.3
Fe ₂ O ₃ *	30.09~0.076	Ni	2285.5~1.5
MnO	0.22~0.00	Rb	308.5~1.2
MgO	46.21~0.00	Sr	442~4
CaO	19.98~0.50	V	651~2
Na ₂ O	4.07~0.01	Y	89~2
K ₂ O	10.05~0.00	Zn	106.4~6.1
P ₂ O ₅	0.29~0.00	Zr	150~4

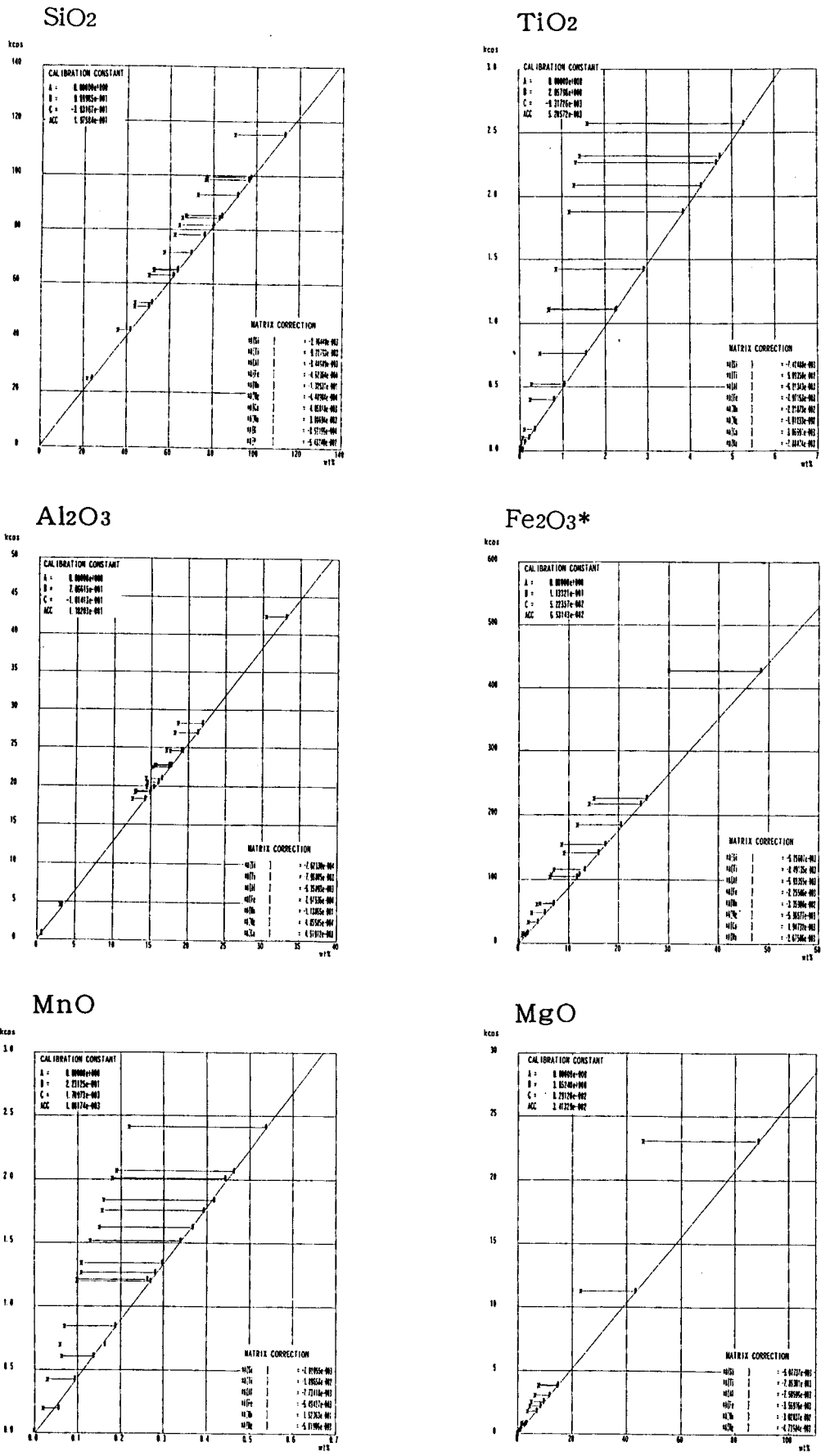


図1. 主成分元素の検量線
 縦軸：X線強度, 横軸：岩石標準試料の濃度

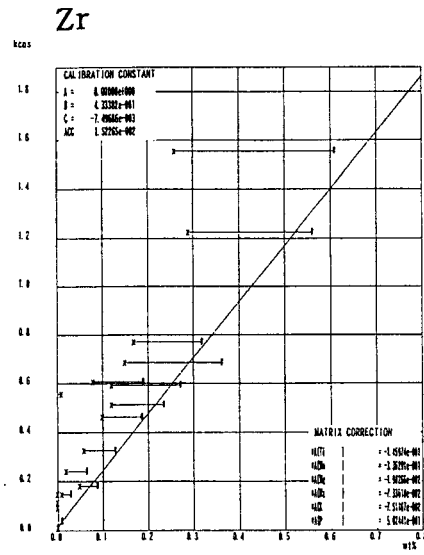
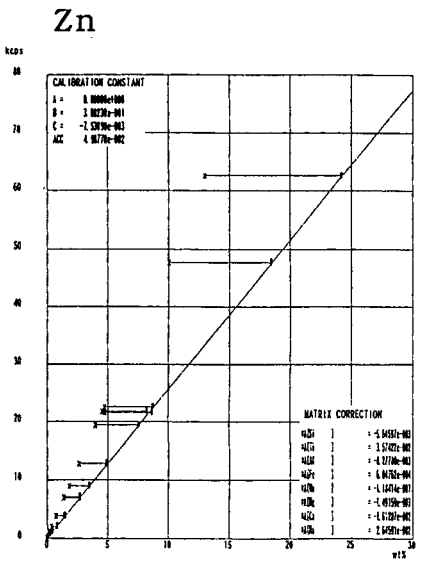
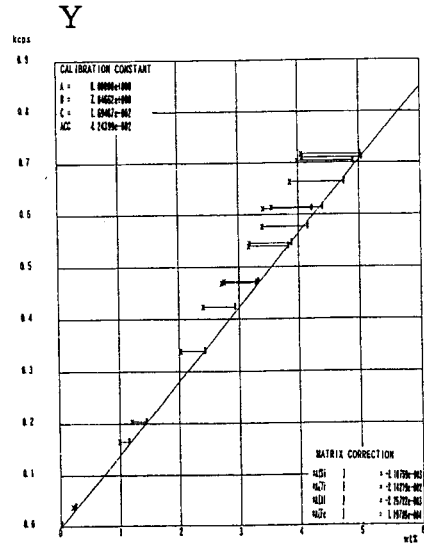
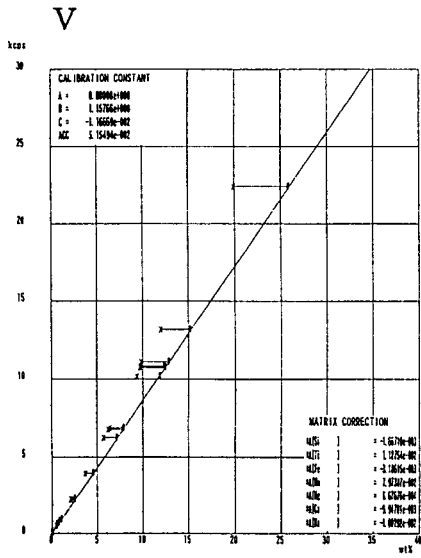


図1.(続き)

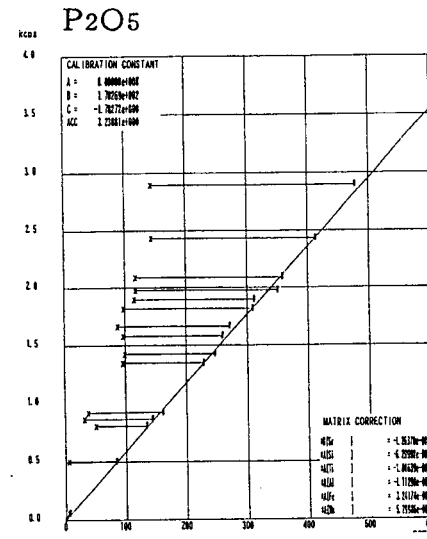
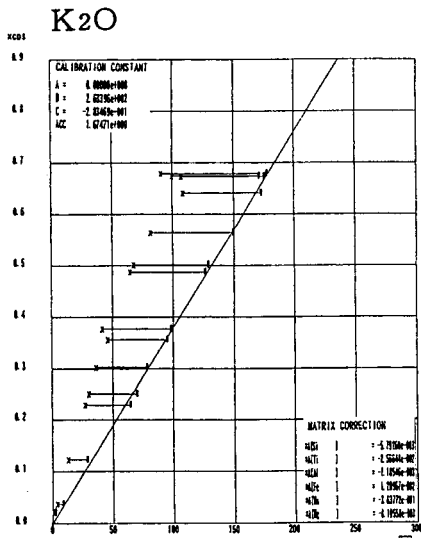
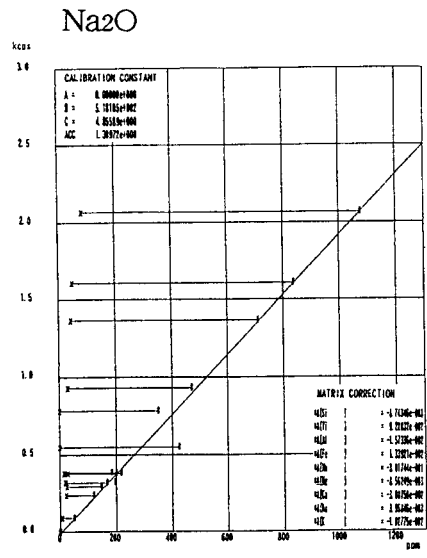
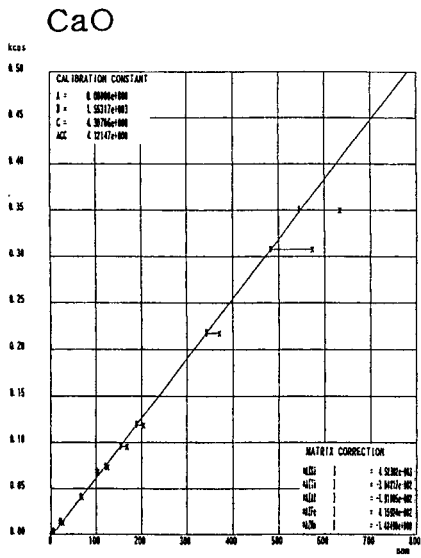


図2.(続き)

表3 . 岩石標準試料の分析値

	JA-1	r. v.	JA-2	r. v.	JA-3	r. v.	JB-2	r. v.	JB-3	r. v.	JG-1a	r. v.
SiO ₂	64.41	64.55	57.71	57.80	62.33	62.46	52.96	52.96	50.77	51.11	67.25	67.33
TiO ₂	0.86	0.85	0.68	0.67	0.70	0.70	1.18	1.19	1.43	1.42	0.01	0.02
Al ₂ O ₃	15.32	15.29	15.76	15.70	15.57	15.75	14.56	14.59	17.13	17.17	18.23	18.11
Fe ₂ O ₃ *	7.12	7.12	6.35	6.36	6.61	6.57	14.17	14.15	11.78	11.76	0.08	0.08
MnO	0.16	0.16	0.11	0.11	0.10	0.10	0.22	0.22	0.18	0.18	0.00	0.00
MgO	1.58	1.55	7.77	7.83	3.72	3.65	4.59	4.62	5.17	5.20	0.01	0.00
CaO	5.74	5.76	6.43	6.40	6.25	6.29	9.77	9.75	9.75	9.70	0.94	0.91
Na ₂ O	3.87	3.84	3.18	3.20	3.19	3.16	2.03	2.02	2.72	2.75	3.40	3.34
K ₂ O	0.78	0.80	1.85	1.85	1.41	1.38	0.42	0.40	0.78	0.78	10.07	10.05
P ₂ O ₅	0.17	0.17	0.15	0.14	0.12	0.11	0.10	0.10	0.29	0.29	0.01	0.02
Ba(ppm)	311	333	321	347	323	318	222	239	245	269	1750	1760
Cr	14.6	14.3	436.0	431.3	66.2	59.3	28.1	26.8	58.1	51.4	5.5	8.5
Nb	15.2	15.0	9.5	8.4	3.4	3.4	1.6	0.3	2.5	22.0	0.7	4.9
Ni	7.0	6.8	130.0	121.3	32.2	30.1	16.6	20.0	36.2	31.3	1.4	2.8
Rb	12.3	13.4	72.9	74.9	36.7	35.1	7.4	7.3	15.1	13.5	266.0	267.5
Sr	261	259	248	251	287	282	178	182	403	403	172	175
V	107	116	126	129	169	162	575	563	372	375	5	2
Y	31	27	18	18	21	17	25	27	27	26	3	2
Zn	91.0	91.5	64.7	62.5	67.7	68.7	108.0	10.2	100.0	103.2	4.4	6.1
Zr	89	93	116	119	118	113	51	51	98	95	39	36

	JG-2	r. v.	JG-3	r. v.	JGb-1	r. v.	JP-1	r. v.	JR-1	r. v.	JR-2	r. v.
SiO ₂	77.36	77.22	67.83	67.63	43.99	44.07	43.82	43.81	76.51	76.52	76.96	76.86
TiO ₂	0.04	0.04	0.48	0.48	1.61	1.61	0.01	0.01	0.11	0.11	0.07	0.06
Al ₂ O ₃	12.56	12.54	15.60	15.54	17.62	17.46	0.68	0.68	13.01	13.06	12.93	12.87
Fe ₂ O ₃ *	0.98	0.95	3.72	3.72	15.17	15.19	8.65	8.63	0.90	0.93	0.78	0.78
MnO	0.02	0.02	0.07	0.07	0.19	0.19	0.13	0.13	0.10	0.10	0.11	0.11
MgO	0.04	0.05	1.80	1.81	7.91	7.93	46.12	46.21	0.12	0.13	0.04	0.06
CaO	0.70	0.67	3.72	3.65	11.99	11.92	0.57	0.57	0.68	0.71	0.51	0.50
Na ₂ O	3.56	3.57	3.99	4.05	1.21	1.21	0.02	0.02	4.08	4.03	4.06	4.07
K ₂ O	4.74	4.78	2.66	2.71	0.24	0.23	0.00	0.01	4.47	4.58	4.52	4.66
P ₂ O ₅	0.00	0.02	0.12	0.12	0.06	0.06	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02
Ba(ppm)	81	70	466	449	64	101	20	33	50	39	40	36
Cr	6.4	4.0	22.4	24.0	57.8	59.8	2807.0	2796.6	2.8	1.8	3.1	0.7
Nb	14.7	17.3	5.9	9.4	3.3	32.1	1.5	20.7	15.2	15.4	18.7	17.2
Ni	4.4	12.6	14.3	14.7	25.4	24.6	2460.0	2285.5	1.7	1.5	2.0	15.3
Rb	301.0	301.1	67.3	70.7	6.9	9.0	0.8	1.2	257.0	256.9	303.0	308.5
Sr	18	16	379	384	327	328	3	4	29	31	8	5
V	4	7	70	68	635	651	28	34	7	6	3	4
Y	87	89	17	15	10	13	2	2	45	41	51	51
Zn	13.6	16.0	46.5	46.5	109.0	106.4	41.8	42.6	30.6	30.0	27.8	26.7
Zr	98	100	144	150	33	33	6	4	100	97	96	95

r. v. :Recommended values

表4 . 岩石標準試料JB-1aを繰り返し測定した結果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average	r. v.
SiO ₂	52.71	52.99	52.93	52.90	52.83	53.02	52.94	52.93	52.72	52.71	52.87	53.01
TiO ₂	1.29	1.28	1.29	1.29	1.29	1.27	1.29	1.29	1.30	1.30	1.29	1.29
Al ₂ O ₃	14.6	14.6	14.6	14.7	14.5	14.6	14.6	14.5	14.6	14.6	14.6	14.6
Fe ₂ O ₃ *	9.04	9.07	9.16	9.18	9.08	9.07	9.07	9.08	9.05	9.05	9.09	9.15
MnO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
MgO	7.92	7.95	7.94	7.89	7.95	7.94	7.94	7.95	7.95	7.93	7.94	7.92
CaO	9.46	9.37	9.34	9.55	9.35	9.35	9.31	9.35	9.51	9.42	9.40	9.42
Na ₂ O	2.73	2.72	2.75	2.72	2.75	2.75	2.75	2.73	2.70	2.71	2.73	2.76
K ₂ O	1.42	1.44	1.45	1.44	1.45	1.46	1.45	1.45	1.42	1.43	1.44	1.42
P ₂ O ₅	0.28	0.30	0.26	0.31	0.29	0.30	0.30	0.30	0.28	0.28	0.29	0.26
Ba(ppm)	540	507	511	503	520	512	542	517	511	544	521	504
Cr	394	402	406	398	419	411	412	409	389	384	402	392
Nb	26.1	25.3	25.1	27.6	26.9	27.1	25.6	26.6	26.9	26.1	26.3	26.9
Ni	140	118	150	139	117	117	118	117	135	138	129	139
Rb	42.0	40.2	39.5	42.0	42.0	39.7	40.3	40.4	43.1	41.6	41.1	39.2
Sr	442	440	442	444	447	443	444	443	439	442	443	442
V	210	203	197	204	205	206	204	204	211	212	206	205
Y	23.9	24.8	25.8	25.5	27.4	24.9	25.2	25.4	24.4	23.0	25.0	24.0
Zn	80.8	80.3	83.5	79.6	80.2	79.2	79.9	82.3	78.2	79.7	80.4	82.1
Zr	148	146	144	144	146	144	146	144	147	145	146	144

r. v. :Recommended values

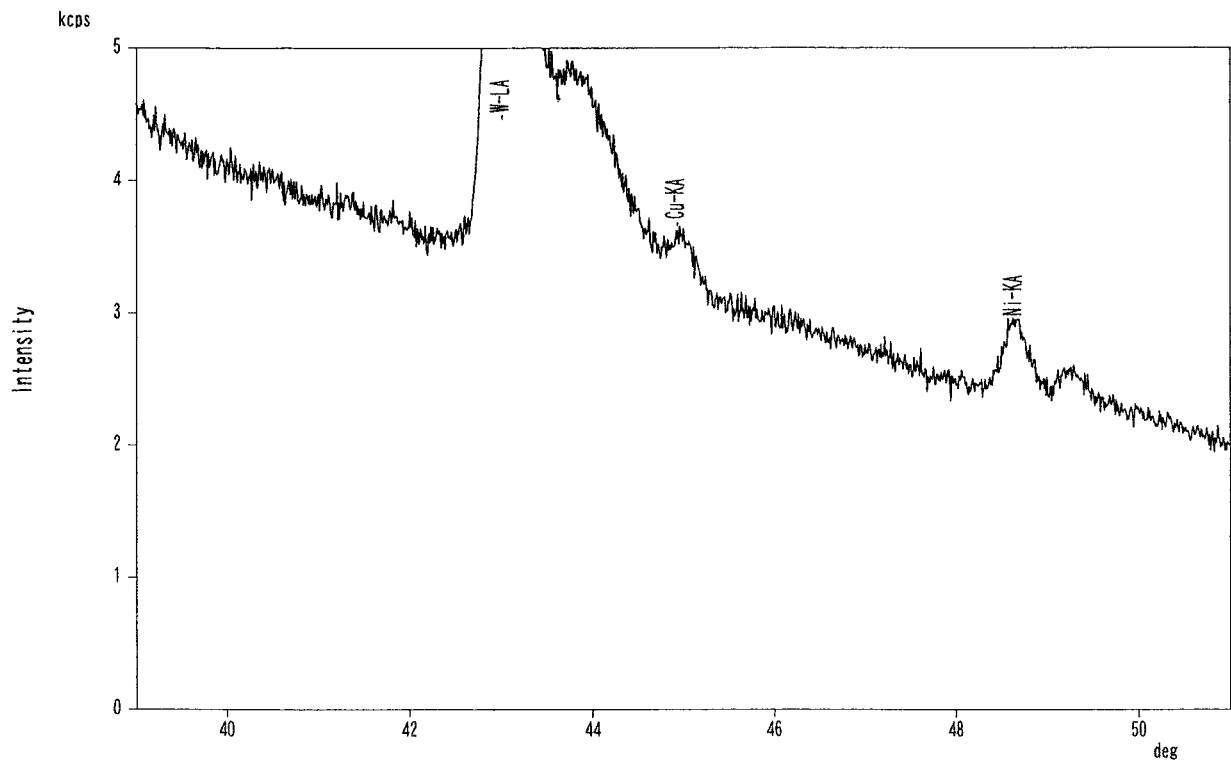


図3 . 四ホウ酸リチウムBlank試料のスペクトル
W-LA : WL , Cu-KA : CuK , Ni-KA : NiK

．まとめ

本測定法では，LOIの測定を行った試料による1：5希釈の単一のガラスビードを用いて主成分元素，微量成分元素あわせて20元素が60分で精度よく測定可能となった。また，主成分元素の検量線の作成に標準岩石試料15試料と標準岩石試料に試薬を適量混合した合成試料を用いることにより検量線法でSiO₂ (90.21 ~ 21.99 wt%)，Al₂O₃ (最高30.49 wt%)，Fe₂O₃* (最高36.25 wt%)，CaO (最高19.98 wt%)の組成範囲での分析が可能となった。

謝 辞

山口大学機器分析センターの永尾隆志助教授，岡山大学教育学部の小山内康人助教授には蛍光X線法および試料調整法についての助言をいただいた。記して感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 白木敬一，大和田正明，永尾隆志，山田康治，河野久征 (1996)；全自動蛍光X線分析装置理学/RIX3000. 山口大学機器分析センター報告，4，7-19.
- 2) 永尾隆志，角縁進，白木敬一 (1997)；全自動蛍光X線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. 山口大学機器分析センター報告，5，10-15.
- 3) 角縁進，永尾隆志，山田康治郎，河野久征，白木敬一 (1997)；低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. 山口大学機器分析センター報告，5，16-25.
- 4) 土谷信高，長谷中利昭 (1995)；Rh管球を用いた蛍光X線分析法による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析. 岩手大学教育学部研究年報，55，89-110.
- 5) 本吉洋一，白石和行 (1995)；蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析(1) 主要元素. 南極資料，39，40-48.
- 6) 本吉洋一，石塚英男，白石和行 (1996)；蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析(2) 微量元素. 南極資料，40，53-63.

南部九州，肥薩火山岩類の親マグマと分化トレンド

永尾隆志^{*}・長谷義隆^{**}・長峰 智^{***}・角縁 進^{****}・阪口和之^{*****}

Parental magmas and fractional crystallization trends of the Hisatsu volcanic rocks, southern Kyushu

Takashi Nagao^{*}, Yoshitaka Hase^{**}, Satoru Nagamine^{***}, Susumu Kakubuchi^{****}
and Kazuyuki Sakaguchi^{*****}

1. はじめに

フィリピン海プレートの沈み込みに伴う島弧火山である霧島 - 桜島 - 開聞岳が活動する以前の後期中新世から前期更新世にかけて，南部九州全域で膨大な火山岩類が活動した。これらの火山岩類の分布域は，主に四万十層群からなる基盤岩を境に，北から肥薩，北薩，南薩の各地域（あるいは火山区）に“便宜的”に分けられており，筆者らや宇都ら¹⁾，阪口ら²⁾，宇佐見ら³⁾，横瀬ら⁴⁾によって精力的に研究が行われている。

筆者らは，南部九州の後期中新世から前期更新世の火山活動の典型例である熊本・鹿児島・宮崎の三県にまたがる肥薩火山区⁵⁾の火山岩類（肥薩火山岩類）について火山岩の分布，活動様式，マグマの成因を明らかにするために研究を続けてきた。

肥薩火山岩類の活動は，層序，岩相，年代値，活動様式（産状）などをもとに3つのステージに区分されている^{6), 7), 8)}。各ステージの活動時期は，ステージ1は7.6～2.5Ma，ステージ2は2.5～2.0Ma，ステージ3は2.0～0.4Maである。ここで問題にしている安山岩は，両輝石安山岩で，産状，肉眼的特徴の違いが，SiO₂ - K₂O図に反映さ

れており，K₂Oに富むものを便宜的に“高K安山岩”，K₂Oに乏しいものを“低K安山岩”と呼んでいる^{9), 10)}。ステージ1では，西側で低K安山岩，東側で高K安山岩，ステージ2では，全域で高K安山岩，ステージ3では，西側で低K安山岩，東側で，高K安山岩が主体で，東端部で低K安山岩が活動した。つまり，低K安山岩は西側に，高K安山岩は東側に活動中心があった。

2. 肥薩火山岩類の化学組成

肥薩火山岩類の化学組成は，永尾ら¹¹⁾，角縁ら¹²⁾の方法で，山口大学機器分析センターに設置された理学電機工業株式会社製RIX3000（Rh/WデュアルX線管球）で管電圧50kV，管電流50mAでおこなった。なお，主成分元素，微量元素，希土類元素を，同じ低希釈率ガラスビードで測定する場合，測定時間は，1試料あたり36元素を約4時間で測定している。また，希土類元素の測定精度を上げるために，3回の測定値の平均値を採用している。補正は，ファンダメンタルパラメータ法を用いた理論マトリックス補正である。

すでに述べたように，肥薩火山岩類は，分布や産状，肉眼的な特徴をもとに“高K安山岩”と“低K安山岩”に区別されている。図1に，ステージ1の高K安山岩と低K安山岩，ステージ2の高K安山岩，ステージ3の低K安山岩と高K安山岩のSiO₂ - K₂Oの関係を示した。図から明らかなように，ステージにかかわらず高K安山岩と低K安山岩は，異なった領域を占めている。Gill¹³⁾によるSiO₂とK₂Oに基づいた造山帯の安山岩の区

^{*} 機器分析センター Center of Instrumental Analysis

^{**} 熊本大学理学部 Faculty of Science, Kumamoto University

^{***} 県立水俣高等学校 Minamata High School

^{****} 佐賀大学文化教育学部 Faculty of Culture and Education, Saga University

^{*****} アジア航測株式会社大阪支店 Osaka branch, Asia Air Survey Co., Ltd.

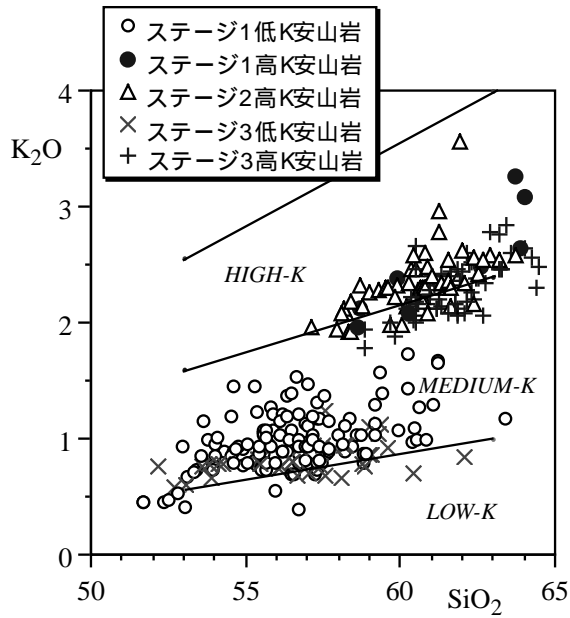


図1．肥薩火山岩類の K_2O - SiO_2 図
区分の境界はGill¹³⁾による。

分によると、低K安山岩は、低Kと中Kの領域に、高K安山岩は、中Kと高Kの領域にオーバーラップしてプロットされる。

また、図2に、 FeO^*/MgO 比とコンパチブル元素であるNiとCrの含有量の関係をステージ毎に低K安山岩と高K安山岩に区別して示した。 FeO^*/MgO 比は分化の尺度として採用した。 SiO_2 を採用しなかったのは、一部の岩石(ソレライト質玄武岩)で、分化が進んでも SiO_2 が増加しない場合があったからである。図から明らかなように、

これらの元素は、典型的な分別結晶作用による組成変化経路をたどる。このことは、低K安山岩、高K安山岩にかかわらず肥薩火山岩類の組成変化をもたらした主要なプロセスは、分別結晶作用であることを示している。

3．肥薩火山岩類の親マグマと分化トレンド

次に、 SiO_2 - FeO^*/MgO 図で、肥薩火山岩類の親マグマと分化トレンドについて検討した。図3に、肥薩火山岩類で認められる4つの分化トレンドを模式的に示した。従来、高K安山岩としていたものは、佐藤¹⁴⁾の高マグネシア安山岩(以下高Mg安山岩)系列とカルクアルカリ系列の境界線に沿って分化トレンドを形成する(分化トレンド1)。また、低K安山岩に一括して区分していたものには、3つの分化トレンドが認められた。すなわち、 FeO^*/MgO が1前後で SiO_2 が55wt.%から、 FeO^*/MgO の増加に伴って SiO_2 も増加するトレンド(分化トレンド2)、同じく FeO^*/MgO が1前後で SiO_2 50wt.%から、Miyashiro¹⁵⁾のカルクアルカリ系列とソレライト系列の境界に沿って分化するトレンド(分化トレンド3)、およびソレライト系列の領域の中で FeO^*/MgO が増加しても、 SiO_2 があまり増加しないトレンド(分化トレンド4)である。

分化トレンド1の最も未分化なものは、ステー

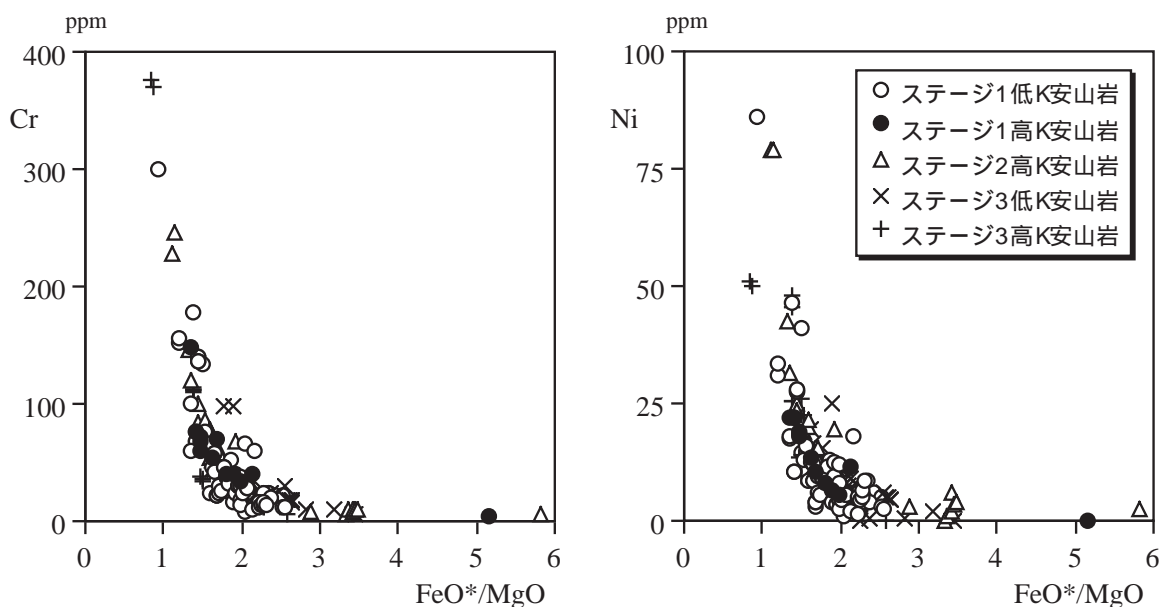


図2．肥薩火山岩類のCr, Ni - FeO^*/MgO 図

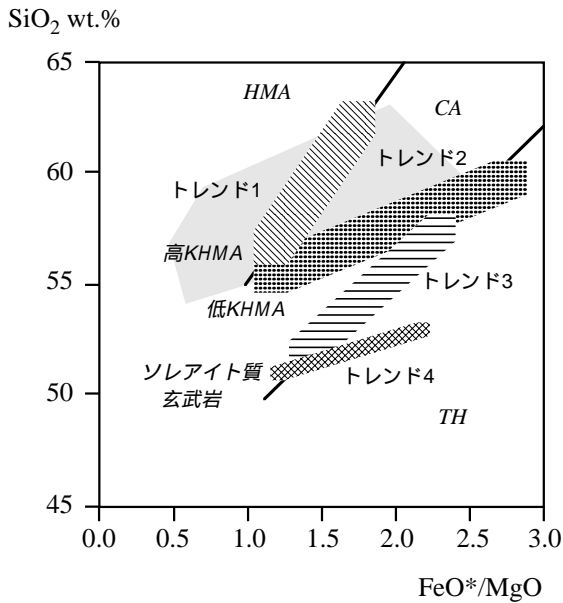


図3．肥薩火山岩類のSiO₂ - FeO*/MgO図
それぞれの分化トレンドの親マグマは、トレンド1、高K高Mg安山岩；トレンド2、低K高Mg安山岩；トレンド3と4、ソレイト質玄武岩・TH（ソレイト系列）とCA（カルクアルカリ系列）の境界はMiyashiro¹⁵⁾、CAとHMA（高Mg安山岩系列）の境界は、佐藤¹⁴⁾による。網の部分²⁶⁾は白木ら²⁶⁾の瀬戸内高Mg安山岩とその分化物の範囲。

ジ2の鬼岳岩脈¹⁶⁾で、高Mg安山岩系列に属するやや分化した岩石である。鬼岳岩脈は、SiO₂ 57.22wt.%、MgO 6.15wt.%、K₂O 2.10wt%、Ni 79ppm、FeO*/MgO 1.12である。分化トレンド2に属する岩石は、ステージ1の大関山地域を構成する凝灰角礫岩に典型的に認められ、比較的未分化なものは久木野安山岩で、SiO₂ 55.80wt.%、MgO 6.33wt.%、K₂O 0.90wt%、Ni 33ppm、FeO*/MgO 1.21でマンテルと共存できる初生マグマではないが、おそらく高Mg安山岩由来のものであろう。また、分化トレンド2に属するステージ1の馬出野安山岩岩脈も、SiO₂ 57.43wt.%、MgO 6.74wt.%、K₂O 1.01wt%、Ni 86ppm、FeO*/MgO 0.92で、久木野安山岩より未分化で、Shiraki¹⁷⁾の区分（SiO₂ > 53wt.%、MgO > 6wt.%）によれば高Mg安山岩である。ここで分化トレンド2は分化トレンド1の親マグマである高Mg安山岩に比べてK₂Oや他のインコンパチブル元素に乏しいことを考慮して、分化トレンド1の親マグマを高K高Mg安山岩、分化トレンド2

のそれを低K高Mg安山岩として区別する。

分化トレンド3を形成する岩石は、ステージ3の矢筈岩脈¹⁶⁾、矢筈岳複合岩脈⁵⁾が代表的である。最も未分化な岩石は矢筈岩脈で、SiO₂ 52.18wt.%、MgO 6.44wt.%、K₂O 0.60wt.%、Ni 45ppm、FeO*/MgO 1.38でやや分化している。この岩石は、Meschede¹⁸⁾の2Nb-Zr/4-Y区分図では、N-MORB（normal MORB）あるいはVAB（volcanic arc basalt）の領域に、Mullen¹⁹⁾のTiO₂-MnO-P₂O₅区分図では、IAT（island arc tholeiite）の領域にプロットされ、島弧型のソレイト質玄武岩の特徴を有している。分化トレンド4は、ステージ1の大関山地域の凝灰角礫岩中の溶岩流に認められる。最も未分化なものは、大鋸ノ俣の玄武岩で、SiO₂ 50.96wt.%、MgO 6.22wt.%、K₂O 0.46wt.%、Ni 11ppm、FeO*/MgO 1.42で初生マグマとしての要件はそなえていない。この岩石も、Meschede¹⁸⁾の区分図では、VAB、Mullen¹⁹⁾のそれでは、IATに属する。したがって、分化トレンド4は分化トレンド3の場合と同じように、ソレイト質玄武岩マグマからの分化によって導かれたものであろう。分化トレンド3と4の親マグマは、化学組成の特徴から判断すると同じソレイト質玄武岩マグマで、分化トレンドの違いは分別された結晶の種類と量の違い、おそらくマグマ溜りの物理的条件の違いに起因しているのであろう。したがって、分化トレンド3と4の初生マグマは、ソレイト質玄武岩として一括する。

4．肥薩火山岩類の親マグマの化学組成の特徴

上述のように、肥薩火山岩類には、3つの親マグマと4つの分化トレンド認められる。3つの親マグマの特徴を明らかにするために、各ステージの4つの分化トレンドの比較的未分化な岩石について、インコンパチブル元素のN-MORB規格化パターンと希土類元素のC1コンドライト規格化パターンを検討した（図4）。N-MORBの規格化には、Sun and McDonough²⁰⁾の値を、C1コンドライトの規格化にはAnders and Grevesse²¹⁾のC1コンドライトの平均値を用いた。なお、トレンド3と4については、親マグマが同じソレイト質玄武岩と考えられることから一括して扱っ

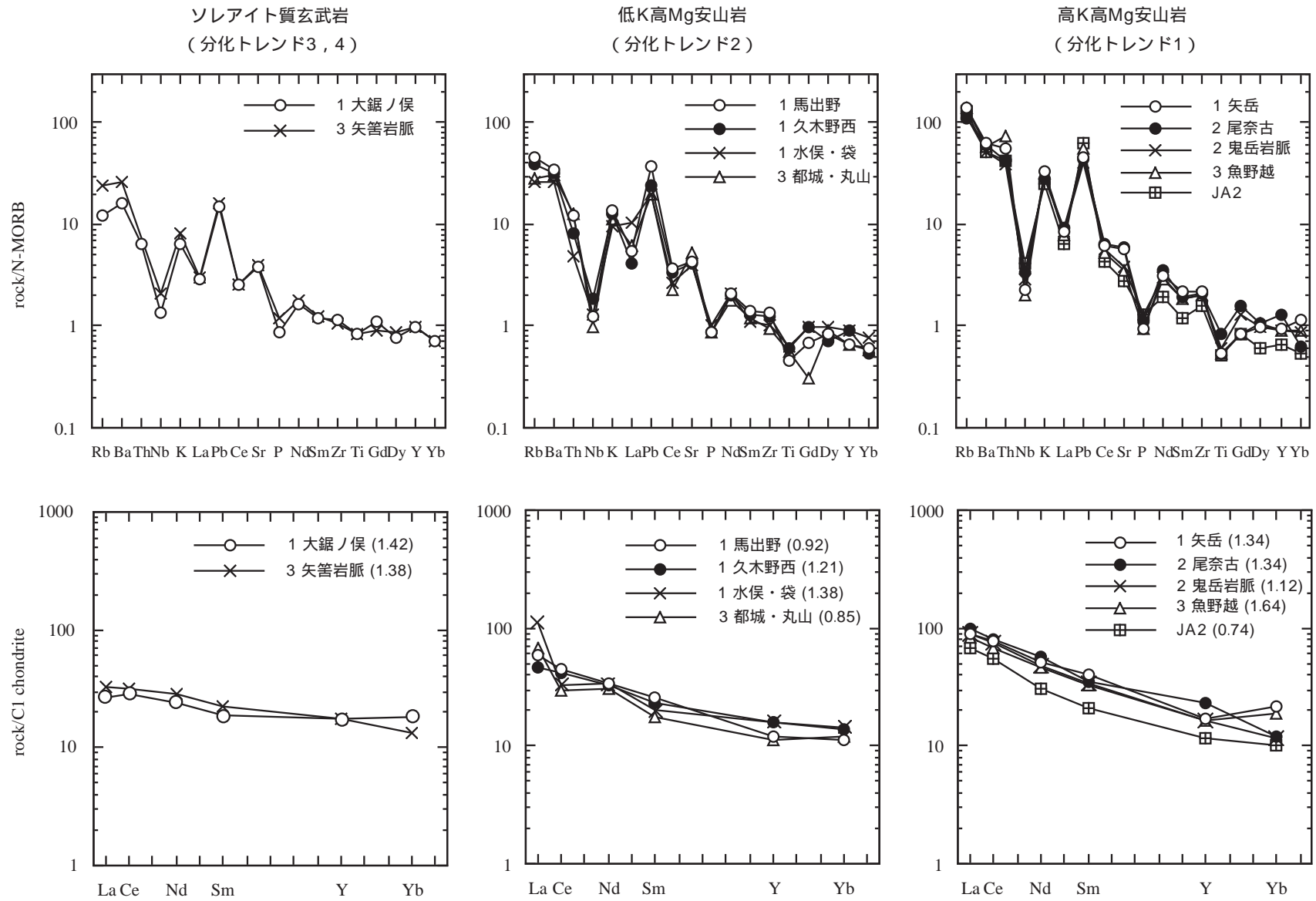


図4. 肥薩火山岩類のインコンパチブル元素のN-MORB規格化図と希土類元素のC1コンドライト規格化図
 サンプル名の前の数字はステージ区分, ()内の数字はFeO*/MgO.

た。

N-MORB 規格化パターンについて比較すると、規格化パターンは類似しているが、インコンパチビリティの高い元素の濃度が、ソレイト質玄武岩、低 K 高 Mg 安山岩、高 K 高 Mg 安山岩の順に高くなる。ソレイト質玄武岩には、Ti の負の異常は認められないが、低 K 高 Mg 安山岩、高 K 高 Mg 安山岩には、負の異常が認められる。さらに、ソレイト質玄武岩、低 K 高 Mg 安山岩には、Ce の負の異常が認められるが、高 K 高 Mg 安山岩には認められない。島弧火山に特徴的に認められる Nb の負の異常¹³⁾は、すべてのマグマタイプに認められる。また、P よりもインコンパチビリティの低い元素は、ソレイト質玄武岩では規格値がほぼ 1 で一定であるが、低 K 高 Mg 安山岩、高 K 高 Mg 安山岩では、規格値が 1 前後で変動している。また、従来、低 K 安山岩と一括して区分してきたソレイト質玄武岩（分化トレンド 3、4）と低 K 高 Mg 安山岩（分化トレンド 2）を比較すると、後者が K₂O, Ba, Ce, La, Pb, Rb, Th に富んでいる。また、分化トレンド 3 と 4 のソレイト質玄武岩を比較するとトレンド 3 のものが Rb, Ba に富んでいるが他の元素はほぼ同じ濃集度である。このことは、前述のように分化トレンド 3 と 4 の親マグマはほぼ同じ組成をもつソレイト質玄武岩であることを支持している。

次に、希土類元素の C1 コンドライト規格化パターンについて見てみよう。ここでは、精度良く分析できる La, Ce, Nd, Sm, Yb と広義の希土類元素に含まれる Y^{22), 23)}を規格化図の Ho の位置に置いて重希土類元素としての役割を担わせた。というのは、Ho のイオン半径は 3 価 6 配位で 90.1pm で、Y のイオン半径は 3 価 6 配位で 90.0pm であり極めて近い値を示している²⁴⁾。マグマ中で元素の挙動は、電荷とイオン半径によって決定されるので、Ho と Y はほぼ同じ挙動をするものと思われる。また、Ho よりもイオン半径の大きい Dy は 91.2pm、小さい Er は 89.0pm であるので、Y を Dy と Er の間の Ho 代わりに置いて差し支えないと考えた。

ソレイト質玄武岩では、分化トレンドの異なるステージ 1 の大関山とステージ 3 の矢筈岳の玄

武岩は類似したフラットなパターンを示している。また、低 K 高 Mg 安山岩は、地域によって La と Ce の濃度は異なっているもののパターンそのものは類似しており、ソレイト質玄武岩に比べて、軽希土類元素に濃集しているため、やや急な傾斜を示している。また、図には示していないが、JA-2 の規格化パターンは、低 K 高 Mg 安山岩、特に馬出野高 Mg 安山岩とよい一致を示している。高 K 高 Mg 安山岩は、低 K 高 Mg 安山岩よりもさらに軽希土類元素に富んでおり、より急な傾斜になっている。

これらの図で見る限り、それぞれの親マグマの化学的特徴は、ソレイト質玄武岩では、ステージ 1 と 3、低 K 高 Mg 安山岩では、ステージ 2 と 3、高 K 高 Mg 安山岩ではステージ 2 と 3 のように、活動したステージによって化学的特徴が大きく異なることはない。このことは、肥薩火山岩類は、活動継続時間が 7.6Ma ~ 0.4Ma と長いにもかかわらず、同じ様なマグマ供給システム（マグマの起源物質やマグマの組成など）に支配されていたことを意味する。

ちなみに、肥薩火山岩類にみられる 3 タイプの希土類元素規格化パターンに類似したものは、現在の沈み込み帯の火山列であるインドネシアのスダ弧 Flores-Lembata セクターで、低 K ソレイト、中 K カルクアルカリ、高 K カルクアルカリタイプとしての認められており、最も背弧側にはベイサナイトも活動している。この地域は、火山列間の幅が非常に狭く、Stolz et al.²⁵⁾によれば、スダ弧下のマントルは、極めて不均質で、低 K ソレイトは、沈み込み帯に由来する気相によって汚染された枯渇した MORB ソースマントルの比較的大きな程度の部分融解によって、中 K と高 K カルクアルカリタイプは、MORB ソースあるいは OIB ソース、そして沈み込んだ海洋性堆積物に由来する液/気相の混合物に由来したと考えている。

引用文献

- 1) 宇都浩三, 阪口圭一, 内海 茂 (1997), 鹿児島県北薩地域の新第三紀 - 第四紀火山活動と火山構造性地溝の形成. 地球惑星科学関連学会講演要旨, 671.

- 2) 阪口圭一, 宇都浩三, 内海 茂 (1997), 北薩・霧島・始良地域の第三紀 - 第四紀火山活動. 日本地質学会第104年学術大会講演要旨, 362.
- 3) 宇佐美 賢, 新城竜一, 加藤祐三 (1998), 北薩地域の火成活動とマグマ組成の時空変化: slab bendingとの関係. 岩鉱学会講演会講演要旨, 10.
- 4) 横瀬久芳, 菊池 航, 長尾敬介, 小玉一人 (1998), 九州南西部矢筈岳火山岩類のK-Ar年代. 岩鉱, 93, 151-161.
- 5) 山本 敬 (1960), 肥薩火山区の火山地質学的並びに岩石学的研究. 九工大地質学研究室, 90p.
- 6) 長峰 智, 長谷義隆, 永尾隆志, 阪口和之 (1995), 南部九州肥薩火山区西部鬼岳およびその南西方地域の火山層序. 熊本大学教養部紀要, 30, 143-154.
- 7) 永尾隆志, 長谷義隆, 長峰 智, 角縁 進, 阪口和之 (1998a), 南部九州の鮮新世~更新世肥薩火山岩類の微量元素の特徴 - マグマの成因に寄与する“堆積物成分”について - . 山口大学機器分析センター報告, 第6号, 25-39.
- 8) 永尾隆志, 長谷義隆, 長峰 智, 角縁 進, 阪口和之 (1998b), 南部九州肥薩火山岩類のマグマの成因に寄与した“堆積物成分”について - Rh/WデュアルX線管球を用いた低希釈ガラスビード法による岩石の主成分, 微量成分および希土類元素分析の例 - . 理学電機ジャーナル, 29, 34-46.
- 9) 永尾隆志, 長谷義隆, 長峰 智, 山元正継, 阪口和之 (1992), 南部九州, 肥薩火山岩類の活動史と成因. 日本地質学会第99年学術大会講演要旨, 407.
- 10) 永尾隆志, 長谷義隆, 井川寿之, 長峰 智, 阪口和之, 山元正継, 周藤賢治, 林田賢一 (1995), 九州の平坦面を形成する安山岩の地質学的・岩石学的研究: “洪水安山岩”の提唱. 地質学論集, 44, 155-164.
- 11) 永尾隆志, 角縁 進, 白木敬一 (1997), 全自動蛍光X線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. 山口大学機器分析センター報告, 第5号, 10-15.
- 12) 角縁 進, 永尾隆志, 山田康治郎, 河野久征, 白木敬一 (1997), 低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. 山口大学機器分析センター報告, 第5号, 16-25.
- 13) Gill, J.(1981), Orogrnic andesites and plate tectonics, 390p, Springer-Verlag.
- 14) 佐藤博明 (1989), 高マグネシア安山岩類の生成環境に関する研究. 昭和63年度科学研究費補助金一般C研究成果報告書, 99p.
- 15) Miyashiro, A.(1974), Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. Am. Jour. Sci., 274, 321-55.
- 16) 永尾隆志, 阪口和之 (1989), 南部九州, 肥薩火山岩類の未分化マグマ. 白木敬一編 日本の高マグネシア安山岩, 67-73.
- 17) Shiraki, K.(1981), Boninite and sanukite. Recent Prog. Nat. Sci. Japan, 6, 84-88.
- 18) Meschede, M.(1986), A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. Chem. Geol., 56, 207-218.
- 19) Mullen, E.D.(1983), MnO/TiO₂/P₂O₅: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. Earth Planet. Sci. Lett., 62, 53-62.
- 20) Sun, S.S. and McDonough, W.F., (1989), Magmatism in the Ocean Basins, Saunders, A.D. and Norry, M.J. eds., Geol. Soc. Amer. Spec. Publ., 42, 313-345.
- 21) Anders, E. and Grevesse, N., (1989), Abundances of the elements: Meteoritic and solar. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 197-214.
- 22) 増田彰正 (1979), 希土類元素からみた火成岩の多様性. 241-264. 岩波講座 地球科学4 地球の物質科学 - 岩石鉱物の地球化学 - (松井義人, 坂野昇平編), 294p, 岩波書店.
- 23) Mason, D. and Moore, C.B.(1982),

- Principles of geochemistry. 4th edition.
John Wiley & Sons, 344p.
- 24) Shannon, R.D. (1976), Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 751-767.
- 25) Stolz, A.J., Varne, R., Vavies, G.R., Wheller, G.E. and Foden, J.D. (1990),

- Magma source components in an arc-continent collision zone: the Flores-Lembata sector, Sunda arc, Indonesia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, 585-601.
- 26) 白木敬一, 長尾憲治, 永尾隆志, 角縁進, 松本征夫 (1991), 瀬戸内海西部産瀬戸内火山岩の微量元素の特徴. *岩鉱*, 86, 459-472.

TSFZ装置の試料合成環境の改良

森福洋二*

Improvement of crystal synthesis technique by the traveling solvent floating zone (TSFZ) method

Youji Morifuku*

TSFZ法 (Travelling Solvent Floating Zone) は原材料と種子の間に組成の違う溶剤を挟み結晶育成を行う手法で、溶剤を挟み込むことにより、その結晶の融点よりも低温で結晶育成を行える方法です。

結晶の育成を行うには図2のように、上側に原料棒、下側に種結晶を位置し、その間に穴のあいた白金板を溶融帯支持板兼加熱源として挟み、その上に溶剤を乗せ、白金板を加熱させることにより、溶剤を溶かし、融帯を形成します。白金板には直径1 mm程度の穴が7個開けて



図1 . TSFZ装置

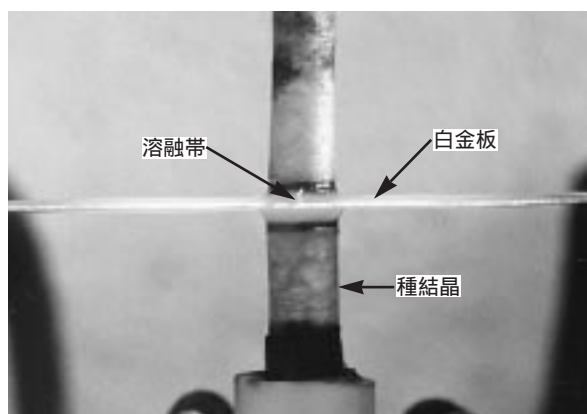


図2 . 炉の中心部

あり、この穴を通じて融帯は上方から下方へ移動するので、融帯と原料棒、融帯と種結晶を常時接触させることにより、白金板を隔てて原料棒の融解側の融液 (上方) と、結晶が析出する側の融液 (下方) が存在することになります。また、原料棒と種結晶を互いに逆回転させることにより、融帯のより効率的な混合を行い、これを下に移動させることにより融帯を結晶化させ、原料棒を融帯化させます。このことにより、上から下へ原料棒が供給され、常に一定量の融帯が形成され、下側の種結晶は下降するに従って、その先端部分に析出した結晶を積み上げて行きます。

今回の改良点は、結晶育成を行うとき、結晶に大気中の水分等の不純物の混入を防ぐため、結晶

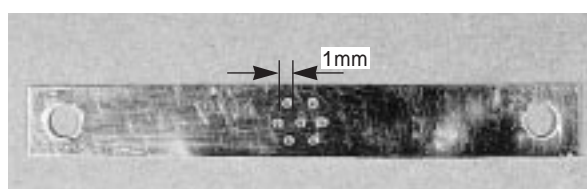


図3 . 熱源の白金板

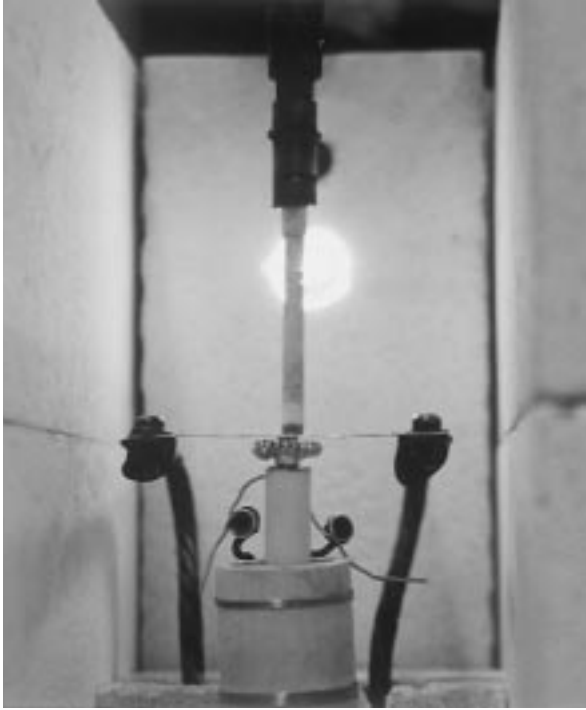


図4．炉の内部

育成が行われる雰囲気乾燥空気にする予定でしたが、結晶化がアルゴンガス雰囲気の中で行うと不純物の混入の少ない結晶ができるらしいとのことから、乾燥空気の代わりにアルゴンガスを使用する事になりました。また、白金板から発生する熱が周囲へ漏れにくい構造にする為に、原料棒、白金板、種結晶の全てを、図4のように耐火煉瓦で囲み込みました。耐火煉瓦は煉瓦同士の接触部分に、凹凸を持たせ、互いにはまりこむ形状にする事により、熱が周囲へ逃げにくい構造にしました。実際に試料が合成される部分は観察しやすいように、耐火煉瓦に図5のように直径15mm～40mm程度の円錐状に広がった穴を開け、以前廃棄になっていた顕微鏡の接眼レンズの一部、直径15mm程度の凸レンズをそこに設置しました。これにより試料の取り付け設定時及び、合成中の状態が拡大した状態で観察できるようになりました。試料合成中は雰囲気としてアルゴンガスを図6のように耐火煉瓦で囲った炉の後部から炉内に直接流し込む構造にしました。また、炉内がほぼ完全な状態に囲まれているため、白金板に通電していない時、炉の内部は暗く、試料の状態が確認しづらいとのことから、炉の内部の耐火煉瓦の壁面に電球を埋め込み白金板を過熱しない状態でも炉内

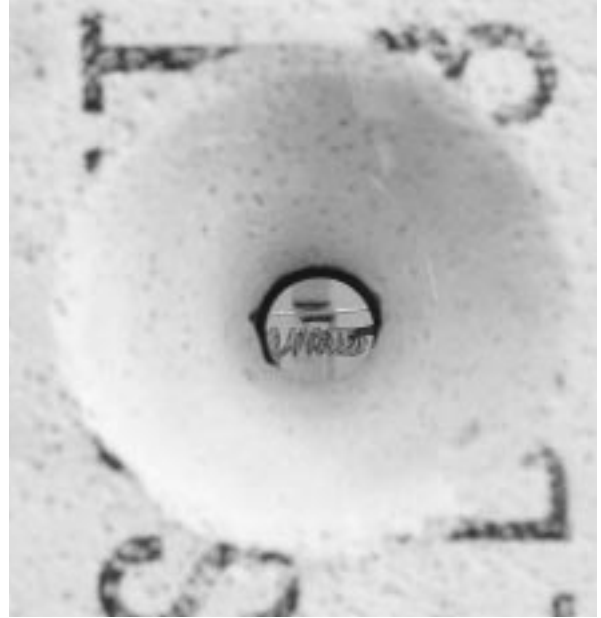


図5．炉の内部拡大鏡



図6．炉後部のアルゴンガス導入口

が明るく観察でき、試料位置の調整などを行う際の作業がしやすくなりました。耐火煉瓦で囲った炉の中のアルゴンガスは、構造上周囲に漏れますが、これは装置の上部の可動範囲を含む装置全体を、厚さ3mmの亚克力板で作成した箱で囲み込み、この中の全ての雰囲気をアルゴンで満たすようにしました。この亚克力の箱の上部にはガス抜き用の穴を設け、亚克力の箱の内部の下方からアルゴンガスが溜まり、上部のガス抜き用の穴から、アルゴンガスよりも軽い大気が押し出されると同時に、真空ポンプにより強制的に排出す

るようにしました。可動範囲の全てを包み囲み込むことにより、より安定した状態の雰囲気の中で試料合成が可能となったはずです。

また実際に結晶育成を行う場合、白金板に加える電圧・電流による、白金板の温度制御、アフタ

ーヒータの温度制御、試料の下降速度等のいろいろな事柄が絡み合いますが、依頼があれば、より効率的な試料合成の行える実験装置への改良を更に続けて行いたいと思います。

九州・山口地区機器分析センター懇談会

機器分析センター長 増山博行

標記の懇談会が3月17日、九州工業大学の機器分析センターにて開催された。音頭をとったのは九州工大の南センター長。最初に話があったのは、昨年9月に千葉大で開催された第2回全国機器分析センター長会議の懇親会の場である。全国会議よりも身近なセンター同士で実質的な意見交換を行いたいということなので、二つ返事で賛意を述べておいた。

今回、標記の懇談会の開催に至ったのには、次のような理由がある。九州・山口地区では大分を除く各大学で機器分析センターの設立が順調に進み、会議に参加できる条件が整ってきたこと。後発組は先発組の教訓を知りたく思い、先発大学は機器更新や組織改革の時期にさしかかるにあたって共同利用の内実の深化と「拠点センター構想」などの特色あるセンターの思惑も交錯する...といったような、懇親会の必要性が熟成しつつあったからである。

懇談会では率直な突っ込んだ意見交換が行われた。先般送られてきた議事録は、しかしながら、地味なものとなっている。これは、今後、懇談会を継続するために、最大公約数的な合意に限ってまとめたからであろう。ここでは私の目に映った懇談会を要約しておこう。

まず、決まったことは懇談会を継続することで、第2回は本年12月に熊本大学で開催することとなった。次に、機器分析センターは学内共同利用施設ではあるが、互いに得手・不得手とする分野があるので、事情が許す限り、相互利用を考えようということである。そのため、学外の利用が可能な機器と、利用の条件、申し込み方法、経費の負担方法等の情報を交換することが申し合わされた。大学によって、機器によって管理運用方法は多様である。本学のセンター機器が機器運用責任者に大きく委ねられているのに比して、他大学では概してセンター職員による管理運用の度合いが高い。その分だけ相互利用は容易であるとの印象を得た。例えば、九工大の場合、1100 m²の建物に主要な機器が21台あり、これが6部門各1名の技官の手

で保守されている。

ついで、センターの運営経費の問題がある。文部省は財政難を理由にセンター経費や維持費の一律カットを行っている。このしわ寄せは、利用料金に跳ね返っているのが通例である。本学の場合、利用者の多くが理学部であるということ、並びに、理学部の機器を管理換えしたという経緯から、理学部が光熱水費の相当部分を負担することで凌いでいる。これは全国的にも希な運営である。ところでセンターは全学の共同利用施設であり、さらに学外との共同利用の促進も望まれている。理学部外の利用が増えるに従い、いつまでも理学部だけに負担をお願いすることはできないであろう。節約は限度があるので、他大学センターのように、消耗品はもとより光熱水費の一部負担を利用者にお願いせざるを得なくなるであろう。

最後に、機器の更新、あるいは新鋭機器の導入に関わる問題である。これまで文部省は、共同利用の特別設備はセンターに設置して共同利用を行うことを歓迎し、そのような要求は比較的採用されやすい状況にあった。しかし、近年、特別設備費関係の予算は大幅に削減されたという。今後は横並びでなく、共同利用の実績や特色をもった機器を求めているという。そのため、より大型・高性能の機器（特殊大型機器）を導入するため、一部の大学は自らを拠点センターと位置づけようとする傾向がある。

国としては限られた財力を有効に使う一つの方策であるかも知れない。しかし、研究は多様な展開・発展をするもので、拠点センターの充実だけでは片手落ちである。自分の大学で身近に使える機器の充実も重要な研究環境の整備の方策であると考えますが、一般論では説得力がないので、ここはやはり実績をつくる必要となろう。すなわち、共同利用と研究の進展の両方の実績を高めなければならないし、そのために為すべきサービスをセンターとしては考えなければならないと言う実感を強くして、懇談会からもどってきた次第である。

利用登録者・研究テーマ一覧（教官のみ）

単結晶自動回折装置

1	野崎 浩二	理学部自然情報科学科	物理学	長鎖化合物結晶の固相転移と結晶構造に関する研究
2	山本 隆	理学部自然情報科学科	情報科学	高分子結晶の相転移ダイナミクス
3	山本 惺史	理学部自然情報科学科	物理学	分子性結晶の相転移
4	長谷部勝彦	理学部自然情報科学科	物理学	誘電体の構造相転移
5	笠野 裕修	理学部自然情報科学科	物理学	構造相転移のX線的研究
6	三浦 保範	理学部化学地球科学科	地球科学	宇宙地球惑星物質の構造の研究
7	増山 博行	理学部自然情報科学科	物理学	強誘電体の構造相転移

動的構造解析装置（DIP-220）

1	野崎 浩二	理学部自然情報科学科	物理学	長鎖化合物結晶の固相転移と結晶構造に関する研究
2	山本 隆	理学部自然情報科学科	情報科学	高分子結晶の相転移ダイナミクス
3	山本 惺史	理学部自然情報科学科	物理学	分子性結晶の相転移
4	長谷部勝彦	理学部自然情報科学科	物理学	誘電体の構造相転移
5	笠野 裕修	理学部自然情報科学科	物理学	構造相転移のX線的研究
6	増山 博行	理学部自然情報科学科	物理学	強誘電体の構造相転移

動的構造解析装置（DIP-3000）

1	野崎 浩二	理学部自然情報科学科	物理学	長鎖化合物結晶の固相転移と結晶構造に関する研究
2	山本 隆	理学部自然情報科学科	情報科学	高分子結晶の相転移ダイナミクス
3	藤井 寛之	理学部化学地球科学科	化学	単結晶のX線結晶構造解析
4	山本 惺史	理学部自然情報科学科	物理学	分子性結晶の相転移
5	長谷部勝彦	理学部自然情報科学科	物理学	誘電体の構造相転移
6	笠野 裕修	理学部自然情報科学科	物理学	想像相転移のX線的研究
7	三浦 保範	理学部化学地球科学科	地球科学	衝撃変成物質の構造解析
8	増山 博行	理学部自然情報科学科	物理学	強誘電体の構造相転移
9	飯石 一明	理学部化学地球科学科	地球科学	鉱物の生成条件と組成，組織及び構造の相互関係
10	右田 耕人	理学部化学地球科学科	化学	遷移金属錯体の構造と電子状態

オフセンター型極低温4軸回折装置

1	山本 惺史	理学部自然情報科学科	物理学	分子性結晶の相転移
2	長谷部勝彦	理学部自然情報科学科	物理学	誘電体の構造相転移
3	笠野 裕修	理学部自然情報科学科	物理学	構造相転移のX線的研究
4	増山 博行	理学部自然情報科学科	物理学	強誘電体の構造相転移
5	増山 博行	理学部自然情報科学科	物理学	次元素クロスオーバーを示すリン酸ベタイン系誘電体の低温構造解析

電子線マイクロアナライザ

1	永尾 隆志	機器分析センター		マンタルメタソマティズムの解明 下部地殻 ~ 上部マンタルの岩石構成
2	今岡 照喜	理学部化学地球科学科	地球科学	火成岩中の造岩鉱物の生成条件
3	加納 隆	理学部化学地球科学科	地球科学	鉱石及び鉱母岩の組成と生成条件に関する研究
4	白木 敬一	理学部化学地球科学科	地球科学	造岩鉱物に関する研究
5	西村祐二郎	理学部化学地球科学科	地球科学	西南日本の変動地帯に関する地質学的・岩石学的研究
6	澤井 長雄	理学部化学地球科学科	地球科学	熱水変質岩中の変質鉱物の組成とその生成条件
7	大和田正明	理学部化学地球科学科	地球科学	鉱物相平衡からみた大陸地殻構成岩の熱史の解析
8	阿部 利弥	理学部化学地球科学科	地球科学	鉱物の成長と合成
9	三浦 保範	理学部化学地球科学科	地球科学	宇宙地球惑星物質のキャラクタリゼーションの研究
10	山崎 鈴子	理学部化学地球科学科	化学	二酸化チタン光触媒の合成
11	飯石 一明	理学部化学地球科学科	地球科学	鉱物の生成条件とその組成, 組織及び構造との相互関係

電子顕微鏡

1	藤島 政博	理学部自然情報科学科	生物科学	核内共生細菌ホロスポラの研究
2	祐村 恵彦	理学部自然情報科学科	生物科学	細胞膜結合アクチン組織の超微的構造
3	三浦 保範	理学部化学地球科学科	地球科学	地球惑星衝撃波物質の構造
4	飯石 一明	理学部化学地球科学科	地球科学	鉱物の生成条件と組成, 組織及び構造との相互関係
5	山岡 郁雄	理学部自然情報科学科	情報科学	

誘導結合プラズマ発光分光分析装置

1	永尾 隆志	機器分析センター		岩石中の希土類元素の分析法の確立 南部九州の 新生代大規模安山岩の活動の成因 マンタルメタ ソマティズムの解明
2	大和田正明	理学部化学地球科学科	地球科学	大陸地殻構成の部分溶解に伴う希土類元素の挙動 と物質移動の解明
3	中市 統三	農学部獣医学科	家畜外科学	硼素中性子補足療法における硼素化合物の分布に 関する研究
4	村上 良子	理学部化学地球科学科	化学	白金族元素の分離分析
5	田頭 昭二	理学部化学地球科学科	化学	界面活性剤を用いる分析化学
6	藤原 勇	理学部化学地球科学科	化学	重金属の測定
7	山崎 鈴子	理学部化学地球科学科	化学	ドロマイト - A 1 水素発生系の研究

I R スペクトロメータ UV 可視光分光分析装置

1	小国 信樹	理学部化学地球科学科	化学	不音触媒反応の研究
---	-------	------------	----	-----------

ラマン分光光度計

1	笠野 裕修	理学部自然情報科学科	物理学	分子内振動のラマン分光による研究
2	三浦 保範	理学部化学地球科学科	地球科学	地球惑星衝撃波物質の構造
3	増山 博行	理学部自然情報科学科	物理学	強誘電体の構造相転移

レーザー装置

- | | | | | |
|---|-------|------------|-----|-------------------|
| 1 | 笠野 裕修 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 構造相転移のレーザー光を用いた研究 |
| 2 | 増山 博行 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 強誘電体の構造相転移 |

EWS

- | | | | | |
|---|-------|------------|------|-----------------|
| 1 | 藤井 寛之 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | 単結晶のX線結晶解析 |
| 2 | 笠野 裕修 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | EWSによるX線回折データ処理 |
| 3 | 増山 博行 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 強誘電体の構造相転移 |
| 4 | 右田 耕人 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | 遷移金属錯体の構造と電子状態 |
| 5 | 内野 英治 | 理学部自然情報科学科 | 情報科学 | 聴覚情報処理に関する研究 |
| 6 | 濱田 亮 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 分子性結晶の相転移 |
| 7 | 野崎 浩二 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 長鎖分子結晶の構造解析 |

分子細胞情報解析システム

- | | | | | |
|---|-------|------------|------|--------------------------|
| 1 | 岩尾 康宏 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | 両生類精子, 卵の構造・情報解析 学生実習・実験 |
|---|-------|------------|------|--------------------------|

分光光度計

- | | | | | |
|---|-------|------------|------|-------------------|
| 1 | 藤島 政博 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | 核内共生細菌ポロスポラの研究 |
| 2 | 三室 守 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | 光合成生物の反応中心の定量 |
| 3 | 祐村 恵彦 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | 細胞性粘菌の細胞骨格の動的構築機構 |
| 4 | 岩尾 康宏 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | 両生類精子プロテアーゼの解析 |

液体クロマト質量分析計

- | | | | | |
|---|-------|------------|----|-----------------|
| 1 | 小国 信樹 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | 有機化合物の構造決定 |
| 2 | 村藤 俊宏 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | 有機ホウ素化合物の合成研究 |
| 3 | 阿部 憲孝 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | 縮合複素環化合物の合成研究 |
| 4 | 村上 良子 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | 金属イオン分離分析に関する研究 |

広帯域誘電体損測定器

- | | | | | |
|---|-------|------------|-----|-------------|
| 1 | 笠野 裕修 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 構造相転移の誘電的研究 |
|---|-------|------------|-----|-------------|

誘電測定

- | | | | | |
|---|-------|------------|-----|------------------|
| 1 | 笠野 裕修 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 強誘電体のD - Eループの観測 |
| 2 | 増山 博行 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 強誘電体の構造相転移 |

LCRメータ

- | | | | | |
|---|-------|------------|-----|--------------|
| 1 | 山本 惺史 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 分子性結晶の相転移 |
| 2 | 笠野 裕修 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 構造相転移の誘電体的研究 |
| 3 | 増山 博行 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 強誘電体の構造相転移 |

クライオミニ冷凍機

- | | | | | |
|---|-------|------------|-----|------------|
| 1 | 増山 博行 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 強誘電体の構造相転移 |
|---|-------|------------|-----|------------|

- | | | | | |
|---|-------|------------|-----|------------------|
| 2 | 笠野 裕修 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 構造相転移のD S Cによる研究 |
| 3 | 増山 博行 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 強誘電体の構造相転移 |

蛍光X線分析装置

- | | | | | |
|----|-------|------------|------|--------------------------------------|
| 1 | 永尾 隆志 | 機器分析センター | | 南部九州の新生代大規模安山岩マグマの成因 マントルメタソマティズムの解明 |
| 2 | 今岡 照喜 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 白亜紀～古第三紀火成岩類の岩石学的研究 |
| 3 | 加納 隆 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 鉍石及び鉍石母岩の組成と生成条件に関する研究 |
| 4 | 白木 敬一 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 岩石中の微量元素の研究 |
| 5 | 西村祐二郎 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 西南日本の変動地帯に関する地質学的・岩石学的研究 |
| 6 | 澤井 長雄 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 鉍脈鉍床形成過程における元素の移動 |
| 7 | 大和田正明 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 全岩化学組成の特徴からみた大陸地殻構成岩の分類 |
| 8 | 村上 良子 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | 架橋粘土化合物の合成 |
| 9 | 三浦 保範 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 地球惑星物質の組成の研究 |
| 10 | 君波 和雄 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 四万十川および三波川帯砕屑岩類の化学組成 |

全自動強力X線回折装置

- | | | | | |
|----|-------|------------|------|---------------------------|
| 1 | 繁岡 透 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | |
| 2 | 澤井 長雄 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 熱水変質岩中の粘土鉍物の同定とその生成条件 |
| 3 | 長谷部勝彦 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 誘電体の構造相転移 |
| 4 | 笠野 裕修 | 理学部自然情報科学科 | 物理学 | 誘電体粉末結晶の評価 |
| 5 | 村上 良子 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | 無機イオン交換体の開発 |
| 6 | 阿部 利弥 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 鉍物の成長と分解 |
| 7 | 三浦 保範 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 地球惑星物質の組成構造の研究 |
| 8 | 飯石 一明 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 鉍物の生成条件とその組成・組織及び構造との相互関係 |
| 9 | 山崎 鈴子 | 理学部化学地球科学科 | 化学 | |
| 10 | 福地 龍郎 | 理学部化学地球科学科 | 地球科学 | 断層破碎帯試料のX線分析 |

DNAシーケンサ

- | | | | | |
|---|-------|------------|--------|-----------------------|
| 1 | 堀 学 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | ゾウリムシのストレス応答遺伝子の解析 |
| 2 | 藤島 政博 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | 核内共生細菌ホロスポラの研究 |
| 3 | 祐村 恵彦 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | 細胞性粘菌細胞分裂機構の分子生物学的解析 |
| 4 | 村上柳太郎 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | ショウジョウバエ消化管の発生遺伝学 |
| 5 | 滝本 晃一 | 農学部生物資源科学科 | 応用生物化学 | 環境要因によるDNA損傷と突然変異誘発機構 |

FPLCシステム (ファルマシア)

- | | | | | |
|---|-------|------------|------|----------------------------------|
| 1 | 堀 学 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | テトラヒメナに存在するカエル卵母細胞の減数分裂再開誘導物質の研究 |
| 2 | 藤島 政博 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | テトラヒメナの細胞分裂の研究 |
| 3 | 岩尾 康宏 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | 両生類の精子プロテアーゼ付活因子の精製 |
| 4 | 山中 明 | 理学部自然情報科学科 | 生物科学 | アゲハチョウ幼虫体液成分の精製 |

規則及び関係委員会

山口大学機器分析センター規則

(主旨)

第1条 この規則は、山口大学学則第7条第3項の規定に基づき、山口大学機器分析センター（以下「センター」という。）に関し必要な事項を定める。

(目的)

第2条 センターは、大型分析機器等（以下「機器」という。）を集中管理し、学内の共同利用並びに機器を利用した教育及び研究を推進することにより、本学の教育研究活動の活性化に着よすることを目的とする。

(業務)

第3条 センターは、前条の目的を達成するため、次の各号に掲げる業務を行う。

- (1) 機器の管理運用に関すること。
- (2) 計測・分析技術の研究及び開発並びにこれらの情報の収集及び提供に関すること。
- (3) 機器の利用及びその講習に関すること。
- (4) 学内の共同利用研究に関すること。
- (5) 本学の学生に対する教育及び研究指導に関すること。
- (6) その他センターの運営に関すること。

(管理委員会)

第4条 センターに関する管理運営の基本方針その他重要な事項を審議するため、山口大学機器分析センター管理委員会（以下「管理委員会」という。）を置く。

2 管理委員会に関する規則は、別に定める。

(運営委員会)

第5条 センターの円滑な運営を図るため、山口大学機器分析センター運営委員会（以下「運営委員会」という。）を置く。

2 運営委員会に関する規則は、別に定める。

(職員)

第6条 センターに、次の各号に掲げる職員を置く。

- (1) センター長
- (2) センターの専任教官

(3) その他必要な職員

(センター長)

第7条 センター長は、本学の専任の教授から選考する。

2 センター長は、センターの業務を掌理する。

3 センター長の任期は、2年とし、再任を妨げない。

4 センター長に欠員が生じた場合の補欠のセンター長の任期は、前任者の残任期間とする。

(センター長の選考)

第8条 センター長の選考は、運営委員会の推薦を参考として、管理委員会の議に基づき、学長が行う。

(センター長の選考期間)

第9条 センター長の選考は、次の各号の一に該当する場合に行う。

- (1) センター長の任期が満了するとき。
- (2) センター長が辞任を申し出たとき。
- (3) センター長が欠員となったとき。

前項第1号に該当する場合の選考は、任期満了の30日前までに、第2号及び第3号に該当する場合は、速やかにこれを行わなければならない。

(専任教官の選考)

第10条 専任教官の選考は、運営委員会の推薦を参考として、管理委員会の議に基づき、学長が行う。

2 この規則に定めるもののほか、専任教官の選考に関し必要な事項は、別に定める。

(利用)

第11条 センターの利用に関し必要な事項は、センター長が別に定める。

(事務)

第12条 センターに関する事務は、人文学部・理学部の事務部において処理する。

(雑則)

第13条 この規則に定めるもののほか、センターに関し必要な事項は、別に定める。

附 則

1 この規則は、平成4年4月14日から施行し、平成4年4月10日から適用する。

2 この規則施行後、最初に任命されるセンター長の選考については、第8条の規定にかかわらず、学長が行う

3 この規則施行後、最初に任命されるセンター長の任期は、第7条第3項の規定にかかわらず、平成6年3月31日までとする。

山口大学機器分析センター 管理委員会規則

(主旨)

第1条 この規則は、山口大学機器分析センター規則第4条第2項の規定に基づき、山口大学機器分析センター管理委員会(以下「管理委員会」という。)に関し、必要な事項を定める。

(審議事項)

第2条 管理委員会は、山口大学機器分析センター(以下「センター」という。)に関し、次の各号に掲げる事項を審議する。

- (1) 管理及び運営の基本方針に関する事項
- (2) センター長の人事に関する事項
- (3) センターの専任教官の人事に関する事項
- (4) 予算及び概算の方針に関する事項
- (5) その他センターの管理及び運営に関する重要な事項

(組織)

第3条 管理委員会は、次の各号に掲げる委員をもって組織する。

- (1) 学部長
- (2) 大学院連合獣医学研究科長
- (3) 附属図書館長
- (4) 医学部附属病院長
- (5) 医療技術短期大学部部长
- (6) センター長
- (7) 事務局長
- (8) 学生部長

2 前項第7号に規定する委員は、教員の人事に関する事項の審議に加わらないものとする。

(委員長)

第4条 管理委員会に委員長を置き、委員の互選とする。

2 委員長は、管理委員会を招集し、その議長と

なる。

3 委員会に事故のあるときは、委員長があらかじめ指名した委員が、その職務を代行する。

(議事)

第5条 管理委員会は、委員の過半数の出席をもって成立する。

2 議事は、出席委員の3分の2をもって決する。

(委員以外の出席)

第6条 委員長が必要と認めるときは、委員以外の者を管理委員会に出席させ、意見を聞くことができる。

(事務)

第7条 管理委員会の事務は、庶務部庶務課及び人文学部・理学部の事務部において処理する。

附 則

この規則は平成9年10月14日から施行する。

山口大学機器分析センター 運営委員会規則

(主旨)

第1条 この規則は、山口大学機器分析センター規則第5条第2項の規定に基づき、山口大学機器分析センター運営委員会(以下「運営委員会」とする。)に関し、必要な事項を定める。

(審議事項)

第2条 運営委員会は、山口大学機器分析センター(以下「センター」とする。)の運営に関する具体的事項を審議する。

(組織)

第3条 運営委員会は次の各号に掲げる委員をもって組織する。

- (1) センター長
- (2) センターの専任教官
- (3) 各学部、医学部附属病院及び医療技術短期大学の教授、助教授又は講師各1名

2 前項第3号の委員の任期は2年とし、再任を妨げない。ただし、委員に欠員が生じた場合の補欠の委員の任期は、前任者の残任期間とする。

3 第1項第3号の委員の任期は2年とし、再任を妨げない。ただし、委員に欠員が生じた場合の補欠の委員の任期は、前任者の残任期間とする。

(委員長)

第4条 運営委員会に委員長を置き，センター長をもって充てる。

2 委員長は，運営委員会を召集し，その議長となる。

3 委員長に事故があるときは，委員長があらかじめ指名した委員が，その職務を代行する。

(議事)

第5条 運営委員会は，委員の過半数の出席をもって成立する。

2 議事は，出席委員の過半数をもって決し，可否同数のときは，議長がこれを決する。

(委員以外の出席)

第6条 委員長が必要と認めたととき，委員以外の者を運営委員会に出席させ，意見を聞くことができる。

(機器運用部会)

第7条 運営委員会にセンターの機器の運用を円滑に行うため，機器運用部会を置くことができる。

2 機器運用部会は，機器の利用者及び管理を担当している者を聴し，機器の利用調整並びに，利用方法等の改善を図ることを目的とする。

3 機器運用部会に関し必要な事項は，運営委員会の議を経てセンター長が別に定める。

(幹事)

第8条 運営委員会に幹事を置き，人文学部・理学部事務長をもって充てる。

2 幹事は，運営委員会の会務について委員長を補佐する。

(事務)

第9条 運営委員会の事務は，人文学部・理学部の事務部において処理する。

附 則

1 この規則は，平成4年4月14日から施行し，平成4年4月10日から適用する。

2 この規則施行後最初に委嘱される第3条第1項第3号に規定する委員の任期は，同条第3項本文の規定にかかわらず平成6年3月31日までとする。

山口大学機器分析センター 運用部会について

平成4年6月23日

1 山口大学機器分析センター運営委員会規則第7条第3項の規定に基づき，山口大学機器分析センター機器運用部会（以下「運用部会」という。）に関し，必要な事項を定める。

2 運用部会は，次の各号に掲げる委員をもって組織する。

(1) センター長

(2) センターの専任教官

(3) センターの技官

(4) 山口大学機器分析センター利用細則第9条に規定する機器運用責任者

3 運用部会に部会長を置き，センター長をもって充てる。

4 部会長は，運用部会を招集し，その議長となる。

5 部会長に事故のあるときは，部会長があらかじめ指名した委員が，その職務を代行する。

6 部会長が必要と認めたとときは，委員以外の者を運用部会に出席させ，意見を聞くことができる。

7 運用部会の事務は，人文学部・理学部の事務部において処理する。

山口大学機器分析センター 利用細則

(主旨)

第1条 この細則は，山口大学機器分析センター規則第11条の規定に基づき，山口大学機器分析センター（以下「センター」とする。）の利用に関し，必要な事項を定める。

(利用の資格)

第2条 センターを利用することができる者は，次の各号に掲げる者とする。

(1) 本学の教職員

(2) 本学の学生

(3) その他センター長が適当と認めたる者

(利用の範囲)

第3条 センターは次の各号に掲げる場合に利用

することができる。

- (1) 学術研究を目的とし、かつ、その成果を公表できるとき。
- (2) 学生の教育を目的とするとき。
- (3) その他センター長が適当と認めるとき。

(利用時間及び休業日)

第4条 センター利用時間及び休業日は、次のとおりとする。ただし、センター長が特に必要と認めたたきは、この限りではない。

利用時間

月曜日から金曜日 午前9時から午後5時まで

休業日

- (1) 日曜日及び土曜日
- (2) 国民の祝日に関する法律(昭和23年法律第178号)に規定する休日
- (3) 本学創立記念日
- (4) 12月28日から翌年1月4日まで

(利用の申請)

第5条 センターを利用しようとする者は、利用しようとする機器ごとに所定の申請書をセンター長に提出しなければならない。

(利用の承認)

第6条 センター長は、前条の規定による申請が適当であると認めるときは、年度ごとに課題番号を付して承認するものとする。

(変更の届出)

第7条 前条の規定により承認された者(以下「利用者」とする。)は、申請書の記載事項に変更が生じたときは、速やかにその変更事項をセンターに届け出て、その承認を受けなければならない。

(機器の供用の方法)

第8条 機器は、次の各号に掲げる方法により供用するものとする。

- (1) 利用者が自ら機器を操作する方法
- (2) 利用者がセンターに測定を依頼する方法
- (3) 学部学生、大学院学生等の教育に利用する方法

(機器運用責任者)

第9条 センター長は、機器の操作及び維持並びに利用者の指導に関する業務を行わせるため、機器ごとに機器運用責任者を置く。

(講習会)

第10条 センターは、機器の操作方法等に関する講習会を開催するものとする。

(利用者の責務)

第11条 利用者は、機器ごとに別に定める使用心得を厳守しなければならない。

2 利用者は、センターの職員及び機器運用責任者(以下「職員等」とする。)の指示に従わなければならない。

(異状時の措置)

第12条 利用者は、機器の操作中その機器に異状を認めるときは、直ちにその機器の操作を中止するとともに職員等に連絡しなければならない。

2 利用者は、機器使用による測定結果に異状を認めるときは、速やかに職員等に連絡するものとする。

3 センター長は、前項に規定する測定結果の異状が機器によるものであると認めるときは、第16条に規定する経費を徴収しないものとする。

(報告)

第13条 利用者は、機器の利用を終了し、又は中止したときは、速やかにその旨を職員等に連絡しなければならない。

2 職員等は、必要に応じて、利用者に対し、その機器の稼働状況について、報告を求めることができる。

(課題番号の転用の禁止)

第14条 利用者は、課題番号を当該課題以外の測定のために利用し、又は第三者に利用させてはならない。

(利用承認の取消し等)

第15条 センター長は、利用者が次の各号の一に該当するときは、その利用の承認を取り消し、又は一定期間その者のセンターの利用を停止することができる。この場合において、停止を命ずるときは、あらかじめ山口大学機器分析センター運営委員会の議を経るものとする。

- (1) この規則又は別に定める使用心得に違反したとき
- (2) センターの運営に重要な支障を生じさせたとき
- (3) その他職員等の指示に従わなかったとき

(経費の負担)

第16条 利用者は、その利用にかかる経費の一部を負担しなければならない。

2 前条に規定する経費の額及び納入方法は別に

定める

(雑則)

第17条 この規則に定めるもののほか、センターの利用に関し必要な事項は、センター長が別に定める。

機器分析センター管理委員会

(平成10年度)

人文学部	学部長	山本 和之
教育学部	学部長	金田 道和
経済学部	学部長	平野 充好
理学部	学部長	飯石 一明 (委員長)
医学部	学部長	加藤 紘
工学部	学部長	大坂 英雄
農学部	学部長	加藤 昭夫
連合獣医学研究科	研究科長	徳力 幹彦
附属図書館	館長	川口 政宏
医学部附属病院長		江里 健輔
医療技術短期大学部	部長	友永 進
機器分析センター	センター長	増山 博行
	事務局長	高石 道明
	学生部長	井上 武

機器分析センター運営委員会

(平成10年度)

センター長		増山 博行
センター専任教官		永尾 隆志
人文学部	教授	近藤 喬一
教育学部	助教授	村上 清文
経済学部	助教授	成富 敬
理学部	教授	青島 均
医学部	教授	中村 和行
医学部附属病院	助教授	服部 幸夫
工学部	教授	大石 勉
農学部	助教授	内海 俊彦
医療技術短期大学部	助教授	右田たい子
人文学部・理学部	事務長	森本 茂雄

センター日誌

1998年

- 4月17日 放射線取扱主任者連絡会（笠野，永尾出席）
- 5月8日 学長ヒヤリング（増山センター長出席）
- 5月29日 「センター報告第6号」発送
- 6月8日 株式会社 トクヤマ RC研究所から施設見学（2名）
- 6月22日 ホームページ改訂（カウンター設置）
- 7月15日 機器運用部会
- 7月31日 運営委員会（TV会議）
- 8月5日 大分大学から施設見学
- 8月31日 管理委員会（TV会議）
- 9月10日 液体クロマトグラフ質量分析装置設置
- 9月22日 第2回国立大学機器・分析センター会議（千葉大；増山，永尾出席）
- 10月28日 ホームページ大幅更新
- 10月28日 山口高校の理数科1年生が理学部に1日体験入学．機器分析センターを見学

1999年

- 1月21日 理学部外部評価委員が機器分析センターを見学
- 2月3日 概算要求の学長ヒアリング（センター長）
- 2月17日 学長と機器分析センター長，地域共同研究開発センター長，遺伝子実験施設長の懇談会
- 2月24日 機器運用部会
- 3月8日 放射線障害予防委員会（理学部と合同）
- 3月17日 九州・山口地区機器・分析センター懇談会（九工大；増山，永尾，森福出席）
- 3月22日 理学部先端科学フェスティバルで高校生らが機器分析センターを見学
- 3月25日 分子細胞情報解析システム（レーザー顕微鏡）設置
- 3月25日 生体高分子構造解析装置（核磁気共鳴装置）設置
- 3月25日 元素分析装置設置
- 3月25日 茨城大学機器分析センターから施設見学
- 3月26日 名古屋工業大学から施設見学

山口大学機器分析センター報告

第7号

発行日 平成11年3月31日

編集・発行 山口大学機器分析センター

〒753-8512 山口市吉田1677-1

電話 (0839)33-5771~5773 事務室)

電子メール morifuku@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp

ホームページ <http://www.sv.cc.yamaguchi-u.ac.jp/kikibun/home1.html>

印刷 株式会社 桜プリント社

〒753-0051 山口市旭通り1-1-6

電話 (0839)22-1712

