

九州大学中央分析センター

# センター ニュース

1

昭和58年6月

## 目 次

1. センターニュースの発刊にあたって . . . . . 2
2. 工学分室より . . . . . 3
3. 分析機器解説シリーズ(1) . . . . . 4  
エスカ・スキャンニングオージェ表面分析装置
4. 研究会の呼びかけ . . . . . 5
5. FT - NMR の重要性について . . . . . 6
6. 第1回講演会の講演要旨 . . . . . 8
7. お知らせ . . . . . 11
  - (1) 中央分析センター建物について
  - (2) エネルギーおよび角度分散型 線  
装置の機種選定について
  - (3) 昭和58年特別設備と昭和59年度  
概算要求の特別設備について
  - (4) 新規購入図書について
  - (5) 人事移動について
  - (6) 講演会、講習会、研究会など
8. お 願 い . . . . . 12
  - (1) 分析相談、利用者の要望、御意見など
  - (2) センターニュースの配布希望者の募集

## 1. センターニュースの発刊にあたって

九州大学中央分析センター長 清 山 哲 郎

すでに九州大学中央分析センターの発足については、センター案内（昭和58年2月）において御挨拶申し上げた所であります。もともと大学の物理系にあってはコンピューターが、化学系にあっては、物質の分析や作成のための高度の機器が欠くことのできないものとして理解されておりました。そして時代の発展とともに化学系でもコンピューターは必須となり、物理系でも物質分析、高純度試料の作成等の機器が欠かせなくなりましたが、さらに生物系においても分子、原子レベルのアプローチが進んで物理的及び化学的研究方法が発展するにつれて同じ事情をもつにいたったのであります。

80年代に入ってコンピューターと情報システムは急速に発展しつつあり、それらは大学にとって不可欠の要素として益々浸透拡大しつつあります。しかし、その一方において高度の分析や試料作成のための機器は、その多くが単能であるという性格もあって組織的な導入利用が甚だ遅れております。国立大学において、分析センターが設置されている所はまだ一、二を数えるにすぎないことがそのあらわれでしょう。その意味からも九州大学に分析センターが設置されたことは仲々に貴重なことであるといえます。皆様のお力で何とかこのセンターを立派に育て上げていただきたいものです。センターが十分機能し、また発展して、九州大学における研究と教育の新しい時代を拓く一つの拠点となり、さらには我邦の大学における分析センターのリーダーとして評価されるようになってほしいと念願しています。

さて、中央分析センターは昨年4月の設置以来組織づくりに追われましたが、関係の委員会、幹事会等の態勢も整いまして、これらの委員や幹事の方々とともにセンター本来の業務にとりかかりつつあります。ここにお届けするセンターニュース第1号もその1つです。これから業務を逐次具体化し推進して行く予定であります。センターの活動が皆様方のお役に立てることを頼っております。センターに関する注文、希望等がありましたら、御遠慮なくおきかせ下さい。

中央分析センター工学分室長 石橋 信彦

本工学分室は、昭和49年4月に工学部の応用化学別館内に設置された旧工学部附属分析機器センターが、中央分析センターの設置に伴ってその一部として振り替えられたものであります。“工学”分室と名付けられていますが、もちろん全学的なもので、工学部、理学部、農学部からの委員で構成されている工学分室委員会によって運営されております。占有面積は現在470㎡で、その中に核磁気共鳴吸収装置、線回折装置、走査型電子顕微鏡、質量分析装置、各種の光分析装置、分離分析装置など約50種の分析装置を揃えております。これらの分析装置のうちには、微量水分分析装置、シンクログラフ、熱分析装置など工学部附属センター当時の維持運営費を捻出して購入したもの、あるいは工学部、総理工研究科の講座の備品を配置換えしていただいた線回折計、原子吸光分析装置などもありますが、多くは工学部所属の分析機器で、それらを工学分室機器として登録していただき利用させてもらっています。装置の運転、結果の解析などについても、機器の所属講座の職員の皆さんに御援助をいただいております。このような訳で、一通りの分析機器を擁しており、かなりの程度の機器分析が可能で、従来から、理、農分野の研究者にも御利用いただいていたものですが、このたび工学部附属から全学共同利用の中央分析センター工学分室に生れ変わったのを機会に、大いに新鋭、大型の分析機器の充実に努め、箱崎地区をはじめ全学の研究者のお役に立ちたいと考える次第です。なお本分室は分析機器以外にも、X-Ray Powder Diffraction File などの若干のデータ集、ハンドブック、さらには多数の分析化学教育用スライドなどを備え御利用をお待ちしています。(詳細は、“九州大学中央分析センター案内”を御覧下さい。)

以上のように、学内研究者各位の御期待に沿うべく努力して行く所存ですが、何分専任職員が助手1名、教務員1名の小世帯ですので、行き届かないところもいろいろ多いかと存じます。利用面、運用面につきまして、お気付きの点は分室長または分室窓口まで、どしどしお申し越し下さいますようお願いいたします。

### 3. 分析機器解説シリーズ(1)

#### エスカ・スキャンニングオージェ表面分析装置

中央分析センター 道 城 正 徳

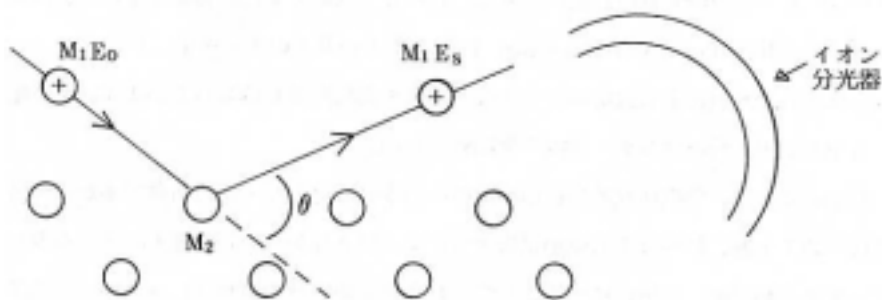
本装置（ ESCA3MK 英国VG社製・昭和53年設置 ）は、 線光電子分光、紫外線光電子分光、スキャンニングオージェ電子分光、二次イオン質量分析および低速電子線回折の各装置で構成されているが、これらの個々の機能等については既に詳しい報告<sup>1)</sup>があるのでそれを参考にしていきたい。今回は昭和58年3月に本装置に追加設置された「低速イオン散乱分光装置（ISS）」について紹介する。

ISS（ Ion Scattering Spectroscopy ）は低速のイオンビームを固体表面に照射し、散乱されたイオンのエネルギーを分光することによって、固体表面の原子や構造を知る装置である。最大の特徴は固体最外表面（第1層）にある原子や吸着原子に関する情報が得られることである。下図に原理の概略を示す。

$E_0$  のエネルギーで入射したイオンは表面の原子によって散乱され、エネルギー分析器に導かれる。散乱されたイオンのエネルギー  $E_s$  は二体衝突による弾性散乱を仮定すれば次のようになる。

$$\frac{E_s}{E_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)^2} \left\{ \cos \theta + \left[ \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{1/2} \right\}^2, \quad (M_2 > M_1)$$

$\theta$  : 実験室系



$M_1$ 、 $E_0$  および  $\theta$  を固定すれば、 $E_s$  から  $M_2$  したがって原子の種類を、またその散乱強度から濃度を知ることができる。またシャドウイング効果などを利用すれば、原子配列や固体表面への吸着構造に関する情報を得ることができる。このように ISS は表面研究の重要な手段の一つである。

今回設置された装置の主要な部分は VG 社製の AG61Gun で、イオン源、エクストラクシ

オンおよび加速装置で構成されており、1KVまでの  $^4\text{He}^+$ 、 $^{20}\text{Ne}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^+$  などが一次イオンとして使用できる。イオンの分光は既設の電子分光用静電アナライザーの極性を変換して行っている。分解能は  $E/E$  で約 1%、イオンと原子の適当な組合せにより、1amu の分離が可能である。

- 1) 山添 昇 麻生 功、九州大学工学部附属分析機器センターニュース Nos.24,25,26  
(昭和 55 年)

#### 4. 研究会の呼びかけ

中央分析センター長 清 山 哲 郎

中央分析センターは分析や試料のサービス業務を第一とするものではありませんがそれだけに終始しては、センターも利用者も歪小化して大きな発展は期待できないでしょう。分析だけをとりましても構造解析、表面状態分析等、ますます高度化し、多様化していますし、超微量分析、生体関連分析等の進歩も急速です。

従ってサービス業務に併行して、たとえばセンターを共通の広場として、分析や試料作成に関する横断的な研究会を設けて皆様方の研究の推進に役立てることが考えられます。研究会としては、単発のものもあるでしょうし、連続したものもあり得るでしょう。あるいは分析などに関係したもので、各部局にまたがるような特定のテーマをえらんで、研究チームをつくり、協同して研究をする、その際、センターがお世話をするといったことが考えられます。とくに後者のようなものがうまく行きますと、九州大学としてユニークでしかも大きな研究活動となり学際的な研究成果が得られることが期待されます。センターの活動としても評価してもらえましょう。こういったことを運営委員会で話し会っておりますが、今の所、イオン電極とか、バイオセンサーなどのセンサー関係や、レーザーを用いる超微量分析など学内に研究者も少なくなく、各部局にまたがっていることから話題に上っています。いずれ具体化したいと存じております。

皆様からも色々とお智恵を出していただきたいと存じます。何かアイデアがありましたら、私どもの方にお寄せ下さい。

## 5 . FT - NMR の主要性について

生産科学研究所 竹 下 齋

今日、有機化合物の構造研究における核磁気共鳴（NMR）スペクトルの役割は極めて大きい。

戦後、紫外吸収、赤外吸収、ラマン分光、旋光分散、質量分析、線結晶解析など、次々に導入された物理化学的な機器測定法は、FT - NMRの発達によって単に有機化学研究の手段であると言うよりは有機化学の存立をも左右する基盤の一つになった。これら物理化学的諸方法はいずれも構造解析に重要な情報を与えるものではあるが、得られる情報の普遍性、多様性と云う面でNMRに及ぶものはない。

線結晶解析法はNMR以上に直接的な構造解析法であるが試料を単結晶として用意する必要がある。このことは単に液態、気態試料の測定が不可能であるのみならず、実はmg程度の純物質を必要とする点の制約が重大である。この点、極微量で測定可能な質量分析法は二重収束型の高分解能スペクトル装置の発達とデータ処理方法の進歩により、構造解析における重要性が増々大きくなっているが、他の分光分析法と異って非破壊分析法でない為に、観測にかかる迄に試料が化学変化を受けていると云う制約と、定量性が問題であることから結果を構造解析に利用する際には慎重な注意が必要である。

これに比してNMRは定量性に優れ、微量の試料での測定も積算と云う手段で克服できる利点がある。観測するシグナルは或る核種の試料化合物中における化学環境の影響を受けるので構造的要因と結びついた情報として構造研究の大きな武器になるのである。先述の分光学的な諸方法は試料分子の全体像や特定の官能基の存否を知る上で貴重であるが、官能基の排列の仕方を知るのには「今一步」である。例外的に質量スペクトルの解裂パターンの解釈から排列の様式を知ることができるけれども、残念ながら質量スペクトルから得られる結果は一義的なものではなく、複数の可能性を残している場合が多い。この点ではNMRの独壇場であって、NMRシグナルはその相対的な位置によって化学的な環境（官能基の種類）を教え、結合を介して作用を及ぼし合うので（スピンスピン相互作用）官能基の間の遠近（構造）が判る。更に、空間的に作用し合う核種同士（核Overhauser効果）のシグナルから立体化学の知見が得られ、二つ以上の状態間の動力学をシグナルの合一や非平衡的なシグナル強度を観測することによって知ることができる。

また、NMRは核種によってシグナルの共鳴位置が異なるので、測定に際して他の核の

妨害を受けない。このことから、同位体相互の識別ができるので同位体標識試料による研究に適し、非放射性的同位体で標識することができるし、系中に存在する微量成分の核種の測定もできる。

有機化合物の最も重要な構成元素である  $^1\text{H}$  の NMR、次いで  $^{13}\text{C}$  の NMR が研究対象となったことは当然の成り行きであるが、 $^{13}\text{C}$  - NMR の測定に FT (フーリエ変換) 方式を用いるパルス照射型機器の開発が必須であった。天然に 99% 存在する  $^{12}\text{C}$  は磁気モーメントを持たないから NMR は観測されない。従って 0.9% 存在する磁気モーメントを持つ安定同位体  $^{13}\text{C}$  の信号を取り出す必要がある。この  $^{13}\text{C}$  のシグナルは天然存在比が低い上に  $^1\text{H}$  に較べて感度が低く、更に化学環境の差による共鳴域が  $^1\text{H}$  に較べて 20 倍位広い。これら技術的な難点を克服して実用的なスペクトルを得る方法が、高周波をパルス状に繰返して照射し、フーリエ変換によって共鳴シグナルを拾い出す FT-NMR である。FT-NMR は繰返しの時間を調節することによって NMR の特徴である動力学的過程を含んだ状態間の時間分解スペクトルが容易に測定でき、繰返しの回数を大きくすることにより、微量且つ貴重な試料の測定が可能である。

本年 4 月、同志社大学で開催された、日本化学会第 47 春季年會に於て、北海道大学の正宗直教授は大豆シスト線虫のフ化誘起物質グリシノエクレピン A の単離を報告されたが  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  mg の超微量の生物活性天然有機化合物の NMR スペクトルによる官能基分析の結果を示された。現代の我が国の天然物化学における一つの金字塔であるこの研究は、10 年を越える有効成分の抽出精製の苦闘の後に、利用できる様になった 500 メガヘルツの超電導磁石を用いる高分解能 FT-NMR から得られた和見が重要な寄与をなしている。

さて、NMR の泣き所は、近い所にある (スピンスピン相互作用の大きい) よく似た官能基同士のシグナルが重って解析困難になることである。これを克服するには、よく似た官能基の出すシグナルをそれらの相互作用に較べて遠くに離してやる必要がある。このような要求から生れたのが 500 メガヘルツを頂点とする高磁場の超電導磁石を用いる FT-NMR で、現在は既に 600 メガヘルツの磁石が試作されつつある。NMR の初期の装置は 30 メガヘルツで、我が国に輸入された 1 号機も 40 メガヘルツであった。現在の機器はその精度 (分解能) において 20 倍近くなったことになる。

九州大学の各学部には 90、100 メガヘルツの FT-NMR 装置が (理、工、農、薬、生研) 設置され、広く学内外の利用に供されている。本分析センターの登録機器としても、生研設置の 2 台の FX-100 型機が  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  - 用、及び多核観測用として運営されてい

る。

本学内外の研究者の間に500メガヘルツ以上の大型FT-NMR装置の設置を望む声が強くなりつつあるのは、以上のことから極めて必然的であり、NMRの有執化学的研究に果す重要性を考えると、この際、炭素化合物を対象とする総ての科学の研究進展に取つて最大の緊急事であることを主張したい。残念乍ら、九州地区の国立大学では熊本大学医学部に200メガヘルツの装置が設置されているのみである。今や、九州大学は分析センターの整備によって名実共に大型研究機器の効率的な共同利用態勢が整った。この機に世界の最高水準の大型超電導FT-NMR装置を設置すべきであろう。既に全学研究者のご理解の許に本センターを通じて概算要求をお願いする段階に至ったが、その実現の為、更に一層のご尽力ご援助を仰ぎたいと念じている。

## 6. 第1回中央分析センター講演会報告

中央分析センターの第1回講演会は、工学部石橋教授と理学部岡崎教授の両先生に御講演をお願いし、昭和58年2月15日筑紫地区共通管理棟大会議室において午後3時より開催されました。

講演会はセンター長清山教授によるセンター設立の経緯並びに今後の活動方針などの御挨拶に始まり、薬学部大倉教授を座長として石橋教授、工学部松尾教授を座長として岡崎教授の講演が行われました。

両先生にはそれぞれ御専門のテーマにつき該博なる講演をなされ、引続き活発な質疑応答もあり、多数の采聴者に深い感銘を与え、午後5時盛会裡に終了しました。つぎに両先生の講演要旨を掲載いたします。

### A. レーザーを利用する超微量分析

工学部 石橋 信彦

分析法の高感度化は現在分析化学に課せられた重要課題の一つである。レーザーを励起光源とする方法は、従来から高感度分析法として用いられているけい光分析を格段に高感度化することが期待される。また光音響分析法、サーマルレンズ分析法、光イオン化分析法などの新しい超微量分析も発展しつつある。ここではこれら新しいレーザー励起分析法にふれると共に、主として演者らが行っているレーザー励起ない光分析法、サーマルレンズ分析法について述べる。



けい光強度は入射光の強度に比例するので高輝度のレーザーを励起光源とするけい光分析は、発けい光性成分の名微量分析に対して極めて有力である。たとえば  $N_2$  レーザー励起色素レーザーを光源とし、けい光を光子計数することにより、純溶液中のフルオレセインを  $10^{-15}M$  程度まで ( $0.02 \text{ ppt}$ 、 $\text{ppt} = 1 \times 10^{-12}$ )、リボフラビンについては  $0.6 \text{ ppt}$  程度まで検出できる。実試料では不純物のけい光、ラマン光などが妨害する。この妨害の除去にはけい光の時間分解計測が有効である。またけい光寿命が測定できれば、定性分析に利用できる。多環芳香族炭化水素を例とし、試作したサブナノ秒のパルス幅をもつ大気圧動作窒素レーザー及び同レーザー励起の色素レーザー、これを用いるけい光寿命の測定、さらに同色素レーザーを用いる液体クロマト検出法などを紹介する。

サーマルレンズ分析法は、光吸収により生じた試料中の局所的“凹レンズ”のために、通過するレーザー光が広がり又は収縮するのを計測して分析する方法である。この方法は従来の吸光分析法に対して  $10^3 \sim 10^4$  倍の高感度を与える。気体試料については研究がほとんどないが、 $Ar^+$  レーザーを用い、 $NO_2$  について  $5 \text{ ppb}$  の検出限界が得られた。パルスレーザー ( $N_2$  レーザー励起色素レーザー) では  $800 \text{ ppb}$  にとどまったが、これはレーザーの出力が小さいため、高出力の YAG レーザーなどを用いれば極めて高感度の検出が行えると予想される。

## B. X線分析の展望

理学部 岡崎 篤

中央分析センターに設置が予定されている「エネルギーおよび角度分散型 線分析装置」について、その構成、性能、研究対象などを概説する。

この装置は、

- (1) エネルギー分散型蛍光 線分析装置
- (2) エネルギー分散型 線回折装置
- (3) 角度分散型 (4 軸型) X 線回折装置

および補助機器からなり、(1)、(2) は 58 年度、(3) は 59 年度に設置の予定である。

まずエネルギー分散、角度分散両方式について記す。回折実験の基礎である Bragg の条件  $2d \sin \theta = n\lambda$  を見れば明らかなように、指数  $h$  で表わされる種々の結晶面についての反射を測定するには、 $\theta$  と  $\lambda$  のいずれかまたは両方が可変であることが必要である。X 線管から得られる X 線のスペクトルには、強度が大きく単色性の良い特性線が含まれているので、それを使った測定が一般に有利であり、そのためには可変が必要条件となる。

この方式が“角度分散”方式で、現在に至るまで線回折測定主流を占めている。この方式には、従って70年の伝統があり、その方法論は確立されている。その典型とも云うべきものが上記(3)の4軸型自動X線回折装置である。

一方、タングステン対陰極などからの連続線、シンクロトロン放射による線は白色線であるので、固定の条件での測定が可能である。すなわち異なる $h$ についての反射は異なる(すなわち異なるエネルギー)で起るので、回折線のエネルギーを測定すれば、“角度分散”の場合に対応する情報が得られる。この方式を“エネルギー分散”方式と呼ぶ。この種の測定には、十分なエネルギー分解能をもつ検出器が必要である。従来使用されてきた比例計数管、シンチレーションカウンターはこの条件を満足しないが、最初線検出器として開発された半導体検出器(Si、Ge)は、現在ではエネルギー分解能が150eVに達しており、我々の使用目的には十分な性能をもつ。蛍光線分析についても全く同様に“角度分散”および“エネルギー分散”両方式が適用できる。

これら二方式はそれぞれ次の特色をもつ。すなわち角度分散方式は高分解能かつ確立した方式であるのが特長であるのに対し、エネルギー分散方式は白色線が使えること、試料と検出器とを固定したままで測定できることが長所である。後者の良所は、回折測定では、試料を高・低温、高圧など特殊な環境下におく場合に有利であるし、蛍光分析については測定を格段に容易にする。

従って前記3装置の特色、用途をまとめると次のようになる。

装置	特色	用途
(1)	操作が容易 全自動	液体、団体のあらゆる試料について Na~Uの全元素の定性および定量分析
(2)	試料、検出器固定で測定可能 (利用者による測定法開発の自由度あり)	特殊環境下での結晶構造決定 構造相転移の研究 線異常分散の測定
(3)	高精度測定 全自動	室温付近での結晶構造の精密決定 散漫散乱の測定

それぞれについて説明をする予定である。

## 7.お 知 ら せ

### (1) 中央分析センターの建物について

中央分析センターの建物は、御関係各位の御努力により本年度の建設が認められ、9月着工の運びとなりました。建物の面積は1340㎡(3階建)です。建物の設計などにつきましては、センター運営委員会の中に設けられたセンター建物に関する小委員会(委員長 山添教授)において、慎重に進められております。

### (2) エネルギー分散型 線分析装置の機種選定について

昭和58年度の特別設備として設置が認められましたエネルギー分散型 線分析装置につきましては、センター運営委員会の中に設けられた購入検討委員会(委員長岡崎教授)におきまして、機種選定などが慎重に進められております。本年度に購入される各機器は、X線発生装置、蛍光 線装置、ゴニオメーター、SSD、SC、PSPC、クライオスタットなどを予定しています。

### (3) 昭和58年度特別設備および昭和59年度概算要求の特別設備について

これらについては、それぞれ以下のような装置を要求しています・

#### A. 昭和58年度特別設備(1千万円以下)

フーリエ変換赤外分光光度計	9,970千円
ハイレートスバツタリング装置	9,880千円
日立分光蛍光光度計	9,480千円

#### B. 昭和59年度概算要求の特別設備

単結晶自動 線回折装置	61,800千円
JNM - GX500 形高分解能 FT-NMR 装置	180,000千円
高周波アルゴンプラズマ発光分析装置	64,700千円

### (4) 新規購入図書について

昭和58年2月発行のセンター案内以後、以下の図書を購入しましたので御利用下さい。

#### A. 中央分析センター(筑紫地区)

- 薄膜作成の基礎(麻蒔立男)
- 岩波数学辞典(日本数学会編)
- データ通信(データ通信教育研究会編)

電気応用（電気学会篇）

線結晶解析の手引き（桜井敏雄）

Electron Spectroscopy ; Theory , Techniques, and Applications, Vol.4,  
(Brundle and Baker)

Atomic and Molecular Collisions ( Sir H.Massey )

Elementary Atomic Structure ( G.K.Woodgate )

Electrons in Solids ; An Introductory Survey ( R.H.Bube )

Diffraction Rhysics ( J.M.Cowley )

B . 工学分室（箱崎地区）

X-Ray Powder Diffraction File ( Inorganic Sets31 )

(5) 人事移動について

センター工学分室では、大木 章助手が工学部合成化学科第5講座へ転出し、後任として4月1日より陶山容子助手が着任いたしました。

(6) センターでは、講演会、講習会を適宜開催いたしますが、開催地としては、筑紫地区、箱崎地区、病院地区を順次回ることを考えています。講演会、講習会に関する御意見、御希望がありましたらお寄せ下さい。

8 . お 願 い

(1) センターニュースは年4回発行の予定です。センターニュースでは分析相談や利用者の要望、御意見等も掲載していきたいと思っておりますので、電話あるいは文書でお寄せ下さい。

(2) センターニュースの配布を希望される方は、センター事務室に御連絡下さい。

中央分析センター事務室（筑紫地区）(学内) 239

工学分室事務室 （箱崎地区）(学内) 5973