

ぶんせき ⑨

Bunseki 2021

The Japan Society for Analytical Chemistry



日本分析化学会

<http://www.jsac.jp>

走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡
Scanning Probe Microscope/Atomic Force Microscope

SPM-Nanoa™

あなたの「観たい」を叶えます

 **SHIMADZU**



1| 自動観察 レーザーの光軸調整と観察中の条件設定、画像処理を自動化



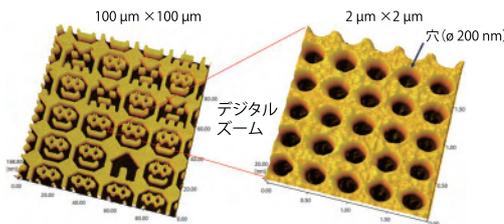
 ANALYTICAL INTELLIGENCE



従来のSPMでは慣れが必要だった光軸調整と観察中の条件設定、画像処理を自動化することで、ストレスフリーな観察をサポートします。

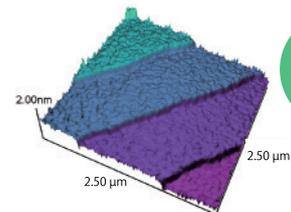
操作の流れを動画で体験 ▲

2| 高性能 8K画像で高解像度広域観察



3| 時間短縮 ハイスループット観察

TiO₂の原子ステップ観察



観察時間
約25秒*

*観察時間は観察条件によって異なります。

ぶんせき Bunseki 2021 Contents 9

目次

とびら	JASIS 2021 の開催に向けて／杉田隆通 439
入門講座	レーザーを用いる分析技術 超解像蛍光顕微鏡法／堀田純一，羽鳥晋由 440
解説	分析化学における実験手順や物質概念の視覚化を志向した 簡易教材／中釜達朗 446
ミニファイル	地域発の分析化学 近赤外分光法による茶葉の成分分析技術／藤井 拓 453
話題	イオン液体の“研究ブーム”に学ぶ「検索キーワード」の重要性 ／岩月聡史 455
技術紹介	ナノインデントを用いた機械的特性評価手法 ナノスケールの硬さ・弾性率・スクラッチ・DMA 評価手法の 紹介／二軒谷 亮 457 環境 DNA 分析の「い・ろ・は」 サンプリングから分析・解析まで，実践のための技術 ／玉田 貴・芝田直樹 462 逆相クロマトグラフィーにおける 100 % 水系移動相の使用時の 問題点について／長江徳和，塚本友康，小山隆次 469
トピックス	AFM-IR による毛髪内の脂質分布と保湿性の関係性調査 ／佐藤聡太郎 474 地質試料に含まれる有機分子の高空間分解能イメージング分析 ／伊左治雄太 474
こんにちは	九州大学大学院農学研究院 松井研究室を訪ねて／森 健，井倉則之 476
リレーエッセイ	コーヒー始めました／植田郁生 479
表彰	2021 年度日本分析化学会 学会賞・学会功労賞・技術功績賞・ 奨励賞・女性 Analyst 賞受賞者 480
ロータリー	494 談話室：企業で働く分析技術者に向けて／インフォメーション：第 88 回日本分析 化学会有機微量分析研究懇談会・第 116 回計測自動制御学会力学量計測部会・第 38 回合同シンポジウム；第 40 回分析化学基礎セミナー（無機分析編）；理事会だ より（2021 年度第 1 回，第 2 回）；X 線分析研究懇談会「第 16 回浅田栄一賞」/ 執筆者のプロフィール

〔論文誌目次〕	499	〔広告索引〕	A5
〔お知らせ〕	M1	〔ガイド〕	A6
〔カレンダー〕	iii		

放射能測定信頼性を確保する放射能標準物質を開発 —牛肉および魚類放射能分析用認証標準物質—

(公社)日本分析化学会では、2011年3月の原発事故により広く飛散した放射性物質の放射能濃度を信頼性高く定量するための認証標準物質を開発し頒布中である。開発された標準物質は、国内の信頼ある分析機関の計量トレーサビリティが確保された測定機により求められた値に基づく共同分析により JIS Q0035(ISO ガイド 35)に準拠して認証値および不確かさが決定された。

1) 放射能分析用牛肉認証標準物質

(低濃度: JSAC 0753, 0754, 高濃度: JSAC 0751, 0752)

○認証値と拡張不確かさ U (包含係数 $k = 2$) 基準日: 2012年11月19日

	低濃度	高濃度
^{134}Cs 放射能濃度 (Bq/kg):	63 ± 6	174 ± 12
^{137}Cs 放射能濃度 (Bq/kg):	106 ± 9	297 ± 20
^{40}K 放射能濃度 (Bq/kg):	283 ± 54	276 ± 46

○充填容器と価格

JSAC 0753, 0751:100 ml 容器用 20,000 円, JSAC 0754, 752:1 L 容器用 100,000 円 (価格はいずれも本体価格、送料込み・消費税別)

2) 放射能分析用魚類認証標準物質

(魚肉: JSAC 0781, 0782, 0783, 魚骨: JSAC 0784, 0785)

○認証値と拡張不確かさ U (包含係数 $k = 2$) 基準日: 2014年11月1日

	魚肉	魚骨
^{134}Cs 放射能濃度 (Bq/kg):	62 ± 5	141 ± 10
^{137}Cs 放射能濃度 (Bq/kg):	196 ± 14	445 ± 29
^{40}K 放射能濃度 (Bq/kg):	349 ± 29	783 ± 43
^{90}Sr 放射能濃度 (Bq/kg):	—	11.5 ± 1.2

○充填容器と価格

JSAC 0781:U8 容器(50 mm 高さ) 20,000 円, JSAC 0782, 0785:100 mL 容器 20,000 円,

JSAC 0783:1 L 容器 100,000 円, JSAC 0784:U8 容器は 1 回 5,000 円のレンタル品(価格はいずれも本体価格、送料込み・消費税別)

* 内容に関する問い合わせ先: (公社)日本分析化学会 標準物質係 TEL: 03-3490-3351, FAX: 03-3490-3572, E-mail: crmpt@ml.jsac.or.jp, <http://www.jsac.jp/srm/srm.html/>

* 頒布に関する問い合わせ先: 西進商事(株)東京支店, TEL: 03-3459-7491, FAX: 03-3459-7499, E-mail: info@seishin-syoji.co.jp, <http://www.seishin-syoji.co.jp/>



写真左 ポリエチレン袋に装填された牛肉認証標準物質



写真右 U8 容器(50 mm 高さ), 100 mL 容器, 1 L 容器に充填された魚肉認証標準物質

ISO/IEC 17043 に基づく分析技能試験「第7回放射能分析技能試験：食品（牛肉）」参加試験所の募集

		募集	(8号 M1)
9月	13日	第33回イオン交換セミナー「リチウムに関連したイオン交換技術」〔オンライン開催〕	(8号 M3)
	13~17日	第9回対称性・群論トレーニングコース〔高エネルギー加速器研究機構つくばキャンパス〕	(8号 M3)
	15~17・21日	第72回コロイドおよび界面化学討論会〔オンライン開催〕	(7号 M10)
	16日	熱測定オンライン討論会2021〔オンライン開催〕5回目/全5回	(6号 M7)
	17~18日	Spring-8 シンポジウム2021~Spring-8 将来像からのバックキャストイング~〔オンライン開催〕	(8号 M4)
	19~24日	The 7th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry 2021 (APSORC21)〔福島県郡山市〕	(2020年8月 M3)
	22~24日	日本分析化学会第70年会〔オンライン開催〕	(8号 M6)
	22~24日	日本放射能化学会第65回討論会(2021)〔オンライン開催〕	(8号 M4)
	28日	第363回液体クロマトグラフィー研究懇談会〔Zoom オンライン例会〕	(8号 M1)
	28日	(公社)日本材料学会腐食防食部門委員会第338回例会〔オンライン開催〕	(M 6)
	30日	長野地区講演会〔オンライン開催〕	(8号 M3)
10月	2・3日	令和3年度化学系学協会東北大会〔日本大学工学部〕	(4号 M2)
	12日	2021年度液体クロマトグラフィー分析士五段認証試験〔日本分析化学会会議室〕	(7号 M7)
	12~15日	第7回材料WEEK〔京都テルサ〕	(7号 M10)
	14~15日	第34回日本吸着学会研究発表会〔オンライン開催〕	(7号 M10)
	15日	プラズマ分光分析研究会第113回講演会—品質管理等のルーチン分析から最先端の研究開発を支える分析化学の底力—〔福山市生涯プラザおよびオンライン開催〕	(M 6)
	15~18日	Asian Conference on Analytical Sciences 2020 (ASIANLYSIS 2020) 延期のお知らせ〔国立台湾大学化学科〕	(3号 M1)
	18・19日	入門触媒科学セミナー〔Zoom 利用オンライン開催〕	(8号 M2)
	19日	2021年度LC/MS分析士五段認証試験〔日本分析化学会会議室〕	(7号 M7)
	21日	第364回液体クロマトグラフィー研究懇談会〔Zoom オンライン例会〕	(M 2)
	21・22日	連合年会2021(第35回日本イオン交換研究発表会・第40回溶媒抽出討論会)〔西日本総合展示場〕	(8号 M4)
	25~27日	第42回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム〔アクロシティ浜松コングレスセンター〕	(6号 M7)
	27~29日	第57回熱測定討論会〔オンライン開催〕	(M 6)
	27~29日	電子機器トータルソリューション展〔東京ビックサイト南展示棟〕	(8号 M4)
	28・29日	第26回高分子分析討論会(高分子の分析及びキャラクタリゼーション)—研究者募集—〔つくば国際会議場〕	(5号 M2)
	28・29日	第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会〔金沢歌劇場〕	(5号 M3)
11月	4・5日	ナノ材料の表面分析講習〔オンライン開催〕	(M 3)
	5・6日	第57回X線分析討論会〔福岡大学中央図書館1階多目的ホール〕	(7号 M9)
	10日	日本希土類学会第39回講演会〔崎陽軒本店会議室〕	(8号 M4)
	8~10日	第70回ネットワークポリマー講演討論会〔関西大学100周年記念会館〕	(6号 M7)
	11日	日本学術フォーラム「ゼロカーボン社会を支える最先端分析技術」〔オンライン開催〕	(M 6)
	16日	2021年度液体クロマトグラフィー分析士四段認証試験〔日本分析化学会会議室〕	(7号 M8)
	16・17日	第18回放射線プロセスシンポジウム〔Web開催〕	(7号 M10)
	17~19日	第37回近赤外フォーラム〔オンライン開催〕	(6号 M7)
	18・19日	第11回イオン液体討論会〔Web開催〕	(M 6)
	19日	第36回元素分析技術研究会〔オンライン開催〕	(8号 M2)
	19日	(公社)日本分光学会第5回MAIRSワークショップ〔京都大学化学研究所〕	(M 6)
	25~27日	第32回クロマトグラフィー科学会議〔東京理科大学野田キャンパス7号館〕	(6号 M7)
	26日	2021年度「ぶんせき講習会」(発展編)「分析における人工知能(AI)~AIでの課題を解決にむけて」〔Webex オンライン開催〕	(M 3)
	29日	第62回機器分析講習会第2コース:HPLCとLC/MSの基礎《初級者、中級者のための実務講座》〔Web開催〕	(M 4)
	30日	2021年度LC/MS分析士四段認証試験〔日本分析化学会会議室〕	(7号 M8)
12月	1~3日	第48回炭素材料学会年会〔沖縄県男女共同参画センターていりる〕	(7号 M10)
	3日	2021年第37回イオンクロマトグラフィー討論会〔オンライン開催〕	(M 5)
	9・10日	第36回分析電子顕微鏡討論会〔オンラインによるWeb会議形式〕	(M 6)
	16・17日	第37回分析化学における不確かさ研修プログラム〔日本電気計器検定所本社〕	(M 2)
2022年			
1月	11~13日	ゼロカーボンエネルギーシステム国際会議 International Symposium on Zero-Carbon Energy Systems, IZES〔東京工業大学大岡山キャンパス〕	(M 6)
6月	2~4日	みる・はかる・未来へつなぐ科学機器展 東海サイエンスパーク2022〔名古屋国際会議場〕	(M 6)

海外技能試験代行サービス

技能試験とは・・・

技能試験提供機関が提供する未知のサンプルを分析することによって分析技能を測るテストです。分析能力に関して中立的な評価が得られ、国内外の参加試験所と分析能力の比較（外部精度管理）が出来ます。年々、化学物質の通関は非常に厳しくなっています。技能試験のサンプルは「未知」の物質であるため輸入が難しいものもあり、国内では毒物劇物取締法など特殊な法令に沿った通関手続きが必要です。当社はコンプライアンスを遵守し輸入の代行をいたしております。

(当社取り扱い技能試験提供機関)

- ・ LGC(イギリス)
- ・ CTS(アメリカ)
- ・ NIL(中国)
- ・ iis(オランダ)
- ・ PTP(フランス)

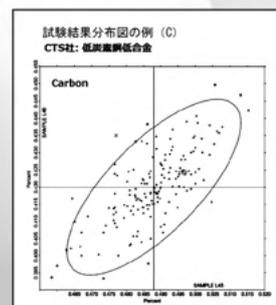
(代行内容)

- ・ 法令確認・通関の代行
- ・ 海外試験提供機関への登録、送金の代行

ISO17043(技能試験提供者の認定)を取得した機関が開催する試験も多数取り扱っております。

(種類)

金属材料中元素分析、フタル酸エステル類、物性試験(引張・曲げ・硬さ)、ニッケル溶出試験、医薬品、化粧品、環境分野、オイル、食品、玩具規制専用試験など



New

LGC製

新型コロナウイルス (COVID-19、SARS-CoV-2) 測定

核酸増幅検査の SARS-CoV-2 (COVID-19) 検出で使用する技能試験サンプルを LGC にて提供いたします。サンプルは非感染性で、オープンリーディングフレーム (ORF1a)、RNA 依存性 RNA ポリメラーゼ (RdRp)、E (エンペロープ)、N (ヌクレオカプシド) または S (スパイク) などのコンセンサス遺伝子配列領域を対象とした分子アッセイに適しています。世界中で COVID-19 の検査方法が急増する中、技法試験を含む外部の品質保証ツールを用いて、研究室で行われる検査方法および検査結果の信頼性や正確性を確立する必要があります。

■測定項目	■サンプル供給	■メーカー発送日(2021年)
SARS-CoV-2分子PCR	2本 × 1.5ml溶液	9/27、11/29
SARS-CoV-2抗原	3本 × スワブ容器	9/27、11/29
抗SARS-CoV-2抗体	2本 × 0.75ml血漿溶液	11/29

※詳しい詳細などは随時お問合せ下さい

New

ポリマー中有害成分測定

重金属元素、臭素系難燃剤、フタル酸エステル類など、日本分析化学会で行われていた技能試験が当面休止となりました。お困りでしたら海外技能試験を代替としてご紹介させていただきますので、ぜひお問合せ下さい。

▶ YouTubeチャンネル【西進商事公式】

弊社取り扱い製品の情報を公開中です。(順次アップロード予定)



SEISHIN

標準物質専門商社

西進商事株式会社

http://www.seishin-syoji.co.jp/

— 西進商事は日本分析化学会の販売総代理店です —

本社 〒650-0047 神戸市中央区港島南町1丁目4番地4号
TEL.(078)303-3810 FAX.(078)303-3822
東京支店 〒105-0012 東京都港区芝大門2丁目12番地7号(RBM芝パークビル)
TEL.(03)3459-7491 FAX.(03)3459-7499
名古屋営業所 〒450-0003 名古屋市中村区名駅南1丁目24番地30(名古屋三井ビル本館)
TEL.(052)586-4741 FAX.(052)586-4796
北海道営業所 〒060-0002 札幌市中央区北二条西1丁目10番地(ピア2・1ビル)
TEL.(011)221-2171 FAX.(011)221-2010

New

高いパフォーマンスと使いやすさの両立

Spectrofluorometer/分光蛍光光度計

FP-8050 series



感 度

Supreme

- クラス最高レベルの感度
- 自動高次光カットフィルター
- 正確で簡単なスペクトル補正
- 検出感度の自動調整

簡 単

Smart

- シンプルなユーザーインターフェース
- 簡単・便利な付属品自動認識機構
- 充実した測定支援機能

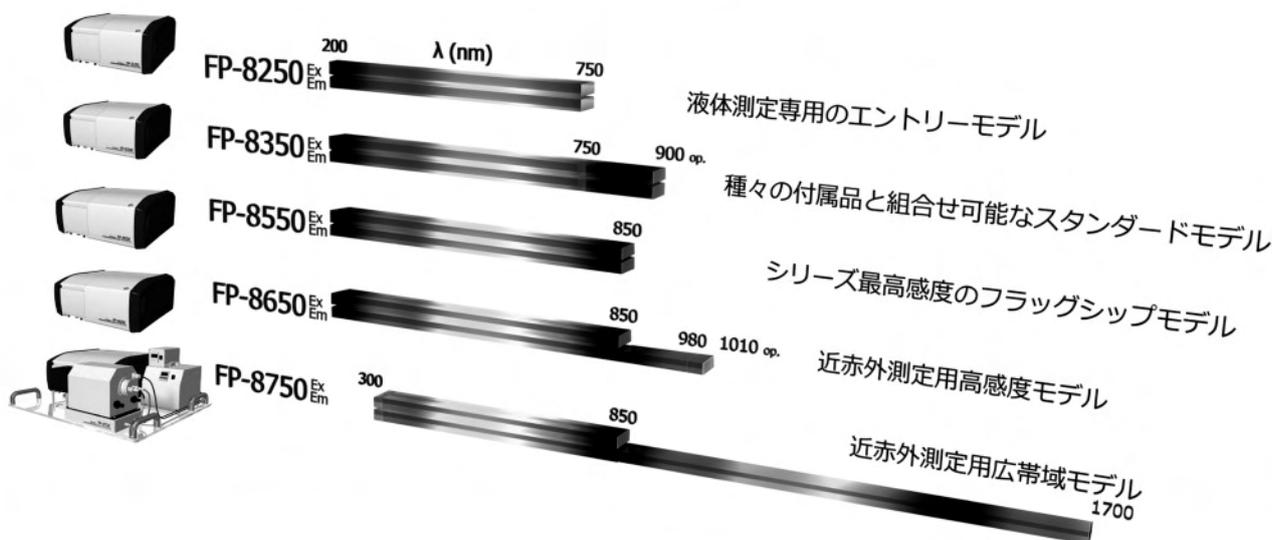
管 理

Support

- 装置の状態を日常的に管理
- 装置使用状況を自動で記録
- 新規採用の長寿命 Xe ランプ



FP-8050シリーズは用途に応じて5機種からお選びいただけます。



光と技術で未来を見つめる

日本分光

日本分光株式会社

〒192-8537 東京都八王子市石川町2967-5
TEL 042(646)4111 内
FAX 042(646)4120

日本分光の最新情報はこちらから

<https://www.jasco.co.jp>

日本分光+IP



JASCO

JASCOは日本分光株式会社の登録商標です。
本広告に記載されている装置の外観および仕様は、
改善のため予告なく変更することがあります。

分析化学教育用ビデオ(DVD版)

●好評をいただいたビデオシリーズをDVDとしました



**好評
発売中**

全4巻

監修：公益社団法人日本分析化学会

定価
(各巻)

〔一般〕 30,000円(税別、送料込)

〔(公社)日本分析化学会会員〕
25,000円(税別、送料込)

現在お持ちのビデオを返送いただいた方は
10,000円(税別、送料込)

1巻
17分

容量分析法

容量分析の原理
標準溶液の作り方
器具の操作方法

中和滴定の操作方法
酸化還元滴定の操作方法
滴定の応用



〔1巻〕容量分析の原理



〔2巻〕吸光度の測定方法と装置の操作方法は?

2巻
22分

吸光光度分析法

溶液の色は、溶けているものと
どんな関係?
吸収の大きさと、溶液濃度
及びセルの厚さとの関係は?
吸光度の測定方法と
装置の操作方法は?

精度の高い吸光光度定量を
行うための留意点は?
吸光光度法の特徴は?
どのような所で使われているのか?



〔3巻〕クロマトグラフィーとは



〔6巻〕プラズマへの試料導入

3巻
18分

ガスクロマトグラフ分析法

クロマトグラフィーとは
クロマトグラフィーの原理
クロマトグラムの読み方

ガスクロマトグラムの構造
分析操作
定性分析と定量分析

6巻
27分

ICP 発光分光分析法

発光分光分析の原理
発光分光分析装置
ICPについて

プラズマへの試料導入
スペクトル干渉
分析操作

お問い合わせ・ご注文は

(公社) 日本分析化学会 教育用ビデオ係

〒141-0031

東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号

Tel 03-3490-3351

Fax 03-3490-3572

Mail dvds@jsac.or.jp

材料劣化診断・油残渣定量・異物分析を 現場で可能にします!

ハンドヘルド 4300FT-IR



日本語測定ソフトウェア



測定波数範囲	4,500~650cm ⁻¹ (DTGS)
波数分解能	4, 8, 16cm ⁻¹
測定モード	Diamond ATR, Ge ATR, 正反射、 グレーティング反射、拡散反射
重量	2.2Kg (バッテリー込)
バッテリー駆動	3-4時間
使用温度範囲	0~50°C
オプション	非接触反射プローブ、顕微拡張アクセサリ



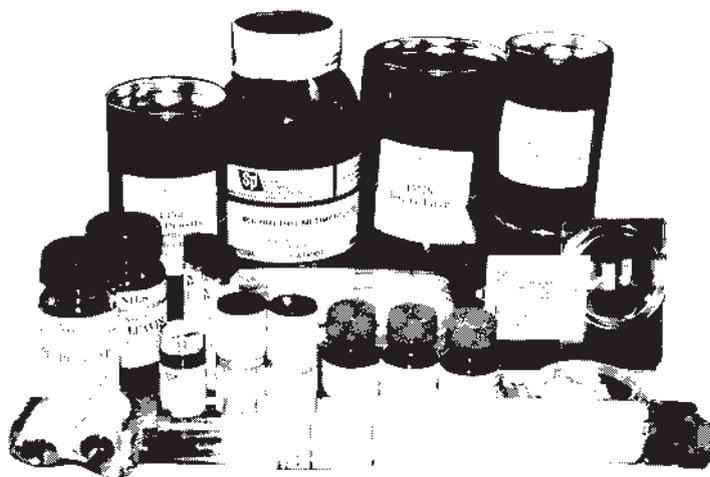
飛行機、自動車の塗膜劣化、CFRPの分析、樹脂劣化分析、絵画や岩石の分析、コーティング分析、
金属表面の油残渣分析、ロール表面の有機物分析 etc,...

株式会社 エス・ティ・ジャパン
URL: <http://www.stjapan.co.jp>

本社/
〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-14-10
TEL: 03-3666-2561 FAX: 03-3666-2658

大阪支店/
〒573-0094 大阪府枚方市南中振1-16-27
TEL: 072-835-1881 FAX: 072-835-1880

標準物質



標準物質とは

分析機器の校正、性能向上
分析技術の進歩、確立
分析対象物の値づけ

に用いられます。

より正確な分析データを求めるには、高い信頼性のある標準物質を御使用下さい。

標準物質は以下の分野に数多くあります。

- | | | |
|------------|-------------|----------|
| ・環境、生体、食物 | ・ガラス、セラミックス | ・粘度、密度 |
| ・石炭、石油(燃料) | ・有機、無機分析 | ・比表面積、粒径 |
| ・残留農薬 | ・薬局方試料、臨床化学 | ・X線分析各種 |
| ・金属、鉱石、鉱物 | ・抗血清 | ・放射能、核物質 |
| ・ガス分析 | ・高分子(ポリマー) | ・光学分析各種 |
| ・安定同位体 | ・熱分析各種 | ・度量衡 |

☆世界の代表的な標準物質製造・作成者一覧☆

NIST(NBS)/NATIONAL INSTITUTE OF STD. & TEC.	標準物質一般
LGC/LABORATORY OF THE GOVERNMENT CHEMIST.	標準物質一般
BCR/COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE	標準物質一般
BAS/BUREAU OF ANALYSED SAMPLES LTD.	金属
SP ² /SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS INC.	ポリマー
PL/POLYMER LABORATORIES LTD.	ポリマー
μM/MICRO MATTER CO.	けい光X線用薄膜
IAEA/INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY	生体・環境
NANOGEN/NANOGENS INTERNATIONAL	農薬(溶液、原体)
CANMET/CANADA CENTRE FOR MINERAL & ENERGY TEC.	鉱石・鉱物
NRCC/NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA	水質環境用標準物質
ONL/OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY	安定同位体
KENT/KENT LABORATORYS	抗血清
DSC/DUKE SCIENTIFIC CORPORATION	球型、表面積
EP/EUROPEAN PHARMACOPOEIA	医薬品
USP/U.S.P. REFERENCE STANDARDS	医薬品
BP/BRITISH PHARMACOPOEIA	医薬品
NIES/国立環境研究所	環境・生体

ここに記載されている他にも、多数の標準物質を取り扱っております。
カタログ及び資料希望、お問い合わせについては下記へご連絡下さい。

GSC 株式会社 ゼネラルサイエンスコーポレーション

〒170-0005 東京都豊島区南大塚3丁目11番地8号 TEL.03-5927-8356 (代) FAX.03-5927-8357
ホームページアドレス <http://www.shibayama.co.jp> e-mail アドレス gsc@shibayama.co.jp

JASIS 2021 の開催に向けて



杉田 隆通

分析機器・科学機器メーカーが一堂に会するアジア最大級の最先端科学・分析システム&ソリューション展が JASIS であり、「JASIS 2021」は来る 11 月 8 日（月）～10 日（水）の 3 日間、千葉県の幕張メッセで開催されます。JASIS 2021 では様々な企画を大幅にリニューアルし、「JASIS っていいね」の一言を来場者の皆様から頂けるよう取組んで参ります。

●リアルとバーチャルが融合したハイブリッド展示会

昨年同様、JASIS 2021 ではリアル（実展示）とバーチャル（Web）が融合したハイブリッド展示会を目指します。コロナ感染症の影響で Web 展示会は当たり前になりましたが、JASIS では 2017 年より Web 展示会「JASIS WebExpo®」を開催して参りました。今年は「JASIS WebExpo®」とリアル展示の連携をより一層強化し、皆様に少しでもご満足頂ける展示会の実現に取組みます。

●社会課題の解決を意識した注目分野のセミナー開催

SDGs に代表される社会課題の解決に向けて、様々な分析・測定・技術のご紹介をセミナー形式で行います。ライフサイエンス、エネルギー分野やデジタルトランスフォーメーション/自動化テーマのセミナーから、例年数百人の方に参加頂いている日本薬局方セミナーなど幅広いジャンルのセミナーを開催致します。また、今年からはライブ配信などにも取組み、より多くの方に聴講頂ける仕組みを構築していく予定です。

●様々な業界の方に来場いただける JASIS

JASIS はユーザー参加比率が高く、多種多様な業界の方々に参加頂ける展示会であるのが特徴の一つです。ユーザー比率については前回実績で、リアル展示会で約 44 %、JASIS WebExpo®に至っては約 64 % となっており、非常に高い参加比率を維持しております。また、機器購入の決定権を持つ方の参加比率も高く、来場者の約 60 % の方が機器購入の決定、助言の出来る方となっております。

●最後に

ご紹介させて頂きましたように JASIS 2021 は多彩な企画内容で開催し、皆様に最先端ソリューションの提供を行ってまいりますので、この機会にぜひご来場下さい。スタッフ一同、心よりお待ちしております。

〔Takamichi SUGITA, (一社)日本分析機器工業会 JASIS 2021 委員会委員長, ㈱島津製作所〕



超解像蛍光顕微鏡法

堀田 純一, 羽鳥 晋由

1 はじめに

レーザーは、数多くの分析技術に革命的な進歩を与えてきた。顕微蛍光測定光源としても時間・空間・エネルギーを物理的な限界まで確定することが可能であり、発振波長以外の光を出さないレーザーは、微小空間から発するわずかな蛍光を励起光から波長選択フィルターにより分離しやすいという点で大きな進歩をもたらした。しかしながら、光を用いる測定法には光の回折限界という空間分解能の壁が存在し、顕微蛍光測定もその例外ではなかった。この光の回折限界の壁は、本企画のテーマであるレーザーからの光をいかに高性能なレンズを用いても集光したとしても、ある一定の大きさ以下の集光スポットにすることができない限界でもある。光学顕微鏡像の結像についても限界は同じであり、光を測定に用いる限りこの空間分解能の壁を乗り越えることはできないと考えられてきた。それを可能としたのが、本稿で紹介する単一分子分光に基づく超解像蛍光顕微鏡法であり、レーザーなくしては実現できなかった分析技術である。超解像蛍光顕微鏡法は比較的新しい分析技術であり、その開発に貢献した Eric Betzig, Stefan W. Hell, William E. Moerner の3氏が2014年のノーベル化学賞を受賞している。現在、超解像蛍光顕微鏡法と呼ばれる分析技術は、測定原理によりいくつかの種類に分類される。単一分子の位置測定に基づく局在化顕微鏡法、誘導放出により蛍光を抑制して蛍光スポットのサイズを小さくする stimulated emission depletion (STED) 顕微鏡法、光学伝達関数の高空間周波数領域を強調することによる数学的な超解像顕微鏡法等がある。本稿では、各種超解像蛍光顕微鏡法について解説するとともに、これから超解像蛍光顕微鏡測定を始めたいと考える方の役に立つよう、比較的簡単に自作することも可能な局在化顕微鏡法について、その測定システム、試料作製、測定例について詳しく解説する。

2 超解像蛍光顕微鏡法の測定原理

一般的な光学顕微鏡の空間分解能は、アッペの式やレイリーの基準で表されるが、測定に用いる波長の半分程度の大きさである。超解像蛍光顕微鏡が蛍光顕微鏡と比較して空間分解能が高くなるということは、分解可能な空間内に含まれる蛍光色素の数が少なくなるということの意味している。例えば、空間分解能が10倍になると、分解可能な空間に含まれる分子の数は2次元の場合は1/100に、3次元の場合は1/1000になる。観測する空間、すなわち蛍光分子が存在できる空間は非常に小さくなるので、必然的に一分子レベルの感度を持つ分析技術が必要となる。このような観点から一般に超解像蛍光顕微鏡法は、単一分子分光の応用であるといえる。幸いなことに、単一光子を検出可能なアバランシェフォトダイオード、CCDカメラ、EM-CCDカメラ、sCMOSカメラ等の高性能な検出器が多数存在し、単一分子分光技術は誰にでも手が届くものとなっている。

超解像蛍光顕微鏡測定は、従来の単純に励起光を照射して蛍光を測定するという蛍光顕微鏡測定から一歩測定原理を踏み出すことによって実現される分析技術である。それぞれの超解像蛍光顕微鏡法により、希望するレベルの画像を得るためにはそれなりの準備が必要となる。ここではSTED顕微鏡法、局在化顕微鏡法、super-resolution optical fluctuation imaging法(SOFI法)、構造化照明顕微鏡法の測定原理について説明し、それぞれの超解像蛍光顕微鏡法の特徴と空間分解能についても説明する。なお、従来型蛍光顕微鏡の光学伝達関数の高周波数成分を増幅するタイプの超解像蛍光顕微鏡は、本稿では取り扱わない。

2・1 STED 顕微鏡法

レーザーはコヒーレンスが高いので、得意とするのは共焦点レーザー顕微鏡や光トラッピング等の集光条件での利用である。この局所的に集光することができる特徴を活かしたのがSTED顕微鏡法である¹⁾²⁾。STED顕微鏡法では、レーザー発振時にも生じる誘導放出を利用して超解像イメージを得る。図1にSTED顕微鏡法の測

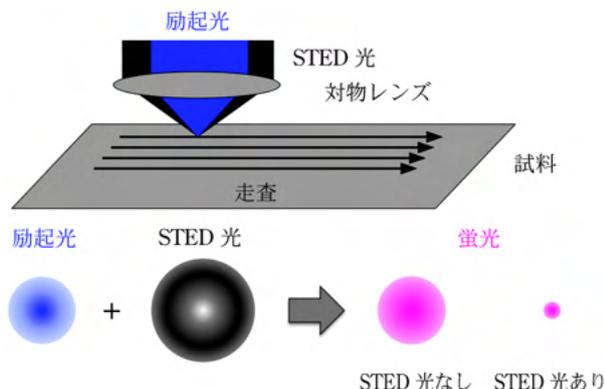


図1 STED顕微鏡法の測定原理

定原理を示す。測定システムとしては、走査型レーザー蛍光顕微鏡における蛍光色素励起用のレーザーに加えて、STED効果による蛍光抑制用のレーザー光を中心部分の光強度がゼロであるドーナツビームとして照射しながら走査して蛍光を測定する。このとき、励起の中心以外の周辺部では蛍光を発する前に高光強度のSTED光による誘導放出が起こり、励起エネルギーはSTED光の波長の光として放出される。結果として、中心以外の場所からの蛍光は発生しないので、蛍光フィルターでSTED光をブロックすることにより周辺部のシグナルは観測されないことになる。STED顕微鏡法で最も重要なことは、ドーナツビームの中心の光強度を確実にゼロにすることとその周辺では蛍光が発生する前に確実に励起状態を失活させることである。また、STED光の波長は、誘導放出断面積が最大となる蛍光スペクトルの極大波長がSTED効果の観点からは最も好ましい。しかしながら、実際にはSTED光のアンチストークス光による励起を防ぐために蛍光の極大波長よりも長波長側に設定することが多い。STED顕微鏡法は、他の超解像蛍光顕微鏡法と異なり測定画像そのものが超解像画像となっているのも特徴の一つである。欠点は、誘導放出が起こる非常に高光強度のSTED光を照射する必要があるため、蛍光色素の退色の影響が大きいことである。これは、特殊なバッファを用いることによりある程度軽減することができる。また、励起状態を回折限界以下の微小領域に制限することが可能であるため、光ナノ加工への応用も可能である。空間分解能は、使用する蛍光色素とSTED光に用いられるレーザー光強度にもよるが、STED顕微鏡での使用が推奨される蛍光色素を用いると、観測波長の1/10程度の空間分解能が得られる。もしSTED顕微鏡を自作したいという方がいらっしゃった場合は、最近執筆した他の学会誌の基礎講座³⁾に詳細があるのでそちらをご参照いただきたい。

2・2 局在化顕微鏡法

局在化顕微鏡法^{4)~6)}では、はじめに蛍光分子の蛍光像

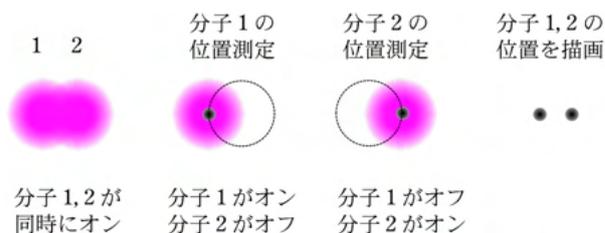


図2 局在化顕微鏡法の測定原理

を一分子ずつに分離して計測できる状態にしてそれぞれ単一分子蛍光像を多数撮影し、個々の分子の位置を測定する。そこで、試料面を一樣照明するために光強度の高いレーザー光による照明が用いられる。かつてレーザーは、顕微鏡下の一樣照明蛍光の励起用照明には向かないとされていたが、光学素子の品質の向上等により比較的縞模様が目立たなくなったことや、単一分子の分光測定では照明光のパワーが必要であることもあり、顕微鏡下の一樣照明にも広く使われるようになった。

図2に局在化顕微鏡法の測定原理を示す。ここでは、二つの分子が近接しており、同時に蛍光を発する場合には一つの輝点として観測されている。ここで、分子1だけがオン状態で蛍光し、分子2はオフ状態で蛍光しないとすると、分子1からの蛍光像を撮像することができ、分子1の位置を決定できる。次に、分子1はオフ状態であり、分子2がオン状態である場合は、分子2の蛍光像を撮像して、分子2の位置を決定できる。多数の分子がある場合についても、分子の蛍光像同士が重ならない程度に蛍光分子のオン状態の数が制限できれば、個々の蛍光像を撮像してその位置を決定することができる。こうして決定した位置情報とその推定精度をもとに、蛍光色素のマップを再構成することにより、局在化顕微鏡像が得られる。

単一分子像を解析して分子の位置測定を行うためには、蛍光像の中心位置を決める必要がある。位置を決めるためには、蛍光像の重心を求めたり、理論的に予想される蛍光像にフィッティングしたり、様々なアルゴリズムが用いられる。例えば、2次元での位置をフィッティングで決める場合には、少なくとも数ピクセルに蛍光イメージを分割して測定する必要がある。フィッティングに使用する理論的な蛍光像は、2次元ガウシアンが用いられることが多い。分子の位置の推定精度は、単一分子像に含まれる光子数やフィッティング精度および信号雑音比などから求められる。その後、蛍光分子の位置と位置の推定精度を用いて蛍光分子のマップを作成して超解像イメージを得る。非常に密に存在する蛍光分子でも、光化学特性を利用して蛍光をオンオフしてその中の一部だけが蛍光する状態を作り出すことにより、一分子の位置をそれぞれ測定できる。光活性化する蛍光分子や蛍光タンパク質を用いる場合は、photoactivated localization

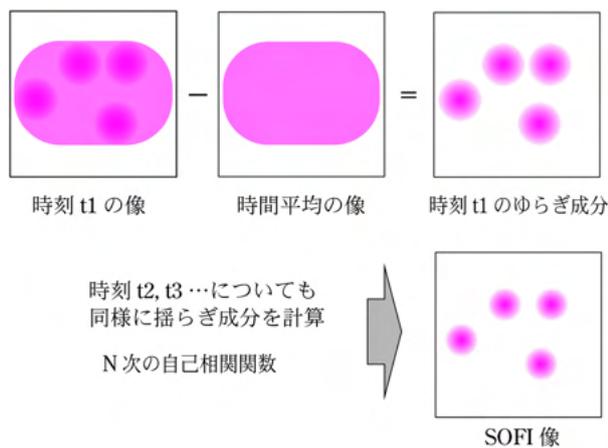


図3 SOFI法の測定原理

microscopy (PALM)⁴⁾と呼ばれ、蛍光色素の明滅を利用する場合には stochastic optical reconstruction microscopy (STORM)⁶⁾と呼ばれるが、測定装置と解析方法は同じである。その他にも、数多くの局在化顕微鏡法はあるが、基本的な原理は同じである。空間分解能は、蛍光分子像に含まれるフォトン数によるが、比較的簡単に観測波長の1/20程度の空間分解能が得られる。

2.3 SOFI法

SOFI法⁷⁾は、蛍光像から各蛍光分子の蛍光強度の揺らぎ成分から超解像イメージを得る手法である。図3にSOFI法の測定原理を示す。SOFI法においても、はじめに試料の蛍光像をカメラで撮像する。各時刻の蛍光像から、ある程度の時間での蛍光像の時間平均を差し引くと蛍光像の揺らぎ成分を得ることができる。SOFI法では、単一分子像のレベルまで蛍光している分子の数を減らす必要がないため、局在化顕微鏡法と比較すると要求される条件は厳しくない。局在化顕微鏡法用の試料を作製して、予想したほど蛍光分子が明滅しなかった場合におすすめの解析方法でもある。また、一分子ごとに測定するわけではないので、測定時間が比較的短くて済むことも特徴の一つである。この蛍光像の揺らぎ成分の自己相関関数を計算することにより、超解像イメージを得ることができる。個々の蛍光分子の蛍光イメージは、2次元ガウス関数で近似することができるので、自己相関関数の次数の平方根に反比例する分だけ半値全幅すなわち空間分解能が改善することになる。理論的には高次の自己相関関数を使うことによりいくらかでも空間分解能を向上させることができるが、実際は信号雑音比により制限を受けるので、3次の自己相関関数程度までというのが現実的なところである。SOFI法は、比較的安価な産業用CMOSカメラによっても測定可能であるという報告もある⁸⁾。

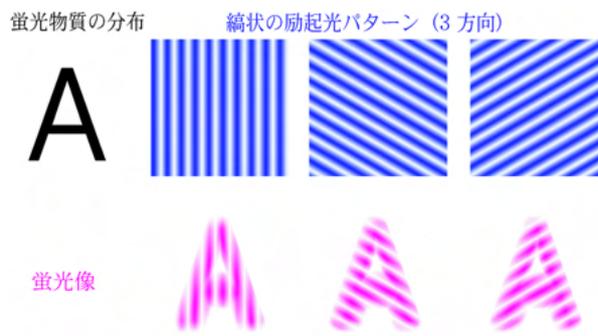


図4 構造化照明顕微鏡法の測定原理

2.4 構造化照明顕微鏡法

構造化照明顕微鏡法⁸⁾⁹⁾は、縞状のパターンで励起光を照射することにより光学伝達関数の空間周波数を拡張して、通常の蛍光顕微鏡の2倍程度の空間分解能を得ることができる方法である。図4に構造化照明顕微鏡法の測定原理を示す。測定対象と縞状の照明光パターンのモアレ干渉縞をカメラで測定し、照明光パターンの方向と位相をいくつか変えて測定した後、測定対象の形状を再構成する。また、通常の励起光強度条件下で空間分解能を向上することができるので使いやすい。構造化照明顕微鏡法の初期の論文では、非常に強い励起光を用いて蛍光分子の励起を飽和させることで、さらに高い空間分解能が得られる測定原理が提案されたが、蛍光色素の退色の問題があり現実には困難であった。この原理を応用した構造化照明顕微鏡法の照明パターンによる光スイッチング蛍光タンパク質のオフ状態とオフ状態の切り替えを行うタイプの超解像蛍光顕微鏡法は、比較的低い励起光強度で飽和させることができる。将来的には、この原理を用いる光スイッチング顕微鏡が広く使われるようになるかもしれない。

3 超解像蛍光顕微鏡法の測定系の例

ここでは、比較的自作することが容易な超解像蛍光顕微鏡である局在化顕微鏡の測定システム、試料作製法、測定例について解説する。

3.1 超解像蛍光顕微鏡（局在化顕微鏡の測定システム）の例

局在化顕微鏡は、前述の通りレーザー光による一様照明と高感度カメラにより測定した単一分子の蛍光像を解析することにより超解像イメージを得る。励起用のレーザーには、半導体レーザーまたは全固体レーザーが用いられる。励起用のレーザーのパワーは出射口で少なくとも100 mW程度は必要となる。レーザー光により一様照明を行うために、対物面の後側開口面にフォーカスする。レーザー光により励起した一分子からの蛍光を蛍光フィルターにより励起光から分離して測定する。単一分子像は、高開口数の対物レンズを用いる方がシャープに

なり超解像イメージの分解能も高くなるので、通常は高開口数の全反射対物レンズが用いられる。市販のシステムでは、全反射条件で励起するシステムが多く、全反射による励起が可能な極表面のみの観察であるために、薄っぺらな像しか撮像できないと指摘されることもある。自作したシステムでは全反射条件を意図的に外した照明も可能であり、この問題は軽減される。

カメラに結像する単一分子のイメージは、前述の通り数ピクセルに結像する必要がある。蛍光が可視光の領域である場合には、1ピクセルのサイズが80~100 nm程度になるように設定するとこの条件を満たすことができる。例えば、1ピクセルのサイズを100 nm程度にしようとする、カメラのピクセルサイズが16 μm の場合、160倍程度の倍率が必要となる。例えば、60倍の全反射対物レンズと2.5倍の中間レンズを用いて150倍の総合倍率でカメラに単一分子像を結像し、ピクセル数を512×512ピクセルとすると約50 μm 四方の視野を観察することができる。イメージ可能なエリアは、ピクセル数に依存し、1024×1024ピクセルのカメラを用いると100 μm ×100 μm の視野を、2048×2048ピクセルでは200 μm ×200 μm の視野を観察することができる。しかしながら、観察する面積すなわち励起する必要がある面積がそれぞれ4倍と16倍に増加するので、励起に必要なレーザーの出力もそれぞれ4倍と16倍になる。

実際に筆者らが使っている局在化顕微鏡システムの概略図を図5に示す。波長488 nm、100 mWの全固体レーザーからの連続発振光を励起光に用いている。励起光のパワーを1/2波長板とグランレーザープリズムにより調整し、1/4波長板により円偏光にしている。また、焦点距離15.0 mmと300 mmのレンズを用いてビーム径を20倍に拡大している。その後、焦点距離500 mmのレンズにより対物レンズ(全反射対物レンズ、60倍、NA1.49)の後側開口の位置に集光し、対物レンズと試料を通過した後にビームがコリメートされた状態になるように調整している。対物レンズからの蛍光は、2.5倍のリレーレンズを通過後EM-CCDカメラに結像する。実際の局在化顕微鏡システムを図6に示す。

3.2 試料の作製における注意点

超解像蛍光顕微鏡が能力を発揮するのは、線状やクラスタ状などの回折限界以下の構造がある試料である。細かい構造のない試料は、もともと超解像蛍光顕微鏡で測定する必要がない試料である。通常の蛍光顕微鏡では、数多くの蛍光分子を一度に測定するので単一分子レベルの雑音を考慮しなくてもよいが、超解像蛍光顕微鏡では、感度や空間分解能の両方について単一分子レベルの情報が得られる代わりに、試料作製の際に基板やバッファーなどからのバックグラウンド蛍光をできる限り押さえる必要がある。特に、カバーガラスは試料の作製前

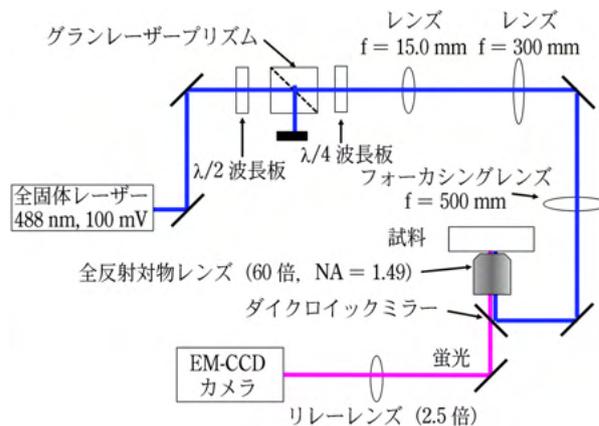


図5 局在化顕微鏡システムの概略図

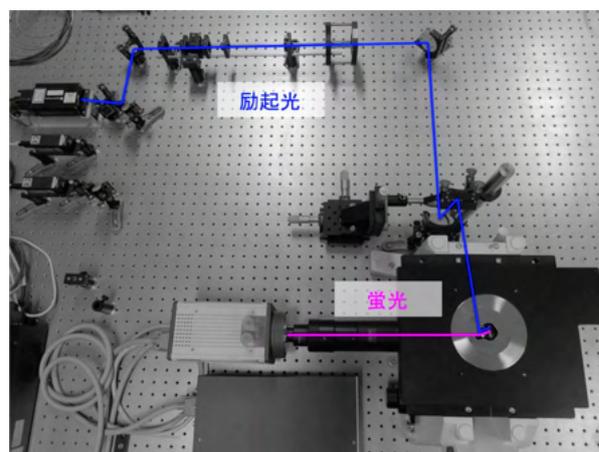


図6 局在化顕微鏡システム

に洗浄するとバックグラウンドノイズを低減できることが多い。

試料の蛍光標識には、その超解像蛍光顕微鏡測定に適した蛍光色素を用いる必要がある。通常の蛍光顕微鏡測定では、明るく退色しにくいという特性が重要とされるが、超解像蛍光顕微鏡では、蛍光のオン状態のときには明るく、オフ状態のときには暗いという特性が必要となる。必ずしも、従来優れた蛍光色素として使われてきた蛍光色素ではないものの方が良い特性を持つ可能性があるということは興味深い。

局在化顕微鏡は生物試料の測定によく用いられるが、試料観察用のセルとしてガラスボトムディッシュを使うのが簡単である。接着性の培養細胞の場合はそのまま観察可能であるし、浮遊性の培養細胞の場合もそこに沈んだ細胞を観察することができる。また、蛍光色素を明滅させるためのバッファーを入れて密封することが可能である。

細胞内の観察を行う場合には、蛍光標識に光スイッチング蛍光タンパク質を使うこともできる。観察したいタンパク質と蛍光タンパク質の融合タンパク質を細胞内で発現させて観察する。超解像蛍光顕微鏡が開発された当

初から、Dronpa, Kaede, mEOS2 などが使われているが、最近も次々と新しい光スイッチング蛍光タンパク質が開発されている。

3・3 測定例

局在化顕微鏡での測定例を二つ示す。前述の 488 nm の励起用レーザー光だけで測定可能な Alexa488 を蛍光色素として用いた。一つ目の例は、超解像蛍光顕微鏡の測定例としてよく用いられているアクチンフィラメント、二つ目の例は、比較的簡単に調製可能なパン酵母（市販のドライイースト）のアクチンである。

アクチンフィラメントの試料調製は以下の通りである。
 鶏とりから抽出したアクチンを超遠心分離法で精製した。アクチンモノマー（1.6 μM）をファロイジン Alexa488（1.6 μM）の存在下で重合させて、Alexa488 標識アクチンフィラメントを調製した。0.1 M KOH-エタノール溶液でスライドガラス（24 mm×50 mm, No. 1）を洗浄し乾燥させた。両面テープをスペーサーとし、カバーガラス（18 mm×18 mm, No. 1）を洗浄済みスライドガラスに固定させた。ミオシン溶液（1 μM）を流し入れ、1 分後に標準液（25 mM KCl, 25 mM HEPES (pH 7.4), 4 mM MgCl₂, 1 mM DTT）を流してリンスすることで、過剰なミオシンを洗い流した。この過程で、スライドガラス上にミオシン分子が固定される。次に 20 nM の標識アクチンフィラメント溶液に交換した。ATP 非存在下のためアクチンフィラメントはミオシンと強結合し、ミオシンを介してスライドガラス表面上に固定される。さらに観察溶液（25 mM KCl, 25 mM HEPES (pH 7.4), 4 mM MgCl₂, 1 mM DTT, 100 mM cysteamine）で十分にリンスした後に、エナメルにてカバーガラス 4 辺をシールした。図 7 に測定結果を示す。局在化顕微鏡像では、単一のアクチンフィラメントのシャープなイメージが観察されている。

酵母の測定では、アンピシリンを 100 μg/mL 添加した LB 培地中に市販のドライイーストを接種して室温で培養した後、4 % ホルムアルデヒドで固定した。固定した酵母を 0.2 % の Triton X-100 を添加した PBS バッファー (pH 7.4) で透過処理した後、6.6 μM のファロイジン Alexa488 のストック溶液 25 μL を酵母が分散した PBS バッファー 500 μL に添加して 1 時間インキュベーションした。その後、PBS バッファーで十分洗浄した後に、100 mM cysteamine を含む PBS バッファー中に分散し、アクチンシングルフィラメントの試料と同様にシールした。図 8 に測定結果を示す。酵母のアクチンが酵母の表面付近に点状に局在している様子が観察されている。

4 まとめ

本稿では、様々な超解像蛍光顕微鏡の測定原理と実際

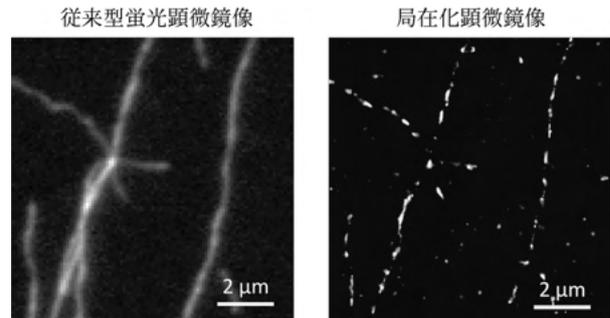


図 7 局在化顕微鏡法による測定例（単一のアクチンフィラメント）

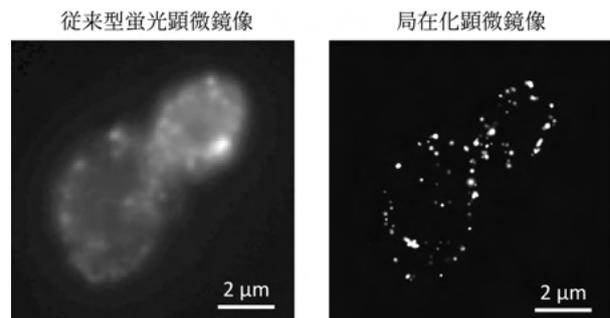


図 8 局在化顕微鏡法による測定例（酵母）

の測定系の例について試料調製法も含めて解説した。超解像蛍光顕微鏡法によって、光の回折限界による空間分解能の限界の問題そのものがなくなったわけではなく、それを巧みに回避する方法が開発されたということが興味深いところである。蛍光のオンオフを切り替えることによって超解像蛍光顕微鏡像を得ることができることから、蛍光以外の他の物理現象でも同様のことが実現できる可能性がある。その物理現象の切り替えにレーザーが利用され、様々な測定法の壁を破っていくことを期待する。

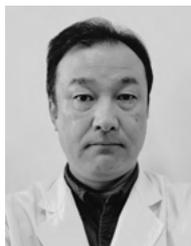
文 献

- 1) S. W. Hell, J. Wichmann : *Opt. Lett.*, **19**, 780 (1994).
- 2) T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S. W. Hell : *PNAS*, **97**, 8206 (2000).
- 3) 堀田純一：応用物理, **87**, 769 (2018).
- 4) E. Betzig, G. H Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H. F. Hess : *Science*, **313**, 1642 (2006).
- 5) M. J. Rust, M. Bates, X. Zhuang : *Nat. Methods.*, **3**, 793 (2006).
- 6) M. Heilemann, S. van de Linde, A. Mukherjee, M. Sauer : *Angewandte Chemie.*, **2009**, 48.
- 7) T. Dertinger, R. Colyera, G. Iyera, S. Weissa, J. Enderleind : *PNAS*, **106**, 22287 (2009).
- 8) R. Van den Eynde, A. Sandmeyer, W. Vandenberg, S. Duwé, W. Hübner, T. Huser, P. Dedeker, M. Muller : *J. Phys. Photonics*, **1**, 044001 (2019).
- 9) M. G. L. Gustafsson : *J. Microsc.*, **198**, 82 (2000).

10) M. G. L. Gustafsson : *PNAS*, **102**, 13081 (2005).



堀田純一 (Jun-ichi Hotta)
山形大学大学院理工学研究科 (〒992-8510 山形県米沢市城南4丁目3-16)。大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》超解像蛍光顕微鏡, 単一分子分光, 蛍光タンパク質, 珪藻。《趣味》ビザールプランツ(珍奇植物)の栽培。
E-mail : hotta@yz.yamagata-u.ac.jp



羽鳥晋由 (Kuniyuki Hatori)
山形大学大学院理工学研究科 (〒992-8510 山形県米沢市城南4丁目3-16)。長岡技術科学大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》モータータンパク質と細胞骨格フィラメントとの相互作用。《趣味》ワインの愛飲。
E-mail : khatori@yz.yamagata-u.ac.jp



— 会 員 の 拡 充 に 御 協 力 を !! —

本会では、個人(正会員:会費年額9,000円+入会金1,000円,学生会員:年額4,500円)及び団体会員(維持会員:年額1口79,800円,特別会員:年額30,000円,公益会員:年額28,800円)の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら、ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきましては、本会ホームページ (<http://www.jsac.jp>) の入会案内をご覧ください。下記会員係までお問い合わせください。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 (公社)日本分析化学会会員係
〔電話:03-3490-3351, FAX:03-3490-3572, E-mail:memb@jsac.or.jp〕

分析化学における実験手順や物質質量概念の視覚化を志向した簡易教材

中 釜 達 朗

1 はじめに

2013年に全国2012の文系・理系学科に対して行われたベネッセ教育総合研究所の調査¹⁾によれば、「以前より学生の学力が低くなったことが問題になっている」と答えた学科は75.8%にのぼり、特に私立大学では79.4%と高比率であった。この傾向は現在でも続いており、いわゆる中堅以下の大学ではその傾向が強くなっているとも思える。分析化学においても実験書を読んで実験操作の全体像や単位操作の意味を理解できない、あるいは抽出や滴定などにおける物質移動や物質収支などを化学量論的に理解できない学生が散見される。最近、このような理工学系の化学系学生に対して実験操作²⁾や物質質量の概念^{3)~5)}の視覚化を志向した教材が報告されたので紹介する。

2 実験操作を視覚化するためのフローチャート作成支援テンプレート

フローチャート作成は操作や考え方などを視覚化する行為であり、分析化学実験においては個々の単位操作の意味や関連性を俯瞰的に理解する機会となる。実際に分析化学実験に関してフローチャートを使った実験書⁶⁾も市販されている。しかしながら、学生はしばしば体裁にこだわりすぎ、フローチャート作成に長時間要することがある。本節では、フリーウェアを利用して簡易に化学実験用フローチャートを作成できるテンプレート²⁾を紹介する。

このテンプレートでは化学実験フローチャートを「化学実験における一連の操作及び化学物質の状態変化を表した図」と定義している。チャートの主たる構成要素は「対象物質」、ガラス器具など物質を留める「容器・器具」および「単位操作」である。分析化学実験において、

Simple Educational Materials for Visualizing Experimental Procedures and the Concept of “Amount of Substance” in Analytical Chemistry.

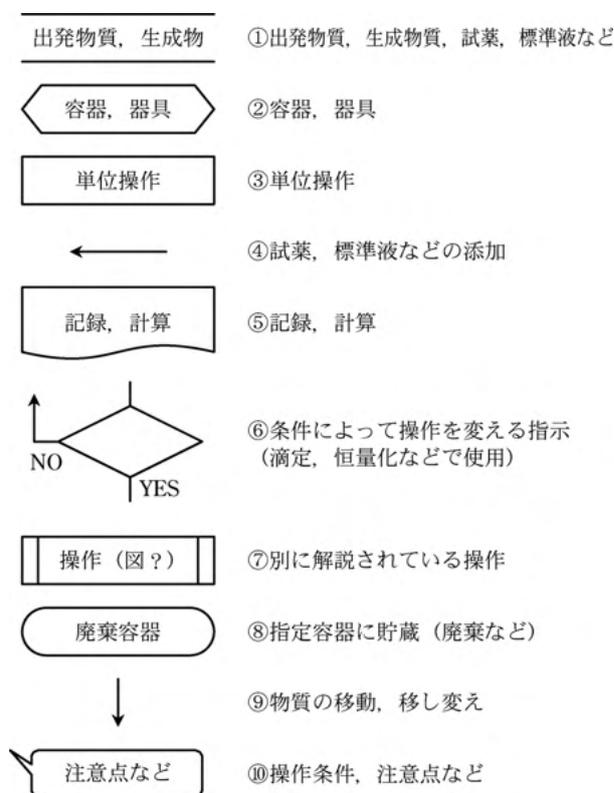


図1 フローチャート記号²⁾

「容器・器具」は測定精度やコンタミネーションの履歴を考える上で重要な要素である。記号の定義を図1に示す。レポートなどにおいて狭いスペースでもチャート全体が描画できるように単純な記号としている。図中、②(容器・器具)以外は実験書⁶⁾とほぼ同等であるが、②についてはJIS X0221(情報処理用流れ図・プログラム網図・システム資源図記号, 1986)の「準備」を示すフローチャート記号を割り当てている。フリーウェアには操作性やカスタマイズ性などの点から情報関係の実習などで使用例があるDynamic Draw^{®8)}を使用している。テンプレートを図2に示す。このテンプレートは「化学実験フローチャート作成用テンプレート」として

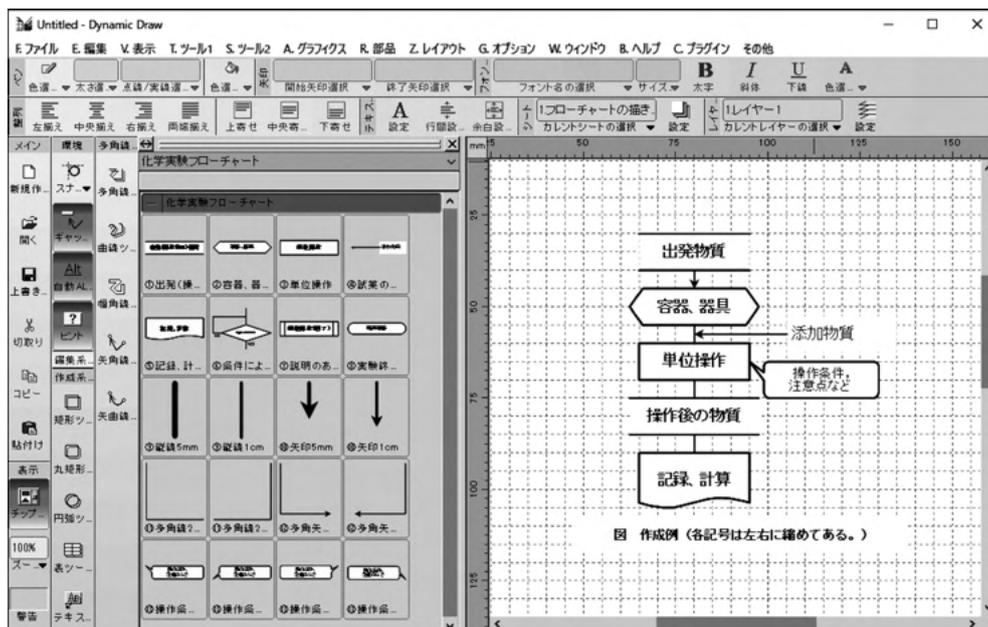


図2 テンプレート画面

Dynamic Draw[®]のライブラリー⁹⁾からダウンロード可能である。フローチャートの作成方法はおおむね以下のとおりである。

まず、実験手順に関する文中からフローチャート記号に該当する構成要素を抜き出す。次に、ワークシート(図2)画面左側のチップテーブルから該当する構成要素のフローチャート記号を選んでクリックし、そのまま画面右側にあるワークシートの任意の場所へドラッグ&ドロップする。ドロップ後、記号の文字部分をダブルクリックしてテキストを書き換える。続いて、各フローチャート記号を出発物質と操作後の物質(生成物質)に関する流れを「幹」にして上から下に配置する。試薬の添加は「幹」の右側に配置する。配置後、記号間を縦実線で結ぶ。物質の移動(容器への添加、移し替えなど)を示す部分には矢印(図1⑨)を使用する。必要に応じて多角線や矢印などを用いる。最後に配置を整え、吹き出し記号(図1⑩)で実験条件や注意点などを書き加える。なお、作成方法は動画プラットフォームYouTube[®]でも一般公開されている¹⁰⁾。登録記号の変更や追加などワークシートをカスタマイズする方法については既報²⁾を参照されたい。

3 物質概念を視覚化したボードゲーム型簡易シミュレーションシート

物質概念は化学量論や化学平衡論を議論する際に基本となる考え方である。しかしながら、知識の暗記に頼ってきた学生や計算の修得を通じて理解してきた学生の中には物質概念や物質収支などについて具体的なイメージが持てなかったり、希薄だったりする学生も多い。最近、単位物質質量を硬貨に置き換えたり³⁾⁴⁾、物質質量

カードの数字で示したり⁵⁾して可視化し、化学実験容器や器具を模した図上で硬貨やカードを移動させたり、再配置することによって物質移動や物質収支、あるいは濃度変化などを視覚的に理解できる教材^{3)~5)}(ボードゲーム型簡易シミュレーションシート)が報告された。これらの概要を紹介する。

3.1 抽出における物質移動と物質収支を視覚化したシミュレーションシート

報告された抽出シミュレーションシート³⁾を図3に示す。A5版の用紙に分液漏斗を模した図が描かれており、漏斗中に水相(上層)と有機相(抽出相, 下層)が示されている。有機相体積は0.5 Lとしている。これは配置されている硬貨の枚数から濃度を推算する際に、1 L(単位体積)当たりの枚数に換算させ、「単位体積当たり存在する物質質量が濃度である」感覚を再確認させることが目的である。水相は有機相の4倍体積(2 L)とし、図のように有機相と同じ体積に4分割されている。抽出対象物質1 mmolを「硬貨1枚」とし、分割された水相エリアには同じ枚数になるように硬貨を配置する。図3のエリア境界線上に描かれている点線円内に硬貨を置いたとき、分割された水相エリアにそれぞれ1/2, 1/4枚の硬貨を配置したことになる。このシミュレーションシートでは、分液漏斗内の硬貨の総枚数に対する有機相エリアの硬貨枚数比が抽出率(E)に相当する。また、抽出対象物質は単一で系内において変化しない、すなわち、分配比は分配係数(K_D)に等しいと仮定している。この仮定では、分割された水相エリアに置かれている硬貨の枚数に対する有機相エリアにある硬貨枚数の比が K_D になる。水相および有機相の濃度(C_{aq}

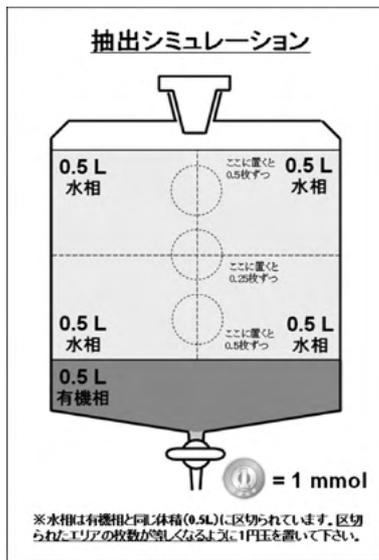


図3 抽出シミュレーションシート³⁾

および C_{org} , mmol/L) は 1 L エリアにある硬貨枚数を数える, あるいは 0.5 L エリアにある枚数を 2 倍すれば求められる。

例えば, 抽出前の C_{aq} が 5 mmol/L とすると水相に 10 枚の硬貨 (10 mmol 分) が配置される。この場合, 抽出率 0 から 1.0 まで 0.1 刻みで硬貨を配置することができる。配置例を図 4 に示す。例えば $E=0.5$ の場合, 10 枚の硬貨のうち, 5 枚が有機相エリアにある状態になる。有機相エリア (0.5 L) に 5 枚の硬貨があることから C_{org} は 10 mmol/L, 水相の 1 L エリアに 2.5 枚の硬貨があることから C_{aq} は 2.5 mmol/L, 濃度比である K_D は 4 となる。また, 両相での同一体積内の物質に着目しても, 水相の 0.5 L エリアにある硬貨は 1.25 枚であることから K_D は $5/1.25=4$ と推算される。

同じようなイメージを使って, さらに小数点以下の桁数が多い E での推算も可能である。例えば同じ抽出条件で $E=0.99$ のとき, 有機相エリアには「9.9 枚」, 0.5 L 水相エリアには $0.1/4=0.025$ 枚の硬貨が存在することになる。したがって, $K_D=9.9/0.025=396$, $C_{org}=19.8$ mmol/L, $C_{aq}=0.05$ mmol/L ($C_{org}/C_{aq}=19.8/0.05=396$) となる。さらに, $E=0.999$ では $K_D=9.99$ 枚/(0.01 枚/4) = 3996, $C_{org}=19.98$ mmol/L, $C_{aq}=0.005$ mmol/L ($C_{org}/C_{aq}=19.98/0.005=3996$) となる。なお, 本シートの使用例は YouTube[®] でも一般公開されている¹¹⁾。

3.2 滴定における化学反応を伴う物質収支を視覚化したシミュレーションシート

本教材⁴⁾は汎用性と一般性を考慮し, 酸塩基滴定, 酸化還元滴定など特定の滴定系ではなく滴定剤と分析対象成分が 1:1 で反応する系として設計されている。報告されたシミュレーションシートを図 5 に示す。A4 版の

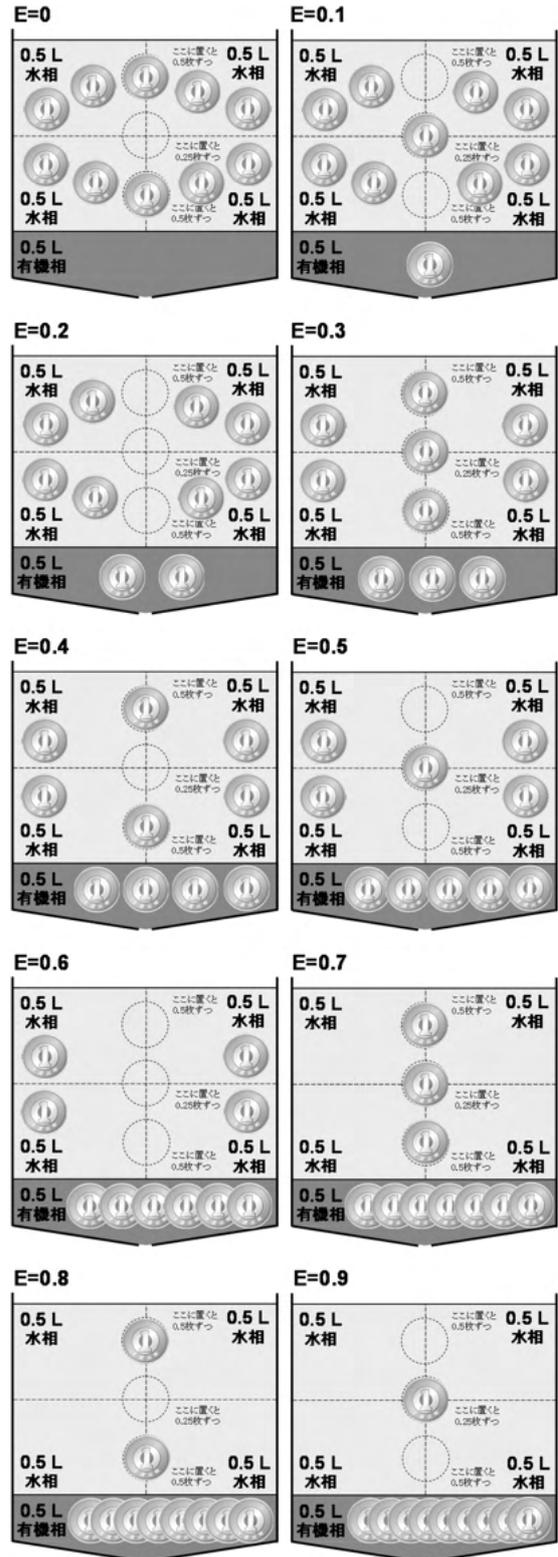


図4 抽出率 (E) 増加に伴う硬貨の配置変化³⁾

シートには, 滴定剤溶液を滴加する器具としてのビュレット (図 5 中, 左上) と滴定容器としてのピーカー (同下) を模した図が描かれている。また, 両図とも液体部分は 10 mL ずつ分割された小エリアで構成されている。ビュレットに充填する滴定剤溶液の体積は最大 40 mL, ピーカーに最初に入れる試料溶液の初期体積は 20 mL としている。また, 滴定剤 1 mmol を「1 円硬

貨), 分析対象成分(分析種) 1 mmolを「10円硬貨」, 生成物質 1 mmolを「1円硬貨を載せた10円硬貨」各1

枚ずつで表している(図5)。これらの硬貨は直径の異なる2種類の円形チップで代用できる。濃度が0.1 mol/L (1 mmol/10 mL)の場合, 10 mL分割エリアに1枚あるいは1組の硬貨が配置される(図5右上)。ビュレットおよびビーカー内では化学種は均一な濃度でなければならないので, 硬貨は10 mL分割エリアに均等な枚数になるように配置される。このシートではビーカー内の分析対象成分濃度(C_A)を0.15, 0.3, 0.45および0.6 mol/L, ビュレット内の滴定剤濃度(C_B)を0.3および0.6 mol/L, 滴加量を10, 20, 30および40 mLの設定で計32パターンのシミュレーションを前提としている。ビーカー内の溶液量は10 mL, 30 mLなど変更可能であることから, さらに多くのパターンでのシミュレーションが可能である。

例として, 分析対象成分を含む溶液($C_A=0.45$ mol/L) 20 mLを滴定剤溶液($C_B=0.3$ mol/L) 40 mLで滴定する場合の各硬貨の初期配置を図6上段左に示す。ビーカー内の分析対象成分溶液は20 mLなので, 2か所の

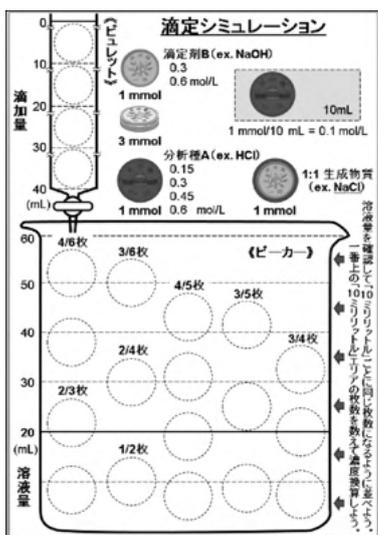


図5 滴定シミュレーションシート⁴⁾

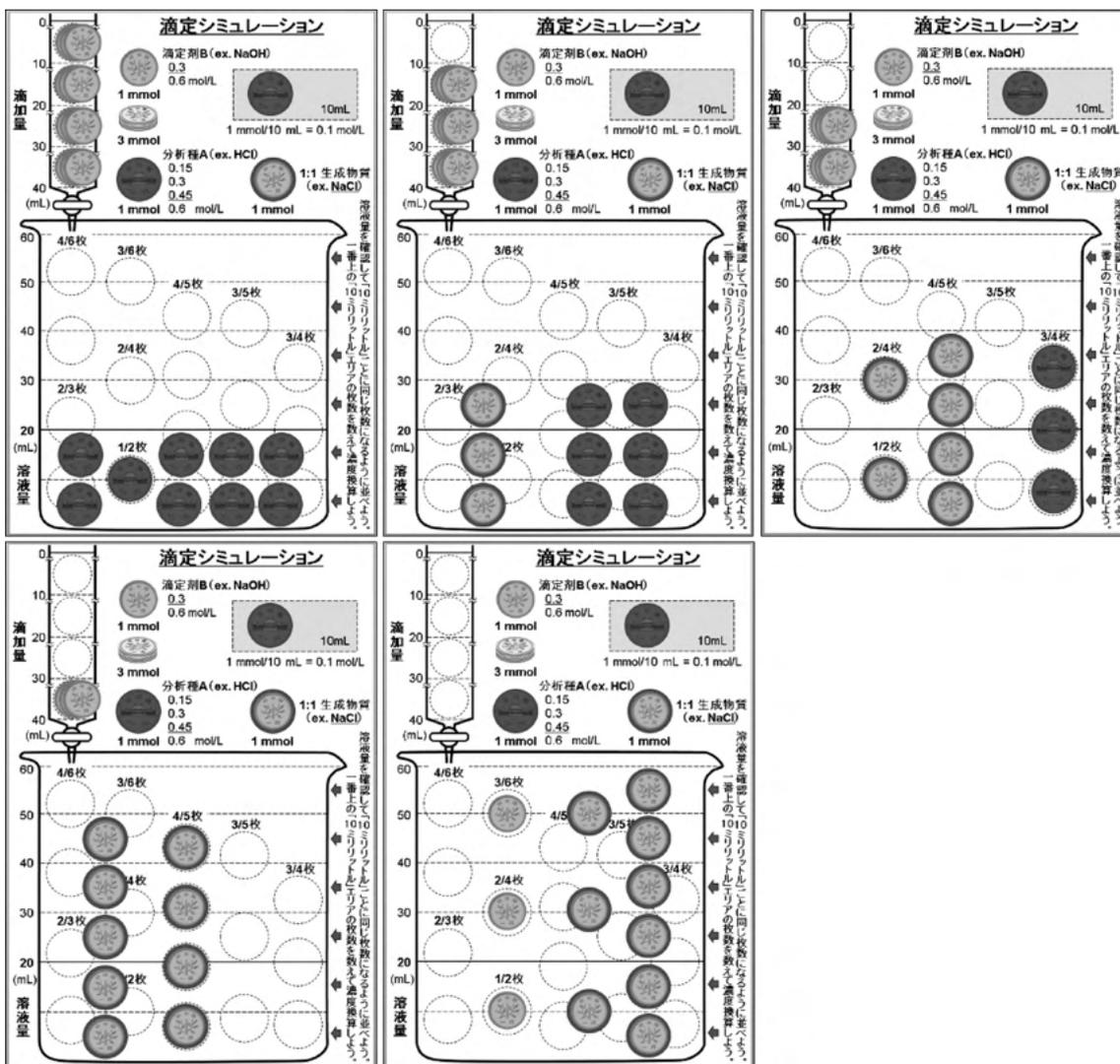


図6 滴定液滴加に伴う硬貨の配置変化⁴⁾
($C_A=0.45$ mol/L, $C_B=0.3$ mol/L)

10 mL エリアに 4.5 枚ずつ 10 円硬貨を配置する。一方、ビュレットの 10 mL エリアにはそれぞれ 3 枚ずつ 1 円硬貨を配置する。

ビュレットから滴定剤溶液を 10 mL 滴加した場合、ビーカー内の溶液は 30 mL となり、硬貨の配置は図 6 上段中央のようになる。3 mmol の滴定剤に相当する 1 円硬貨 3 枚がビーカーに移動し、ビーカー内は 10 円硬貨 6 枚と重ね硬貨 3 組となる。このとき、ビーカー内の 10 mL エリアには 2 mmol の分析対象成分に相当する 10 円硬貨 2 枚と、1 mmol の生成物質に相当する重ね硬貨 1 組がそれぞれ配置される。したがって、 C_A は 0.2 mol/L、生成物質の濃度 (C_{AB}) は 0.1 mol/L と推算される。

続いて、滴定剤溶液を 10 mL 添加したときはビーカー内溶液量が 40 mL となり、硬貨は図 6 上段右の配置になる。ビーカー内の 10 mL エリアに着目すると、0.75 mmol の分析対象成分に相当する 10 円硬貨 3/4 枚と 1.5 mmol の生成物質に相当する重ね硬貨 3/2 組がそれぞれ配置される。したがって、 $C_A=0.075$ mol/L、 $C_{AB}=0.15$ mol/L と推算される。さらに、滴定剤溶液を 10 mL 添加したとき (図 6 下段左) は重ね硬貨 9 組のみとなり当量点を示す。溶液量は 50 mL となり、ビーカー内の 10 mL エリアにはそれぞれ 1.8 mmol の生成物質に相当する重ね硬貨 9/5 組が配置されるので、 $C_{AB}=0.18$ mol/L と推算できる。滴定剤溶液をすべてビーカー内に滴加した場合 (同下段右) は、ビーカー内の溶液量が 60 mL となる。このとき、ビーカー内の 10 mL エリアにはそれぞれ 0.5 mmol の滴定剤に相当する 1 円硬貨 1/2 枚と 1.5 mmol の生成物質に相当する重ね硬貨 3/2 組が配置される。したがって、 $C_B=0.05$ mol/L、 $C_{AB}=0.15$ mol/L となる。なお、本シートの使用例は YouTube® で一般公開されている¹²⁾。

3・3 クロマトグラフィーにおける段理論を視覚化したシミュレーションシート

段理論はクロマトグラフィーにおける基本理論であり、連続多段抽出の原理で説明されることが多い。本教材⁵⁾は 2 枚のシミュレーションシートと 50 枚の物質質量カード (図 7) から構成される。A4 判の 2 枚のシートにはそれぞれ縦置きのステンレス製分離カラムを模した図が描かれており、カラムの中に固定相と移動相が示されている。左側のシートが相比 (β)=1、右側のシートが $\beta=3$ を想定している。移動相は下から上へ流通させるデザインである。カラムの段数は、シミュレーション時間と作業の簡易性を考慮して 5 段としている。試料導入量は物質質量として約 1 μ mol (1024 nmol) としている。物質質量カードを用いることにより、 $\beta=1$ のシートでは $K_D=1/3, 1$ および $3, \beta=3$ のシートでは $K_D=1, 3$ および 9 の場合をそれぞれシミュレーションできる。シミュレーションの過程では物質質量を 1/4, 1/2 あるいは 3/4 にする必要があるので、カードには物質質量値の下にその 1/4, 1/2 および 3/4 の候補値を小さく併記している。また、50 枚のカードの中から使用するカードを選択しやすいように、物質質量の数値について 4 桁数字を黒色、3 桁数字を緑色、2 桁数字を青色および 1 桁数字を赤色で記載している。

図 8 に $\beta=K_D=1$ におけるカラム内での物質質量分布を 5 段目までシミュレーションした結果を示す。この場合、平衡時は移動相と固定相が同じ濃度になるように物質質量を決めるが、両相の体積が同じなので両相が同じ物質質量になるようにカードを並べる。まず、1 段目では両相に「1024」の 1/2 である「512」のカードをそれぞれ置く (図 8(1))。移動相内のカードだけを 2 段目に移動させ (同(2))、各段でそれぞれ「512」の 1/2 である「256」のカードを両相に置く (同(3))。次に、移動相内にある 2 枚のカードを次段にそれぞれ移動させ (同

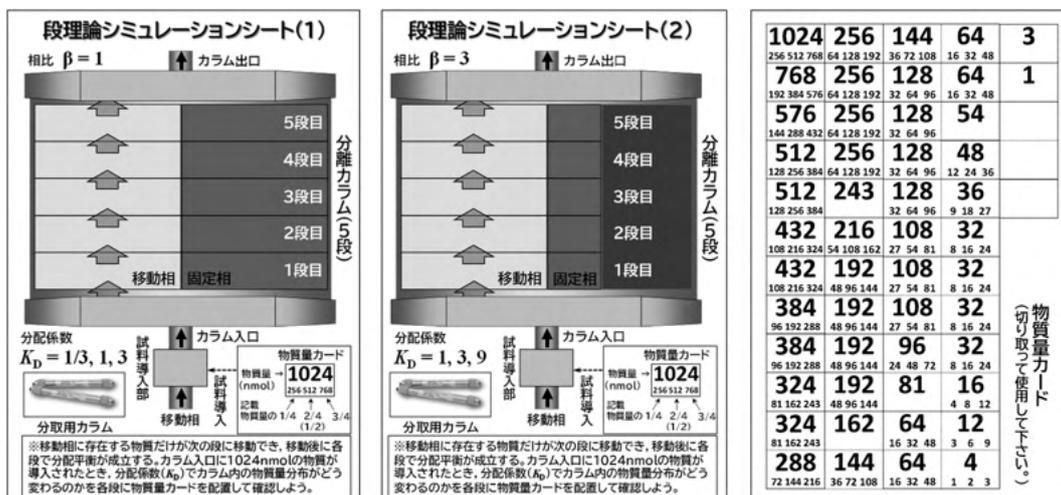


図 7 段理論シミュレーションシート⁵⁾

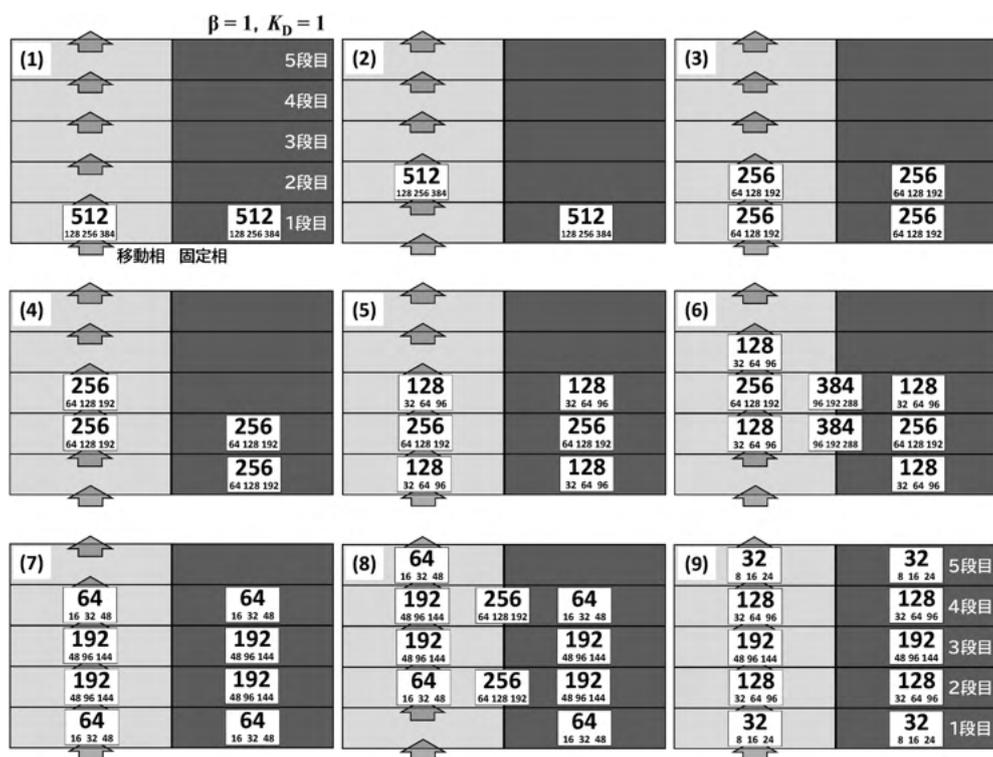


図 8 溶質の移動に伴うカードの配置変化 ($\beta=K_D=1$)⁵⁾

(4), 各段で段内合計値の 1/2 数のカードをそれぞれ両相に置く (同(5))。続いて, 移動相内にある 3 枚のカードを次段にそれぞれ移動させ, 2 および 3 段目は段の合計値に相当するカードをそれぞれ置いた後 (同(6)), 段内合計値の 1/2 数のカードを両相にそれぞれ置く (同(7))。最後に, 移動相内にある 3 枚のカードを次段にそれぞれ移動させた後, 2 および 4 段目は段の合計値に相当するカードをそれぞれ置き (同(8)), 合計値の 1/2 数のカードを両相にそれぞれ置く (同(9))。このシミュレーションでは, 移動相と固定相に存在する溶質の物質質量比から保持係数 (k) が求められる。また, 移動相はカラム内では 1 段目から 5 段目まで 4 段移動していることになり, 溶質は最も物質質量が多い段数まで移動したとして, 移動率 (カラム内での移動相の移動距離に対する溶質の移動距離比, R) が推算できる。例えば $\beta=K_D=1$ (図 8(9)) の場合, 両相の物質質量比から $k=1$ となる。また, 移動相は 1 段目から 5 段目まで 4 段移動しているのに対し, 溶質は 1 段目から最も物質質量が多い 3 段目まで 2 段移動しているとして $R=2/4=1/2$ となる。

4 おわりに

以上, 分析化学実験フローチャート作成のための支援教材と抽出, 滴定および段理論を分子量の概念で理解するためのボードゲーム型シミュレーション教材を紹介した。

フローチャート作成は Microsoft Powerpoint® など

の既製ソフトを用いても可能であるが, 記号の位置合わせが難しかったり, 記号の大きさに対して文字が小さく, フローチャート自体が大面積になったりすることがある。ここでご紹介したテンプレートはグリッドで移動位置が決まるので記号の位置合わせが比較的容易であり, かつ判読できる文字の大きさをフローチャート自体をコンパクトにまとめられる利点がある。一方, ボードゲーム型シミュレーション教材は抽出, 滴定あるいはクロマトグラフィーにおける物質収支, 物質質量分布や濃度, あるいは相間の物質質量比や濃度比などを限られた条件ではあるが計算せずに求めることができる。したがって, 計算で理解できる学生側にとっても計算の正誤を自分で確認できる利点がある。教員側にとっても物質移動や化学反応による物質質量や濃度変化などを一連の過程として短時間で教授できる。また, シートを拡大印刷すれば対面授業のアクティブラーニングにも適用でき⁵⁾, Microsoft Powerpoint® などのスライド背景にすればオンライン授業用教材としても使用できる。

これら教材の操作方法や操作の前提となるルール自体は難しくないので, 大学だけではなく高校以下の教育課程でも利用できると思われる。実際に教育現場で利用されることにより, 化学量論を正しくイメージできる大学生や化学に興味を持った中・高校生が増えることを願う。

文 献

- 1) 高大接続に関する調査, ベネッセ教育総合研究所 (2014),

<https://berd.benesse.jp/koutou/research/detail1.php?id=4338> (2021年2月27日, 最終確認).

- 2) 中釜達朗: 工学教育, **62**, 21 (2014).
- 3) 中釜達朗: 工学教育, **66**, 89 (2018).
- 4) 中釜達朗, 南澤宏明: 工学教育, **66**, 68 (2018).
- 5) 中釜達朗: 工学教育, **68**, 33 (2019).
- 6) 浅田誠一, 内出 茂, 小林基宏: “図解とフローチャートによる定量分析 (第二版)”, (1998), (技報堂出版).
- 7) 浅田誠一, 内出 茂, 小林基宏: “図解とフローチャートによる定性分析 (第二版)”, (1999), (技報堂出版).
- 8) Dynamic Draw ホームページ <https://dynamicdraw.com/ja/> (2021年2月27日, 最終確認).
- 9) Dynamic Draw ライブラリー <https://dynamicdraw.com/ja/libraries/> (2021年2月27日, 最終確認).
- 10) YouTube, 化学実験フローチャート作成支援テンプレートの使用方法 <https://www.youtube.com/watch?v=l7iEB3Z6Ax8> (2021年2月27日, 最終確認).
- 11) YouTube, 1円玉で抽出率と分配比 (分配係数) との関係

について考えてみる <https://www.youtube.com/watch?v=EQDcYXqKxQI> (2021年2月27日, 最終確認).

- 12) YouTube, 1円玉と10円玉で滴定におけるピーカー内の化学種の種類と濃度変化について考えてみる <https://www.youtube.com/watch?v=xQy4iKwutXU> (2021年2月27日, 最終確認).



中釜達朗 (Tatsuro NAKAGAMA)

日本大学生産工学部応用分子化学科 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)。東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了。工学 (博士)。教育士 (工学・技術) (日本工学教育協会)。《現在の研究テーマ》環境調和型抽出・分離・検出システムおよび化学教育用教材の開発。《主な著書》“基礎教育シリーズ 分析化学”, (東京教学社), (共著)。《趣味》素人短歌, 将棋中継の視聴 (観る将)。

原 稿 募 集

創案と開発欄の原稿を募集しています

内容: 新しい分析方法・技術を創案したときの着想, 新しい発見のきっかけ, 新装置開発上の苦心と問題点解決の経緯などを述べたもの。但し, 他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意: 1) 会員の研究活動, 技術の展開に参考になるよう, 体験をなるべく具体的に述べる。物語風でもよい。2) 従来の分析方法や装置の問題点に触れ, 記事中の創案や開発の意義, すなわち主題の背景を分かりやすく説明する。3) 図や表, 当時のスケッチなどを用いて理解しやす

くすることが望ましい。4) 原稿は図表を含めて4000~8000字 (図・表は1枚500字に換算) とする。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail: bunseki@jsac.or.jp]

近赤外分光法による茶葉の成分分析技術

1 はじめに

茶の品質は、これまで長い経験と優れた感覚を有する専門家の五感による官能で評価されてきた。茶は本来嗜好品であり、ヒトの五感による最終的な総合評価は重要であるが、技術の習得には長い時間と経験を要するほか、体調や環境の影響を受けやすく、主観的で第三者と評価の共有も難しいなどの問題がみられた。このため価格や基準に見合った製品を客観的なデータに基づき迅速、効率的に品質を評価する技術が求められてきた。

これら茶業界や消費者からの要望を受け、静岡県農林技術研究所茶業研究センター(当時、静岡県茶業試験場)では、近赤外線を用いた簡便で迅速な新たな計測技術に着目し、茶専用の近赤外成分分析計の開発に取り組んだ。現在は、産官3者(茶業研究センター、カワサキ機工株式会社、静岡製機株式会社)の共同研究により、15秒で煎茶、紅茶、てん茶(抹茶)の主要成分の同時測定と品質評価を可能とする技術を確立し、製品化が行われた。ここでは、茶における近赤外分光法による成分分析技術の事例¹⁾²⁾を紹介し、その特徴や留意点について述べる。

2 近赤外分光法の概要

近赤外線は、電磁波の一部で、一般的に800~2500 nmの波長領域の光を指す。この領域は、可視域(380~800 nm)と赤外(中赤外)域(2.5~25 μm)の中間の領域にあたる³⁾。

近赤外分光法は、紫外・可視分光法、赤外分光法と同様に、吸収分光法が基本となり、物質を構成する分子の吸収スペクトルを利用して、試料成分を分析する手法である。分子の吸収スペクトルが観察されるのは、ある波長域の光を分子に照射すると、この分子は特定の波長の光を吸収し、低いエネルギー状態(基底状態)から高いエネルギー状態(励起状態)に遷移するからである。この分子内で起こる遷移には、電子遷移、振動遷移及び回転遷移の3種類があり、近赤外域を含む赤外吸収スペクトルは、振動遷移に由来する。そして、物質を構成する分子の各官能基は、固有の吸収帯(基準振動帯)を有しているため、吸収スペクトルを観察することで、物質の化学構造の情報が得られる。正確には、この基準振動帯は通常、赤外領域(2500~15000 nm)にあり⁴⁾⁵⁾、近赤外分光法では、この赤外領域で観測される基準振動に

よる吸収は観測されず、基準振動の倍音振動や結合音振動による吸収のみが観測され³⁾、物質特有の近赤外吸収スペクトルが観察できる。

3 近赤外分光法による非破壊分析

近赤外分光法では倍音振動や結合音振動を用いるが、これらは、基準振動に比べると、吸収強度が著しく弱い。そのため、近赤外線は、可視~赤外領域の中で透過性に優れる³⁾。このことは、赤外分光法では、赤外領域の基準振動による吸収強度が非常に強いので、試料による吸収が飽和し、試料の厚みや濃度を極めて薄くしないと定量分析できないが、近赤外分光法では、これらの処理が必要なく、そのまま試料の測定が可能である⁵⁾⁶⁾という利点につながる。このため、近赤外分光法は、非破壊分析法の一つとして、食品分野では成分の迅速かつ簡易な測定法として注目されている。なお、全く非破壊で前処理を行わずに高精度な分析を行うことは難しいため、化学的な変化を生じない範囲であれば、粉碎処理等を伴う測定は、広義の非破壊分析に位置づけられる⁷⁾。

4 近赤外分光法による測定

近赤外分光法は、吸収分光法に分類され、試料に近赤外線を照射し、透過又は反射された光の強度から、試料が吸収した波長と吸光度を算出する分光法である。実際に、茶で普及している近赤外分光法の測定を例にとると、最初にリファレンスの反射光強度 I_0 と目的試料の反射光強度 I を測定し、この比を反射率 $R=I/I_0$ として、見かけの吸光度($\log(1/R)$)を求めている²⁾⁸⁾⁹⁾。

また、実際の茶などの農作物から得られる近赤外吸収スペクトルは、様々な成分のスペクトルの和になるので、非常に複雑な形状を呈し、この段階では定量が難しい。このため、近赤外分光法では、化学的手法であらかじめ測定された成分値既知の試料について、近赤外分光により吸光度を求め、PLS回帰分析などの多変量解析を用いて、目的成分含量を予測するための検量線を作成する必要がある。

5 茶での近赤外分光法の開発

茶における近赤外分光法の開発については、1984年から静岡県茶業研究センター(当時、静岡県茶業試験場)において、近赤外線を用いた簡便で迅速な新たな計測技術への取組を開始した。近赤外線のうち、荒茶の主要成分量に関係する波長の吸光度を検量線に用いることで、茶専用の近赤外成分分析計の開発に取り組んだ。近赤外

線については、安価で利便性の高い近赤外線固定波長フィルター（タンゲステンハロゲンランプの光源光をバンドパスフィルターに通し、特定の近赤外線を通過させる）を採用した。分析に供試した茶は、国内外各地から数多くの茶を入手し、各種の化学成分分析と近赤外線吸光度測定を行い、統計的方法を用いて検量線を作成した。分析可能な成分は、品質とのかかわりが深い項目を選び、例えば、煎茶では全窒素、繊維、遊離アミノ酸、テアニン、カフェイン、カテキン、タンニン、ビタミンC、水分の9項目の分析を可能とした。

現在、煎茶用近赤外線分析計は、国内、中国及び台湾等数多くの茶関連企業に導入が進み、荒茶の品質管理や試験研究、茶営農指導等に広く利用され、茶業界の標準機（デファクトスタンダード）となっている。

6 茶における近赤外分光測定方法

荒茶（再加工前の原茶）を対象とする場合、前処理方法の有無によって、非粉体試料か粉体試料の測定に分けられる。ここでは、一般的な測定精度の高い粉体試料を対象とした測定方法の例を述べる。まず荒茶試料をサンプル代表値が得られるように十分に混合し約15gを採取する。採取した試料を専用の粉砕機（1mmスクリーン）で粉砕する。粉体試料を攪拌し、分析計の測定セルに隙間なく均一の圧力で充填後、測定を開始すると約15秒で吸光度測定値と成分分析値が算出される。

7 定量の性質

近赤外分光法では、定量に適する成分と苦手とされる成分がある。近赤外分光法は、1960年代に米国農務省（USDA）のKarl Norrisらが小麦の品質評価に適用して以来、水分の測定や小麦のタンパク質の定量分析法（公定法）⁴⁾として利用されてきており、水分やタンパク質などの分析は得意な成分といえる。一方、Na、Mgなど官能基を持たない無機成分などは直接的には定量できないことが知られている。ただし、無機成分の濃度と相関の高い、近赤外で定量可能な成分を上手く利用することで、間接的に無機成分も推定測定が可能となる事例¹⁰⁾もある。

茶では、旨みの指標となる全窒素は、単独成分ではないにもかかわらず安定して測定でき、測定値の信頼性は高い。一方、アミノ酸のうち少量しか含まれない成分やビタミンCの定量などは難しい。このようなことから、近赤外分光法の測定値を正しく活用するには、成分ごとの検量線での異なる精度や測定値の誤差があることを十分認識しておくことが大切である。

8 近赤外吸収スペクトルの変動要因と測定誤差

近赤外吸収スペクトルに影響し、結果として測定値の精度を低下させる変動要因が明らかにされている¹¹⁾¹²⁾。例えば、品温を含む温度、色、粒度、外挿などがある。外挿については、検量線作成時の試料の範囲を逸脱しないという条件を厳守しなければ、信頼性の高い測定値は得られない。したがって、外挿を防ぐためにも、検量線作成時は、想定される目的成分の範囲を網羅するように極端に高いものから低いものまで、実際の試料を複数個用意することが重要となる。また、近赤外分光法で粒度は大きな変動要因となる³⁾¹²⁾。このため、少なくとも検量線作成時の粉砕条件等の前処理を統一することは、近赤外分光法においての基本となり、茶では、各分析計で統一した粉砕機での約10秒粉砕の試料を用いることとしている。

9 まとめ

茶業界では、近赤外分光法は、多くの研究機関や民間企業の研究者等による長年の研究開発努力により、誰もが日常的に茶の成分データを利用できるまでに普及した。著者は、本技術研究に関するほんの一端に携わった身として、今回、僭越ながら茶業界における事例紹介をさせていただいた。これまで開発に携わった数多くの関係者に敬意を表するとともに、本紹介を通して、生産、流通、消費を通じて適切な検査管理が求められる食品分野において、本技術が広く現場で利用されることを期待している。

文 献

- 1) 後藤 正：茶業研究報告，**76**, 51 (1992).
- 2) 後藤 正：平成30年度茶審査技術研修会テキスト，pp. 92-102 (2019)，(公益社団法人日本茶業中央会).
- 3) 尾崎幸洋：“近赤外分光法”，(2016)，(講談社).
- 4) 夏賀元康：北海道大学農学部邦文紀要，**19**, 2 (1994).
- 5) 的場輝佳：調理科学，**23**, 4 (1990).
- 6) 服部祐介：薬剤学，**74**, 6 (2014).
- 7) 岩元睦夫：日本食品工業学会誌，**27**, 9 (1980).
- 8) 後藤 正，魚住 純，鈴木忠直：静岡県茶業試験場研究報告，**12**, 61 (1986).
- 9) 後藤 正，岩沢秀晃，柴田隆夫：茶業研究報告，**70**, 67 (1989).
- 10) 橋本彦堯，飯塚佳子，小林邦男：日本醸造協会誌，**87**, 10 (1992).
- 11) 夏賀元康，川村周三，伊藤和彦：農業機械学会誌，**56**, 2 (1994).
- 12) 夏賀元康，川村周三，伊藤和彦：農業機械学会誌，**56**, 3 (1994).

〔静岡県農林技術研究所茶業研究センター 藤井 拓〕

イオン液体の“研究ブーム”に学ぶ「検索キーワード」の重要性



岩月 聡史

1 はじめに

「イオン液体 (ionic liquid)」は、ここ四半世紀の間に急速に広まり、いまや科学者にとって馴染み深いものといっても過言ではないだろう。その意味では 21 世紀初頭の“一大科学研究ブーム”と言えるかもしれない。分析化学で最も盛んなイオン液体の研究は、従来の揮発性有機溶媒に替わる新たな抽出溶媒としてイオン液体を利用する研究かと思われる。とはいえ、今回はイオン液体の研究内容の話題にするわけではなく、イオン液体の“研究ブームそのもの”に着目してみたい。このブームの背景には、ここ数十年の情報通信技術の革新によりもたらされた“キーワード検索社会”の形成が深くかかわっているような気がする。そこで研究における「検索キーワード」の観点から、イオン液体の研究ブームを検証したいと思う。

2 “ionic liquid”のキーワード検索から評価される研究の注目度

よく見慣れたデータかも知れないが、図 1 は SciFinder® と Web of Science Core Collection™ を用いて、“ionic liquid”をキーワードとする（特許を除いた）文献の検索ヒット数の年次推移を 2020 年まで示したものである。ただし、文献には論文や総説のほか、学会プロシーディングスや学会要旨、さらには論文訂正や解説記事なども含まれていることを申し添える（が、論文に絞って検索しても傾向自体は変わらない）。検索ヒット数の差はあるものの、いずれのデータベースにおいても、イオン液体が関係する文献数の年次推移は 2000 年ごろから急速に増加しており、研究ブームが起こったと見てよさそうである。一方で、近年は研究ブームも少し落ち着いてきたか？と思わせる節もあり、今後の動向は大変気になるところである。いずれにしても、イオン液

Importance of “Research Keywords” Learned from “Research Boom” on Ionic Liquids.

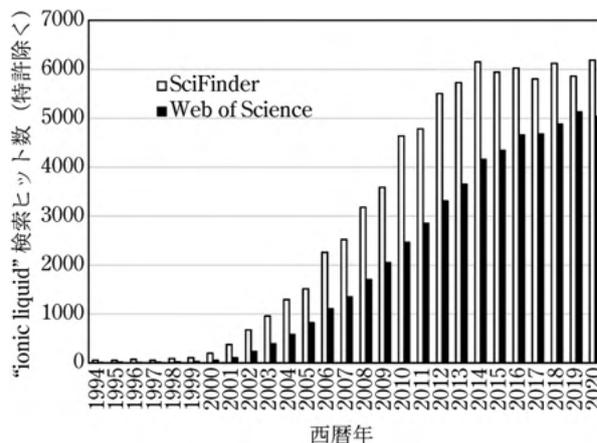


図 1 “ionic liquid”のキーワード検索ヒット数（特許除く）の年次推移（2021年3月調査）。

体に限らず着目した研究領域の注目・関心度をキーワード検索ヒット数によって『定量化し可視化する』手法は学会等でも頻繁に目にするところであり、キーワード検索は重要度を増している証とも言えよう。

3 イオン液体研究ブームを支えた“ionic liquid”という「検索キーワード」?

2000 年ごろから始まったと思われるイオン液体の研究ブームではあるが、イオン液体の研究そのものの始まり、すなわち、イオン液体の歴史や定義については、非常にわかりやすく書かれた秀逸な日本語の解説¹⁾があるので、そちらを参照されたい（筆者も今回大いに参考にさせていただいた）。簡単にまとめれば、研究ブームの起点となったのは、1992~1996 年の間に相次いで見いだされた水や空気に対して安定な低温溶融塩である 1,3-ジアルキルイミダゾリウム塩の登場²⁾である。しかし、図 1 において研究が爆発的に広がり始めたのは 2000 年ごろからであり、“ブームに火がつく”までに 5 年程度かかっていることになる。これは、研究領域が切り拓かれる際の誘導期 (induction period) なのかもしれないが、「検索キーワード」の観点からは違う見方もできる。以下の引用は、1999 年に発表された Welton の *Chem. Rev.* 誌総説³⁾における“room-temperature ionic liquid”という語句の注釈である。

“Note on nomenclature: room-temperature ionic liquid, nonaqueous ionic liquid, molten salt, liquid organic salt, and fused salt have all been used to describe salts in the liquid phase. With the increase in electronic databases, the use of keywords as search tools is becoming ever more important. While authors are free to choose any name that they wish for their systems, I would suggest that they at least include the term ionic liquid in keyword lists. In this paper, I allow the term ionic liquid to imply that the salt is low melting.”

これはつまり「検索キーワードの統一」に関する推奨記述である。当時はイオン液体の呼称やキーワードについて、従来の熔融塩 (molten salt) とは一線を画した新物質群であることを示すために、様々な名称が用いられていた。しかし、それでは同じ物質群でキーワードが異なってしまうので「共通の検索キーワードとして“ionic liquid”を使いましょう」と呼びかけたのである。特筆すべきは、当時進みつつあった学術情報の電子データ化のなかで（これほどまでの“キーワード検索社会”が到来することを想像していたかまでは定かではないが）検索キーワードの重要性にまで言及している点である。この総説発表後、すなわち2000年ごろから“ionic liquid”の検索ヒット数が飛躍的に増加していることは先述の通りであり、研究ブームと無関係ではない、というより、むしろ研究ブームの“火付け役”になったとさえ思える。

さらに、この検索キーワードの統一は、研究ブームを支えるもう一つの役割を担ったと思われる。ここ四半世紀は情報通信の高速化が急速に進むとともに、以前の紙ベースの文献が次々と電子データ化され、オンライン学術データベースが拡充の一途を辿った時代である。そのなかで、共通のキーワードである“ionic liquid”を採用する研究者の増加は見事に検索ヒット数の増加として反映され、それを簡単にインターネット上で調べられるようになっていった（これは、筆者の四半世紀の研究生活のなかで実際に経験し、実感したことである）。その結果として、研究トピックとしての注目度は上昇し、共通キーワードとして“ionic liquid”を採用したイオン液体の研究数はさらに多くなり、検索ヒット数はさらに増え・・・を繰り返す“正のスパイラル”が起り、一大研究ブームが形成されたと見るのは、あながちデタラメな見方でもないように感じるのである。

4 おわりに：“検索キーワード社会”に生きる科学者として

今回、イオン液体の研究ブームがあたかも「検索キーワードの統一」によってもたらされたものであるかのような“ひねくれた見方”を敢えてしてみた。当然のこと

ではあるが、イオン液体の研究ブームの原動力は、未知の可能性を秘めた魅力的な新物質群“ionic liquid”に他ならない。しかし一方で、時代の流れを巧みに汲み取り、将来の研究の進め方を見据えた「検索キーワードの統一」の働きかけから、イオン液体の研究が爆発的な広がりを見せたという側面は（それがたとえ研究の本質でなくても）無視されるべきではないと思われる。

今日、「キーワード検索」は科学界のみならず社会生活においても必要不可欠なツールとして浸透している。このような“キーワード検索社会”を生きる科学者にとって、論文等における検索キーワード（研究キーワード）の選択・考案は、重要度が増していると思ったほうがよさそうである。もしかすると、考案したキーワードがその研究の“運命”を握っているかもしれない。

本稿を書きながら思ったのだが、研究キーワードを考える際、どうしても「自分の研究を表すアピールポイントとなるキーワードは何か？」という“自分本意の立場”で考えてしまい、「自分の研究がどのようなキーワードで検索してもらえるのか？」という“読者（検索者）の立場”からは、あまり考えたことがなかったような気がする。皆様はいかがであろうか？

文 献

- 1) 平山直紀：*J. Ion Exchange*, **22**, 33 (2011).
- 2) (a) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko：*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965；(b) Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier：*Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2698 (1995)；(c) P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel：*Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 3) T. Welton：*Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).



岩月聡史 (Satoshi IWATSUKI)

甲南大学理工学部機能分子化学科 (〒658-8501 神戸市東灘区岡本 8-9-1)。名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻博士課程 (後期課程) 修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》機能設計・解析化学：反応機構解析、機能性分子・材料設計《趣味》考えながら歩くこと&歩きながら考えること。

E-mail : iwatsuki@konan-u.ac.jp

ナノインデントを用いた機械的特性評価手法

ナノスケールの硬さ・弾性率・スクラッチ・DMA 評価手法の紹介

二軒谷 亮

1 はじめに

近年の各種デバイスの小型化に伴い、それに用いられる材料の特性評価手法も小型化してきている。材料の機械的特性の評価手法として、これまで引っ張り試験やビッカース硬さ試験などが汎用的に用いられてきたが、これらの手法ではナノ～マイクロスケールの小型化した材料の評価が困難な場合が多い。そのため、薄膜・微小構造の機械的特性を評価可能な手法としてナノインデントーション法をはじめとする様々な評価手法が開発されてきた。

ナノインデントーション法は試料に対し圧子（一般的にはダイヤモンド製、三角錐状のバーコピッチ圧子）を用いて押し込み試験を行い、その際に得られる荷重変位曲線を解析し、硬さ・弾性率などの評価を行う手法である。特にこの手法は準静的ナノインデントーション法といい、測定システムがナノスケールの領域で荷重・変位を高精度で検出可能できることと、測定に用いる圧子の形状をあらかじめ標準試料を用いて校正していることにより、定量的にナノスケールの材料の機械的特性を評価できる手法である。ゲル・粘着剤・高分子のような柔らかい材料から金属・セラミックスのような硬い材料まで幅広く評価が可能である。

本稿ではナノインデントーション法を含む様々なナノ～マイクロスケールの機械的特性評価が可能なシステムであるナノインデントの概要に触れた後、ナノインデントを用いて実施できる評価手法の原理や事例について述べる。

2 ナノインデントについて

ナノインデントの一例として、ブルカー社のナノインデント「トライポインデント TI980」の外観と内部のイメージを図1に示す。周辺環境のノイズを除去するための除振機構などを備えた筐体内に測定系が格納されている。一般的な測定の場合、試料ステージ上に固定した試料を光学系により観察し、測定箇所を指定、その箇所にXYZステージを用いて圧子を移動させて各種試験を行う。圧子は静電容量型トランスデュー

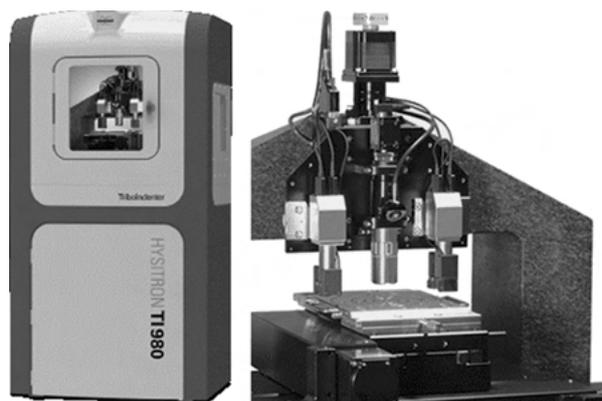


図1 ブルカー社「トライポインデント TI980」の外観（左）と内部（右）イメージ

サーに取り付けられており、測定時の荷重と変位を検出・制御する。なお、ナノスケールでの試験では測定系から生じる熱ドリフトが結果に影響を及ぼす可能性があるが、静電容量型トランスデューサーは測定時の電流の印加が少ないため、その影響を他のナノインデントの機構に比べ、抑えることができる。さらに静電容量型トランスデューサーはピエゾスキャナーに取り付けられている。これにより試験に用いる圧子で試料表面をスキャンし、表面形状像を取得するSPMイメージングを行うことができる。試験前後での表面形状変化の確認やナノスケールでの測定箇所の指定が可能となる。

ナノインデントではナノ～マイクロスケールの機械的特性に関する様々な評価を行うことができる。その中の一部を以下に示す。

- ナノインデントーション（硬さ・弾性率評価）
- ナノDMA（動的粘弾性評価）
- ナノスクラッチ（密着強度・耐摩擦性評価）
- ナノウエア（摩耗特性評価）
- nanoECR（電気特性評価）
- nanoAE（アコースティックエミッション評価）

これらの評価を液中・加熱・冷却・調湿などの環境制御技術と組み合わせることでナノ～マイクロスケール材料の機械的特性に関して、さらに幅広い知見を得ることもできる。

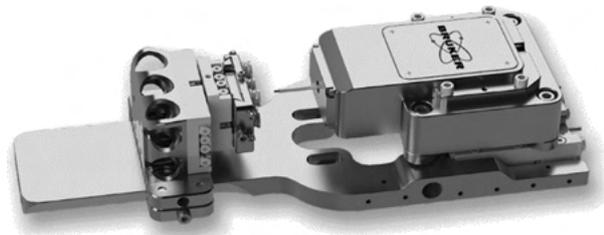


図2 ブルカー社「PI89 SEM ピコインデント」の外観イメージ
本装置を SEM ステージ上に固定し、SEM チャンバー内で各種評価を行う

また、昨今ナノ～マイクロスケールの機械的特性評価を試料の変形や破壊の挙動をリアルタイムで観察しながら行い、新たな知見を得ようとするニーズが増加している。それに伴い、様々な顕微鏡に組み合わせる *in-situ* 評価向けのナノインデントも開発されている。具体的には電子顕微鏡 (SEM・TEM) に組み込むナノインデントや生体材料などを観察する際によく用いられる倒立型顕微鏡に組み込むナノインデントなどである。ここでは一例として SEM に組み込むタイプのナノインデントであるブルカー社の「PI89 SEM ピコインデント」の外観イメージを図2に示す。

3 ナノインデントで実施可能な手法・事例

ここではナノインデントにより実施可能な機械的特性評価手法の一部について、その原理と事例について紹介する。

3.1 準静的ナノインデント法

準静的ナノインデント法はあらかじめ先端形状を校正した圧子で押し込み試験を行い、得られた荷重変位曲線から計算により硬さ・弾性率の値を求める手法である。準静的ナノインデント法における硬さ・弾性率の計算には1992年に Oliver と Pharr が提案した理論が広く用いられている¹⁾。図3に準静的ナノインデント測定で得られる荷重変位曲線の一例を示す。この曲線から複合弾性率 E_r とインデント硬さ H を算出する。複合弾性率 E_r と硬さ H はそれぞれ以下の式で表される。

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad H = \frac{P_{\max}}{A}$$

ここで S は接触剛性、 A は圧子と試料の接触投影面積、 P_{\max} は荷重変位曲線の最大荷重である。

接触剛性 S は除荷曲線の傾き (dP/dh) である。この理論では、準静的ナノインデントの変形は弾塑性変形、その中でも除荷部を弾性変形であるとして、Sneddon の弾性理論²⁾を適用している。

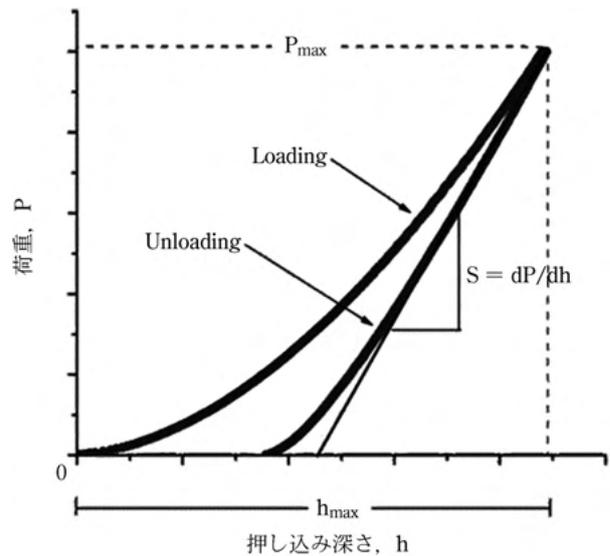


図3 準静的ナノインデント測定で得られる荷重変位曲線の一例

接触投影面積 A は使用する圧子の形状により決まる。例えば、三角錐型のバーコピッチ圧子の場合、理想的な接触投影面積は次の関数で表される。

$$A = 24.5 h_c^2$$

ここで h_c は接触深さ (圧子と試料が接している深さ) を表す。しかし、バーコピッチ圧子を加工する際、ナノスケールで先端を完全な三角錐のようにとがらせることは困難であるため、実際の圧子は完全な理想形とはならない。そのため、弾性率が既知である材料を用いて、圧子の接触投影面積の関数を補正 (具体的には上記関数の右辺に補正項を追加する) した後、測定に利用することで定量的な測定結果を得る。

準静的ナノインデント測定の評価事例として、図4に400℃におけるSiCファイバーとSiCマトリックス複合材料の準静的ナノインデントマッピング測定結果を示す。近年、スループットの向上などを目的に準静的ナノインデント測定の高速度化技術が開発されている。本事例はブルカー社の高速準静的ナノインデント測定機能「XPM」を用いており、400点の準静的ナノインデント測定を100秒で測定している。このような測定の高速度化に伴い、試料の機械的特性のマッピングを得ることがより容易になり、数値データに比べ、得られた結果を一目で理解しやすくなったといえる。

3.2 ナノDMA

ナノインデント法を用いたナノスケールの動的粘弾性評価手法、ナノDMAは測定系を粘弾性の力学モデルとして一般的に知られるVoigt (フォークト) モデルが二つ並列にならんだものと考え、各種パラメー

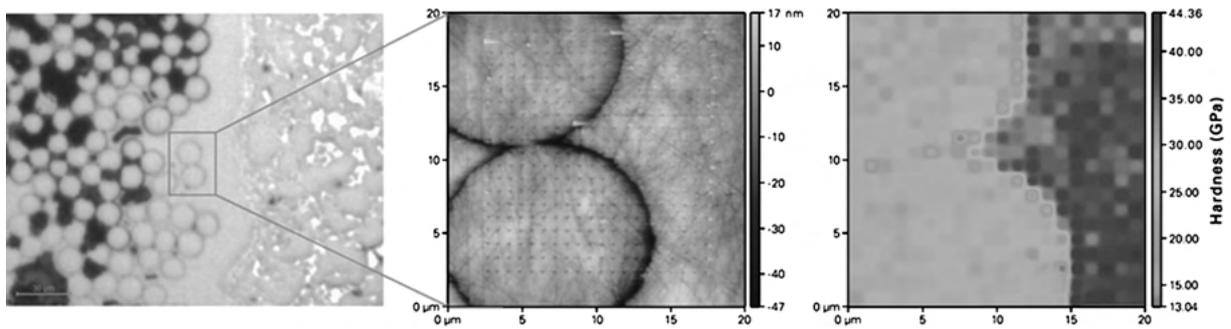


図4 400 °CにおけるSiCファイバーとSiCマトリックス複合材料の準静的ナノインデンテーションマッピング測定結果

左：光学顕微鏡像 中：測定後の試料のSPMイメージング表面形状像，圧痕から測定箇所が明瞭に確認できる 右：硬さのマッピング像，マトリックス部がファイバーに比べ，硬さの値が大きい

ターを算出するAsifらにより提唱された手法である³⁾。具体的には小さな正弦波荷重（動的荷重）を準静的ナノインデンテーション測定に重畳することによって行われる。得られた正弦波の変位振幅，荷重と変位の位相差，トランスデューサーの校正値から，試料の剛性 k_s と粘性係数 C_s を算出する。これらの値と正弦波荷重の角周波数 ω を用いて，以下の式から貯蔵弾性率 E' ，損失弾性率 E'' ，損失正接 $\tan \delta$ を求めることができる。

$$E' = \frac{k_s \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad E'' = \frac{\omega C_s \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad \tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\omega C_s}{k_s}$$

ナノDMAを用いて行われる試験手法には主に以下の二つがある。

3・2・1 連続接触剛性法

連続接触剛性法は準静的ナノインデンテーション測定の荷重中に一定の周波数で正弦波荷重を加えることで連続的に接触剛性を深さ方向に取得し，機械的特性の深さプロファイルを算出する手法である。その模式図を図5に示す。この手法は深さ方向に機械的特性の分布があると推定される材料の評価や下地の影響を考察する必要がある基板の薄膜材料の評価などに用いられる。評価事例として，Si基板の400 nm SiO₂について下地の影響を考察するために連続接触剛性法測定を行った事例を紹介する。貯蔵弾性率の測定結果を図6に示す。20 nm未満のデータは一定で下地の影響を受けていない薄膜の機械的特性を示しているが，押し込み深さ20 nm以上では，下地の影響を受け，弾性率の値が増加していることが確認できる。なお，一般的に押し込み試験では押し込み深さの10倍程度の領域までの下地の影響を受けるとされている。しかし，実際に下地がどの程度押し込み試験結果に影響を及ぼすかは下地と薄膜それぞれの機械的特性や薄膜の厚みなどにより大きく変わる。そのため，薄膜の評価を行う際にはあらかじめ深さに対する機械的特性のプロファイルを取得し，下地の影響について考察しておくことが効果的といえる。

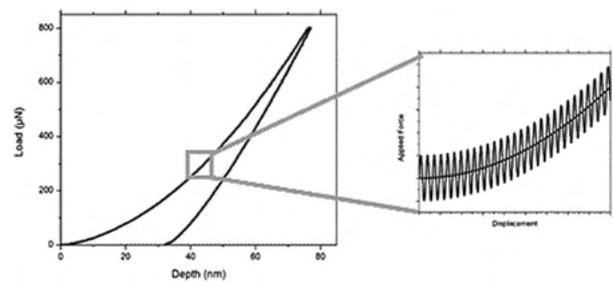


図5 連続接触剛性法の模式図；準静的ナノインデンテーション測定の荷重中に正弦波荷重が重畳されている

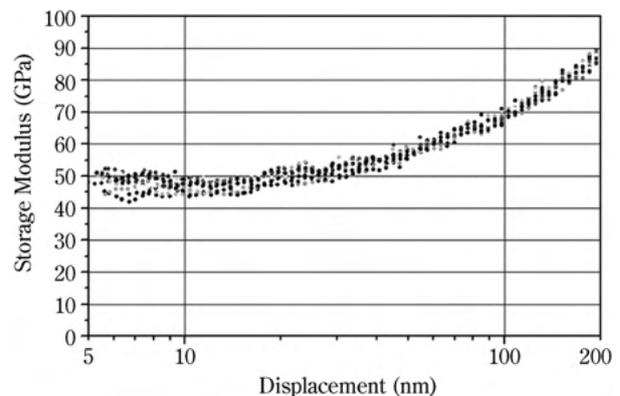


図6 連続接触剛性法により取得したSi基板の400 nm SiO₂薄膜の貯蔵弾性率深さプロファイル
20 nm未満のデータは一定で基板の影響を受けていない薄膜の弾性率を示す

3・2・2 周波数掃引試験

この試験手法はマクロスケールのDMA試験システムにおいても一般的に行われている，高分子材料などの粘弾性（時間依存性）を評価する手法であり，ナノインデンターではこれをナノスケールで行っている。ナノDMAにおいても試料の加熱・冷却機能や高い周波数は低温，低周波数は高温に対応する時間温度換算則⁴⁾を組み合わせることで，幅広い温度，周波数帯の粘弾性特性を評価し，マスターカーブを作成することが可能であ

る。評価事例として、図7にポリカーボネートを加熱しながら3種類の周波数においてナノDMA測定を行った結果を示す。160℃前後にtanδがピークを示した。これは160℃前後にT_g（ガラス転移温度、熱的特性の変化する温度）があることを示している。また、測

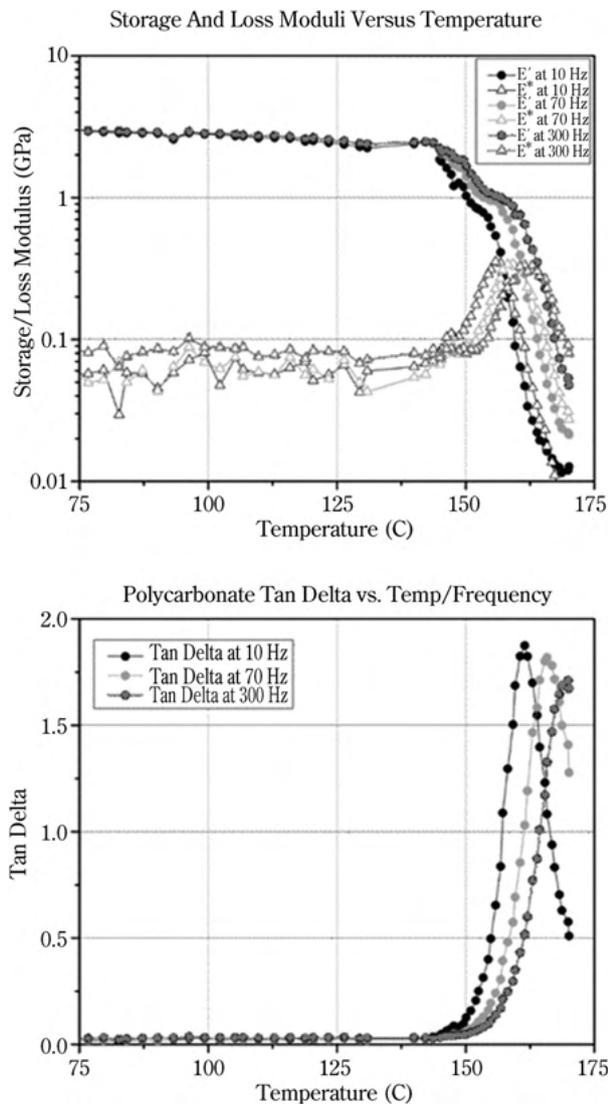


図7 ポリカーボネートの加熱ナノDMA評価結果
上：貯蔵弾性率E'・損失弾性率E''，下：tanδ

定する周波数によりTanδのピーク位置がシフトしていることが確認できるが、これは前記の時間温度換算則で説明できる。

3.3 ナノスクラッチ

ナノスクラッチは垂直・水平の両方向の荷重・変位を高感度で検出する技術を用いてナノスケールのスクラッチを行う手法である。この手法により、耐スクラッチ性、耐摩耗性、摩擦係数を評価することが可能である。また、基材に対する薄膜の密着性を評価する手法としても用いられている。具体的には、ナノスクラッチ試験中に急激に荷重・変位などが変化する点を剥離・破壊・破断などが生じた臨界点とし、密着性の指標とする方法である。通常、臨界荷重が大きいほど密着性が高いことを示すが、臨界荷重の値には材料の破壊靱性、膜厚、スクラッチ試験条件などの要因が影響を与える可能性があるため、スクラッチ後の試料形態の観察や薄膜の厚みなど複合的な観点から結果を検討することが好ましい。評価事例として、図8に石英ガラス上の厚み50nmのTiN薄膜について、試料表面からのランプスクラッチ（水平方向に一定の速度で動かしながら、垂直荷重を増加させ、押し込みながらスクラッチする手法）を行った結果を示す。TiN薄膜と基材が剥離・破壊したと推察される臨界点が明瞭に確認できた。

3.4 ナノウエア

ナノウエアは圧子に一定の垂直荷重を負荷しながら、試料表面をラスタースキャンすることで耐摩耗性を評価する手法である。なお、ラスタースキャンにはSPMイメージング機能を用いている。試験後、材料表面にはラスタースキャンにより摩耗した四角い領域が形成される。その摩耗した領域を含むように、試験に用いた圧子をそのまま用いて、摩耗領域より広い領域でSPMイメージングを行うことで、摩耗領域の平均摩耗深さと除去された材料の量を算出することができる。保護コーティング材料などの耐摩耗性をナノスケールで評価する際に有効な手法といえる。評価事例として、図9に荷

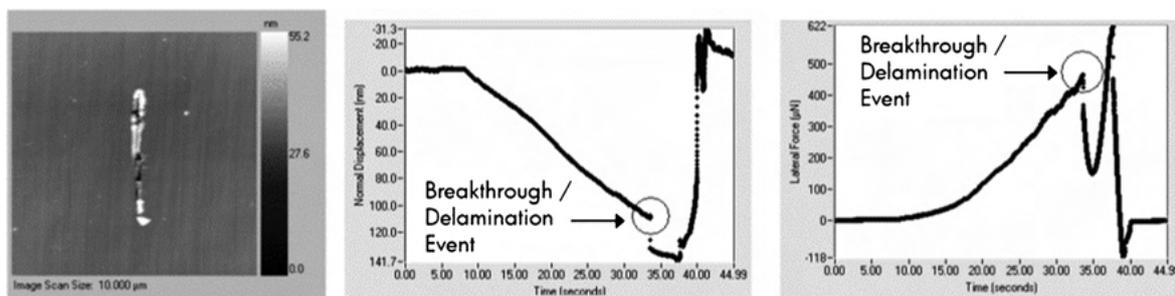


図8 石英ガラス上のTiN薄膜（厚み50nm）のナノスクラッチ測定結果

左：ナノスクラッチ試験後の試料の表面形状像 中：スクラッチ中の押し込み深さと測定時間のグラフ 右：スクラッチ中の水平荷重と測定時間のグラフ

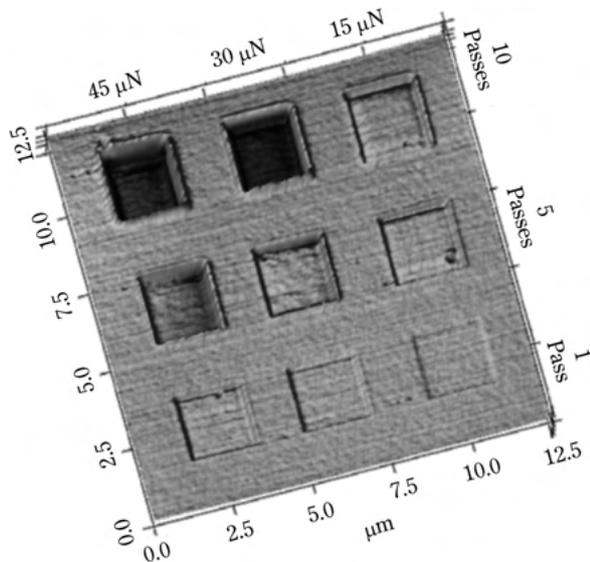


図9 ハードディスクのDLCコーティング膜のナノウエア試験後の試料表面形状像

重とラスタースキャンのPass数を変化させて、ハードディスクのDLCコーティング膜のナノウエア試験を行った後の試料表面形状像を示す。

4 おわりに

ナノインデントでアプローチできるナノ～マイクロ

スケールの機械的特性評価手法について簡潔に述べた。小型化した材料はスケールの問題で、材料の評価手法が限られてしまうため、ナノインデントにより得られる機械的特性の知見が研究開発・品質管理などの現場で活用されるケースは少なくない。材料の小型化進む今後、より広い分野での活用が期待される技術であるといえる。本稿が読者各位の研究・業務の一助となれば幸甚である。

文献

- 1) W. C. Oliver, G. M. Pharr: *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).
- 2) I. N. Sneddon: *Int. J. Engng. Sci.*, **3**, 47 (1965).
- 3) S. A. Syed Asif, K. J. Wahl, R. J. Colton: *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 2408 (1999).
- 4) J. D. Ferry: "Viscoelastic Properties of Polymers (3rd ed.)", (John Wiley and Sons, New York, NY), (1980).

二軒谷 亮 (Ryo NIKENYA)



ブルカージャパン株式会社ナノ表面計測事業部(〒104-0033 東京都中央区新川1-4-1)。神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻博士前期課程修了。修士(工学)。《現在の研究テーマ》様々な材料に対するナノスケール機械的特性評価手法のアプローチ。《趣味》スポーツ観戦。
E-mail: ryo.nikeny@bruker.com

会社ホームページURL :

<https://www.bruker-nano.jp/>

関連製品ページURL :

<https://www.bruker-nano.jp/nano-indentation>

環境 DNA 分析の「い・ろ・は」

サンプリングから分析・解析まで、実践のための技術

玉田 貴, 芝田 直樹

1 はじめに

環境 DNA 分析は遺伝子解析技術を利用して生物の分布・相対量の変化を推定することのできる生物調査手法である。水や空気などの環境媒体から遺伝物質を収集・分析することで情報を得る。

本技術は 1990 年頃から微生物の検出に使われ始め、2008 年には Ficotora らによって初めて大型脊椎動物であるウシガエル (*Lithobates catesbeianus*) を検出した報告がされた¹⁾。2018 年に環境 DNA 学会が設立され、学会からは環境 DNA 分析のマニュアル²⁾ (以下、環境 DNA マニュアル) が、環境省生物多様性センターからは調査手法の手引き³⁾が発行されており、わかりやすくまとめられている。また環境 DNA には不明な点が多いが、生物調査手法としての有用性は広く認識されている。また、環境 DNA 分析には、より良い結果を得るための細かなノウハウが多く存在する。

そこで本稿は、これから環境 DNA 分析をはじめようとする学生や研究、企業で環境 DNA 分析を扱いたい技術者に向けて、ちょっとマニアックだが役に立つ、環境 DNA 分析の実用上の注意点をお伝えする。もし疑問点があれば気兼ねなく連絡してほしい。ここでの話題の中心は水圏生物 (主に魚類) を対象としたものとする。

2 環境 DNA 分析とは

すべての生物は遺伝情報として DNA や RNA を保有している。これらの遺伝情報は、糞や剥がれ落ちた皮膚片、分泌物の形で環境中に放出されている。広義は微生物本体を含む遺伝物質の総体を環境 DNA と呼ぶが、ここでは、狭義の意味として微生物以外のマクロ生物 (目に見えるような生物) から放出された遺伝情報を含む物質と定義する。

環境 DNA の分析技術は PCR (polymerase chain reaction) 法を中心に成り立っている。環境 DNA の主な分析方法としては 2 通りある (図 1)。一つは、1, 2 種類の在/不在や DNA 量を知るための分析法で種特異的分析と呼ばれる。もう一つは、特定の種に定めず“魚類”のような 1 分類群の種構成を推定する分析法で網羅的分析と呼ばれる。

種特異的分析では、種ごとに特異的なプライマーセット (人工合成された 20 bp 程度の塩基配列) を設計してリアルタイム PCR で検出を行う。リアルタイム PCR は、PCR 反応でプライマーが DNA を増幅する際に発せられる蛍光波長をリアルタイムにモニタリングする方法である。一方、網羅的分析では Illumina 社の Miseq のようなハイスループットシーケンサーで対象分類群の DNA 配列を並列解読する。どちらも一般的な技術だが、実際に取り組むと、思うような結果を得るまで様々

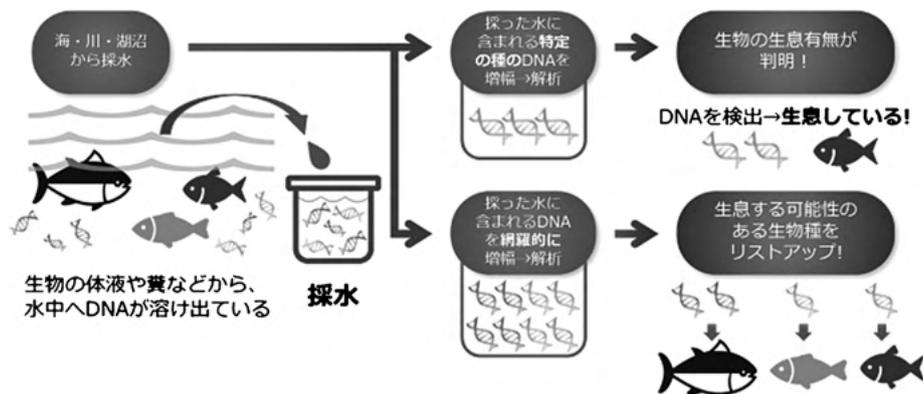


図 1 環境 DNA の分析イメージ

な問題が生じる。そんなときに本稿が問題解決の手助けになれば幸いである。

本稿の分析技術に関する解説は、環境 DNA 調査・実験マニュアルと環境 DNA 分析技術を用いた淡水魚類調査手法の手引きの情報を補完するように記載している。そのため、まずは上記マニュアルを通読したうえで本稿を楽しんで頂きたい。3 章ではサンプリングから DNA 抽出までを解説し、4 章からは PCR の基本的な知識がある技術者向けに前処理を含む分析ステップのノウハウを紹介する。

3 環境 DNA 分析の概要と手順

環境 DNA 分析は次のようなステップで行われる。①サンプリング、②ろ過・DNA 抽出、③機器分析（リアルタイム PCR/配列解読）、④データ解析（バイオインフォマティクス）である。遺伝子解析技術の技術書には、③や④を改善するための情報は多数見つかるが、経験的に環境 DNA の検出力を向上させるために最も重要な工程は他の環境分析と同様①サンプリングと②ろ過・DNA 抽出である。しかしこの点について環境 DNA 分析に特化した情報はなかなか見つかりにくい。そのため、本稿ではサンプリングとろ過・DNA 抽出の項に多くの解説を加えている。

3.1 採水

採水是最も重要ではあるが、その簡便さから解説が省略されやすい部分でもある。本項目では、どのような場所から採水すべきかから、サンプルの保存と輸送までを解説する。

3.1.1 採水地点の選択と採水

採水地点の選定で最も重要なのは、生物の生態に応じて最適な採水場所を選択することである。速水らはダム湖で魚類の種組成を把握する場合、春に沿岸域でサンプリングすると、最も効率よく生息する種を検出できたことを報告した⁴⁾。春は多くの魚類が産卵期に当たり、産卵行動によって放出された精子や体細胞が環境 DNA として通常より多く回収されたためだと考えられる。一方、生物のおおよその量が知りたい場合（後述）には、このような産卵イベント時期は予期せぬデータとなりうることに注意されたい。

また、調査水域の水量も重要なポイントとなる。雨が降ると水量が上がると環境 DNA の濃度が薄まる。可能な限り調査地が平常状態にある日を選択して調査するとよい。だが、調査水域によっては注意が必要な場合もある。これまでの経験において、目視観察と環境 DNA の結果に食い違いが生じた調査水域で一番多いのが溪流である。理由の一つとして、溪流は生物量に対して水量が多く流速も早いいため、環境 DNA が得られにくいことが考えられる。このような場所では採水のタイミングを分

けて 2 L 以上採水するなどの工夫が必要となる。だが、サンプル量を増やすと、PCR 阻害が強くなる可能性も増加するので、2, 3 L に収めておくことを推奨する。調査地点数とサンプル量が多くなり、サンプルの移動が困難と想定される場合には、現地でのろ過も視野に入れて調査計画を立てる必要がある。

採水容器は環境 DNA マニュアルでも指定はないが、一般的なプラスチック採水容器や市販の空のミネラルウォーターの容器を使うことが多い。特に初めて環境 DNA を使った調査を行う場合、容器の選択やオスパンの確保には不安が伴うかもしれない。環境総合リサーチでは、採水の手順書（図 2a）と採水キット（図 2b）を送付しているため、初めての方はぜひ一度相談していただきたい。

3.1.2 サンプルの保存・輸送

オスパンを添加したサンプルは、4℃であれば一週間程度の保管が可能であると報告されている⁵⁾。これは、オスパンの殺菌作用により DNA 分解の主要因である微生物の活動を抑制するためである。ただし、ろ過と抽出は早期に行った方がよい。採水調査からろ過・抽出までのスケジュールを管理して 48 時間以内に抽出を終えることを推奨する。環境 DNA の分解速度は温度にも依存するため⁶⁾、輸送の際はクール便で発送するとよい。ただし、サンプル水を冷凍すると解凍時に環境 DNA が物理的に分解されてしまう可能性があるため冷凍便は使用しない。また、紫外線でも分解してしまうため、直射日光には注意する。

3.2 ろ過

採水後は、環境 DNA を濃縮するためにろ過と DNA 抽出を行う。ろ過方法やフィルターの種類にはいくつかあり、環境 DNA マニュアルでも複数の方法が紹介されている。ここではよく用いられる方法と環境総合リサーチが適用している方法について実用上の使い分けを解説する。

3.2.1 オープンファンネルによるろ過

環境 DNA マニュアルで紹介されている方法の一つであるが、一般的な吸引ろ過装置を使用できる。ろ紙にはグラスファイバーフィルター（Whatman GF/F 47 mm：以下、GF/F フィルター）を用いる。上部が開放されているため、サンプル間での水の混入に由来する汚染に注意して作業を行う。器具を再利用する場合は 0.1% 以上の塩素系漂白剤で洗浄した後、超純水などで塩素を除去する。サンプルのろ過後は、超純水をろ過してブランクを作成することをお勧めする。ろ過した GF/F フィルターは、ろ過面を内側にして折り畳み、アルミホイルで遮光してから -20℃ で冷凍保存する。

3.2.2 密閉式ろ過機（環境総合リサーチ採用）

サンプル間の汚染を極力減らすため、環境総合リサー

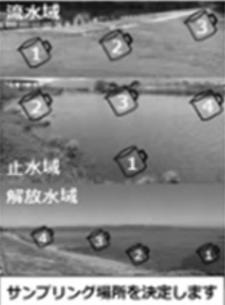
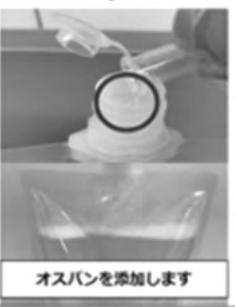
環境DNA採水キット a 利用手順書	採水	環境DNA採水キット 利用手順書	採水・保存
 <p>採水域</p> <p>止水域</p> <p>解放水域</p> <p>サンプリング場所を決定します</p>	<ul style="list-style-type: none"> ※ 河川であれば横断方向に数地点に分けて採水します。 ※ ため池などの止水域であれば周囲に数地点採水します。 ※ 海やなどの開放的な水域であれば水の流れの良い場所を数地点採水します。 ※ 対象とする生物が生息してそうな地点で採水することが重要です。 ※ 高所の場合はビニール紐と重りを使うと採水がしやすいです。 	 <p>水試料を採水バックに注ぎます</p>	<ul style="list-style-type: none"> ※ 複数回に分けて採水します。 ※ 定量分析用のサンプル以外は、おおよその量で結構です。
 <p>流れの向き</p> <p>離れた場所で具洗った後、複数回に分けて採水</p>	<ul style="list-style-type: none"> ※ 同時に捕獲調査を実施する場合、環境DNAのサンプリングの後に実施するようにして下さい。 ※ 調査水域内に入る場合、採水地点の下流側へ入るようにして下さい。 ※ 河川であれば上流側、止水域であれば沖合方向に口を向けて採水します。 	 <p>オスパンを添加します</p>	<ul style="list-style-type: none"> ※ 付属のオスパンは1Lにつき1mL添加します。 ※ オスパンの添加は環境DNAを分解する微生物の滅菌が目的なので、添加後はよく振って下さい。 ※ しっかり振っていただくと、写真(下)のように泡立ちます。
 <p>b</p> <p>① ② ③ ④ ⑤</p>		<p>- キットの内容 -</p> <ul style="list-style-type: none"> ① 採水カップ < 600mL > ② 採水カップ枠 600mL用 ③ オスパン(塩化ベンザルコニウム) (水試料1Lに対して1mL添加) ④ 採水バック < 1L > ⑤ ナイロン手袋 < サンプル数分 > 	

図2 (a) 環境 DNA 採水手順 (b) 採水キット内容

チでは密閉したままろ過を行うシステムを導入している(図3a)。採水容器をボトルではなくパックにすることで、密閉状態でのろ過が可能である。自作ろ過機の作成方法に関しては山中らの報告⁷⁾か岡らの報告⁸⁾をを参照されたい。ろ過フィルターはGF/Fフィルターを使用し、パックは使い捨てにすることで、ろ過時の汚染リスクは大幅に低減される。また、ボトルと比べて、パックはかさばらないため持ち運びが容易で、多地点での採水や山岳部での採水時に威力を発揮している。採水パックが密封式であるため、ろ過器はそれに合わせて制作しているが、それ以外の注意点はオープンファンネルによるろ過と同じである。ろ過後のGF/Fフィルターはろ過面を内側に折りアルミホイルで遮光し、冷凍保管する。



図3 (a) 密閉式のろ過装置 (b) 自動カートリッジ式フィルターろ過装置

3・2・3 現地ろ過(カートリッジ式フィルター)

環境DNAマニュアルでは、汲んだ水を現地でろ過する方法も紹介されている。現地でのろ過はカートリッジ式フィルター(Stervex-HV 孔径 0.45 μm:

SVHV010RS)を使用する。カートリッジ式フィルターはGF/Fフィルター(0.7 μ m)より孔径が小さく環境DNAの捕集能力が高い一方、目詰まりを起こしやすい。特に淡水・汽水域は、不純物が多いため、カートリッジ式フィルターを手動でろ過しようとする苦勞することも多い(目詰まりでシリンジのピストンが動かない)。そのため、現地でろ過を行う場合は自動ろ過器(図3b)を使用するもよい。

3.3 DNA抽出

DNA抽出は検出力確保のために重要である。ここではGF/FフィルターからDNAを抽出する流れを解説する。DNA抽出の方法は環境DNAマニュアルに準拠するが、環境総合リサーチでは山中らの手法⁷⁾を採用している(環境DNAマニュアルにも別法として記載あり)。

DNA抽出の流れは次の通りである。①解凍したフィルターをDNA溶出液で処理後、DNeasy Boold and Tissue kit (Qiagen)のプロトコルに従い、②DNA吸着カラムでDNAを選択的に吸着、③DNAが結合したカラムを洗浄、④DNAを溶出する。

環境DNAマニュアルと環境総合リサーチで採用している方法の違いは主に①の部分となる。環境DNAマニュアルではサリベット(図4a:15 mLチューブと同じ太さの唾液採取容器のコットンが入っていないもの)を使用するが、変法では1.5 mLチューブの大きさで処理することができる(図4b:エコノスピン空カラムEP-31201)。これだけの違いでも、処理検体数を大幅に増加可能である。

また、マニュアルには記載されていないが、ろ過フィルターに含まれる水分の除去は重要である。フィルターに残っている水分はサンプルごとに異なるため、①の部分で水分を遠心で除去しておくことでフィルターに添加した試薬の濃度が安定しやすい。また、フィルターからDNAを溶出させる際、DNA溶出液を添加した後に熱処理を行うが、このときはできるだけヒートブロックやウォーターバスなどの接触型の加温装置を使用する。インキュベーターを使用する場合、静置するだけでは熱が伝わりにくいため、事前に温めておいたアルミブロックなどを使用するとよい。

②以降はDNeasy Boold and Tissue kitのプロトコル

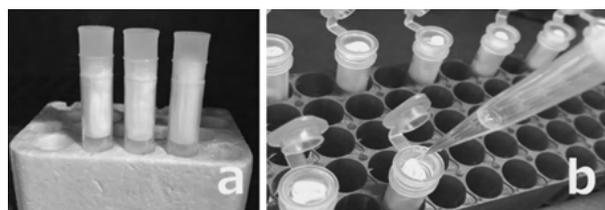


図4 (a) サリベットを用いたDNA抽出 (b) スピんカラムを用いたDNA抽出

に従い抽出を行う。最終的な溶出液量は100 μ Lに設定することが多いが、複数の種や分類群を対象に分析を実施する場合、使用するDNA抽出液量が多くなるため、1地点で複数サンプル用意し、それぞれを抽出するなどの工夫が必要である。

4 分析方法

ここから先は遺伝子分析の技術に関する内容となる。環境DNAマニュアルに詳細な手順が記載されているため、注意点だけを記載していく。基本的には種特異的分析も網羅的分析もどちらもPCR法を利用しているため、注意点は共通している。

4.1 種特異的分析

種特異的分析では、対象種に固有のDNA配列部分にプライマーセットを設計してリアルタイムPCRによる検出を行う。主にミトコンドリアDNAのCytochrome bや12S rRNA, 16S rRNA領域が使われることが多い。これらの遺伝子領域は種や地域特性を反映することが多いため、DNA配列のデータが豊富である。また、核にコードされているDNA領域を利用する場合、ITS (Internal Transcribed Spacer) 領域などが用いられる。環境DNA分析ではミトコンドリアDNAがよく使用されるが、反復配列が多いITS領域を使用すると検出感度が高くなることがある。必要な配列データが存在する場合、使用を検討してみるとよい。

4.1.1 プライマープローブの設計

プライマー設計では、まずNCBI nucleotide データベース (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) に対象種と見分ける必要がある近縁種のDNA配列が存在するかを数領域で確認する。その後、各種のDNA配列を複数用意してDNA配列の比較を行う。比較には無料ツールであるMEGA (<https://www.megasoftware.net/>) が便利である。

設計の際に考慮する条件は、①増幅長が180 bp以内、②近縁種と異なる配列を3'末端側5塩基以内を含む、③対象種内では変異が無い配列、である。また、プライマーのT_m値(プライマーの半数が鋳型に結合する温度)は60 $^{\circ}$ C程度で温度差は2 $^{\circ}$ C以内設定、プライマーの長さは18~25 bpに設計する。また、種を分ける箇所の塩基配列の選択はT/Gボンドを考慮し、フォワード側はAかC、リバーズ側はTかGを変異箇所として選択する。設計後はNCBIのデータを使って疑似的にPC内でPCRを実施できるPrimer BLAST (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/tools/primer-blast/>)で、他にどんな種が増幅されるかをチェックする(in silico)。対象種以外で3'末端側の5塩基以内にひとつも変異が入っておらず、同所的に生息する種が候補として挙げた場合は再度作成する。このチェックで同所的に生息す

る見分けたい種がなければ、個体から抽出した DNA サンプルで増幅の確認をする。

リアルタイム PCR で使用する Taqman プローブは設計したプライマーが増幅する配列内に設計する。Taqman プローブは DNA 断片に蛍光色素と消光物質を付与したものであり、検出の特異性を向上させる役割も果たしている。設計時に考慮する条件はフォワードプライマーと同様だが、 T_m 値は 70°C を目標とし、蛍光修飾を両端に付与する。もし、 T_m 値が 70°C 付近で設計できない場合は MGB (Minor Groove Binder) 修飾によって T_m 値を上げることができる。

4.1.2 リアルタイム PCR

環境 DNA 分析のリアルタイム PCR は希薄な対象種の DNA を増幅させるため、一般的に使用されている方法に工夫を加えている。

まず、環境媒体から得たサンプルを利用するため、腐植酸に代表される PCR 阻害物質への耐性が高い試薬 (Ex. Environmental Master Mix 2.0: Applied Biosystems) を使用することは重要である⁹⁾。また、サイクル数を多くすると希薄な DNA が増幅される可能性が上がるため、PCR の増幅ステップは 55 サイクルが基準とされている。分析結果によっては、増幅後の産物をサンガーシーケンスにて確認する場合がある。増幅後の PCR 産物は非常に高濃度であり、空气中に舞うとコンタミの大きな原因となるため、試薬を扱う部屋と区画を分けるなどの工夫が必要である。

リアルタイム PCR は既知濃度の DNA 配列を使って検量線を書くことで、サンプル中の DNA 濃度を推定することができる (定量 PCR: 以下, qPCR)。qPCR は検量線の精度が重要になるため、検量線作成には人工合成遺伝子サービスを利用するとよい。これは自分で配列と長さを指定して発注すると、プラスミドの状態での納品される。人工合成遺伝子を発注する際は、NCBI に登録されている対象種の配列を使い、プライマー配列の両端は 10 bp 程度の余裕を設けるほか、可能な限り制限酵素による切断の後、精製を行うことでエラー配列の無い検量線用の DNA 断片を手に入れることができる。コストを下げると、組織片から得た PCR 産物を検量線に用い

ることもできる。その際には、長い PCR 産物 (1500 bp 程度) で検量線用の DNA 断片を作成すると、短い配列と比べて DNA 濃度調整時の誤差低減が期待できる。ただし、組織片由来の検量線は人工遺伝子のものより検量線がばらつく傾向にあるため、正確性を期す場合は人工合成遺伝子の使用を推奨する。リアルタイム PCR を用いた環境 DNA 分析については高原らの報告¹⁰⁾などを参考にするとよい。

4.2 網羅的分析

網羅的分析ではハイスループットシーケンサーを使った配列解読を行う。網羅的分析で最もよく行われるのが魚類の種構成の検出であり、魚類の検出用プライマーは宮らが開発した MiFish が使われる¹¹⁾。他にも潮らが開発した哺乳類 (MiMammal)¹²⁾ や駒井らが開発した甲殻類 (MiDeca)¹³⁾、酒井らが開発した小型サンショウウオ類 (Hynobius_12s)¹⁴⁾ などが存在する。このような幅広い種を増幅させるプライマーのことをユニバーサルプライマーとも呼ぶ (図 5)。

網羅的分析は以下のように進める。①1stPCR: 対象分類群の DNA 配列をユニバーサルプライマーで増幅、②2ndPCR: サンプルに固有な DNA 配列と機械分析のための DNA 配列の付与、③濃度調整後、ハイスループットシーケンサーで配列の決定、④出力データを処理して結果を出力する。

4.2.1 1st PCR

1st PCR は対象となる種群・分類群の DNA 配列をユニバーサルプライマーにて増幅するステップである。1st PCR は、PCR サイクルで変化する熱を伝わりやすくするため、可能であれば薄く成形されたチューブやプレートを使用すると増幅がかかりやすくてよい。うまく増幅すると 38 サイクルで $30\sim 40\text{ ng}/\mu\text{L}$ 程度の DNA 濃度になる。また、1 サンプルあたりの反復数も重要である。網羅的分析では 1st PCR の反復数を 8 反復とすることが多い。反復数を減らすと検出種数が低下することがあるため¹⁵⁾、試料の節約目的などで減らす場合には注意が必要である。

1st PCR 後は残ったプライマーなどの夾雑物を除去

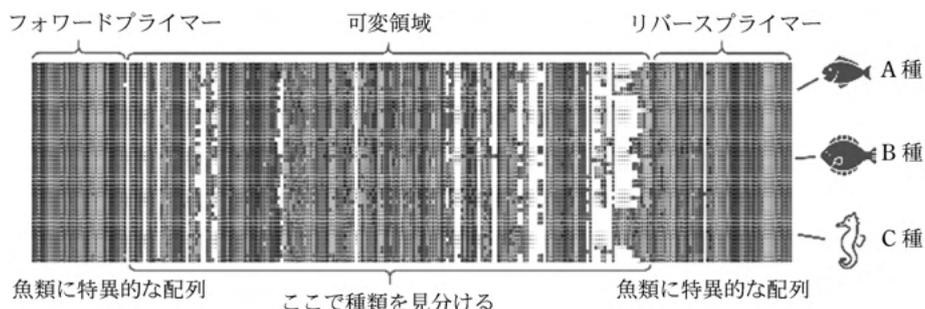


図 5 網羅的解析の増幅領域のイメージ

するために磁気ビーズを用いた精製を行う。環境総合リサーチでは AMPureXP (Beckman) を使用しているが、Roland らの方法¹⁶⁾に従い自作することで、AMPureXP と比較して試薬コストを約 1/6 程度に抑えることもできる。

1stPCR でうまく増幅されない場合、サンプル内の環境 DNA が低濃度であるか、PCR 阻害による影響を受けている可能性が考えられる。PCR 阻害が疑われる場合は抽出 DNA に対して磁気ビーズによる精製・濃縮を行うか、希釈することで増幅される場合がある。

4・2・2 2nd PCR

2nd PCR は、サンプルを区別するためのタグ配列を付与するステップである。2nd PCR には精製後の PCR 産物を使用する。サンプルごとのデータ量を均一化するため、ここで 1st PCR 産物の濃度を 0.1 ng/μL に調整してから 2nd PCR を行う。2nd PCR 後の産物は、電気泳動やフラグメントアナライザーで 2nd PCR 産物の品質を確認するとよい。2nd PCR 産物は E-Gel システム (Thermo 社) などで目的のバンドのみを抽出するが、精製後の PCR 産物を希釈しないと図 6a,b のようにうまく目的のバンドが分離されないことが多い。

抽出後の 2nd PCR 産物は、サンプル量などを踏まえて 10–12 pM に濃度調整し、ハイスループットシーケンスにて配列を決定する (図 7)。

4・2・3 NGS 解析

調整したライブラリをハイスループットシーケンサーにセットし、分析を開始する。使用するキットによるが結果は 1–3 日程度で出力される。出力された結果は

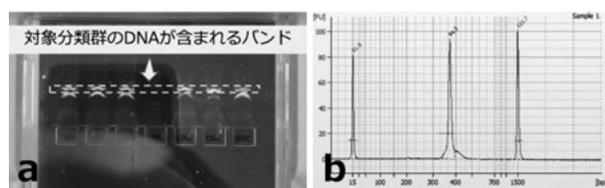


図 6 (a) E-gel sizeselect による泳動図 (b) Bioanalyzer による精製配列長の図



図 7 Miseq でのシーケンス作業

Fastq 形式で表記されており、これは解読された DNA 配列 1 塩基ごとに読み取り品質スコア (以下、クオリティスコア) が付与されたものである。

データ中には、本来存在しないエラー配列などが含まれているため、データ解析処理を行う。詳細は割愛するが、データ解析の主な流れは以下の通りである。①プライマー配列部分の除去、②一定以下のクオリティスコアを含むリードの除去、③出現率が低くエラー配列と思われるリードの除去、④同一配列の統合 (代表配列の作成)、⑤データベースとの照合、である。これらの解析は複数の方法が存在するが、WEB 上で公開されている解析パイプライン (MiFish pipeline : <http://mitofish.aori.u-tokyo.ac.jp/mifish/>) は MiFish プライマーを用いた網羅的分析のデータ解析で簡単に利用できるものである。魚類以外の分類群を対象に解析を行う場合、宮らの報告などを参考にして解析パイプラインを組むと良い¹⁷⁾。

5 今後への期待と展望

生物調査手法としての環境 DNA 分析は、2015 年に魚類の網羅的な検出用プライマー (MiFish) が開発されてから一気に広まった。すでに多くの調査で使われてきたが、まだまだ新しい技術であり、データベースの拡充や今後の発展が期待される。環境 DNA は捕獲調査も含めた生態調査の代替技術と誤解されることも多いが、あくまで生態調査のひとつのツールという位置づけである。各調査法の偽陰性や擬陽性については避けようがない部分もあるため、目的に応じて適切な手法を選択することが重要である。今後の展望としては、DNA データベースの拡充や魚類以外の分類群への拡張、生物資源管理への応用などが期待される。環境 DNA の強みは採捕調査では困難な地点の調査や、多地点化の容易さであるため、環境 DNA の良さを生かして環境評価などに役立てられるよう、今後もこの分野の発展に寄与していきたい。もし案件などで相談したい場合はぜひご連絡していただければ幸いです。

文 献

- 1) G. F. Ficetola, C. Miaud, F. Pompanon, P. Taberlet : *Biology letters*, 4, 423 (2008).
- 2) 環境 DNA 学会 (2020) 環境 DNA 調査・実験マニュアル Ver2.2.
- 3) 環境 DNA 分析技術を用いた淡水魚類調査手法の手引き 第 2 版.
- 4) K. Hayami, M. K. Sakata, T. Inagawa, J. Okitsu, I. Katano, H. Doi, K. Nakai, H. Ichiyonagi, O. R. Gotoh, M. Miya, H. Sato, H. Yamanaka, T. Minamoto : *Ecology and evolution*, 10, 5354 (2020).
- 5) H. Yamanaka, T. Minamoto, J. Matsuura, S. Sakurai, S. Tsuji, H. Motozawa, M. Hongo, Y. Sogo, N. Kakimi, I. Teramura, M. Sugita, M. Baba, A. Kondo A : *Limnology*, 18, 233 (2017).
- 6) S. Tsuji, M. Ushio, S. Sakurai, T. Minamoto, H.

- Yamanaka : *PLoS One*, **12**, e0176608 (2017).
- 7) H. Yamanaka, H. Motozawa, S. Tsuji, R. C. Miyazawa, T. Takahara, T. Minamoto : *Ecological Research*, **31**, 963 (2016).
- 8) S. I. Oka, H. Doi, K. Miyamoto, N. Hanahara, T. Sado, M. Miya : *Environmental DNA*, **3**, 55 (2021).
- 9) K. Uchii, H. Doi, T. Okahashi, I. Katano, H. Yamanaka, M. K. Sakata, T. Minamoto : *Environmental DNA*, **1**, 359 (2019).
- 10) T. Takahara, T. Minamoto, H. Doi : *PloS one*, **8**, e56584 (2013).
- 11) M. Miya, Y. Sato, T. Fukunaga, T. Sado, J. Y. Poulsen, K. Sato, S. Yamamoto, H. Yamanaka, H. Araki, M. Kondoh, W. Iwasaki : *Royal Society open science*, **2**, 150088 (2015).
- 12) M. Ushio, H. Fukuda, T. Inoue, K. Makoto, O. Kishida, K. Sato, K. Murata, M. Nikaido, T. Sado, Y. Sato, M. Takeshita, W. Iwasaki, H. Yamanaka, M. Kondoh, M. Miya : *Molecular Ecology Resources*, **17**, e63-e75 (2017).
- 13) T. Komai, R. O. Gotoh, T. Sado, M. Miya : *Metabarcoding and Metagenomics*, **3**, e33835 (2019).
- 14) Y. Sakai, A. Kusakabe, K. Tsuchida, Y. Tsuzuku, S. Okada, T. Kitamura, T. Minamoto : *Environmental DNA*, **1**, 281 (2019).

- 15) H. Doi, K. Fukaya, S. I. Oka, K. Sato, M. Kondoh, M. Miya : *Scientific Reports*, **9**, 1 (2019).
- 16) N. Rohland, D. Reich : *Genome research*, **22**, 939 (2012).
- 17) M. Miya, R. O. Gotoh, T. Sado : *Fisheries Science*, **2020**, 1 (2020).



玉田 貴 (Takashi TAMADA)

株式会社環境総合リサーチ (〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台二丁目3番9)。
名古屋大学大学院。修士 (理学)。《趣味》PC 組み立て。
E-mail : t-tamada@ctiers.co.jp



芝田直樹 (Naoki SHIBATA)

株式会社環境総合リサーチ (〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台二丁目3番9)。
龍谷大学大学院。修士 (工学)。《現在の研究テーマ》環境 DNA 分析の技術検討と新技術開発。《趣味》ロードバイク、生物採取、釣り。
E-mail : n-shibata@ctiers.co.jp

会社ホームページURL :

<http://www.ctiers.co.jp/>

原稿募集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象 : 以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術、
- 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術、
- 3) 分析機器および分析手法の応用例、
- 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説、
- 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項、
- 6) その他、分析機器の性能を十分に引き出すために有用な

情報など

新規性 : 本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先 :

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]

逆相クロマトグラフィーにおける 100 % 水系移動相の使用時の問題点について

長江 徳和, 塚本 友康, 小山 隆次

1 はじめに

逆相クロマトグラフィーでは、C18 (ODS) カラムは保持時間が長く、耐久性が高く、さらに多くの応用例が発表されていることなどから、多くのクロマトグラファーが使用しており、汎用性の高いカラムである。HPLC が開発された 1969 年から 11 年後の 1980 年には有機溶媒を含まない 100 % 水系移動相では C8 カラムや C18 カラムは保持の再現性が低く、時間の経過とともに保持が減少することが発表され、有機溶媒濃度が 10 % 以下の移動相は使用できないとの認識が広まった。1990 年以降高極性化合物の分離分析の必要性が高まり、100 % 水系移動相でも保持の再現性が高い逆相カラムの開発が始まり、C18-AQ などの呼び名のカラムが利用可能になった。本稿では 100 % 水系移動相での保持の低下の原因や対処方法について紹介する。

2 100 % 水系条件下の保持の再現性低下の議論

100 % 水系移動相を用いた場合に保持時間が短くなることを議論した最初の論文¹⁾が 1980 年に発表された。この論文の一部を以下に示す。“It follows that the stationary phase could agglomerate and, therefore, could have a greatly reduced effective chromatographic surface area. It is possible that it will adopt a spatial arrangement where the chain are lying almost flat upon the surface.” これはアルキル鎖がシリカ表面に倒れ込むことによりクロマトグラフィーとしての分離場が少なくなる可能性を指摘している。その後、類似の論文は数多く発表され、アルキル基の倒れ込みは Ligand collapse, Phase collapse や Mat down と表現された。1990 年代になると C18 や C8 などのアルキル鎖が溶媒和により立ち上がった状態では移動相に濡れた状態であり、移動相中の有機溶媒濃度が 10 % 以下になるとアルキル鎖は寝込んだり、倒れ込んだりし、移動相とは濡れていない状態になり、保持が小さくなるとする主張が主流になった。1999 年の LC / GC North America に LCトラブルシューティングとして掲載された移動相として水のみを

使用したカラム洗浄についての記事²⁾は、同様な事象が述べられ、アルキル基の寝込み・倒れ込みによる保持の減少は、誰も疑うことのない事象として取り扱われていた。筆者は 1998 年に長鎖アルキル基の C30 カラムを製造し、移動相中有機溶媒濃度と保持の減少率について調べたところ、有機溶媒が 0 % でも有意な保持の減少は認められなかった。アルキル鎖の長い C30 は当然 C18 よりアルキル鎖が倒れ込み易いと考えられ、保持の減少度合いが大きくなるはずであるが、実験結果はそうならなかった。つまり、保持の減少はアルキル鎖の倒れ込みとは異なる機構で起こっていることになる。LC の学会でこの事実を発表した時には、「アルキル鎖の寝込み・倒れ込みにより保持が減少することは常識であり、大学院の授業でもそう教えている」と筆者の実験結果が間違っているとのコメントがあった。筆者は 2000 年に 100 % 水系移動相での C18 カラムの保持の減少は充填剤細孔内から移動相が抜け出すことにより起こるとする論文³⁾を発表した。この論文は充填剤細孔内から移動相が抜け出すことを述べた最初の論文である。移動相が充填剤細孔から抜け出すことが一般に受けられるのには時間がかかった。初期には移動相が細孔から抜け出した後、細孔内はどうなっているかの疑問に、真空状態になるが、細孔入り口では水と接しているのだから、水蒸気圧になっていると回答したが、真空状態にさせるどんな力が作用しているのか、そんな力は働かざるを得ないとの意見も多数あった。筆者の続報^{4~8)}で C18 充填剤の表面は水に濡れず、接触角が 126° 程度で、毛管作用により、細孔から水を抜け出させる力が働くことを示した。毛管現象は広く認知された事象であり、内径 0.5 mm のガラス管を赤インクに着けると液面が約 6 cm 上がることは誰もが肯定する。ガラス管の内径を 1/500 の 1 μm にすると、液面は 500 倍の 30 m 上がることになる。水が重力に逆らって 30 m 上がることは圧力に換算すると、3 気圧に相当する。逆相クロマトグラフィーの C18 カラムの充填剤細孔径は約 10 nm であり、1 μm の 1/100 である。このことから C18 充填剤細孔内で毛管作用で生じる圧力 (力) が 100 気圧程度になることは容易に想像できる。実際の実験結果から 160 気圧の圧が毛管

作用により働き、C18 充填剤細孔内から水が抜け出した後では、充填剤周りに 160 気圧以上の圧をかかれば水は細孔内に再び入り込み保持は回復することが分かっている。毛管作用で 160 気圧の力が働くことを考慮すれば、大気圧に逆らって C18 充填剤細孔内の水を抜け出させる力がかかり、細孔内が真空状態に近づくことは十分推察される。

1990 年代の論文では、アルキル鎖が溶媒和により立ち上がっている場合は移動相と濡れている状態で wetting と表現し、移動相中の有機溶媒濃度が 10 % 以下になり、アルキル鎖が寝込んだり、倒れたりした場合は移動相と濡れていない状態 non-wetting と表現し、立ち上がっているアルキル鎖が寝込み、倒れ込むことを wetting から non-wetting に変化する意味の Dewetting と称することが多かった。またアルキル鎖の寝込み・倒れ込みにより固定相が変化することで、移動相が固定相と濡れなくなり、その結果保持が減少することは Dewetting 現象によって起こると主張された。しかし、充填剤細孔内の移動相 (100 % 水系移動相) が抜け出すことにより保持が減少することが 2000 年に発表され、それ以降、特に西欧の研究者はアルキル基の寝込み・倒れ込みが起こることにより固定相は移動相に濡れなくなり、その結果充填剤細孔内から移動相が抜け出し、保持が減少すると報告⁹⁾¹⁰⁾するようになった。さらに C18 充填剤細孔表面に移動相が濡れているかいないかは関係なく、充填剤細孔内に移動相が存在していることを wetting と称し、充填剤細孔内から移動相が抜ける事象を Dewetting と称するようになった。2000 年前後で Wetting と Dewetting の用語の意味や使い方が変化している。まず wetting (濡れ) の科学的な意味は、ある物質上に液体が存在した時の液体の接触角が 90° より小さい場合のことである。その逆の non-wetting (濡れていない) は接触角が 90° より大きい場合である。例えば撥水性の高いポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂板の上に水滴を乗せた場合、その水滴は球形に近い形になる。PTFE 樹脂板上の水の接触角は 90° 以上であり、PTFE 樹脂板上の水は存在しているが、PTFE 樹脂板は水に濡れていない状態である。つまり水の存在自身を wetting と定義しているのではなく、あくまでも接触角が 90° より小さいことが科学的な wetting の定義である。C18 充填剤細孔表面は水に濡れないことから、科学的な用語の使い方としては C18 充填剤細孔内に水が存在していても、non-wetting 状態であり、決して wetting 状態ではない。つまり、C18 充填剤細孔内に水が存在している状態から水が抜け出すことは non-wetting 状態そのままである。言い換えれば C18 充填剤細孔表面は水に濡れておらず、濡れていないからこそ毛管作用で水が細孔内から抜け出す。西欧のほとんどのクロマトグラファーは 100 % 水系移動相が充填剤細孔内

から抜け出すことを Dewetting 現象として認識しているが、実態を正確に示す科学的な表現は Capillary (毛管) 現象であると考えられる。

3 100 % 水系移動相を用いた場合の逆相カラムの保持の変化

図 1 には細孔径 10 nm の C18 固定相と水移動相を用いた場合の亜硝酸ナトリウムと 2-プロパノールの 40 °C での保持の変化を示す。C18 カラム内を水移動相に置換し、さらに保持を測定する間、カラム出口と検出器の間 (以後カラム出口以降と称す) に背圧をかけた。1 時間以上送液しカラムが安定した後、試料を注入して得られたクロマトグラムを上段の A に示す。また、その後 1 時間送液ポンプを停止し、その後再度送液開始し得られたクロマトグラムを下段の B に示す。1 時間の送液停止後の亜硝酸ナトリウムの溶出時間 (t_0) と 2-プロパノールの保持時間が両方とも減少した。つまり充填剤周りに圧力がかかっているときは充填剤細孔内から水は抜け出すことはなく、ポンプを停止し、充填剤周りの圧が大気圧になると充填剤細孔内から水は抜け出ている。抜け出た後は充填剤周りに 6~8 MPa の圧がかかっても水が再び充填剤細孔内に入ることはなく、保持は減少したままである。

細孔径の異なる 5 μm のシリカゲルにアルキル鎖長の異なる、C30, C18, C8 および C1 (TMS, トリメチルシラン) の一官能性シリル化試薬を過剰量で反応させ、さらに TMS でエンドキャッピングを施した各充填剤について、1 時間の送液停止前後での保持時間の減少を 10 mmol L⁻¹ リン酸緩衝液移動相で測定^{3)~5)}した。その

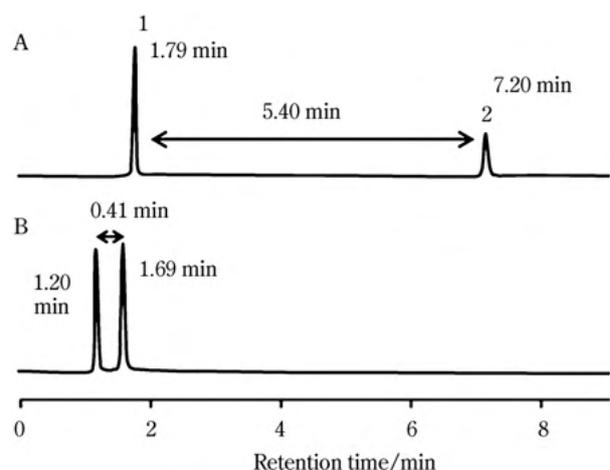


図 1 水移動相条件下の C18 カラムの保持挙動 (A) は初期状態、(B) は 1 時間送液停止後再度測定; Column, 150 mm×4.6 mm, 5 μm C18, 10 nm pore size; mobile phase, water; flow rate, 1.0 mL min⁻¹; column temperature, 40 °C; detection, refractive index; peaks, 1 =sodium nitrite (t_0), 2=2-propanol. カラムの出口と検出器の間に 1.7 MPa の背圧をかける。

結果を図2に示す。横軸の細孔径はシリカ基材ではなく、それぞれの固定相（アルキル基）が結合した後の窒素ガス吸着法により測定した充填剤の細孔径である。アルキル鎖長が異なっても、細孔径が大きいほどポンプ停止後の相対保持時間は100%に近くになり、細孔径が小さいほど相対保持時間は減少した。細孔径15nmの比較ではC18よりC8の方が保持時間の減少率は大きく、またC18が80%の保持時間減少を示す細孔径10nmでもC30は数%のみの保持時間の減少であり、C8からアルキル鎖長が長くなるほど、保持時間の減少し始める細孔径が小さくなった。アルキル鎖長の最も短いC1は8nm以下の細孔径で急激に保持時間は減少した。相対保持時間が90%以上になるそれぞれの固定相の細孔径は、C8が22nm以上、C18は20nm以上、

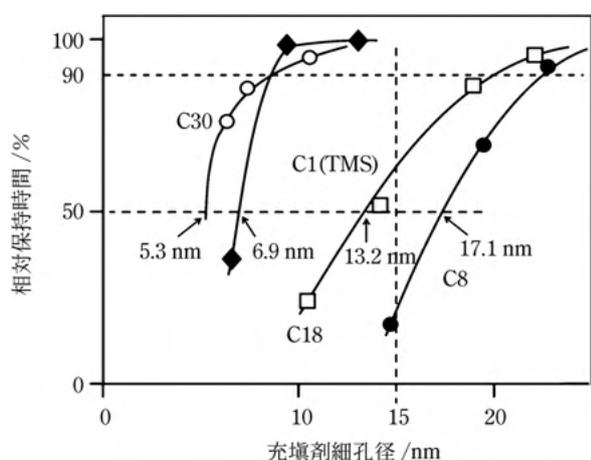


図2 充填剤細孔径と水移動相条件下の相対保持時間との関係
Column, C30 (○), C18 (□), C8 (●), and TMS (Tri-methylsilyl silica) (◆); column dimensions, 150 mm × 4.6 mm; mobile phase, 10 mmol L⁻¹ phosphate buffer (pH 7.0); flow rate, 1.0 mL min⁻¹; column pressure, 6.0 MPa; temperature, 40 °C; detection, UV at 250 nm; sample, thymine. 相対保持時間は初期に対する1時間送液停止後の相対値とする。

C30とC1は8.5nm以上であった。試験した充填剤では、すべて保持時間が減少しており、水との接触角はすべて90°より大きいことが示された。また毛管作用により水は充填剤細孔内から抜け出すため、細孔径が大きくなると水の抜け出しは少なくなった。TMSはメチル基の固定相であり、物理的にアルキル基は寝込むことができないことや、細孔径の大小によりアルキル鎖の寝込みが制御されることは考えにくいことから、充填剤表面の濡れ性はアルキル鎖の寝込みとは無関係であると考えられる。

図3には毛管作用による充填剤細孔内からの移動相の抜け出し（相対保持時間の減少）とカラム出口以降の背圧との関係、およびカラム内の充填剤細孔内の移動相の存在状態を示す。クロマトグラフィーの条件は図1と同じである。ポンプを1時間停止した後、相対保持時間は8%まで下がった。この状態からカラム出口以降に内径0.1mmの配管を接続し、カラム出口以降に背圧をかけた。2.5MPaの背圧時が①で11MPa、15MPaおよび30MPaは②、③および④である。30MPaの背圧をかけ、相対保持時間が100%になった状態から送液を止めずにカラム出口以降の背圧を5MPaまで下げた状態が⑤である。②のカラム出口以降の背圧が11MPaの場合はカラム自身に6MPaの圧力がかかるため、カラム入口の圧力は17MPaとなる。カラム出口以降の背圧を上げている曲線から、一度充填剤細孔内から移動相が抜け出した後は16MPaの圧力がかかった状態で初めて充填剤細孔内に水移動相が入り込んでいる。②の状態はカラム入口から数パーセントの充填剤細孔内に移動相が入り込み、その分相対保持時間が上昇した。③の状態ではカラム内の90%近くの充填剤細孔内に移動相が入り込み、相対保持時間は約90%まで回復した。④のように30MPa以上の圧力がかかった状態ではすべての充填剤細孔内に移動相は入り込んでいる。⑤の状態は④と同じで充填剤細孔内には移動相は

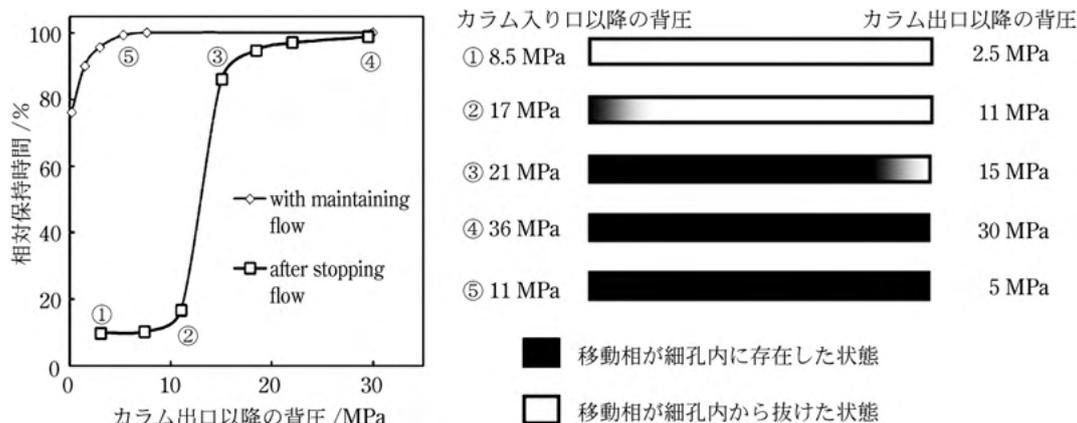


図3 カラム出口以降の背圧と相対保持時間の関係とカラム内の充填剤細孔内の水の存在状態
Column, 150 mm × 4.6 mm, 5 μm dp C18, 10-nm pore size. 他の条件は図1と同じ。

抜けることなくすべて入り込んでいる。つまり、いったん充填剤細孔内から移動相が抜けた状態では細孔内に移動相が入り込むためには 16 MPa の圧力が必要となるが、細孔内に移動相が入り込んでいる状態では 5 MPa の圧力がかかっていれば細孔内から移動相は抜け出すことはない。これが充填剤細孔内部で起こっている毛管作用のヒステリシスである。充填剤細孔内に移動相が入り込んでいる状態で、カラム出口以降の背圧を 0 MPa にしてもすぐには細孔内から移動相は抜け出さず、数時間かけてカラム出口付近の低い圧力しかかかっていない充填剤細孔内から移動相が抜け出す。その結果相対保持時間は 77 % になった。C18 固定相でもカラム出口以降に背圧を加えることにより水移動相でも十分な分離が達成される。これらの固定相と移動相は濡れることはなく、0.2 nm から 0.3 nm の隙間が空いた状態の界面で接していると考えられる。お互いが混ざり合わないヘキサンと水を用いて溶質を液液分配させることと同様に、C18 固定相と水移動相はある界面で接していれば溶質はそれぞれの相に分配することができる。固定相に溶質が分配できれば保持でき、分離することができる。従来言われてきた「固定相は移動相に濡れないと分離できない」は実は「固定相が移動相で濡れていても、濡れていなくとも分離には関係なく、充填剤細孔内に移動相が存在していないと分離できない」と表現すべきであると考えられる。

図 3 の結果からここで用いた C18 充填剤の細孔内に水移動相が入り込む圧力を 16 MPa とした場合、実測の平均細孔半径 5.2 nm と 40 °C の水の表面張力 69.6 dyne cm^{-1} を用いて、毛管作用の式からこの C18 固定相と水との接触角を計算すると、126° の値が導き出された。また、図 2 の相対保持時間が 50 % の時のそれぞれの固定相の平均細孔径を求めると、C30 は 5.3 nm、C1 (TMS) は 6.9 nm、C18 は 13.2 nm および C8 は 17.1 nm となる。図 2 の相対保持時間が 50 % になったときのそれぞれの平均細孔径と接触角の余弦関数値 ($\cos \theta$) が比例すると仮定すると、毛管作用の式を用いて C18 固定相と水との接触角 126° から、他の固定相の接触角を逆算することができる。その結果は C8 固定相は 140°、C1 (TMS) 固定相は 108°、C30 固定相は 104° となった。またこの接触角はあくまでもシリカ表面にそれぞれのアルキル基を結合させ、TMS エンドキャッピングを施した状態の固定相表面と水の接触角であり、シリカ表面の影響を全く受けていないとは言い切れず、オクタデカンやオクタンそのものと水との接触角とは多少は異なる可能性はある。この接触角については C8 固定相が最も大きく、C8 よりもアルキル鎖長が長くなると小さくなり、水に濡れやすくなることが示された。疎水性はアルキル鎖長が長くなるほど大きくなるため、撥水性（水との濡れにくさ）も同様に大きくなると考えがち

であるが、実際にはその逆であった。疎水性は水との混ざりにくさであり、*n*-オクタノールと水との分配比の対数 (Log P) で定義されるが、撥水性は水との接触角で定義される。定義自体が異なる両パラメーターに対して相関性がないことは決して不自然ではない。

4 100 % 水系移動相でも保持の再現性の高い逆相カラム

充填剤細孔径が 10 nm 程度の逆相カラムを用いて 100 % 水系移動相でも保持の高い再現性を得るためには、水との接触角が 108° 以下になるような C30 や TMS カラムを用いることである。C18 固定相でも 100 % 水系移動相を使用しても保持の再現性が高いカラムとして多く HPLC カラムメーカーから C18-AQ などと称されるカラムが販売されている。これらの C18-AQ カラムは固定相と水との接触角が 108° 以下になる様に、高極性のエンドキャッピングを施したり、極性基をアルキル基内に埋め込んだり、C18 アルキル基の結合密度を下げたりしている。結果的に固定相の疎水性は下がり、シリカ基剤表面に水分子が近づきやすくなることにより、加水分解によるカラム劣化が促進されるので、カラムの耐久性は下がる。C30 カラムは通常の C18 カラムとほぼ同じ炭素含有量で、疎水性は低くなっていないため、C18-AQ カラムのように耐久性が下がることはない。また通常の C18 カラムを用いても図 3 に示されている様にカラム出口以降に 5 MPa の背圧がかかるような配管を接続することにより、充填剤細孔内に移動相が入っている状態であれば、ポンプを停止しない限り、100 % 水系移動相でも保持の高い再現性を得ることができる。分析終了直後から充填剤細孔内から移動相が抜け始めるが、C18 固定相を濡らすことのできる 70 % 以上の濃度の有機溶媒の入った溶液を移動相として（カラム洗浄を兼ねて）通液することで、毛管作用により充填剤細孔内にはこの移動相が入り込む。再度分析を開始する場合、カラム出口以降に 5 MPa の背圧がかかる状態で、100 % 水系移動相を通液すると、充填剤細孔内では移動相が抜けることなく置換される。このように分析終了後 70 % 以上の濃度の有機溶媒を含む溶媒を通液することにより、通常の C18 カラムでも、100 % 水系移動相を用いた再現性の高い分析が可能となる。

5 おわりに

本稿で紹介した逆相クロマトグラフィーにおける 100 % 水系移動相の使用時の問題点は 40 年以上前から議論されている。充填剤細孔内からの移動相の抜け出しなどかなりの部分が明らかになっているが、用語などの使い方は議論する余地が残されていると思われる。本稿ではアルキル鎖の立ち上がりや寝込み・倒れ込みは実際に起こっているかどうかの考察は行っていない。しかし、

オクタデカンはメタノールに溶けないが、テトラヒドロフラン (THF) には溶けることから、メタノール/水系移動相では C18 アルキル鎖は寝込んでいるが、THF/水系移動相では立ち上がると推察される¹¹⁾。

文 献

- 1) R. P. W. Scott, C. F. Simpson : *J. Chromatogr.*, **197**, 11 (1980).
- 2) R. G. Wolcott, J. W. Dolan : *LCGC North America*, **17** 316 (1999).
- 3) 長江徳和, 榎並敏行 : 分析化学, **49**, 887 (2000).
- 4) 榎並敏行, 長江徳和 : *Chromatography*, **22**, 33 (2001).
- 5) N. Nagae, T. Enami, S. Doshi : *LCGC North America*, **20**, (2002).
- 6) T. Enami, N. Nagae : *American Laboratory*, **36**, 10 (2004).
- 7) 榎並敏行, 長江徳和 : 分析化学, **53**, 1309 (2004).
- 8) 長江徳和 : 分析化学, **59**, 193 (2010).
- 9) M. Przybyciel, R. E. Majors : *LCGC North America*, **20**, 516 (2002).
- 10) R. E. Majors : *LCGC North America*, **31**, 522 (2013).
- 11) 長江徳和 : LC と LC/MS の知恵, **1**, 8 (2020).



長江徳和 (Norikazu NAGAE)

株式会社クロマニクテクノロジーズ (〒552-0001 大阪府大阪市港区波除 6-3-1)。名古屋大学工学部応用化学卒。工学博士。《主な著書》“LC/MS, LC/MS/MS のメンテナンスとトラブル解決” (分担執筆) (オーム社)。

E-mail : nagae@chromanik.co.jp



塚本友康 (Tomoyasu TSUKAMOTO)

株式会社クロマニクテクノロジーズ (〒552-0001 大阪府大阪市港区波除 6-3-1)。中部大学応用生物学研究科応用生物学専攻博士課程修了。応用生物学博士。《現在の研究テーマ》液体クロマトグラフィー用充填剤の開発。

E-mail : tsukamoto@chromanik.co.jp



小山隆次 (Ryuji KOYAMA)

株式会社クロマニクテクノロジーズ (〒552-0001 大阪府大阪市港区波除 6-3-1)。立命館大学理工学部生物工学科卒。《趣味》クロマトグラフィー。

E-mail : koyama@chromanik.co.jp

会社のホームページURL :

<http://chromanik.co.jp/>

関連製品ページURL :

http://chromanik.co.jp/pdf/Sunniest_catalog.pdf

<http://chromanik.co.jp/product/SunShell.html>

http://chromanik.co.jp/pdf/SunArmor_catalog.pdf

http://chromanik.co.jp/info/wp-content/uploads/2020/08/technical_note_S1009.pdf

● AFM-IR による毛髪内の脂質分布と保湿性の関係性調査

遊離脂質及び結合された脂質は髪の毛の必須成分である。皮膚の最も外側の層である角層の細胞間脂質は、角層と角層の間を埋めるだけでなく肌の水分の蒸発を防ぐ重要な役割を果たすため、角層の脱脂は保湿性を損なうと考えられてきた。しかし、最新の研究では人間の毛髪においてこれは当てはまらず、毛髪の脱脂抽出は水蒸気透過性に影響を与えないと報告されている¹⁾。Bildsteinらは、原子間力顕微鏡と赤外分光法を組み合わせた AFM-IR (atomic force microscope coupled to infrared spectroscopy) を用いて、毛髪の脂質分布と水分の交換速度の関係を考察した²⁾。AFM-IR は赤外パルス照射によるサンプルの急激な熱膨張変化を、カンチレバーによって検知する手法であり、毛髪内の脂質分布を調べることができる。

まず、遊離脂肪酸の脱脂のため、5 mm 長にカットした毛髪試料を有機/水混合溶媒中に抽出する。エステル結合された脂肪酸 18-MEA (メチルエイコサン酸) などは鹸化した後に抽出した。吸湿性の観察は、レーザー回折を利用した断面積測定を継続しながら水を加えることで行った。未処理及び脱脂処理した 25 サンプルの毛髪繊維の直径測定から、1 分あたりの面積変化が未処理毛で $0.38 \pm 0.09 \%$ であったのに対して、脱脂処理毛は $0.40 \pm 0.18 \%$ と、統計的な差は見られなかった。この結果は遊離脂質、エステル結合した脂質のいずれも毛髪の吸湿性に影響を与えないことを示唆している。

次に著者らは毛髪内の脂質分布を調べるため AFM-IR 測定を行い、 2962 cm^{-1} と 2932 cm^{-1} の吸収比率を総脂質含有量の指標とした³⁾。これらはそれぞれ $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 中の C-H 逆対称伸縮振動に対応する。またエステル化脂質を調べるために C=O 伸縮振動由来の 1730 cm^{-1} とアミド I バンド由来の 1660 cm^{-1} の比を求めた。この研究では 50 nm 程度の解像度で細胞内の脂質のマッピングに成功した。未処理毛では皮質細胞、皮質細胞間 CMC (Cell Membrane Complex, 細胞膜複合体) の角質化されていない領域で、より多くの脂質が存在していることが示された。またこの部分ではエステルの信号も見られたため、遊離脂質と結合脂質が共に局在化していることが分かった。脱脂処理後の毛髪では、少量の脂質が角質化されていないキューティクルの CMC 部分で検出された。これは脱脂の影響を受けないチオエステ

ル構造を持つ脂質であると考えられる。あわせて、皮質とキューティクル層で総脂質含有量が未処理毛よりも低く検出された。以上、AFM-IR 測定により脂質は角質化されていない領域にランダムに、もしくは毛髪全体に拡散して沈着していることが分かったため、脂質は毛髪全体において水分のバリア機能として重要ではないと考えられる。このような毛髪の分子レベルの分析が、今後化粧品研究に応用されることが期待される。

- 1) L. Coderch, M. A. Oliver, V. Martínez, A. M. Manich, L. Rubio, M. Martí: *Skin Res. Technol.*, **23**, 1282 (2017).
- 2) L. Bildstein, A. D. Besseau, I. Pasini, C. Mazilier, Y. W. Keuong, A. Dazzi, N. Baghdadli: *Anal. Chem.*, **92**, 11498 (2020).
- 3) L. Kreplak, F. Briki, Y. Duvault, J. Doucet, C. Merigoux, F. Leroy, J. L. Lévêque, L. Miller, G. L. Carr, G. P. Williams: *Int. J. Cosmet. Sci.*, **23**, 6 (2001).

[神戸大学大学院海事科学研究科 佐藤聡太郎]

● 地質試料に含まれる有機分子の高空間分解能イメージング分析

堆積物や岩石などの地質試料には、過去に生息していた生物が合成した有機分子が保存されている。バイオマーカー (化石分子) と呼ばれるこのような残存有機分子の化学構造、濃度、安定・放射性同位体組成などの多角的な情報を積み上げることで、過去の生物に関する情報や地球史を通じた気候変動の復元がなされてきた。

近年、イメージング質量分析法を応用し、地質試料中のバイオマーカーの分布を高空間分解能で可視化する研究が進展し始めている。生命科学の分野で成功を取ってきた生体組織試料のイメージング質量分析と比べ¹⁾、地質試料中のバイオマーカーは濃度が極めて低く、その多くが低極性化合物であるためイオン化されにくい。加えて、試料の構造的・物理化学的な複雑さに起因するマトリックス効果がイオン化効率に影響を与えることも分析上のハードルとなる。Wörmerらは、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI 法) の分析条件を最適化することで、海底堆積物コア中のバイオマーカーの分布をマイクロメートルスケールで可視化することに成功した²⁾³⁾。成功の鍵となったのは、試料形成プロセスの徹底的な最適化と、化合物ごとの適切なイオン化補助剤の選定である。試料形成では、凍結乾燥した堆積物をゼラチンとカルボキシメチルセルロースの混合物で固定し、クライオミクロトームで切断することで、脆い堆積物試料の構造を変形させることなく、最薄 $20 \mu\text{m}$ の堆積物切片を作成することが可能になった²⁾。また、生体組織分析では用いられないグラファイトや硝酸銀をイオン化補助剤とすることで、長鎖 n -アルカン (陸上植物由来) や長鎖アルケノン (ある種の海洋藻類の生息当時の水温を記録) など、多くの低極性バイオマーカーのイ

オン化効率が劇的に向上することが見いだされた³⁾。

これらの分析法を用いて、数百マイクロメートル間隔で海底堆積物コアを深さ方向に分析することで、これまでの数十倍以上の時間分解能を持つ古気候データを得ることができる。このような記録は、近年脅威となっている短期的な気候変動の過去の発生頻度やメカニズムを解明するための重要なデータとなるだろう。また、その応用は古気候復元にとどまらない。太古の岩石中に見出される微生物化石や、飛来隕石・サンプルリターンミッションで得られた地球外試料などの替えの効かない試料を解析する上でも、有機分子の詳細な空間分布を把握す

ることが今後不可欠になるだろう⁴⁾。

- 1) J. D. Watrous, P. C. Dorrestein : *Nat. Rev. Microbiol.*, **9**, 683 (2011).
- 2) S. Alfken, L. Wörmer, J. S. Lipp, J. Wendt, H. Taubner, A. Schimmlmann, K. U. Hinrichs : *Org. Geochem.*, **127**, 81 (2019).
- 3) L. Wörmer, J. Wendt, S. Alfken, J. X. Wang, M. Elvert, V. B. Heuer, K. U. Hinrichs : *Org. Geochem.*, **127**, 136 (2019).
- 4) H. Naraoka, M. Hashiguchi : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **32**, 959 (2018).

〔国立研究開発法人海洋研究開発機構 伊左治雄太〕



原稿募集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容：読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意：1) 1000字以内（図は1枚500字に換算）とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として2年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]

こんにちは



九州大学大学院農学研究院 松井研究室を訪ねて

〈はじめに〉

2020年12月3日、著者の森と井倉は、九州大学伊都キャンパス内の松井利郎先生の食品分析学研究室を訪れた。農学部の研究棟は、2年ほど前に建てられたばかりのぴかぴかの建物である。居室に何うと、いつものように松井先生に、にこやかに迎え入れていただいた。着席すると、学生さんがお茶を運んできてくれる。礼儀正しい立ち振る舞いを見るにつけ、こんなところまで教育されていることにいつも感心する。

松井研究室は農学研究院の5階にある。実験室兼学生居室には、五感応用デバイス開発研究センター准教授の田中充先生のお部屋だけでなく、同じ部屋の一角に松井先生のお部屋もあり、常に学生と近い距離で接することが可能となっている。この部屋の他に、測定室と実験室があり、LC-MSを含む10台以上のHPLCと膨大な数のカラム、MSイメージング、GCなど食の分析に関

するあらゆる装置が備わっている。いつもきれいに整理されていることに感心するが、これは田中先生がしっかりと管理されているのだと思う。

松井先生は、九州大学大学院農学研究院生命機能科学部門 食料化学工学講座の教授に加えて、同大学五感応用デバイス研究開発センターのセンター長を兼務されている。このセンターは、「五感」に注目してさまざまな分野の研究者が集い、新しいサイエンスとテクノロジーを開拓するという、世界的に見てもユニークなミッションを持った研究所である。

〈松井研究室の研究〉

松井研究室では、現在博士課程10名、修士課程10名、学部生4名の総勢24名が、食の分析に関する研究に従事している。食品に含まれる成分、特にペプチド、ポリフェノール類、揮発性成分を対象にして、その腸管吸収、体内動態、生理作用に関する研究を行っている。これまでに、種々のジペプチドの興味深い生理作用を明らかにされており、たとえば、血圧上昇抑制、血糖上昇抑制、血管機能改善作用などがある。特に、血圧上昇抑制作用のあるペプチドは、トクホとして認可され、食品をはじめ、さまざまなサプリに含有されている。

また、最近の特筆すべき成果として、ある種のジペプチドが、血液脳関門を突破して脳内に到達し、アルツハイマー病モデルマウスの記憶障害を改善することを見いだされている。ジペプチドの腸管吸収や、血液脳関門の突破を証明するための武器とされているのがMSイメージングである。これにより組織内部にジペプチドが到達することを明らかにされてきた。また、MSイメージングに適した新しいマトリックスの開発にも取り組んでおられる。



写真1 松井研究室の皆さん（前列左から宮崎先生、森、松井先生、井倉、田中先生）

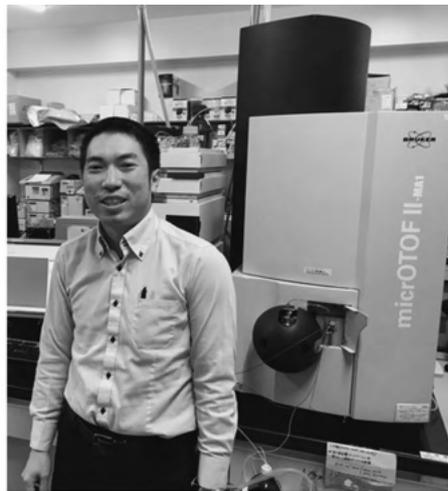


写真 2 左上：MALDI-TOF-MS と松井先生，右上：LC-TOF-MS と田中先生，左下：ずらり並ぶ HPLC とカラム（オールインワン型ではなく，原理の理解しやすい従来の組み上げ式にこだわりを持っておられる），右下：年代物のメトラー社の天秤（メトラー社の社員でさえ見たことがない！天秤の原理の教育のためにいまだ現役で使われている）

〈松井研究室を分析してみる〉

松井研究室が、独創的な成果を生み出し続け、成功している要因は何なのか。^{せんえつ} 僭越ながら分析させていただいた。以下の三つがあるように思う。(1) 明確なビジョンに基づいて研究と教育をしていच्छること。松井先生に質問すると、即座に整理された回答が返ってくる。今回のインタビューでも、先生の研究室の歴史は？ 食科学分野がこれから向かうべき方向は？ 食科学と医学・薬学との違いは？ 研究者に要求されることは？ などの質問に対して、ひとつひとつなるほどと思う回答をいただいた。明確なビジョンをお持ちであることが分かる。(2) そのビジョンに基づいて、とても丁寧に学生を指導しておられる。礼儀作法などの社会人としての教育にも手を抜かれない。学生さんたちは萎縮しているわけではなく、とても元気であり、松井研究室の文化に魅せられた方たちが集っているのだ。またメンバーの半分

を外国人が占めるが、彼らが孤立することなく、日本人学生と融合し研究室に包摂されていると感じた。そこには、先生が留学されたドイツの食品科学研究所の国際的な雰囲気を再現したいとの思いがあるとのことであった。(3) 学生の頃に持たれた食科学に対する疑問を大事にされており、一貫してその問いに答えることに取り組んでおられる。すなわち、従来の食科学では、難しさのため避けられていた「食品成分の体内動態」に正面から取り組みつつ、食品の生理作用を明らかにすることである。その取り組みは、20年以上前にペプチドの血中への移行を見るために、当時、先端であった蛍光誘導化と二次元の液体クロマトグラフィーを組み合わせた方法を開発したことにはじまる。今では、先述の通り MS イメージング、LC-MS などの先端の機器を駆使して、この問いに取り組んでおられる。

〈おわりに〉

最後に、松井研究室の今後の研究の展望を伺った。食品は多成分混合系であるが、複雑であるがゆえにそれぞれの成分の複合効果（相乗、相加、相殺）は手付かずの領域であり、その解明に取り組みたいとのことである。さらには、人が「おいしさ」を感じる時に、五感がどのように影響し合っているかについてもアプローチするそうだ。そのために、センター長をつとめておられる五感応用デバイス研究開発センターに所属する多分野の研

究者と融合して研究を進めていかれるとのことである。いずれの研究もこれまでの食科学の枠を超えて、新しい分野を作る挑戦的な研究であり、感銘を受けた。これからの松井研究室の研究がどこまで発展していくのかを楽しみに思った。最後に、お忙しいところ、貴重な時間を割いて研究室の案内と説明をしてくださった松井先生、田中先生、および研究室の学生の皆さんに感謝いたします。

〔九州大学大学院工学研究院 森 健〕
〔九州大学大学院農学研究院 井倉則之〕

原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

内 容

談話室：分析化学、分析方法・技術、本会事業（会誌、各種会合など）に関する提案、意見、質問などを自由な立場で記述したもの。

インフォメーション：支部関係行事、研究懇談会、国際会議、分析化学に関連する各種会合の報告、分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板：分析化学に関連する他学協会、国公立機関の主催する講習会、シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

執筆上の注意

1) 原稿量は1200～2400字（但し、掲示板は

400字）とします。2) 図・文献は、原則として使用しないでください。3) 表は、必要最小限にとどめてください。4) インフォメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は、自由投稿欄ですので、積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2
五反田サンハイツ304号
（公社）日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会
〔E-mail: bunseki@jsac.or.jp〕



コーヒー始めました

信州大学の金先生からバトンを引き継ぎました、山梨大学の植田と申します。さて、リレーエッセイには何を書くのか？「日々の生活の中で体験する楽しいことや自分の趣味を分析化学にからめて…」とのこと。趣味とは“休日に自ら進んで行っていること”，と昔に言われたことがありますので、土日に掃除や料理を行う私の趣味は家事ということになってしまいます。趣味は無くても生きてはいけますが、楽しいことがある方が仕事も頑張れると思います。また、私自身は大した趣味が無いくせに学生には就職活動で困らないように（可能であれば少し目を引くような）趣味があった方が良くと伝えてい

ます。最近、私の同僚である友人が新しい趣味を見つけてハマってしまいました。それはコーヒー沼です。私もコーヒーは人並みには飲みますが、これまであまり拘らないようにしてきました。その理由は、いわゆる“沼”が深そうだからです。何度か彼が淹れるコーヒーを飲む機会があり、「焙煎具合が…挽き具合が…チャフ（豆の薄皮）の除去が…」などの話を聞きながら味わっていると、やはりこの沼は底なしだと思った次第です。

ところが最近、その友人が訳あって私にコーヒーミル（コーヒー豆を挽く装置）をプレゼントしてくれました。せっかくの頂きモノを使わない訳にはいきませんので、焙煎済みのコーヒー豆を挽いて味わう生活が始まりました。味もさることながら、豆を挽いた際や挽き立ての粉にお湯を注いだ際には、なんとも芳醇で優雅な香りが部屋中に広がり、間違いなく“沼の入り口”に足を踏み入れてしまったと思うこの頃です。豆の量と挽き具合を目測で行っていると味に再現性が出ず、「RSD 20% 超えか」と思いながら色々な味を味わっています。これから再現性を向上させつつ、色々な豆に挑戦し、“違いが分かる男”を目指して楽しみたいと思います。いつか結論が得られるのか、終わりなき道なのか、機会がありましたらその道の先輩からご助言をお聞かせください。生豆の焙煎をするとキッチンが汚れて妻から怒られそうなので今はそこまではしない予定です。

現時点では私にとってコーヒーは“趣味”と呼ぶほどの段階ではありませんが、好きなこととして少々の楽しみを持って飲むようになりました。好きなことをするのに理由は要らないとは思いますが、コーヒーを好きなこととして楽しむのは元々飲んでいるのであれば実用的ですし、一人で楽しめるのでコロナ禍での楽しみにぴったりです。大人になると、なかなか新しいことに挑む機会も気力も無くなってくると思います。そんな私に新しいこと（趣味）を提案してくれた友人には感謝していますし、大人になっても友人は大切であると改めて実感させ



私生活で新しく始めたコーヒーと研究を一枚にした写真

てくれました。その友人は私をはるかに上回る行動力とアグレッシブさを持っており、見習う点が多いです。私とは研究分野はまったく異なりますが、雑談の中から共同研究に発展したこともあります。彼は私生活のアグレッシブさに加え、研究においても新しい意見やアイデアを次々に提案していますし、実際にご自身で挑んでいます。私生活において趣味だけでなく、新しいことに挑んでみるという姿勢は、研究において新しいことに挑んでみるチャレンジ精神と通じていると思いました。ここ10年、子育てや環境の変化もあり、私生活において新しいことに挑んでこなかった私ですが、研究においては新しいことに挑んでこられたのか、本稿を書きながら、あるいはコーヒーを飲みながら考えるこの頃です。

本エッセイには内容に関連する絵や写真が必要です。私生活で新しく始めたコーヒー沼にハマりつつも、これからは研究において新たなことに挑んで行くことを忘れないよう決意を表した（つもりの）写真を撮りました。研究室にある研究用の一眼レフで撮影しましたが、なかなか思うように撮れず、色々とモードや絞り値を変更して撮影しました。そして写真撮影が趣味の人の気持ちも少し分かった気がしました。写真撮影の趣味も面白そうですが、何を撮影すれば良いのか…。（「なんでも良いのだよ」という声が聞こえてきそうです）

さて、次のリレー走者は麻布大学獣医学部の杉田和俊先生に依頼いたしました。杉田先生とはガスクロマトグラフィー研究懇談会でご一緒させていただいています。分析化学会の中で獣医学部というのは珍しいと思い、面白いエッセイを書いて頂けるのではないかと勝手に思い依頼したところ、快くお引き受けいただきました。ありがとうございました。

〔山梨大学総合研究部 植田郁生〕

石 濱 泰 氏

(Yasushi ISHIHAMA
京都大学大学院薬学研究科教授)

1967年3月19日富山県に生まれる。1992年3月京都大学大学院工学研究科修士課程修了。博士(薬学)。1992年4月よりエーザイ㈱, 2001~2003年南デンマーク大学客員研究員, 2006年4月慶應義塾大学先端生命科学研究所(政策・メディア研究科)特別研究助教授, 2006~2009年科学技術振興機構さきがけ研究者(兼任)。2010年10月より京都大学大学院薬学研究科教授。本学会近畿支部幹事, 常任幹事, 本部副会長を歴任。現在, 筆頭副会長および電気泳動分析研究懇談会委員長。2011年日本質量分析学会奨励賞, 2013年日本プロテオーム学会賞, 2018年クロマトグラフィー科学会賞受賞。趣味は, 読書, ギター, 細かい手作業。

【業 績】

プロテオーム解析のための基盤技術開発と応用

石濱泰君は微量分離科学と質量分析を中心とした独自の計測技術を基盤にプロテオーム解析のための技術開発と生命科学への応用研究を行い, 優れた業績を挙げている。以下に同君の業績を要約する。

1. ショットガンプロテオミクスのための試料前処理技術^{1)~9)}

プロテオーム解析用 LC/MS では, タンパク質混合物をトリプシン消化して得られるペプチド混合物を試料とする。同君は, 微量かつ複雑性の高いペプチド混合物を高い回収率で前処理するため, 2000年代前半にピベットチップ型マイクロデバイス StageTip を開発した。現在, 本分野の前処理カラムのゴールドスタンダードとして世界中で使用されている。また, 細胞からのタンパク質抽出およびトリプシン消化ステップにおいて, タンパク質可溶化, トリプシン活性化および消化後除去の容易性を兼ね備えた相間移動可溶化法を開発した。本法は膜プロテオーム解析だけではなく, リン酸化プロテオーム解析や細胞内小器官分画にも幅広く用いられている。

2. プロテオミクス LC システム^{10)~13)}

高効率でショットガンプロテオミクス試料を解析するため, モノリス型シリカキャピラリーに注目し, メートル長カラムを用い, 前分画なしに1回の注入で分析する「ワンショットプロテオミクス」システムを開発した。大腸菌に適用したところ, 発現プロテオームすべてを解析することに世界で初めて成功した。また, トラップイオンモビリティスペクトロメトリーを組み込んだ LC/MS を用い, この分離選択性を利用した同重同位体タグ標識法による定量システムを開発し, 精度向上に貢献した。

3. 大規模定量法の開発¹⁴⁾¹⁵⁾

プロテオミクスによる相互作用解析のために, 同君はタンパク質との相互作用の強さを安定同位体標識で定量的に評価する方法を創出し, GroEL とその基質タンパク質の大規模相互作用解析を行った。さらに, 一つの試料中に含まれる数千タンパク質の組成を一度に定量するアルゴリズム emPAI を創出した。

4. リン酸化プロテオーム解析法^{16)~20)}

リン酸化修飾ペプチドを選択的に濃縮する手法として, ヒドロキシ酸修飾酸化金属クロマトグラフィーを開発した。植物試

料に応用し, 世界で初めて植物でチロシンリン酸化修飾が哺乳動物と同程度存在していることを明らかにした。また, 細菌プロテオームには 1000 種以上のリン酸化部位が存在し, 独自のリン酸化モチーフを有することを示した。さらに同君は, ヒト細胞内リン酸化修飾のリン酸化率をプロテオーム規模で測定することに成功した。一方, リン酸化シグナルパスウェイ解析の基本要素である「キナーゼ-基質ペア」情報として, 354 種のヒトキナーゼの *in vitro* 基質を大規模に同定し, 世界最大のデータベースを作り上げた。

5. プロテオフォーム解析法²¹⁾²²⁾

プロテオフォーム解析のためのタンパク質末端ペプチド濃縮法として, TrypN 消化後, 強カチオン交換クロマトグラフィーを用いる手法を開発した。この方法を用いて, ヒトがん細胞株 10 種の培養上清から内在性プロテオリシス産物として N 末端 5952 種, C 末端 5848 種を同定することに成功した。

6. データサイエンスに向けた jPOST の開発^{23)~25)}

同君らは, 国内外に散在している種々のプロテオーム情報を標準化・統合・一元管理するため, 横断的統合プロテオームデータベース jPOST を立ち上げた。さらに, プロテオームデータに関するデータジャーナル Journal of Proteome Data and Methods を創刊し, J-STAGE を通じた公開システムも稼働させるなど, 新しい領域にもどんどん挑戦している。

以上, 石濱泰君は, LC や質量分析を用いた基盤技術の開発とプロテオミクスへの応用で顕著な研究実績を有し, 分析化学の発展に貢献するところ大である。

〔名古屋大学大学院工学研究科 馬場嘉信〕

文 献

- 1) *Nat. Protoc.*, **2**, 1896 ('07).
- 2) *J. Proteome Res.*, **5**, 988 ('06).
- 3) *Anal. Chem.*, **75**, 663 ('03).
- 4) *J. Proteome Res.*, **7**, 731 ('08).
- 5) *Mol. Cell. Proteomics*, **8**, 2770 ('09).
- 6) *Anal. Chem.*, **83**, 7698 ('11).
- 7) 分析化学, **61**, 459 ('12).
- 8) *J. Proteome Res.*, **13**, 915 ('14).
- 9) *J. Proteome Res.*, **19**, 75 ('20).
- 10) *J. Chromatogr. A*, **979**, 233 ('02).
- 11) *Anal. Chem.*, **82**, 2616 ('10).
- 12) *Anal. Chem.*, **92**, 8037 ('20).
- 13) *Mass Spectrom.*, **10**, A0093 ('21).
- 14) *Cell*, **122**, 209 ('05).
- 15) *Mol. Cell. Proteomics*, **4**, 1265 ('05).
- 16) *Mol. Cell. Proteomics*, **6**, 1103 ('07).
- 17) *Mol. Syst. Biol.*, **4**, 193 ('08).
- 18) *Sci. Signal.*, **8**, rs10 ('15).
- 19) *Nat. Commun.*, **6**, 6622 ('15).
- 20) *Sci. Rep.*, **9**, 10503 ('19).
- 21) *Mol. Cell. Proteomics*, **20**, 100003 ('20).
- 22) *iScience*, **24**, 102259 ('21).
- 23) *Nucleic Acids Res.*, **45**, D1107 ('17).
- 24) *Nucleic Acids Res.*, **47**, D1218 ('19).
- 25) *J. Proteome Data Methods*, **1**, 1 ('19).

宗林 由樹 氏

(Yoshiki SOHRIN)
(京都大学化学研究所 教授)

1962年2月3日大阪府藤井寺市に生まれる。1984年京大大学院理学部卒業。1987年京都大学大学院理学研究科博士後期課程化学専攻退学、京都大学化学研究所教務職員。1992年「有機ゲルマニウム化合物の錯生成反応とその分析化学への応用」により京都大学博士(理学)、京都大学化学研究所助手。1996年金沢大学工学部助教授。2000年京都大学化学研究所教授。Analytical Sciences 編集委員, GEOTRACES Scientific Steering Committee Member, 財団法人海洋化学研究所代表理事, プラズマ分光分析研究会長等を歴任。2016年日本海洋学会賞, 2017年文部科学大臣表彰, 2019年内閣総理大臣賞受賞。

【業 績】

微量金属・同位体の精密分析法の開発と水圏環境化学の革新

水圏の微量金属は生物の栄養素, 物質循環のトレーサー, および過去の環境変動推定の手がかり(プロキシ)として重要である。宗林由樹氏は(1)微量金属の高精度な多元素定量法, 化学種別定量法, 安定同位体比分析法を開発し, (2)標準物質の確立など分析化学の国際社会基盤構築に貢献し, (3)微量金属の化学量論比(ストイキオメトリー)と安定同位体比という新しいパラメータを導入して水圏環境化学に革新をもたらした。

1. 多元素定量法, 化学種別定量法, 安定同位体比分析法の開発

適切な配位子のキレート固相抽出とクリーン技術に基づき, 回収率100%で正確な分析法を開発してきた。エチレンジアミン三酢酸基を有するキレート樹脂を用いて溶存態 Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の一括濃縮定量法を開発し¹⁾, その自動化にも成功した²⁾。本法は分析化学の代表的教科書に引用され, 国際的に広く応用されている。さらに, 8-ヒドロキシキノリン基を有するキレート樹脂を活用して, 溶存態 Mo と W の同時分析法³⁾, 溶存態 Zr, Hf, Nb, Ta, W の一括定量法⁴⁾, 懸濁粒子態 Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の一括定量法⁵⁾を開発した。海水中 Mo⁶⁾, Cu⁷⁾, Ni, Zn⁸⁾, W⁹⁾ および堆積物中 Mo, W¹⁰⁾ の安定同位体比精密分析法を開発した。また, 溶媒抽出と水素化物発生原子吸光法に基づく無機ヒ素およびメチルヒ素化合物の化学種別定量法を開発した¹¹⁾。

2. 標準物質と国際相互校正への貢献

カナダ国立研究所の国際相互校正に参加し, 海水認証標準物質の認証値の決定に貢献した¹²⁾。国際共同観測計画 GEOTRACES に参加し, 外洋海水標準物質の合意値の決定¹³⁾, Intermediate Data Product の作成に貢献した¹⁴⁾¹⁵⁾。安定同位体比測定のための Mo¹⁶⁾ と Zn¹⁷⁾ の新しい標準物質の国際共同提案を行った。

3. 海や湖の物質循環研究への応用

世界で初めて海洋における W¹⁸⁾, Nb, Ta¹⁹⁾ の鉛直分布をあきらかにした。これらの成果は環境学の教科書や海洋学の百科事典に掲載された。W は東シナ海などでは非保存的分布をとり²⁰⁾, 海底熱水中で著しく高濃度になること²¹⁾, Zr/Hf 比および Nb/Ta 比は海洋循環のトレーサーとなること²²⁾を見いだした。

北太平洋亜寒帯域における中規模鉄散布実験に参加し, 微量金属の動態を観測した^{23)~25)}。ベーリング海, 北極海, インド洋, 北太平洋における Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の鉛直断面分布をあきらかにした^{26)~32)}。これらの結果の一部は GEOTRACES Intermediate Data Product に収録された¹⁴⁾¹⁵⁾。

Mo³³⁾ と W⁹⁾ の同位体比は世界の海洋で一定であることをあきらかにした。さらに, 日本海中層堆積物コアの Mo と W の濃度と同位体比を分析し, 過去 47000 年鉄マンガ酸化物が沈殿する酸化的条件が保たれたが, 堆積物中で硫化物が数回発生したことを見いだした³⁴⁾。Cu 同位体比の鉛直分布をあきらかにし, 植物プランクトンによる取り込みやスキベンジについての理解を深めた³⁵⁾。

琵琶湖の As 化学種の季節変化を観測し, 北湖と南湖で As の動態が異なることを見いだした³⁶⁾。メチルヒ素化合物生成の原因は植物プランクトンの代謝であることを培養実験により示した³⁷⁾。琵琶湖の溶存態および粒子態元素の多元素時系列観測を行った³⁸⁾。琵琶湖の元素存在度は基本的に分配平衡に基づいて理解できるが³⁹⁾, 最近数十年, 底層水では富栄養化と酸素減少により Mn や As の変動が大きくなったことを見いだした⁴⁰⁾。

これらの研究に加えて, 宗林君は最新の総説⁴¹⁾⁴²⁾および特徴的な教科書⁴³⁾の執筆などを通して, 分析化学の発展に大きく貢献した。

[関西学院大学理工学研究科 千葉光一]

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **80**, 6267 ('08).
- 2) *Anal. Chim. Acta*, **854**, 183 ('15).
- 3) *Anal. Chim. Acta*, **218**, 25 ('89).
- 4) *Anal. Chim. Acta*, **583**, 296 ('07).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, **594**, 52 ('07).
- 6) *Anal. Chem.*, **80**, 9213 ('08).
- 7) *Anal. Chim. Acta*, **784**, 33 ('13).
- 8) *Anal. Chim. Acta*, **967**, 1 ('17).
- 9) *Chem. Geol.*, **555**, 119835 ('20).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, **1091**, 146 ('19).
- 11) *Anal. Chem.*, **66**, 3247 ('94).
- 12) *Anal. Bioanal. Chem.*, **410**, 4469 ('18).
- 13) *Limnol. Oceanogr. Methods*, **10**, 653 ('12).
- 14) *Mar. Chem.*, **177**, 1 ('15).
- 15) *Chem. Geol.*, **493**, 210 ('18).
- 16) *Geostand. Geoanal. Res.*, **38**, 149 ('14).
- 17) *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **32**, 415 ('17).
- 18) *Mar. Chem.*, **22**, 95 ('87).
- 19) *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 999 ('98).
- 20) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3457 ('99).
- 21) *Earth Planet. Sci. Lett.*, **222**, 819 ('04).
- 22) *Nat. Geosci.*, **4**, 227 ('11).
- 23) *Science*, **300**, 958 ('03).
- 24) *Progr. Oceanogr.*, **64**, 129 ('05).
- 25) *Deep-Sea Res. II*, **56**, 2822- ('09).
- 26) *Global Biogeochem. Cy.*, (in press).
- 27) *J. Oceanogr.*, **67**, 747 ('11).
- 28) *J. Oceanogr.*, **68**, 985 ('12).
- 29) *Sci. Rep.*, **3**, 1745 ('13).
- 30) *J. Oceanogr.*, **73**, 669 ('17).
- 31) *Geochim. Cosmochim. Acta* **254**, 102 ('19).
- 32) *Sci. Rep.*, **9**, 11652 ('19).
- 33) *Geochem. J.*, **46**, 131 ('12).
- 34) *Geochem. J.*, **54**, 351 ('20).
- 35) *Nat. Commun.*, **5** ('14).
- 36) *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2712 ('97).
- 37) *Chemosphere*, **43**, 265 ('01).
- 38) *Limnology*, **17**, 151 ('16).
- 39) *Limnology*, **12**, 89 ('11).
- 40) *Limnology*, **17**, 163 ('16).
- 41) *Trends Anal. Chem.*, **30**, 1291 ('11).
- 42) *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**, 2771 ('13).
- 43) 海と湖の化学-微量元素で探る, ('05), (京都大学学術出版会)。

民谷 栄一 氏

Eiichi TAMAYA

国立研究開発法人産業技術総合研究所・先端フォトニクス・バイオセンシング
オープンイノベーションラボラトリ ラボ長, 大阪大学産業科学研究所 特任教授

1954年12月20日金沢市生まれ。1980年阪大理学部化学科卒業。1985年東工大博士課程を修了(工学博士)。1985年東工大資源研助手。1987年同講師。1988年東大先端研助教授。1993年から北陸先端大教授。2007年から阪大工学研究科教授。2017~2020年阪大フォトニクスセンター長。2017年から現在まで産総研先端フォトニクス・バイオセンシングオープンイノベーションラボラトリ ラボ長。2020年から現在まで阪大産研特任教授。北陸先端大名誉教授。阪大名誉教授。分析化学会近畿支部幹事。日本化学会バイオテクノロジー部会長。生物工学会ナノバイオテクノロジー研究部会代表幹事。応用物理学会本部理事, 関西支部長。日本化学会進歩賞(1989年) 応用物理学会フェロー表彰(2020年)。

【業 績】

生体分子分析法のためのナノ・マイクロバイオセンサーの開発

民谷栄一氏は、これまでバイオセンサーに関する研究を行ってきた。1990年代からナノデバイス、マイクロデバイスを用いたバイオセンサー研究を先導して進め、生体分子や細胞機能分析に関する新たな手法を提案し、生物医学診断への応用展開など優れた業績を上げている。以下に同君の主な業績を紹介する。

1. ナノフォトニクスに基づいたバイオセンサーの創成と生体分子分析への応用^{1)~11)}

ナノスケールの材料や構造を用いることにより可視光領域での局在フォトニクス現象に着目したバイオセンサー開発を進めた。まず、開口50nmの先端を有する走査型近接場光プローブを用いた細胞内GFP分布や染色体構造のナノセンシングを実現した。これを皮切りに、ナノ金属構造に由来する局在表面プラズモン共鳴現象に着目したナノバイオセンサーの開発を進めた。ナノ構造としては、ナノキャップ周期構造、光干渉とカップリングするナノ構造、ナノピラーアレイ構造などの独自の金ナノ構造を設計し、抗体、糖鎖、核酸、アプタマー分子などの分子認識分子をセンサー界面に配置し、標識不要なバイオセンサーを創成した。このセンサーでは、多項目の生体分析の同時測定が可能であり、イムノグロブリン、フィブリノーゲン、CRP、ペプチド、RNAアプタマー、tauタンパク、サイトカイン類、ペロ毒素、コレラトキシン、変異遺伝子など適用性の広い分析を実現した。その他、金ナノ粒子の発色増感を用いたイムノクロマトの高感度化および細胞内に金ナノ粒子を導入し、表面増強ラマン分光分析による細胞内分子計測などのナノフォトニクスに着目した成果も示した。

2. ナノ電気化学に基づいたバイオセンサーの創成と生体分子分析への応用^{12)~21)}

優れた電気化学特性を有するナノ材料であるカーボンナノチューブに着目し、電界効果型トランジスタデバイスのゲート電位変化を有効に用いるために、DNAに対しては、ペプチド核酸分子を、タンパク分子に対してはアプタマー分子をゲート上に配置したナノバイオセンサーの創成を行った。本ナノセンサーでは、分子認識分子の電荷や大きさを考慮することの有用性を示すことができた。次に、金ナノ粒子の有する電気化学特性に着目し、遺伝子センサー、タンパクセンサーの創成を進めた。金ナノ粒子の酸化還元反応による電子移動に由来する反応電流を指標としたバイオセンサーへの展開を行い、抗体を用いたバイオセンサーでは、臨床診断分析ツールとしての事業展開も進めた。金ナノ粒子については新たに活性酸素種を生成する

触媒作用を見だし、これを電気化学発光と連動させた免疫センサーの創成も行った。その他、アルツハイマー診断マーカーであるベーターアミロイドのナノ凝集過程を標識不要な計測を可能とした。また、遺伝子増幅に伴い電気化学応答が変化するナノ機構を用いた遺伝子センサーの開発を行い、感染菌(歯周病菌, サルモネラ菌, MRSA 薬剤耐性菌), ウイルス(インフルエンザ, 肝炎ウイルス), 一塩基多型, 遺伝子組み換え食品, 食用肉種判定などに応用した。

3. 一分子・一細胞デジタル解析のためのマイクロバイオセンサーの開発^{22)~30)}

半導体マイクロ作成技術を用いて極微量の生体分子や1細胞の操作と計測を可能とするデジタルバイオ分子デバイスを提案した。微小体積のマイクロチャンバーを集積化し、DNA増幅に伴う計測を行い、ポアソン分布に基づくデジタル分子解析を可能とした。次に性質の異なるヘテロな集団である免疫細胞の特性を明らかにするためにシングル免疫細胞アレイチップを開発した。1cm²あたり20万個のマイクロチャンバーを集積したアレイチップを作製し、細胞1個ずつを配置し、カルシウム応答や遺伝子発現などの細胞シグナルの網羅解析を行った。さらに、医学応用としてがん患者の末梢血からのT細胞をチップ上で1細胞ごとに配置し、キラー活性であるグランザイムBの計測と細胞表面レセプター計測による細胞分類を同時に行い、抗体医薬治療の効果を早期に予測できることを示している。

以上、民谷栄一氏は、ナノ技術、マイクロ技術を用いて生体分子分析のためのバイオセンサーを高度に進展させ、臨床診断分野などへの応用が期待され、分析化学の発展に寄与するところが大きい。

〔九州工業大学 竹中繁織〕

文 献

- 1) "Nanobiosensors and Nanobioanalyses", (Springer book) ('15).
- 2) *Anal. Chem.*, **69**, 3697 ('97). 3) *Nucl. Acids Res.*, **25**, 1662 ('97).
- 4) *Anal. Chem.*, **77**, 6976 ('05). 5) *Anal. Chem.*, **78**, 6465 ('06).
- 6) *Anal. Chem.*, **80**, 1859 ('08). 7) *ACS Nano*, **3**, 446 ('09). 8) *Anal. Chem.*, **84**, 5494 ('12). 9) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 4173 ('13). 10) *Microsys. Nanoeng.*, **4**, 17083 ('18).
- 11) *Anal. Chem.*, **79**, 782 ('07). 12) *Biosens. Bioelectron.*, **22**, 2377 ('07). 13) *Anal. Chem.*, **76**, 1877 ('04). 14) *Electrochem. Commun.*, **6**, 37 ('04). 15) *Electrochim. Acta*, **82**, 132 ('12). 16) *Analyst*, **136**, 5143 ('11). 17) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11892 ('05).
- 18) *Anal. Chem.*, **78**, 5612 ('06). 19) *Anal. Chem.*, **79**, 6881 ('07).
- 20) *Anal. Chem.*, **89**, 5909 ('17).
- 21) *Anal. Chem.*, **90**, 5773 ('18). 22) *Anal. Chem.*, **73**, 1043 (2001). 23) *Anal. Chem.*, **76**, 6434 (2004). 24) *Biosens. Bioelectron.*, **20**, 1482 ('05). 25) *Anal. Chem.*, **77**, 8050 ('05). 26) *Lab on a Chip*, **15**, 3572 ('15). 27) *Bunseki Kagaku*, **64**, 397 ('15).
- 28) *Sens. Actuators B Chem.*, **207**, 43 (2015). 29) *Theranostics*, **10**, 123 ('20). 30) *Sens. Actuators B Chem.*, **330**, 129306 ('21).

肥 後 盛 秀 氏

(Morihide HIGO)
鹿児島大学名誉教授・株式会社山本金属製作所社長付顧問

1954 年鹿児島市生まれ。1977 年九州大学工学部応用化学科卒業，1979 年同大学院工学研究科応用化学専攻修了（工学博士）。1979 年同大学院総合理工学研究科分子工学専攻助手，1980 年鹿児島大学工学部共通講座助手，1982 年同講師，1984 年同助教授，2001 年同工学部応用化学工学科教授，2020 年同定年退職，同名誉教授，山本金属製作所社長付顧問。1995～1996 年米国ワシントン州立大学化学科文部省在外研究員。1991 年日本分析化学会九州支部庶務幹事，2007～2010 年同常任幹事，2012 年第 72 回分析化学討論会実行委員長，2015 年同支部長，2016 年同監査，2017～2019 年本部理事。1986 年井上科学振興財団研究奨励賞受賞，2016 年九州分析化学会賞受賞。趣味：クラシック音楽鑑賞，ワインと日本酒。

【業 績】

金属薄膜の分析化学における利用に関する研究と学会への貢献

肥後盛秀君は，高真空蒸着法で作製した各種金属薄膜の形態観察と状態分析を行い，表面科学や材料科学における新たな知見を得た。また金属薄膜を用いる独創的な新規屈折率センサーを開発した。以下に同君の研究業績と貢献について紹介する。

1. 非弾性電子トンネル分光法 (IETS) による金属酸化物の表面分析¹⁾²⁾

4.2 K の金属/絶縁層/鉛の接合のトンネル電流の解析により数 nm の絶縁層の振動スペクトルを測定する装置を製作し， Al_2O_3 と MgO の表面分析を行った。 Al_2O_3 と MgO の表面水酸基はブレンステッドの塩基であり，有機酸との酸-塩基反応やエステルとの反応による陰イオンを金属カチオン上に吸着する。 Al_2O_3 の水酸基はブレンステッドの酸でもあり，エステルの分解反応のプロトン触媒の供与体として働き，生成した陰イオンを同様に吸着する。ルイス酸点の金属カチオンも存在し，尿素などのルイス塩基を吸着する。Si や Ge にはダングリングボンドと真空中の水との反応による水素化物が存在する。汗中の生体関連物質を水とベンゼンに抽出し，それぞれの相から乳酸と高級脂肪酸を検出した。有機酸は水と共に鉛薄膜の粒界や欠陥から接合内部に浸入して Al_2O_3 に到達し，酸-塩基反応による陰イオンを金属カチオン上に吸着する注入ドープの機構を明らかにした。接合は金属酸化物触媒や電子素子やセンサーのモデルシステムであり，IETS により絶縁層と鉛薄膜との界面に存在する極微量の化学種の状態分析に有用であることを実証した。

2. 金属薄膜の形態観察と状態分析^{3)~6)}

250～350 °C でマイカ上に作製した Al 薄膜はその原子間力顕微鏡 (AFM) 画像により，平坦な面心立方 (fcc) 構造の (111) 表面であった。この Al 薄膜の表面にアントラキノン-2-カルボン酸や 7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタンを吸着させ，AFM を用いて形態観察を行い，X 線光電子分光法 (XPS) や赤外反射分光法 (IRAS) や IETS を用いて状態分析を行った。表面と相互作用した陰イオン状態と各種の形態で析出した中性状態の分子集合体の体積を求めることができ，平坦な Al 薄膜の基板やミラーとしての有用性を実証した。460～520 °C の Al 基板に Al を蒸着して孤立した直径約 1 μm の円柱状の微細構造の Al 薄膜の電気二重層の容量測定により表面積が約 2.6 倍増加していた。473±3 °C でマイカ基板への Au の蒸着により，原子レベルで平坦な fcc 構造の (111) 表面が得られた。酸素グロー放電により疎水性の Au 表面に親水性の酸化金 (Au_2O_3) が生成するが， Au_2O_3 は空気中では分解し有効に利用できない。XPS による状態分析により，水と紫外線が分解を促進することを発見し，暗所の無水ドデカン中では 196 日間以上も酸化状態を保持できた。各種溶媒や水溶液中での Au_2O_3 の安定性や反応性に関する知見も得られた。

3. 金属蒸着光ファイバー・ガラス棒表面プラズモン共鳴 (SPR) 屈折率センサーの開発^{7)~10)}

発光ダイオード (LED) を光源とし，直径 0.2 mm 長さ 10 cm の光ファイバーの露出させたコアや直径 1～4 mm のガラス棒の半周面への蒸着による膜厚 30～70 nm の膜厚分布を持つ Au, Ag, Cu, Al 薄膜の SPR センサーを製作し，各種蒸留酒のアルコール度数の測定で 0.2 度の精度を得た。Au と Al のセンサーの界面における光の反射率と透過率を計算するフレネル式を用いて，402～934 nm の LED 光源に対する応答特性を Au ではガラス/金属/試料溶液の 3 層，Al では Al_2O_3 を含む 4 層に対して，金属薄膜の膜厚分布と LED の発光強度の放射角分布を考慮した応答の予測を行った。LED の発光強度を参照信号として応答強度を補正し，感度を約 4 倍向上させた。角形のガラス棒の隣り合う 2 面に金属を蒸着し，偏光板を用いて応答を切り替えるセンサーも開発した。テフロン AF1600 と AF2400 で被覆した Au 蒸着 SPR センサーにおいて，長い親水性のポリエチレングリコール鎖の吸着アルキルチオールの空隙層を用いてセンサーの感度を向上させ，テフロン被覆膜の細孔による分子ふるい効果を用いて小さな分子に対する選択性を付与した。テフロン選択膜層は 1 価のアルコールのみを選択的に透過し，醸造酒のワインや日本酒の糖や有機酸などの共存物の影響を排除してアルコール度数を 1 度以下の精度で直接測定できた。車のエンジンオイル中のガソリンも 2% 以下の精度で測定できた。テフロン被覆 Au 蒸着光ファイバー・ガラス棒 SPR センサーは分離と検出の機能を併せ持つ新しい屈折率センサーである。本センサーの応答特性は金属の種類と膜厚と光源の波長により制御できる。屈折率 1.30～1.46 の測定範囲と 10^{-5} の屈折率変化の検出限界であり，可動部がなく簡単に製作でき，製造ラインなどへの組み込みが可能な新規屈折率センサーとして有望である。

4. 日本分析化学会と社会への貢献¹¹⁾¹²⁾

略歴に記載の通り，九州支部の役員と本部理事を務め，第 72 回分析化学討論会を鹿児島大学で開催した。研究成果の特許出願，展示会発表，技術説明会，共同研究などの産学連携に取り組み，研究成果を広く社会に還元した。JABEE 教育とキャリア教育の統合にも取り組んだ。これらの成果と九州支部における長年の活動と貢献が評価され九州分析化学会賞を受賞した。

以上，肥後盛秀君は大学教員として 41 年間にわたる教育と研究に携わり，金属薄膜の分析化学における利用において顕著な研究業績をあげ，本学会と社会に大きく貢献した。

〔埼玉工業大学先端科学研究所 丹羽 修〕

文 献

- 1) 分析化学, **50**, 637 ('01).
- 2) *Anal. Sci.*, **18**, 227 ('02).
- 3) *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 5083 ('06).
- 4) *Anal. Sci.*, **24**, 313 ('08).
- 5) *ibid.*, **36**, 1081 ('20).
- 6) *ibid.*, **36**, 1177 ('20).
- 7) 分析化学, **61**, 999 ('12).
- 8) *Plasmonics*, **9**, 451 ('14).
- 9) 分析化学, **63**, 365 ('14).
- 10) *ibid.*, **68**, 925 ('19).
- 11) ぶんせき, **2012**, 530.
- 12) *ibid.*, **2020**, 176.

松田 直樹 氏

Naoki MATSUDA

国立研究開発法人産業技術総合研究所製造技術研究部門
上級主任研究員

1963年5月宮城県仙台市生まれ。1988年東北大学工学部応用化学科卒業、1993年東北大学大学院工学研究科博士後期課程応用化学専攻修了、工学博士（東北大学）。同年、通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所入所（計測化学部無機分析研究室）、2001年より産業技術総合研究所界面ナノアーキテクトニクス研究センター主任研究員、2006年生産計測技術研究センター表面構造計測チーム長、製造技術研究センター上級主任研究員等を経て、2019年より現職、日本分析化学会九州支部副支部長（2018年）、電情報通信学会 OME 研専委員長（2015～2016年）、応用物理学会将来ビジョン検討委員会委員（2007～2011年）。趣味は料理とカラオケ。

【業 績】

スラブ光導波路分光法による固液界面におけるその場観察方法の開発

松田直樹君は学生時代から一貫して固液界面におけるその場観察方法の開発に携わり、1993年物質研入所後はスラブ光導波路（slab optical waveguide: SOWG）分光法を用い、固液界面に単分子層以下の極微量だけ存在する吸着分子の紫外可視吸着スペクトルのその場観察を行った。更なる高感度化や安定性向上を目指して2001年にSOWG分光法を改良し、厚みが50 μm程度で市販されている薄板ガラス上に置いたグリセリン滴に光ファイバーを直接挿入する事で、SOWGのコア層（薄板ガラス）に光を閉じ込め伝搬させる方法を開発し、固液界面における複数の色素分子の吸着種の同定等を行った。更に自動洗浄機構を組み合わせ、吸着スペクトル変化から固液界面の吸着分子の中で最終的な固定割合が簡便に得られることを明らかにした。

以下、同君の主な業績について説明する^{1)~23)}。

1. グリセリン滴を用いる光導入方法と吸着過程のその場観察

松田直樹君はSOWG分光法を用い紫外可視吸着スペクトルのその場観察から、カチオン性色素の希薄水溶液とガラスの界面における吸着種が容易に判定できること等を明らかにした。

一方、プリズムカップリングで白色光をSOWG内に導入する方法はカップリングプリズムとSOWG間に挿入するマッチングオイルの揮発に伴うSOWG透過光のドリフトが大きく、長時間にわたる観察の再現性等に問題があった。

新規に開発したグリセリン滴を用いる光導入方法の特徴は、カップリングプリズムとマッチングオイルに代わり、グリセリン滴に光ファイバーを挿入する事で薄板ガラス製SOWGへ白色光を導入する点であり、高感度、安価、操作性向上、ドリフト減少による再現性向上が実現できた。また改良したSOWG分光法では、①紫外から可視光域の非常に広範囲の吸収スペクトルの同時測定が可能になり、固液界面における複数の吸着種同定や分子の吸着反応の同時測定、固液界面における吸着に伴うギブスの自由エネルギー変化 (ΔG_{ad}) 等の物理化学パラメータ計測、吸着したチトクロームc (Cytc) 等の機能確認を行うことが可能になった^{1)~15)}。

2. ITO電極表面における電気化学

他の測定方法と比較してSOWG分光法の長所は吸着分子の活性保持が容易に確認できる点である。表面修飾していないITO電極（厚みは20 nm）上に単分子層以下の量で吸着させたCytcの吸収スペクトル測定を行った。ITO電極の電位をそれぞれ0.3及び-0.3 V vs. Ag/AgClに設定するとソーレ帯のピーク位置が408 nm及び415 nmに変化し、溶液中のCytcの酸化体及び還元体の吸収スペクトルと一致した。またITO電極電位を0.3 Vに戻すと酸化体の吸収スペクトルに戻り、ITO電極上に吸着したCytcは電極電位変化に応答しメディエータ等を介さない直接電子移動反応を行うことが示され、スペクトル変化を利用することで吸着分子の酸化還元電位が求められた^{16)~19)}。

3. 固液界面における分子固定割合計測

バイオセンサでは機能性分子を単分子層程度の極微量だけ固

液界面に固定し使用することが理想である。機能性分子のデバイス応用の際、吸着しただけでは時間経過に伴い少しずつ固液界面から脱離するため、実用化に際して固定方法の確立が課題であるが、そのためには固定された分子はどの程度なのか、つまり吸着量変化をその場観察する方法が必要であることに思い至った。

SOWGセル内の溶液交換を行う自動洗浄装置を組み合わせ、固液界面の吸着分子を洗浄し固定された分子のみを残し、その割合を吸収スペクトル変化から測定するシステムを考案した。セル内のPBS溶液を取り出し新しいPBS溶液に交換するバッチ式である。最初にCytcをガラス製SOWG上に14分間吸着させ、その後溶液交換を100回繰り返した。1回の溶液交換は12.4秒で、吸収スペクトルは1秒ごとに連続観察した。Cytc酸化体のソーレ帯のピーク位置である408 nmの吸光度の洗浄回数に対する変化は、洗浄回数に対する簡単な指数関数で相関でき、通常は決定係数： $R^2=0.99$ 以上が得られ、無限回洗浄を繰り返しても最後まで脱離しない成分、つまり固定割合が Y_0 （例えば補油面未修飾で親水性のガラスでは55%程度）として得られることが分かった。また40回洗浄データがあると100回洗浄した場合とほぼ同じ結果が導かれることが分かった。更に二成分の関数で相関できた事から吸着種は①弱い吸着、②強い吸着、③固定の三種類が存在する事が示された。更に洗浄過程に入る前のCytcの吸着時間が30秒では固定割合が10%程度減少する結果が得られたことから、14分間でCytcに何らかの構造変化が生じている事が示唆された。

更にオクタデシルシラン (ODS)、トリクロロメチルシラン (TCMS) の自己組織化単分子 (SAM) 膜で表面修飾を行った場合、Cytcの固定化率はそれぞれ90%程度であった。一方、ODSのSAM膜形成後にTCMSを表面修飾する“エンドキャッピング”処理を行った場合、脱離はほとんど観察されず、ほぼ100%の固定化率が得られ、バイオセンサ開発等への寄与が期待される。

また同じ手法を用い、表面修飾を行っていないbareのITO電極上に吸着したCytcを洗浄し、固定したCytcのサイクリックボルタモグラム測定の掃引速度依存性から求めた直接電子移動反応の速度定数は、吸着させただけの場合に比較して2.7倍増加することが分かった^{20)~23)}。

以上のように、松田直樹君が開発したSOWG分光装置、更に自動洗浄装置を組み合わせることで簡便に固液界面に固定された分子の割合の測定方法、及び固液界面における吸着過程や固定された分子機能のその場観察技術は非常に独創的であり、固液界面を対象とする分析化学や電気化学に大いに貢献している。

文 献

- 1) *Chem. Lett.*, **24**, 437 ('95).
- 2) *Chem. Lett.*, **25**, 105 ('96).
- 3) *Chem. Lett.*, **27**, 125 ('98).
- 4) *Opt. Lett.*, **27**, 689 ('02).
- 5) *Opt. Lett.*, **27**, 2001 ('02).
- 6) *Anal. Sci.*, **19**, 199 ('03).
- 7) *Chem. Lett.*, **32**, 270 ('03).
- 8) *Anal. Chim. Acta*, **487**, 109 ('03).
- 9) *Thin Solid Films*, **438-439**, 403 ('03).
- 10) *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6873 ('03).
- 11) *Langmuir*, **19**, 4465 ('03).
- 12) *Mater. Trans.*, **45**, 1015 ('04).
- 13) *Talanta*, **65**, 1143 ('05).
- 14) *Optics Express*, **16**, 2245 ('08).
- 15) *J. Phys. Chem. A*, **116**, 2141 ('12).
- 16) *J. Electroanal. Chem.*, **578**, 137 ('05).
- 17) *IEICE Trans. Electron.*, **E98-C**, 152 ('15).
- 18) *Anal. Sci.*, **33**, 469 ('17).
- 19) *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **19**, 4350 ('19).
- 20) *Anal. Sci.*, **33**, 461 ('17).
- 21) *IEICE Trans. Electron.*, **E102-C**, 471 ('19).
- 22) *IEICE Trans. Electron.*, **E102-C**, 100 ('19).
- 23) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 433 ('21).

脇川 憲 吾 氏

(Kengo WAKIGAWA)
福岡県警察科学捜査研究所 研究職員

1975 年 2 月長崎県佐世保市に生まれる。1997 年 3 月九州大学工学部応用物質化学科分子システム工学コース卒業、1999 年 3 月九州大学大学院工学研究科物質創造工学専攻修士課程修了、1999 年 4 月三菱化学株式会社横浜総合研究所研究員、2004 年 4 月福岡県警察科学捜査研究所研究職員、現在に至る。2014 年 3 月九州大学にて博士（工学）学位を取得。2010 年日本法科学技術学会第 15 回学術集会奨励賞受賞、2014 年第 21 回 JP 生きがい振興財団警察研究論文奨励賞（科学警察研究の部）最優秀賞受賞。趣味：旅行、読書。



白木 亮 輔 氏

(Ryosuke SHIRAKI)
福岡県警察科学捜査研究所 研究職員



【業 績】

誘導体化技術を駆使した質量分析による薬毒物分析法の高度化に関する研究

脇川憲吾君及び白木亮輔君は、福岡県警察科学捜査研究所に入所以来、法科学領域における薬毒物に関する鑑定、そして誘導体化技術を駆使した質量分析による薬毒物分析法の高度化に関する研究に取り組んできた。質量分析は科学的信頼性が高く、化学構造を反映する質量スペクトルに基づいて化学物質を同定する確度の高い分析法であり、公判でもその有効性が広く認められている。また、鑑定技術の高度化は、従来の分析法では検出が困難で見逃されるかもしれない証拠資料を、真実究明及び犯罪・事故立証のための価値ある物的証拠へと導くことができるため、犯罪・事故捜査に大きく貢献できる。以下に、同君らの主な業績について説明する。

1. GC/MS による遊離有効塩素 (free available chlorine: FAC) の迅速かつ特異的分析法の開発¹⁾

FAC は強力な酸化剤であり、主に次亜塩素酸塩の化学形態で、水道水、プール、入浴施設、下水道用等の消毒剤、そして漂白剤や殺菌剤等の家庭用洗剤として幅広く利用されている。特に FAC を含有する家庭用洗剤は、一般家庭においても入手可能であるため、犯罪・事故で散見される薬毒物の一つである。FAC は塩基性水溶液以外では分解しやすい性質のため、そのままでは質量分析による分析は不可能であった。そこで、FAC のスチレンへの求電子付加反応により、安定なスチレンクロロヒドリンへ選択的に誘導体化する手法を考案し、GC/MS による FAC 検出に成功した（検出限界 0.1 µg/mL）。

2. CE/MS による FAC 及び ClO₃⁻ の迅速かつ特異的同時分析法の開発²⁾

FAC は自己分解しやすく、なおかつ他の化学物質と容易に反応することから、時間経過した液体試料、液体をかけられ変色・脱色した乾燥試料等では、FAC そのものを検出できないことがある。したがって、このような試料からは、FAC の分解生成物の一つである ClO₃⁻ を検出することで、間接的に FAC の証明を行う必要がある。前記 GC/MS 分析法で開発した誘導体化法を応用して、FAC を *o*-カスチレンスルホン酸クロロヒドリンへ誘導体化し、CE/MS による FAC 及び ClO₃⁻ の同時分析法を確立した。従来は FAC と ClO₃⁻ をそれぞれ異なる分析装置を用いて分析する必要があったが、本法は同時分析法であるので、大幅な分析時間の短縮が可能となり、より迅速な事件解決に貢献できるようになった。

3. CE/MS による全血中リチウム (Li⁺) の迅速かつ特異的分析法の開発³⁾

Li⁺ は代表的な躁病治療剤の有効成分であり、本剤を使用した自殺企図、あるいは中毒死の疑いをもたれる変死事案等において、しばしば分析対象となる薬毒物の一つである。本剤の治療濃度域と中毒濃度域の境界域は極めて狭いので、医療機関で

はイオン選択性電極法や原子吸光法等を用いて、患者血清中 Li⁺ 濃度モニタリングが行われている。しかしながら、法科学試料は医療領域における新鮮な血清とは異なり、全血しかも腐敗したものが少なくない。これらの試料は新鮮な血清に比べ、分析に及ぼすマトリックスの影響が著しい。そこで、Li⁺ 選択性の高いクラウンエーテルで誘導体化することで、CE/MS による全血中 Li⁺ の分析法を確立した（検出限界 0.05 mM）。極めて複雑なマトリックスである腐敗した全血試料からも、Li⁺ を特異的に検出することができ、死因究明の薬毒物分析法としての有効性を実証した。

4. GC/MS による NH₃ の迅速かつ特異的分析法の開発⁴⁾

NH₃ は毒物及び劇物取締法の「劇物」に指定されており、その取扱いは制限されている。しかしながら、その濃度が 10 % 以下であれば、劇物から除外され、一般家庭においても入手可能である。NH₃ は揮発性が高く、分子量が小さいため、抽出による精製濃縮及び質量分析が困難である。そこで、NH₃ の求核性に着目し、Ethenesulfonyl fluoride (ESF) を用いた Michael 付加反応による誘導体化を行い、GC/MS による NH₃ の分析法を確立した（検出限界 0.1 µg/mL）。また、飲料試料に適用し、法科学領域において有効な手法であることを実証した。

5. GC/MS による S₂O₃²⁻ の迅速かつ特異的分析法の開発⁷⁾

H₂S による中毒事案は、製紙工場等の化学工場、火山地帯、温泉施設等において発生している。また、多硫化物を主成分とする農薬である石灰硫黄合剤による自殺企図事案も散見される。H₂S は生体内で代謝され、S₂O₃²⁻ が生成することが知られており、中毒を証明する指標の一つとして用いられている。そこで、S₂O₃²⁻ を ESF でアルキル化した後、酸化カップリングを行い、ジスルフィド体へ誘導体化することで、GC/MS による S₂O₃²⁻ の分析法を確立した（検出限界 0.1 nM）。さらに、生体試料に適用し、H₂S 中毒の証明法として有効であることを実証した。

以上、同君らは有機合成化学の分野で培われた完成度の高い技術と質量分析技術を組み合わせ、法科学領域における薬毒物の誘導体化法及び質量分析法を開発してきた。また、その研究成果を犯罪・事故の解明・立証に活用し、法科学領域において有用な手法であることを実証してきた。以上のように、脇川君、白木君の研究業績は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがああり、分析技術の発展による安全・安心な社会の実現に大いに寄与すると期待される。

〔武蔵野大学薬学部 川原正博〕

文 献

- 1) 日本法科学技術学会第 14 回学術集会.
- 2) *Talanta*, **103**, 81 (13).
- 3) 日本法科学技術学会第 15 回学術集会.
- 4) 日本法科学技術学会第 16 回学術集会.
- 5) 日本薬学会第 131 回年会.
- 6) 日本法科学技術学会第 22 回学術集会.
- 7) 日本法科学技術学会第 24 回学術集会.

野 呂 純 二 氏

(Junji NORO)
(株)日産アーク シニアエンジニア

1965年4月東京都新宿区に生まれる。1988年東京理科大学理学部第一部化学科卒業後、日産自動車株式会社に入社、中央研究所材料分析センターに配属後、1990年に同部署の分社化にともない、株式会社日産アークに出向。現在まで一貫して化学分析及び機器分析に関する実務と営業の業務に従事。入社後も東京理科大学へ通い、1997年同大学院にて博士(理学)号取得。日本分析化学会分析化学技術者教育企画委員会委員長。この他、理事、ぶんせき誌及び分析化学誌編集委員、技能試験委員会委員、標準物質委員会委員、JIS制定委員会委員等を歴任。科学技術庁無機材質研究所特別研究員、金沢工業大学特別研究員、東京理科大学工学部非常勤講師を歴任。趣味は剣道、バンド活動、スキー等。

【業 績】

溶媒抽出の基礎的研究及び工業材料分析への応用

野呂純二氏は、東京理科大学理学部第一部化学科を卒業し、日産自動車株式会社に入社、中央研究所材料分析センターに配属された。2年後、株式会社日産アークに出向及び転籍し、以来、一貫して化学分析及び機器分析業務に従事して今日に至っている。なお、依頼分析業務の傍ら、東京理科大学の関根達也教授との共同研究を続け、その成果により東京理科大学より博士(理学)の学位を所得した。また、溶媒抽出の研究に加えてイオン交換に関する研究を、無機材質研究所(現物質・材料研究機構)の小松優研究員(後に金沢工業大学教授)と共同で行い、溶媒抽出とイオン交換を組み合わせたクロム(III, VI)の分離処理技術の事業化に成功した。日産アークでは自動車に使われる材料のみならず、多岐の分野に使われる製品や材料の化学分析、機器分析の実務に取り組んでいる。社外にあっては、化学分析に関する豊富な知識と経験を踏まえ、本会の理事をはじめ、関連学協会の各種役員として活躍している。同君の業績の概要を以下に紹介する。

1. 陰イオン錯体の抽出に関する研究—付加錯体の抽出との統一的理論の確立—

水と有機溶媒とを接触させ、その界面における物質の移動現象を利用して分離を行う溶媒抽出法では、一般に生成する錯体がかさ高いほど抽出効率が高くなる。そこで、できるだけかさ高い錯体を生成するために主に次の二法が利用される。一つはキレート剤のほかに分子量の大きい中性抽出剤を加えて付加錯体を生成させる方法であり、もう一つは分子量の大きい塩を共存させてイオン対錯体を生成させる方法である。このように第三成分の共存により抽出効率が增大することを協同効果と呼ぶ。従来、協同効果をもたらすこれら二つの方法は全く別の反応機構と解釈されており、実質的な抽出効率は議論されたことはあるものの、個別の反応を比較して議論されることはなかった。そこで、イオン対錯体の生成及び抽出に関する新しい理論を提唱し、これら二種の反応を同一の観点から比較をすることにより、協同効果の統一的理論の確立に成功した。具体的には、化学的性質が似ているために相互分離が困難なランタノイド^{1)~3)}を対象とし、キレート剤には多くの研究例、実用例がある β -ジケトン⁴⁾、カルボン酸⁵⁾、8-ヒドロキシキノリン⁶⁾を採用し、塩には多様なかさ高さをもつ四級アンモニウム塩⁷⁾を用いて種々の溶媒⁸⁾への抽出を試みた。得られた結果を従来報告されていた付加錯体抽出の反応機構と比較検討し、多くの新たな知見を得て協同効果の研究の発展に多大な貢献をした。

2. キレート錯体の二量化に関する研究

β -ジケトンをはじめとするキレート剤は、一個の分子中に酸素原子を始めとする配位原子が複数存在するため、それらのキレート錯体の中心金属は残余の配位数が少数であり、有機相内に低濃度で存在するキレート錯体は大半が単量体である。一方、カルボン酸の場合は1個の分子中に配位原子の酸素が1個しか存在しないことから、有機相内の金属錯体は低濃度でも二量体をはじめとする多量体として存在する場合が多い。4-プ

ロピルトロポロンはキレートを作るために、 β -ジケトンと同様に単量体として金属が抽出されるものと思われていた。しかしながら、ランタノイドを4-プロピルトロポロン錯体として抽出すると、低濃度でも二量体として抽出されることを見いだした⁹⁾。二量体が生成すると抽出曲線の傾きが大きくなるため分離係数が大きくなり、高い分離効率が得られる利点がある。さらに、二量体生成に対する溶媒の効果を調べ、溶媒の極性が二量化に影響を与えることを明らかにした¹⁰⁾。

3. 三相間分配法による三価クロムと六価クロムの分離に関する研究

溶媒抽出法とイオン交換法を組み合わせる三相間分配法は、両分離法の利点を一度に利用することができるため、両者を個別に用いるよりもはるかに高い分離効率を得ることができる。同君は、三相間分配法を三価クロムと六価クロムの分離に適用することを試みた¹¹⁾。すなわち、三価クロムは無機イオン交換体であるチタン酸にイオン交換により吸着させて分離し、六価クロムは四級アンモニウムイオンとイオン対を生成させて1-オクタノールに溶媒抽出して分離する¹²⁾¹³⁾ことにより、同時分離に成功した。本手法は工場排水処理とクロムの再利用に適用する等、事業化にも成功している。

4. 化学分析及び機器分析の実用化と標準化

同君は、上述した分析化学の基礎的研究に加えて、化学分析及び機器分析を多様な工業製品や工業材料の分析に応用している。これらの過程で習得ないし開発した技術や情報を整理して多数の総説・解説や著書として発表してきた。また、日本分析化学会主催の「有害物質規制(RoHS, REACH, WEEEなど)に対応する化学分析技術セミナー」及び「電池開発のための分析・解析技術講習会」の実行委員長や講師を務め、現在は分析化学技術者教育企画委員会委員長として長年の実務で培った知識と経験を広く公開し、分析技術の普及に尽力している。また、日本鉄鋼連盟においては三者委員会委員を20年以上にわたって務めており、鋼材JIS規格の制定に長らく携わっている。マグネシウム協会及びアルミニウム協会では、日本が提案するISOの分析規格制定に参画をしている。さらに日本環境測定分析協会の標準物質作成委員として、環境分析で使用する標準物質の頒布にも尽力している。

以上のように、野呂純二氏は、化学分析の基礎から応用まで幅広く研究を展開し、貴重な知見を得るとともに多数の実用分析法を開発した。また、同君のセミナー、執筆、標準化等の活動は分析技術の普及に多大な貢献をしている。

文 献

- 1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1910 ('92).
- 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2729 ('92).
- 3) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3516 ('93).
- 4) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1647 ('93).
- 5) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2242 ('93).
- 6) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2569 ('93).
- 7) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 804 ('93).
- 8) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 450 ('93).
- 9) *Anal. Sci.*, **14**, 1099 ('98).
- 10) *Anal. Sci.*, **15**, 1265 ('99).
- 11) *Anal. Sci. (suppl.)*, **17**, i1333 ('01).
- 12) *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, **7**, 212 ('00).
- 13) *J. Ion Exch.*, **14**, 357 ('03).

岩井 貴弘 氏

Takahiro IWAI

国立研究開発法人 理化学研究所 播磨放射光科学研究センター
利用技術開拓研究部門法科学研究グループ 研究員

1986年2月新潟県中頸城郡吉川町(現上越市)に生まれる。2009年東京工業大学理学部卒業、同年同大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻に入学、2011年修士課程修了、同年同大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻博士後期課程入学、沖野晃俊准教授の指導を受け、2014年3月に「大気圧微小プラズマを用いた微量試料の高感度無機/有機分析装置の開発」で博士(工学)の学位を得る。2014年警察庁科学警察研究所研究員、2015年関西学院大学理工学部環境・応用化学科助教を経て、2019年より現職。現在は、放射光や大気圧プラズマを応用した、法科学に関する新しい微量試料分析技術の開発に取り組んでいる。趣味は、テニスと、妻とのドライブ。



【業績】

大気圧プラズマを用いた微量試料の高感度無機・有機分析システムの開発

岩井貴弘君は、零下から数千度まで様々な温度の大気圧プラズマを駆使して、世界に先駆けた微量試料のための新しい無機/有機分析装置を開発し、法科学をはじめとする様々な分野への応用研究を行ってきた。以下に、受賞対象となった同君の主要な研究業績を記す。

1. 大気圧プラズマソフトアブレーション法の提案および装置の開発

岩井君は生体をはじめ、繊維、紙、プラズチックや金属など、あらゆる物質に適用可能な大気圧プラズマソフトアブレーション法(Atmospheric Plasma Soft Ablation, APSA)を世界で初めて提唱した。この手法は、手で触れられるほど低温で、かつ照射対象物に放電損傷を与えない大気圧低温プラズマを表面付着物の脱離・イオン化に応用できる。低温のプラズマであってもその中には多くの活性種が含まれるため、プラズマを照射すると、分析対象の表面に付着した分子が選択的かつソフトに脱離され、さらにプラズマ中のプロトンが付与されることでソフトにイオン化される。このイオン化した分子を無機/有機質量分析装置に導入して分析を行うことで、非接触かつ高感度な表面付着物の分析を実現する。この手法の開発により、生体等の熱に弱い分析対象の表面に付着している微量の物質の無機/有機分析が可能となった¹⁾²⁾。

岩井君は本手法を用いて、痕跡量の化学兵器用剤をオンサイトで迅速・安全かつ高感度に検出することを目的として、準密閉空間内に空気プラズマを生成し試料脱離を行うガスボンベプリー表面付着物分析装置を開発した。本装置では、岩井君らが開発した超高出力パルスマイクロプラズマジェット(ピーク値約100kW)をAPSA用のプラズマ源として応用している。このプラズマ源は、一般的な誘導結合プラズマよりも10倍程度高密度なプラズマを生成できるが、生体試料等に照射しても熱や放電損傷によるダメージを与えない。また、放電部は小型で、ガス流量や電力消費量が少なくすむため、現場におけるモバイル分析装置に適している³⁾。さらに本装置は、プラズマ生成部と質量分析部とが直接接続しており、陰圧で大気を引き込む準密閉空間となっている。プラズマ照射によってイオン化した表面付着物は、ガスの流れと共にプラズマ生成部を通過し、大気中に拡散することなく質量分析装置内に導入されるため、化学兵器用剤などの危険な物質の現場分析に適している。また、周辺の空気を用いてプラズマを生成するため、現場分析装置で問題になる高価なヘリウムガスボンベなどが不要であるなど、様々な優れた特徴を有している。岩井君は本装置を用いて、びらん剤であるnitrogen mustard 3、神経剤であるcyclohexylsarin (GF)、tabun (GA)、VXなどの化学兵器用剤の分析が可能であることを実証した。VXの分析では、致死量から計算した現場検知に要求される検出下限値200nmolを大幅に下回る、1pmolの検出下限値で分析することに成功している⁴⁾。本技術をさらに発展させることで、化学兵器用剤を使用したテロが発生した場合の現場検知に不可欠な技術として、救急救命、二次被害拡大の防止に重要な役割を果たすことが期待される。

2. 一粒子・一細胞中の極微量元素分析装置と環境分析に関する新規手法の開発

近年、iPS細胞などを用いた再生医療や、生体内金属の働き

を調べるメタロミクスに関する研究が盛んに行われていることもあり、単一細胞内の微量元素分析への期待が高まっている。また、産業界におけるナノ粒子などの微粒子使用量は増え続けており、これら粒子状物質の組成や粒径の分析を行い、環境中における挙動や、人体に対する影響を評価することは極めて重要である。岩井君は、一つの微粒子や一つの細胞に含まれる、主成分からアトグラム(ag: 10^{-18} g)オーダーの極微量元素までの分析を目標として、ドロプレット試料導入法、ドロプレット用脱溶媒装置、パルス信号の処理手法の開発に携わり、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)やパルスマイクロプラズマ励起源と組み合わせることで一粒子・一細胞分析システムの構築を行っている。

ドロプレット試料導入法では、従来のように溶液試料を噴霧するのではなく、ピエゾ素子の収縮を利用して一粒ずつの液滴として噴出して高温プラズマに導入する。従来の噴霧導入では試料導入効率が1~3%であるのに対し、本手法では試料導入効率が100%かつ試料を空間的・時間的に圧縮してパルスの導入できるため、試料信号がノイズに埋もれにくくなり、高感度な分析が可能となる。また岩井君は、液滴の飛行中に加熱と冷却を行うドロプレット用の脱溶媒装置の開発⁵⁾、およびICP-MSからの細胞試料由来のパルス信号を超高速度に信号取得・処理することでS/Nを高める手法の開発⁶⁾に携わり、これらのすべての手法を組み合わせることで数agの検出下限値を達成した。そして、世界初となる単細胞藻類やヒト癌細胞の単一細胞多元素同時分析を行い、Mg, Ca, Kなどの細胞中主要元素の信号を得ることに成功している。さらに岩井君は、ドロプレット試料導入装置を前述の高出力パルスマイクロプラズマと組み合わせることで、微量試料を高感度で分析するための新しいパルス同期マイクロプラズマ発光分光分析装置を開発した⁷⁾。開発した装置を用いてNa, Ca, Mg, Kを含んだドロプレット試料を発光分析した結果、fgレベルの検出下限値で分析することに成功している。これらの一粒子・一細胞分析に関する研究は、微粒子分析が世界的に注目されている中で、先駆的な業績であると評価されている。

環境分析に関する研究では、自然界におけるGdの挙動を簡単にモニタリングする手法として移動相を純水としたHPLC-ICP-MSによるGdの化学形態別分析法を開発した。岩井君は本手法を用いて下水処理場を通して河川水へと流入する人為起源Gdの化学形態分析を行い、病院で使用されるMRI造影剤がその起源であるということを明らかにした⁸⁾。さらに、高出力パルスマイクロプラズマ励起源を利用して、ISO基準値である0.004ppmのH₂Sを測定できる水素燃料中不純物分析装置の開発にも成功している⁹⁾。

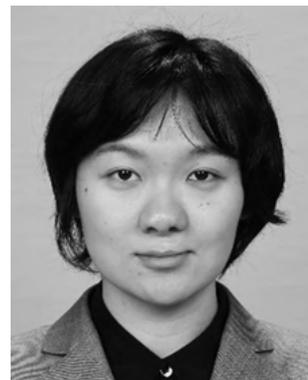
このように、岩井貴弘君の大気圧プラズマを駆使した新たな微量試料の超高感度分析装置の開発と、その応用面での成功は、法科学からメタロミクス、環境化学まで幅広い分野での研究に寄与しており、分析化学の発展に大きく貢献するものである。

(東京工業大学理学院 岡田哲男)

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **29**, 141 ('13).
- 2) *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 464 ('14).
- 3) *J. Mass Spectrom.*, **49**, 522 ('14).
- 4) *Anal. Chem.*, **87**, 5707 ('15).
- 5) *Anal. Sci.*, **29**, 1147 ('13).
- 6) *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 1617 ('15).
- 7) *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 2108 ('14).
- 8) *Talanta*, **222**, 121531 ('21).
- 9) *分析化学*, **69**, 577 ('20).

福山 真央 氏

(Mao FUKUYAMA)
(東北大学多元物質科学研究所 助教)

1985 年東京都に生まれる。2008 年東京大学工学部応用化学科卒業、2011 年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻修士課程修了、2014 年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了。在学中は藤田誠教授、火原彰秀准教授（現東北大学教授）の指導を受け、「マイクロ流体化学プロセス中のマイクロ液滴における界面化学の研究」で博士（工学）の学位を得る。2014 年日本学術振興会特別研究員（PD）、2015 年京都工芸繊維大学大学戦略推進機構系助教を経て、2017 年より東北大学多元物質科学研究所助教（現職）。現在は、微小界面化学現象を利用した微量分析操作の開発に取り組んでいる。趣味は水泳と盆栽。

【業 績】

自然乳化を利用した微量試料前処理操作の開発

福山真央氏は、自然乳化における選択的分配現象を用いて、マイクロメートルサイズの油中水滴（マイクロ水滴）の内包物の選択的濃縮法を新たに提案・実証した。マイクロ流体操作を用いた界面分子輸送の定量的解析により、いまだ謎の多い自然乳化現象における分子輸送の描像を明らかにし、本選択的濃縮法の調節因子を明らかにした。また、本選択的濃縮手法を利用し、マイクロ水滴内での微量バイオアッセイ法を新たに確立した。以下に、同君の主な研究成果を紹介する。

1. 自然乳化現象におけるマイクロ水滴内溶質の選択的分配挙動の発見¹⁾²⁾

自然乳化とは、外力を加えることなく自発的に進行する乳化現象であり、19 世紀より研究がなされてきた。これまでに様々なメカニズムが報告されているが、いまだ謎の多い現象であり今日でも研究が続けられている。福山氏は、マイクロ水滴-Span 80（非イオン性界面活性剤）-アルカンの系において、自然乳化によりナノメートルの水滴（ナノ水滴）が生成し、マイクロ水滴が縮小することを見いだした。その際にマイクロ水滴中の溶質が選択的にナノ水滴への分配することを見いだした。具体的には、親水性が高い分子やサイズの大きい分子がマイクロ水滴中にとどまりやすく、疎水性のサイズの小さい分子がナノ水滴へと分配しやすいことがわかった。この現象を利用して、マイクロ水滴の内包物の選択的濃縮・分離操作を実証した。

2. 自然乳化における物質輸送メカニズムの理解³⁾⁴⁾

本選択的濃縮法において選択性や濃縮倍率を制御するためには、自然乳化における水・溶質分子の輸送を理解する必要がある。しかし、自然乳化は非平衡の微小な界面現象であり、定量的解析が困難であった。そこで福山氏は、マイクロ管路内の安定な層流形成を利用し、再現性高く液滴体積や溶質分子濃度を精密に計測した。この微量物質輸送観察により、マイクロ水滴から Span 80 逆ミセルへのわずかな水や溶質の輸送が定量的に解析できるようになった。

まず、水輸送に着目した実験より、Span 80 自然乳化が逆ミセル内の水とマイクロ水滴の水の活量差で駆動されることを明らかにした。この結果を踏まえ、逆ミセル内の水の活量をあらかじめ調節することにより、マイクロ水滴の濃縮倍率の制御が可能になった。

また、溶質輸送に注目した実験より、ミセルまたはナノ水滴がマイクロ水滴に長く接触するほど、マイクロ水滴-ナノ水滴間の溶質の見かけの分配係数が大きくなることがわかった。この結果より、選択的濃縮を実現している素過程は、1) マイク

ロ水滴からミセルへの水の分配（ナノ水滴化）、2) ナノ水滴の成長、3) 上記ミセルまたはナノ水滴への溶質の分配、であり、これらの速度バランスにより濃縮挙動が変化することがわかった。これを端的に示す実験として、マイクロ水滴内に 3 種類の蛍光色素 Cascade Blue（CB、親水的）、Rhodamine 123（R123 中間）、Rhodamine 6G（R6G、疎水的）を閉じ込め、マイクロ水滴周囲を流すナノ水滴の速度を変化させた。その結果、高流速でナノ水滴とマイクロ水滴の接触時間が短いとき、CB と R123 がマイクロ水滴に残り、R6G のみがナノ水滴に分配した。一方で、接触時間が長いと、CB のみがマイクロ水滴に残り、R123、R6G がナノ水滴に分配した。水相-ミセル間の速度論的分子輸送の定量的解析に初めて成功し、その原理を利用した段階的濃縮・分離応用も実証した。

3. 自然乳化を利用した選択的濃縮法の微量生化学分析への応用^{5)~7)}

自然乳化選択的濃縮法を生化学分析へ応用した。Span 80 のみを添加した操作では、タンパク質はマイクロ水滴内に濃縮し、微量タンパク質の結晶化への応用が可能であった。ミセル濃度を変化させると、濃縮速度（水除去速度）が変化し、タンパク質の過飽和度の上昇速度が変わるため、タンパク質核生成数が調整できることを実証した。

また、マイクロ水滴内イムノアッセイを確立しタンパク質量を実証した。まず、高濃度タンパク質溶液を用いたマイクロ水滴アレイ形成を実現し、培地を含む細胞を試料として用いることのできる実験手法を確立した。免疫複合体と未結合抗体の分離を目指し、マイクロ水滴からタンパク質を液滴外に分配する条件を探索し、Span 80 とカチオン性界面活性剤の組合せにより、抗体の液滴外分配を実現し、マイクロ液滴ワンステップイムノアッセイを実証した。濃縮の効果もあり、化学増幅なしで 10^6 個オーダー（数 amol）のタンパク質検出が可能であった。現在、これらの方法を集積した一細胞解析への展開を進めている。

このように、福山 真央氏は自然乳化という非定常・非平衡の微小液液界面現象に注目し、そのメカニズム理解とその原理に基づく新たな微量分析操作開発に成功した。これらの研究成果は分析化学の発展に大きく貢献すると期待される。

〔京都大学化学研究所 長谷川 健〕

文 献

- 1) *Analytical Chemistry*, **87**, 3562 (‘15). 2) ぶんせき, **65**, 57 (‘16). 3) *Analytical Chemistry*, **89**, 9279 (‘17). 4) *Analytica Chimica Acta*, **1149**, 338212 (‘21). 5) *Analytical Methods*, **7**, 7128 (‘15). 6) *Lab on a Chip*, **18**, 356, (‘18). 7) 特許第 6842168 号。

稲川 有徳 氏

(Arinori INAGAWA)
宇都宮大学工学部 助教

1990年10月神奈川県藤沢市に生まれる。2013年東京工業大学理学部化学科卒業。2015年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻修士課程修了。2018年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士後期課程修了。在学中は岡田哲男教授の指導を受け、2018年に「Ice Microfluidics. Ice as Size-tunable Separation Field and Physicochemical Nature of Freeze Concentrated Solutions」という論文題目にて博士(理学)の学位を得る。2017年4月日本学術振興会特別研究員(DC2)。2018年4月日本学術振興会特別研究員(PD)。2018年10月より宇都宮大学工学部助教。在学中、米国ワシントン大学に訪問研究員として滞り。現在は、相分離により生じたマイクロ構造を利用した分離分析場の構築と画像解析を利用した新規界面計測法の確立に取り組んでいる。2019年 Springer Thesis Award 受賞。趣味はハーモニカ、譜面探し、夕飯の支度。

【業績】

相分離により生じたマイクロ構造を利用した分離計測法の確立と界面物性の解明

稲川有徳氏は、凍結現象などの相分離により生じたマイクロ構造を分離・計測場として利用する新たな方法論を確立すると同時に、相分離によって新たに生じた界面物性を解明する手法を開発した。以下に、同氏の主要な研究業績を示す。

1. 凍結水溶液中のマイクロ構造を利用した「氷マイクロフルイディクス」の確立

近年のナノテクノロジーの発展は μ -TASに代表されるような分析プロセスの集積化を可能にし、分離・検出の高速化や細胞や小胞体などのサイズ分級などが研究されてきた。特に、サイズ分級はマイクロ構造や流体力学的特性の制御により実現されてきた。一方、マイクロチャネルの幅など分離場の空間サイズが変更できるマイクロ流体デバイスが実現できれば、分離場の空間サイズ制御を利用した新規な分離モードをマイクロスケールで実現できる。

同氏は水溶液を凍結すると形成されるマイクロ構造に着目し、この構造を利用することでサイズチューナブルな分離場の実現とそれを利用した分離・計測法を実現した。塩などの水溶液を凍結すると、相分離により純粋な氷結晶と溶質が濃縮されたマイクロサイズの凍結濃縮溶液(FCS)が生じる。特に、糖の水溶液を凍結させると、チャンネル状のFCSが得られる。このFCSチャンネルの幅は温度によって可変である。同氏は、このFCSチャンネルをマイクロチャネルとして用い、サイズチューナブルな分離場を構築し、FCS内部の物質と氷壁面との物理的相互作用を制御することでマイクロ粒子のサイズ分級やDNAの形状分離を実現した¹⁾²⁾。また、FCSチャンネルのネットワーク構造を有する凍結水溶液をサイズチューナブルなポアを有するフィルターとして用い、ナノ粒子のサイズ分級ができることを示した³⁾。同氏は凍結水溶液内に存在するマイクロ構造をサイズチューナブルな流体場として取り扱う手法を総じて「氷マイクロフルイディクス」という概念を提唱している⁴⁾。さらに、固液相分離のみならず液液相分離により生じた微小空間を利用するオンライン濃縮法を確立するなど⁵⁾、相分離により生じたマイクロ空間を積極的に利用した分離法の開発に展開している。

2. 「氷マイクロフルイディクス」による氷/水溶液界面の計測

同氏は氷マイクロフルイディクスの概念をFCSおよび氷/FCS界面の物性を解明する手法に展開した。バルク水中にマイクロチャネルを形成し、その中を泳動するプローブ粒子の泳動速度から、氷のゼータ電位を決定する手法を考案し、氷の表面電位のpHおよび塩濃度依存性を明らかにした⁶⁾。また、同手法を用いて、氷の表面におけるイオンの吸着挙動及び氷表面に存在する-OHダンギングポンドにおけるプロトンの解離

挙動を解明した⁷⁾。特に、氷表面でのプロトンの解離は通常の水分子の状態よりも促進されることを明らかにし、氷表面が化学的に活性であることを明らかにした。また、同氏は不凍タンパク質を修飾したマイクロ粒子のFCS中での電気泳動挙動から、不凍タンパク質と氷の間の相互作用をタンパク質-氷間の距離と粒子にかかる電気泳動力から定量的に評価した⁸⁾⁹⁾。この解析から、氷と相互作用する物質に対して氷マイクロフルイディクスが化学的な相互作用と物理的な相互作用を融合した新規分離場として機能することを実証した。また、分光学的手法と組み合わせることでFCSの粘性率を測定し、FCSの粘度が空間サイズ依存性を有することを見いだした¹⁰⁾。氷/FCS界面の揺らぎが一般的な固液界面よりも大きいことを示唆しており、主たる分子が同種の固液界面の揺らぎの存在を間接的にとらえることに成功した。

3. 画像解析型顕微分光法の開発と界面計測への展開

ナノ・マイクロ空間での化学現象を計測する手法のひとつとして顕微分光法がある。従来の顕微分光法では回折格子を用いてスペクトルを取得するため、計測にある程度の時間がかかる。そのため、「瞬間の」スペクトルを取得することができず、流れ場のような刻々と変化する場所での短い時間間隔でのスペクトルの取得は困難である。

そこで、顕微画像をデジタル色彩工学に基づく画像処理とスペクトルの主成分分析を組み合わせることで微小空間における吸収スペクトルを一瞬で再現し、局所的な化学現象を解明する手法を開発した¹¹⁾¹²⁾。このアプローチを用いて、氷に囲まれたFCS中のBTBのスペクトルを再現することで微小空間におけるpHを計測し、顕微吸収分光法としての実用性を証明した。この手法により、刻々と変化する界面の様子を動画で記録さえすれば、その場計測をせずとも分光情報が取得できる。また、この手法を簡易分析にも展開し、スマートフォン画像を用いたレシオメトリック分析の精確化を可能にした¹³⁾。

以上、稲川有徳氏は相分離により生じたマイクロ空間を利用した分離場と計測場を構築する新たな分離分析法を提唱するとともに、デジタル色彩工学を画像解析に取り入れた新規な界面計測法を開発するなど、独創性の高い研究を展開してきた。これら一連の研究成果は、今後の分析化学の発展に大きく貢献することが期待される。

〔東京大学大学院理学系研究科 小澤岳昌〕

文 献

- 1) *Proc. MicroTAS*, **2013**, 560 ('13).
- 2) *Sci. Rep.*, **5**, 17308 ('15).
- 3) *ACS Omega*, **4**, 13570 ('19).
- 4) *ぶんせき*, **2020**, 85 ('20).
- 5) *Chem. Lett.*, **49**, 974 ('20).
- 6) *J. Colloid Interface Sci.*, **532**, 231 ('18).
- 7) *J. Phys. Chem. C*, **123**, 6062 ('19).
- 8) *Talanta*, **183**, 345 ('18).
- 9) *Anal. Chim. Acta*, **1110**, 122 ('20).
- 10) *J. Phys. Chem. C*, **121**, 12321 ('17).
- 11) *Talanta*, **216**, 120952 ('20).
- 12) *Data Br.*, **31C**, 105998 ('20).
- 13) *分析化学*, **69**, 693 ('20).

坂口 洋平 氏

(Yohei SAKAGUCHI)
福岡大学薬学部 助教

1985年4月長崎県に生まれる。2008年福岡大学薬学部生命薬学科を卒業、2010年同大学大学院薬学研究科修士課程修了、2013年同博士課程修了。在学中は山口政俊教授の指導を受け、「フルオラス分離技術を基盤とする分離指向性誘導体化法の開発」で博士(薬学)を取得。2010～2013年日本学術振興会特別研究員(DC1)、2013年4月～2018年3月国立研究開発法人産業技術総合研究所物質計測標準研究部門研究員を経て、2018年4月より現職。現在は、誘導体化を用いたタンパク質の微小変化解析法の開発に取り組んでいる。2011年に日本分析化学会九州支部より九州分析化学奨励賞を受賞。趣味は、釣り、スキー。

【業 績】

高感度化および高精度化を指向した誘導体化 LC の開発と生体試料分析への応用

坂口洋平氏は、液体クロマトグラフィー(LC)を用いた生体成分分析における高感度化及び高精度化を指向した新規誘導体化法の開発を精力的に行っている。LC分析分野における誘導体化法は、測定対象物を分析に有利な化学構造へ変換する手法であり、蛍光誘導体化法に代表されるように検出器に対する応答性を向上させることを主な目的としている。同氏の研究は、検出器に対する応答性の向上だけでなく、誘導体化試薬が持つ物理的性質を巧みに利用することにより、従来の誘導体化法に比べ、より選択性、定量性を向上させ、その結果、高感度化及び高精度化を実現するものである。それらの業績について以下に示す。

1. フルオラス誘導体化 LC-蛍光検出法

一般に、生体や環境由来の試料中には、測定対象物質だけでなく、様々な物質が共存している。そのため、これら夾雑成分による分析の妨害を受けやすく、特に微量成分測定において、それが顕著である。同氏は、このような研究背景を鑑み、多数のフッ素が結合したアルキル基(パーフルオロアルキル基)同士が示す強い親和性(フルオラス)に着目した。パーフルオロアルキル基を測定対象物に導入(フルオラス誘導体化)し、同じくパーフルオロアルキル基構造を含むフルオラス LC カラムに通導することで、フルオラス誘導体化された測定対象物質のみが特異的にカラムに保持され、適当な保持時間に溶出される。一方、誘導体化されない夾雑成分は、フルオラス LC カラムに親和性を持たないので、保持されることなく溶出され、結果的にフルオラス誘導体のみを選択的分析が可能となり、バックグラウンドノイズの低下による高精度かつ高感度な分析が実現する。同氏は、生体試料中自然蛍光性化合物を対象に高選択的分析法の開発へ着手した。まず自然蛍光性カルボン酸を対象とし、尿中¹⁾及び血中²⁾濃度測定へと応用した。その結果、煩雑な前処理操作や高価な機器を要せずとも、誘導体化操作のみで夾雑成分からの妨害を受けることなく高選択的分析が可能となった。坂口氏は、本法を自然蛍光性カルボン酸だけに留まらず、神経伝達物質であるカテコールアミン類³⁾、セロトニン類⁴⁾へ応用し、簡便な操作による高精度かつ高感度な尿中自然蛍光性生理活性アミン分析を実現した。

2. フルオラス誘導体化 LC/質量分析法

続いて坂口氏は、上記のフルオラス誘導体化を LC/エレクトロスプレーイオン化-質量分析(ESI-MS)へ応用した。ESI-MSでは、イオン化部において LC で十分に分離できなかった試料中の夾雑成分によって引き起こされるイオン化干渉、いわゆるマトリックス効果が問題視されている。しかし、フルオラス誘導体化法を LC/ESI-MS と組み合わせることで、測定対

象物がフルオラス LC カラムへ選択的に保持されるため、試料中の夾雑成分との分離が容易になり、マトリックス効果の回避が期待できる。さらに、測定対象物内の極性基に対し、適度な疎水性を有する原子団の導入が有機溶媒比率の高い移動相条件下での溶出に繋がり、イオン化効率の向上に伴う高感度化も期待できる。そのため、生体試料を対象とするマトリックス効果フリーな高感度分析が可能になる。同氏は、本法をシアル酸類⁵⁾、生理活性アミン⁶⁾及びオキサゲ酸⁷⁾へ適用し、実試料分析(母乳、尿、血漿、食品試料)においても、夾雑成分との良好な分離が達成され、マトリックス効果を受けることなく高感度かつ高選択的な分析が可能であることを実証した。

3. タンパク質定量評価のための誘導体化 LC/MS

タンパク質やペプチドは、分子量が大きく、複雑な構造を有しており、正確に定量・評価することが難しい物質である。そこで坂口氏は、誘導体化手法を活用し、安定同位体の導入、LCにおける分離及び MS における検出感度の向上を目指した一連の研究を行った。血清などの生体試料中のタンパク質・ペプチドは、多くの場合、非常に濃度が低く、更なる高感度かつ選択的な分析法が求められる。また、内標準物質として用いる安定同位体標識体の入手も一般的には困難である。同氏は、異なる極性官能基を複数有するというタンパク質の特徴に着目し、2段階の誘導体化反応を行うことで、高効率な同位体の導入と高感度化の両方を実現する誘導体化スキームを確立し、生体試料中アンジオテンシン類などの微量生理活性ペプチド⁸⁾やインスリン⁹⁾の高感度かつ高精度な分析を可能とした。また同氏は、既存の分析機器では捉えきれないタンパク質の微小な変化を誘導体化により容易に識別可能な化学構造へ変換し、LC/MSにより捕捉する方法を開発している。これまでに誘導体化を用いて脱アミド化によるタンパク質の微小な劣化モニタリング分析¹⁰⁾やリン酸化タンパク質の低吸着かつ高選択的分析¹¹⁾を実現している。

以上述べたように、坂口洋平氏は、夾雑成分との分離、安定同位体の高効率導入、微小変化の識別化などの視点から誘導体化法の開発に取り組み、様々な生体試料や食品の分析において顕著な成果を挙げた。これらの研究業績は今後の分析化学、特に薬学、生命科学分野のその発展に大きく貢献するものである。

〔東京理科大学薬学部 東 達也〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **81**, 5039 ('09).
- 2) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **55**, 176 ('11).
- 3) *J. Chromatogr. A*, **1218**, 5581 ('11).
- 4) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **114**, 348 ('15).
- 5) *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **28**, 2481 ('14).
- 6) *Anal. Chem.*, **84**, 8407 ('12).
- 7) *J. Chromatogr. B*, **1173**, 122681 ('21).
- 8) *J. Mass Spectrom.*, **51**, 1111 ('16).
- 9) *Anal. Biochem.*, **537**, 26 ('17).
- 10) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **181**, 113095 ('20).
- 11) *Anal. Biochem.*, **628**, 114247 ('21).

菅 沼 こと 氏

(Koto SUGANUMA
帝人株式会社構造解析センター 主任研究員)

1977 年神奈川県に生まれる。2001 年東京理科大学理学部第一部化学科卒業、2003 年東京理科大学大学院理学研究科化学専攻博士前期課程修了。2005 年にリケンテクノス株式会社に入社。フィルム開発センターに配属され、粘着テープの開発を担当。2008 年に帝人株式会社に入社し、構造解析センターに配属され溶液 NMR や GPC を用いた高分子材料の化学組成分析を担当、分析を通して材料開発を支援している。東京農工大学 朝倉哲郎名誉教授の指導を受け、2013 年に「溶液 NMR によるポリ乳酸の立体規則性解析」で東京農工大学大学院にて博士（工学）の学位を取得。趣味は散歩と旅行。

【業 績】

溶液 NMR を用いたポリ乳酸のキャラクタリゼーション

菅沼こと君は、これまでポリ乳酸における溶液 NMR 立体規則性ピークの起源の解明や詳細な立体規則性解析、ならびにポリ乳酸のラクチドからの重合反応解析について研究を進めることで、ポリ乳酸の高機能化に大きく貢献し、その成果は多くの製品に展開されてきた。以下、同君の主な業績 3 点について説明する。

1. ポリ乳酸のコンフォメーション解析と溶液 NMR 立体規則性ピークの起源

環境調和高分子材料であるポリ乳酸は、通常 L 体（D 体）のみでホモ結晶を形成し 180 °C の融点を持つが、L 体と D 体がペアになることでステレオコンプレックス（sc）結晶を形成し、融点は 230 °C となる。このため、耐熱性の高いポリ乳酸を得るには sc 結晶を形成させることが有効であり、その物性は立体規則性に大きく影響を受けることが知られていることから、ポリ乳酸の立体規則性を詳細に把握することは、耐熱性の高いポリ乳酸を得るために大変重要である。これまで、ポリ乳酸の立体規則性解析は溶液 NMR で解析されており、CH 水素および CH 炭素ピークが 4 連子を反映し、さらにカルボニル炭素ピークは 6 連子を反映してピーク分裂することが報告されてきた。このピーク分裂の原因の一つとして、コンフィギュレーションごとに、溶液中での時間平均のコンフォメーションが異なるためと解釈されているが、ポリ乳酸に対して、コンフィギュレーション、コンフォメーション、NMR 化学シフトの相関性は十分に解析されていなかった。

菅沼君は、立体規則性化学シフトの起源を検討する上で有用な方法である量子化学的計算手法を用い、ポリ乳酸のモノマーモデル化合物やダイマーモデル化合物について、コンフォメーションエネルギーの計算、安定コンフォメーションにおける化学シフトの計算、コンフォメーションエネルギーに基づく存在確率の計算を行い、存在確率で化学シフト計算値を平均化することでそれぞれの化合物について化学シフト計算値を得た。また、計算に用いたモノマーモデル化合物やダイマーモデル化合物を合成し、実際に NMR 測定を行うことで化学シフトの実測値を得、化学シフト計算値と良好な相関が得られることを確認した。これらの結果から、量子化学的計算手法が、溶液 NMR の化学シフトの計算を行う上で十分な精度を有する妥当な手法であることを見いだした。さらに、ダイマーモデル化合物についてポリマーの立体規則性ピークと 2 連子レベルで比較したところ、良好な相関が得られることを見いだし、ポリ乳酸の立体規則性ピークの起源を明らかにした¹⁾²⁾。

2. 溶媒効果を利用した溶液 NMR によるポリ乳酸の詳細な立体規則性解析

前述した通り、ポリ乳酸の溶液 NMR において CH 炭素と CH 水素のピークから 4 連子を反映した立体規則性の帰属が報告されているが、さらに、より高次の立体規則性情報を得るこ

とによって、一層、差別化された材料開発を進めることが出来ると期待される。しかしながら、例えば、6 連子による帰属は、カルボニル炭素において、一部が報告されているにすぎない。菅沼君は、より高次の立体規則性情報を得ることを目的とし、はじめに NMR の溶媒効果を利用して、より分離の良好な立体規則性ピークの分離を与える条件の検討を行った。ランダムな立体規則性を持つポリ乳酸について、種々の溶媒を用いて NMR 測定をした結果、重ピリジン（C₅D₅N）を用いた時に CH₃ 水素で良好な立体規則性ピークの分離がみられた。さらに、重クロロホルムと重ピリジンの混合溶媒を用いた測定による既帰属の活用、2 次元 NMR、さらに L-ラクチドと D-ラクチドの比率が異なるラクチドを原料として作製した立体規則性の異なる種々のポリ乳酸について立体規則性ピークの強度比較をし、重ピリジン中での CH₃ プロトンを 6 連子レベルで帰属することに成功した³⁾。

3. ラクチドからの重合反応解析

ポリ乳酸は通常、より高分子量体を得るために、乳酸の環状 2 量体であるラクチドの開環重合によって重合される。今まで、ラクチドからのポリ乳酸の重合は、pair-addition Bernoullian Model で説明されてきた。しかし、一般的に触媒として使用されているスズ化合物を用いて重合したポリ乳酸を溶液 NMR で解析したところ、pair-addition Bernoullian Model とは僅かな差がみられることがわかり、この差は重合中に起こるエステル交換やラセミ化によるものと考えられた。そこで菅沼君は、エステル交換やラセミ化を考慮するため、Pair-Addition Bernoullian Model と Single-Addition Bernoullian Model を組み合わせた Two-State Model を検討した。L-ラクチドと D-ラクチドの比率を変えた種々ポリ乳酸を作製し、そのテトラッドピークの実測値と Two-State Model から算出された計算値を比較したところ、実測値と計算値はよく一致し、ラクチドの開環付加反応の他、エステル交換やラセミ化を説明できることがわかった⁴⁾。

また、同君は、日本分析化学会においては、高分子分析研究懇談会、産業界シンポジウムの主要メンバーとして活躍し、関東支部の常任幹事・分析イノベーション交流会副実行委員長、「ぶんせき」編集幹事の要職にあり、学会と産業界の橋渡しにも尽力している。

以上のように、菅沼こと君のポリ乳酸のキャラクタリゼーションを可能にする優れた NMR 技術の開発と産業利用への展開は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがあ、今後の分析技術の発展に貢献するところが大きい。

[味の素株式会社 宮野 博]

文 献

- 1) *Macromolecules*, **44**, 9247 ('11). 2) *Polymer Journal*, **44**, 838 ('12). 3) *Polymer Testing*, **38**, 35 ('14). 4) *Polymers*, **11**, 725 ('19).

保倉 明子 氏

(Akiko HOKURA)
東京電機大学工学部 教授

1969 年埼玉県熊谷市に生まれる。1992 年東京理科大学理学部卒業、1997 年東京理科大学大学院理学研究科博士課程修了、「Effect of slow reactions on the solvent extraction of metal ions with mixed extractants」により博士 (理学)。同年日本学術振興会特別研究員 (PD)、2000 年科学技術特別研究員、2001 年東京理科大学理学部助手、助教、講師を経て、2009 年早稲田大学高等研究所講師。2009 年 4 月東京電機大学工学部准教授、2013 年同教授。2021 年東京電機大学大学院先端科学技術研究科委員長。2009 年日本分析化学会 X 線分析研究懇談会第 4 回浅田榮一賞を受賞、2015 年日本分析化学会関東支部新世紀賞を受賞。趣味は料理。研究室の学生とカレパティーを楽しむ (コロナ禍前)。

【業 績】

放射光 X 線を用いる植物の元素イメージングと微量元素の動態解明

保倉明子君は、放射光マイクロビーム蛍光 X 線分析などの分析技術を植物試料へ応用する手法を確立し、環境浄化植物において微量元素が蓄積される過程について化学的な考察を行ってきた。開発した植物の試料調製法は、その後、国内や海外の研究者にも広く採用され、放射光 X 線を用いる植物の元素イメージング研究の発展に多大な貢献を果たしている。以下に同君の主要な研究業績を記す。

1. 放射光 X 線マイクロビームを用いるシダ植物におけるヒ素蓄積機構の解明

ある種の植物は、生育土壌から取り込んだヒ素やカドミウムなどの有毒元素を、その体内に高濃度に蓄積することが知られている。一方、植物のような複雑な組織をもつ生物試料を非破壊で分析する手法は限られており、有害な元素が植物のどこにどのように蓄積されるのか等その詳細はわかっていなかった。走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光器を組み合わせた SEM-EDS では、重元素の特性 X 線における電子線の励起効率が悪く、また植物の主成分となる軽元素の特性 X 線と干渉するため定量分析は困難である。そこで、放射光マイクロビームを用いる植物試料の蛍光 X 線分析技術を開発し、世界に先駆けて As の超集積植物であるモエジマシダ (*Pteris vittata* L.) に適用し、細胞レベルの鮮明な元素分布と化学状態を明らかにした¹⁾。

具体的には、X 線集光素子 Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーで約 5 μm 径に集光した放射光 X 線を試料に照射し、元素の蛍光 X 線 2 次元イメージングを行った。また、As 汚染土壌を用いて栽培したモエジマシダを、生きたまま蛍光法による X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析に供し、植物の成長ステージおよび各部位における As の化学状態分析を行った。その結果、モエジマシダでは、As は葉の先の枯死部分と、胞子付近に多く分布していることがわかった。特に X 線マイクロビームの適用により、胞子付近の葉肉と胞子嚢の境において、局所的に As が分布していることを初めて明らかとした。さらに、*in vivo* の X 線吸収分光分析により、汚染土壌中において As は 5 価で存在したが、高濃度に蓄積された葉においては、3 価で存在することがわかった。吸収・輸送の過程で 5 価から 3 価への還元反応が起こるとする見解は、As の蓄積機構の理解に大きく資するものである。

As が植物に取り込まれる「入口」は根である。そこで根における As の分布の可視化に取り組んだ²⁾。含水率が高く、微細で繊細な組織で構成される根を、包埋剤とともに素早く凍結し、クライオミクロトームで凍結切片を作成した。クライオジェットからの低温窒素ガスフローを測定システムに組み込み、凍結切片試料を分析に供した。このシステム構築により、含水の試料を「そのまま」の状態、高い空間分解能での元素イメージングが実現した。その結果、根の基部 (伸長-成熟域) と先端部 (分裂域) では、As の分布は異なっていることが明らかになった。根の基部においては、As はアポプラスト (植物体内の細胞膜より外側の空間) に分布するのに対し、先端部では細胞内に取り込まれていることを示しており、効率よく地

上部へ輸送されていると推定される。

2. 高エネルギー X 線マイクロビームを用いる植物中カドミウムの分析

カドミウムの細胞レベルの分析は、市販の装置や第二世代の放射光施設では困難であり、Cd を数千 ppm も蓄積するアブラナ科の植物ハクサンハタザオについて、その蓄積機構は未解明であった。保倉君は、第三世代の大型放射光施設 SPring-8 において、高エネルギーの X 線マイクロビームを世界に先駆けて植物試料の分析に適用し、細胞レベルでの Cd 元素分布と μ-XANES 解析による Cd の化学形態を初めて明らかにした³⁾。

Cd を含む培養液で栽培したハクサンハタザオの葉を試料とし、約 1 μm 径の放射光 X 線マイクロビームを使って蛍光 X 線二次元イメージングを行った。その結果、Cd は葉の表面にある毛状突起細胞 (トライコーム) において高濃度に蓄積されていることがわかった。また、トライコームは直径 20 μm、長さ数百 μm 程度の 1 細胞であり、一細胞内における元素分布が可視化されたといえる。Cd の蓄積部位には Zn と強い正の相関がみられたことから、Cd の蓄積機構には同族元素である Zn との関連が示唆された。

さらに X 線マイクロビームを用いて Cd の K 吸収端の XANES 解析を行い、トライコーム細胞内に蓄積された Cd の化学形態を調べたところ、O あるいは N と結合した化学種であることがわかった。従来、植物内における有害元素の無毒化機構として、Cd はシステインやファイトケラチンなどのチオール基と結合した化学種で存在するといわれていたが、Cd の高集積能を有するハクサンハタザオのトライコームにおいては、このような化学種ではなく O あるいは N と結合した化学種であった。同じアブラナ科のカラシナの導管液では Cd は O から N と結合し、根では S と結合していると報告されており、このような植物種による Cd の化学形態の違いは、蓄積機構の差を反映している可能性がある。

また、ハクサンハタザオに Cd を添加して栽培する際、共存する必須元素の Zn の濃度によって、Cd 蓄積が大幅に増加することが示された⁴⁾。Zn と Cd の取り込み・蓄積は拮抗せず、高濃度の Zn 添加によって、むしろ Cd の蓄積が促進されていた。Zn 添加により、輸送に携わる金属トランスポーターが高発現したと推定される。以上、植物測定に適した試料調製法を開発し、放射光 X 線分析の利点を組み合わせることで、同時に多元素の分布を可視化でき、植物における微量元素の動態解明を大きく進展させた。

このように保倉明子君は、植物の微量元素の分布を可視化することを目的とし、放射光 X 線マイクロビームを活用する分析法を開発し、その動態解明により多くの新知見を得たことは高く評価される。さらに、実用的な X 線分析の応用研究を推進することで、分析化学という学問の社会的立場づけを高めることに大きく寄与している。

(千葉大学大学院工学研究院 藤浪真紀)

文 献

- 1) *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 321 (06). 2) *Metallomics*, **13**, mfab009 (21). 3) *Chem. Lett.*, **35**, 1246 (06). 4) *Metallomics*, **12**, 193 (19).

石垣 美歌 氏

(Mika ISHIGAKI)
島根大学学術研究院農生命科学系 助教、
島根大学戦略的研究推進センター 助教



1977 年 4 月兵庫県に生まれる。2001 年神戸大学理学部物理学科卒業、2006 年名古屋大学大学院理学研究科博士後期課程修了。大学院在学中は素粒子理論物理学を専攻し、「摂動的量子色力学を用いた標準模型における $B \rightarrow K^* \gamma$, $B \rightarrow \rho \gamma$, $B \rightarrow \omega \gamma$ 崩壊過程の解析」により博士 (理学) 取得。2011 年関西学院大学大学院理工学研究科博士研究員、2015 年日本学術振興会特別研究員 (RPD)、2016 年関西学院大学理工学部化学科助教を経て、2018 年島根大学学術研究院農生命科学系助教、日本学術振興会卓越研究員、現在に至る。ラマン分光法、近赤外分光法の生体への応用研究に取り組む。趣味は空手。

【業 績】

ラマン分光法、近赤外分光法を用いた生体の *in situ* イメージング分析

石垣美歌君はこれまでにラマン分光法、近赤外分光法の生体への応用研究を展開してきた。ラマン分光法を用いた卵子の質の評価や、胚発生の非染色近赤外イメージング、共鳴ラマンイメージングによるカロテノイド会合体の研究など、分析化学、物理化学から生物物理化学にまたがる境界領域において研究を推進してきた。生命現象を分子分光法の立場から評価することに興味を持ち、近年では生体分子の構造と水の構造との関係性について独創性の高い研究を展開している。同君の主な研究業績を、以下の 3 点にまとめて紹介する。

1. 近赤外分光法、近赤外イメージングを用いたメダカ胚発生の非染色イメージング

生体の主要成分は水であり、生化学的反応も水を媒体として起こることから、その影響は水に転写される可能性が高い。そこで、近赤外分光法によって生体中の水の構造を分析し、ラマン分光法によるタンパク質の構造変化の情報と併せて、水を通して胚発生による代謝の変化を評価した¹⁾。

胚発生の活性化による代謝活性を評価するため、通常発生を示すメダカ胚と、低温培養や冷凍・融解、未受精など胚発生が活性化していない胚における生体分子構造と水の構造の違いについて調べた。水 OH 基の近赤外吸収バンドは、主に強い水素結合をした成分と、弱い水素結合をした成分の 2 種類から成る。胚発生が活性化した胚では弱い水素結合をする水の相対割合が高く、タンパク質の 2 次構造変化が水構造に大きな影響を与える可能性が示唆された。さらに、異なる構造を持つ水の非染色分布イメージングにも成功し、胚発生の活性化を水構造の変化により捉えられることが示された。今後、“水を通して生体機能や代謝活性を視る”研究をさらに展開するものと期待される。

また、結像型 2 次元フーリエ分光システムを用いたメダカ胚の発生モニタリング分析において、メダカ胚の非染色血流イメージングに成功した²⁾。メダカ受精卵を測定した際、インターフェログラム上に心拍由来の周期的な微小波形を確認し、血流や心拍による動的物体から反射された光のドップラー効果によって生じる、光振動数の微小なズレを伴う光との干渉現象として説明した。フーリエ変換により、心拍由来の基準振動は赤外領域に検出されることを求め、その第 1 倍音、第 2 倍音に対応する近赤外領域での心拍ピーク強度を 2 次元にプロットして非染色血流イメージングを得た。さらに、卵内物質による近赤外吸収スペクトル情報と併せて、心臓部位や血管の構造、水、脂肪族化合物などの分子分布を同時に可視化することにも成功した。

2. ラマン分光法を用いたマウス卵子成熟度、及び初期胚発生の分析

生殖補助医療の精度を左右する重要な要素は卵子の質であ

り、ラマン分光法を用いた卵質評価手法の開発を行っている。マウス卵子の成熟度を評価し、受精・発能力の高い卵子を非破壊、非侵襲的に判別できるか検証した³⁾。排卵誘起ホルモン投与後 4 段階の経過時間 (13 h, 15 h, 18 h, 24 h) のマウス卵子に対してラマン測定を行い、成熟に伴う卵内物質の変化を分析した。その結果、24 h の過熟胚では脂質濃度が相対的に高く、受精・発能力の高い卵子 (13 h, 15 h) ではリン酸濃度が高くなっていることが示唆された。そして線形判別分析により、90.7% の精度で受精・発能力の高い卵子を判別できることが示された。

また、マウス初期胚の発生に伴う卵内物質の変化や、卵質による生化学的違いについて分析を行った研究では⁴⁾、未受精卵と受精卵とがタンパク質の 2 次構造に由来するバンドを含む主成分により二つのグループに分けられ、発生に伴って β シート構造が減少し、 α ヘリックス構造の割合が増加する様子が確認された。しかも、2 細胞期以降でタンパク質の 2 次構造割合が大きく変化しており、他の先行研究において、同時期に卵内物質が母性由来から胚由来へと移行するという結果と一致している。さらに、卵質の低い胚では、脂質の濃度が相対的に高くなっていることも示唆された。ラマン分光法を用いた受精卵の発生過程や卵質の分析から、ラマン分光法の卵質評価への応用可能性が示された。

3. 共鳴ラマン分光法、イメージングを用いたリコピン会合体の研究

本研究では、カロテノイドの 1 種であるリコピンを *in vitro* 及び *in vivo* で分析し、機能性トマト内のリコピン成分を非破壊かつ簡易的に分析するための手法開発を目指した⁵⁾。紫外・可視分光法、及び共鳴ラマン分光法を用いたリコピン/アセトン水溶液の分析から、H 会合体、J 会合体由来の $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移に伴う紫外・可視吸収バンド、及び共鳴ラマンバンドを同定し、 $C=C$ 伸縮振動 (ν_1) のラマンバンドが H 会合体、J 会合体では単量体 (1511 cm^{-1}) のラマンバンドからそれぞれ高波数、低波数にシフトした。また、リコピン会合体及び単量体の $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移エネルギーと ν_1 との間に線型性が確認され、見かけ上の共役 2 重結合鎖長が変化したと考察された。会合体形成によるエキシトン効果を、リコピン分子がサイトシフト効果のように感じ、基底状態における電子分布に影響を与えたと解釈できる見解を示した。そして、トマト内のリコピン会合体のラマンバンド強度を 2 次元プロットすると、異なる構造のリコピン会合体が果皮付近で層状に分布する様子が可視化された。トマトの外果皮付近では J 会合体が分布しており、532 nm 励起を用いることで選択的に機能性トマトのリコピン成分を分析できることが示された。

〔京都工芸繊維大学分子化学系 吉田裕美〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **92**, 8133 (‘20). 2) *Anal. Chem.*, **90**, 5217 (‘18).
3) *Analyst*, **144**, 1527 (‘19). 4) *Sci. Rep.*, **7**, 43942 (‘17). 5) *J. Phys. Chem. B*, **121**, 8046 (‘17).



談 話 室

企業で働く分析技術者に向けて

20年前のある日、大学時代の恩師から「最近カーボンナノチューブを研究しているのだが、いい試料ができたので一度ラマン分光法で測定してもらえないか」との打診があった。「糖が専門の先生がなぜ炭素材料、それもナノマテリアルを？」との私の間に「糖の研究も、カーボンナノチューブの研究も同じ炭素の化学。これまでも分子の研究にナノテクノロジーを応用してきたのだから」とあっさり返されてしまい、分析依頼は受けることになった。2000年に米国大統領ビル・クリントンがナノテク政策について発表し、カーボンナノチューブは当時多くの研究者の注目を集めていた。私が所属していた分析センターにも、さまざまな最先端材料が試料として持ち込まれ、ナノテクノロジーの未来に思いを馳せながら分析をしていたのを思い出す。カーボンナノチューブは、黒鉛（グラファイト）と同じ炭素の同素体である。炭素原子が六角形（6員環）の網目状につながったシート（グラフェンシート）が層状に重なったものがグラファイトで、1枚のシートが丸まって筒状になった分子がカーボンナノチューブである。チューブ直径は髪の毛の1万分の1程度なので、1本だと目に見えない。ある依頼分析を受けた先生から、電極間にカーボンナノチューブが複数本配線されている試料だと聞かされ、半信半疑のまま電極の隙間をライン分析すると、次々とカーボンナノチューブのスペクトルが現れたときの感動は忘れられない。それは、未来の電界効果トランジスタ研究の始まりであった。

装置導入を検討されるお客様に分析という業務を通して接することは、社会に貢献する企業の役割を実感できる良い機会となった。もし、そのお客様が研究者なら、研究者の情熱に触れることで自然とその研究の発展を願うようになり、技術革新にかかわることの喜びを感じた。これは、企業内組織での関係からは得ることができない経験である。

また、入社して間もない頃、私の上司は事あるごとに私を社外に連れ出し、多くの研究者に紹介した。自らの研究にも積極的で、夕方5時以降の熱いディスカッション（多くは飲み屋さんでの話）、翌日にはすぐに実験を始めるという実行力のある方なので「開発製品の仕事が忙しいので学会発表の準備をする時間がないんです」といった言い訳はできなかった。当時「金」より高いといわれたカーボンナノチューブの購入も二つ

返事で許可をもらい、長年にわたり研究試料として大事に使ってきた。この上司は、学会行事にも積極的に私を参加させた。例えば、年に一度、暑い中に行われる分析化学会の機器講習会で、大学の教室に競合他社とともに分析装置を持ち込んで行う機器実習を担当させてもらった。当時講師を担当された先生は、今では大先生となっておられるが、お会いする機会があると今でも親しく声をかけてくださる。

そして、入社して16年後の2003年に博士号を取得したが、きっかけは先述の大学時代の恩師からの紹介であった。当然、企業人が社会人ドクターコースに入学するには会社の許可が必要で、その当時の上司の理解と支援があったからこそ許可してもらえたのだと今でも感謝している。この時の上司は社外委員会活動に熱心であったが、忙しい方で、入社してまだ数年しかたっていない私に、委員会の見学会などに代理出席するように指示を出した。「いくら若くても会社を一步出れば会社の代表であるという意識を持ちなさい」と言われ、最初はとても緊張したことを覚えている。

2015年に先輩から日本分析化学会近畿支部と日本分光学会関西支部の幹事を引継ぎ、そのおかげで、新たな人脈づくりができた。また、企業で担当した分析装置以外にも視野を広める良い機会となった。特に、学会支部の活動で様々な講習会や講演会に触れ、企業の業務範囲を越えて多くのことを学ぶことができた。このほかに、推薦をいただかないと会員になれない日本法科学技術学会での研究活動や日本表面科学会のセミナーでの企業発表など、学会活動の重要性を感じる事例のすべてをここで振り返ることはできないが、会社を離れ自立した自己を確立するために、学会活動が私に大きな影響を与えたことは間違いない。

はからずも、2020年、カーボンナノチューブの研究で分析化学会技術功績賞を頂いた。それをかの上司に報告すると大層喜んで下さり、この受賞は私個人に与えられたものではなく、長年、私を支援して下さった会社関係者や社外研究者の方々の恩に報いることであることを知った。そして2020年10月からは大学時代の恩師のもとで研究活動を始めることとなった。

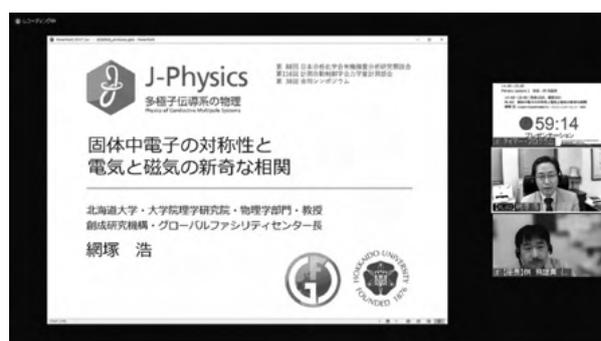
振り返れば、①大学でご指導いただいた恩師とのつながり、②部下を育てる上司の在り方、③社外活動における自立した個人の確立、この三つのことが企業人の私にとっていかに大切であったかを、企業で働く分析技術者に向けてお伝えしたい。

〔大阪府立大学・元(株)堀場テクノサービス 中田 靖〕

インフォメーション

第88回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会 第116回計測自動制御学会力学量計測部会 第38回合同シンポジウム

本年度の標記合同シンポジウムは、2021年6月17日（木）および18日（金）の2日間にわたり、日本分析化学会、日本化学会、日本薬学会の協賛を得て、計測自動制御学会力学量計測部会との共催でオンライン開催されました。



今回は新型コロナウイルスの感染拡大の影響を鑑みてオンラインでの開催となりましたが、多くの参加者(74名)が全国から集まりました。2題の特別講演と14題の口頭発表が行われ、会期の終始にわたり、パソコンなどの画面越しにオンラインならではの活発な議論がなされました。議論を通じて、有機微量分析と化学量計測の研究分野および関連領域の今後の発展に対しての有意義な交流と意見交換が行われました。残念ながら例年開催される合同シンポジウム閉会後の技術研修会の開催は見送られましたが、盛況のうちに無事閉会しました。

1日目の午前は、開会の辞に続いて、有機微量分析の研究分野を主とした4件の一般口頭発表が行われました。続いて、昼食休憩中には、従来の対面方式でのブース展示会の代わりに協賛企業によるオンライン形式でのランチョンセミナーが開催されました。午後は、化学量計測の分野を主とした3件の一般口頭発表が行われ、続いて、特別講演として九州大学先端物質化学研究所の尹聖昊教授に「高機能性炭素材におけるヘテロ元素の役割」についてご解説いただきました。元素分析を含めた様々な手法で含素炭素繊維材料の構造解析を行い、その構造と有害物質除去作用との相関から機能性を高めていく内容で大変興味深いご講演でした。

2日目の午前は、有機微量分析と化学量計測の研究分野に関連した領域分野4件の一般口頭発表が行われました。続いて、1日目と同様に昼食休憩中に協賛企業によるランチョンセミナーが開催されました。午後は、30歳以下の若手3件の一般口頭発表が行われました。最後に、特別講演として北海道大学創生研究機構グローバルファシリティセンターの網塚浩教授に「固体中電子の対称性と電気と磁気の新奇な相関」という演題でお話いただきました。ランタノイドやアクチノイド化合物の原子スケール多極子とその理論を基盤にして、外部刺激によって固体中の電子の自由度を制御することにより、磁性や超電導性を発現する系統的な研究を紹介いただき、大変興味深い講演でした。特別講演後は、会務報告ならびに閉会の辞を行い、コロナ禍の終息と来年度のオンラインでの開催を願いつつ会は幕を閉じました。

口頭発表賞についても選定しました。但し、例年行われていた紙での投票から大会ホームページ内に設定した投票ボタンでの電子投票にアンケート方法を変更し、オンライン開催を色濃く反映した選定方法になりました。シンポジウム終了後、日を

改めて、電子投票結果に基づいて発表賞選考委員会により決定した一般および若手(30歳以下)のベストオーラルプレゼンテーション賞が選考委員長の栗木武男氏より発表されました。表彰式については、大会ホームページでの受賞者の掲載ならびに表彰状の郵送をもって代えさせていただきます。

一般のベストオーラルプレゼンテーション賞は、松崎剛氏(大阪大学)「AI技術によるメリット酸の元素分析装置条件の最適化」が選ばれました。また、若手(30歳以下)のベストオーラルプレゼンテーション賞は、雨宮敦氏(山梨大学)「垂直多関節ロボットの動作制御による注水重量制御」が選ばれました。

標記合同シンポジウムは、今回、初のオンライン開催となりました。企業展示など実物・対面を重視した情報交換の有用性を意識し、何とか現地開催ができないか模索しておりましたが、参加者の安全・安心を第一に考え、オンラインに開催方式を変更いたしました。

オンライン学会に参加したことはあるが口頭発表や座長は初めてという方が多かったため、事前に講演者および座長向けに、画面共有のやり方・マイクやイヤホンの音質チェックなど入念なりハーサルを行いました。また参加者向けには、事前にマニュアル類をホームページ上に掲載するなど、大会ホームページを見れば一通りの疑問点は解決するよう工夫しました。幸い、シンポジウム開催当日は大きな問題が生じることなく無事に開催することができました。

本年度のシンポジウムは終了しましたが、本シンポジウムの講演要旨集(3,000円)をご希望の方は、以下の連絡先までお問い合わせください。連絡先：平野雄一(九州大学理学研究院, E-mail: yhirano@sci.kyushu-u.ac.jp)

最後に、本シンポジウム開催にあたり関係企業各社におかれましては、要旨集への広告掲載やランチョンセミナー開催などで多大なご協賛をいただきました。コロナ禍のため世の中の情勢が一段と厳しい状況であったにもかかわらず今年度もご支援いただきましたこと、大変深く感謝申し上げます。

〔実行委員会 桑野良一・平野雄一〕



第40回分析化学基礎セミナー(無機分析編)

標記セミナーは、新型コロナウイルス感染対策のため、下記のプログラムによりオンラインで行われました。本セミナーは初回以来好評で、社員・職員教育の一環として毎年数名を派遣

される機関もあり（下記アンケートの結果参照）、今回の受講者 44 名を含めて受講者数の累計は 2396 名に達しました。

1. プログラム

1 日目はガイダンスに続いて 4 件の講義が行われ、2 日目は午前中に 3 件、午後に 4 件の講義が行われました。講義時間に付記されている* は 5 分の質問時間、** は 10 分の質問時間を含むことを示します。なお、質問はセミナー終了後も受け付けることとし、受講者に配布するサブテキストの講師プロフィール欄に電子メールアドレスを記載しました。

第 1 日 [6 月 17 日 (木)] 13 時 00 分～17 時 35 分

13:00～13:10 ガイダンス

(実行委員長) (東京都市大学) 平井昭司

13:10～14:00* 分析化学を学ぶ一信頼性確保に向けて—

(東京都市大学) 平井昭司

14:05～15:20** 分析値の提示と分析値の意味

(明星大学) 上本道久

15:30～16:30** ピペットおよび電子天びんの使い方と検量線の作成方法

(島津総合サービス) 宮下文秀

16:35～17:35** 標準液の役割と取り扱い上の注意

(化学物質評価研究機構) 上野博子

第 2 日 [6 月 18 日 (金)] 9 時 30 分～16 時 50 分

9:30～10:35** 汚染の原因とその管理

(産業技術総合研究所) 米谷 明

10:40～11:40** 酸やアルカリ試薬による金属と無機化合物の溶かし方

(Yoshikawa Sci. Lab.) 吉川裕泰

11:45～12:35* ろ過—ろ材の選び方とその使い方—

(千葉大学) 小熊幸一

昼休み

13:35～14:30* マイクロ波を利用する加圧分解法

(イアス) 一之瀬達也

14:35～15:15* 「いまさら聞けない機器分析」その 1

原子吸光分析 (日立ハイテクサイエンス) 白崎俊浩

15:25～16:05* 「いまさら聞けない機器分析」その 2

ICP 発光分光分析 (元島津製作所) 舛田哲也

16:10～16:50* 「いまさら聞けない機器分析」その 3

ICP 質量分析 (パーキンエルマージャパン) 敷野 修

2. アンケートの回答から

本セミナー参加者は、東北 1 名、関東 24 名、中部 4 名、近畿 1 名、中四国 6 名、九州 8 名でした。これらの数字は、「オンライン開催は遠方からの参加者にとって日程と費用の上で好都合でした」という声を反映しています。

本セミナー参加のきっかけに対する回答の 1 位は「職場の同僚・上司の勧め」(71%)、2 位は「本会のホームページ」(26%)です。この回答は、受講者 3 名の「同僚・後輩に受講させたい」との感想に相通じると思います。

職場における分析実務の経験年数は、1 年以内が 52% と最も多く、次いで 1 年～3 年が 19%、3 年～10 年が 21%、10 年以上が 7% でした。実務経験が浅い (3 年以内) 受講者が多かったせいかセミナー中における質問がいつもより少なく、器具の取扱い、試料の溶解方法、分析値の取扱いなどの基本的な事柄に関する講義が参考になったとの感想が多い特徴がありました。

化学分析を行うには化学的知識と目的の結果を得るための実験技術が重要です。分析化学の基礎知識と講師自身の体験を踏まえた基本的実験技術 (コツ) が学べるのが、本セミナーの長年にわたる人気の背景にあるように推察されます。

なお、今回のセミナー開催にかかわる企画・運営は、本部事務局の都合により、実行委員会が自主的に実施しました。本セミナーが無事に開催できましたのは、実行委員長平井先生の入念な事前準備と実行委員 (講師) の協力の賜です。受講者には受講証が従来どおり学会本部から授与されました。

[実行委員 小熊幸一]



理事会だより (2021 年度第 1 回, 第 2 回)

2019 年度、2020 年度に近畿支部長を拝命した関係で、2 年間本部理事会に参加いたしました。この 2 年間は、理事会の開催方針が大きく変更された 2 年間でした。今回は、ここに至るまでの個人的な感想を含めて、書かせていただきます。

世界中で新型コロナウイルス感染症が市中に蔓延する、パンデミックの中、海外ではロックダウンが当然のように行われる一方、日本では、緊急事態宣言の発出に関連した県をまたいだ移動自粛の要請というマイルドな規制の中で、統制の取れた自粛が行われた結果、感染の波は 3 波に及んだものの、1 年延期された東京オリンピックが開催されようとしています。コロナ禍の影響はここで終わったわけではありませんが、理事会は 2020 年よりオンラインで行われることが常態化し、2019 年までの、毎回東京に集まり、討議する形から大きく変更されたこととなります。

オンラインにおいても、理事会は粛々といつもと同じように毎年行われるロードをこなしているように思われます。地方理事の立場から、メリットを挙げると、2019 年までは東京に行くために時間をかけねばならず、学会自体も交通費が発生していたところ、2020 年に入ると会議システムの Webex あるいは Zoom が導入され、ほぼ東京に行く時間を取る必要がなくなり、学会も交通費の支出が減少しています。理事にとっては、移動にかかる労力が減り、学会にとっては財政難の中、支出が減るというウィンウィンの関係が成立したようにも思われます。実際に、2020 年度の会計報告では、支部及び懇談会等、公益部門の黒字が目立ち、法人部門の 1500 万円の赤字を相殺する形になっています。支部においては、経費のかかる事業の中止も大きな要因ではありますが、やはり移動に伴う経費の削減は大きいようでした。

公益部門、法人部門のバランスはさておき、少なからぬ支出削減が図らずも見込まれるようになったのは、赤字続きで、様々な対策を矢継ぎ早に打ち出している学会としては、干天の慈雨ともいうべき状況ではないかと思われます。あらゆるものが遠隔で行われるようになれば、それにあった手法やアイデアが今後も多く取り入れられていくことと思われます。

では、今後学会運営は、順風満帆、飛躍の一途をたどるのでしょうか? 学会全体としても早下会長の下、様々な改革が打ち出されており、これが大きな安心感を生み出しているように思われます。この改革がもたらす財政削減の効果は、2, 3 年の後

には明らかになってくものと思われませんが、これらの効果が毎年の学会員減少を補って余りあるか、ということになるかと思えます。現在の状態では、学会がアフターコロナの正常な活動状態に戻れば、1500万円の赤字ですから、これら改革の削減効果があったとしても毎年の会員減少分を補うには程遠い状況ではないかと思えます。

閑話休題、本来の学会の使命は、それぞれの学問領域における知の集積と分配にあるのではないかと思えます。近年の学会離れは、どの領域でも起こっておりますが、これは学会に集積されるべき革新的知識や技術が、集積よりもはやい速度で散逸してしまい、それをインターネットをはじめとする媒体から、だれでも、いとも簡単に（検索という手段で）選別し揃い上げることができる世の中になってしまったからだと思えます。

そのような学会が会員を集めることは時代の流れに逆らうことになるのかもしれませんが、だからと言って学会の重要性が全くなくなったわけではありません。学会という、学問領域における集団のコンセプトはそこからまた新たなイノベーションを誕生させるインキュベーターの役目を果たすものと考えられ、分析化学会の使命もそこにあるのではないかと個人的には考えております。そこには、若い研究者の新たな発想とアイデアが必要となってきますから、その人たちを引き付けるための活動をする資金と労力が必要となります。

この学会がいかに世の中に必要であるかということ力を説いても、学会自体が財政的な理由で無くなってしまえば、このボーダーレスの時代では、国内外の他学会でそれが十分間に合う世の中になってしまうのではと危惧されます。私は、元来楽観主義者ですが、客観的に見た時に、この学会がどちらの方向に向かおうとしているかについては、悲観的な見方をせざるを得ません。近い将来、そうならない展望を理事会だよりでどなたかがお示しくださる日を心待ちにしております。

以上、2年間、大変お世話になりました。

〔庶務担当理事 茶山健二〕

X線分析研究懇談会「第16回浅田榮一賞」

日本分析化学会 X線分析研究懇談会では、元豊橋技術科学大学教授の浅田榮一先生（1924-2005）のご業績を記念し、X線分析分野で優秀な業績をあげた若手研究者を表彰するための賞（浅田榮一賞）を設けている。X線分析討論会の発表者、「X線分析の進歩」誌（アグネ技術センター）の論文発表者、X線分析研究懇談会例会発表者など、X線分析研究懇談会が主催する場での研究発表者が授賞の対象となる。

第16回にあたる2021年度の浅田榮一賞は、大淵敦司氏（株式会社リガク X線機器事業部）に贈られることとなった。受賞タイトルは、「高感度 X線分析装置の開発と環境試料の多角的 X線解析」である。授賞式と受賞講演は第57回 X線分析討論会（福岡大学）にて行われる予定である。大淵氏への授賞理由は、以下のとおりである。

大淵敦司氏は、X線回折分析、蛍光 X線分析に関する基礎・応用研究において優れた研究成果を挙げており、X線分析討論会においても多くの報告を行っている。特に、標準試料を必要としないセメント試料中における非晶質相の定量分析手法の開発や、東日本大震災により発生した放射性セシウムを含む都市ごみ焼却飛灰の解析に関する成果は、分析的に高く評価される。これらの成果とともに X線分析装置の高感度化にも取り組み、卓上型 X線回折装置の製品化に結びつけるなど、分析装置の開発と普及にも大きく貢献している。

また、大淵氏は研究成果を多くの国際会議や論文等でも発表しており、第67回デンバー X線会議において Best XRD Poster 賞を、International Society for Scientific Network より Best Researcher Award in Inorganic chemistry, Analytical chemistry を授与されるなど国際的にも高い評価を受けている。さらに、国内外のワークショップやセミナーで講師を務められ、X線分析の啓蒙活動も積極的に行うなど、今後も X線分析の分野における益々の活躍が期待される。

〔大阪市立大学人工光合成研究センター 吉田朋子〕

執筆者のプロフィール

(とびら)

杉田隆通 (Takamichi SUGITA)

(一社)日本分析機器工業会展示委員会委員長。株式会社島津製作所(〒101-0054 東京都千代田区神田錦町1-12-3 第一アマイビル3F)。京都工芸繊維大学卒業。《趣味》映画鑑賞、旅行。

(ミニファイル)

藤井 拓 (Taku FUJII)

静岡県農林技術研究所茶業研究センター(〒439-0002 静岡県菊川市倉沢1706-11)。

(トピックス)

佐藤聡太郎 (Sotaro SATO)

神戸大学大学院海事科学研究科海事科学専攻

在学中(〒658-0022 兵庫県神戸市東灘区深江南町5丁目1-1)。《現在の研究テーマ》バイオコンジュゲーション技術を用いた新しい縮毛矯正技術の開発。

伊左治雄太 (Yuta ISAJI)

国立研究開発法人海洋研究開発機構海洋機能利用部門生物地球化学センター(〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2番地15)。東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻。博士(理学)。

(リレーエッセイ)

植田郁生 (Ikuo UETA)

山梨大学大学院総合研究部工学域物質科学系(〒400-8510 山梨県甲府市武田4-4-37)。豊橋技術科学大学大学院工学研究科機能材料工学専攻。博士(工学)。《現在の研究テーマ》揮発性有機化合物捕集デバイスの開発。

《趣味》家事、コーヒー(?)。

E-mail: iueta@yamanashi.ac.jp

(ロータリー・談話室)

中田 靖 (Yasushi NAKATA)

大阪府立大学研究推進機構食品プロセス工学研究室(〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1番2号生物資源開発センター(C8棟)203室)・元堺場テクノサービス。大阪大学理学研究科博士課程高分子科学専攻 単位修得退学。博士(理学)。《現在の研究テーマ》食品の品質評価システムの構築と食品加工プロセスへの応用。《主な著書》中田靖：“第2節 各種表面分析手法 第10項 レーザラマン分光分析”，数値解析と表面分析によるトライボロジーの解明と制御，佐々木信也監修，p. 1025, (2018年)，(テクノシステム)。《趣味》ハイキング，楽器演奏。

E-mail: cyn35130@osakafu-u.ac.jp

原稿募集

話題欄の原稿を募集しています

内容：読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて4000字以内(原則として

図・表は1枚500字に換算)とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場合とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail: bunseki@jsac.or.jp]

分析化学

第70巻第9号
2021年9月

特集：電気分析化学の真骨頂

目 次

「電気分析化学の真骨頂」特集号の刊行に当たって	前田耕治	499
総合論文		
植物栄養成分センサの開発	白井 理・宋和慶盛・北隅優希	501
窒素化ナノカーボン薄膜の構造、電気化学特性と分析への応用	太田早紀・芝 駿介・鎌田智之・加藤 大・矢嶋龍彦・丹羽 修	511
報 文		
イオン液体 水界面における界面活性アニオンの吸着特性： イオン液体カチオン依存性	西 直哉・南 栄次・作花哲夫	521
水溶性アズレン類の液液界面イオン移動ボルタンメトリー	矢島敏司・庄子 卓・巽 広輔	529
多点電気化学測定によるゼブラフィッシュ胚の酸素消費量と運動の 同時リアルタイム評価	鈴木雅登・岩木ゆか・寺尾和輝・國方亮太・須田篤史・ 井上(安田)久美・伊野浩介・末永智一・安川智之	535
電気化学発光を用いる O/W エマルション分散状態の <i>in situ</i> 測定	鈴木真由子・植田 巧・廣瀬健人・吉田裕美・前田耕治	541
気泡付着形電極を用いる酸素溶解速度評価	関司健人・北隅優希・宋和慶盛・加納健司・白井 理	551
ノ ー ト		
単層カーボンナノチューブを基板電極とする post-synthesis 法により合成された 窒素ドーパカーボンにおける酸素触媒還元反応	富永昌人・鷹取拓弥	557
Analytical Sciences 注目論文：2021年37巻7号		563
「分析化学」編集委員会特集“高感度解析に寄与する分離分析技術”の論文募集		565
「分析化学」年間特集“省”の論文募集		566
“第21回若手研究者の初論文特集”募集のお知らせ		568
テンプレートによる投稿要領		569
「分析化学」に投稿される皆様へ		570
Analytical Sciences (第37巻第7号, 第8号) 目次		

— CONTENTS —

Highlights

- Specific Substances Contained in the Exhaled Breath of Patients with Esophageal Cancer** T. FUJIMURA 1059

Reviews

- A Review of Underwater Laser-induced Breakdown Spectroscopy of Submerged Solids**
A. MATSUMOTO and T. SAKKA 1061

Original Papers

- Rapid Determination of 7-Hydroxycoumarin Using a Nanogold/Poly-thionine Modified Glass Carbon Electrode**
Y. ZHENG, T. ZHONG, Y. XU, L. CHEN, X. YIN,
F. LIN, Q. DAI, S. WENG, and X. LIN 1073
- A Novel Coumarin-based Fluorescent Probe for Recognition of Copper(II) Ions and Its Application in Bioimaging**
Y. SUN, M. LI, Y. JIAO, and C. DUAN 1081
- Polymerase/Nicking Enzyme Powered Dual-template Multi-cycle G-Triplex Machine for HIV-1 Determination**
G. YI, Q. DUAN, Q. YAN, Y. HUANG, W. ZHANG, and S. ZHAO 1087
- Preparation of a New β -Cyclodextrin-bonded Chiral Stationary Phase with Thiocarbamated Benzamide Spacer for HPLC**
T. ZHANG, Y. SHUANG, H. ZHONG, L. LI, and L. LI 1095
- Rapid Interference-free Analysis of β -Lapachone in Clinical Samples Using Liquid Chromatography-Mass Spectrometry for a Pharmacokinetic Study in Humans**
B. K. KIM, M.-R. GWON, W. Y. KANG, I.-K. LEE,
H. W. LEE, S. J. SEONG, S. CHO, and Y.-R. YOON 1105
- A Direct Non-destructive Method for Determination of Sulfur in Ore Samples Using EDXRF Spectrometry**
B. KANRAR, S. S. KUMAR, S. MONDAL, N. L. MISHRA, and S. DHARA 1111
- Analysis of the Chemical State in Y-zeolite Pores by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy**
L. CHIARI, C. OHNUKI, and M. FUJINAMI 1117
- An Evaluation of Total Reflection X-Ray Fluorescence as a Tool for Forensic Discrimination of Single Polyester Fibers**
H. TAKAHARA, W. MATSUDA, Y. KUSAKABE, S. IKEDA,
M. KURAOKA, H. KOMATSU, and Y. NISHIWAKI 1123
- Polyoxometalates in Imidazolium-based Ionic Liquids: Acceptor Number and Polarity Estimated from Their Voltammetric Behaviour**
H. ISHIDA, S. AZUMA, N. YAMASAKI, H. KURITA,
T. HASEGAWA, S. OGO, and T. UEDA 1131
- Oxide Nanowire Microfluidic Devices for Capturing Single-stranded DNAs**
M. MUSA, T. YASUI, Z. ZHU, K. NAGASHIMA, M. ONO, Q. LIU, H. TAKAHASHI,
T. SHIMADA, A. ARIMA, T. YANAGIDA, and Y. BABA 1139
- Applicability of Internal Standardization with Yttrium to the Solid-phase Extraction of Trace Elements in Groundwater and Wastewater Using an Aminocarboxylic Acid-type Chelating Resin**
Y. YOKOTA, M. GEMMEI-IDE, Y. INOUE, and S. KAGAYA 1147
- Infrared Spectroscopy Based Study of Biochemical Changes in Saliva during Maximal Progressive Test in Athletes**
C. A. G. A. VIEIRA, B. PUPIN, T. T. BHATTACHARJEE, and K. K. SAKANE 1157
- Simultaneous Determination of Five Bile Acids as Potential Biomarkers for Alzheimer's Disease in Mouse Brain and Plasma**
S. KOIKE, Y. MIYAJI, H. SANO, N. AIKAWA, M. KAI, S. KASAHARA,
T. SUZUKI, S. NISHIMOTO-KUSUNOSE, and Y. OGASAWARA 1165
- In-situ Reverse Phased HPLC Analysis of Intact Antibody-Drug Conjugates**
Y. MATSUDA, M. LEUNG, Z. TAWFIQ, T. FUJII, and B. A. MENDELSON 1171

Notes

- Alternative to High Pressure Mercury Vapor Lamp for Photo Induced Fluorescence Analytical Methods; Application to the Determination of Pesticides in Water**
N. A. DIOP, J.-P. BAKHOUM, P. A. DIAW, O. M. A. MBAYE, L. CISSE,
M. D. GAYE-SEYE, G. LE ROUX, B. LE JEUNE, and P. GIAMARCHI 1177
- Interference from Soluble Iron on Mercury Determination in Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CV-AAS) with Sodium Borohydride as Reductant**
C. YU 1181

**Quantification of 23 Volatile Organic Compounds with a Single Reference Material Using Post-column
Reaction Gas Chromatography Combined with a Stainless-steel Heating Furnace**

Y. KITAMAKI, N. SAITO, N. SASAKI, M. MORITA, T. SASAKI,
H. MIYAMOTO, M. NUMATA, and T. IHARA 1185

Announcements

1189

X-ray Structure Analysis Online

Vol. 37 Part 8
August 2021

— CONTENTS —

Crystal Structure of Tetrapentylammonium Chloride Complex with *Rac*-1,1'-Bi-2-naphthol:

The Effect of Solvent and Counter Anion on Biradial Conformation of the Surfactant Molecule

Emmanuel MARFO-OWUSU and Amber L. THOMPSON 39

Crystal Structure of a Mixed-valent Hexanuclear Manganese Complex Made-up from Two

Oxido-centered Triangular Mn^{II}Mn^{III}₂ Cores

Masahiro MIKURIYA, Sayuri ONO, Yoshiki KOYAMA,
Ryoji MITSUHASHI, and Motohiro TSUBOI 41

Unprecedented Formation of Potassium Borate Based Carbonate from Chloral Hydrate,

Potassium Carbonate and Boric Acid

Mustafa TOMBUL, Elmas TÜRKMEÑOĞLU, and Onur ŞAHİN 45

~~~~~

- ◇ 皆さんは新型コロナのワクチンを接種されましたでしょうか？今号の巻頭言にあるように JASIS 2021 は実展示と Web のハイブリッド開催になるようですが、欧米ではワクチン接種が進み、この冬あたりからは対面での国際会議開催が増えそうです。しかし、ワクチンを接種しても半年程度で抗体価が低下してしまうというデータが出ており、3 回目のブースター接種も計画されています。対面での国際会議に参加できるのはいつになるでしょう。
- ◇ 本稿執筆の少し前、東京オリンピックが閉幕しました。ぶんせき誌では、2018 年 10 月の特集「公正と安全を守る分析化学」などでドーピング検査のための分析法の記事を掲載してきましたが、今回はロシアの選手が ROC（ロシアオリンピック委員会）として参加した以外はドーピングが話題になることは特になく、新型コロナのほか、選手のメンタルヘルスや LGBT などが注目されました。高感度かつ精密な検査分析体制が確立され、ドーピングをするのは無理であることが浸透して、このまま過去の話になればと思います。
- ◇ 大坂なおみさんが最終ランナーとして点灯した東京オリンピックの聖火はちょっと不思議な燃え方と色をしていましたね。水素を燃料とし、炭酸ナトリウムを使った炎色反応を用いて発光色を調整したのだそうです。あの聖火は CO<sub>2</sub> フリーということになっているそうですが、炭酸ナトリウムから出るのは別ですかね。

(A. O.)

<とびら>

変容のときに思う……………中山雅晴

<入門講座> レーザーを用いる分析技術

レーザーを用いる分析技術：ラマン分光

……………武安伸幸・熊本康昭

<特集> 量子ビームを用いる分析化学

放射光 X 線の利用技術の開発—量子科学技術研究開発機構の取り組みから

……………片山芳則・稲見俊哉・石井賢司・三井隆也

中性子（東海）……………武田全康

次世代放射光施設プロジェクトの概要と整備進捗状況

……………内海 渉

イオンビームを用いた分析技術と利用例……………佐藤隆博  
(他 11 編)

◇ 編 集 委 員 ◇

|                        |                  |                |
|------------------------|------------------|----------------|
| <委員長> 勝田正一 (千葉大院理)     |                  |                |
| <副委員長> 菅 寿美 (海洋研究開発機構) |                  |                |
| <理事> 津越敬寿 (産業技術総合研究所)  |                  |                |
| <幹事> 加藤大 (昭和大薬)        | 東海林 敦 (東京薬大薬)    | 菅沼こと (帝人 株)    |
| 富岡賢一 (三菱マテリアル株)        |                  |                |
| <委員> 井倉則之 (九大院農)       | 上原伸夫 (宇都宮大工)     | 江坂幸宏 (岐阜薬科大学)  |
| 岡村浩之 (日本原子力研究開発機構)     | 沖野晃俊 (東工大未来研)    | 齊藤和憲 (日本大学生産工) |
| 坂牧寛 (化学物質評価研究機構)       | 佐藤久 (北大院工)       | 高橋あかね (オルガノ 株) |
| 田中佑樹 (千葉大院薬)           | 谷合哲行 (千葉工業大先進工)  | 照井教文 (一関高専)    |
| 中原佳夫 (和歌山大システム工)       | 野本知理 (千葉大院工)     | 東 恭平 (東理大薬)    |
| 藤森英治 (環境調査研修所)         | 堀田弘樹 (神戸大院海事科学)  | 松神秀徳 (国立環境研究所) |
| 宮下振一 (産業技術総合研究所)       | 村居景太 (株共立理化学研究所) | 村上良子 (山口大院創成)  |
| 森山孝男 (株リガク)            |                  |                |

回 複 写 さ れ る 方 へ

日本分析化学会は学術著作権協会（学著協）に複写に関する権利委託をしていますので、本誌に掲載された著作物を複写する場合は、学著協より許諾を受けて複写してください。

〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 3 階  
一般社団法人 学術著作権協会

FAX : 03-3475-5619 E-mail : info@jaacc.jp

なお、複写以外の許諾（著作物の転載願い等）は、学著協では扱っていませんので、直接日本分析化学会へお尋ねください。

ぶんせき 2021 年第 9 号 (通巻 561)

2021 年 9 月 1 日印刷 定価 1,000 円

2021 年 9 月 5 日発行 送料 95 円

編集兼発行人 公益社団法人 日本分析化学会

印刷所 〒162-0808 東京都新宿区天神町 78  
小宮山印刷工業株式会社

発行所 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2  
五反田サンハイツ 304 号

公益社団法人 日本分析化学会

電話 総務・会員・会計： 03-3490-3351

編集： 03-3490-3537

FAX : 03-3490-3572 振替口座 : 00110-8-180512

© 2021, The Japan Society for Analytical Chemistry

購読料は会費に含まれています。

## 表彰

## 〔2021年度学会賞受賞者〕

石濱 泰君 (京都大学大学院薬学研究科・教授)  
 研究業績 プロテオーム解析のための基盤技術開発と応用  
 宗林 由樹君 (京都大学化学研究所・教授)  
 研究業績 微量金属・同位体の精密分析法の開発と水圏環境化学の革新  
 民谷 栄一君 (大阪大学大学院工学研究科・教授)  
 研究業績 生体分子計測のためのナノ・マイクロバイオセンサーの開発

## 〔2021年度学会功労賞受賞者〕

肥後 盛秀君 (鹿児島大学・名誉教授)  
 研究業績 金属薄膜の分析化学における利用に関する研究と学会への貢献

## 〔2021年度技術功績賞受賞者〕

野呂 純二君 (㈱日産アーク)  
 研究業績 溶媒抽出の基礎的研究及び工業材料分析への応用  
 松田 直樹君 ((国研)産業技術総合研究所製造技術研究部門・上級主任研究員)  
 研究業績 スラブ光導波路分光法による吸収スペクトルその場測定法の開発と固液界面における分子固定割合計測  
 脇川 憲吾君 (福岡県警察科学捜査研究所)  
 白木 亮輔君 (福岡県警察科学捜査研究所)  
 研究業績 誘導体化技術を駆使した質量分析による薬毒物分析法の高度化に関する研究

## 〔2021年度奨励賞受賞者〕

稲川 有徳君 (宇都宮大学工学部・助教)  
 研究業績 相分離により生じたマイクロ構造を利用した分離計測手法の確立と界面物性の解明  
 岩井 貴弘君 ((国研)理化学研究所放射光科学研究センター・特別研究員)  
 研究業績 大気圧プラズマを用いた微量試料の高感度無機・有機分析システムの開発  
 坂口 洋平君 (福岡大学薬学部・助教)  
 研究業績 高感度化および高精度化を指向した誘導体化 LC の開発と生体試料分析への応用  
 菅沼 こと君 (帝人㈱構造解析センター・主任研究員)  
 研究業績 溶液 NMR を用いたポリ乳酸のキャラクタリゼーション  
 福山 真央君 (東北大学多元物質科学研究所・助教)  
 研究業績 界面物理化学を利用した微量試料前処理操作の開発

## 〔2021年度女性 Analyst 賞受賞者〕

石垣 美歌君 (島根大学戦略的研究推進センター・助教)  
 研究業績 ラマン分光法, 近赤外分光法, イメージングを用いた生体分子構造と機能についての *in situ* 分析  
 保倉 明子君 (東京電機大学工学部・教授)  
 研究業績 放射光 X 線を用いる植物の元素イメージングと微量元素の動態解析

## 〔2021年度有功賞受賞者〕(敬称略)

|                          |                             |
|--------------------------|-----------------------------|
| 安川 通 (㈱トクヤマ)             | 柴田 隆 (㈱日立ハイテクフィールドディング)     |
| 安東 政徳 (㈱島津製作所)           | 熊谷 礼子 DOWA テクノリサーチ(株)       |
| 加藤 治彦 (㈱島津製作所)           | 相沢 孝義 DOWA テクノリサーチ(株)       |
| 川上 正 (㈱島津製作所)            | 高羽 秀紀 日産化学(株)               |
| 牧 徹 (㈱島津製作所)             | 山本 智彦 (㈱東レリサーチセンター)         |
| 龍見 信之 (㈱島津製作所)           | 出原 英人 (㈱東レリサーチセンター)         |
| 伊藤 浩征 (㈱住化分析センター)        | 杉崎 敬子 味の素(株)                |
| 吉岡奈緒美 (㈱住化分析センター)        | 西田 満 三菱重工(株)                |
| 本吉 卓 (㈱住化分析センター)         | 赤松 玲子 (㈱GSユアサ)              |
| 明比 美鈴 (㈱住化分析センター)        | 村井 一裕 神岡鉱業(株)               |
| 伊藤 哲也 JFE テクノリサーチ(株)     | 竹田美和子 (㈱コベルコ科研)             |
| 菊地 浩一 JFE テクノリサーチ(株)     | 中岡 成晶 旭化成(株)                |
| 三部 俊行 JFE テクノリサーチ(株)     | 中矢 則子 旭化成(株)                |
| 白崎 裕司 JFE テクノリサーチ(株)     | 中村 耕三 MHI ソリューションテクノロジーズ(株) |
| 小堀 一博 昭和電工(株)            | 長橋 正明 デンカ(株)                |
| 宿谷 貴之 昭和電工(株)            | 藤田 一隆 デンカ(株)                |
| 長尾 虎義 昭和電工(株)            | 渡辺千登司 住鋳テクノリサーチ(株)          |
| 井波 秀樹 昭和電工セラミックス(株)      | 転石 弘二 大口電子(株)               |
| 岡崎 晃子 (㈱三井化学分析センター)      | 田所 英二 (㈱大同分析リサーチ)           |
| 原口みゆき (㈱三井化学分析センター)      | 田中 健吉 出光興産(株)               |
| 増田由美子 (㈱三井化学分析センター)      | 渡辺 美泰 三菱瓦斯化学(株)             |
| 渡辺 弘恵 (㈱三井化学分析センター)      | 福本 正行 トヨタ自動車(株)             |
| 賀嶋 能久 JFE スチール(株)        | 榎 朋博 三菱ケミカル(株)              |
| 葛西 誠治 日本製鋼所 M&E(株)       | 和室 浩代 三菱マテリアルテクノ(株)         |
| 堀田 周次 (㈱東ソー分析センター)       | 和田 丈晴 (一財)化学物質評価研究機構        |
| 又川 明彦 (㈱日立ハイテクフィールドディング) |                             |

## 第 37 回分析化学における不確かさ 研修プログラム

—受講者募集—

主催 日本電気計器検定所、(公社)日本分析化学会  
測定結果の信頼性の指標としての不確かさの評価がますます重要となってきました。日本分析化学会においてもエキスパートワークショップやセミナー等によりその普及と教育に努めてきました。

また、日本電気計器検定所 (JEMIC) は、「計量標準等トレーサビリティ導入に関する標準化調査研究委員会」と「計測標準フォーラム人材育成 WG」が共同で開発した不確かさ研修プログラムにより不確かさの研修を実施してきました。

日本電気計器検定所と日本分析化学会は、これらの不確かさ研修を参考に 2006 年、「楽しく・簡単に・解かり易く」をテーマとして、不確かさの計算が分かりやすく理解できるように演習を多く取り入れた「分析化学における不確かさ研修プログラム」(2 日間コース)を開発しました。

この研修では、

- 受講者 1 人 1 人が理解することを最優先に考えたセミナー
- “楽しく簡単に解かり易く” 不確かさの計算方法を解説
- 多くの演習問題を解くことで講義内容を十分理解できる
- 複数の講師が演習問題を通して、各受講者の理解のお手伝いをする、

ことを特徴としています。講師が一方向的に説明や講義を行うのではなく、受講者の理解度を確認しながら対話方式で進めていきます。

期日 12 月 16 日 (木)・17 日 (金)

会場 日本電気計器検定所本社〔東京都港区芝浦 4-15-7、電話：03-3451-1205、交通：JR「田町駅」芝浦口(東口)から徒歩約 13 分又は都営浅草線・都営三田線「三田駅」A4 (JR 田町駅方面) 出口から徒歩約 15 分〕

アクセス [https://www.jemic.go.jp/kihon/m\\_honsha.html](https://www.jemic.go.jp/kihon/m_honsha.html)

対象者

- 不確かさの計算方法を初歩から学びたい方
- 不確かさの計算方法を社内教育等の参考にしたい方

講義内容

第 1 日 (9.30~16.30)

1. イントロダクション
2. 演習：温度の測定
3. 不確かさとは何か？(不確かさの概要や必要性など)
4. 用語について 1 (JIS K 0211:2013 分析化学用語(基礎部門)の説明)
5. 不確かさ評価の概要(タイプ A とタイプ B の不確かさの違いなど)
6. タイプ A の不確かさ評価(タイプ A の標準不確かさの求め方)
7. 演習：タイプ A の不確かさ評価(タイプ A の標準不確かさを求める演習)
8. 確率分布について 1 (タイプ B の評価に用いられる様々な確率分布について)
9. タイプ B の不確かさ評価(タイプ B としてどのような不確かさの要因があるかと具体的な数値化の説明)
10. 演習：タイプ B の不確かさの要因(タイプ B の要因を考察するグループ演習)
11. 確率分布について 2 (確率分布に応じた除数の説明)

第 2 日 (9.30~16.30)

12. 初日のおさらい
13. 用語について 2 (不確かさの評価/計算に必要な用語の説明)
14. 不確かさの合成と拡張(タイプ A の標準不確かさと

タイプ B として評価した不確かさの合成とその拡張の説明)

15. 演習：不確かさの合成と拡張(合成標準不確かさと拡張不確かさを求める演習)
16. 実際の不確かさ評価の事例紹介(水道水中のナトリウムの測定)
17. 演習：間違い探し
18. 総合演習：拡張不確かさまでの計算
19. 不確かさの利用について(ILAC の示す不確かさを考慮した適合性表明の指針の説明と実際に適合性表明に不確かさを用いている例と技能試験の紹介)
20. まとめ

募集定員 20 名(定員に達し次第、締め切ります)。

申込締切 12 月 9 日(木)

受講料 会員 63,800 円(日本分析化学会会員、JEMIC 計測サークル会員)、会員外 74,800 円

※昼食、テキスト代を含みます。消費税を含みます。

受講証明書の発行 受講者には「分析化学における不確かさ研修プログラム」を受講し、講習を受けたことの受講証明書を主催団体から発行します。

申込方法 日本電気計器検定所のホームページ([https://www.jemic.go.jp/gizyutu/j\\_keisoku.html](https://www.jemic.go.jp/gizyutu/j_keisoku.html))から「分析化学における不確かさ研修プログラム」用の受講申込書をダウンロードし、必要事項を入力の上、E-mail に添付してお申し込みください。なお、電話での申込は受け付けません。

送金方法 受講申込みをいただきますと、日本電気計器検定所から受講票と請求書をお送りしますので、指定口座に受講料をお振込みください。振込手数料は貴方でご負担ください。なお、受講料の返金はいたしませんので、あらかじめご了承ください。

個人情報 本セミナーの受講申込みにより取得したお客様の個人情報は、本セミナーに係る連絡に利用するほか、次の目的のために利用することがあります。なお、お客様のお申出により、これらの取扱いを中止させることができます。① JEMIC 計測技術セミナーに関するお知らせ、② 各種校正試験業務、検定業務、基準器検査業務等に関するお知らせ、③ 定期刊行物の発送、購読期限及び会員の集いに関するお知らせ

喫煙に関するお願い 日本電気計器検定所では、健康増進法「受動喫煙の防止」の趣旨に従い、全館禁煙となっておりますので、ご了承ください。

問合先 〒108-0023 東京都港区芝浦 4-15-7 日本電気計器検定所 JEMIC 計測技術セミナー事務局(担当：長谷川)〔電話：03-3451-1205、E-mail: [kosyukai-tky@jemic.go.jp](mailto:kosyukai-tky@jemic.go.jp)〕 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号(公社)日本分析化学会不確かさセミナー係〔電話：03-3490-3351、FAX: 03-3490-3572、E-mail: [koms@jsac.or.jp](mailto:koms@jsac.or.jp)〕

## 第 364 回液体クロマトグラフィー研究懇談会

主催 (公社)日本分析化学会液体クロマトグラフィー研究懇談会

私達は、日々進化する新たなテクノロジーを採用する時、必ずと言ってよいほど「それ以前のもの」あるいは「似ている他のもの」と比較し、「最善だ、最良だ」と思ったものを選択しています。LC、LC/MS を始めとする分析手法や分析機器もその例外ではありません。今回、MS と MS/MS、HPLC と SFC、UHPLC、旧システムと新システム、オンライン前処理とオフライン前処理等のハードウェア及びメソッド、試薬、カラム、固相抽出カラム、その他消耗品等のマテリアルについて、比較と選択のコツを講演いただきます。性能・コスト・時間等、様

々な切り口による比較・選択のコツを学んでいただければと思います。

期日 10月21日(木) 13:00~17:00

会場 Zoom オンライン例会

講演主題 LC, LC/MS にまつわる比較と選択のコツ

講演

講演主題概説(オーガナイザー)(13:00~13:05)

(日本分光㈱) 寺田明孝

(LC分析士三段, LC/MS分析士二段, IC分析士初段)

1. LC, LC/MSにおける試薬選択のコツ(13:05~13:35)  
(富士フイルム和光純薬㈱) 昆 亮輔(LC分析士二段)
2. 分離と速度, 速度論から考えるカラム充填剤選択  
(13:35~14:05) (信和化工㈱) 小林宏資  
(LC分析士三段, LC/MS分析士初段)
3. 試験法開発における「最良」の選択(14:05~14:30)  
(小林製薬㈱) 大久保淳史  
(LC分析士初段, LC/MS分析士二段)
4. 粒子径及びカラムサイズに対応したLCシステムの選択  
のコツ(14:30~15:00) (日本分光㈱) 飯島里枝  
(LC分析士二段, LC/MS分析士初段)

休憩(15:00~15:30)

5. LC/MS/MSを用いた一次代謝物一斉分析メソッドの改良  
(15:30~16:00)

(㈱島津製作所) 伊藤友紀(LC/MS分析士初段)

6. 食品分析における前処理法の選択とLCとSFCの使い分け  
(16:00~16:30)

(味の素㈱) 岡本千聖(LC分析士初段)

7. 総括「LC, LC/MSにまつわる比較と選択のコツ」  
(16:30~17:00) (東京理科大学) 中村 洋

(LC分析士五段, LC/MS分析士五段)

参加費 LC研究懇談会個人会員:1,000円, 協賛学会および後援学会(日本分析化学会, 日本薬学会, 日本化学会, 日本農芸化学会)会員:3,000円, その他:4,000円, 学生:1,000円。参加申込締切後の受付はできませんので, ご了承ください。

情報交換会 講演終了後, 講師を交えて情報交換会を開催します(会費1,000円)。

締切後のご参加はできませんので, 参加希望者は必ず事前にお申込みください。

参加申込&参加費等納入締切日 10月14日(木)(入金締切時刻:15時まで)

申込方法 参加希望者は, 下記申込先にアクセスし, 氏名, 勤務先(電話番号), LC懇談会個人会員・協賛学会会員・その他の別及び情報交換会参加の有無を明記の上, お申込みください。お申込みが完了した場合には, 登録されたアドレス宛に「第364回液体クロマトグラフィー研究懇談会申込み受付(自動返信)」のメールが届きます。メールが届かない場合は, 世話人までお問い合わせください。参加費の納入が確認できた方には, 10月15日以降に①例会サイト入場URLと②「視聴者用操作マニュアル」をお送りします。また, 情報交換会参加費納入者には, ③情報交換会サイト入場URLをお知らせいたします。

申込先 <https://forms.gle/3hyBqU1tmDFRjVcY6>

銀行送金先 りそな銀行五反田支店(普通)0802349 口座名義 シヤ)ニホンペンセキカクカイ

(公益社団法人 日本分析化学会 液体クロマトグラフィー研究懇談会)

問合せ先 (公社)日本分析化学会 LC研究懇談会〔世話人 E-mail: terada.akitaka@jasco.co.jp〕

## ナノ材料の表面分析講習

主催 (一社)近畿化学協会触媒・表面部会

協賛 (公社)日本分析化学会近畿支部ほか

期日 11月4日(木)・5日(金)

会場 Zoom を利用したオンライン開催

プログラム

第1日(4日9:30~17:30)

開会挨拶 (京大院人環) 吉田寿雄

1. 表面分析概論 (関大環境都市工) 池永直樹

2. 組成分析(AAS, ICP-AES, XRF)

(阪府大院工) 亀川 孝

3. 光電子分光法(XPS, UPS) (阪府大院工) 堀内 悠

4. X線回折(XRD) (阪市大 ReCAP) 東 正信

5. X線吸収微細構造(XAFS)

(京大大学際融合) 朝倉博行

6. 電子スピン共鳴(ESR) (阪府大院工) 松岡雅也

7. 核磁気共鳴(NMR) (阪大院基礎工) 水垣共雄

第2日(5日9:30~16:45)

8. 顕微鏡(TEM・SEM・STM・AFM)

(近畿大理工) 田中淳皓

9. 紫外可視・光ルミネセンス(UV-vis, PL)

(京大院人環) 山本 旭

10. 赤外・ラマンスペクトル(FT-IR, Raman)

(関大環境都市工) 福康二郎

11. 質量分析(MS)

(神戸大院工) 谷屋啓太

12. 昇温スペクトル(TPD, TPR)

(阪大院工) 桑原泰隆

13. 総論・ケーススタディー

(阪市大 ReCAP) 吉田朋子

開会挨拶 (京大院人環) 吉田寿雄

参加費・申込方法 詳細は <https://kinka.or.jp/catalytic/> をご参照ください。

申込締切 10月14日(木)

申込・問合せ先 〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4 近畿化学協会触媒・表面部会〔電話:06-6441-5531, FAX:06-6443-6685, E-mail: catal@kinka.or.jp〕

## 2021年度「ぶんせき講習会」(発展編)

「分析における人工知能(AI)~AIでの課題を解決にむけて~」

主催 (公社)日本分析化学会近畿支部, 近畿分析技術研究懇談会

協賛 (公社)化学工学会関西支部, (一社)近畿化学協会, (公社)日本分析化学会近畿支部, (公社)有機合成化学協会関西支部, (一社)日本鉄鋼協会関西支部, (公社)日本金属学会関西支部, 関西分析研究会, (一社)化学とマイクロ・ナノシステム学会

近年人工知能(AI)を用いたデータ解析に注目が集まっています。日々データを扱う, 例えばスペクトル, 画像, アレイなどの複雑で大量のデータを扱うことの多い分析現場では, AIの担う役割が今後大きく広がる可能性があります。本講習会では, 主に分析化学において, AIに関心があるが, 何をどのように始めたらよいかかわからないなど, AIの初学者・初級者を対象に行う機械学習の入門コースとなります。

AIとは何か? 機械学習は何か? という素朴な疑問から, 機械学習を例題を使って「学習」とは何かについて学びます。その後, Pythonを使った機械学習の簡単な演習を行い, データを用いた実践を行います。この講習後, AIを使った課題解決に必要な問題設定ができるようになり, 自らの業務領域での

課題を発見し、解決に必要な AI ソリューションにつなげることができるようになります。

期日 11月26日(金) 13.30~17.00

会場 Webexによるオンライン開催 (Cisco Webex)

講習内容 AIに関する基礎的な講習とPythonを用いた機械学習の演習

対象者 AIに興味はあるが、内容についてあまり知らない方で、これからAIを用いて実験・研究してみたいと考えている方。

講習プログラム

#### 1. 【講習】分析とAI

AIとは何か、何ができるかについて説明し、分析化学の現場でAIがどのように活用できるのかについて考えます。AIを簡単にアクセスできるようになると、AIを実装した分析化学は革新的なテクノロジーになることができることを例に挙げていきます。

(13.30~14.15/45分) (阪大) 大城敬人

#### 2. 【講習】機械学習とそれを用いるための計画にむけて

AIを分析化学の現場で実装するためには、目標を定めてそれに沿った計画が必要です。そのために必要な、データを取り扱い方、データを処理するためのアルゴリズムなどを学び、機械学習を用いた分析手法を学びます。

(14.30~15.15/45分) (阪大) 小本祐貴

#### 3. 【演習】PythonによるAIの演習

AIの演習として、Pythonを用いた実践を行います。環境構築から、プログラム入門をして、データの可視化や機械学習を用いたモデル作成、予想などを行います。ディープラーニングなどを用いた学習も行います。

(15.30~17.00/90分) (阪大) 大城敬人/小本祐貴

\*お申込みいただいたメールアドレスに、Webex ミーティング招待状を送付します。

\*各自でご用意いただくパソコン(OS Windows 10 推奨)に、ウェブミーティングソフトのCisco Webexをダウンロードの上、インストールください。

\*当日、Webexの招待メールからミーティングルームにログインしてください。

\*また、参加者には事前に電子メールにてPDF資料(Webexのインストール方法、講義テキスト・Python環境構築手引き・コードのダウンロードリンクを含む)案内および受講方法の詳細を記したメールを送付します。

\*パソコン(OS Windows 10 推奨)に、Python環境構築を行ってください。やり方については、あらかじめお配りした資料の手引きをもとに行ってください。

\*当日のテキストは、各自でPDFを事前にダウンロードし、お使いください。

申込締切 11月21日(日)、定員(90名)。お申込受付は先着順とし、定員になり次第、締め切ります。11月21日(日)以降のキャンセルは不可。

参加費 主催・協賛団体所属会員5,000円、学生2,000円、会員外8,000円

申込方法 参加を希望される方は、近畿支部HP (<http://www.bunkin.org/>) から本講習会のページに入ってください、【参加申込フォーム】にてWebからお申し込みください。

\*お申込み後、自動返信メールが届きましたら、開催日までに参加費のお支払いをお願いいたします。参加費は銀行口座(りそな銀行御堂筋支店 普通預金 No. 2340726, 名義:公益社団法人日本分析化学会近畿支部)にお振り込みください。

申込先 〒550-0004 大阪市西区鞠本町1-8-4 大阪科学技術センター6階 (公社)日本分析化学会近畿支部 [電話:06-6441-5531, FAX:06-6443-6685, E-mail:mail@bunkin.org, 近畿支部HP: <http://www.bunkin.org/>]

問合先 大城敬人(大阪大学) [E-mail: toshiro@sanken.osa-

ka-u.ac.jp]

## 第62回機器分析講習会 第2コース: HPLCとLC/MSの基礎 《初級者、中級者のための実務講座》

主催 (公社)日本分析化学会関東支部

共催 (公社)日本化学会, (公社)日本薬学会, (公社)日本食品衛生学会, (公社)日本農芸化学会, (一社)日本環境化学会

HPLCとLC/MSの基礎について講習します。分離、検出の基礎、移動相調製、前処理などに関する講義、実習を行いません。初級者の方はHPLCとLC/MS操作に必要な基礎知識を全般的に得るための機会としてご利用ください。中級者の方は弱点的な補強または知識の整理にご利用ください。講義、実習ともに講師陣は装置、カラム、試薬の各メーカーの「液体クロマトグラフィー分析士初段」または「LC/MS分析士初段」以上を有するベテラン技術者が中心の、わかりやすい講習です。日々の作業に必要な実践的な知識が身につきます。受講した翌日からの業務、研究が必ず改善されるような内容ですので、是非ご参加ください。最新の情報や動向、トピックスについてもご紹介いたします。

本年は「液体クロマトグラフィー分析士初段」あるいは「LC/MS分析士初段」のいずれかの資格を希望される方(事前にメールにてお伺いいたします)には、本講習会にて無料で支部試験を実施します。「液体クロマトグラフィー分析士」と「LC/MS分析士」は日本分析化学会が認証した資格で、それぞれ液体クロマトグラフィーとLC/MSの理解・技量に応じて段位を認証する制度です。2012年11月には分析士の知識・技量の向上、並びに我が国の分析界の発展に貢献することを目的として「分析士会」も発足し、その社会的・学術的価値はますます高まりつつあり、経歴としても認知されています。是非この認証資格取得を講習会の受講とあわせご検討ください。支部試験の受験希望者には「2021年度液体クロマトグラフィー分析士初段試験(2月16日)」あるいは「2021年度LC/MS分析士初段試験(2月25日)」のいずれかの筆記試験免除(規定の受験料は別途かかります)のための支部試験を受けていただき、合格者には合格証を発行・郵送いたします。

期日 11月29日(月)

開催形態 Web開催(後日アドレスを通知いたします)

プログラム

|             |                                |                            |
|-------------|--------------------------------|----------------------------|
| 9.30~9.40   | オーガナイザーガイダンス                   | (東京理科大学) 中村 洋              |
| 9.45~10.30  | 講義1. HPLC・LC/MSの基礎と理論          | (東京理科大学) 中村 洋              |
| 10.35~11.20 | 講義2. HPLCとLC/MSにおける分離          | (アジレント・テクノロジー(株)) 熊谷浩樹     |
| 11.25~12.10 | 講義3. HPLCとLC/MSにおける検出          | (株)島津総合サービス リサーチセンター) 三上博久 |
| 12.10~13.00 | 昼休み                            |                            |
| 13.00~13.45 | 講義4. HPLCとLC/MSにおける前処理         | (日本ウォーターズ(株)) 佐々木俊哉        |
| 13.50~14.35 | 講義5. HPLCとLC/MS分析に用いる試薬・溶媒     | (富士フイルム和光純薬(株)) 昆 亮輔       |
| 14.40~15.25 | 講義6. LC/MSの基礎                  | (株)東レリサーチセンター) 竹澤正明        |
| 15.25~15.35 | 休憩                             |                            |
| 15.35~16.20 | 講義7. HPLCとLC/MSにおけるトラブルシューティング | (第一三共(株)) 合田竜弥             |
| 16.25~17.25 | 総合討論                           |                            |

## お知らせ

17.30～18.00 支部試験「液体クロマトグラフィー分析士」  
あるいは「LC/MS分析士」  
受講料（税込み） 会員（協賛学会会員を含む）25,000円、会  
員外 35,000円。参加費の払い戻しはいたしませんので、あ  
らかじめご了承ください。  
募集人員 40名（定員になりしだい締め切ります）。  
参加者の特典 総合討論では、仕事上の問題点につき可能な限  
り質問にお答えいたします。時間の制約もありますので質問  
事項につきましては、あらかじめ下記お問い合わせメールに  
てお寄せくだされば幸いです。  
支部試験 受験希望者は、ご自身のPCをご持参ください。受  
験者のPCに10問の試験問題を送信しますので、30分以内  
に解答を返信してください。  
申込方法 下記の関東支部ホームページ記載の申込用メールア  
ドレス宛に同ページ記載の申込内容に対応する必要事項を記  
入して送信してください。  
<https://kanto.jsac.jp/62thno2course/>  
申込締切 11月15日（月）  
問合せ先 [kanto@jsac.or.jp](mailto:kanto@jsac.or.jp)

- (2) フリガナ
- (3) 勤務先（大学名・企業名等）
- (4) 連絡先（住所）
- (5) 郵便番号
- (6) 電話番号
- (7) 連絡先メールアドレス
- (8) 参加内容（一般公演・学生講演・参加のみ）
- (9) 講演タイトル
- (10) 発表者

講演要旨執筆要綱 A4版1枚。余白は上下各20mm、左右各  
24mm。図は直接挿入。1枚目の左上隅（8字×4行）は空  
白とし、講演題目（MSゴシック、太字、14pt）、一行あけ  
て発表者氏名（MS明朝、11pt、所属略称は（ ）内にまと  
め、氏名にふりがな、講演者に○印）、1行あけて本文をお  
書きください。イオンクロマトグラフィー研究懇談会ホーム  
ページ（<http://www.jsac.or.jp/~ic/>）内の「第37回イオン  
クロマトグラフィー討論会」でのリンクより、要旨フォー  
マットをダウンロードできますので、ご利用ください。

問合せ先 〒780-8520 高知県高知市曙町2-5-1 高知大学理  
工学部内 イオンクロマトグラフィー研究懇談会事務局 森  
勝伸・森みかる〔電話：088-844-8306、E-mail: [ic@jsac.jp](mailto:ic@jsac.jp)〕

### 2021年第37回イオンクロマトグラフィー討論会 —講演・参加募集—

主催（公社）日本分析化学会イオンクロマトグラフィー研究  
懇談会

本会はイオンクロマトグラフィー（IC）、キャピラリー電気  
泳動等、イオンの分離・分析方法全般に関して討論する場とし  
て、37回目を迎えることになりました。ICをはじめとするイ  
オン分析法は、大学、企業、公設試等、あらゆる機関で利用さ  
れておりますが、必ずしも公定法に則ったルーチンワーク的な  
作業だけでは十分な測定が達成されません。実際に、水試料の  
みならず、固体や気体試料、複雑なマトリックスを有する試料  
等を高精度に測定する上で、色々な工夫や知恵を取り入れるこ  
とで、満足のいく分析結果が得られるケースが多くあります。  
今回は、コロナ感染防止対策のため、オンライン開催となりま  
すが、イオン分析における新たな「発見」や「気づき」を共有  
するため、基礎、応用、実装化の事例を紹介する講演を広く募  
集いたします。

期日 12月3日（金）

会場 オンライン開催（Zoom）

ホームページ <http://www.jsac.or.jp/~ic/>

参加費（要旨含） 一般：2,000円、学生：1,000円

講演形式 依頼講演、企業講演、一般講演、学生講演（全講  
演、口頭発表のみ）

スケジュール

申込締切

①講演申込締切：10月15日（金）午後5時

②要旨提出締切：10月29日（金）午後5時

③参加申込締切：10月29日（金）午後5時

※当日参加登録も受け付けますが、事前参加登録にご協力く  
ださい

講演・申込方法（Webもしくは電子メール）

①Web：イオンクロマトグラフィー研究懇談会ホームペ  
ージ（<http://www.jsac.or.jp/~ic/>）のトップ画面にあります  
「第37回イオンクロマトグラフィー討論会」にアクセス  
いただき、【講演・参加申込（Forms）】にてお申込くださ  
い。

②電子メール（宛先：[ic-forum@jsac.jp](mailto:ic-forum@jsac.jp)）：件名を「第37  
回イオンクロマトグラフィー討論会」とし、講演申込は以  
下(1)～(10)のすべてを、参加のみ場合は(1)～(8)をお知らせ  
ください。

(1) 申込者名

——以下の各件は本会が共催・協賛・  
後援等をする行事です——

◎詳細は主催者のホームページ等でご確認ください。

### (公社)日本材料学会腐食防食部門委員会 第338回例会

主催 (公社)日本材料学会  
期日 9月28日(火)  
会場 オンライン開催  
ホームページ <http://www.jsms.jp>  
連絡先 〒606-8301 京都府京都市左京区吉田泉殿町1-101  
(公社)日本材料学会〔電話:075-761-5321, FAX:075-761-5325, E-mail:jimu@office.jsms.jp〕

### プラズマ分光分析研究会第113回講演会

一品質管理等のルーチン分析から最先端の研究開発を支える分析化学の底力—

主催 プラズマ分光分析研究会  
期日 10月15日(金)  
会場 福山市生涯プラザおよびZoomによるオンライン  
ホームページ <https://plasma-dg.jp/>  
連絡先 プラズマ分光分析研究会事務局 沖野晃俊〔電話・  
FAX:045-924-5688, E-mail:office@plasma-dg.jp〕

### 第57回熱測定討論会

主催 日本熱測定学会  
期日 10月27日(水)~29日(金)  
会場 オンライン(Webex Meetings)  
ホームページ <https://www.netsu.org/2021online/>  
連絡先 〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮澤ビル601 日本熱測定学会事務局〔電話:03-5821-7120,  
FAX:03-5821-7439, E-mail:netsu@mbd.nifty.com〕

### 日本学術会議フォーラム 「ゼロカーボン社会を支える最先端分析技術」

主催 日本学術会議  
期日 11月11日(木)  
会場 オンライン開催  
ホームページ  
<https://form.cao.go.jp/scj/opinion-0067.html>  
連絡先 日本学術会議事務局企画課学術フォーラム担当〔電話:  
03-3403-6295〕

### 第11回イオン液体討論会

主催 イオン液体研究会  
期日 11月18日(木)・19日(金)  
会場 Web開催  
ホームページ <http://www.ilra.jp/>  
連絡先 第11回イオン液体討論会事務局〔E-mail:  
11thmeeting@ilra.jp〕

### (公社)日本分光学会第5回MAIRS ワークショップ

主催 (公社)日本分光学会  
期日 11月19日(金)  
会場 京都大学化学研究所  
ホームページ <https://www.bunkou.or.jp/>  
連絡先 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究  
所 長谷川 健〔電話:0774-38-3070, FAX:0774-38-3074, E-mail:htakeshi@scl.kyoto-u.ac.jp〕

### 第36回分析電子顕微鏡討論会

主催 (公社)日本顕微鏡学会分析電子顕微鏡分科会  
期日 12月9日(木)・10日(金)  
会場 オンラインによるWeb会議形式  
ホームページ  
<https://bunseki-denken.eng.hokudai.ac.jp/>  
連絡先 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター マルチスケール機能集積研究室 分析電子顕微鏡討論会事務局 坂口紀史〔電話・FAX:011-706-6788, E-mail:bunseki@eng.hokudai.ac.jp〕

### ゼロカーボンエネルギーシステム国際会議 International Symposium on Zero-Carbon Energy Systems, IZES

主催 東京工業大学科学技術創成研究院ゼロカーボンエネルギー研究所 IZES実行委員会  
期日 2022年1月11日(火)~13日(木)  
会場 東京工業大学大岡山キャンパス  
ホームページ <https://www.izes1.org/>  
連絡先 東京工業大学科学技術創成研究院ゼロカーボンエネルギー研究所 国際会議 IZES事務局〔E-mail:izes@zc.iir.titech.ac.jp〕

### みる・はかる・未来へつなぐ科学機器展 東海サイエンスパーク2022

主催 東海科学機器協会, (一社)愛知県計量連合会, (株)産業経済新聞社  
期日 2022年6月2日(木)~4日(土)  
会場 名古屋国際会議場  
ホームページ <http://www.miruhakaru.jp>  
連絡先 〒100-8125 東京都千代田区大手町1-7-2 産経新聞社事業本部 コンベンション事業部〔電話:03-3273-6180, FAX:03-3241-4999, E-mail:miruhakaru@sankei.co.jp〕

## 「分析化学」特集“分析試薬の可能性を探る”の論文募集

「分析化学」編集委員会

「分析化学」編集委員会は、分析試薬研究懇談会と共同で「分析試薬の可能性を探る」と題した特集を企画しました。分析試薬は、あらゆる分析化学の方法論にとって、その能力を引き出すための必須の存在です。これまでも、例えばクロマトグラフィーや溶媒抽出における対象物質の検出、分離用試薬を始め、様々な試薬が分析化学を支えてきました。現在では、生命科学から環境分野まで、ありとあらゆる分析化学が関わる対象で、多彩な試薬がこれを支えています。今後、SDGsに代表される新しい社会に必須の研究と技術の発展に伴う新たな分析対象の広がりと共に、分析試薬もまた、従来とは次元が異なる発展を見せようとしています。このような背景に鑑み、本特集号では新規な分析試薬の開発はもとより、分析試薬を用いる新規な分析手法、試料の調製法、得られる情報の処理などに関する工夫や様々な応用例に関する論文の投稿をお待ちしています。詳細は「分析化学」誌ホームページをご参照ください。

特集論文申込締切：2021年9月17日（金）

特集論文原稿締切：2021年10月22日（金）

## 「分析化学」編集委員会特集“分離分析の進展”の論文募集

「分析化学」編集委員会

「分析化学」誌では、毎年第6号に「編集委員会特集」として特集号を企画しています。2022年度（第71巻）の「編集委員会特集」のテーマは、『高感度解析に寄与する分離分析技術』に決定いたしました。分析技術は種々の分野における基盤技術であり、新たなサイエンスを切り拓く原動力として重要な役割を果たしてきました。近年、質量分析装置の発展は目覚ましく、各分析機器メーカーから販売されている装置を購入すれば高感度かつ精密に、その質量を測定することが可能となっています。また、操作性、利便性、迅速性も格段に向上しており、もはや検出器として質量分析装置を用いることがスタンダードとなりつつあります。質量分析装置と同様に各検出器の感度も飛躍的に上昇していることを鑑みると、質量分析装置を含めた、これら最新の検出器に目的とする分析対象物をいかにして高純度に届けるかが課題として挙げられます。

上記状況に鑑み、本特集では、高感度解析に寄与する分離分析技術と題し、クロマトグラフィーや電気泳動などの分離分析を対象とした研究に着目することとしました。新たなサイエンスを切り拓くための分離技術、新素材での新しい分離様式およびその応用に関する論文の投稿をお待ちしております。また、「若手研究者の初論文特集」への応募資格を満たしている方は、本特集論文と兼ねて投稿していただくこともできますので、若手の研究者の皆様のご投稿もお待ちしております。

詳細は「分析化学」誌の6号及びホームページを参照ください。

なお、投稿申込締切日は10月1日（金）、原稿締切日は12月3日（金）です。

## 「分析化学」年間特集“省”の論文募集

「分析化学」編集委員会

「分析化学」では2010年より「年間特集」を企画しており、2022年度は「省」をテーマとすることと致しました。

世界の総人口は現在約78億人となり、人々が健康で豊かに暮らしていくためには、限られた資源を有効に活用することが

不可欠です。また、誰もが高度な科学技術や医療技術の恩恵を受けられるよう工夫することは、持続可能な開発の理念に資する、転じて我が国の近現代史を顧みますと、少ない資源の元での効率の良い技術開発はお家芸と表現しても過言ではなく、分析化学の分野においても、新しい分析方法・技術の開発や改良を通して、複雑化・多様化した現代社会に大きく貢献しているところではあります。

こうした背景から、本特集では「省」をキーワードとして分析化学における基礎・応用を含めて幅広い観点で見渡し、分析化学が担う役割を社会に向けて発信することを目的としています。国内外、産学官を問わず、「省」に関わる分析化学の研究・開発に従事されている多くの皆様方からの投稿をお待ちしておりますので、是非この機会をご活用ください。なお、詳細は「分析化学」誌の9号及びホームページをご参照ください。

特集論文原稿締切：2021年11月12日（金）（第2期）

## 初めて書く論文は母語の日本語で！ “第20回若手研究者の初論文特集”募集のお知らせ

「分析化学」編集委員会

「分析化学」編集委員会では、2021年（第70巻）に第20回「若手研究者の初論文特集」を企画します。卒研究生、修士・博士課程院生並びに若手研究者の方々にとって、ご自分の研究成果を日本語で投稿できるよい機会です。なお、2019年より本特集を年間特集とし、都合の良いときに執筆して投稿できるようにしました。年間を通して論文原稿を受け付け、審査を経て掲載可になり次第随時掲載いたしますので、奮ってご投稿ください。

なお、詳細は「分析化学」誌HPをご参照ください。

## 日本分析化学会標準物質についてのお知らせ

認証標準物質の認証値については、多数の試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に標準物質委員会が認証したものである。PT表示の標準物質はISO/IEC17043に基づいて、技能試験で報告された多数の機関の分析値から求めた中央値を付与値として、標準物質委員会が認めたものである。試料の分析にあたり、本標準物質は併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。

認証書などさらに詳しい情報は本会ホームページ (<https://www.jsac.jp>) をご覧ください。

### ◇有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質（Pb, Cd, Cr, Hg）

JSAC 0601-3, JSAC 0602-3 は好評のうち品切れとなり、頒布を中止いたしました。

### ◇有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質（Pb, Cd, Cr）

[JSAC 0611-2～JSAC 0615-2（ディスク状、5枚箱入り）]

RoHS規制対象無機成分蛍光 X 線分析用として開発した。プラスチックの材質はポリエステル樹脂である。Hgは添加せず、次に示す新たな Hg 専用標準物質を開発した。頒布本体価格：ディスク5枚入り1セット、本会団体会員：100,000円、それ以外：150,000円。

### ◇水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質（Hg 専用）

[JSAC 0621～JSAC 0625（ディスク状、5枚箱入り）]

RoHS規制対象無機成分蛍光 X 線分析用として開発した。Hg含有率を5水準で認証したポリエステル樹脂である。頒布本

体価格：ディスク 5 枚入り 1 セット、本会団体会員：70,000 円、それ以外：105,000 円。

◇有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック標準物質 (Pb, Cd, Cr, Hg, Br)

[JSAC PT0631, JSAC PT0632 (ディスク状, 2 枚箱入り)]

RoHS 規制対象無機成分蛍光 X 線分析用として開発した。プラスチックの材質はポリエステル樹脂である。頒布本体価格：ディスク 2 枚入り 1 セット、本会団体会員：30,000 円、それ以外：45,000 円。

◇ポリ臭化ジフェニルエーテル成分 (PBDEs) 化学分析用プラスチック認証標準物質

[JSAC 0641, JSAC 0642 (粉末状, 25 g 瓶入り 2 本組)]

RoHS 規制の対象となる臭素系難燃剤の PBDEs の 7 成分と全 Br を化学分析用として開発した。プラスチックの材質はポリエステル樹脂である。頒布本体価格：25 g 瓶入り各 1 本, 2 本 1 組 1 セット、本会団体会員：95,000 円、その他：130,000 円。

◇臭素成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Br 専用)

[JSAC 0651~JSAC 0655 (ディスク状, 5 枚箱入り)]

RoHS 規制の対象となるプラスチック中の Br の蛍光 X 線分析用として開発した。プラスチックの材質はポリエステル樹脂である。頒布本体価格：ディスク 5 枚入り 1 セット、本会団体会員：70,000 円、それ以外：91,000 円。

◇塩素の化学分析用プラスチック標準物質 (Cl 専用)

[JSAC PT0661-1~JSAC PT0661-3 (ディスク状)]

RoHS 規制の対象となるプラスチック中の Cl の化学分析用として開発した。プラスチックの材質はポリエステル樹脂である。頒布本体価格：ディスク 1 枚につき 10,000 円、ディスク 2 枚につき 15,000 円、ディスク 3 枚につき 20,000 円。

◇フタル酸エステル化学分析用プラスチック標準物質

[JSAC PT0671 (粒状, 3 g 及び 10 g 瓶入り)]

RoHS 規制対象となったフタル酸エステル分析用として新しく開発した。プラスチックの材質はポリエチレン樹脂である。主要成分は DEHP, BBP, DBP, DIBP, DINP, DIDP 及び DNOP である。頒布本体価格：3g 入り瓶 1 本につき、本会団体会員：50,000 円、それ以外：75,000 円。10g 入り瓶 1 本につき、本会団体会員：80,000 円、それ以外：120,000 円。

◇金属成分分析用土壌認証標準物質 (全量分析および環境省告示 H10 年 21 号対応)

[JSAC 0401, JSAC 0411 (粉末状, 50 g 瓶入り)]

褐色森林土および火山灰土壌に含まれる Cd, Pb, Cr, As, Se, Be, Cu, Zn, Ni, Mn および V の 11 成分の含有率、溶出試験値を認証した標準物質である。頒布本体価格：50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員：50,000 円、それ以外：75,000 円。

◇無機成分分析用土壌認証標準物質 (全含有率および環境省告示 H15 年 19 号対応)

[JSAC 0402-2 (粉末状, 60 g 瓶入り, 新ロット), JSAC 0403 (粉末状, 50 g 瓶入り)]

JSAC 0401 に比べ高い濃度になるように褐色森林土に無機成分を添加調製した 2 種類のものである。土壌中の Cd, Pb, As, 全 Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F の 13 成分の全含有率と一部の成分の 19 号対応土壌含有量をそれぞれ認証した。頒布本体価格：60 g 又は 50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員：50,000 円、それ以外：75,000 円。

◇有害金属成分分析用汚染土壌認証標準物質

[JSAC 0461 (低濃度) ~ JSAC 0466 (高濃度) (粉末状, 25 g 瓶入り 6 本組)]

工場跡地の再開発、土壌汚染調査などで土壌中の有害成分の分析のために、JSAC 0402, JSAC 0403 に比べ更に高い濃度になるように褐色森林土に Cd, Pb, As, Cr, Se, Hg の 6 成分の濃度を変えて添加調製した 6 種類のものである。頒布本体価格：25 g 褐色瓶入り 6 種類を 1 セットで、本会団体会員：140,000 円、それ以外：182,000 円。

◇無機成分分析用河川水認証標準物質

[JSAC 0301-4a (500 mL フッ素樹脂製瓶入り)]

新ロットを作製し、頒布を開始している。河川水や類似したマトリックスをもつ水の無機成分分析における分析値の信頼性向上を目的に開発した。主要成分として、Cr, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Mo, U, K, Na, Mg, Ca の含有率を認証したものである。頒布本体価格：JSAC 0301-4a (500 mL フッ素樹脂製瓶入り 1 本) につき本会団体会員：25,000 円、その他：37,500 円。JSAC 0301-4a を単品で頒布しています。JSAC 0302 については次ロット作製中。

◇農薬成分分析用土壌認証標準物質 (シマジン、ディルドリン全量分析および溶出試験対応)

[JSAC 0441 (シマジン—高濃度), JSAC 0442 (シマジン—低濃度) (粉末状, 60 g 瓶入り)]

農地および農地跡から採取した土壌中の残留農薬として、窒素系のシマジンと塩素系のディルドリンについてはその全量分析値を、また、シマジンについては溶出濃度 (H13 年環境庁告示 16 号) を認証した土壌標準物質である。シマジンは土壌環境基準 (溶出濃度) が定められているが、ディルドリンは現在環境基準の項目にない。頒布本体価格：60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員：25,000 円、それ以外：37,500 円。

◇無機成分分析用石炭灰認証標準物質

[JSAC 0521, JSAC 0522 (粉末状, 50 g 瓶入り, 2 本組)]

国内炭灰および外国炭灰の 2 種類からなり、主要成分として Si, Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, P, Sr, Ti, C, S の 12 成分並びに微量成分の As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn の 15 成分および強熱減量 (LOI) の含有率を認証したものである。頒布本体価格：50 g 入り褐色ガラス瓶 2 本 1 組 1 セット、本会団体会員：95,000 円、その他：130,000 円。

◇ダイオキシン類分析用フライアッシュ認証標準物質

[JSAC 0501 (高濃度), JSAC 0502 (低濃度) (粉末状, 50 g 瓶入り)]

都市ゴミ焼却炉の排煙集塵装置で捕集したフライアッシュ中のダイオキシン類成分の含有率を認証したものである。認証成分は、① 2,3,7,8 位が塩素置換された四ないし八塩素化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs) およびそのジベンゾフラン (PCDFs) の異性体 17 種、並びに PCDDs, PCDFs の同族体 10 種、② ダイオキシン様 PCBs (DLPCBs) の異性体 12 種、③ ダイオキシン類合計と TEQ 換算値である。頒布本体価格：50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員：100,000 円、それ以外：150,000 円。

◇ダイオキシン類分析用焼却炉ばいじん認証標準物質

[JSAC 0511, JSAC 0512 (粉末状, 60 g 瓶入り)]

木くずを主とするごみ焼却炉から捕集したばいじん中のダイオキシン類すなわち、① PCDDs および PCDFs の異性体並びに同族体、② DLPCBs 異性体、③ ダイオキシン類合計の成分含有率と TEQ 換算値を認証したものである。頒布本体価格：60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員：50,000 円、それ以外：75,000 円。

## ◇ダイオキシン類分析用土壌認証標準物質

[JSAC 0421 (低濃度), JSAC 0422 (高濃度) (粉末状, 60 g 瓶入り)]

廃棄物焼却場付近山林の表層及び中層土壌中のダイオキシン類すなわち, ① PCDDs および PCDFs の異性体並びに同族体, ② DLPCBs 異性体および ③ ダイオキシン類合計の成分含有率と TEQ 換算値を認証したものである。頒布本体価格: 60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員: 100,000 円, それ以外: 150,000 円。

## ◇ダイオキシン類・PCB 同族体分析用河川底質認証標準物質

[JSAC 0431 (低濃度), JSAC 0432 (高濃度) (粉末状, 60 g 瓶入り)]

河川で採取した底質中のダイオキシン類すなわち, ① PCDDs および PCDFs の異性体 17 種並びに同族体 10 種, ② ジオルト体を除く DLPCBs 12 種, ③ ダイオキシン類合計の成分含有率のほか, ④ PCDDs および PCDFs の 1~10 塩素化までの PCB 同族体合計の成分含有率と TEQ 換算値を認証したものである。頒布本体価格: 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員: 100,000 円, それ以外: 150,000 円。

## ◇ダイオキシン類・PCB 同族体分析用海域底質認証標準物質

[JSAC 0451 (低濃度), JSAC 0452 (高濃度) (粉末状, 60 g 瓶入り)]

国内海域で採取した底質中のダイオキシン類すなわち, ① PCDDs および PCDFs の異性体 17 種並びに同族体 10 種, ② ジオルト体を除く DLPCBs 12 種, ③ ダイオキシン類合計の含有率のほか, ④ PCDDs および PCDFs の 1~10 塩素化までの PCB 同族体合計の成分含有率と TEQ 換算値を認証したものである。頒布本体価格: 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員: 100,000 円, それ以外: 150,000 円。

## ◇ダイオキシン類分析用模擬排水認証標準物質

[JSAC 0321-3 (3 L 瓶入り, 2 本組)]

極めて微細に粉碎したフライアッシュなどを水中に分散させて調製した模擬排水中のダイオキシン類すなわち, ① PCDDs および PCDFs の異性体並びに同族体, ② DLPCBs 異性体および ③ ダイオキシン類合計の成分含有率と TEQ 換算値を認証したものである。頒布本体価格: 3 L 入り褐色ガラス瓶 2 本 1 組 1 セットで, 本会団体会員: 50,000 円, それ以外: 75,000 円。

## ◇微量酸素分析用鉄鋼認証標準物質

[JSAC 0111 (円柱状, 1 個瓶入り)]

表面の付着酸素を除く微量酸素の含有率を認証した鉄鋼(軸受け鋼)標準物質であり, 認証値の決定は表面酸素の影響を受けない基準分析法としての荷電粒子放射化分析法による。頒布本体価格: 瓶入り 1 個で本会団体会員: 15,000 円, それ以外: 22,500 円。

## ◇微量金属成分分析用アルミニウム認証標準物質

[JSAC 0121-B (角状, 1 個瓶入り), JSAC 0121-C (チップ状, 50 g 袋入り)]

高純度アルミニウムに微量の元素を添加して調製した標準物質で, Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Zn, Ti, Cr, Zr および B の 10 元素の含有率を認証している。頒布本体価格: 各形状とも本会団体会員: 12,000 円, それ以外: 18,000 円。

## ◇金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質

[JSAC 0131~JSAC 0134 (ディスク状, 4 枚箱入り)]

RoHS 規制対応および電気・電子部品などのはんだ付け工程の品質管理を目的に開発した。材質は Sn-Ag-Cu 系のはんだで, Pb, Cd, Ag, Cu の含有率を変えた 4 水準 1 組となってい

る。頒布本体価格: ディスク 4 枚入り 1 セット, 本会団体会員: 150,000 円, その他: 195,000 円。

## ◇LSI 用二酸化ケイ素認証標準物質

[JAC 0011~JAC 0013 (粉末状, 75 g 瓶入り 3 本組)]

高純度非晶質二酸化ケイ素粒子に U および Th 溶液を含浸させ, 乾燥, 焼成して調製したもので, LSI 関連材料中に微量に含まれる U および Th 成分の分析に用いるものである。頒布本体価格: 1 セットで本会団体会員: 150,000 円, それ以外: 200,000 円。

## ◇LSI 用高純度アルミニウム認証標準物質

[JAC 0021~JAC 0023 (片状, ピン状, 角状ごとの 3 組)]

高純度アルミニウムを融解して調製したもので, LSI 関連材料中に微量に含まれる U および Th 成分の分析に用いる標準物質で, U および Th の含有率は 3 水準である。頒布本体価格: 1 セットで本会団体会員: 150,000 円, それ以外: 200,000 円。

## ◇微量元素分析用 高純度マグネシウム認証標準物質

[JAC 0141~JAC 0143 (ディスク状, 3 種)]

JIS H 2150 に準拠したインゴットからピレットを作製し, 押し出し加工により丸棒にし, ディスク状に切り出した標準物質で 3~6 元素を認証した。頒布本体価格: 1 ディスクで本会団体会員: 40,000 円, それ以外: 60,000 円。

## ◇汎用マグネシウム合金認証標準物質

[JAC 0151~JAC 0154 (ディスク状, 4 種)]

JIS H 4203 に準拠したマグネシウム合金を連続鋳造で作製したピレットを押し出し加工により丸棒にし, ディスク状に切り出した標準物質で Al, Mn, Zn を主成分に他 3~7 元素を認証した。頒布本体価格: 1 ディスクで本会団体会員: 40,000 円, それ以外: 60,000 円。

\*上記高純度マグネシウム認証標準物質 3 種を合わせた 7 種を 1 セット購入の場合, 10% 引きです。

## ◇栄養成分等分析用粉乳標準物質

JSAC PT0711-4 は好評のうち品切れとなり, 頒布を中止いたしました。

## ◇栄養成分等分析用魚肉ソーセージ標準物質

JSAC PT0721-4 は好評のうち品切れとなり, 頒布を中止いたしました。

申込方法 希望標準物質名(製品番号も明記), 申込者氏名, 送付先(郵便番号, 住所, 所属, 電話番号), 団体会員・それ以外の別(団体会員の場合は会員 ID), 数量・料金, 請求書宛名を明記のうえ, 下記にお申し込みください。なお, 本体価格は送料込み, 消費税別です。

申込及び問合せ先 〒105-0012 東京都港区芝大門 2-12-7 (RBM 芝パークビル) 西進商事(株)東京支店 [電話: 03-3459-7491, FAX: 03-3459-7499, E-mail: info@seishinsyoji.co.jp, URL: http://www.seishinsyoji.co.jp/]

技術的な問合せ先 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 (公社)日本分析化学会 標準物質委員会 事務局 [電話: 03-3490-3352, FAX: 03-3490-3572, E-mail: crmpt@ml.jsac.or.jp, URL: https://www.jsac.jp/]

## ぶんせき誌「技術紹介」の原稿募集

『ぶんせき』編集委員会

分析化学は種々の分野における基盤技術であり、科学や産業の発達・発展だけでなく、安全で豊かな生活の実現に分析機器が大きく貢献してきました。近年の分析機器の高性能化・高度化は目覚ましく、知識や経験がなくても、微量物質の量や特性を測定できるようになりました。この急速な発展は、各企業が持つ高度で多彩な技術やノウハウによって達成されたといっても過言ではありません。一方、高度化された分析機器の性能・機能を十分に発揮させるためには、既存の手法に代わる新規な分析手法が必要であり、高度な分析機器に適合した分析手法や前処理手法の開発が分析者にとって新たな課題となっています。また、分析目的に合致した高純度試薬の開発に加えて、測定環境の整備、試薬や水の取り扱いなどにも十分な配慮が必要です。極微量の試料を分析する際には、測定原理を把握すると共に、手法や操作に関する知識・技能を身に付ける必要があると考えます。

このような背景を鑑み、『ぶんせき』誌では新たな記事として「技術紹介」を企画いたしました。分析機器の特徴や性能、機器開発に関わる技術、そしてその応用例などを紹介・周知することが分析機器の適正な活用、さらなる普及に繋がると考えており、これらに関する企業技術を論じた記事を掲載することといたしました。また、分析機器や分析手法の利用・応用における注意事項、前処理や操作上のコツなども盛り込んだ紹介記事を歓迎いたします。これらの記事を技術紹介集として、『ぶんせき』誌ホームページ内に蓄積することで、様々な分野における研究者や技術者に有用な情報を発信でき、分析化学の発展に貢献できるものと期待しております。分析機器や分析手法の開発・応用に従事されている多くの皆様方からのご投稿をお待ちしております。

## 記

1. 記事の題目：「技術紹介」
2. 対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事
  - 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術、
  - 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術、
  - 3) 分析機器および分析手法の応用例、
  - 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説、
  - 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項、
  - 6) その他、分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情報など
3. 新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。
4. お問い合わせ先：日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会 [E-mail: bunseki@jsac.or.jp]

## 「お知らせ」欄原稿について

支部並びに研究懇談会の役員の皆様：掲載用の原稿ファイルをどうぞ電子メールでお送りください。送り先は shomu@jsac.or.jp です。原稿の長さには制限はありませんが原稿締切日は掲載月の前々月 25 日（例：1 月号掲載→11 月 25 日締切）となっておりますのでご注意ください。

本会外から掲載をご希望の場合は以下をご参照ください。

- 1) 掲載できるものは本会が共催、協賛、後援するものに限られます。

- 2) 国際会議につきましては共催、協賛、後援申請に関する規程並びにフォームがありますので、ホームページをご覧ください。ただ、本会事務局長宛にお問い合わせください。
- 3) 国際会議以外の講演会等に関しましては、会名、会場、主催団体名、同代表者名、開始期日、終了期日、連絡先並びに同電子メールを記載のうえ、書面でお申し出ください。
- 4) 掲載原稿の作成要領に関しましては承諾をご返事する際にお知らせします。
- 5) 本会支部または研究懇談会が共催、協賛、後援を承諾した事業につきましては、その旨をメールにお書きいただき、原稿ファイルを shomu@jsac.or.jp にお送りください。

国際会議以外の共催、協賛、後援に関する規程抜粋（共催）

8. 討論会、講演会等の共催とは、その討論会、講演会等の開催について、本会は主体性を持たず、会誌等を通じて広報活動等の援助を行う場合をいう。
9. 本会が討論会、講演会等を共催する場合は、その討論会、講演会等の主要議題が本会の専門分野と関連を持ち、本会正会員が会議の準備、運営等の委員に若干名加わることを条件とする。
10. 本会が共催する討論会、講演会等に対しては、他学協会長等の申し出によって会誌等による広報活動の援助を行う。特に理事会の承認を得て分担金を支出することがある。（後援又は協賛）
11. 討論会、講演会等の後援又は協賛とは、本会がその討論会、講演会等の開催に賛同し、後援又は協賛団体の一つとして、本会名義の使用を認める場合をいう。
12. 本会が討論会、講演会等を後援又は協賛する場合は、その討論会又は講演会が分析化学に関連を持ち、その開催が本会会員にとっても有意義であることを条件とする。
13. 本会が後援又は協賛する討論会、講演会等に対しては、希望に応じ会誌等による広報活動の援助を行うことがある。

## 「分析化学産業技術論文賞」のご案内

「分析化学」編集委員会

「分析化学」編集委員会では、2019 年に「分析化学産業技術論文賞」を設けました。独創的であり、実用的な分析技術や測定機器、並びに科学技術や産業の発展に貢献すると認められる論文を選定し、表彰することといたしました。企業技術を周知する場としても活用して頂けるかと思っておりますので、奮ってご投稿ください。また、国内における科学技術の国際競争力強化のため産学連携が推進されています。その研究成果を企業の視点からご投稿ください。若手研究者のご投稿もお待ちしております。詳細は「分析化学」誌ホームページをご参照ください。

表彰対象論文：1) 独創的であり、実用的な分析技術や機器、並びに科学技術や産業の発展に貢献すると認められた論文。2) 企業あるいは公設試験研究機関に所属する者が筆頭著者あるいは連絡代表者である論文。

【ア行】

(株)エス・ティ・ジャパン…………… A3  
エルガ・ラボウォーター…………… 表紙3

【サ行】

(株)島津製作所…………… 表紙2  
西進商事(株)…………… カレンダー裏

(株)ゼネラルサイエンスコーポレーション

…………… A4

【ナ行】

日本ウォーターズ(株)…………… 表紙4  
日本分光(株)…………… A1

【ハ行】

ビー・エー・エス(株)…………… A8

(株)日立ハイテク…………… A10

フロンティア・ラボ(株)…………… A9

製品紹介ガイド…………… A6~7

日本分析化学会 第70年会のお知らせ

日本分析化学会 第70年会 オンライン開催  
会期：2021年9月22日（水）～24日（金）

本年会では、下記の協賛メニューを募集しております。

- 大会ホームページバナー広告
- 付設展示会（オンライン版）
- 企業セミナー（ランチタイムオンラインセミナー）

大会ホームページバナー広告

・2021年7月～9月 1枠 ￥30,000（税別）

付設展示会（オンライン版）

・1コマ ￥50,000（税別）

企業セミナー（ランチタイムオンラインセミナー）

・1枠 ￥50,000（税別）

2022年 第82回分析化学討論会及び第71年会 開催予告

■第82回分析化学討論会

会場：茨城大学水戸キャンパス（茨城県水戸市）

会期：2022年5月14日（土）～15日（日）

■日本分析化学会第71年会

会場：岡山大学津島キャンパス（岡山県岡山市）

会期：2022年9月14日（水）～16日（金）

※会期、会場は変更する場合があります。

お問合せ  
お申込み

株式会社 明 報 社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

TEL (03) 3546-1337 FAX (03) 3546-6306

E-mail info@meihosha.co.jp ホームページ <http://www.meihosha.co.jp>

## 原子スペクトル分析

## 各種水銀測定装置

日本インスツルメンツ(株)  
電話 072-694-5195 営業グループ  
<https://www.hg-nic.com>

## 分子スペクトル分析

FTIR 用アクセサリーの輸入・製造の総合会社  
市販品から特注まであらゆるニーズに対応  
(株)システムズエンジニアリング  
<https://www.systems-eng.co.jp/>  
E-mail: info@systems-eng.co.jp

紫外可視分光光度計 UH3900S/UH3900D  
高感度分光蛍光光度計 F-7100  
(株)日立ハイテックサイエンス  
<https://www.hitachi-hightech.com/hhs/>  
E-mail: hhs-info.fy.ml@hitachi-hightech.com

高いパフォーマンスと使いやすさの両立  
分光蛍光光度計 FP-8050series  
日本分光(株) 電話 042-646-4111(代)  
<https://www.jasco.co.jp>

## レーザー分光分析

レーザーアブレーション LIBS 装置 J200  
伯東(株)システムプロダクツカンパニー  
電話 03-3225-8052 <http://www.g5-hakuto.jp>  
E-mail: info@g5-hakuto.jp

## NMR・ESR・磁気分析

NMR スペクトル解析ソフトウェア Mnova  
(株)リアクト 担当: 化学事業部 梅本  
電話 045-567-6633  
E-mail: umemoto@react-corp.com  
<https://www.react-corp.com/>

## クロマトグラフィー

微粒子技術を極めた、高分解能 HPLC カラム  
Cadenza, Unison, Scherzo, Presto, Intrada シリーズ  
超高速から高分離能まで豊富なカラムサイズ  
インタクトの HPLC カラム……[www.imtakt.com](http://www.imtakt.com)

ナノカラムからセミ分取カラムまで、豊富なサイズ  
逆相 HPLC 用カラム L-column シリーズ  
GC 用大口径中空カラム G-column  
一般財団法人化学物質評価研究機構 クロマト技術部  
[www.cerij.or.jp](http://www.cerij.or.jp) E-mail: chromat@ceri.jp

ポータブルガス分析装置 XG-100 シリーズ  
新コスモス電機(株)  
電話 06-6308-2111 インダストリ営業本部  
[www.new-cosmos.co.jp](http://www.new-cosmos.co.jp)

ビュッヒの UV と ELSD を内蔵した一体型ダブルトリ  
ガー分取装置。取りこぼしのない分取を！  
日本ビュッヒ(株) 電話 03-3821-4777  
<https://www.buchi.com/jp-ja> E-mail: nihon@buchi.com

高速液体クロマトグラフ Chromaster  
5610 質量検出器 (MS Detector)  
(株)日立ハイテックサイエンス  
<https://www.hitachi-hightech.com/hhs/>  
E-mail: hhs-info.fy.ml@hitachi-hightech.com

長期保証のイオンクロマトグラフ  
装置3年保証 & 陰イオンサプレッサは10年保証  
メトロームジャパン(株) 電話 03-4571-1744  
<https://www.metrohm.com/ja-jp/>  
IC コラム「ご隠居達の IC 四方山話」掲載中！

## 電気化学分析

電位差自動滴定装置 カールフィッシャー水分計  
最大5検体同時測定, FDA Par11対応, DI 対策も安心  
メトロームジャパン(株) 電話 03-4571-1743  
<https://www.metrohm.com/ja-jp/>

## 質量分析

高感度 MS 用溶媒 QToFMS 用溶媒シリーズ  
BG を極限まで低減した高純度溶媒です。  
富士フィルム和光純薬(株) 試薬学術課  
WEB ページ「Wako QToF」で検索！

MALDI-TOF(/TOF), ESI-QTOF, FT-ICR,  
LC-MS/MS, GC-MS/MS  
ブルカージャパン(株) ダルトニクス事業部  
電話 045-440-0471  
E-mail: info.BDAL.JP@bruker.com

## 熱分析

小型反応熱量計 SuperCRC  
少量で高感度・高精度な反応熱量測定を実現  
最適化・スケールアップ・安全性評価  
(株)東京インスツルメンツ  
電話 03-3686-4711 <http://www.tokyoinst.co.jp>

## 分析装置・関連機器

ユニット機器型フローインジェクション分析システム  
AQLA-700  
測定項目やご使用環境にあわせて機器の組合せが可能。  
(株)アクアラボ 電話 042-548-2878  
<http://www.aqualab.co.jp>

|                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>TD-NMR (-100℃~200℃)<br/>ペプチド合成装置 (UV モニタ, IH ヒーティング)<br/>マイクロウェーブ・ダイジェスター<br/>アステック(株) 東京 03-3366-0811 大阪 06-6375-5852<br/><a href="http://www.astechcorp.co.jp/indexChem.html">http://www.astechcorp.co.jp/indexChem.html</a></p> |
| <p>ガラスビード作成・アルカリ融解など試料の前処理に<br/>ビード &amp; フューズサンプラ TK-4000 シリーズ<br/>(株)アmenaテック・(有)アmena工房<br/><a href="http://www.amena.co.jp">http://www.amena.co.jp</a></p>                                                                        |
| <p>英国エレメンタルマイクロアナリシス社製 CHNOS<br/>有機・無機・同位体微量分析用 消耗品・標準物質等<br/>アルファサイエンス(株) <a href="http://www.alphascience.jp/">http://www.alphascience.jp/</a><br/>電話 03-3814-1374 FAX 03-3814-2357<br/>E-mail: alpha@m2.pbc.ne.jp</p>              |
| <p>モジュール式ラマンシステム RAMAN-QE<br/>高感度の小型ファイバ分光器, 励起用レーザー, 各種ラマン<br/>プローブを組み合わせたコンパクトなシステムです。<br/>励起レーザー選択や光学系のカスタマイズもご相談ください。<br/>オーシャンフォトニクス(株) <a href="http://www.oceanphotonics.com">http://www.oceanphotonics.com</a></p>            |
| <p>電位差自動滴定装置・カールフィッシャー水分計・密度<br/>比重計・屈折計・粘度計・水銀測定装置・熱計測機<br/>器・大気分析装置・水質分析装置・排ガス分析装置<br/>京都電子工業(株) 東京支店 03-5227-3151<br/><a href="https://www.kyoto-kem.com/">https://www.kyoto-kem.com/</a></p>                                      |
| <h2>研究室用設備機器</h2>                                                                                                                                                                                                                     |
| <p>クリーンエア静音コンプレッサ JUN AIR 87R-4PD-M<br/>膜式ドライバ搭載。大気圧露点-17℃のクリーンなエアを実現。<br/>クロダインターナショナル(株)<br/>電話 044-589-6106 FAX 044-555-3524<br/><a href="http://www.kuroda-inter.co.jp">http://www.kuroda-inter.co.jp</a></p>                     |
| <p>グローブボックスシステム MBRAUN 社製<br/>有機溶媒精製装置 MBRAUN 社製<br/>(株)ブライト 本社 048-450-5770 大阪 072-861-0881<br/><a href="http://www.bright-jp.com">http://www.bright-jp.com</a> E-mail: info@bright-jp.com</p>                                       |
| <h2>試薬・標準試料</h2>                                                                                                                                                                                                                      |
| <p>認証標準物質 (CRM), HPLC・LC/MS 関連<br/>高純度試薬, 薬物検査キット, 各種培地<br/>関東化学(株) 電話 03-6214-1090<br/><a href="https://www.kanto.co.jp">https://www.kanto.co.jp</a></p>                                                                             |
| <p>研究・産業用の金属/合金/ポリマー/ガラス等 8 万点<br/>取扱サプライヤー<br/>GOODFELLOW CAMBRIDGE LTD 日本代表事務所<br/>電話 03-5579-9285 E-mail: info-jp@goodfellow.com<br/><a href="https://www.goodfellow-japan.jp">https://www.goodfellow-japan.jp</a></p>             |
| <p>X 線回折実験等に使える『高度精製タンパク質試料』<br/>グルコースイソメラーゼ, α アミラーゼほか<br/>(株)コンフォーカルサイエンス 電話 03-3864-6606<br/><a href="http://www.confsci.co.jp">http://www.confsci.co.jp</a></p>                                                                   |
| <p>信頼性確保に重要な認証標準物質 (CRM)<br/>標準物質のご用命は<br/>シングマアルドリッチジャパン(有)<br/>テクニカルサービス 電話 03-4531-1140<br/>E-mail: jpts@merckgroup.com</p>                                                                                                        |

標準物質は当社にお任せください!  
海外 (NIST, IRMM, BAS, MBH, Brammer, Alcoa 等)  
国内 (日本分析化学会, 産総研, 日環協等)  
各種標準物質を幅広く, また, 分析関連消耗品も各種取り  
扱っております。是非, ご相談ください!  
西進商事(株) <http://www.seishin-syoji.co.jp>

RESEARCH POLYMERS  
(株)ゼネラルサイエンスコーポレーション  
電話 03-5927-8356(代) FAX 03-5927-8357  
<https://www.shibayama.co.jp>  
E-mail: gsc@shibayama.co.jp

薄層クロマトグラフィー (TLC) のリーディングカン  
パニーとして最高レベルの品質と豊富な担体・サイ  
ズ・支持体のプレートをご用意しています。  
メルク(株) テクニカルサービス  
電話 03-4531-1140 E-mail: jpts@merckgroup.com

## 書籍

LC/MS, LC/MS/MS におけるスペクトル解析  
中村洋企画・監修, 公益社団法人日本分析化学会液体  
クロマトグラフィー研究会編  
A5 判・280 頁・定価 (本体 3,400 円 + 税)  
(株)オーム社 <https://www.ohmsha.co.jp>

基本分析化学 —イオン平衡から機器分析法まで—  
北条正司, 一色健司 編著  
B5 判 260 頁 本体 3,200 円 + 税  
三共出版(株) 電話 03-3264-5711  
[www.sankyoshuppan.co.jp/](http://www.sankyoshuppan.co.jp/)

Professional Engineer Library 化学  
PEL 編集委員会 監修 小林淳哉 編著  
B5 判/328 頁/本文 2 色・口絵 8 頁カラー/本体 2,800 円 (税別)  
1 冊で基礎を学べる大学基礎・高等専門学校向きテキスト。  
実教出版 Web にリンクし解説や画像も見られる。  
実教出版(株) 電話 03-3238-7766 <https://www.jikkyo.co.jp/>

Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers  
合成高分子の熱分解 GC/MS ハンドブック  
Tsuge, Ohtani, Watanabe 著 定価 26,000 円 (税別)  
163 種の合成高分子の熱分解 GC/MS, また 33 種の縮合系高  
分子には反応熱分解 GC/MS も測定したデータ集。  
(株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771

TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry  
John C. Vickerman and David Briggs 著 B5・定価 47,000 円 (税別)  
二次イオン質量分析法の装置と試料の取扱い, 二次イオン  
形成のメカニズム, データ解析アプリケーション例など  
(株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771

Surface Analysis by Auger and X Ray Photoelectron Spectroscopy  
David Briggs and John T. Grant 著 B5・定価 47,000 円 (税別)  
表面分析に欠かせない AES と XPS 法の原理, 装置, 試料の  
扱い, 電子移動と表面感度, 数量化, イメージング, スペク  
トルの解釈など。(Surface Spectra, Ltd.)  
(株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771

改訂六版 分析化学便覧  
日本分析化学会編 B5 判 880 頁 定価 (本体 38,000 円 + 税)  
丸善出版(株) 電話 03-3512-3256  
<https://www.maruzen-publishing.co.jp>

## 不確かさせミナー

演習盛り沢山で人気の(公社)日本分析化学会との共催  
セミナーの他, 実習付き温度セミナーも開催。受講者  
には不確かさ小冊子無料贈呈中!  
日本電気計器検定所 電話 03-3451-1205  
<https://www.jemic.go.jp> E-mail: kosyukai-tyk@jemic.go.jp

BAS

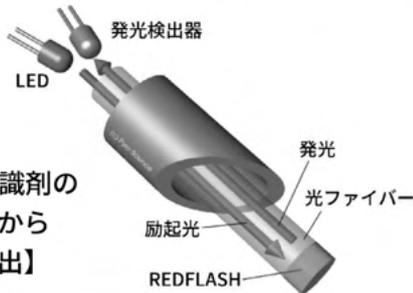
# FireSting 酸素モニター

気相・液相で安定した酸素濃度測定が可能なコンパクトで高精度な光学式酸素モニター

BAS FireSting



- デザインをリニューアル pH測定可能なモデルも追加
- 低濃度から高濃度までの測定が可能
- 長時間のモニタリングに最適
- 非接触型など様々なタイプのセンサーをラインナップ



【REDFLASH標識剤の発光寿命検出から酸素濃度を算出】



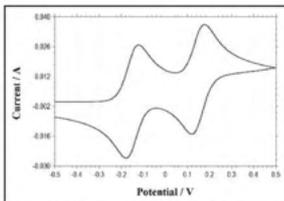
【センサー付きバイアル内部の酸素濃度を外側から測定可能】

# 分光電気化学測定

BAS SEC2020

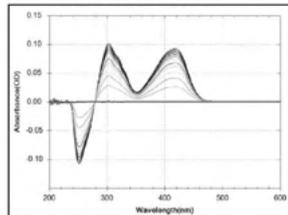


## CV測定



※測定データはイメージです。

## 吸光度測定



+



ALS600Eシリーズ



SEC2020スペクトロメーターシステム

分光電気化学測定とは「分光法」と「電気化学的手法」を組み合わせた測定方法です。

同時に測定を行うことで、より正確な実験データが得られます。

測定装置からセルなどの消耗品まで、すべてBASの開発品のため初めてのお客様でも簡単に測定が行えます。

● 製品の外観、仕様は改良のため予告なく変更される場合があります。

## 予算申請などですぐ見積書が必要なときに!

インターネット環境があればいつでもご自身でご確認いただける

# WEB見積書サービスが便利です!!



BAS ビー・エー・エス株式会社

本社 〒131-0033 東京都墨田区向島 1-28-12  
東京営業所 TEL: 03-3624-0331 FAX: 03-3624-3387  
大阪営業所 TEL: 06-6308-1867 FAX: 06-6308-6890

実験用途に適したサンプリングアクセサリも豊富にラインアップしています。詳しくはホームページまで!!

BAS 光ファイバー



製品情報・技術情報などBASの最新情報はメールニュースで随時配信しております。配信ご希望の方はお気軽にお問い合わせ下さい ⇒ E-mail: sp2@bas.co.jp



NEW

## F-Search MPs 2.0

環境中のマイクロプラスチック (MP) の定性・定量分析を支援するマススペクトル検索ソフトウェアです。

本製品に加えて、マイクロプラスチックの分析に最適なシステムや分析法を構築しました。初めて熱分解-GC/MSシステムを使う方でも簡単・迅速に測定および解析ができます。



- 新アルゴリズム\* でポリマー種を定性
- 検量線の作成と定量を自動化
- 主要 12 種類のポリマーを網羅
- ユーザーライブラリーの作成が可能

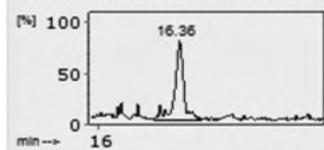


\* 日本国特許 6683335号

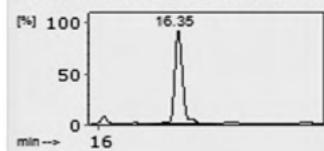
| Polymer | Prob. [%] | Qty [ug] | Ratio [%] | Area   | RT [m...] | LOQ [ug] |
|---------|-----------|----------|-----------|--------|-----------|----------|
| PE      | 99.5      | 11.20    | 42.5      | 31420  | 16.36     | 7.60     |
| PVC     | 92.5      | 9.355    | 35.5      | 146285 | 10.57     | 2.70     |
| PET     | 7.8       | 2.562    | 9.73      | 21353  | 14.10     | 1.20     |
| SBR     | 18.8      | 0.917    | 3.48      | 7107   | 11.50     | 1.30     |
| PP      | 89.9      | 0.691    | 2.62      | 4116   | 6.46      | 3.90     |
| PS      | 98.2      | 0.601    | 2.28      | 75144  | 21.33     | 0.51     |
| PMMA    | 99.2      | 0.375    | 1.42      | 39050  | 4.82      | 0.69     |
| PU      | 96.1      | 0.276    | 1.05      | 81556  | 18.01     | 0.69     |
| ABS     | 57.6      | 0.150    | 0.57      | 2697   | 18.02     | 0.76     |
| N66     | 94.1      | 0.138    | 0.52      | 6349   | 6.23      | 0.55     |
| N6      | 61.6      | 0.058    | 0.22      | 3745   | 11.50     | 0.23     |
| PC      | 69.5      | 0.018    | 0.07      | 5027   | 11.24     | 0.67     |
|         |           |          | (100)     |        |           |          |

各ポリマーの定性 (Prob.) および定量 (Qty) 結果の例

1: Unknown: PE EIC (m/z 82): F.S.:

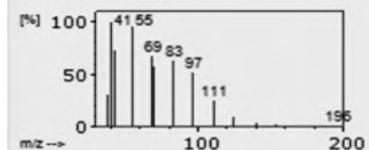


1: Ref. PE EIC (m/z 82): F.S.:111531

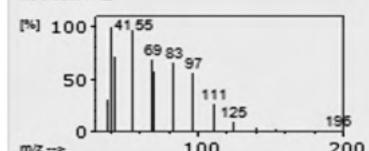


実試料 (上) と検量線作成時 (下) の抽出イオンクロマトグラムの比較

1: Unknown: PE



1: Ref. PE



実試料 (上) とライブラリー (下) のマススペクトルの比較

登録ポリマー (12種類)

ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリスチレン/ABS樹脂/スチレンブタジエンゴム/ポリメタクリル酸メチル/ポリカーボネート/ポリ塩化ビニル/ポリウレタン(MDI系)/ポリエチレンテレフタレート/ナイロン6/ナイロン66



詳しくはWebでご紹介

フロンティア・ラボ 株式会社 [www.frontier-lab.com/jp](http://www.frontier-lab.com/jp) [info@frontier-lab.com](mailto:info@frontier-lab.com)

高性能の熱分解装置と金属キャピラリーカラムの開発・製品化に専念して、洗練された製品をお届けしています

# 週刊ミニ WEBINAR

皆様の日常業務に少しでもお役に立ち情報を、毎週お届けする日立ハイテクの「週刊ミニWebinar」。  
講演をオンデマンドで視聴いただき、質疑応答にはライブでお答えするハイブリット形式となっております。  
(一部ライブでの講演、また質疑応答がない講演もございますので、詳細はプログラムをご参照ください。)  
いまさら聞けない分析装置・電子顕微鏡の基礎や分析のコツ、分析・解析手法の事例、メンテナンスやライフ  
サイエンス情報なども含めて、毎週木曜日に短時間で開催いたします。  
これからも、様々な講演を開催しますので、ご希望のセミナーにお気軽にご参加ください。

**1-3 分光光度計でできること**

HITACHI  
Inspire the Next

分光光度計  
分光光度計は、白色光を波長ごとに分けて試料に照射し、透過率(吸光度)、反射率等を測定する装置。これらの値を波長ごとにグラフで表したものをスペクトルと言う。試料の光に対する特性が分かる。

✓ 透過率(吸光度)      ✓ 反射率

Science for a better tomorrow

25分でわかる!分光光度計の基本!

**1 はじめに ~一般的な試料前処理方法~**

HITACHI  
Inspire the Next

試料のトリミング

SEM観察、EDX/WDX分析、EBSD解析

試料内部の構造確認や故障・異物箇所特定などの目的で、断面観察/分析ニーズが高まっているが、材料の脆化も相まって最適な前処理手法の選定が難しい。イオンミリングの機能拡張により適用可能サンプルの範囲が拡大している。

Science for a better tomorrow

前処理が重要♪SEM 試料前処理のコツと最新技術!  
ここまでラクできるイオンミリング☆シ。

プログラムの詳細は ▶ **日立ハイテク 週刊ミニWebinar**

検索



webで行く展示会

# ハイテクEXPO

電子顕微鏡・プローブ顕微鏡・分析装置の操作性やメンテナンス方法がひと目でわかる「実感動画」や、分析・観察のコツや製品の使い方を紹介する「プレゼンテーション動画」など350以上のコンテンツを掲載。  
オンライン打ち合わせも受付中。

詳細は ▶ **ハイテク EXPO**      検索

# エルガは世界第2位の ラボ用超純水装置メーカーです

ELGA  VEOLIA

**新発売!**

水道直結型超純水装置

## PURELAB Quest

- 1日10ℓ程度の超純水ユーザーに最適
- タンク水循環で常に水質を維持
- 便利な採水量設定機能付

イオンクロマト、ICPなどの分析に最適

PURELAB Quest 1 (RO/DI)

**¥585,000**

さらに/ HPLCなどの微量有機物分析にも最適

PURELAB Quest 2 (RO/DI/UV)

**¥610,000**

水道につなぐだけで  
超純水が採水可能 (JIS K0557 A4 グレード)

### 低ランニングコスト

- 年間のコストは10万円程度 (Quest 1、1日5ℓ使用時)
- ROカートリッジは3年ごとの交換でOK
- 超純水カートリッジは使用量に応じて交換 (1日5ℓ使用で1年が交換目安)<sup>\*</sup>  
\* 供給水の水質により変わります

### 性能は最高グレード

- 1.2ℓ/分の高流量で超純水が採水できます
- タンク内の水を定期的に循環させて水質を維持します
- 185nm UVランプにより残存有機物をTOC 5ppb以下まで低減 (Quest 2)



1.2ℓ/分の高流量で  
採水できます

### 操作も簡単

- ディスプレイ上部のボタンを押すだけで超純水が採水可能
- 100ml～7ℓ (タンク水残量まで)の採水量設定機能付き
- 超純水カートリッジはワンタッチで交換
- UVランプの交換もネジを2つ外して差し替えるだけ

### 省スペース

- B4サイズの設置スペースでOK
- コンパクトなボディに7ℓタンクとRO膜、超純水カートリッジを収納
- TOC低減UVランプを内蔵 (Quest 2)

ヴェオリア・ジェネッツ株式会社 エルガ・ラボウォーター事業部

お問い合わせ 〒108-0022 東京都港区海岸3-20-20 ヨコソーレインボータワー  
e-mail: jp.elga.all.groups@veolia.com http://www.elgalabwater.com

ELGAはVeolia Waterの実験室用水の国際ブランド名です。PURELABはELGA LabWaterの商標および技術です。記載の価格には消費税は含まれておりません。

# ウォーターズ質量検出器

分析ニーズに応じた多様な選択肢をご用意しています

シングル四重極  
質量検出器

飛行時間型(Tof)  
質量検出器

直接導入型質量検出器  
RADIAM ASAP

LC-MS 専用質量検出器  
ACQUITY QDa

高分解能質量検出器  
ACQUITY RDa

**RADIAM ASAP : ダイレクト分析専用機**

超小型直接導入型シングル四重極質量検出器  
迅速、簡単、低コストな試料直接分析へ



**ACQUITY QDa : ESI 専用 MS 検出器**

小型サイズで誰にでも使えるシングル四重極質量検出器  
既存 LC に MS 検出を容易に増設:ルーチン的な分析へ



堅牢性が高く、  
多様な分析ニーズに  
対応可能な  
ウォーターズ質量検出器は  
いかがでしょうか？



お問い合わせはこちらから  
[waters.com/contact](http://waters.com/contact)  
QRコードからもご覧いただけます。

**ACQUITY RDa :  
精密質量分析用 Tof MS**

信頼性の高い高分解能スマート Tof MS  
シンプルな精密質量分析へ



Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE™

製薬 ■ ヘルスサイエンス ■ 食品 ■ 環境 ■ 化学工業

©2021 Waters Corporation. Waters および The Science of What's Possible は Waters Corporation の商標です。

日本ウォーターズ株式会社 www.waters.com  
[東京本社] 〒140-0001 東京都品川区北品川1-3-12 第5小池ビル  
[大阪支社] 〒532-0011 大阪市淀川区西中島5-14-10 新大阪トヨタビル11F  
TEL 0120-800-299