

〔特集〕量子ビームを用いる分析化学 ~いまからあなたも仲間入り~ **Bunseki 2021** The Japan Society for Analytical Chemistry





最先端科学·分标

00

まずはWEB事前入場登録を 受付はこちら JASIS 2021

幕張メッセ国際展示場

10:00~17:00

A IS Japan Analytical 3 Scientific Instruments Show 2021 **未来発見**。

2021 **1/8** 10:00~17:00

10:00~17:00

2021

01010

WebExpo

期間中、いつでも、どこからでも アクセスが可能な、バーチャル展示会!

JASIS

-動画約60本!!

VebExpo

ノASIS トピックスセミナー

「現在社会に求められている様々な課題 解決」をテーマに、科学機器業界注目のト ピックスごとに、専門家や有識者が講演!

$\begin{array}{c} 2021 \texttt{F} \\ 11_{\texttt{P}8} \texttt{B}(\texttt{P}) \sim 10 \texttt{B}(\texttt{K}) \\ 10:15 \sim 16:30 \end{array}$

幕張メッセ・国際会議場コンベンションホールA・B

【JASISが提供する5つのトピックス】



主催 一般社団法人日本分析機器工業会、一般社団法人日本科学機器協会 JASIS 事務局 一般社団法人 日本分析機器工業会内 後援 経済産業省、文部科学省、環境省、公益社団法人日本分析化学会 他(予定)

H

JSIA

学録はこちら

2021

*開催にあたっては、関係公共機関、各会場との密接な連携を取り、新型コロナウイルス感染防止策を講じて、来場者・出展社・展示会運営関係者すべての皆様の健康・安全を確保してまいります。





一般社団法人 日本科学機器協会 Japan Scientific Instruments Association

2022





ぶんせき Bunseki 2021 10

目次

とびら	変容のときに思う/中山雅晴 503
入門講座	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 <u>504</u>
特集	 量子ビームを用いる分析化学~いまからあなたも仲間入り~ 511 スタートアップ入門:量子ビーム入門/寺田靖子 512 放射光(播磨):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 514 基礎化学:軟X線発光分光による水溶液中の酢酸の電子状態の 解析/堀川裕加 519 材料:放射光を駆使した高機能材料の設計/堀彰宏 527 文化財:量子ビームを用いた非破壊分析の最新動向/田中眞奈子 533 分子地球化学:放射光X線吸収微細構造法を用いた宇宙地球化 学・環境化学研究の新展開—高エネルギー分解能蛍光X線検出 の利用—/高橋嘉夫 540 法科学:科学捜査における放射光分析の活用/瀬戸康雄 547 医学:シンクロトロン蛍光X線の生物医学応用
技術紹介	核磁気共鳴法 化合物の同定,定量分析,構造やダイナミクスの 解析/佐藤 – 560 SialoCapper-ID Kit の開発と応用~質量分析を用いた糖鎖解析の ための新しい誘導体化ツール~/西風隆司・犬塚ま子 570 貯水池水質観測技術の開発/鮎川和泰 577 逆相クロマトグラフィー用 C30 固定相の分離特性 /長江徳和・塚本友康・小山隆次 581
トピックス	糖鎖の高感度分析を目的としたマルチカチオン性タグの開発 / _{小松祥子} 588 ブラスチック中 POPs 様臭素系難燃剤の迅速スクリーニングの 現状/エロ哲史 588
リレーエッセイ	愛犬の歯周病に気をつけてください/杉田和俊 <u>590</u>
報 告 ロータリー	第81回分析化学討論会(山形,2021,オンライン開催) 一地球と人間の未来を見つめる分析化学 / 遠藤昌敏 591 該話室:分離科学,分光学,計算科学/インフォメーション:第361回液体クロ マトグラフィー研究懇談会;第358回液体クロマトグラフィー研究懇談会;高分 子分析研究懇談会第405回例会報告/執筆者のプロフィール

(論文誌目次)		〔広告索引〕
〔お知らせ〕	······M1	〔ガ イ ド〕A10
〔カレンダー〕	·····iii	

2021年表紙デザイン:「時の流れに時を刻む」(原案制作:田中佑樹,1号 p.34参照)

 PDF-2 Database(Release 2022) ICDDで収集された有機物/無機物約122,000件、ドイNISTで収集された無機物約10,000件のXRDビークテー 付属のソフトウエア ■PDF2plusX for Windows(X-4) • XRDパターンマッチング検索(X-Search機能) • 強度の高いラインからの絞り込み検索(Any Peaks機能)と • ブックフォームのようなカード表示とXML形式での表示 • データカードから物質材料研究機構(NIMS)のAtomWork表示も可能 • 5年間ライセンス 新規購入:¥1,760,000(一般)/¥1,480,000(教育) 	イツのFIZで収集された結晶ラ ータ、ミラー指数、格子定数、 Search) ■DDViewer+Sle マッチング ks (Pauling FileのNIMSパー f) 更新:¥429,000(一)	rais 2022/ 空間群番号、ピ eve ■X-Viewe ジョン) へのリンク 般)/¥324,000	Urganics 計算で作成され アソン記号、結 fr で結晶構造の D(教育)	た無機物約194,(晶タイプ、ID情報	
PDF-4 Database(Full File 2022) ICDDで収集された有機物/無機物約122,000件、ド NISTで収集された無機物約2,800件に加え、Pauling Fileの結 表示も可能。 付属のソフトウエア ■X-Search ■DDViewer+ • XRDパターンマッチング検索(X-Search機能) • ブックフォームのようなカード表示とXML形式での表示 • データカードから物質材料研究機構(NIMS)のAtomWork • XRD Rawデータのベースライン補正、スムージング、ビーグ • 1年間ライセンス (複数年契約も可能) 新規購入:¥1,760,000(一般)/¥1,480,000(教育	イツのFIZで収集された結晶 Fileの無機物約250,000件の 晶データ(プロトタイプ)ほ: (Sleve+はオプション) ■X cs (Pauling FileのNIMSパージ ケピック (X-Viewer機能) f) 更新:¥429,000(一)	データベースから XRDビークデー か約353,000件 -Viewer ジョン) へのリンク 般)/¥324,000	6計算で作成さ タ、ミラー指数 の結晶座標デー 0(教育)	れた無機物約84.0 、格子定数、空間 タでは結晶構造の	000件、米国 群番号、ビア グラフィック
PDF Statistics (2022) Data Entry Source	PDF2	PDF4	PDF4	PDF4	PDF4
00-ICDD Experimental 01-FIZ 02-CCDC 03-NIST 04-MPDS 05-ICDD Crystal Data	Full 122,611 194,077 0 10,067 0 869	Full 122,611 84,354 0 2,862 250,258 869	Axiom 36,257 13,448 0 412 51,856 0	Minerals 12,805 13,987 0 229 22,819 75	Organics 43,162 17,378 444,125 283 0 55,247
Total No. of Data Sets New Entries Rietvelt-No. with atomic coordinates Reference Intensity Ratio (RIR)– I/Io Experimental Digital Patterns (PD3) Inorganics Organics	327,624 10,804 0 224,922 305,502 49,726	460,954 16,187 353,330 358,223 17,053 438,726 51,414	101,973 4,184 71;560 73,144 7,535 92,727 11,978	49,915 969 41,376 38,387 169 49,861 732	560,195 12,900 156,107 525,705 9,167 324,259 548,959
PDF-4 Axiom 2022 無機物質(Inorganics)を中心に、Ambient Tempera のです。ICDDで収集された無機物約36,000件、ドイン	ature/Pressure(常温/常店 ソのFIZで収集された結晶デー	E)のPDF-4デー -タベースから計 nated Powder	-タベース商品で 算で作成された Diffraction)向 購入しなければ	で、3年間限定(タ 無機物約13,000 けの商品として企 なり IPY	イムロック) 件、Pauling 画されたもの 4/Axiom
Fileの無機物約51,000件のデータベースです。X線回折 です。このデータベースには更新(アップデート)はなく ません。(新規購入の価格を3年間でならせば、これまて ソフトウエアを搭載して、Unknownパターンを使った5 により、データブックのような利用法の1つの手段を提供 *現在のPDF2/4plusXソフトウエアは結晶データを表述 AxiomにはDDViewer+は付きません。 付属のソフトウエア ■PDFplusX for Windows(X- 新規購入 ¥1,023,000(一般) /¥858,000(教育)	る画ターカーウストロ(Addin く、引き続き使用するには3年 でのデータブックの価格とほぼ Search/Matchの他、データ します。 示する機能を持っていません。 Search) ■X-Viewer	後に骨度新焼に。 おわりません。。 カードに記載され	弊社でPDF2pl いた情報からの	ASA 奠索 PDF-	

TEL.03-5641-1771 FAX.03-5641-1772 E-mail:tech@ddmcorp.com URL:http://www.ddmcorp.com

カレンダー

10月	12	3 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 등	h M7)
	14-15		·(7 5	(10110)
	14~15	コーニ 第-34 回日卒败有子云妍九光衣云〔4 ノフイノ開催〕	·(7万 ;	7 M10)
	10	コーノフスマガ元万州研先云第113 回神俱云一前貝官珪寺のルーテン万州から東元端の研先開光を又不 て八托ル学の広由 〔短山古生涯ゴニヸキトガオンニイン眼院〕	- (0 F	J. MC)
	15. 10	る万仞112字の成力―〔福山巾生涯ノクリわよびオンクイン開催」	• (9 -	ī 1V10)
	19~10	Asian Conference on Analytical Sciences 2020 (ASIANLISIS 2020) 延期のお知らせ (国立日 本十学化学科)	.(9.⊑	<u>-</u> M(1)
	18.10		·(3 =	j M11) 4. M(9)
	10 - 15		·(0 =	, 1012) ≟ M17)
	21	コ 2021 年度 $IO/INS 力別エロ投稿証明歌〔ロ本力別化子云云硪主〕ヨ 第 364 回遊体クロマトガラフィー研究銀熱合〔7_{00m} オンライン個合〕$	·(0 手	; M1) 1 M2)
	21,221	」 第 304 回被体クロマトクラフィー 研究恋認会 (Zoom オンフィン病会)	(9 F	; IV12)
	21 - 22	1 建日平云 2021 (第 55 回日本 1 7 2 文侠明九光衣云 5 第 50 回俗妹抽田时翩云 [四日本秘日辰小物]	(8 	¹ M4)
	25~27	ヨー 第 49 回報音速エレクトロニクスの基礎と広田に閉するシンポジウム〔アクトシティ近松コング】) IVI I
	20 21 1		· (6 €	≟ M7)
	27~29	- 第1977年1977年1977年1977年1977年1977年1977年1977	·(9 ∉	+ M6)
	$27 \sim 29$	コーニョンの「四次時ににに開始」(オンジーン)(加速) ヨーニ雷子機関トータルソリューション展「車克ビックサイト南展示庫」	· (8 ∉	+ M4)
	$28 \cdot 291$	コーニーローのボー シバッシュー ション派(ホホビソシシー)市成ホホー ヨーニー 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)「オンライン開催」	• (M	(4)
	$28 \cdot 29$	 第 4 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	· (5 ≢	+ M3)
11月	1	3 2021 年度日本分析化学会九州支部講演会・見学会〔能本大学里髣南キャンパス工学部百周年記念館〕	1	, 1120)
/ ,	- 1		(M	6)
	$3 \sim 5$	3 2021年日本表面真空学会学術講演会「オンライン開催」	• (M	8)
	4 • 5		·(9 ₣	+ M3)
	5.61	 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 ≢	4 M9)
	10	日本希十類学会第 39 回講演会 「崎陽軒本店会議室」	·(8 ≢	4 M4)
	8~10	3 第 70 回ネットワークポリマー講演計論会〔関西大学 100 周年記念会館〕	•(6 ≢	₩7)
	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〕	·(9 ≢	¹ / ₇ M6)
	12	日 第 34 回新潟地区部会研究発表会〔Web 開催(新潟薬科大学)〕	• (M	6)
	12	日 第 242 回西山記念技術講座〔オンライン開催〕	· (M	8)
	13	日 2021 北海道地区化学教育研究協議会〔Zoom を用いた遠隔による実施(ウェビナー)〕	· (M	6)
	13	日 「分析中部・ゆめ 21」若手交流会・第 21 回高山フォーラム〔オンライン開催〕	· (M	7)
	16	3 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 ≢	
	16 · 17	∃ 第 18 回放射線プロセスシンポジウム〔Web 開催〕	・(7 号	; M10)
	16 · 17	∃ 日本膜学会「膜シンポジウム 2021」〔オンライン開催〕	· (M	8)
	17	日 第 365 回液体クロマトグラフィー研究懇親会〔Zoom オンライン例会〕	· (M	7)
	17~19	∃ 第 37 回近赤外フォーラム〔オンライン開催〕	·(6 ₹	1 M7)
	18 · 19	∃ 第 11 回イオン液体討論会〔Web 開催〕	·(9 ≢	1 M6)
	19	3 第 36 回元素分析技術研究会〔オンライン開催〕	·(8 ₽	1 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〕	·(9 ₽	1 M6)
24	$\sim 12/10$	日 VACUUM2021 真空展〔オンライン開催〕	·(M	8)
	25~27	∃ 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	3 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)	ナ ・(9 号	3 M3)
	26 · 27	日 日本腐食物質学会第 37 回講演会〔ピアザ淡海(一部オンライン開催)〕	·(M	8)
	29	 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〕 	》 • (9 号	⅓ M4)
	30	3 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 ≢	} M8)
12 月	1~3	3 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るる〕	・(7 号	; M10)
	1~3	3 VACUUM2021 真空展〔東京ビッグサイト〕	·(M	8)
	3	3 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〕	·(9 ₽	¹ / ₇ M5)
	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〕	·(9 ≢	1 M6)
	16 · 17	3 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	3)
2022	年			
1月	11~13	ヨ 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 Sys	;-	
		tems, IZES〔東京工業大学大岡山キャンパス〕	·(9 号	5 M6)
6月	$2\sim 4$	3 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〕	·(9 早	1 M6)

放射能測定の信頼性を確保する放射能標準物質を開発 —大豆およびしいたけ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) 放射能分析用大豆認証標準物質

(低濃度: JSAC 0761, 0762, 0763, 高濃度: JSAC 0764, 0765, 0766)
 〇認証値と拡張不確かさ U(包含係数 k = 2) 基準日: 2013 年 2 月 1 日

		低濃度	高濃度
¹³⁴ Cs 放射能濃度	(Bq/kg) :	37.1 ± 2.6	190 ± 11
¹³⁷ Cs 放射能濃度	(Bq/kg) :	68.2 ± 4.6	345 ± 19
⁴⁰ K 放射能濃度	(Bq/kg) :	619 ± 60	613 ± 40

〇充填容器と価格

JSAC 0761, 0764:U8 容器(50 mm 高さ) 20,000 円, JSAC 0762, 765:100 mL 容器 20,000 円, JSAC 0763, 0766:1 L 容器 100,000 円 (価格はいずれも本体価格、送料込み・消費税別)

2) 放射能分析用しいたけ認証標準物質

(低濃度:JSAC 0771,0772,0773, 高濃度:JSAC 0774,0775,0776)

〇認証値と拡張不確かさ U(包含係数 k = 2) 基準日:2013年12月1日

	低濃度	高濃度
¹³⁴ Cs 放射能濃度(Bq/kg):	99 ± 9	225 ± 15
¹³⁷ Cs 放射能濃度(Bq/kg):	233 ± 20	533 ± 34
⁴⁰ K 放射能濃度(Bq/kg):	707 ± 53	633 ± 50

〇充填容器と価格

JSAC 0771, 0774:U8 容器(50 mm 高さ) 20,000 円, JSAC 0772, 0775:100 mL 容器 20,000 円, JSAC 0773, 0776:1 L 容器 100,000 円(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 U8 容器(50 mm 高さ) 写真右, 100 mL 容器, 1 L 容器に充填された大豆認証標準物質





HITACHI Inspire the Next

日立ハイテクグループブースのご案内 202111/8(月)9(火)10(水)10:00~17:00

幕張メッセ国際展示場6ホール ブースNo. 6A-101/201 入場無料 ※ただし事前登録が必要です。

日立ハイテクブースでは、従来の幕張メッセ展示会場への出展に加え、新型コロナウイルスの影響により、 展示会場にご来場いただけない方には、オンラインでの展示、セミナー、オンライン相談を実施いたします。 リアル、オンラインともに皆様のご来場を心よりお待ちしております。





JASIS 2021 日立ハイテクブースは、今年も「リアル」「オンライン」のハイブリッドで出展します!

T



来場が困難な方は、「Webで行く展示会ハイテクEXPO」、 「ブース内セミナーライブ配信」、「オンライン相談」を ご利用ください。 詳細は特設サイトをご確認ください。

■事前アンケートにお答えいただいた方にもれなく記念品を差し上げます。詳細は特設サイトをご覧ください。 さらに案内状を持参いただくと、 ■Webで行く展示会「ハイテクEXPO」の 特別記念品をプレゼント。 製品動画やアプリケーションパネル、 導入事例等をご覧いただけます。 ※案内状は特設サイト内事前アンケート回答後に ダウンロードいただけます。 ※ハイテクEXPOは簡易登録が必要です。 ■ブース内セミナーのオンラインライブ配信を 日立ハイテクブース各コーナーに 聴講できます。 本案内状をお持ちいただいた方、 ● 表示会場へ未満を予念されているス ※ライブ配信は事前の 各日先着100名様に 申し込みが必要です。 アロマディフューザーを x. ï ■オンライン相談へ 差し上げます。 お申し込みいただけます。

「リアル」「オンライン」どちらで参加の方も、特設サイトをチェックください。 JASIS2021 日立ハイテク

新技術説明会のご案内 最先端の分析技術や注目のトピックスなどをご紹介します。会場:幕張メッセ国際会議場1~3F※昨年と会場が変更になっています。ご注意ください。

	日時	会場	タイトル	発表要旨
	11:30~12:20	301	~熱分析はNEXTステージへ~ どうしたらTG-DSCの性能を最大限活用できるのか	ハイレベルなベースライン性能とガス置換性能を実現したTG-DSCのアプリケーションと、装置の性能を最大限に生かすための測定のコツをご紹介します。
	12:25~12:50	105	これで解決! 分光光度計の正しい使い方とちょっとしたコツ	分光光度計の正しい使い方と毎日の分析に役立つちょっとしたコツをご紹介します。
	13:05~13:30	304	拡がる手法と応用範囲。ここまで出来る・ここまで使える! 汎用SEMの最前線!	大型試料の観察、自動化、各種信号の相関観察など多様な観察ニーズに応える汎用SEMの特長的な機能をご紹介します。
11 8	13:05~13:30	103	【カールフィッシャー水分測定】〈実務者向け〉試料の形状・性質が 水分測定を妨害する場合の対処法	カールフィッシャー水分測定において、試料の形状や性質の影響より測定が難しい場合の、正確な水分量を得るための テクニック事例紹介 ~第十八改正日本薬局方「2.48 水分測定方法」遠合性試験の解説も行います~
肎	13:45~14:10	103	イチから学ぶTOF-SIMS分析:よりよいデータ取得のためのテクニック	試料形状に合わせた試料固定方法とデータの質向上に便利な解析ソフトの補正機能を実例と共にご紹介します。
	14:45~15:35	201	電顕試料前処理の最前線!硬いものから濡れてるものまで! 試料に応じた前処理で電子顕微鏡観察対象が拡がります!	SEM観察を要求される試料対象が拡がっています。これまで観察が難しかった試料に対してイオンミリングやイオン液体などを 適用した前処理手法と観察事例をご紹介します。
	15:45~16:10	104	ここがポイント! アミノ酸分析の専用機って何がいいの? にお答えします。	アミノ酸分析の装置選びにお困りの方必見!アミノ酸分析専用機のメリットと最新データをご紹介します。
	11:05~11:30	103	これで解決! ICP発光分光分析の上手な使い方と最新技術	日常業務に役立つ、ICP発光分光分析での適切な測定のためのポイントと、その役に立つ最新技術をご紹介します。
11	12:25~12:50	101	次世代の飛行時間型 (TOF)- ICP-MSが拓く新たな分析の扉	最新のTOF-ICP-MSを利用したナノ粒子の元素組成分析および高速元素イメージング分析のご紹介します。
6	12:35~13:25	301	画像取得は装置任せ! ワークライフバランスに向けたSEM自動化ソリューションのご提案。	大量のSEMのデータ取得を人力によらず自動化し、より効率的な業務運用を提案します。多視野/大容量データを自動で取得するツールやアプローチについて紹介します。
) (-	13:05~13:30	304	これで解決! 分光・蛍光データの様々な解析方法のご紹介	分光光度計や蛍光光度計で得られたデータを多変量解析など様々な解析手法でもっと活用する方法をご紹介します。
Š	14:25~14:50	104	メンテナンスフリーで簡単操作! 全元素観察のCMOS型スパーク発光分析装置のご紹介	使い勝手抜群! 校正やメンテナンス頻度を大幅削減し、観察元素を簡単追加できるOE750をご紹介します。
	15:45~16:10	303	拡大する有害物質規制法令の最新動向と新規スクリーニング手法のご提案	米国TSCA改正で規制されたPIP(3:1)の新しいスクリーニングでの測定事例や、環境汚染の測定事例を紹介する。
	10:25~10:50	104	これで解決! 原子吸光光度計を使いこなそう!	日ごろの悩みごとを解決しましょう。すぐに使える原子吸光の測定テクニックをご紹介します。
44	11:05~11:30	303	~熱分析はNEXTステージへ~ 測定から解析までをリモート化、自動化	熱分析の測定~解析までのリモート化、自動化を提案します。さらにQA/QC用途の自動化も提案します。
10	11:30~12:20	301	☆『SEM』、『AFM』、『CSI』☆3つの力を合わせて問題解決 ♪ さらに自動で測定から解析まで、ワンクリックで簡単解決 ♪	SEM、AFM、白色干渉顕微鏡(CSI)の同一箇所観察により、電子部品や材料の研究開発や品質管理の現場で 課題解決した事例や、充実した自動化機能ワークフローを、前処理などのノウハウ含めご紹介します。
氶	13:05~13:30	103	~熱分析はNEXTステージへ~ なぜ日立のDSCは感度がいいのか	最先端の材料評価を最先端の技術で支える。世界トップレベルの感度とベースライン再現を実現しました。
	13:45~14:10	105	ここがポイント! どうしたらHPLCの食品分析を前処理から解析まで円滑にできるのか	システム選択、前処理から解析までのポイントをご紹介します。
	14:25~14:50	303	米国TSCAなど広がる規制物質に"まさか"を防ぐ蛍光X線分析による簡易スクリーニング	PIP(3:1)など広がる規制物質に迅速対応!"蛍光X線分析で手軽にチェック"の重要ポイントをご紹介します。

*セミナー内容は予告なく変更する場合がありますので、あらかじめご了承ください。







フロンティア・ラボ 株式会社 www.frontier-lab.com/jp 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



採水現場で必要な計測項目はすぐに計測

多項目水質計

水温・p H・濁度・クロロフィル a など 採水後に変化する計測項目は、現場で すぐに計測出来る「多項目水質計」が最適 スマートフォンに水深・位置情報と共に 深度別 Real-Time 計測データが記録されます



遠隔地での水質観測は「サブスク」で簡単に実現

外出が困難な今 現場データ取得をサポートする 「サブスク・定額制データ提供サービス」 備品費 20% の制限を受けない遠隔 - 自動観測 システムが研究データを在宅でも監視します 今の時代だから、人と会わずデータを得る 連続自動観測をサブスクで御体験下さい 多項目水質計や水位計などを接続 携帯電話回線を経由しクラウドへ データを自動配信 乾電池で3ヶ月動作 *1



たとえば 水温・溶存酸素の連続観測が

^{月額} 34,100 _{円(税込)}

機材費・通信費・クラウド使用料金含む

※1 水温・溶存酸素 1時間間隔計測 4時間に1回データ転送した場合



さらに新しい情報は・・・

hydrolab.co.jp

環境システム株式会社

〒660-0083 兵庫県尼崎市道意町 7-1-3 ARIC512 号 電話 06-6657-5130 FAX 06-6657-5131

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、 グレージング反射、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ー

EIIS 2002

🔆 Agilent Technologies



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、 金属表面の油残差分析、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蛎殻町1-14-10 TEL: 03-3666-2561 FAX: 03-3666-2658

〒573-0094 大阪府枚方市南中振1-16-27 TEL: 072-835-1881 FAX: 072-835-1880 DE44266.6703935185



イオン交換・吸着・濾過 MUROMACHI CHEMICAL

n

ムロマック®ミニカラム

ムロマック®ミニカラムはカラムと液溜槽がポリプロビレンにより一体成 型されていて、丈夫で耐薬品性に優れています。小さなカラムながら 濾槽が効率良く試料中の物質を吸着できるように設計されており、リー クやテーリングの少ない精度の高いクロマトグラフィーが可能です。



種類	内径(mm)	長さ(mm)	容量(mL)	液溜槽容量(mL)
S	5.0~5.5	50	1.0	8.0
М	6.5~8.5	58	2.5	10.0
L	10.0~11.0	118	10.0	5.0 ^{₩1}
1.連結キャ	ップを使って50mL注身	対器を接続すると便	利です。	

ムロマック®ミニカラムスタンド

カラムSまたはM用のスタンドは、直径15~16.5mm、長さ100~ 165mmの試験管を20本立てることができます。カラムL用スタンドの トレイには100mLのビーカー又は三角フラスコを10個並べることがで きます。





[東京] TEL.03-3525-4792 [大阪] TEL.06-6393-0007 [本社] TEL.0944-41-2131 室町ケミカル株式会社

【新技術説明会】

出展のご案内

小間番号:5B-701

タイトル: 【点検ガイド付き】純水・超純水装置をセルフチェックしませんか?
 管理のポイントをご紹介。安定した水質で精度の高い分析を!
 日時:11月10日(水)15:50~16:15 会場:国際会議場



業界最高水準の超純水をラボラトリーで実現 限りなく純粋なH2Oを追求したオルガノの"極み"



オルガノ株式会社

TEL.03-5635-5193 FAX.03-3699-7220 お問い合わせ・資料請求・見積依頼はこちら▶



オルガノは Water Project に 賛同しています Youtubeでは 装置の稼働風景や 実験事例を紹介 しています。



変容のときに思う



中山雅晴

昨年の新型コロナ感染拡大以来,私たちの生活は大きく変化している。そのひと つに,急速なオンライン化が挙げられる。

大学での講義は、今も感染状況によってオンラインになったり対面になったりを 繰り返し、学生にはずいぶん我慢してもらっている。その一方で、会議は特に必要 な場合を除き、オンラインが定着した感がある。これは分散キャンパスの本学に とっては、かなりの改善と言える。複数の事業所をもつ企業との打ち合わせでも、 オンラインの方が喜ばれるようだ。支部の幹事会や各種行事についてもまた然り で、中国四国支部では交通の利便性が悪いこと(本支部に限ったことではないと思 うが)がしばしば問題になっていたが、少なくともその問題はオンライン開催で解 消された。

若手主体の行事等においては、対面の代替としてのオンラインではなく、オンラ インならではの様々な工夫が試みられているようだ。そういえば、論文はずいぶん 前からオンラインが主流になっていて、投稿の便利さやインパクトファクターを始 めとする様々な数字情報をもたらしてきた。学会や学会誌のあり方の議論は本欄で も幾度か見たが、コロナ禍はさらに学会・支部活動の「見直しの機会」を与えるこ とになった。

ところで、私が支部の一員であることを初めて実感できたのは、中国四国支部の 若手セミナー(広島県・呉市)に参加した時だった。年齢はさほど変わらないが、 すでに有名な先生と飲めるのは嬉しかった。分析化学講習会では暑い中、分析機器 メーカーの方々に大変お世話になった。第78回分析化学討論会(2018年)では、 私が実行委員長を務めることになり、山口県宇部市を会場とした。主要駅からかな り離れた場所での開催に、「こんな不便なところに呼んで申し訳ない」という気持 ちがあったのだが、多くの方から「こういう機会でもないと来られないですから」、 と温かいフォローを頂き、とても感動した。これらすべて、対面での出来事である。

数日前,第81回分析化学討論会(山形大学)がオンラインで開催された。しか し発表予定の学生が出られなくなり,私が急遽代理で喋ることになった。久しぶ りであることに加え,講演時間が短いとあって,予想外に緊張が高まった。学生は いつもこんな感じなのかと同情し,冷や汗をかきながら発表を終えると,質疑応答 に移った。聴衆からの質問はなく,座長の先生から質問を頂いた。「非常に興味深 いご研究で…」という言葉を素直に受け取り,胸を撫で下ろすとともに,とても誇 らしい気持ちになった。その先生と私は,画面越しであったが,気持ちは確かに対 面していた。

思えば、学会で前述のような言葉をかけて頂いたことは何度かあって、その度に 励まされた。日々の実験を重ね、苦労して原稿を作り上げ、怒られながら何度も練 習して発表に漕ぎつけた学生にとってはなおさらだろう。本人の成長はもちろん、 足し合わせるとサイエンスの進展への寄与は計り知れない。たとえオンラインで あっても、言葉は響く。

新支部長としては、学会・支部の運営などという高所からもっと定量的なことを 書くべきだとは思うが、コロナ禍からアフターコロナの時代へ向かおうとしている 今、真っ先に思い浮かんだ日本分析化学会と中国四国支部について述べさせて頂い た。

> Masaharu NAKAYAMA,山口大学大学院創成科学研究科, 日本分析化学会中国四国支部支部長

レーザーを用いる分析技術

入門講座

ラマン分光

武安伸幸,熊本康昭

1 はじめに

物質は光を散乱する。Chandrasekhar Venkata Raman は、散乱光の中に、入射光と同じ波長をもつもの だけでなく、異なる波長をもつものも含まれており、そ れが物質の固有振動による非弾性散乱であることを発見 した。彼にちなみ、この散乱現象はラマン効果と呼ばれ ている。Raman はラマン効果の発見当初から、ラマン 散乱光のスペクトル (=ラマンスペクトル) により物質 を同定できることを見抜いていた。しかし当時は、ラマ ンスペクトルの測定に使える光源は水銀やアルゴンなど のガスのアーク放電に伴う発光の輝線しか見当たらず, 微弱なラマン散乱光を微量の物質から測定することは容 易ではなかったようである。この状況を変えたのがレー ザーの発明である。高い輝度をもち単色性のあるレー ザー光は、微弱なラマン散乱光のスペクトルの測定に、 まさに適した光源である。レーザーを用いたラマン分光 法、すなわちレーザーラマン分光法の研究は、1960年 代中頃から盛んに行われるようになり、50年以上たっ た今もなお廃れることなく続いている。本講座ではレー ザーラマン分光法の基礎と最近の話題を概説する。

2 ラマン散乱とは

2・1 ラマン散乱光が生じるメカニズム

まず、原子のような単に正電荷と電子から成る物質に より光が散乱される現象から述べよう。この物質に光が 照射されると、図1(a)に示すように、物質内に電気双 極子(双極子モーメント:µ)が誘起される。したがっ て、この物質には、外部光電場と同じ振動数を持つ電気 双極子の振動が誘起される。散乱光は、この電気双極子 の振動によって生成される。

分子は複数の原子と化学結合で構成されており、分子 からの光散乱を記述するには、化学結合に由来する様々 な分子振動も考慮しなければならない。例として、図1 (b)に CO_2 の分子振動を示す。 CO_2 の振動モードには、 左右の C=0が対称的に伸縮するものや、それとは対照



的に, 左右で逆対称的に伸縮するものなどがある。同じ 図に電子雲も併せて示している。電子雲がもつ電荷分布

図に電子雲も併せて示している。電子雲がもつ電荷分布 の相対的な偏りは分子の分極率(α)を表している。各 振動モードの下に、振幅(Q)と α との関係を示してい る。横軸の中心は平衡状態を示すが、平衡状態近傍での 傾き(= $\partial \alpha/\partial Q$)が0のものとそうでないものがある点 に注目してほしい。これは、振動モードによって、 α の 変化を起こすものとそうでないものがあることを意味し ている。

前置きが長くなってしまったが、図1(c)にラマン散 乱光が生じるメカニズムを示す。外部光電場(ν_0)が分 子内に ν_0 で振動する双極子モーメント(μ)を誘起する。 分子には様々な振動モードが存在するが、その中には、 例えば CO₂の対称伸縮振動のように α を変化させるも のがある。そのような振動は、光電場の振動: ν_0 より

Spectroscopy with Laser: Raman Spectroscopy.



図2 レイリー散乱過程およびラマン散乱過程のエネルギーダ イアグラムと散乱スペクトルの概略

も低い振動数 (v_m) で α を変化させ, 結果的に μ の強 度が変調された"うなり"が散乱光として観測される。 この"うなり"は、外部電場と同じ振動数のレイリー散 乱光 (v_0) の成分と、異なる振動数のラマン散乱光 (v_0 ± v_m) の成分に分けられる。つまり、 α の変化を伴う分 子振動がラマン散乱光を生成するということである(ラ マン選択律)。

2・2 ストークス光とアンチストークス光

図2に、励起光と生成するラマン散乱光との関係を エネルギー準位で示す。振動数 v_0 の光照射により双極 子モーメントが誘起された分子は、仮想的な励起状態 (実準位と区別するため波線で示す)にあるとみなされ る。レイリー散乱では、仮想励起状態の分子が、同じエ ネルギーの光子(エネルギー: hv_0)を生じる。ラマン 散乱では、分子振動によって α が変化し、エネルギーh($v_0 \pm v_m$)の光子が生成される。 hv_0 よりも高エネルギー $h(v_0 + v_m)$ の散乱光をアンチストークス光、低エネル ギー $h(v_0 - v_m)$ の散乱光をストークス光と呼ぶ。ラマ ン分光では、一般にストークス光が利用される。これは ストークス光の方がアンチストークス光より、一般的に 強いためである。

励起光と散乱光のエネルギー差を波数に変換した v_m/ c(cは光速[cm/s])はラマンシフトと呼ばれ、分子を 構成する元素や化学結合の種類に依存する。すなわち、 ラマンスペクトルから分子を同定できるわけである。

ラマン散乱の原理は,文献1,2などにさらに詳しく 解説されている。

3 分析技術としてのラマン散乱分光

3.1 どんな情報が得られるか?

ラマン散乱光の強度は、レイリー散乱光や蛍光の強度 と比べてとても小さく、レーザーなしには現在のラマン 分光技術を語ることはできない。レーザーは集光性が高 く、その焦点にて高い光子密度を達成できる。それに加



図3 上から順に、エチルアルコール、1-プロパノール、イソ プロピルアルコールのラマンスペクトル。励起波長は 532 nm。

えレーザーの特徴である狭い線幅は,振動バンドを詳細 に観測する上で有利である。

ラマン分光法の長所として、観測されるラマン散乱光 が試料中分子そのものから生じること、つまり、蛍光標 識のようなラベリングが不要である点が挙げられる。試 料にレーザーを集光し、ラマン散乱光のラマンシフトを 調べるだけで、試料中の分子を構成する元素・化学結合 や官能基といった化学的情報が得られる。図3に示す 通り、エチルアルコール、1-プロパノール、イソプロ ピルアルコールといった似通った化学構造をもつ物質で も、ラマンスペクトルは全く異なる。

これまで有機分子について述べてきたが、ラマン散乱 光を生じる試料は有機分子に限定されず、シリコンのよ うな無機材料からも、その結晶の格子振動が反映された ラマン散乱光が生じる。シリコンのような固体試料は、 溶液試料よりもずっと密度が高いため、強いラマン散乱 光が得られる。光学異方性を示すような結晶の場合に は、レーザーの偏光方向の違いを利用して、その結晶の 特徴をラマン分光にて知ることも可能である。

3・2 赤外吸収との得られる情報の違い

ラマン分光は、分子振動に由来する散乱光を計測す る、振動分光法である。同じ振動分光法に、分子による 光吸収を観測する、赤外吸収分光がある。分子の振動エ ネルギーは中赤外~遠赤外にあり、ある振動エネルギー に相当するエネルギーをもつ赤外光が分子に照射され、 かつ、その分子の振動遷移双極子モーメントを変化させ る場合には、その光は分子に吸収される。中赤外~遠赤 外吸収スペクトルを調べると分子種を同定できる。

赤外吸収とラマン散乱は、どちらも振動分光である が、それぞれ双極子モーメントと分極率の変化をともな う振動モードによってのみ発生する。すなわち選択律が 異なり、得られる振動スペクトルは相補的である。

水やエタノールなど,一般に溶媒として用いられるほ とんどの物質は中赤外~遠赤外域に強い吸収を持つこと から,赤外吸収分光を利用した溶液試料の分析は極めて 難しい。同じ振動分光法でも、分子に生じる分極率変化 を利用するラマン分光では、溶媒が吸収しない波長を励 起光として選択すれば良いため、試料の制約が少ないこ とが長所である。生体組織や薬剤分子などのラマン計測 ではしばしば試料からの自家蛍光に妨害されることがあ るが、蛍光を生じさせない励起波長を選択することによ り、蛍光に妨害されないラマン計測を行える場合もある。

3・3 非線形光学効果を利用したラマン分光

ラマン計測における蛍光の妨害を避ける手段として、 励起光よりも光子エネルギーが高く、蛍光と波長分離し やすいアンチストークス光を使う方法もある。しかしア ンチストークス光は非常に弱いため、高強度レーザーを 用いた非線形光学効果により、指向性の強い位相のそ ろったアンチストークス光を生成するコヒレントアンチ ストークスラマン散乱 (CARS) が研究されてきた。図 4(a)に CARS 過程のエネルギーダイアグラムを示す。 CARS では、v₀ と v₋₁ のレーザーを用い、四波混合過 程を経て、アンチストークス光(v₁)が発生する。

レーザーは、連続的に光が放射される連続(CW)レー ザーとパルスレーザーとに大きく分類される。パルス レーザーでは、ナノ秒やピコ秒といった短いレーザーパ ルスが繰り返し出力される。短い時間(=狭い空間)に 光子が詰め込まれているため、パルスレーザーの焦点で は CW レーザーでは得られないほど高い光子密度を達 成できる。光パラメトリック発振(これも非線形光学効 果)を利用した波長可変レーザーやチタンサファイア レーザーなどは、そのような高い光子密度を広帯域で提 供できることから、CARSの測定に用いられる。

レーザー強度の観点から,さらにパルス幅が短いフェ ムト秒パルスの方が非線形光学効果には有利である。し かしながら,フェムト秒パルスを利用すると,競合する 他の非線形現象(例えば,短パルス光のスペクトルの広 がりが誘発される自己位相変調)が起こってしまう。し たがって,非線形光学効果を利用するラマン分光では, 一般的にピコ秒パルスが利用されることが多い。

非線形ラマン散乱には他に,誘導ラマン散乱やハイ

パーラマン散乱もある。図4(b)と図4(c)にそれぞれ, 誘導ラマン散乱とハイパーラマン散乱のエネルギーダイ アグラムを示す。誘導ラマン散乱はCARSと同様に, 異なる波長をもつ二つのレーザー光により,その波長差 が振動モードのエネルギーに相当する場合に,誘起され るが,エネルギーが小さい方のレーザー光(=ストーク ス光)と同じ波長で発生する点で,CARSとは異なる。 ハイパーラマン散乱は,分子の励起過程が1光子では なく2光子である。2光子励起では,その励起過程の選 択律が変わり,従来のラマン散乱では観測できない振動 準位からの散乱光を観測できる。ハイパーラマンスペク トルは、ラマンスペクトルと赤外スペクトルをあわせた ようなものとなる。

非線形ラマン分光の詳細は文献3などに詳しく解説 されている。

4 共鳴ラマン効果

前章ではラマン散乱分光と赤外吸収分光を比較し,特 にラマン散乱分光の利点にフォーカスしたが,ラマン散 乱光には弱みもある。それは散乱効率の小ささである。 光と物質の相互作用の起きやすさを表す反応断面積はラ マン散乱では10⁻²⁸~10⁻³² cm²/sr であり,赤外吸収と 比べて10桁以上小さい。このため、ラマン散乱光の測 定には高強度のレーザー光照射や長い露光時間を必要と する場合があるが、レーザー光量をあげて試料を測定す ることはそれほど簡単ではない。レーザー光量を増やす と試料がダメージを受ける場合がある。測定時間が長く なり動的な試料の観察ができなくなることもある。ま た、レーザー光量を増やすことで、試料からの自家蛍光 や装置由来の環境光なども同時に増えてしまい、弱いラ マン散乱光を観察できないこともある。

微弱なラマン散乱光を検出しやすくするには試料から のラマン散乱光のみを増大するのが効果的である。これ は、共鳴ラマン効果により実現される。共鳴ラマン効果 は、レーザー光の波長が試料の電子遷移による吸収帯の 波長域にある場合に、試料からのラマン散乱効率が増大 する現象である。共鳴ラマン散乱は通常のラマン散乱



図 4 (a) コヒレントアンチストークスラマン散乱, (b) 誘導ラマン散乱お よび (c) ハイパーラマン散乱過程のエネルギーダイアグラム

(=非共鳴ラマン散乱)に比べて 4~8 桁も効率よく起 きる。レーザー光の波長を試料中の分子の吸収帯波長に あわせれば,試料中の分子のラマン散乱効率だけを増大 させられるため,試料からの微弱なラマン散乱光が検出 しやすくなる。また,試料へのレーザー光量を抑えるこ とができるようになるため,測定時間の短縮や試料ダ メージの低減につながる場合もある。

共鳴ラマン効果のメカニズムについてさらに詳しく説 明しよう。電子遷移による吸収帯の波長域では、光子と 電子との相互作用は強くなるため、大きな分極が生じる (分極率が大きくなる)。分極率が大きい場合、分子振動 に伴う分極率振動も大きくなり、双極子は大きくなる。 その結果、双極子からの二次放射であるラマン散乱光は 増大する。ただしこの場合、増大するのは共鳴している 励起状態との間で遷移活性な電子基底状態の振動モード のみである。そのため、共鳴ラマンスペクトルは非共鳴 ラマンスペクトルとは異なる形状となる(図5)。

共鳴ラマン測定ではよく,紫外光,特に波長 300 nm 以下の深紫外光が利用される。これには二つ理由があ る。一つはほとんどの物質が可視域,近赤外域には電子 遷移による吸収帯を持たない一方で,紫外域には顕著な 吸収帯をもち共鳴ラマン効果が得られるためである。も う一つの理由は,励起波長を 250 nm 以下にまで短くす ると,ラマン散乱波長と自家蛍光の波長域がわかれるた め,自家蛍光による背景光フリーの測定をできるように なるためである。可視励起の場合,共鳴ラマン測定では 自家蛍光の影響を受けることが多い。

紫外光を使う場合にはただし、試料へのダメージに注 意する必要がある。共鳴ラマン散乱は電子遷移による吸 収帯の波長域で起きるため、吸収と必ず競合して起き る。吸収断面積は共鳴ラマン散乱断面積より6~8桁大 きいため、エネルギーの高い紫外光を使う場合は特に、 光吸収に起因する試料ダメージが起きやすい。紫外ラマ ンでは測定時のダメージを減らす方法も研究されている。

5 表面増強ラマン散乱 (SERS)

前章で述べた共鳴ラマン散乱と同様, 微弱なラマン散 乱光を増強する手段として表面増強ラマン散乱 (surface-enhanced Raman scattering: SERS) が知られてい る。1974年, M. Fleischmann らは銀電極表面に吸着し たピリジン分子のラマン計測を報告した。さらに, R. P. Van Duyne や M. G. Albrecht らは, 金属表面に吸着 した分子からのラマン散乱光強度が異常に大きい点を指 摘し, SERS が盛んに研究されるようになった。ここで は, その増強メカニズムと SERS 応用について述べる。

貴金属ナノ粒子に光を照射すると,金属中に豊富に存 在する自由電子が光電場に応答して集団的に振動する。 光電場の振動が自由電子の集団振動と同期した共鳴状態 では,金属ナノ粒子表面に大きな増強電場が形成される (局在表面プラズモン共鳴)。例えば,水溶液中の金ナノ



図5 培養細胞(HeLa, ヒト子宮頸がん由来)の平均ラマンスペクトル。 励起波長532 nmの場合(上)と励起波長244 nmの場合(下)。 cyt.cはシトクロムC, Pheはフェニルアラニン, Trpはトリプトファン, Tyrはチロシン, Aはアデニン, Uはウラシル, Tはチミン, Gはグアニ ン, Cはシトシンを表す。*は細胞培養石英基板由来のラマンバンド。培養 基板由来のラマンバンドは共鳴効果が顕著な深紫外励起の場合には観察さ れない。



図 6 通常のラマン散乱と表面増強ラマン散乱

粒子(直径 50 nm)は、532 nm 付近に半値全幅約 35 nm のプラズモン共鳴ピークを示し、金ナノ粒子表面に は入射光の $10^2 \sim 10^3$ 倍の電場($|E/E_0|^2$)が生成される。 水溶液中の銀ナノ粒子(直径 50 nm)の場合、409 nm 付近に半値全幅約 25 nm のプラズモン共鳴ピークを示 す。金と比べて、銀は光学的な損失が小さいため、銀ナ ノ粒子表面には入射光の $10^3 \sim 10^4$ 倍の電場($|E/E_0|^2$) が生成される。金属ナノ粒子表面では大きな増強電場が 形成され、そこに存在する分子からは著しく大きなラマ ン散乱光が観測される(図 6)。

金属ナノ粒子に光(E₀)が照射されると、その表面には強い増強電場(E_{out})が形成される。金属ナノ粒子表面に吸着/結合した分子は、その増強電場にさらされるため、強いラマン散乱光(E_{out})が生じる。さらに、発生したラマン散乱光も入射光と同様に金属表面で増強されるため、理論的に SERS における電場増強因子(EF) は次のように表される。

$$\mathrm{EF} = \left| \frac{E_{\mathrm{out}}}{E_0} \right|^2 \left| \frac{E_{\mathrm{out}}}{E_0} \right|^2$$

ラマン散乱光の波長が入射光と近い場合、 $|E_{out}/E_0|^2$ ~ $|E'_{out}/E_0|^2$ となり、結果的に SERS 計測では通常のラ マン散乱よりも数桁程度大きな散乱光が得られる。実際 の計測では、ラマン散乱光強度は分子数にも依存し、金 属表面に吸着/結合した分子数 (N_{surt})、SERS 光強度 (I_{SERS})、通常のラマン散乱光強度 (I_{NRS}) とその焦点に 含まれる分子数 (N_{vol}) を用いて、EF は次式で書き換 えることができる。

$$EF = \left(\frac{I_{\rm SERS}}{N_{
m surf}}\right) / \left(\frac{I_{
m NRS}}{N_{
m vol}}\right)$$

EFは1分子当たりの金属表面から生じるラマン散乱 光強度と通常のラマン散乱光強度の比であり、この値が 大きいほど大きなラマン信号が得られる。ラマン散乱光 強度の増強因子には化学増強の効果も含まれる。分子が 金属ナノ構造表面に吸着・結合することにより、両者の 間に電荷遷移が起こるため、共鳴ラマン散乱のような効 果が得られる。化学増強の効果は10¹~10² 程度といわ れている。

SERS の高い感度は微量な成分の分析に利用されてき

た。金属ナノ構造を有する SERS 活性基板表面に標的 分子が溶解した試料を滴下し、乾燥後、SERS を計測す る手法が一般的である。一方、表面をデカンチオールと メルカプトヘキサノールの自己組織化単分子膜で修飾し た両親媒性を示す金属表面は、水溶液中でも、例えば、 グルコースのような分子を金属表面に吸着しやすく、溶 液中での実時間計測が可能となる。また、標的分子と特 異的に結合する分子で金属表面を化学修飾すると、標的 分子からのラマン散乱光を選択的に増強することができ る。最近では、金属ナノ粒子をシリカ薄膜で被覆するこ とで,洗浄・再利用が可能,かつ凹凸のある試料表面を 均一に覆うことのできる技術 (Shell-Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy) なども開発され ている。SERS は金属表面を化学修飾する技術とともに 発展し、グルコースなど疾患バイオマーカーやトリニト ロトルエンのような危険物の検知、電池電解液中の不純 物検査、食品衛生検査、歴史・文化遺産など、その応用 は多岐にわたる。SERS については、文献4などで詳し く述べられている。

6 ラマン分光装置

共鳴効果や SERS 効果を利用すればラマン散乱光を 増大できるとはいえ,ほとんどの場合において,ラマン 散乱光は非常に微弱である。微弱な信号を測定するに は,一般論として,発生した信号光を効率よく取得しつ つ,環境光,迷光,背景光などの信号光以外の成分がで きるだけ検出されない装置が必要となる。これらのこと はラマン散乱光測定にも当然当てはまる。

ラマン散乱光測定は主に三つの方法により行える。そ の三つというのは、干渉計を用いてラマン散乱光を測定 し得られるインターフェログラムをフーリエ変換してラ マン散乱光のスペクトルを求める方法、回折光学素子を 用いてラマン散乱光を波長ごとに空間上で分離しセン サーアレイにより検出する方法、異なる波長のレーザー ビームを試料中において重ね合わせ二つのレーザーの差 周波数をもつ非線形ラマン散乱を誘導し検出する方法で ある。ここでは、広く普及している回折光学素子を用い るラマン分光装置についてのみ詳しく述べる。

図7に回折光学素子を用いるラマン分光装置の一例 を示す。励起光源から射出したビームは、可変減光フィ ルターによりパワー調節され、偏光子および波長板によ り偏光制御される。試料への光照射は電磁シャッターに より行われる。試料からのラマン散乱光はレンズにより 収集され、ダイクロイックミラーおよびエッジフィル ターにより励起光と分離される。ラマン散乱光は分光器 の入射スリットに集光され、分光器内部において回折光 学素子により分散されたのち、検出器アレイによりスペ クトルとして記録される。

この光学系においてラマン散乱光を効率よく検出する



図7 回折型ラマン分光装置の光学系の一例

上で重要な点は、ラマン散乱を収集するレンズの立体角 を大きくすること、ラマン散乱光を分光器入射スリット にうまく通すこと、光損失の少ない検出光学素子・デバ イスを利用することなどである。一方、信号光以外の成 分の検出を抑えるには、迷光の少ない分光器を用いるこ と、分光器の入射スリットを広げすぎないこと、励起光 路では自家蛍光が発生しない光学素子を用いること、 レーザー光をよくブロックするダイクロイックミラーお よびエッジフィルターを用いることなどが重要となる。

ラマン分光測定のポイントは微弱な信号を測定するこ とだけではない。目的に合わせた波数分解能で測定する ことも重要である。波数分解能というのは、スペクトル の波数軸上においてどれだけ近い二つのバンドを区別し て検出できるかを表す分光器の性能指標である。波数分 解能が低い場合、近接する複数のバンドを区別して測定 することができないことがあり、化学分析能は低くな る。かといって、波数分解能が高ければ高いほどいいと は限らない。回折光学素子を用いるラマン分光装置で は、波数分解能が高い場合、センサーーつに入射する フォトンの数は少なくなるため、信号はノイズや背景光 などに埋もれやすくなる。

回折光学素子を用いるラマン分光装置では波数分解能 を決めるのは一般に、光源のスペクトル線幅、分光器の 分散性能、分光器の入射スリット幅、およびスペクトル を測定する検出器のセンサーサイズという4因子であ る。光源のスペクトル線幅はMHzかそれ以下であるこ とが望ましく、ラマン分光装置の光源には縦モード単一 周波数のレーザーが用いられることが多い。分光器の分 散性能は、異なる波長をどれだけ検出器上で分離できる かを表すものであり、分光器内部の回折光学素子の回折 角波長依存性と結像光学素子の焦点距離とによって決ま る。スリット幅とセンサーサイズはそれぞれ、検出器上 でのビームスポットサイズとサンプリングピッチを決め る。スリット幅やセンサーサイズが大きすぎる場合、十 分な波数分解能を得られない。

励起光源として用いられるレーザーの特徴の一つに直 進性と指向性がある。そのため励起レーザー光は顕微鏡 対物レンズにより微小領域に集光される。このことから ラマン分光計測は顕微分光と相性が良い。特にレーザー 集光点からのラマン散乱光を分光器入射スリットに結像 させスリット幅を調節した場合,共焦点効果により, レーザー集光点以外からの光を検出しないようにできる ため,背景光を抑制できる。共焦点効果を得られるよう にするには,分光器入射スリットの幅は,対物レンズの 点像分布関数の半値全幅に試料~スリット間の像倍率を かけあわせた値の 2~4 倍がよい。

7 ラマンイメージング

顕微ラマン分光装置に走査系を導入すれば,顕微ラマ ンイメージングを行える。従来の顕微ラマンイメージン グは,励起ビームを点に集光し,その点照明により試料 を空間2次元または空間3次元で走査していたため, 時間単位の時間を要していた(所要時間は0.1~1sec ×空間画素数)。しかし最近は,試料をライン状の励起 ビームにより照明し複数座標のラマンスペクトルをパラ レルに検出する方法が普及してきており,通常1時間 以下,条件次第では10分以下でラマンイメージングで きるようになってきている。

ラマンイメージング高速化の恩恵は,生物試料の観察 において大きい。試料を前処理せず非接触,非侵襲的に



図 8 生きた HeLa 細胞の顕微ラマンイメージング 左はタンパク質,脂質,シトクロム C それぞれに帰属されるラマンバンドの強度分布により再構成した ラマン画像。右は細胞から得られる代表的ラマンスペクトル。cyt.cはシトクロム C,Phe はフェニル アラニンを表す。*と**はそれぞれ細胞培養石英基板,大気中窒素に由来するラマンバンド。

分子分析できるラマン分光は生体試料の分析において有 用であるが、従来のラマンイメージングは長い測定時間 のため、生きた試料の観察には適さなかった。ライン照 明を用いるラマン顕微鏡は 2008 年 Hamada らによって 報告(文献 5)されて以来、生きた細胞の観察を可能に している(図 8)。バイオイメージングの分野では最近、 従来の顕微鏡技術(=蛍光顕微鏡)では観察できない分 子の観察にラマン顕微鏡が使われている。特に、蛍光標 識するには小さすぎる小分子の観察では、原子数個から なる小さな修飾基をつけてそのラマン散乱により分子を

ラマンイメージングの高速化はデータサイエンスとラ マン分光法の融合にも一役買っている。ラマンイメージ ングの高速化により、それまでは現実的な時間ではおよ そ測定することが困難であった大量の顕微ラマンスペク トルを短時間のうちに取得できるようになった。ラマン データを情報数理学的アプローチにより解析し、新たな 医療診断法やセルソーティング法を生み出す研究も進め られている。

同定し検出する方法が注目されている。

ラマンイメージングのより詳しい解説は文献 6,7 な どで行われている。

8まとめ

本稿ではレーザーラマン分光法の基礎と最近の話題に ついて述べた。レーザーが発明される前からその存在を 知られていたラマン散乱は、レーザー技術の恩恵を受け ながら、レーザーラマン分光法として進化を遂げてき た。特に、大きな課題の一つであったラマン散乱光強度 の弱さが、様々なアプローチにより克服されてきた。そ れにより迅速な測定が可能となり、最近ではラマンイ メージングがバイオ・医療分野などで応用されるように なってきた。レーザー技術はもとより,今後,数理デー タサイエンスとも融合しながら,ラマン分光技術はさら に発展することが期待される。

文 南

- 濱口宏夫,岩田耕一: "分光法シリーズ1 ラマン分光法", p. 13 (2015), (講談社).
- 2)長谷川健,尾崎幸洋: "分析化学実技シリーズ 機器分析編
 2 赤外・ラマン分光分析",日本分析化学会編, p. 101 (2020),(共立出版).
- 3)加納英明:生化学,91,820 (2019).
- P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, R. P. Van Duyne: *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 1, 601 (2008).
- K. Hamada, K. Fujita, N. I. Smith, M. Kobayashi, Y. Inouye, S. Kawata: J. Biomed. Opt., 13, 044027 (2008).
- Y. Kumamoto, Y. Harada, T. Takamatsu, H. Tanaka: Acta Histochem. Cytochem., 51, 101 (2018),
- 7) 熊本康昭, 藤田克昌: 生物物理, 60, 331 (2020).



武安伸幸(Nobuyuki TAKEYASU) 岡山大学学術研究院自然科学学域(〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)。九州大 学大学院工学研究科。博士(工学)。≪現 在の研究テーマ≫金属ナノファブリーショ ンとその表面増強ラマン分光への応用。 E-mail:takeyasu@okayama-u.ac.jp



熊本康昭 (Yasuaki KUMAMOTO) 大阪大学大学院工学研究科応用物理学(〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)。大 阪大学大学院工学研究科応用物理学修了。 博士(工学)。≪現在の研究テーマ≫顕微 鏡学と分光学を駆使したメディカルデバイ ス。≪主な著書と出版社名≫"Far-and Deep-Ultraviolet Spectroscopy", (Springer).

E-mail:kumamoto@ap.eng.osaka-u.ac.jp

特集 量子ビームを用いる分析化学~いまからあなたも仲間入り~

《特集》「量子ビームを用いる分析化学~いまからあなたも仲間入り~」 企画にあたって

光子や中性子などの量子の流れを揃え強いビームに整えた量子ビームは、科学研究や産業応用、さらには古典 美術品の鑑定や文化財保存の科学的基礎データの取得など様々な分野で利用が進んでいます。高輝度、高強度、 高エネルギー、高指向性、狭いパルス幅である量子ビームは、原子や分子レベルでモノを観る、創る、治す、加 工する、識ることに活用されています。また、より小さな、より速い、より多くの物質を、より省エネルギー で、より精密に調べるために、高度な量子ビーム技術の開発が進んでいます。

量子ビームは、X線、中性子、イオンなど量子の種類によって性質や用途が大きく異なり、使用する施設も 変わるので、適切な量子ビームの選択は、初学者にとって難しいと考えられます。一方、国内には既に多数の専 用施設が建設され、その中には一般に広く公開されている施設もあり、さらに共用するために多くの工夫がなさ れています。また次世代放射光施設として 2024 年の完成を目指し、東北放射光施設(SLiT-J)の建設が進ん でいる現在、様々な人々による新規の活用が期待されています。

そこで本特集では、より多くの人々が量子ビームを活用する"量子ビームの新時代"の幕開けを期待して、量 子ビーム技術について、基礎から最先端、さらにはその応用研究などの現状や将来展望を紹介する15報の論文 を、10号と11号の2回に分けて掲載することにしました。本誌読者のさらなる研究の進展に少しでも寄与する ことを願います。

「ぶんせき」編集委員会

[1寸未	● 重」と ムを用いる方が化子 いよがらのなたも下向パター		
10 月号掲	スタートアップ入門	・・寺日	日靖子
	放射光(播磨)	・・片口	山芳則
	基礎化学	・・堀川	川裕加
	材料	・・堀	彰宏
	文化財	田中貨	ミ 奈子
載	分子地球化学	…高橋	§嘉夫
	法科学	…瀬戸	⋾康雄
	医学	・・志林	すまり
			- ^ -
	甲性子(東海村)	・・武田	d全康
	荷電粒子(高崎)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	・・佐藤	廢隆博
11 Ħ	高輝度放射光 (SliT-J)	…内淮	毐 渉
号	X 線集光ミラー ······	い三柿	封秀和
掲載	中性子回折実験	・・星川	川晃範
邗人	ミュオン	…二宮	了和彦
	地球化学	…鍵	裕之

(特集) 量子ビームを用いる分析化学~いまからあなたも仲間入り~

スタートアップ入門:量子ビーム入門

1 量子ビームとは

量子ビームという呼び名が筆者らの接する分野でよく 使われるようになってきたのは 2000 年前後あたりから と思われる。しかしながら、"量子"と"ビーム"の別 個の単語としてはなじみがあると思うが、量子ビームと あわさると頭に疑問符が浮かぶ人も少なくないであろ う。この名称の起源は日本と考えられ、放射線という言 葉の社会的な負のイメージを避けることと、粒子線や放 射線の発生技術の向上が加わったことで生まれた呼称で あると推察される。ここで述べる量子ビームでいうとこ ろの量子とは、原子そのものやそれを構成している電子 や原子核、これを構成する陽子・中性子のほか、光子や 電子、ニュートリノ、クォークなどといった素粒子を指 している。また、ビームとは指向性と平行性の極めて高 い物質の流れのことだとすると、量子ビームとは前述し た量子を細く、平行にそろったビームに整えたものであ り、幅広い波長を取り扱う各エネルギー線の総称と言え る。

本稿では,量子ビームについて非常に簡単ではあるが 紹介するとともに,その用途や運用施設などについて概 説する。

2 量子ビームの種類と日本の量子ビーム施設

前項で述べたように量子ビームとはそれ単体の何かで はなく,各種電磁波や粒子線をまとめたものである。そ れぞれの発生原理や特徴について以下に列記する。

レーザー:レーザー発信器を用いて指向性と収束性に 優れたコヒーレント(可干渉性)光を発生させる。可視 光はもとより,X線・紫外線などの短波長から赤外線 のような長波長の領域においてほぼ単一波長のレーザー 光が得られる。

放射光:光速近くまで加速された荷電粒子のシンクロ トロン放射によって発生する電磁波である。赤外線から X線〜ガンマ線までの幅広いエネルギー領域の電磁波 を利用できる。

中性子線:主な線源として,原子炉からの定常中性子 を利用する場合と,陽子ビーム加速器からのパルス中性 子線源が挙げられる。

陽子線:陽子すなわち水素イオン(¹H⁺)を線形加速 器などで加速することにより得られる。高エネルギー

寺 田 靖 子

(数 GeV) 領域の陽子線は素粒子物理学や中性子の発生 源として、中エネルギー(250 MeV 程度)領域ではガ ン治療などの医学利用に、低エネルギー(数 MeV)領 域ではベータ崩壊による放射性核種の生成に利用されて いる。

イオンビーム:中性粒子から電子を剥ぎ取り+に帯電 させたイオンを,電場によって加速させることでビーム 化したものである。

重粒子線:一般的には重粒子線とは電子より重いすべ ての粒子線を指すが、量子ビームの範疇では医学利用に 関して重粒子線と呼ぶ場合が多い。炭素、シリコン、ア ルゴンなどの原子をイオン化し、加速することで重粒子 線ビームを生成する。

電子線:陰極となる金属などから熱電子放出により電 子を発生させ、電場により加速させることで電子ビーム を得る。

ミュオン:500 MeV まで加速した陽子を原子核ター ゲットにあててパイ中間子を発生させる。次に、ソレノ イド磁石や四重極電磁石でパイ中間子を集める。集めら れたパイ中間子はミュオンとニュートリノに崩壊するの で、このミュオンをビームとして取り出す。

RI ビーム:原子核ビームの中でも、不安定な原子核 をビームとして利用するもの。加速した重イオンビーム をターゲットとなる原子核に照射して核破砕反応により 不安定核を作り、これを選別・分離することで RI ビー ムを生成する。

このように、量子ビームと呼ばれるものには様々な種 類があるが、線源となる粒子線を加速する加速器の存在 が不可欠であり、目的とする量子ビームの高エネルギー 化や高輝度化を求めていくと、より大型の加速器施設が 必要となってくる。そのため敷地面積や予算措置、さら には法令上の観点からも全国各地の大学や研究所などが 個別に量子ビーム施設を持つのは困難である。表1は 日本の主要な量子ビーム施設の一覧である。この表は文 部科学省のWebページ¹⁾を参考にして作成したもので ある。この表にある通り量子ビームを取り扱う施設は全 国に点在しており、ほとんどの施設は共同利用施設とし て日本あるいは海外の研究者へと開かれた利用形態を とっている。

近年量子ビームの利用が急速に進んだ背景には,表1 のような施設数と共に,量子ビーム生成技術の発展が挙 表1 日本国内における主な量子ビーム施設

種類	施設名称	所在地
	HUNS	札幌市
中性子線・ニュー	J-PARC	茨城県那珂郡東海村
トリノ・ミュオン	JRR-3	茨城県那珂郡東海村
152	京都大学複合原 子力科学研究所	大阪府泉南郡熊取町
電子線・陽電子線	電子光科学研究 センター	宮城県仙台市
	SuperKEKB	茨城県つくば市
陽子線・重粒子線	陽子線医療利用 研究センター	茨城県つくば市
	HIMAC	千葉県千葉市
	TIARA	群馬県高崎市
	RIBF	埼玉県和光市
イオンビーム・ 重イオンビーム	ペレトロン	東京都目黒区
T 1410 C	RCNP	大阪府吹田市
	FFA 加速器	福岡県福岡市
	J-KAREN	京都府木津川市
レーザー・X 線目 由電子レーザー	激光 XII 号	大阪府吹田市
	SACLA	兵庫県佐用郡佐用町
	PF · PF-AR	茨城県つくば市
	UVSOR	愛知県岡崎市
	AichiSR	愛知県瀬戸市
	立命館大学 SR センター	滋賀県草津市
放射光	New SUBARU	兵庫県佐用郡佐用町
	SPring-8	兵庫県佐用郡佐用町
	HiSOR	広島県東広島市
	SAGA-LS	佐賀県鳥栖市
	SLiT-J	宮城県仙台市 (2024 年度稼働予定)

げられる。その結果,集光素子作製技術の進歩により結 像型や走査型などの顕微鏡システムにおいて空間分解能 の向上がみられた。フェムト秒レーザーや量子ビームの パルス特性を利用した時分割実験も行われている。放射 光での例ではあるが,結像顕微鏡では150 nm²,X線 を走査するナノプローブスキャナーを用いたX線顕微 鏡では50 nm³の空間分解能が得られている。これと同 時に,量子ビームと試料の相互作用の結果を計測する検 出器に関しても高度化が進んでいる。CMOS イメージ センサーのような半導体検出器の登場によりリアルタイ ムでの2次元計測が可能となった。積算型の検出器に 関してはダイナミックレンジの向上や検出器後段の計数 システムのデジタル化などでミリ秒〜ピコ秒レベルでの データ取得も実現している。2次元検出器によるデータ 取得が主流となっていく一方で,限られたマシンタイム において膨大な2次元データを転送することがボトル ネックになるなど,従来までの量子ビーム実験では起こ りえなかった新たな解決していくべき課題もある。

量子ビームの利用は物質の相互作用の結果を調べるこ とだけに限らず、イオンビームを用いた各種微細加工技 術による nm レベルでのものづくりや表面改質などに貢 献することもできる。また、医学分野では、重粒子線 ビームを用いたがん治療も行われている。これは腫瘍組 織(がん細胞)で重粒子線の吸収線量が高くなる特性を 利用したものである、

このように、非常に簡単ではあるが量子ビームとはど んなものなのかについて言及したつもりである。量子 ビームを利用した具体的な研究例については本特集にお ける後続のトピックにお任せしたい。本誌の多くの読者 の皆さんは、量子ビーム施設を利用してデータ計測を 行っている、あるいは検討していることと思われる。筆 者が学位取得に励んでいた 1990 年代後半では量子ビー ム(その頃にこの呼称は使われていなかったが)を使う こと自体が貴重であったが、現在では研究遂行のための ツールの一つとなっており量子ビーム利用の拡がりを実 感している。今後は複数の量子ビームを用いた実験など でより一層の物理的・化学的事象の解明が進んでいくこ とであろう。本特集が特に若い研究者の方達にとって、 量子ビームの活用へのきっかけとなり、研究の進展に少 しでも役に立ってくれることを期待したい。

文 献

- 量子ビーム、文部科学省、 https://www.mext.go.jp/a_menu/shinkou/ryoushi/detail/ 1316008.htm, (2021年6月16日,最終確認).
- A. Takeuchi, K. Uesugi, M. Uesugi, H. Toda, K. Hirayama, K.Shimizu, K. Matsuo, T. Nakamura: *Rev. Sci. Instrum.*, 92, 023701 (2021).
- J. Yamada, I. Inoue, T. Osaka, T. Inoue, S. Matsuyama, K. Yamauchi, M. Yabashi: *IUCrJ*, 8 (2021), doi: 10.1107/ S2052252521007004.



寺田靖子 (Yasuko TERADA) 公益財団法人 高輝度光科学研究センター (〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。東北大学大学院理学研究科化学専 攻博士後期課程修了。博士(理学)。≪現 在の研究テーマ≫放射光を用いた地球物質 史の解明。

E-mail:yterada@spring8.or.jp

片山 芳則, 稲見 俊哉, 石井 賢司, 三井 隆也

1 はじめに

量子科学技術研究開発機構(QST)は大型放射光施 設 SPring-8 に 2 本の専用ビームラインと複数の専用装 置を持ち,放射光利用技術の開発を行うとともに、これ らの装置を用いた研究を行っている。本稿では、放射光 施設での開発の一端を弊機構の取り組みの中からご紹介 したい。取り上げるトピックは X 線分光の分野から三 つを選んだ。すなわち、X 線磁気円偏光発光の発見と その磁性材料への応用、高いエネルギー分解能で X 線 吸収スペクトルを測定する方法、メスバウアー分光法に よる原子層レベルでの鉄の表面磁性の解明である。

放射光は光速に近い速度まで加速された電子(陽電子) が磁場によって進路を曲げられるときに発生する光であ る。加速器に加え、電子が周回する蓄積リング、その周 りに放射光を利用するビームラインが並ぶ、ある程度の 大きさの施設が必要となる。日本は放射光の利用という 点からは恵まれた国である。1982年に放射光発生に成 功した茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリー, 1997年に供用を開始した兵庫 県の大型放射光施設 SPring-8 を始めリング型の放射光 施設が全国各地に九つあり、さらに仙台で、電子エネル ギーが3GeVの放射光施設の建設が2024年の供用開始 を目指して進んでいる。また、リング型ではないが、 SPring-8 キャンパスでは X 線自由電子レーザー SAC-LA の供用が 2012 年より開始されている。SACLA は SPring-8の放射光と比べ、桁違いに高いピーク強度、 狭いパルス幅,高いコヒーレンスを持った X 線を発生 する。

SPring-8はリング型の光源の中でも、電子のエネル ギーが8GeVと高く、エネルギーが高い(波長が短い) 硬X線と呼ばれる領域のX線が得られる¹⁾。さらに、 蓄積リングの周長が1435.95m,ビームラインが62本 設置可能な世界的にも最大級の施設であり、2021年4 月現在、56本のビームラインが稼働中である。そのう ちの半数以上が、アンジュレーターと呼ばれる挿入光源 を利用している。これは、対向する磁石列の間に電子を 通し、蛇行させることにより、従来の偏向電磁石より格 段に指向性が強く高強度のX線を発生することができ る装置である。90年代よりこの挿入光源に最適化した 蓄積リングが建設されるようになり、第3世代放射光

表1 QST の装置

ビームライン	装置名	主な手法・研究
BL11XU (QST)	放射光メスバ ウアー分光装 置	⁵⁷ Fe をはじめとするメスバウ アー分光,超高圧下測定,薄膜, 原子層分解測定
	共鳴非弾性 X 線散乱装置	共鳴非弾性 X 線散乱,高エネル ギー分解能蛍光検出 X 線吸収分 光,X 線磁気円偏光発光
	表面 X 線回折 計	化合物半導体の結晶成長のその 場観察
BL14B1 (QST)	高温高圧プレ ス装置	高温高圧合成のその場観察,応 力・ひずみ測定
BL22XU (JAEA)	ダイヤモンド アンビルセル 回折計	超高圧下の結晶構造解析,全散 乱測定による二体分布関数解析
	大型 X 線回折 計	ブラッグコヒーレント回折イ メージング,応力・ひずみ測定

施設と呼ばれている。さて,放射光の特徴は,高い強 度,高い指向性,エネルギー可変性,パルス性,偏光特 性などにある。これらの数多くのビームラインが,それ ぞれ,X線の回折・散乱・吸収・イメージングといっ た様々な手法を使った構造や電子状態の解析の一翼を担 い,このような放射光の特徴を活用して,高精度の測 定,微小・希薄試料の測定,高速な測定,さらには,そ の場観察,オペランド測定など特色ある測定手法を提供 している。

表1にQSTの専用装置の一覧を示す。日本原子力研 究開発機構(JAEA)から2016年に移管されたため、 一部の装置はJAEAのビームラインに残っている。放 射光利用技術の開発を目的としていることから、一つの ビームラインに異なる手法の複数の装置が設置されてい るのが特色である。本記事では、このうち、放射光メス パウアー分光装置と共鳴非弾性X線散乱装置を紹介す る。その他の装置はX線回折・散乱を使った構造研究 に使われており、それらの概要については別記事²⁾を参 照していただければ幸いである。なお、これらの装置は 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (2022年度よりマテリアル先端リサーチインフラ事業に 移行)の装置として登録されており、外部の利用者に対 する支援が行われている³⁾。

2 X 線磁気円偏光発光とその磁性材料研究への応用

蛍光 X 線分析は元素分析の手法として広く使われて いる。また,特性 X 線を利用した X 線源もごく一般的 な装置である。X 線や電子線の照射によって,元素ご とに固有のエネルギー(波長)を持つ X 線が発生する, というよく知られた原理の中に長く見過ごされていた現 象があった。著者の一人である稲見が 2017 年,磁化し ている試料から発生する X 線が円偏光を含んでいるこ とを初めて報告したのである⁴⁾⁵⁾。物質の磁気的性質と 光,特にその偏光状態との関係を磁気光学効果と呼ぶ。 よってこの成果は,硬 X 線領域での新しい磁気光学効 果「X 線磁気円偏光発光(XMCPE)」の発見と位置付 けられる。現在,この効果を利用して,磁性材料の磁区 構造を観察するための磁気顕微鏡の開発が共鳴非弾性 X 線散乱装置を用いて続けられている。

さて、可視光での磁気光学効果としては、透過にかか わるファラデー効果や反射にかかわるカー効果がすでに 19世紀に発見されている。後者は光磁気ディスクの読 み取りなど応用にも使われてきた。X線の領域でも、 磁気円二色性(左円偏光と右円偏光のX線で磁性体に よる吸収量が異なる効果)が1987年に発見され、世界 中の放射光施設で磁性研究に活用されている。それに対 し、今回発見された XMCPE は蛍光 X線の発見以来、 100年以上、誰も考えていなかった。

XMCPE の発見のきっかけとなったのは、試料内部 の磁区を見たい、という磁性材料研究者の強い要望で あった。上記のカー効果は反射を使うため表面しか観察 できない。X線磁気円二色性は希土類や5d遷移金属で は内部観察に使われた例もあるが、鉄などの主要な材料 に対しては、硬X線の領域では効果が小さく、効果が 大きい軟X線領域では透過力が弱いため試料内部を観 測できない。透過力の強い中性子は、現状では空間分解 能に欠ける。磁性体の研究者が必要としているµmレベ ルの空間分解能を持ち、数十µmの内部まで観測できる ような手法は3d遷移金属に対しこれまでなかったので ある。透過力の高い硬X線を観測に使うことができれ ばこの問題は解決できるはず、何か方法はないか、と考 察を繰り返し到達したのが発光の利用だった。

ところが,発光の偏光解析は実験としては難しい。偏 光を解析する装置は入射光として平行光が必要で,発散 光である発光とは非常に相性が悪いからである。そこ で,最初の実験は,発散光をピンホールに通し,平行光 とみなせる部分だけを取り出すことによって行われた。 これは立体角として半球の約4億分の1という非常に 効率の悪い測定であったが,第3世代放射光の挿入光 源が発生する莫大な数の光子を入射することで,実験時 間内に有意なデータを測定することができた。図1に



図 1 (a) 測定した鉄 *K*α₁ 発光のスペクトル。(b) 差分スペク トル⁴⁾。

磁化した鉄の Ka1線の右円偏光成分と左円偏光成分の 強度のエネルギー変化を示す。二つのスペクトルが少し ではあるが横にずれている。両者が一致していないとい うことは, Κα1 発光に円偏光が含まれていることを示し ている。下の図の紫の点は二つの差を二つの和のピーク 値で規格化したものである。これはおおよその円偏光度 に対応する。磁場方向を反転させたときの値を青色で示 す。磁場を反転させると、円偏光度の符号が反転する。 これらの結果から、Κα1線が広い意味での磁気円二色性 という性質を持っていることがわかった。円偏光度は 6.405 keV では約12%で、幾何学的な補正をすると本 来は約18%であると結論される。これは、鉄のK吸 収端での磁気円二色性の 0.4% と比較して大きな値で あり、応用への道が拓けたと考えられる。なぜ発光に円 偏光成分があるかという点については、稲見による解説 記事5)を参照して欲しい。放射光科学研究センターの理 論グループでは、金属中の伝導電子が発光に及ぼす影響 を量子多体計算によって取り入れた理論を構築し、実験 で得られたスペクトルを再現することにも成功してい る⁶⁾。XMCPE を用いた磁気顕微鏡の開発も非弾性 X 線 散乱装置を利用して開始され、まず、発散光を集め平行 光にする光学系を用いることで、測定効率を約8000倍 にすることができた。これを用いた2次元マッピング

によって,磁性材料の磁区の観測が可能であることが確 かめられている⁷⁾。また,深さ分解についても測定原理 の検討が進行中である。

高エネルギー分解能蛍光検出 X 線吸収分光 測定

X線吸収スペクトル(XAS)測定は任意のエネルギー のX線を利用できる放射光の出現によって短時間で精 度よく測定できるようになった。本節では、そのエネル ギー分解能を上げる高エネルギー分解能蛍光検出X線 吸収スペクトル(HERFD-XAS)測定を紹介する。

ある元素のX線吸収スペクトルを、エネルギーを上 げながら測定していくと、内殻電子の束縛エネルギーを 超えたところで吸収が急激に増大する。これを吸収端と 呼ぶ。この吸収端のエネルギーを超えた領域のスペクト ルにはX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)と呼ばれる吸収の増減が観測され る。そのうち、吸収端より数+ eV 以内程度のごく近傍 のXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) からは主として電子状態、数+ eV 以上 1000 eV 程度ま でのより広い範囲の振動構造 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)からは局所構造の情報が得 られる。元素選択的な情報が得られること、結晶だけで なく、非晶質、溶液など幅広い状態の試料に適用できる ことなどから、XAFS は化学、物質・材料科学、地球 科学、生命科学など広い分野で盛んに利用されている。

上にのべたように,吸収端近傍の XANES からは価数など電子状態に関する情報が得られるが,内殻正孔の 寿命幅でスペクトルが広がるという原理的な問題があ る。これは特に原子番号の大きな元素で顕著で,希土類 や5d 遷移金属のL吸収端では寿命幅は4.0~6.0 eV 程 度となる。つまり,スペクトルの特徴をはっきり見よう として,いくらエネルギー幅の狭いX線を入射して も,エネルギー分解能を上げた測定ができない。

これを回避する方法として、蛍光を寿命幅より狭いエ ネルギー幅で観測し、その強度を入射 X 線のエネル ギーを変えながら測定する方法が 1991 年に Hämalainen らによって提案された⁸⁾。彼らは実際にこ の方法でジスプロシウムの L_3 吸収端の測定を行い、ス ペクトルの分解能が向上し、微細な構造がはっきりと観 測されることを報告した。これは、L 殻の内殻正孔の寿 命がスペクトル幅に影響しなくなり、影響するのはより 寿命幅の小さい M 殻の効果だけとなるためである。こ れが HERFD-XAS と呼ばれている。

この方法は大きな利点があるものの、蛍光を高いエネ ルギー分解能で測定するためには受光側にアナライザー 結晶を必要とし、試料から発散する光の一部しか利用で きないことから、測定時間が非常に長くなる。そのた め、なかなか普及が進んでいなかった。一方、QSTの



(a) QXAFS, (b) HERFD-XAS.

共鳴非弾性 X 線散乱装置は,非弾性という名前の通 り,入射 X 線と異なるエネルギーを持った散乱 X 線の スペクトルを測定することを目的とした装置である⁹⁰。 この装置には発散する発光を効率よく観測するため凹面 鏡の形をした湾曲型アナライザー結晶が採用され,さら にそれが三つ同時に利用できる設計となっている。この 装置はもともと高温超伝導体など強相関電子系における 電子励起の観測のために作られたものであるが⁹⁾¹⁰⁾,発 光を高効率かつ高エネルギー分解能で測定することが可 能であり, HERFD-XAS 測定に使われることになった。

ここでは、研究例として、ナノテクノロジープラット フォーム事業で支援した課題について紹介する11)。こ れは,東京大学の尾嶋名誉教授と原田教授,トヨタ自動 車,豊田中央研究所の研究グループが実施したもので, QST は日本原子力研究開発機構とともに支援を行っ た。試料は燃料電池正極に用いられる平均粒径1~3ナ ノメートルの白金ナノ粒子触媒である。図2に,通常 のクイック XAFS スペクトル (QXAFS) と HERFD-XAS 測定のスペクトルの例を示す。赤は試料表面が酸 化された初期状態,青は還元状態である。HERFD-XAS ではスペクトルの広がりが抑制され、ピークの形 状が鋭くなっていることがわかる。これにより試料の酸 化状態を詳細に解析することが可能になった。本研究で は1気圧の実環境下で酸素や水と反応させながら酸化 状態を解析することで、白金ナノ粒子では、酸素が水と 共存することにより、 白金の酸化が促進されることを実 験的に初めて明らかにすることができた。活性化過電圧 の原因や白金コバルト粒子にしたときの効果などの議論 も行われている。

近年,この手法の利点が認識されるようになり, SPring-8の共用ビームラインBL39XUにX線発光分 光の専用装置が設置されるに至った。今後の普及が期待 される。

4 放射光メスバウアー分光法と鉄表面磁性の 解明

QST の専用ビームラインの放射光メスバウアー分光 装置では、超単色のX線を発生する技術が実用化され ている。2020年には、この技術を用いて、鉄の表面付 近の磁性を原子層単位で観測し、1980年代に予言され ていた表面特有の磁気フリーデル振動を始めて実証する ことに成功した。

単色性が高い,ということは、X線のエネルギー幅 が狭いことを意味する。実際、この装置で得られるX 線は、エネルギーが14.4 keV、エネルギーの幅が15.4 neV と *ΔE/E* は1兆分の1に近い。通常のビームライ ンの分光器のX線のエネルギー幅は eV 程度、前節で 紹介した共鳴非弾性X線散乱装置で百から数十 meV 程 度、超高分解能と呼ばれるビームラインでも meV 程度 であることを考えると、文字通り桁違いの単色性を持つ X線である。

この超単色 X 線は、実は原子核から発生している。 放射線の α線 (ヘリウム原子核), β線 (電子), y線 (電磁波) という分類からすると, y線と言ってよい。 原子核は固有の励起準位を持ち,励起エネルギーを持っ たy線を吸収すると基底状態から励起され,励起状態か ら基底状態に戻るときにはその励起エネルギーを持った y線が放出される。この励起に放射光 X 線が用いられ ているのである。本装置では、鉄を含む良質な単結晶を 用いた核ブラッグ分光器を開発し、結晶中の電子散乱に よる X 線の回折は禁制、核共鳴散乱による回折のみが 起こる反射面を用いて、指向性の高い y線を生成するこ とに成功した¹²⁾。

この装置の名称であるメスバウアー効果は、同種原子 核による y 線の無反跳共鳴吸収現象である。固体中で は、原子核の励起準位は原子核と電子の相互作用によっ て、シフトしたり分裂したりする。よって、吸収スペク トルの測定から、電子、磁気状態や化学結合に関する知 見が得られる。一般のメスバウアー分光測定では、励起 には放射性同位体 (RI) から放出される y 線を用い、 そのエネルギーを変えるためにドップラー効果が使われ る。しかし、RI は四方八方に y 線を放出するため、y 線には指向性が全くない。そのため、従来のメスバウ

線には指回性が至くない。そのため、 従来のメスハワ アー分光は、 試料位置で十分な強度が必要な顕微測定や 薄膜試料の全反射を利用した測定は困難であった。

放射光メスバウアー装置の指向性が高い放射光 y 線は この限界を打破するものである。最近,この技術を用い て,磁石の代表とも言える鉄についてこれまで謎だった 表面付近の磁性を詳しく調べた結果,表面から深くなる につれて磁力が一原子層毎に増減している複雑な現象を 世界で初めて明らかにし,この現象が約40年前に理論 的に提案されていた「磁気フリーデル振動」であること



図3 鉄表面の原子層ごとの原子磁石の磁力の振動を表した模 式図

を突き止めた¹³⁾。

この測定では、鉄の同位体のうち核共鳴吸収を起こす 同位体が 57Fe だけであること、大部分を占める 56Fe は 核共鳴吸収を起こさないことを利用した巧妙な方法が用 いられた。鉄の薄膜の作成には、分子線エピタキシー (MBE) 装置によって原子層を一層ずつ積み上げていく 方法が用いられたが、原子1層の磁性の情報を知るた めに、調べたい原子層だけに57Feを埋め込み、他は ⁵⁶Feを積層したのである。このようにして、最表面だ け、2 層目だけ、といったある原子層だけに 57Fe を埋 め込んだ試料を作成し、それぞれについて、全反射法を 用いた表面敏感なメスバウアー分光測定を行った。これ により各層に対応するスペクトルを見いだし、それぞれ を分析することで、原子核が感じる内部磁場が原子層ご とに振動していることが明らかになった。鉄表面付近の 層別内部磁場の変化を相対論の効果までを考慮した最新 の理論計算14)を用いてシミュレーションして、実験結 果と比較を行った結果、これが40年前に予言されてい た磁気フリーデル振動に対応するものであることが解明 された。原子磁石の磁力は第1層目では内部より強 く、第2層目では弱くなり、振動しながら深部の値に 近づくのである(図3)。この研究では、精密な薄膜作 成技術、表面酸化を抑えるため超高真空を保ったまま測 定を行う技術なども重要であったが、これらは専用装置 の製作を含め QST の高崎量子応用研究所の研究者との 共同研究によって達成された。

放射光メスバウアー分光法の他の手法や他の元素の測 定,様々な応用に関しては,三井による解説記事¹⁵⁾に 詳しい。これからも新しい応用が期待されている。

5 ま と め

放射光の利用が始まってから長い年月がたつが,今で も新しい測定技術の開発が続けられている。その原動力 は,やはり研究者のこれが見たい,というニーズであ る。施設の高輝度化が世界の流れとなっている中,次の 技術の開発に今後も取り組んでいきたいと考えている。

ぶんせき 2021 10

文 献

- 1) SPring-8とは?,国立研究開発法人理化学研究所・公益 財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI),http:// www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/whats_sr/sp8_ features/(2021年8月10日,最終確認).
- 片山芳則,高橋正光,佐々木拓生,綿貫 徹,町田晃彦, 齋藤寛之:まてりあ,58,770 (2019).
- JAEA & QST 微細構造解析プラットフォーム,量子科学技術研究開発機構,https://www.kansai.qst.go.jp/nano/,(2021年8月10日,最終確認).
- 4) T. Inami: Phys. Rev. Lett., 119, 137203 (2017).
- 5) 稲見俊哉: Isotope News, 757, 35 (2018).
- A. Koide, T. Nomura, T. Inami: *Phys. Rev. B*, **102**, 224425 (2020).
- K. Sugawara, T. Inami, T. Nakada, Y. Sakaguchi, S. Takahashi: J. Appl. Phys. accepted.
- K. Hamalainen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, L. E. Berman: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2850 (1991).
- K. Ishii, T. Tohyama, J. Mizuki: J. Phys. Soc. Jpn. 82, 021015 (2013).
- 10) 石井賢司: 固体物理, 51,79 (2016).
- Y.-T. Cui, Y. Harada, H. Niwa, T. Hatanaka, N. Nakamura, M. Ando, T. Yoshida, K. Ishii, D. Matsuura, H. Oji, H. Ofuchi, M. Oshima: *Sci. Rep.*, 7, 1482 (2017).
- 12) T. Mitsui, M. Seto, S. Kikuta, N. Hirao, Y. Ohishi, H. Takei, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, R. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 821 (2007).
- 13) T. Mitsui, S. Sakai, S. Li, T. Ueno, T. Watanuki, Y. Kobayashi, R. Masuda, M. Seto, H. Akai: *Phys. Rev. Lett.*, 125, 236806 (2020).
- 14) H. Akai, M. Akai, S. Blugel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller, P. H. Dederichs: *Prog. Theor. Phys.*, *Suppl.*, **101**, 11 (1990).
- 15) 三井隆也, 瀬戸 誠:放射光, 25, 166 (2012).









片山芳則 (Yoshinori KATAYAMA) 量子科学技術研究開発機構関西光科学研究 所 (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。京都大学大学院理学研究科博士 課程単位取得退学。博士(理学)。≪現在 の研究テーマ≫液体・非晶質の圧力誘起構 造変化。

E-mail: Katayama.yoshinori@qst.go.jp

稲見俊哉(Toshiya INAMI)

量子科学技術研究開発機構関西光科学研究 所放射光科学研究センター(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1)。東京大 学大学院理学系研究科博士課程修了。博士 (理学)。≪現在の研究テーマ≫X線磁気 円偏光発光,磁性材料。

E-mail:inami.toshiya@qst.go.jp

石井賢司 (Kenji Ishii)

量子科学技術研究開発機構関西光科学研究 所放射光科学研究センター(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。東京大 学大学院理学系研究科博士課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》共鳴非弾性 X 線散乱,発光分光,高温超伝導体,強 相関電子系。《主な著書》"Resonant Inelastic X-Ray Scattering in Strongly Correlated Copper Oxides", K. Ishii in *Resonant X-Ray Scattering in Correlated Systems*, edited by Y. Murakami and S. Ishihara (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2017) Chap. 6.

E-mail:ishii.kenji@qst.go.jp

三井隆也(Takaya Mırsuı) 量子科学技術研究開発機構関西光科学研究 所放射光科学研究センター(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1)。東京大 学大学院工学系研究科博士課程修了。博士 (工学)。≪現在の研究テーマ≫放射光メス バウアー分光,磁性。 E-mail: mitsui.takaya@gst.go.jp 基礎化学:軟X線発光分光による水溶液中の酢酸の電子状態の解析

1 はじめに

軟 X 線発光分光は多くの物質の電子状態を見るのに とても有効な手段の一つである。一般的な物質の電子状 態測定には光電子分光法が多く用いられているが,励起 光・検出光がともに軟 X 線領域の光である軟 X 線発光 分光法では,光電子分光が苦手とする絶縁固体,液体, 生物系試料を容易に測定することができる。しかし液体 分子の測定は 2000 年代になるまで実施されてこなかっ た。なぜなら,軟 X 線は真空中でしか伝搬せず,かつ 液体分子は真空中では安定に存在しないという技術的困 難さのためであった。SPring-8 BL17SU において 2004 年頃から溶液測定に特化した高効率・高分解能の 発光分光器と溶液セルの開発が進められ,水,溶液中の 生体分子などの電子状態観測が行われた^{1)~4)}。今回はそ の中から筆者が主に取り組んできた酢酸の分析結果につ いて紹介する。

我々の身体の60 wt%は水から構成され、体内で起 こる化学反応においては周りの水の存在を考慮すること が重要と考えられる。また我々の身体を形づくるタンパ ク質はアミノ酸の鎖で構成されており、この鎖が α ヘ リックスやβシートなどの色々な形になり立体的に折 りたたまれることでタンパク分子が形成されている。タ ンパク分子や生体分子は周りの pH 変化により構造変化 を起こすことが知られている。例えば α ヘリックスの モデル分子である Poly-L-Glu は,酸性溶液中ではへ リックスを形成しているが、塩基性溶液になるとグルタ ミン酸の残基のカルボキシル基が電離し残基同士の静電 反発でヘリックス構造が解ける⁵⁾。また細胞膜に存在す る K⁺ イオンを通す KcsA チャンネルも細胞内 pH の変 化によって開閉が制御されている⁶⁾。これらの例では生 体分子は溶液の pH 変化をきっかけとして構造変化を起 こしており、溶媒の環境に敏感であることが分かる。そ こで生体環境に近い水溶液中での生体分子の状態を調べ る手法開発が重要であると考え、アミノ酸の中で最も構 造がシンプルなグリシンについて、水溶液中での電子状 態を調べる研究を始めた。しかし参考データがほぼ存在 しない状況において、スペクトル帰属のための分子軌道 計算を行うにあたり、より分子量の小さいものから始め る方が状態数も少なく、分子軌道の帰属が正確に行える ため、まずは代表的なカルボン酸である酢酸分子の水溶

堀 川 裕 加

液中での電子状態を詳細に調べていくことにした。また 同時に軟 X 線を使った新しい分析手法の開発もグルー プのミッションであったことから,軟 X 線吸収・発光 分光法で行える解析方法の開拓も行ってきた。この経緯 から、本稿では酢酸分子を中心に開拓された、液体分子 の軟 X 線吸収・発光分光での分析例を紹介したいと思 う。

2 酢酸の分子軌道と軟 X 線吸収・発光分光の 原理

図1に示したのは、酢酸分子の分子軌道とそのエネ ルギー準位の計算結果である(GAMESS, RHF, 3-21G)⁷⁾。酸素、炭素、水素原子からなる酢酸分子で は500 eV を超える深さに酸素 1s 軌道由来の内殻軌道, 300 eV 程度の深さに炭素 1s 軌道由来の内殻軌道が存在 し、化学結合や物性に関与する価電子軌道は数+ eV の 深さにまとまって存在している。軟X線はX線の中で も低エネルギー領域の光であり(おおよそ100~2000 eV)、軟X線発光分光では内殻電子の励起を利用する ことで価電子軌道由来の発光を観測している。その原理 を図2を用いて説明する。

図2の左に示すように、物質に軟X線が照射される と内殻電子が励起され軟X線吸収が起こる。この時の 吸収量を測定することで、内殻準位を基準とした非占有 電子軌道のエネルギー準位の情報を得ることができる。 これが軟X線吸収分光である。また、内殻励起によっ て生じた正孔へ価電子軌道から電子が落ち込む緩和過程 で発生する余剰エネルギーが光として放出されたものを 分光すると、占有電子軌道のエネルギー準位の情報を得 ることができる。これが軟X線発光分光である。

教X線吸収分光における元素選択性、サイト選択性

軟 X 線のエネルギー領域と軽元素の内殻軌道のエネ ルギー深さが一致することから、軟 X 線を物質に照射 すると軽元素の内殻電子が選択的に励起される。例えば 285 eV 付近には炭素の K 吸収端,410 eV 付近に窒素 の K 吸収端,540 eV 付近に酸素の K 吸収端があり、各 吸収端ではそれぞれの元素の内殻電子励起が優先的に起 こる。つまり照射エネルギーを選択することで、試料内 に複数の元素が混在していても励起させる元素を選択す



図1 酢酸中性分子の分子軌道図とその軌道エネルギー7)



図2 軟X線吸収・発光分光のエネルギー図

ることが可能である。この特徴は元素選択性と呼ばれて いる。今回対象とする酢酸分子は酸素と炭素の内殻軌道 を選択励起することができる。酸素励起をすると,価電 子軌道から酸素 1s 軌道へ遷移した際の発光分光がで き、炭素励起をすると、価電子軌道から炭素 1s 軌道へ 遷移した際の発光分光ができる。水溶液中の酢酸を観測 したいのならば、水に炭素原子が含まれないので、炭素 励起での観測が都合がよい。しかし、SPring-8 BL17SUの光強度が炭素領域よりも酸素領域の方が強 かったことと、水との相互作用をしている可能性の高い カルボキシ基周りの状態に興味があったことから、酸素 領域の光励起によってなんとか水溶液中の酢酸分子の観 測ができないだろうかと考え、まずは様々な分子を用い て酸素 K 吸収端領域での吸収スペクトル形状を詳細に 調べていった。その結果を図 3⁷に示す。

ここでは分かりやすい例としてアセトン、ジメチルホ



図3 酸素 K 吸収端におけるアセトン,ジメチルホルムアミド (DMF),酢酸,酢酸水溶液,水の軟 X 線吸収スペクト ル

ルムアミド (DMF), 酢酸, 水の測定結果を紹介する。 これらの分子では 530~536 eV の間に特徴的な鋭い吸 収ピークが出ており, ピーク位置が赤線と青線の2種

類に分類できることが分かる。酸素周りの結合に注目し て各分子の構造を見るとC=Oの構造を持つアセトン, DMF, 酢酸は 532 eV 付近に吸収ピークを持ち, OH の 構造を持つ酢酸,水は 534 eV 付近に吸収ピークを持っ ていることが分かる。この二つの吸収は遷移先の軌道は 同じ π*co (LUMO) であるが, 励起元が Oc=o1s か OoH 1s かで異なることが, エネルギー値が違う理由で あることが分かった。これは気体・固体分子の吸収分光 研究でよく調べられており、サイト選択性と呼ばれてい た。当時の発光分光分野では、水溶液中の含酸素分子の 測定において,酸素領域の光を使うと溶質と溶媒の両方 が励起されるため、両者を区別した観測は難しいと考え られていた。しかし、このサイト選択性を利用すると溶 質分子の信号のみを測定できることに気付いた。つまり 532 eV 付近には水の吸収がほとんどないため、532 eV の軟 X 線を酢酸水溶液に照射すると、溶液中の酢酸分 子のみが励起され、発光する。この光を分光測定する と,水溶液中の酢酸分子の電子状態のみを観測すること ができると考えた。

4 選択的励起によるカルボン酸の電子状態抽 出

前章の考察をもとに酢酸水溶液に 532 eV の光を照射 して酢酸の発光のみを測定することを試みた。その際, 得られたスペクトル形状が正しく酢酸分子の状態を反映 しているかを確かめるため,溶液の pH を変化させて酢 酸の電離度を変え,酢酸イオンが主要成分のものと酢酸 中性分子が主要成分のものを測定した。この二つの試料 に対して発光スペクトル形状が変化すれば,酢酸の状態 観測ができていることが確認できると考えた。その測定 結果をまとめて図4に示す。

図 4 (a) は 2 mol/L 酢酸水溶液の pH 変化に伴う吸収 スペクトル変化を示している。534 eV 以上ではほぼ水 のスペクトル形状になっているが、低エネルギー領域に カルボキシ基由来の OC=0 1s→π*遷移のピークが観測 されている。pH13の水溶液中では酢酸の電離度は 99.9%以上で、ほぼ酢酸陰イオンとして存在してい る。酢酸が電離し CH₃COO⁻ になると分子中の二つの 酸素原子の化学環境が等価になるため,吸収ピークも1 本になりわずかにブルーシフトして観測されることが分 かっている⁸⁾。図 4(a)の結果でも pH の値が上昇するに つれて 0.4 eV ほど高エネルギーシフトしている様子が 観測されたが、吸収スペクトルから分かるのはこのわず かなピークシフトのみであった。図4(b)は532 eV 励起 によって測定した酢酸水溶液の発光スペクトルの測定結 果を示している。pH 0.29 と 11.44 の場合でスペクトル 形状が大きく変化していることが確認できる。また酢酸 中性分子、酢酸陰イオンについて分子軌道計算を行い計 算発光スペクトルになおしたものを棒グラフで示してい る。観測された発光ピークをほぼ説明できており,水溶 液中の酢酸分子の電子状態抽出に成功していることが確 認できた(中性分子に関しては 522 eV 付近に単純な 1 分子の計算結果では説明できない状態も観測され,これ は有機溶媒中の酢酸では観測されず,水溶液中の酢酸の 場合に観測されることも確認された)。さらなる確認と して,詳細な pH 変化を測定することで発光分光スペク トルに定量性があるかどうかを確かめた。その測定結果 を図 5 に示す。

塩酸と水酸化ナトリウムを用いて pH を 0.29 から 11.44 まで変化させていくとスペクトル形状の系統的な 変化が観測された(図5(a))。さらに全データ点が1 点で交わる等発光点(図中矢印)も観測され,この一連 のスペクトル形状の変化は、2 成分の含有割合の変化で 説明できることが予想された(理屈は紫外・可視分光で 扱う等吸収点と同じ)。酢酸水溶液の場合、その含有量 が変化する2 成分には酢酸中性分子と酢酸イオンが考 えられるため、実際にAとIのスペクトルを用いて残 りのスペクトル形状のフィッティングを行ったところ、 面積誤差5%以内で実測スペクトルを再現できること が確認された(図5(b))。さらにこの結果から得られ た中性分子と陰イオンのモル分率は、酸解離定数から求 まる分率とよい一致を示し(図5(c))、軟X線発光分 光による定量的な解析が可能であることも示された。

興味深いのは、どの pH の水溶液中においても pH 0.29 と 11.44 で測定した中性分子と陰イオンの二つ の状態で説明でき、pH 変化にともなってその割合のみ が変化しているという点である。もし溶液中で溶質分子 間に強い相互作用が働いていた場合は電子状態も乱され、 pH 変化において等発光点も出なくなると考えられる。 つまりこの濃度領域では酢酸分子は水に囲まれ、水和さ れた状態での安定構造をとっており、電離度が変化して もそれぞれの安定構造は変わらず電離度のみ変化してい ると予想できる。

さらに、この系の発展としてアミノ基とカルボキシ基 をもつ最も基本的なアミノ酸であるグリシン分子につい ても改めて pH 依存性測定を行ったところ、陽イオン、 両性イオン、陰イオンの 3 成分によるフィットで全ス ペクトルの形状説明ができることも示され、水溶液中の グリシン分子もまた三つのイオン種が水和した安定構造 をとっており、pH 変化によってその存在割合のみが変 わっているという描像が示唆された¹⁰。

5 酢酸水溶液の濃度変化測定 —バックグラ ウンド信号量の見積もり—

ここまでの測定では 2 mol/L 酢酸水溶液を用いて測 定しており、ある程度高濃度な領域での測定であった。 そのため 532 eV 励起の際には水分子の吸収量がほぼ無 視でき、水成分のスペクトル形状混入も考慮しなくてよ



図4 酢酸水溶液の吸収スペクトルと水溶液中の酢酸の発光スペクトル

い状態であった。しかし、たんぱく質などの生体試料を 考えたとき、ここまでの高濃度試料にすることは不可能 である。水信号のみが出現するエネルギー領域が存在す る場合は、その部分の発光強度を用いて水成分の混入量 を見積もることにも成功したが(水溶液中の炭酸イオン の測定結果においては 513~517 eV 辺りには水の信号 のみ現れていた)¹¹⁾、可能であれば任意のケースについ て2成分の信号が混入した場合のバックグラウンド処 理もできた方が分析手法として使いやすい。そこで酢酸 水溶液、グリシン水溶液、水中の炭酸イオンなどに対し て濃度変化測定を行い、溶質の濃度が薄い領域に対して も水信号を取り除く処理を考え、うまく除去できること を確認した。ここでは酢酸水溶液の結果について紹介す る。

筆者らが使っている溶液セルは真空チャンバー内部と 大気圧環境の間を,軟X線が透過可能な厚さ150 nm の薄膜のみで仕切ることにより,真空中を伝搬してきた 軟X線を薄膜を通して大気圧下で送液している液体試



図 5 (a) 532 eV 励起の酢酸水溶液の発光分光スペクトルの pH 依存性。(b) ある pH の測 定結果がスペクトル A と I の足し合わせで再現できることを示した図。(c) スペクト ルフィットから求めた酢酸の電離度(〇)と理論曲線(-)⁹⁾

料に照射し, 試料から放出された発光を再び薄膜を通し て真空チャンバー内の発光分光器へと導くことで信号を 取得している(図 6)⁷。

この構造では入射光と検出器が薄膜に対して同じ側に 配置される。一般的な吸収分光測定では透過法測定が行 われるため決まったセル長を通過した後の光強度を測定 しているが、軟 X 線の液体に対する侵入長が µm オー ダーのため透過法での測定が難しい。そこで、入射光側 に出てきた発光強度は吸収強度に比例するという仮定の 下、全発光強度を測定して吸収強度とみなす方法であ る、全蛍光収量法で測定している。この方法だと光が透 過するセル長を固定できないことから、試料濃度に対し て信号強度が比例しないという現象(Saturation effect) が起こってしまう。濃度の高い試料に対しては液体セル の浅い部分で光子を使い切り、信号強度がある一定値以 上出ない状況が発生し、濃度の低い試料に対しては液体 セルの深い部分まで光が届くことにより微量成分でもあ る程度の信号強度が出てしまう状況が起こる。(つまり, 試料濃度が2倍になっても発光量は2倍にならない。) しかし、この構造で検出される発光量を関数で表し、実 測結果に対してその関数をフィットさせて未知パラメー タを求めることで、Saturation 効果の補正をほぼ行うこ とに成功したので、その内容を紹介する。

5・1 溶液セルの測定で検出される発光強度と吸収係 数の関係

溶質分子と溶媒分子からなる2成分系を考える。以下では、それぞれaとbの添え字で溶質分子と溶媒分子を示すことにする。図7は溶液セル内の液体試料への光照射と、試料からの発光が検出器へ向かう経路を示した図である。この図のP点にいる分子からの発光を検出する場合を考える。 θ_{in} が軟X線の入射角、 θ_{out} が軟X線の検出角度を示している。(膜を通過する際の屈折による角度変化は非常に小さく、この光学系では無視



真空フランジの中心に穴をあけ,薄膜窓材で塞いだ構造 になっている。真空環境から薄膜を経て大気圧下に流れ る液体試料へ軟 X 線が照射される。試料から放出された 光は再び薄膜を通り,真空チャンバー内の発光分光器へ 導かれる。



図7 溶液セル内の液体試料への光照射と、試料からの発光が 検出器へ向かう経路を示した図¹²⁾

できる程度である。) 強度 *I*₀ の入射光が点 P まで進んだ時, 到達光強度は, 距離 *z* を移動した光の減衰を考える と

$$I_0 e^{-(\varepsilon_a c_a + \varepsilon_b c_b)z} \cdots (1)$$

と書ける。ここで *ε*_a と *ε*_b は溶質分子と溶媒分子のモル 吸収係数, *c*_a と *c*_b は溶質分子と溶媒分子のモル濃度を 表す。点 P での極小厚さ *dz* 領域での吸収量は

 $dI_{\text{absorption}}(z) = I_0 e^{-(\varepsilon_a c_a + \varepsilon_b c_b)z} (\varepsilon_a c_a + \varepsilon_b c_b) dz$(2)

と書ける。この式のうち,溶質分子が光を吸収した量が カッコ内の前者の項で $I_0 \epsilon_a c_a e^{-(e_a c_a + e_b c_b)^2} dz$ であり,溶 媒分子が光を吸収した量がカッコ内後者の項で $I_0 \epsilon_b c_b$ $e^{-(e_a c_a + e_b c_b)^2} dz$ である。

この後に起こる発光の強度は、分子が光を吸収した量 に比例すると考えて、比例係数をC、溶質・溶媒分子の 発光確率を E_a, E_b とおくと、 $P \pm dz$ 領域での溶質分子 からの発光量 $dI_a(z)$ は光の吸収量×発光確率×真空中に 戻るまでに減衰する量、と表されるので

$$dI_{a}(z) = CI_{0} E_{a} \varepsilon_{a} c_{a} e^{-(\varepsilon_{a} c_{a} + \varepsilon_{b} c_{b})z)} e^{-(\varepsilon'_{a} c_{a} + \varepsilon'_{b} c_{b}) \alpha z} dz$$
.....(3)

と書ける。ここで $\alpha = \cos \theta_{in} / \cos \theta_{out}$, ε'_a は発光光に対す る溶質分子のモル吸収係数、 ε'_b は発光光に対する溶媒 分子のモル吸収係数を表している。同様に溶媒分子から の発光量 $dI_b(z)$ は

 $dI_{\rm b}(z) = CI_0 E_{\rm b} \varepsilon_{\rm b} c_{\rm b} e^{-(\varepsilon_{\rm a} c_{\rm a} + \varepsilon_{\rm b} c_{\rm b})z} e^{-(\varepsilon'_{\rm a} c_{\rm a} + \varepsilon'_{\rm b} c_{\rm b})\alpha z} dz$(4)

と書ける。P 点にある試料全体からの発光量 $dI_{\rm f}(z)$ はこの二つの足し合わせなので

$$dI_{\rm f}(z) = dI_{\rm a}(z) + dI_{\rm b}(z) \quad \cdots \quad \cdots \quad (5)$$

となる。

光のパス全体からの発光量はこの式を *z*=0~∞で積 分すると求まり,

$$I_{\rm f} = CI_0 \left(\frac{E_{\rm a} \,\varepsilon_{\rm a} \,c_{\rm a}}{(\varepsilon_{\rm a} + \varepsilon'_{\rm a} \,\alpha) \,c_{\rm a} + (\varepsilon_{\rm b} + \varepsilon'_{\rm b} \,\alpha) \,c_{\rm b}} + \frac{E_{\rm b} \,\varepsilon_{\rm b} \,c_{\rm b}}{(\varepsilon_{\rm a} + \varepsilon'_{\rm a} \,\alpha) \,c_{\rm a} + (\varepsilon_{\rm b} + \varepsilon'_{\rm b} \,\alpha) \,c_{\rm b}} \right) \quad \dots \dots (6)$$

となり、未知なパラメータが E_{a} 、 ε_{a} 、 ε'_{a} 、 E_{b} 、 ε_{b} 、 ε'_{b} の六つの式になった。

次に実際の解析で使いやすいように、式(6)を少し 変形する。ここで一つ補足しておくと、図 3~5から分 かるように酸素端の測定の場合、吸収ピークが立ち上が るのが 530 eV あたりからで、分子からの発光エネル ギーは高くて 527 eV 程度である。つまり分子からの発 光光が真空中へ抜ける間に光路中の分子に再吸収される 確率は極めて低いことが予想される($\varepsilon'_{a} \sim 0, \varepsilon'_{b} \sim 0$)。 実際にこの二つのパラメータを含んだままの式で実測値 のフィットを行ったところ、 $\varepsilon'_{a}=0, \varepsilon'_{b}=0$ という結果 が得られることが複数の試料のスペクトルから確かめら れた。そこで、 $\varepsilon'_{a}=0, \varepsilon'_{b}=0$ を導入し、筆者らが扱っ ている発光分光では発光分光測定の際の配置が $\theta_{in}=\theta_{out}$ =45°であるので $\alpha=1$ を代入すると、
という三つのパラメータで表される式に変形できる。こ こで各パラメータの中身は $A_1 = CE_a, A_2 = E_b/E_a, A_3$ = $\varepsilon_b/\varepsilon_a$ である。また式(7)は、溶質・溶媒分子からの 発光の足し合わせであり

$\frac{I_{\rm a}}{I_0} =$	$\frac{A_1 c_a}{c_a + A_3 c_b} \dots (8)$)
$\frac{I_{\rm b}}{I_0} =$	$\frac{A_1 A_2 A_3 c_b}{c_a + A_3 c_b} \dots \dots$)

と表される。

5・2 実測の発光強度を用いたフィッティング

図8に532eV励起による酢酸水溶液の発光スペクト ルの測定結果を示す。水と 0.25~4 mol/L までの結果 を示してあり、酢酸濃度が薄くなるにつれてスペクトル 形状が水のものに近づいていく様子が分かる。この実測 スペクトルを 515~529 eV で積分し、面積強度を求め た。その結果を図9に示す。横軸が水溶液中の酢酸の モル分率、縦軸が発光スペクトルの面積強度であり、赤 丸が実測結果である。図9には純酢酸の面積強度も示 してある。この結果に対して式(7)でフィットしたとこ ろ、図9の紫色の実線のようになった。求まったパラ メータを用いて式(8)、(9)の発光強度曲線をプロット したものがその他の実線で、赤線が酢酸分子からの発光 強度の曲線、青線が水分子からの発光強度曲線である。 この結果から、2 mol/L の水溶液では実測スペクトル中 の10%が、4 mol/Lの水溶液では実測スペクトル中の 5% が水からの信号であることが見積もられた。



図8 532 eV 励起での水と酢酸水溶液の発光スペクトル

5.3 バックグラウンド信号の除去

図9で求めた水の含有量の情報を用いて図8の実測 スペクトルから水成分の差分を行った。図10は532 eV 励起で測定した酢酸水溶液の発光スペクトルから水の バックグラウンド信号を差し引き,面積規格化したスペ クトルである。酢酸と水は完全混和であり,酢酸濃度が 高くなると酢酸同士の水素結合体も出てくるため電子状 態が変化することが予想されるが,酢酸濃度が薄い領域 ではほとんどの酢酸分子は水和されていることが広角 X線散乱と NMRの測定から報告されている¹³⁾。この 報告によると酢酸のモル分率が0.11以下では酢酸同 士の会合数が0に落ちていると考えられる結果であっ た。2 mol/Lの酢酸水溶液は酢酸のモル分率に換算する と0.04,4 mol/Lでは0.09に相当するため,0.25~4 mol/Lの濃度領域ではすべて酢酸分子は水に水和され



図 9 酢酸水溶液中の酢酸のモル分率に対する発光スペクトル の面積強度プロット(赤丸)とフィット結果(実線)。 桃色の実線が全発光強度の曲線,赤色の実線が酢酸分子 からの発光強度の曲線,青色の実線が水分子からの発光 強度曲線。



図 10 532 eV 励起で測定した酢酸水溶液の発光スペクトルか ら水のバックグラウンド信号を差し引き,面積規格化 したスペクトル

た構造であると考えられる。実際に水信号の差分後に得られた発光スペクトル(図10)もスペクトル形状が一致しており,矛盾のない結果となっている。さらに注目すべき点は,このバックグラウンド処理を行った後でも522 eV 付近に水和の影響によるものと考えられていたピークが出現している点である。この結果から,このピークが水のバックグラウンド由来でないことも確認できた。今後はこのピークの起源を解明していきたいと考えている。

6 おわりに

このように,液体分子の軟 X 線発光分光測定は,大 きな電子状態変化の起こるカルボン酸の電離などの分子 構造の変化をとらえるのはもちろん,水溶液中での水和 などの隣接分子との相互作用による電子状態変化も検出 可能である。また今回紹介はしていないが,入射光に縦 横偏光を用い,偏光依存性測定を行うことで各発光ピー クの由来となっている分子軌道の対称性判別を行うこと も可能である¹⁴⁾。今後東北リングにおいて液体の発光 分光測定が可能なビームラインが整備され,より多くの 方に利用して頂き,軟 X 線発光分光法が更なる発展を 続けていくことを願いつつ原稿を締めくくりたいと思う。

謝辞 溶液の測定に特化した軟 X 線発光分光器の開発は原 田慈久教授(現:東大物性研)と徳島高博士(現:Lund university, Sweden)によって始められ,分光器の改良から筆 者も携わらせていただきました。ポスドク時代は辛埴教授(東 大物性研)にサポートいただき,日々の測定ではビームライン 担当者の大浦正樹博士に,分子軌道計算については高橋修准教 授(広島大学)に大変お世話になりました。また実験現場で一 緒に頑張ってくれた兵庫県立大の学生さん,山口大学の学生さ んにこの場を借りてお礼申し上げます。本研究は,理研ビーム ラインの研究課題(課題番号:20080064,20090045, 20100076,20110058,20120075,20130042,20180074)に もとづき SPring-8 BL17SU ビームラインにて行われました。

文 献

- T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, S. Shin : *Rev. Sci. Instrum.* 77, 063107 (2006).
- 2) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A.

Hiraya, S. Shin: Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 1679 (2009).

- T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin: Chem. Phys. Lett., 460, 387 (2008).
- Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima, T. Tokushima, Y. Horikawa, A. Chainani, Y. Shiro, Y. Senba, H. Ohashi, H. Fukuyama, S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn*, **78**, 044802 (2009).
- 5) ピーター R. ベルゲソン: "ベルゲソン 生化学の物理的基礎", 第1版, (2004), (丸善出版).
- H. Shimizu, M. Iwamoto, T. Konno, A. Nihei, Y. C. Sasaki, S. Oiki : *Cell*, **132**, 67 (2008).
- 7) 徳島 高,堀川裕加,原田慈久,辛 埴:放射光,23,6 (2010).
- N. Yoshimura, O. Takahashi, M. Oura, Y. Horikawa: J. Phys. Chem. B, 123, 1332 (2019).
- Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, A. Chainani, Y. Senba, H. Ohashi, A. Hiraya, S. Shin : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8676 (2009).
- Y. Horikawa, T. Tokushima, O. Takahashi, Y. Harada, A. Hiraya, S. Shin: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 23214 (2018).
- Y. Horikawa, A. Yoshida, O. Takahashi, H. Arai, T. Tokushima, T. Gejo, S. Shin : *Journal of Molecular Liquids*, 189, 9 (2014).
- 12) Y. Horikawa H. Arai, T. Tokushima, S. Shin : Chem. Phys. Lett., 522, 33 (2012).
- T. Takamuku, Y. Kyoshoin, H. Noguchi, s. Kusano, T. Yamaguchi : J. Phys. Chem. B, 111, 9270 (2007).
- 14) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya, S. Shin: Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 9165 (2010).



堀川裕加 (Yuka HORIKAWA) 山口大学大学院創成科学研究科理学系学域 物理学分野 (〒753-8512 山口県山口市吉 田 1677-1),理化学研究所播磨研究所軟 X 線分光利用システム開発ユニット (〒 749-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。広島大学大学院理学研究科物理科学 科博士課程後期修了。博士(理学)。《現 在の研究テーマ》軟 X 線分光法を用いた 溶液,固体分子の電子状態研究。《主な著 書》"材料表面の親水・親油の評価と制御 設計"(共著),(テクノシステムズ) (2016)「第8章第8節軟 X 線分光法」担 当。《趣味》休日に子どもと遊ぶこと。 E-mail:horikawa@yamaguchi-u.ac.jp

材料:放射光を駆使した高機能材料の設計

1 はじめに

人類の経済レベルの向上に伴いエネルギー消費が拡大 し、地球温暖化等の影響が問題視されている。産業活動 においても限りある資源の有効利用が人類の共通課題と なり、石油に代わる環境負荷の少ないエネルギー資源が 求められている。このような地球規模の問題に直面する 中、常温・常圧で気体であるメタンや水素などのエネル ギー資源ガスに注目が集まっている。今まさにエネル ギー資源として首座を得てきた石油からガスへの転換に よる産業構造の変革が世界各国で検討され、進められて いる。しかし、石油が常温で液体であるのに対して、メ タンや水素は気体であることから、それらの取り扱い方 法は根本的に異なっており、一般に気体の取り扱いは液 体よりも相当に難しい。また、ガスは体積当たりのエネ ルギー密度が低いため、貯蔵スペースのコストも増え る。したがって、石油からガスへの産業構造の変革を行 う上で最も重要な課題は、ガスを効率的かつ低コストで 分離・貯蔵・運搬する技術や材料を開発することである (図1)。

この問題を解決するための有望な材料として,活性炭 やゼオライトといった固体内部にナノメートルサイズの 空間(ナノ空間)を無数に有する多孔性材料が挙げられ る。なかでも近年,金属有機構造体(MOF:metal organic framework)¹⁾²⁾という金属イオンと有機配位子を 構成要素とする結晶性固体が脚光を浴び世界中で研究が 精力的に行われている。MOFの特徴の一つは,構成要 素の金属イオンと有機配位子を自由に選択することで, ターゲット分子の化学的特性を認識して選択的に分子捕



図1 エネルギー資源の変遷

堀 彰 宏

捉することが可能である点が挙げられる³。さらに,結 晶でありながら,まるで生体分子やタンパク質のように 柔らかく構造を変化させ,分子を取り込むような動的特 性をもつものも報告されている⁴⁾。MOFは,このよう に温度や圧力などの結晶を取り巻く周囲の環境の変化に 応じて,変幻自在にナノ空間構造を変化させる新しい多 孔性材料である。本稿では,著者らがこれまで量子ビー ムを駆使して明らかにしてきた,このような MOF のナ ノ領域での「ダイナミック」な分子の振る舞いについて 例を挙げて述べるとともに,精密な実験結果をもとに MOF を実用材料として世に出した実例について紹介す る。

2 金属有機構造体(MOF)

ゼオライトや活性炭に代表される多孔性材料は、ガス の吸着・分離材として古くから研究され実用材料として 広く使われている。一般にミクロ孔に分類される2nm 以下の空間では、空間表面からのエネルギーポテンシャ ルの重なり合いによって非常に深いエネルギーポテン シャルが形成され、二酸化炭素(CO₂)などの小分子を 強く捕捉・吸着することが可能である。またこのような 多孔性材料は、高いエネルギーポテンシャル空間を固体 内に高密度に有することから、大量の分子を吸着・貯蔵 できる機能性材料として、広く我々の生活に用いられて いる。一方, MOF は骨格の構成要素である金属イオン や有機配位子の種類の自由度が高く、多様な配位結合様 式を選択できる。そのため、高度に空間サイズやその化 学的性質をターゲットとなるガス分子の物性に合わせて 調整することで、従来の材料よりも簡便に分子を吸着・ 分離することができる新しい多孔性材料である(図2)。 また, MOF は結晶でありながら構造柔軟性を有するこ とも興味深い点である。ゼオライトや活性炭の細孔を形 成する骨格は剛直であり、ゲスト分子を捕捉する過程に おいて、細孔構造は大きく変化せず「静的」に分子が捕 捉される。一方, MOF では, 金属イオン周りの配位構 造が変化したり、有機配位子がローターのように回転し たりするなど5), 骨格そのものが分子吸着過程でダイナ ミックに変化し、「動的」に分子を捕捉することが可能 である。すなわち, MOF はターゲット分子に合わせ て、ナノ空間の構造を変えながら分子を捕捉する全く新 しいガス吸着分離材料6)・貯蔵材料7)といえる。

これからの高機能多孔性材料 ガス・蒸気を 「貯蔵 / 分離」できる MOF Metal Organic Framework MOF は目的に合わせて自由に設計が可能

 図2 様々な金属イオンと有機配位子を選択し合成することで得られる金属有 機構造体(Metal Organic Framework)の概念図

3 高機能多孔性材料の開発を目的とした量子 ビーム実験

放射光 X 線を用いる代表的な実験手法の一つとして 粉末 X 線回折実験がある。19 世紀から始まった有機合 成化学は、炭素と水素を中心に、ヘテロ元素を組み合わ せ、膨大な数の分子を生み出してきた。その後20世紀 に隆盛した超分子化学は分子を構成単位として、高次の 分子集合体を形成させ、1分子では不可能な集合構造に 基づく機能を人工的に実現可能であることを示した。こ れらの材料群の開発には、X線結晶構造解析をはじめ とした観測技術の急速な発展が不可欠であった。実験室 でのX線回折装置は高速検出器の出現により、短時間 で良質なX線回折パターンが得られるようになった。 合成した材料のありのままの構造を可視化することで, 材料を構成する分子配列と物性の相関を解明することが 可能となった。著者らは MOF の構造精密化に必要十分 なX線回折強度を効率的に得る手段として放射光施設 を活用している。MOF のナノ空間を自在に設計するこ とで、内部に取り込まれる分子のクラスターのサイズや 構造, クラスター内やクラスター間の相互作用の大き さ、といった構造的・物理的・化学的なパラメータを思 い通りに制御することができる。従来、物性物理の分野 では、バルク物質を極低温や超高圧にすることで、この ようなパラメータを制御し、新たな物性探索の研究が広 く行われてきた。しかし、目的のクラスターを意図的に 作り出すことは極めて難しく,多くの場合偶然の発見に 依存している。それに対して MOF のナノ空間は, 意図 的に空間を設計することができるため、ナノ空間内で目 的の分子クラスターを作り出すことができる。また、バ ルク物質では、分子を孤立させることも難しいが、ナノ 空間を利用すれば、理論的な予測しかできなかった分子 クラスターを現実世界で実現できる。また、放射光の実 験により、ナノ空間の構造と機能の相関を明らかにする ことで、今までにない選択的なガス分離能、大量のガス 貯蔵能を有する新しい MOF の開発につなげることが可 能となってきた。本項目では、MOF のナノ空間に分子 を規則配列させた新しい分子クラスターが示す新奇な物 性に関する研究を紹介する。さらに、ナノ空間で実現さ れた分子クラスターを直接観測するツールとしての放射 光実験方法と高機能材料の開発プロセスについて述べる。

3・1 ガス吸着その場測定

著者らは MOF とそのナノ空間に吸着した分子の配向 構造を直接観測することを目的に, 放射光粉末 X 線回 折測定と MEM (maximum entropy method)/Rietveld 法8)9)と呼ばれる解析手法を用いている。図3に著者ら が理化学研究所・物質科学ビームライン BL44B2 で構 築したガス吸着下での放射光粉末X線回折実験系を示 す¹⁰⁾¹¹⁾。BL44B2 では標準的な回折計に、ガス導入がで きるように設計した X線回折用の冷凍機を組み合わせ ることで、4Kから478Kまでの幅広い温度領域で数ミ リケルビンという高い温度制御下で連続的な測定が可能 になっている。ガス圧調整については、ガス配管を自動 ガス吸着システムに接続することで、ボンベ圧まで自動 制御することができ、ガス圧変化を自動的に記録するシ ステムを構築している。さらに、本冷凍機は可動式であ るため、X線自由電子レーザー施設(SACLA)に移設 することでそのまま利用でき, MOFの「動的」ガス吸 着過程の解明にも用いられている。

3・2 ナノ空間に孤立した酸素分子の磁性研究

磁性分子を空間的に自由に配置し,その磁気的な性質 を観測することは磁性分野での大きな研究テーマの一つ である。例えば,三角形の頂点に磁性分子や原子を配置 し,それぞれのスピンが反強磁性結合をもつ場合,スピ



図3 理化学研究所・物質科学ビームライン(BL44B2@SPring-8)の外観写真 コリメータで1.0×0.5 mm² に集光された放射光は、冷凍機に設置された窓から入射し、 0.4 mm のガラスキャピラリに充填された粉末試料に照射される。回折線は冷凍機に設置されたベリ リウム窓から透過し後方の検出器で観測される(左写真)。粉末試料は、試料セルと熱接触を行 うことで4~478 K まで温度調整が可能である。また、ガラスセルの片方は封じ切り、他方はス テンレスチューブのガス配管に接着し、冷凍機外部のガス圧自動調整装置に接続することで、 高精度にガス圧が制御できる(右写真)。

ン配置は乱れて規則状態が実現できなくなる。つまり空間的な分子・原子配置は三角形と美しくてもスピン配置は乱れてしまう。このような磁性分子を特定の位置に固定した磁性分子クラスターの磁気的な性質と相転移現象は、大きな注目を集める研究対象である。

まず、単純な系として MOF・CPL-1 に磁性分子で ある酸素分子を吸着させた研究を紹介する。CPL-1の 空間サイズは4×6Å²であるため、この中に酸素は2分 子取り込まれ、規則正しく整列し分子間距離が 3.2 Å の 孤立した酸素分子2量体を形成する12)。分子が並行に 並んだ H 型をとり磁気的には反強磁性相互作用が極め て強い状態が観測された。このような2量体において 酸素分子の配向を自在に制御できれば反強磁性から強磁 性へと磁性転換し、まるで磁気メモリのように駆動する ことが理論的に知られていたが実験的に確認することは 不可能であった13)。著者らは、CPL-1のような固い骨 格をもつ MOF ではなく、柔軟な MOF であれば、その ような酸素分子二量体の配向を変化させ、分子間相互作 用が反強磁性から強磁性まで磁気転換することができる と考え、実際に銅イオンとシクロヘキサンジカルボン酸 を骨格とする MOF のナノ空間内に酸素分子2量体を孤 立させ,実験的にそのような酸素分子2量体の配向変 化と磁性変化を初めて証明した(図4)14)。この実験結 果は、バルクの酸素である固体酸素の物性研究の場に大 きな影響を与え、特に分子配向に着目した強磁性物理の 分野の研究が大きく進展した15)。さらに近年、酸素分 子の電子スピンを感知し,酸素分子の吸脱着により磁石 反強磁性 強磁性

図4 放射光粉末 X 線回折実験で直接観測した MOF のナノ空 間に吸着した酸素分子2量体の結晶構造と磁性変換のイ メージ 2量体を形成する酸素分子の配向が変化することで、分 子間相互作用が反強磁性から強磁性まで変化する。

の ON-OFF 制御が可能な多孔性磁石まで開発が進めら れている¹¹⁾。これらの研究は、新奇の物性発現の場と しての MOF の重要性を示すと同時に、最先端の材料開 発を推進するには、放射光による最先端の直接観測技術 が不可欠であることを示した好例である。

3・3 安定な液体水素を作り出す材料の研究

パリ協定に基づく「CO₂ 排出実質ゼロ(ゼロ・エミッ ション)」を念頭にした全世界的な温暖化対策の取り組 みの中で,使用時に CO₂ を排出しない次世代エネル ギー源として水素が脚光を浴びている。菅義偉首相が 2020 年 12 月に発表した脱炭素計画では,水素エネル ギーの利用が重要な役割を果たすとされた。家庭用燃料 電池,燃料電池自動車の普及促進のための補助金の導入 や、水素ステーションの設置などのインフラ整備も着々 と進められている。豪州の地下から採掘される未利用資 源である褐炭から水素を作り,液体水素として日本へ運 搬する液体水素船舶の進水式も行われた。このような 中,水素を高効率で貯蔵するための革新的な材料として 広い表面積を有する MOF の開発が行われている。一方 で、小さな空間をもつ MOF は、そのナノ空間が「量子 ふるい」として機能し、水素の同位体分離材料となる可 能性が見いだされている。「量子ふるい」とは、より重 い同位体が量子効果により優先的に吸着されることを利 用した分離法である。実際、MFU-4 という MOF で は、水素の動力学的な直径と同程度のナノ空間を作り出 し、重水素/水素の高い選択性を達成している¹⁶⁾。ま た、このような小さな空間をもつ MOF を、水素の安定 な液化技術に利用しようという試みがある。水素に限ら ず燃料気体の液化技術は、エネルギー資源を大量に輸送 する上で重要であり, 天然ガスでは広く用いられてい る。しかし、水素の沸点は20Kであり、その液化温度 は天然ガスと比較して 90 K 以上も低いため格段に難し いだけでなく、液化した水素が自発的に蒸発してしまう 水素特有の問題(ボイルオフ問題)がある。これは、液

化した水素中で、核スピンのエネルギーが高いオルト水 素からエネルギーが低いパラ水素へゆっくり転換するこ とで、発熱してしまうことが原因である。この発熱を未 然に防ぐには、液化する前の水素ガスの状態でオルト水 素からパラ水素へ核スピン転換することが必要である。 バルクの水素を磁場や電荷中に置くと転換が加速される ことが理論的に示されているが、そのメカニズムが十分 に明らかにされているわけではない¹⁷⁾。MOFのナノ空 間は非常に小さく、細孔表面に金属イオンを露出させる と、空間内には大きな電場勾配が発現する。著者らはこ のことに着目し、MOF の空間表面に配位不飽和なパラ ジウムを露出させ強い局所電場をナノ空間内に発生し、 300秒という通常では考えられないほどの高速でオルト 水素からパラ水素へと転換することをラマン測定によっ て直接観測した(図5)18)。この転換時間は液体水素の オルト-パラ転換時間4.3年と比較して格段に速い。放 射光 X 線回折測定に基づく詳細な構造解析の結果, 吸 着過程で水素分子が電場勾配の急峻な位置に移動し、オ ルトーパラ転換が誘起されたことが分かっている。本研 究を皮切りに、配位不飽和金属を変更した MOF の合成 が系統的に行われ、気体状態の水素の核スピンをすべて



(a) 吸着した水素分子サイトの可視化

図 5 放射光 X 線回折実験で直接観測した MOF ナノ空間に吸着した水素分子,水素分子の分子軸が通る 吸着サイトの断面図

(a) MEM (maximum entropy method)/Rietveld 法により明らかになった水素分子の吸着サイト。65 K から 35 K における温度降下で観測された MOF ナノ空間内での水素分子の移動。65 K では、site-I に 1 水素分子, site-II に disorder の水素分子が可視化された。35 K では、site-III に 4 分子の水素分子が確認できる。(b) 測定結果から求めた静電ポテンシャル解析により可視化された MOF ナノ空間。水素分子が MOF ナノ空間の電場勾配の強いサイトに移動することで高速オルトーパラ核スピン転換が誘起される様子。

パラ水素化するオルト-パラ転換触媒の開発が急速に進められている¹⁹⁾。

4 量子ビームの技術から生まれる新素材とその材料を基盤とした実用製品

1990年代に MOF が誕生して以来, その種類は数万 種類を数え、年々増加の一途をたどっている。また、多 岐にわたる MOF の新しい機能が次々と見いだされ、 MOF のナノ空間を利用した、ガス吸着・分離技術の重 要性はますます高まっている。社会的な要請から、高分 子科学や材料科学,超分子科学を巻き込んで,MOFの 膜化や複合化,成型技術に関する研究や,MOF デバイ スのモジュール化研究、さらには産業的なプロセス研究 もいっそう活発になってきている。そのような時代背景 の中、世界各国で MOF に特化したベンチャー企業が相 次いて設立され、20数社を数えるようになった。著者 らは名古屋大学発のベンチャー企業として, SyncMOF ㈱を設立した。日本では㈱Atomisと併せて2社となり、 MOF 材料のガスの吸着分離材料として関心の高さがう かがえる。SyncMOF㈱では、提携先の大手企業と一丸 となって世界的なガスの諸問題に果敢に挑戦している。 実際の使用環境の条件に則した MOF の選定、ガスの 吸・脱着・破過測定や熱測定, 放射光 X 線回折実験や XAFS 測定に基づくデバイスの作製やプロセスの検討、 MOF を基盤としたガス制御システムの開発など、課題 の入り口から出口まで一気通貫で行っている。ものづく りの基本である 5M (material, method, machine, man, measurement)をすべて集約することで初めて、現在 世界的に問題視されているガスの課題に対処できると考

えている。特に放射光を用いた測定は、ものづくりの基 礎となり、重要な役割を担うことになるだろう。本稿を 通じて,新規材料の開発に放射光は不可欠な技術である と実感頂いたかもしれない。しかし、放射光を用いた最 先端の計測、分析技術は、ただ単に「ものを直接観測す る」技術だけに留めておくべきではなく、その研究で 培った技術を社会へ還元すべきであると筆者は考えてい る。筆者らは、放射光を用いた直接観測技術を開発する ことで、自ら合成した新規材料がもつ物性発現のメカニ ズムを明らかにしてきた。すなわち、多孔性金属錯体が 充填された数ミリグラムに満たない試料セルを巨大な回 折計にのせ,量子ビームの光軸調整を行った上で,試料 セルにガスを数パスカルのオーダーで導入し、温度を数 ミリケルビンのオーダーで調整し実験を行ってきた。実 はその技術こそが、MOF を基盤としたガス分離回収装 置等の実用品に活かされている。図6に SyncMOF が 開発した実用品の一例を示す。MOF が製品の中に組み 込まれたガス精製装置 (MOFclean), MOF を充填する ことで飛躍的にガス貯蔵量を増し、なおかつガス残量を モニタしクラウド上で常時位置情報等も管理することで ボンベ交換時期を自動的にユーザーに知らせる次世代ガ スボンベ (MOF IoT gas cylinder), MOF のガス分離特 性を活かしガスの回収プロセスを最適化するガスの吸着 分離塔 (MOFanalyzer) である。MOFanalyzer は4K から 478 K までの広い温度域での MOF の正確なガス 吸着分離能を測定する自作分析装置である。分離塔を MOFanalyzer というようにあえて「analyzer」と命名 した理由は、「正確な分析」に基づく MOF のデータ収 集が実用の「吸着分離」にそのまま活用できるからであ



図 6 金属有機構造体 (MOF)を基盤とした実用化製品の一例
 左から順にガス精製装置 (MOFclean), IoT デバイスを組み込んだ MOF 充填型高圧ガスボンベ (MOF IoT gas cylinder), MOF のガス吸着・分離能の測定評価をもとにガス貯蔵・分離制御シ ステムに直接反映されるガス吸着分離塔 (MOFanalyzer)

る。確かに MOF は新しいガス分離材料,省エネ熱デバ イス, CO2 回収材として有用な新しい多孔性材料とし て注目を浴びている。しかし、MOF をただ単に合成 し、室内に置いておいても目的の機能は期待できない。 MOF はただの粉末結晶である。MOF 本来の性能を発 揮させるためには、MOF をデバイスとして製品に組み 込み、正確に測定された実験データをもとに温度や圧力 を高精度に制御することで、驚くべき機能を発揮させる ことができる。著者らは、このような製品開発に必要な 技術を、放射光での高度な技術開発で獲得してきたと考 えている。例えば、CPL-1は酸素貯蔵材として有望な MOF であるが、この材料は爆発性ガスであるアセチレ ンを爆発限界の200倍まで濃縮できることも明らかに なっている。放射光実験により、アセチレン分子は CPL-1の細孔壁の酸素原子と水素結合を形成し、高密 度で吸着していることが分かった20)。このような放射 光によりガス吸着現象のメカニズム解明をもとに, MOF のナノ空間への最適な活性サイトの導入および設 計が可能になり, MOFの材料設計に活かされている。 放射光実験によって得られた CPL-1 の酸素およびアセ チレン吸着メカニズムの知見を活用し、更なる性能改善 が行われた MOF 材料が MOFclean, MOF IoT gas cylinder, MOFanalyzer に組み込まれている。

読者の皆様にも、放射光実験を通じて、産学の枠組み を超え、基礎から応用・実用までのシームレスな研究開 発を行って頂くことを期待する。J. Maddox は Nature 誌の中で、結晶構造が予測できないことを「One of the continuing scandals in the physical sciences」と述べた が²¹⁾、安定な結晶構造を放射光により明らかにし、得 られた知見をもとに新規物質を生み出すというプロセス は物質科学において益々重要になってくるであろう。

文 献

- S. Kitagawa, R. Matsuda : Coord. Chem. Rev., 251, 2490 (2007).
- 2) R. Matsuda: Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 1117 (2013).
- R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita: *Nature*, 436, 238 (2005).
- H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V Belosludov, S, Sakai, M. Takata, S. Kitagawa : *Science*, 343, 167 (2014).
- 5) S. Kusaka, Y. Nakajima, A. Hori, A. Yonezu, K.

Kikushima, W. Kousaka, Y. Ma, R. Matsuda : *Faraday Discuss.*, **225**, 70 (2021).

- M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa : *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 3022 (2016).
- A. Ahmed, S. Seth, J. Purewal, A. G, W. Foy, M. Veenstra,
 A. J. Matzger, D. J. Siegel: *Nat. Commun.*, **10**, 1568 (2019).
- 8) M. Sakata, M. Sato: Acta Cryst., A46, 263 (1990).
- Y. Kubota, M. Tanaka, T. C. Kobayashi, S. Kitagawa: Coord. Chem. Rev., 251, 2510 (2007).
- 10) K. Kato, K. Shigeta: J. Synchrotron Radiat., 27, 1172 (2020).
- 11) W. Kosaka, Z. Liu, J. Zhang, Y. Sato, A. Hori, R. Matsuda, S. Kitagawa, H. Miyasaka : *Nat. Commun.*, **9**, 5420 (2018).
- R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata : *Science*, 298, 2358 (2002).
- B. Bussery, S. Y. Umanskii, M. A. Frécon, O. Bouty : J. Chem. Phys., 101, 416 (1994).
- 14) A. Hori, T. C. Kobayashi, Y. Kubota, A. Matsuo, K. Kindo, J. Kim, K. Kato, M. Takata, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa : J. Phys. Soc. Jpn., 82, 084703 (2013).
- 15) T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, J. L. Her, T. C. Kobayashi : *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 247201 (2014).
- 16) J. Teufel, H. Oh, M. Hirscher, M. Wahiduzzaman, L. Zhechkov, A. Kuc, T. Heine, D. Denysenko, D. Volkmer: *Adv. Mater.*, 25, 635 (2012).
- 17) T. Sugimoto, K. Fukutani : Nat. Phys., 7, 307 (2011).
- 18) T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, M. Takata : R. Soc. Open Sci., 2, 150006 (2015).
- Y. Ohtsubo, A. Mishima, A. Hori, R. Matsuda, R. Ohtani, M. Ohba : *Chem. Lett.*, 49, 149 (2019).
- 20) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita : *Nature*, 436, 238 (2005).
- 21) J. Maddox : Nature, 355, 201 (1988).



堀 彰宏 (Akihiro HORI) SyncMOF 株式会社 (〒464-0858 愛知県 名古屋市千種区千種 2-22-8 名古屋医工 連携インキュベータ)。岡山大学大学院自 然科学研究科。博士(理学)。≪現在の研究 テーマ≫MOF を基盤としたガス貯蔵・分 離システムの開発。≪主な著書≫ "マイク ロ・ナノ熱工学の基礎",(株式会社エヌ・ ティー・エス)。≪趣味≫ドライブ,キャ ンプ。

E-mail: akihiro.hori@syncmof.com

文化財:量子ビームを用いた非破壊分析の最新動向

1 はじめに

近年、様々な分野で量子ビームの応用が進んでいる が、文化財分析分野も例外ではない。文化財分析は、非 破壊、非接触が原則であり、それ故、国内外において古 くから赤外線,可視光,紫外線,X線,ガンマ線にわ たる広い波長領域の電磁波が用いられてきた1)~3)。ま た、中性子や放射光など、その時代における最先端の非 破壊分析技術の応用や相補利用も行われてきた。日本で は、X線ラジオグラフィーを補完するものとして 1983 年に初めて刀子と鉄剣の分析に中性子ラジオグラフィー が応用され4), 1987年には世界に先駆け放射光を用い た陶磁器片の分析が Photon Factory (PF) で行われ た⁵⁾。現在では第三世代の大型放射光施設 SPring-8の 高輝度・高エネルギー放射光を用いて、広範な文化財研 究が行われている。具体的には陶磁器、ガラス、木製仏 像、金属文化財、絹、漆、絵画などに関して秀でた研究 成果が得られている。中性子施設においては、中性子ラ ジオグラフィーの他,中性子放射化分析6)においても意 義ある成果が多く得られているが、2018年に日本初の パルス中性子源である J-PARC が稼働したことを契機 に、中性子やミュオンを用いた新たな分析技術の文化財 分析への応用も始まっている。また、平成22年11月 に定期検査のため運転を停止し,翌年3月の東日本大 震災に伴い長期運転停止状態だった研究用定常原子炉 JRR-3 も原子力規制委員会から許可を得て 2021 年 2 月に運転を再開し、供用運転も7月から始まった。こ れにより、パルス中性子源 J-PARC と定常中性子源 JRR-3という二つの異なる特徴を持つ大強度中性子源が稼働 することとなる。放射光、中性子、ミュオンは、それぞ れ物質と特徴的な相互作用をするため、それらの特性を 生かすことで物質から多くの有用な情報を得ることがで きる。また、複数の量子ビームを相補利用することで多 角的・総合的に物質の性質を解明することが可能とな る。本報告では、文化財の中でも鉄鋼文化財に焦点をあ て,放射光と中性子を相補利用した最新の研究成果7)~9) を報告する。

2 鉄鋼文化財の非破壊分析への放射光の応用

日本刀や火縄銃などの日本の伝統的な鉄鋼文化財に用 いられている鉄は和鉄と呼ばれ,砂鉄製錬(たたら製鉄)

田 中 眞奈子

により製造された。洋鉄や現代鋼とは異なり、和鉄には 光学顕微鏡スケールで観察できる数十〜数百ミクロンサ イズの非金属介在物が多く含まれている。非金属介在物 は、原料である砂鉄や製錬時に外部から入る不純物、更 には和鉄(鍋や銑)が鍛錬・加工される際にフラック スなどとして用いられる藁灰や泥(粘土),ホウ砂など に由来している。和鉄中の非金属介在物に含まれる元素 は Fe の他, Si, Al, Ca, K, Mg, Na, Ti, P, Mn などであ る¹⁰⁾。Ti は一般的に和鉄の原料である砂鉄の指標元素 として知られている11)。和鉄内の非金属介在物は、組 成だけでなくその配列にも特徴がみられる。一般的に和 鉄は、何度も折り返し鍛錬されたうえで用いられるが、 その工程によって、炭素量が平均化され鋼の層が重なる と共に、鋼中の非金属介在物も折り返しされ微細化・均 質化する。それにより鋼の強度が増し、また地鉄に特有 の模様(地肌)が生まれる。また、非金属介在物の分布 は加工に影響されたものとなる12)。例えば、鋼板の製 造・成形過程を通して、非金属介在物は層状になり、一 定方向に分布する13)14)。一方, 鍛接部分では, 鍛接面 に沿って非金属介在物は配列する14)15)。このように、 鉄鋼文化財内部の非金属介在物の分布を調べることで、 その文化財がどのように加工・製造されたのか、具体的 な技術の推定が可能となる。

鉄鋼文化財内部の非金属介在物の分布を調べるには、 従来は鉄鋼文化財を切断して観察することが必要であっ た。一方,近年高エネルギー且つ高分解能の X 線 CT 装置が開発されている。通常の X 線エネルギーでは鉄 の厚さの影響で鉄鋼文化財内部の詳細情報を得ることは 難しいが、高エネルギー X 線を用いることで、鉄鋼文 化財中の非金属介在物の分布や配列を観察することがで きるのではないかと考えた。岐阜県産業技術総合セン ターの管電圧出力 225 kV の工業用 X 線 CT 装置 (Y. CT Precision S エクスロン・インターナショナル(株) を 用いて,日本刀断片,火縄銃断片,和釘, 鎧片,南蛮 鉄など様々な鉄鋼文化財を測定し、鉄鋼文化財内部の非 金属介在物を確認できるか検証を行った¹⁶⁾¹⁷⁾。その結 果, 鍛造品である火縄銃断片や和釘, 鎧などは, 内部の 非金属介在物を3次元的に観察することができた。ま た鋳造品である南蛮鉄は、内部に鋳物に特徴的な鬆(す) を観察することができた。一方で、日本刀断片は内部の 非金属介在物を明瞭には観察することができなかった。

その理由として、鉄の厚みの影響が考えられた。火縄銃 は銃身の最も肉厚な部分の鉄の厚みは7mm程度で、筒 であるため鋼の厚さは合計 14 mm 程度,和釘の最も厚 みのある頭部は12mm程度である。一方日本刀は、幅 が広いもので 30 mm 程度あり、その厚さの鉄を透過で きるX線のエネルギーが必要であることがわかった。 更に、日本刀内部の非金属介在物は火縄銃や和釘などに 比べてサイズが小さいため空間分解能が不足していたこ ともX線CTで観察できなかった理由として考えられ た。火縄銃や和釘等には、包丁鉄といわれる炭素量0.1 ~0.3%程の軟鉄が用いられていた。鉄は貴重品でも あったため、古鉄をリサイクルしてそれらをつくること もあったと言われている。一方、日本刀には、玉鋼とい われる炭素量 1.0~1.5% 程の良質な和鉄が材料として 用いられ、折り返し鍛錬や焼き入れ、焼きなまし等、様 々な高度な技術を組み合わせ丁寧に制作された。日本刀 内部の非金属介在物のサイズや配列には、原料である玉 鋼や折り返し鍛錬といった制作技術が影響を与えている と考えられる。以上の工業用 X 線 CT 装置を用いた検 証を通して、大型放射光施設 SPring-8 の放射光 X 線 を鉄鋼文化財分析に応用することに思い至った。輝度の 高い放射光の高エネルギーX線マイクロCTを用いれ ば、非破壊でも高い空間分解能で日本刀内部を明瞭に観 察できるのではないかと考えた。X 線管球でなく高輝 度のシンクロトロン放射を光源として使うことで、分光 器で単色化した X 線を利用することができ、これによ り、幅広い組成やサイズの試料に対して定量的な線減弱 係数の測定も可能である¹⁸⁾。

まず,実験当時 SPring-8 で最も高いエネルギー (116 keV)のX線を使用できた BL08W で実験を行っ た。116 keVの高エネルギーX線を用いれば,厚さ2 cmの鉄で透過率1%が得られ,十分な信号強度でCT 像を再構成できる。分析試料には,幕末期の水戸藩を代 表する刀工である勝村徳勝作日本刀断片(井戸誠嗣氏所 蔵)を用いた。この刀は既に何らかの理由で切断されて おり,所有者から断片試料の提供を受けたものである。 刀の茎には「水府住勝村徳勝作之」,「慶應三年八月」と 銘が切られており,大政奉還の年に作られた刀と考えら れる。同試料の光学顕微鏡像(岐阜県産業技術総合セン ターによる,図1)にみられる黒色の点状あるいは線状 の部分が非金属介在物である。非金属介在物のサイズは,



図1 勝村徳勝作日本刀断面の光学顕微鏡像 岐阜県産業技術総合センターによる

100 µm 程度のものもあるが、大部分が 30~60 µm 前後 と非常に微細である。本試料の非金属介在物は、筆者ら がこれまで観察してきた中でも特徴的に微細であること から, 放射光 X 線で本試料の非金属介在物が非破壊で 観察できれば、日本刀をはじめとする大部分の鉄鋼文化 財の観察においても適用可能であると考えた。非金属介 在物の配列から、この日本刀は、皮鉄(かわがね)の中 に心鉄(しんがね)を入れ鍛錬した「甲伏せ造り」によ るものと推定される。また、皮鉄は層構造をしている。 鋼が層状になっているのは柾曽鍛えによるものと考えら れる。柾目鍛えとは、地肌(地鉄の模様)が木を縦に切っ た時の模様に似ていることから、そのように呼ばれてい る。勝村徳勝の刀は大和伝法の柾目鍛えを特徴としてお り、本試料は徳勝の代表的な制作技術で作刀されている と考えらえる。同試料の光学顕微鏡による金属組織観察 (研磨後5%ナイタールでエッチングを施した,岐阜県 産業技術総合センターによる、図2)により、心鉄は α-Fe で構成されているのに対し、皮鉄は α-Fe と、α-Fe とパーライトからなる組織が層状になっていること が明らかになった。非金属介在物の配列(図1)と金属 組織(図2)を比較すると、非金属介在物は心鉄と皮鉄 の鍛接面ならびに皮鉄の異なる金属組織の境界に沿って 分布しており、これらの非金属介在物の分布を調べるこ とで、鋼の組み合わせ方や鍛接の仕方など、具体的な作 刀技術の推定が可能であることがわかる。

BL08W のステージ上に、日本刀断片を立てて固定し、 360°回転させて X 線 CT 撮影を行った。CT 撮影には ビームモニタ (AA40) とデジタル CMOS カメラ (ORCA-Flash)を用いた。SPring-8 BL08W で得られ た勝村徳勝作日本刀断片の X 線 CT 像を図 3 に示す。



図2 勝村徳勝作日本刀断面の光学顕微鏡像 研磨後5%ナイタールでエッチングを施した,岐阜県 産業技術総合センターによる



図3 勝村徳勝作日本刀断片のX線CT画像 SPring-8 BL08W,X線エネルギー116 keV,画素サイズ18.4 µm/pixel,露光時間300 msec/3600 投影



図 4 勝村徳勝作日本刀断片の X 線 CT 画像 SPring-8 BL28B2, X 線エネルギー 200 keV, 画素サイズ 16.09 µm/pixel, 露光時間 200 msec/1800 投影, 200 枚の画像を平均化したものとそ の一部拡大像



図 5 勝村徳勝作日本刀断片の X 線 CT 画像 SPring-8 BL20B2, X 線エネルギー 72.3 keV, 画素サイズ 4.54 µm/pixel, 露光時間 700 mec/1800 投影, 200 枚の画像を平均化したものとその 一部拡大像

画素サイズは 18.4 μ m/pixel, 視野は 5.0 mm × 2.5 mm, 露光時間は 1 投影 300 msec で 3600 投影である。 116 keV の高エネルギーX 線を用いることで,完全ではないが,勝村徳勝作日本刀断片内部の非金属介在物を観察することができた。ただし,BL08W は視野が小さいため,画像再構成に非常に労力がかかることなどが課題となった。

その後, SPring-8 BL28B2 において, 更に高エネル ギーの 200 keV をピークエネルギーとする白色 X 線を 用いた CT 撮影が可能となったため, 同一試料の X 線 CT 撮影を実施した。200 keV の高エネルギーを用いれ ば, 厚さ 2 cm の鉄で透過率 10 % が得られる。日本刀 断片のセッティングは BL08W と同様に行った。検出器 には可視光変換型画像検出器¹⁹⁾を用いた。BL28B2 で得 られた勝村徳勝作日本刀の X 線 CT 像(取得した断層 像 200 枚を平均化したもの)を図4に示す。画素サイ ズは 16.09 µm/pixel, 視野は 30 mm×1.7 mm, 露光時 間は 1 投影 200 msec で 1800 投影である。日本刀の場 合, 切先から刃区・棟区にかけての領域に構造的な違い は基本的にないはずである。そのため, 取得した断層像 200 枚を平均化することは, 1 枚では不明瞭な非金属介 在物の分布を明確に確認する有効な手法であると考える。

次に, SPring-8の放射光 X 線を用いて非破壊でどこ まで鋼内部の微小な非金属介在物を観察できるか,現状 得られるベストの CT 像を確認した。具体的にはビーム

程度の厚さの日本刀内部の微細な非金属介在物を観察す るのに相応しい BL20B2 にて実験を行った。2 mm 弱の 厚さにスライスした勝村徳勝作日本刀を薄い方向から (通常日本刀を測定する方向に対して垂直に試料を設置 して) X線 CT 撮影を行った。検出器には BL08W の時 と同様に可視光変換型画像検出器を用いた。得られた X線CT画像(取得した断層像200枚を平均化したも の) を図5に示す。 画素サイズは 4.54 µm/pixel, 視野 は 9 mm×900 µm, 露光時間は 1 投影 700 msec で 1800 投影である。BL20B2 での X 線 CT 撮影により、 勝村徳勝作日本刀内部の微細な非金属介在物を明瞭に観 察できた。前述の破壊分析による光学顕微鏡像(図1) での非金属介在物の見え方とほとんど違いがないことが わかる。BL20B2 での CT 撮影により、現状 SPring-8 で得られるチャンピオンデータを取得することができ た。ただし, BL20B2 は X 線エネルギーが低いため, 日本刀を切断せず観察することは難しい。価値ある日本 刀をそのまま非破壊で分析するには、X線エネルギー の高い BL28B2 を用いるしかない。現在, ビームライ ン担当者らの協力により、BL28B2 で空間分解能や密度 分解能の調整と改善を行っており、最新の状況として、 BL20B2 で得られた日本刀のベストの CT 像に近い画像 を BL28B2 でも得られるようになってきた。リング アーティファクトなどの装置由来のノイズの軽減など、

が大きく最高 72.3 keV の単色 X 線を使用でき、2 mm

まだ改善すべき点はあるが,放射光 X 線 CT を用いた 日本刀の非破壊分析も一歩一歩成果を上げている。現 在,本報で紹介した事例の他,幅広い時代や地域,流派 の日本刀の CT 撮影ならびに検証を進めている。放射光 X 線を用いることで鉄鋼文化財内部の非金属介在物の 配列を3次元的に明らかにすることができ,それらか ら鉄鋼文化財の具体的な制作技術を推定できるという画 期的な成果を得つつある。本技術を用いることで,日本 刀をはじめとして秘伝とされてきた多くの鉄鋼文化財の 制作技術の解明につながるものと期待される。

3 鉄鋼文化財の非破壊分析への中性子の応用

中性子は物質透過能力が高く、X線が透過しづらい 金属も内部まで透過することが出来る。また,X線と は異なる物質との相互作用が特徴でもある。X 線は物 質を透過する際に原子核の外側にある電子と相互作用を するため、原子番号が大きい(電子数が多い)物質ほど 相互作用が強くなる。一方中性子は、原子核と相互作用 し吸収・散乱される。X 線とは異なり、水素や酸素、 窒素などの軽元素との相互作用が強い。以上のような特 徴から,中性子を用いて対象物の透過像を得る中性子ラ ジオグラフィーは、前述の通り X 線ラジオグラフィー を補完する非破壊分析手法として古くから文化財分野で も応用されてきた4)。分析に使用する中性子源として、 従来の原子炉を利用した定常中性子源に、加速器をベー スにしたパルス中性子源が近年加わった。定常中性子源 では,時間的には一定強度の中性子が発生する一方,パ ルス中性子源では、一定の繰り返しで中性子が発生す る。その特長を最大限に生かし様々な実験が可能である が、例えば、発生した時間を基準として検出器までの飛 行時間 (Time of Flight: TOF) を測定することで, TOF に対応した中性子のエネルギーを知ることができ る20)。このパルス中性子を用いたエネルギー分析型透 過イメージング(パルス中性子透過分光法)のブラッグ エッジ解析を用いることで、非破壊でも鉄鋼内部の結晶 歪,配向,結晶子サイズ,格子面間隔などの結晶組織情 報を実空間イメージとして得られることが近年明らかに なってきた (図 6)²¹⁾。具体的には、ブラッグエッジの フィッティングパルス関数から結晶面間隔が、March-Dollase 関数からは結晶配向が得られ、消衰効果関数か らは結晶子サイズを求めることができる。また、2D検 出器を用いることで、材料組織情報の2Dマッピング像 を得ることが可能である。

鉄鋼文化財の材料科学的研究においては、内部の非金 属介在物の配列(図1)のみならず、結晶組織情報(図 2)を知ることは非常に重要であり、且つ非破壊でそれ らの情報を取得する分析技術が求められている。前述の 通り非金属介在物の配列の非破壊での観察については放 射光の応用に取り組んでいるが、結晶組織情報の把握に



図 6 ブラッグエッジ透過率スペクトルに含まれる結晶組織情 報 (H. Sato, *et al.* 2013²¹⁾)

おいてはこのパルス中性子を用いた分析技術が有効であ ると考え,鉄鋼文化財の非破壊分析への中性子の応用に 取り組んでいる。最終的には放射光 X 線とパルス中性 子で得られた分析結果の総合的な解析を目的としている。

図2に示した勝村徳勝作日本刀断片の金属組織観察 より、心鉄はα-Feからなるが、皮鉄はα-Feからなる 組織と、α-Feとパーライトからなる組織が層状になっ ていることがわかった。また、刃先部には針状マルテン サイトの生成も観察された。このような結晶組織や炭素 量に関する情報をどのくらいパルス中性子透過分光法を 用いて非破壊で得ることができるか、検証を行った。本 分析技術はまだ開発中の技術であることから、鉄鋼文化 財実物の分析に先立ち、JIS(日本工業規格)に規定さ れる炭素量の異なる鉄鋼標準試料など、炭素量や結晶構 造が明確な試料を分析した。

大強度陽子加速器施設 J-PARC MLF BL10 と BL22 において、炭素量の異なる四つの鉄鋼標準試料 {JIS に 規定される S25C(約 0.25 mass % C), S50C(約 0.50 mass % C), SK3(約 1.0 mass % C), FC350(約 3.0 mass % C)} のパルス中性子透過実験を行った²²⁾。中性 子エネルギー分別測定可能な 2 次元検出器で試料の中 性子透過スペクトルを測定し、中性子イメージング像を 得るとともに、ブラッグエッジ解析を行った。パルス中 性子透過分光法に用いる 2 次元検出器として、検出面 積や空間分解能の異なる 3 種類の 2 次元検出器 (GEM 型検出器, MCP 型検出器, μNID 型検出器)があるが、 本実験においては GEM 型検出器²³⁾を用いた。

炭素量の異なる四つの鉄鋼標準試料の中性子透過スペ クトルを得た後、パルス中性子イメージング用結晶組織 解析ソフトウェア RITS²¹⁾を用いてブラッグエッジの フィッティングを行い、格子面間隔(格子定数)や結晶 子サイズなどの解析を行った。得られた結果の一例とし て、図7 にα-Feの格子定数の解析結果を示す。鍛造品



図 7 JIS に規定される炭素量の異なる四つの鉄鋼材料(グラ フ左から S25C, S50C, SK3, FC350)の α-Feの格子定 数の解析結果

(S25C, S50C, SK3) と鋳造品 (FC350) では α-Fe の 格子定数 a に違いがあることが明らかになった。鋳造品 (FC350) で格子定数 a が減少した理由として、黒鉛の 形成や、不純物の増加などが推定されれる。このことか ら,格子定数 a は, 鍛造品(低~高炭素鋼)と鋳造品 (鋳鉄)の非破壊判別の指標として使える可能性がある。 続いて, 鍛造品(低~高炭素鋼)における炭素量の違い をどのくらいの精度で把握することができるかを確認す るため, S25C, S50C, SK3 のブラッグエッジ解析を 行った。試料の解析に先立ち、シミュレーションによ り、高純度鉄と共析鋼のブラッグエッジを確認した(図 8)。共析鋼では、パーライトやセメンタイトの生成に より、細かいギザギザの形状でセメンタイト(Fe₃C) のブラッグエッジ(図8の共析鋼のブラッグエッジの 丸で示した領域)が現れることが確認された。続いて、 S25C, S50C, SK3 の 3 試料のブラッグエッジの形状の 比較を通して、炭素量の高い試料ほど、セメンタイト (Fe₃C)のブラッグエッジが増大することがわかった。 更に、セメンタイトのスペクトルが顕著に現れた波長 0.38 nm 付近のブラッグエッジを解析することでセメン タイト量を定量化することもできた。鉄鋼文化財のなか でも大筒や大砲などは、外観からは鍛造製か鋳造製か判 別がつかないため、調査において表面の一部を研磨した り、微小試料を採取したりといったことが国内外で行わ れている。非破壊で鉄鋼文化財の炭素量を判別できる技 術の開発は強く望まれており、本技術は大きな可能性を 持つものと期待される。

続いて,鉄鋼文化財の結晶組織構造の詳細を非破壊で 把握・検証することを目的に,日本刀の各制作過程(小 割り,下鍛え,上鍛え,心鉄,素延べ,火造り,焼き入 れ,荒研ぎ,合い取り,鍛冶研ぎ)を再現した10 試料 を現代刀匠の協力のもと制作し,パルス中性子透過実験 を行った²⁴⁾。得られたブラッグエッジの形状の違いか ら結晶組織の変化を把握するとともに,RITS 解析によ り,各試料の結晶子サイズ,結晶配向,歪などを定量し



図 8 高純度鉄と共析鋼のブラッグエッジ(シミュレーション による)

た。折り返し鍛練や焼入れなどの加工が施された試料 は、結晶子サイズや結晶配向の変化が確認された。更 に、解析結果をもとにパラメータごとに 2D マッピング 像を作成した。代表例として、焼入れ前の試料と焼き入 れ後の試料のα-Feの格子面間隔dの2Dマッピング像 を図9に示す。焼き入れ後の試料は格子面間隔が広 がっている。焼入れにより、マルテンサイトが形成さ れ、鉄の結晶中に炭素が侵入・固溶したためと考えられ る。10 試料の解析を通して日本刀の制作工程における 結晶組織構造の詳細の変化を非破壊で確認することがで きた。

一連の分析により、パルス中性子透過分光法が鉄鋼文 化財の非破壊分析、特に炭素量の推定や、結晶面間隔、 結晶配向、結晶子サイズ、歪などの結晶構造の把握に非 常に有効であることが明らかになった。一方で、中性子 を用いた文化財の分析においては、放射化に十分注意す る必要がある。放射化により放射線量があがり、施設か ら長期間試料を持ち出せなくなるリスクがあるためであ る。筆者らのこれまでの分析においては、事前にハンド ヘルド蛍光 X 線分析装置を用いて分析試料表面の組成 を確認し、放射化のリスクがあるものは分析を行わず、 また表面の組成は問題がない場合も、分析に先立ち短時 間試料に中性子を照射して放射化のリスクを確認する, という手順を厳守してきた。具体的には材質が鉄の場 合, 放射線核種の半減期が長い Co や Ti, Mn などが不 純物として含まれていないか注意が必要である。先端的 な装置や手法であるほど,分析手順,測定条件,データ の信頼性はもとより、試料の取り扱い・設置方法や文化 財の安全性をより厳格に確認・検証することが大切であ る。また、非破壊分析であるからこそ、今回報告したよ うに、既知試料を用いた予備実験を行い、必要に応じて 破壊分析との比較・検証を行いながら慎重に研究を進め ていく必要がある。



図 9 日本刀制作過程再現試料((a)焼き入れ前,(b)焼き入れ後)の α-Feの格子面間隔(Å)の2Dマッピング像

4まとめ

近年、放射光、中性子、ミュオンといった量子ビーム を用いた分析技術の改良・高度化や新規分析技術の開発 が進み、非破壊でも多くの情報が高い分解能で得られる ようになってきている。本報では、放射光 X 線 CT な らびにパルス中性子透過分光法の鉄鋼文化財の非破壊分 析への応用事例を紹介した。日本において X 線と、異 なる特性を持つ中性子(パルス中性子)を用いて鉄鋼文 化財を分析し、得られた結果を総合的に解析した事例は これまで確認されておらず、本研究は文化財の非破壊分 析の新しい事例と言える。既にミュオン特性 X 線を用 いた鉄鋼文化財の分析も開始しており、2021年中には 定常中性子源である JRR-3 での即発ガンマ線分析にも 取り組む予定である。文化財を守り、後世に伝えていく ことは文化財保存の基本である。しかし同時に、文化財 を調査することでその価値を伝え、活用していくことも 大切なことである。これまで鉄鋼文化財の調査において は、破壊分析が避けられなかったが、非破壊分析技術の 進展により非破壊分析でも破壊分析に近い情報を得られ るようになってきた。非破壊であれば所蔵者から分析の 許可も得やすいため、文化財の体系的な調査が可能とな る。今後も分析化学(放射光科学、中性子科学)をはじ めとする近隣分野の研究者達と連携しながら、鉄鋼文化 財の非破壊分析に一歩一歩取り組んでいきたい。

謝辞 本稿で紹介した放射光 X 線による実験は、東京藝術 大学客員教授・ふくやま美術館館長の原田一敏氏,岐阜県産業 技術総合センターの水谷予志生博士,JASRIの星野真人博 士、上杉健太朗博士他と筆者が行ったものである。中性子によ る実験は、名古屋大学の鬼柳善明特任教授、金属技研株式会社 の塩田佳徳博士,名古屋大学大学院修士学生の磯野真理子さん,堀元紀さん,J-PARC MLF BL10とBL22の装置担当者の皆様他と筆者が行った結果である。本研究はSPring-8の実験課題 2012B1493,2015A1606,2015B1826,2016B1798,2016B1799,2017B1760,2018B1745,2019A1519,J-PARCの実験課題 2013B0137,2014A0270,2014B0144,2015A0151,2016A0267,2016B0264にて行われた。本研究の一部は、科学研究費補助金(No.19H01358,No.26702004,No.23800023ならびにNo.23226018),日本鉄鋼協会第24回鉄鋼研究振興助成,池谷科学技術振興財団平成26年度研究助成によるもので、ご支援に深謝致します。

文 献

- 1) 東京国立文化財研究所光学研究班: "光学的方法による古 美術品の研究", p.1 (1955), (吉川弘文館).
- 2) 田口 勇:国立歴史民俗博物館研究報告, 38,1 (1992).
- 3) 三浦定俊:非破壊検査, 44, 621 (1995).
- ・ 増澤文武,平岡英一,古田純一郎,桂山幸典,辻本 忠, 米田憲司,岡本賢一:出土遺物への中性子ラジオグラ フィーの試み,The KURRI Technical Report-252, pp. 39-43, (1984),(京都大学原子炉実験所).
- I. Nakai, A. Mochizuki, T. Kawashima, S. Hayakawa, Y. Goshi and A. Iida : *Photon Factory Activity Report*, 5, 135, (1987).
- 6) 平井昭司:国立歴史民俗博物館研究報告, 38, 129 (1992).
- 7) 田中眞奈子:波紋, 258 (2015).
- 8) 田中眞奈子:非破壞検查, 67, 233 (2018).
- 9) 田中眞奈子: "日本刀の内部構造を探る一放射光 X 線を用 いた非破壊分析の可能性,名刀大全(解説編)",pp. 36-40 (2020),(小学館).
- 10)田中眞奈子,北田正弘:日本金属学会誌, 76,489 (2012).
- 11) 北田正弘: "日本刀の材料科学", (2017), (雄山閣).
- 12) 齋藤 努,坂本 稔,高塚秀治:国立歴史民俗博物館研究 報告, 177 127 (2012).
- 13) 斎藤 努, 高塚秀治, 宇田川武久:国立歴史民俗博物館研 究報告, 136, 237 (2007).

- 14)田中眞奈子,北田正弘:日本金属学会誌, 73,778 (2009).
- 15) 田中眞奈子, 北田正弘, 西嶋雅彦:日本金属学会誌, 74, 779 (2010).
- M. Tanaka, K. Nagata, M. Ito, T. Hayashi : Non-destructive analysis of Nanban-tetsu, Abstracts book of BUMA8, p. 109, (2013).
- 17) M. Tanaka, Y. Shiota, Y. Mizutani, K.-D. Liss, J. Parker, Y. Kiyanagi : Nondestructive study of Japanese iron nails excavated from Saga castle using X-ray and neutron imaging techniques to clarify material characteristics and manufacturing techniques, Abstracts book of BUMA IX, pp. 48-49, (2017).
- 18) 上杉健太朗,竹内晃久,鈴木芳生:非破壊検査, 58,420 (2009).
- 19) 上杉健太朗, 星野真人, 竹内晃久, 鈴木芳生, 八木直人: 放射線, 36, 205 (2010).
- 20) 鬼柳善明: Radioisotopes, 61, 281 (2012).
- H. Sato, T. Shinohara, R. Kiyanagi, K. Aizawa, M. Ooi, M. Harada, K. Oikawa, F. Maekawa, K. Iwase, T. Kamiyama, Y. Kiyanagi : *Physics Procedia*, 43, 186 (2013).
- 22) 磯野真理子, 田中眞奈子, 塩田佳徳, 渡辺賢一, 鬼柳善

明, 瓜谷 章:応用物理学会秋季学術講演会予稿集, p. 02-066, (2015).

- 23) S. Uno, T. Uchida, M. Sekimoto, T. Murakami, K. Miyama, M. Shoji, E. Nakano, T. Koike, K. Morita, H. Satoh, T. Kamiyama, Y. Kiyanagi : *Phys. Procedia*, **26**, 142 (2012).
- 24) M. Tanaka, M. Isono, Y. Shiota, Y. Kiyanagi : Metallurgical analysis of traditional Japanese sword through manufacturing process by pulsed neutron imaging, Abstracts book of the synchrotron radiation and neutrons in art and archaeology conference, p. 26, (2016).



田中眞奈子(Manako TANAKA) 昭和女子大学歴史文化学科(〒154-8533 東京都世田谷区太子堂1-7-57)。東京藝 術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻 博士後期課程修了。博士(文化財)。《現 在の研究テーマ》放射光,中性子,ミュオ ンを用いた鉄鋼文化財の材料科学的研究。 《主な著書》字田川武久編:"日本銃砲の 歴史と技術"(2013)(雄山閣)。《趣味》 スキューバダイビング。

E-mail:ma-tanaka@swu.ac.jp

三原 稿 募

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。

集=

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) 啓もう的であること。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)

特集 量子ビームを用いる分析化学~いまからあなたも仲間入り~ ------

分子地球化学:放射光 X 線吸収微細構造法を用いた宇宙地球化学・ 環境化学研究の新展開一高エネルギー分解能蛍光 X 線検出の利用一

1 はじめに

本特集のキーワードである「量子ビーム」は、一般に X線、中性子、イオンなどの強度の強いビームを指す が、本稿ではこの中でおそらく最も頻繁に利用される放 射光 X線を用いた分析法について紹介する。放射光 X 線は、日本国内では、高エネルギー加速器研究機構物質 科学研究所 Photon Factory、自然科学研究機構分子科 学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR)、あいちシン クロトロン光センター(Aichi SR)、立命館大学総合科 学技術研究機構 SR センター、兵庫県立大学高度産業科 学技術研究機構 SR センター、兵庫県立大学高度産業科 学技術研究のニュースバル放射光施設、大型放射光施設 SPring - 8、広島大学放射光科学研究センター (HiSOR)、佐賀県立九州シンクロトロン光研究セン ター(SAGA-LS)などで利用可能で、さらに2024年 には東北放射光施設(SLiT-J)が完成予定である。こ れら施設で最も利用されている手法の一つが X線吸収

高橋嘉夫

分光であり、本稿ではそのスペクトルの微細構造に着目 した分光法である X 線吸収微細構造法(X-ray absorption fine structure: XAFS)について述べる^{1)~3)}。 XAFS に関しては、本誌において過去に硬 X 線領域の XAFS についての基礎的内容や顕微分析^{4)~6)}から触媒 科学⁷⁾,界面科学⁸⁾,宇宙地球化学・環境化学⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾,植 物中の有害元素⁶⁾などへの応用例について述べられてい る。同様に軟 X 線領域の XAFS の解説¹¹⁾や走査型透過 X 線顕微鏡¹²⁾¹³⁾についても、既に紹介されている。そ のため、本稿では XAFS の基本的な事項は簡単に述べ るに留めて、宇宙地球化学・環境化学の微量元素分析に おいて重要な硬 X 線領域での蛍光 XAFS 分析の最近の 進展について述べたい。

XAFS は、吸収端からのエネルギー範囲に応じて、X 線吸収端近傍構造(X-ray absorption near-edge structure: XANES)と広域 X 線吸収微細構造(Extended <u>X</u>ray absorption fine structure: EXAFS)からなり、それ



図1 XAFS 法の測定法の概略³⁾⁵⁾

ぞれ吸収元素の価数・対称性および吸収元素の隣接原子 との原子間距離・配位数などを与える。

また測定法としては、試料による十分な吸収がある場 合に用いる透過法(図1a)に対して、試料中の微量元 素の XAFS を得る際には、吸収元素の蛍光 X 線 (XRF) の強度のエネルギー依存性から XAFS が得られる高感 度な分析法である蛍光法が有用である(図1b)。本稿で は特に, XRF を高いエネルギー分解能で検出すること で実現される高感度な分析や、通常の XANES に比べ てより多くの微細構造を持つ高エネルギー分解能蛍光 X 線検出 (High Energy Resolution Fluorescence Detection; HERFD)-XANES¹⁴⁾ について述べる(図 1b~d)。 このうち後者は、詳細な電子状態を明らかにでき、吸収 元素と隣接元素間の化学結合の性質を知る上で有効であ る。特に地球・環境試料中の微量元素では、高精度での 測定が必須な EXAFS を得ることは困難な場合があり, HERFD-XANES からより多くの情報が得られる点は 重要である。したがって、高エネルギー分解能の XRF

検出による蛍光 XAFS 法は,高感度で,かつより豊富 な情報を持つ XANES が得られる点で,宇宙地球化 学・環境化学の発展に大きく貢献する手法である。

2 蛍光 XAFS 法

蛍光 XAFS 法が天然試料の分析に向いている理由が 多くある。まず天然試料は多元素混合系であるため、そ の中の特定の元素の情報を得るには、高い元素選択性が 必要である。XAFS は元素固有の吸収端を対象とする ため元素選択性が高いが、エネルギー分解能のある検出 器(半導体検出器など)でXRFを検出すると、さらに 元素選択性が高まり、その結果低い濃度の試料でも対象 元素のスペクトルを得ることができる。この分析に nm -μm オーダーに集光した X線を用い、試料を走査しな がら XRF を検出することで、多数の元素のマッピング を得ることができ、興味あるポイントで特定の元素の XAFS を得ることができる(μ-XRF-XAFS 法)。この ような XRF 検出による X線顕微分析は、様々な元素の 分布と化学種が分かるユニークな手法である。

この μ -XRF-XAFS 法の例としてアンチモン (Sb) の例を挙げよう¹⁵⁾¹⁶⁾。Sb はレアメタルの一つである一 方で、ヒ素 (As) と同族の有害な元素でもあり、その 地球表層での挙動を解明することは重要である。このよ うな微量元素の挙動を解明する上で、 μ -XRF-XAFS 法は非常に有効な手法であるが、Sb は L 吸収端 (L_{III} 吸収端:4.132 keV)を用いた場合、XRF のエネルギー (L α : 3.60 keV)がカルシウム (Ca)などの主要元素の XRF (例えば Ca の K α ₁ は 3.69 keV)と近接しており、 通常の半導体検出器を用いた場合にはこの分離は困難 で、天然試料の分析には利用できない。そのため、この Sb の分析には K 吸収端 (30.5 keV)・K α ₁ 線 (26.4 keV)を用いた。この場合,励起に必要な X 線のエネ ルギーが高く,この分析には SPring-8 などの高エネル ギー領域をカバーする放射光施設の利用が不可欠であ る。ここで紹介する研究¹⁵⁾¹⁶⁾では,Sb 鉱山としてかつ て稼働していた愛媛県市之川鉱山の廃坑付近の土壌を採 取し,その土壌中での Sb の分布,化学状態,鉱物組成 を調べている。

ここでは、水に飽和した還元的な土壌を用い、還元雰 囲気で作成した厚さ 30~50 µm の薄片試料を用いた。 その際、透過配置でのX線回折(XRD)分析も可能と するため、支持体のない両面研磨の薄片試料を作成した (図1b)。この試料に対して、まず SPring-8の BL37XUにおいて、1µmのビームを用いてµ-XRF-XAFS 分析を行った(図 2a, b)。ここでは、μ-XRF 分 析で得られた Sb と鉄(Fe)の分布に相関がみられ, Sb の挙動が鉄化合物に支配されていることを示している (図 2a)。また同族の As も Sb と類似の分布を示して る。また、図2b1 に示した各 Spot で得られた μ-XANES スペクトルを図 2b2 に示した。このスペクト ルを Sb(III) および Sb(V) の適切な標準物質の線形結 合スペクトルで最小二乗フィットさせることで, Sb (III) と Sb(V) の比を推定できる。その結果, 粒子内 部の石英(quartz)と接している部位には Sb(III) がほ とんどないが、粒子表層には Sb(III) が 20~30 % 含ま れていることが分かった。これは Sb の固相への濃集に は、水溶解性の高い Sb(V) が Sb(III) に還元される過 程が重要であることを示している。

また、透過配置で 2 次元検出器を用いることで、各 spot に存在する鉱物を μ -XRD 分析から推定できる。 そこで Sb 濃集部の μ -XRD (図 2c) を測定したところ、 Sb (V) と Fe (III) が作る鉱物である Tripuhyite (FeSbO₄)が生成していることが分かった。実際に、 Tripuhyite のこの部位での生成は、Fe の K 吸収端 μ -XANES、さらには Sb の K 吸収端 μ -EXAFS からも支 持された。これらの結果は、Sb の固相への分配には Sb (III) への還元が関与しているが、最終的には Tripuhyite として安定化することを示唆している。

3 高感度な XAFS 法: 蛍光分光 XAFS 法

これまでの例から微量元素の化学種解析法として XAFS 法が強力な方法であることが理解できるが、よ り多くの天然試料に応用していくには、より高感度な分 析法を開発することが重要である。そのためには、蛍光 法において通常用いるエネルギー分散型の検出器(半導 体検出器)の代わりに、波長分散型の検出系を用いるこ とが有効である^{17)~19)}。図 lc には、分光結晶をラウエ 型の配置にした場合の蛍光分光 XAFS 法のレイアウト を示した。この他に、ブラッグ型の配置(図 1d)で測 定した例もある¹⁴⁾¹⁷⁾。ブラッグ型の配置のうち、ヨハ



図 2 (a) μ−XRF 法による Sb, As, Fe のマッピングと電子顕微鏡による後方散乱電子 (BSE) 像; (b) Sb 濃集部の各部位(b1)の μ−XRF スペクトル(b2) とそのフィッ ティングから得られる各部位の Sb (III)の割合; (c) Sb 濃集部の μ−XRD パター ン(下)と合成 Tripuhyite の XRD パターン¹⁵⁾¹⁶⁾

ン型の球面湾曲結晶を多数配置することで,高エネル ギー分解能でXRFを検出する手法は,高感度なXAFS 分析以外に,HERFD-XANES法というこれまでの XANESより多くの情報を持つXANESの開発にもつ ながっている(5節参照)。

具体的な研究例として,花崗岩中のウラン(U)の XANES 測定の結果を示す¹⁹⁾。この場合,UのLa₁線 の近傍にはルビジウム(Rb)のKa線が存在するため, Uの蛍光 XAFS スペクトルはバックグランドが高く, 微量なUに対して吸収端における十分な吸収ジャンプ を検出することができない。そのため,試料と検出器の 間にSi(111)面の分光結晶を配置し,試料に対する結 晶の相対位置や角度をウランのLa₁線に最適化するこ とで,その強度を相対的に高めて,XAFS測定を行う (図1c)。図3のXRF スペクトルから明らかなように, この方法を用いることでUのLa₁線のピークを明瞭に 検出することができる。この場合,検出器に導入される UのXRFの絶対強度は低下するが,干渉を除くことで 十分な吸収ジャンプをもったUのXANESを得ること ができ,天然試料中のUの価数分析が可能になった。 これによって、花崗岩中のUの検出下限を1/10程度ま で下げることができ、1 ppm 程度のUのXANESを得 ることができる。但し、ここで述べたラウエ型の配置で の蛍光分光 XAFS 実験は、分光結晶による吸収の影響 が無視できない低エネルギー領域では利用が困難であ り、その場合には4節や5節に述べる手法が有効であ る。

4 高感度な XAFS 法: 超伝導転移端検出器の 利用

近年,超伝導から常伝導に変わる転移端を用いた熱量 計である超伝導転移端(Transition-edge sensor; TES; エネルギー分解能5~10 eV)検出器が硬X線にも利用 されつつあり,蛍光 XAFS 法の検出器として有望であ る²⁰⁾。従来の半導体検出器には、ゲルマニウム(Ge) を素子とするゲルマニウム半導体検出器(Ge-SSD: solid state detector)、ケイ素を素子とするシリコン半導 体検出器(Si(Li)-SSD)、シリコンドリフト型検出器 (Silicon Drift Detector: SDD)などがあり、これらのエ ネルギー分解能は180~130 eV 程度である。これに対



図 3 花崗岩 (ウラン濃度: 22.1 ppm; ルビジウム濃度: 153 ppm)の蛍光 X 線スペクト ル (励起エネルギー: 17.8 keV)¹⁹⁾

して、TESのエネルギー分解能は5 eV 程度と著しく高 く、その利用は、干渉の影響を避けて高感度な XAFS 分析を実現するための有望な方法の一つである。特に、 上記のような分光結晶を用いた分析は、一般に結晶の位 置の最適化に時間を要するため、多種の元素を調べる宇 宙地球化学や環境化学の分析では多くの時間を要する。 そのため、限られた時間内で実験をする必要がある放射 光実験では、必ずしも効率がよいとはいえない。この点 も解決できるのが TES の大きな魅力である。

このような分析を行った Yamada et al. (2021)²⁰⁾では、 As と鉛(Pb)が同程度の濃度で含まれている National Institute of Standard and Technology (NIST) 製の標準 ガラス SRM 610 (主成分 SiO₂; As: 330 mg/kg; Pb: 409 mg/kg²¹⁾)の分析を行っている。これらの XRF 分 析において、2 大有害元素である As と Pb の主要な発 光線である Ka1 線と La1 線が 10.54~10.55 keV とほぼ 完全に重なり、その区別は困難であることが知られてい る。これは SDD を用いた XRF スペクトル(図4a)か ら明確であるが、この二つの発光線は TES でも分離す ることはできない。しかし TES を用いると、SDD では 分離困難な As の Ka2線(10.51 keV) と Pb の La2線 (10.45 keV) を分離して測定できる(図 4a)。したがっ て, 例えば As と Pb の分布を 2 節に示した μ-XRF で 調べる場合, TES を用いれば, これら二つの元素を区 別したマッピングが得られることが分かる。

このことは XAFS 分析でも同様である。As の K 吸 収端(11.87 keV) は Pb の L_{III} 吸収端(13.03 keV) よ りも低エネルギー側にあるため、As の K 吸収端 XAFS の測定は Pb の干渉を受けない。しかし、Pb の L_{III} 吸 収端 XAFS の測定の場合、高濃度の As が共存する と、通常の半導体検出器を用いた蛍光 XAFS の測定は 困難である。しかし TES を用いた場合、Pb の $L\alpha_2$ 線 を検出することで L_{III} 吸収端 XANES を得ることがで きる(図 4b)。この XANES の形状から、Pb は Pb(II) として SRM610 中に存在していることが分かる。

但し、この XANES スペクトルの質は必ずしも良い



図 4 花崗岩(ウラン濃度:22.1 ppm;ルビジウム濃度:153 ppm)の蛍光 X 線スペクトル(励起エネルギー:17.8 keV)²⁰⁾

とはいえない。これには、TES の計数率の低さが影響 している可能性がある。現状のTES は、多素子化(図 4 に用いたTES は 240 素子)してもその総計数率の上 限は数 1000 cps 程度であり、10万 cps 程度まで計測で きる半導体検出器の1/100 程度である。現在、素子の 改良と信号処理系の工夫によるさらなる多素子化を進め TES の計数率を飛躍的に向上させる取組みが進められ ており、これが実現すれば、将来的にTES が XRF-XAFS 分析に必須な検出器になることが期待される。 特に多素子化を飛躍的に進められた場合には、TES を エネルギー分解能のある二次元検出器として用いられる 可能性があり、その発展性は非常に大きい。

5 HERFD-XANES

現状では蛍光 XAFS の更なる高感度化には、ブラッ グ型の分光結晶を用いた蛍光分光法が最も有望である。 この方法では、エネルギー分解能を1eV程度まで向上 させることが可能で、その結果、目的元素の XRF の信 号 (S) とバックグランドの信号 (B) の比 (S/B 比) を飛躍的に高めることができる。ここでは天然鉱物であ る長石中のユウロピウム(Eu)の価数分析を行った例 を示す²²⁾。希土類元素(REE)の一つである Eu は地球 の物理化学的条件下で Eu(III) 以外に Eu(II) として存 在可能であるため、地球化学において REE の中でも重 要な元素の一つである。Eu(II) はマグマや熱水中の長 石(特に Ca 長石)などの Ca を主成分とする鉱物に選 択的に取り込まれ、その REE パターンには正の Eu 異 常が見られることが多い(図 5a)。その結果、他の鉱物 や Ca 長石を含まない岩石全体の REE パターンに、し ばしば負の Eu 異常が見られるなどする。しかし、実際 に長石などに含まれる微量な Eu について、その価数を 決定した例はほとんどない。

長石試料として産総研発行の標準試料 JF-1 (カリ長石) と、その原岩である大平長石を粉末化した試料 (JF-1-raw) を用いた。このカリ長石中の Eu 濃度は 0.87 ppm と低い一方、蛍光 XAFS 分析の際に Eu の

XRF ($L\alpha_1$ 線) は高濃度の Mn の K α 線の 50 eV 以内に 近接し,深刻な干渉を受ける (図 5b)。そこで SPring-8 の BL39XU に配備されたブラッグ型分光器を用いた ところ, Eu $L\alpha_1$ 線と Mn K α 線を分離でき,この XRF 検出により Eu の L_{III} 吸収端の蛍光 XANES の測定が可 能になった (図 5c)。その結果, 6.974 keV 付近の Eu (II) のピークを XANES 中に検出でき,Eu(II) の割合 は全 Eu の 2 % 程度であることが分かった。この値は REE パターンからの予想よりかなり小さく,これは一 度生成した Eu(II) を濃縮した固相(斜長石など)が溶 解(あるいは溶融) し,より酸化的環境下で Eu(III) となり,その Eu(III) を取り込んだメルトあるいは流 体からカリ長石が生成したためと考えられる。

実は上記の XANES で Eu (II) のピークが検出可能に なったのは、単に Eu La線を選択的に検出できたため だけではない。図 5c で Eu₂O₃ を例に示した通り、通常 の透過法で得た Eu の XANES (破線) は寿命幅の影響 でピークがブロードであるため、微小な Eu (II) ピーク の検出は困難である。一方、蛍光 XAFS 分析におい て、高いエネルギー分解能を持つブラッグ型分光器を用 いることで、XRF スペクトルが持つ内殻電子の寿命幅 を超えた分光分析が可能になる。このような場合に、 XRF の限られたエネルギー範囲のみを信号として測定 した蛍光 XANES スペクトルでは、通常の透過法で得 た XANES よりもピークがシャープになり、その結果 微量 Eu (II) の検出が可能となった。



図 5 カリ長石 (JF-1, JF-1-raw)の(a) REE パターン,(b) TES で測定した XRF ス ペクトル(励起光:7.05 keV)および(c) Eu L_{III} 吸収端 HERFD-XANES 比較として Eu₂O₃ の透過型 XANES (Conventional XANES)と HERFD-XANES を示した²²⁾



図 6 (A) 透過法を用いた XANES と(B) HERFD-XANES の比較(河村直己, 私信)および(C) 鉄カル ボニル錯体の高分解能 XANES の例(青:通常の XANES;黒:高分解能 XANES)³⁾²³⁾

このような XANES は, HERFD-XANES と呼ば れ,吸収元素のより詳細な電子状態を反映している。 Eu の例では XANES ピークがよりシャープになるだけ であったが,図6のFeのK吸収端 XANESでは,透 過スペクトルでは見られなかった新たなピークが現れ る。この現象を理解する上で重要なのは,基底状態であ る1s 軌道,それが励起される先である3d 軌道や4p 軌 道,そして XRF を放出する緩和過程において電子遷移 する2p 軌道などの軌道のエネルギー準位が許容するエ ネルギーの広がり(寿命幅)である。この寿命幅は,不 確定性原理により電子の各軌道における寿命が短ければ 大きくなる。この例では,この寿命幅が1s>2pとなっ ている点が,HERFD-XANES が得られる必要条件に なる。

透過法では、1s 電子の寿命幅が影響して、1s から 3d への電子遷移に必要な X 線のエネルギーは、E(3d)-E (1s)のエネルギーの線スペクトルからかなり広がりを 持ってしまう。一方、2p 電子(寿命幅小)から 1s 電子 (寿命幅大)に遷移する際に放出される XRFのピーク も 1s 電子の寿命幅分の広がりを持つが、エネルギー分 解能が悪い検出器を用いた場合、この寿命幅を検出する ことはできない。しかし、蛍光 XAFS 法において寿命 幅よりも小さなエネルギー分解能を持つ検出器を用いた 場合、この寿命幅を検出できる。その場合、得られた XRF のピークの一部分のみを用いて得た蛍光 XANES は、ピーク全体を用いて得た蛍光 XANES よりも 3d や 4p のエネルギー準位を明瞭に反映した高エネルギー分 解能な XANES となる。これは、検出する XRF のエネ ルギーを限定した場合、励起される方の電子も 1s 電子 のエネルギー準位の限られたエネルギーを持つ電子のみ を観測することになるため、寿命幅に影響されないエネ ルギー分解能のよい XANES が観測されることになる。 Fe カルボニル錯体について得られた Fe-K 吸収端の HERFD - XANES の例 (図 6)²³⁾では、HERFD -XANES 測定により異なる電子遷移に対応するピークが 明瞭に分離できている。

このような特徴を持つ HERFD-XANES は、該当す る元素の化学種をより敏感に反映するため、宇宙地球化 学・環境化学の試料中の元素の化学種を知る上で新たな ツールになり得る。その検出には、1 eV 程度のエネル ギー分解能を持つ検出系が必要で、今のところヨハン型 の球面湾曲結晶を用いる研究が殆どであるが、5 節で示 した TES のようなエネルギー分散型の検出器のエネル ギー分解能が向上し、HERFD-XANES に利用できる ようになれば、その応用範囲はさらに広がるだろう。

HERFD-XANES が示す詳細な電子状態の情報は, EXAFS とは独立な情報を与える上, EXAFS ほど微細 な信号の違いをみる訳ではない。そのため, HERFD-XANES の検出下限は低く, 天然試料への応用範囲は EXAFS よりむしろ広いと期待され, 今後, HERFD- XANES 法の宇宙地球化学・環境化学への幅広い応用が 期待される。

7まとめ

XAFS は宇宙地球化学・環境化学における元素の化 学種解明において感度・情報量の点で理想的な手法であ る。本稿で述べたよりエネルギー分解能の高い検出器系 を用いた蛍光 XAFS 分析は、こうした XAFS の特徴を 一層高度化するばかりでなく, HERFD-XANESのよ うなユニークな分光法を生み出しつつある。このように して,微量元素の化学種や化学結合の情報を感度よく原 子分子レベルから得ることで、様々な元素の物質循環の 化学素過程を解明し、地球・惑星や環境中で起きるマク 口な物質循環をより物理化学的に理解することが可能に なる(分子地球化学)3)。このことは、有害物質の挙動 把握による安全安心の確立や、レアアース・レアメタル などの有用元素の濃集による資源形成過程の解明など, 持続可能な開発目標(SDGs)の達成に資する多くの研 究に有効なばかりでなく、はやぶさ2がもたらした リュウグウ試料への適用など人類の夢を体現した試料の 分析などにも不可欠であり、今後の一層の発展が期待さ れる。

文 献

- 日本 XAFS 研究会: "XAFS の基礎と応用", p. 351 (2017), (講談社サイエンティック).
- 2) 辻 幸一,村松康司:"X 線分光法", p. 368 (2018), (日本分光学会).
- 高橋嘉夫: "分子地球化学", p. 431 (2021), (名古屋大学 出版会).
- 4) 早川慎二郎:ぶんせき, 2015, 180.
- 5) 高橋嘉夫:ぶんせき, 2009, 189.
- 6)保倉明子:ぶんせき, 2018,371.
- 7) 奥村 和:ぶんせき, 2008, 163.
- 8) 谷田 肇:ぶんせき, 2009,621.
- 9) 山口紀子:ぶんせき, 2018,532.
- 10) 岡本芳浩, 矢板毅:ぶんせき, 2015, 478.
- 11) 村松康司:ぶんせき, 2015, 136.
- 12) 菊間 淳:ぶんせき, **2017**, 56.

- 13) 高橋嘉夫:ぶんせき, 2018, 10.
- 14) O. Proux, E. Lahera, W. Del Net, I. Kieffer, M. Rovezzi, D. Testemale, M. Irar, S. Thomas, A. Aguilar-Tapia, E. F. Bazarkina, A. Prat, M. Tella, M. Auffan, J. Rose, J.-L. Hazemann: *J. Environ. Qual.*, 46, 114 (2017).
- S. Mitsunobu, Y. Takahashi, Y. Terada : *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1281 (2010).
- 16) S. Mitsunobu, Y. Takahashi, S. Utsunomiya, M. A. Marcus, Y. Terada, T. Iwamura, M. Sakata : Am. Mineral., 96, 1171 (2011).
- 17) Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, S. Nakai, H. Shimizu: Anal. Chim. Acta, 558, 332 (2006).
- Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada : Geochim. Cosmochim. Acta, 71, 5180 (2007).
- Y. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Kanai, Y. Watanabe, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, H. Shimizu : *Appl. Geochem.*, 238, 2452 (2008).
- 20) S. Yamada, Y. Ichinohe, H. Tatsuno, R. Hayakawa, H. Suda, T. Ohashi, Y. Ishisaki, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Nitta, Y. Takahashi, T. Itai, H. Suga, M. Nagasawa, M. Tanaka, M. Kurisu, T. Hashimoto, D. Bennett, E. Denison, W. B. Doriese, M. Durkin, J. Fowler, G. O'Neil, K. Morgan, D. Schmidt, D. Swetz, J. Ullom, L. Vale, S. Okada, T. Okumura, T. Azuma, T. Tamagawa, T. Isobe, S. Kohjiro, H. Noda, K. Tanaka, A. Taguchi, Y. Imai, K. Sato, T. Hayashi, T. Kashiwabara, K. Sakata : *Rev. Sci. Instrum.*, **92**, 013103 (2021).
- 21) N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, J. A. Westgate, M. P. Gorton, S. E. Jackson, C. R. Neal, S. P. Chenery : *Geostand. Newslett.*, **21**, 115 (1997).
- 22) R. Konagaya, N. Kawamura, A. Yamaguchi, Y. Takahashi: Chem. Lett., 50, 1570 (2021).
- 23) A. J. Atkins, M. Bauer, C. R. Jacob : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 13937 (2015).



高橋嘉夫(Yoshio TAKAHASHI) 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学 専攻(〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)。東京大学大学院理学系研究科化学専 攻博士課程修了。博士(理学)。《現在の 研究テーマ》分子地球化学:原子分子レベ ルの化学種解明に基づく物質循環研究。 《主な著書》"分子地球化学"(2021年), (名大出版会)。《趣味》軟式テニス, Wikipedia 散逸。

E-mail:ytakaha@eps.s.u-tokyo.ac.jp

法科学:科学捜査における放射光分析の活用

1 我が国の法科学的放射光技術開発

法科学は、科学捜査に必要な科学技術をまとめて体系 化し総括したものであり、司法制度の中で警察により執 行される刑法および民法への科学の応用であるが、分野 としては法生物学(DNA型鑑定など)、法薬毒物分析、 法化学(微細物分析)、法工学(事故解析、画像解析、 爆発物・火災鑑定など)、法文書(偽造通貨、筆跡鑑定 など)、法心理(ポリグラフ検査)などがあり、警察本 部の科学捜査研究所(科捜研)の部所の所掌に対応する。 分析化学に関連するものとしては、法薬毒物分析、法化 学であり、ぶんせき誌において「科学捜査と分析化学」 の特集で紹介している¹⁾。犯罪捜査ミッションに応える ために法科学が実用化される様々な科学捜査が主に科捜 研のラボにおいて実施されるが、高度な鑑定が求められ る場合には専門機関に嘱託され、そのなかに放射光施設 も含まれる。

わが国では、第三世代放射光施設である SPring-8の 登場に合わせて、放射光が科学捜査に用いられるように なった。1998年発生した和歌山毒カレー事件の捜査に おいて、放射光蛍光 X 線(XRF)分析を用いた微量重 元素プロファイリングにより、カレー資料中の亜ヒ酸の 異同識別が実施され,犯罪立証に貢献した。それ以降, 大学研究機関を含めて、地元の兵庫県警察本部科捜研が 全国警察鑑定の窓口として、科学警察研究所が警察庁特 別研究を通して活発に放射光を用いた科学捜査技術の開 発, 鑑定法としての検証作業を推進した。世界各国の法 科学研究者も、新たに建設・整備された放射光施設にお いて法科学への応用研究を実施した2)。2012年には SPring-8利用促進機関である公益財団法人高輝度光科 学研究センター内にナノフォーレンシックサイエンスグ ループが発足し、SPring-8 での放射光を用いた法科学 技術の掘り起こし、新規な技術開発をすすめた。同グ ループの活動の停止と相前後して、2018年に SPring-8 の運営機関である(国)理化学研究所放射光科学研究セン ター内に法科学研究グループが発足し、筆者が科学警察 研究所を定年後赴任し、研究を立ち上げている。同グ ループには、2名のポスドク研究員(岩井貴弘,渡邊慎 平)と嘱託研究員(元兵庫県警察科捜研所長・中西俊雄) が所属し研究を推進している。

瀬 戸 康 雄

2 技術開発のコンセプト

放射光技術はすべての鑑定ミッションを解決する万能 な技術ではなく、分離分析(各種クロマトグラフィーや 電気泳動), 質量分析 (MS), 磁気分析, 電子線分析な どとは分析機構が異なり、これら技術を基盤とした科学 捜査には基本的には適用されない。放射光を用いる計測 技術を分類すると、試料に放射光を照射した場合に、(1) 透過光を測定するイメージング法,(2)散乱光を測定す る回折・散乱法,(3) 試料から放出される蛍光 X 線を測 定する XRF 分析法, (4) 試料から放出される光電子を測 定する光電子分光法,(5)放射光の吸収度合を測定する 吸収分光法に分類できる。放射光技術に対応する現状の ラボ科学捜査技術として、(1)に対してはX線3次元コ ンピュータ断層撮影 (CT),オートプシーイメージング が、(2)に対しては粉末X線回折(XRD)法、単結晶 XRD 法が、(3) に対しては XRF 分析法が、(5) に対して は紫外・可視分光法,フーリエ変換赤外分光法(近赤 外,遠赤外を含む)などがすでに実用化して,犯罪捜査 のルーチン検査として実施されている。放射光技術のラ ボ科学捜査技術に対する優位性としては、試料に照射す る光子の輝度・指向性・空間分解能が高く、光子エネル ギーの可変性である、測定が非破壊であることだが、光 子を測定する検出器は放射光施設とラボ分析装置ではほ ぼ共通である。これら照射光子の量的な優位性は程度の 差であり、科学技術の進歩に連れてラボ分析装置の性能 は放射光技術に近づいており、ラボ機の汎用性を鑑みて 製造企業の競争的状況を考慮すれば、ラボ機がトータル で勝る場合もあろう。しかし、輝度・指向性・空間分解 能における放射光の量的優位性が融合し分析能力が質的 に高度化することによりラボ機では達成できない計測性 能が獲得されうる。一方, (2)の小角 X 線散乱 (SAXS) 分析法,(4)の光電子分光法,(5)のX線吸収微細構造 (XAFS) 分析法などに対応するラボ科学捜査技術は存 在せず、これらの放射光技術を科学捜査に活用すること により今までに経験しない高度な物質情報を獲得して犯 罪捜査に成果を提供することは、技術的に独占的と言え る。

犯罪捜査において,科捜研ラボ担当者と分析装置は常 に ready な状態にあり,迅速な結果が求められる初動捜 査,信頼性が求められる事件鑑定にタイムリーに貢献し ている。放射光測定は、鑑定アクセスに適切に対応でき るとは言い難く、結果が出るまでの時間や経費負担が問 題であろう。しかし、犯罪立証に必要でラボ検査では不 可能な鑑定事項が放射光分析で達成されるのであれば、 費用対効果の側面を考慮して放射光測定を実施すること は妥当である。我が国では重要な事件解決に放射光分析 が活用されており、刑事・検事部門の期待に応えてき た。今後の放射光技術研究開発では、ラボ検査技術の動 向を視野に入れ、ラボ検査技術をはるかに凌ぐように放 射光技術の性能を向上せしめ、放射光独特な技術を法科 学的に新規に開拓し、科学捜査として導入し、高度な犯 罪立証能力を提供する放射光技術のレパートリーを準備 して、実際の事件捜査の鑑定に応用して鑑定実績を積み 上げる方向で取り組むことが適切である。

放射光の高輝度性に関しては、試料に高フラックスの X線が照射されるために、検出器は同じとしても引き 起こされる反応の程度は高く、検出感度の向上により科 学捜査で不可能であった観察が可能となる。高指向性に 関しては、エネルギー的にも偏光的にも均質な X線を 用いることにより、反応が再現性良く規格化でき、法科 学の信頼性に応えられる。エネルギー可走査性に関して は、対象の元素にあわせて最適のエネルギー X線を用 いることが可能であり、かつラボ機では実現できない高 エネルギー X線を使った測定が可能となる。マイクロ ビーム性に関しては、今までの法科学的 X 線検査での mm レベルの観察を凌いで、サブ µm レベルの観察が可 能となり、その結果得られる微小領域での物質の分布の 局在性の情報は新たな科学捜査の指標となりうる。非破 壊検査性に関しては、大半の法科学検査が試料を消費 し、破壊検査であるのに対して、放射光照射は原則的に 試料非破壊であり、放射光測定の後も証拠物を保存で き、次の検査に使うことができる。しかし、高輝度の X 線を照射することにより放射線障害が引き起こされ る。程度にもよるが、有機物は化学構造が破壊され、無 機物も化学形態の変化がありうる³⁾。クライオ条件下や 不活性ガス・真空条件下測定など放射線障害を低減する 措置をとって検査を行うことも必要である。

3 蛍光 X 線分析

ラボ XRF 分析は、液体・固体の証拠資料中の元素の 定性・定量検査に、原因不明の中毒事件においては有害 性金属の検出に用いられる。放射光 XRF 分析は主に、 微量重元素プロファイリングによる微細証拠物件の異同 識別に活用されている。亜ヒ酸の鑑定⁴⁾に始まり、ガラ ス片⁵⁾、自動車ガラスセラミックプリント片⁶⁾、土 砂⁷⁾、ポリエステル単繊維⁸⁾などが検査試料である。ラ ボ XRF 装置で試料照射に用いる X 線管球の X 線のエ ネルギーは、Cu: 8.0 keV; Mo: 17.5 keV; Rh: 23.2



図1 標準ガラス (NIST SRM 612) の蛍光 X 線スペクトル A:放射光測定 (SPring-8 BL08W, X 線エネルギー:116 keV;ビーム形:2 mm×2 mm;測定時間:500 sec);B:ラボ機測定 (SEIKO Instruments SEA5120, X 線管球:Mo;管電圧:15 kV;管電流:1000 µA;測 定時間:300 sec),兵庫県警察本部科学捜査研究所提供



図2 ヒト毛髪伸長方向断面(1µm切片)の走査型X線蛍光顕微鏡像 X線エネルギー:15keV;ビーム形:0.5µm×0.5µm;スキャン:1µmステップ。

keV;W:59.3 keV などであり,重元素を測定するには 軽元素のL線の干渉を受けるために高感度な測定は不 可能である。図1に,放射光 XRF 法とラボ機での測定 結果の比較を示す。放射光施設の高エネルギー(100 keV以上)のX線を照射に用いると希土類元素のK線 が観察可能となり,他元素の妨害なく測定が可能とな る⁹⁾。鑑定初期はウィグラービームライン(SPring-8 BL08W)⁴⁾⁷⁾で測定されていたが,現在はアンジュレー タービームライン⁵⁾⁶⁾⁸⁾(SPring-8 BL37XU など)で行 われており,分析性能は格段に向上している。

微量重元素プロファイリングを目的とした法科学ラボ 分析では、X線分析法以外に、誘導結合プラズマ(ICP) 化学発光分析や ICP/MS が用いられている。検出感度 はおおむね ppb レベルが確保されるが、固形微細物が 資料の場合には湿式分析のために試料は消費され、試料 前処理に手間がかかり、試料溶解処理により元素濃度は 大きく低下し、ICP 装置のネブライザー噴射機構を考慮 すると数十 mg 以上の試料が必要であり、これらの観点 からラボ分析装置と比較して、微細な試料を前処理なく 高感度に測定できる放射光 XRF 分析は優位である。

マイクロビームを用いた、高分解能な元素の XRF イ メージング分析ではサブ µm レベルの元素分布を観察で きるが、元素の局在分布の特徴に基づく試料間異同識別 が可能となる。我々は、コヒーレントなサブ µm の X 線ビームを用いた走査型 X 線蛍光顕微鏡 (SXFM) 観 察法10)を用いて、毛髪伸長方向断面のミクロトーム切 片中の元素分布を観察し, 元素の毛髪内での局在 (キューティクル, コルテックス, メディラ)を明らか にしている (図 2)。レーザーアブレーション ICP/MS, エネルギー分散型元素分析計付走査型電子顕微鏡観察, 2次イオン MS と対比すれば、空間分解能、元素検出感 度の面で放射光 SXFM 観察が優位である。また、早川 らは試料を3次元的に走査しながらマイクロX線ビー ムを照射して XRF 測定を CT 的に行うことにより毛髪 中の多元素の3次元的な分布を明らかにできる技術を 開発している11)。

4 フーリエ変換赤外分光分析

分子の特徴的な振動に基づく赤外線吸収スペクトルを 測定して証拠資料中に含有される分子(主に有機物)の 定性検査に用いるフーリエ変換赤外(FT-IR)分光分 析法は、法科学ラボの微細物分析の主要技術である。諸 外国での法科学の微細物分析分野における放射光 FT-IR 分光分析は古くから科学捜査に用いられ、自動車車 体塗膜のポリマー成分の特定¹²⁾や指紋中の不審物体 (爆発物、薬物など)の検出¹³⁾、絵画美術品の鑑定¹⁴⁾に 適用している。μm レベルの微細試料に対してはラボ FT-IR 装置(グローバー光源使用)はノイズが大きく スペクトルが取得できないところ、高輝度の赤外放射光 を用いると明確なスペクトルが観察される¹⁵⁾。近年、 ラボ機に全反射測定(ATR)法が採用され、放射光 FT-IR 法の測定性能に迫っている。

5 散乱・回折法

固体証拠資料中に含有される結晶性物質の定性検査 に、特徴的な回折ピークの検出パターンを指標とした粉 末 XRD 測定が法科学ラボで行われている。また構造未 知の新規違法薬物が発見されたときには高性能 MS, FT-IR 分析、核磁気共鳴(NMR)分析と併せて単結晶 XRD 測定によりその立体構造が解明される。しかし、 試料量が微量な場合には放射光散乱・回折法が有利とな る。絵画美術品の鑑定¹⁴⁾、土砂の産地識別⁷⁰、危険ド ラッグの3次元構造解析¹⁶⁾に用いられている。危険ド ラッグ類は新規な化合物として化学的な性質が不明なま まで登場し、その構造解明は毒性評価とともに法薬毒物 分析的に必要であるが、MS や NMR 分析では絶対構造 が確定できない場合があり、特に結晶性を持たない化合 物に対しては結晶スポンジ法¹⁷⁾を活用して放射光単結 晶 XRD 測定を適用する戦略が提案できる。

6 X線イメージング法

レントゲン検査は2次元X線透過測定であり,法科 学領域での遺体のオートプシーイメージング検査¹⁸⁾や 不審物件のX線カメラ検査¹⁹⁾は3次元コンピュータ断 層撮影(X線CT)である。高輝度マイクロビームを用 いる放射光X線CT測定はラボX線CT装置に比較し て高透過性・高解像度であり,植物や岩石の2次元屈 折コントラスト観察²⁰⁾,骨のX線CT法による3次元 内部構造観察²¹⁾,考古物の3次元位相コントラスト観 察²²⁾が報告されている。

7 X 線吸収微細構造分析法

XAFS 分析法は, X 線吸収スペクトル上の X 線吸収 端付近の構造を解析して, X 線吸収原子の電子状態や 周辺構造を解明する分析法であるが,法科学的には,注 目する元素の化学形態を指標とした異同識別法として用 いることができる。元素の価数や化学構造が分光的に解 析できる法科学的ラボ検査法はなく, XAFS 分析法は 新たな科学捜査法として期待できる。高エネルギー X 線を用いた文化財のガラス製品中の銅の XAFS 分析に よりガラス製法の比較が可能である²³⁾。試料中の軽元 素の化学形態を異同識別の指標とする場合,試料に真空 中で軟 X 線ビームを照射して発生する蛍光 X 線を測定 するが,硫黄の XAFS 分析による自動車タイヤの異同 識別に関して報告されている²⁴⁾。村松らは,全電子収 量 X 線吸収測定法により市販飲料の定性検査法を提案 している²⁵⁾。ポリキャピラリー光学系,共焦点マイク ロビーム X 線を用いた XRF と XAFS マッピング分析 により,試料中の元素の 2 次元分布に加えて深さ方向 の分布観察も可能となり,文化財資料の鑑定に用いられ ている²⁶⁾。

8 小角散乱測定法

SAXS 測定法は、X線を物質に照射して散乱した X 線のうち、20<10°以下の低角領域に現れるものを測定 し、物質の構造を評価する分析法で、微細領域(数nm ~数 µm 程度)の不均一構造を解析できる。高分子材料 の微細構造の解析などに用いられるが、法科学的な活用 例はない。照射 X 線の高輝度性,マイクロビーム性, 長カメラ長性を考慮すれば、ラボ機と比較してより幅広 い領域の構造を高感度・高解像度で解析できる。ポリエ ステルは、衣服などに広く用いられ、犯罪現場で採取さ れるポリエステル繊維の検査は法科学的に重要であるが、 µm レベルの外観を検査する実体顕微鏡観察,サブ nm レベルの分子状態を定性する FT-IR, 顕微分光検査な どにおいて同種と判定される場合には、新たな指標によ る法科学的異同識別が求められる。紡糸条件に依存する ポリエステル繊維の SAXS 像の変化が報告されている が²⁷⁾, 放射光 SAXS 分析はポリマーの nm レベルの微 細構造の差異を指標とした新しい検査法の候補と言えよ う。図3に測定例を示す。

9 まとめ

科学技術の進展とともに、科学捜査技術は高度化し、 ラボ分析機の性能は向上している。放射光技術は、その



X 線エネルギー:12.4 keV;カメラ長:1.8 m

運用性の制限に係わらず,高輝度性,高指向性,エネル ギー可走査性,マイクロビーム性,非破壊検査性という 技術的優位性により,ラボ分析装置で検査不可能な捜査 要求に応えられる可能性を秘めているし,実現されてい る。これまでのXRF分析にとどまらず,XAFS分析, マイクロX線CT,SAXS分析などを積極的に活用し, マイクロイメージングを活用して,重要犯罪事件の解決 に寄与できることを期待する。東北放射光施設で運用さ れる高性能放射光軟X線分析技術の開発・科学捜査へ の活用も大いに期待できる。

文 献

1) 瀬戸康雄:ぶんせき, 2014, 18.

- I. M. Kempson, K. P. Kirkbride, W. M. Skinner, J. Coumbaros: *Talanta*, 67, 286 (2005).
- L. Marico, M. Cotte, F. Vanmeert, L. Amidani, K. Janssens, G. Nuyts, J. Garrevoet, G. Falkenberg, P. Glatzel, A. Romani, C. Miliani : *Anal. Chem.*, **92**, 14164 (2020).
- S. Suzuki, Y. Suzuki, H. Ohta, M. Kasamatsu, T. Nakanishi: *Anal. Sci.*, **21**, 775 (2005).
- T. Nakanishi, Y. Nishiwaki, N. Miyamoto, O. Shimoda, S. Watanabe, S. Muratsu, M. Takatsu, Y. Terada, Y. Suzuki, M. Kasamatsu, S. Suzuki: *Forensic Sci. Int.*, **175**, 227 (2008).
- 6) 西脇芳典,高津正久,宮本直樹,渡邊誠也,下田 修,村 津晴司,中西俊雄,中井 泉:分析化学,56,1045 (2007).
- 7) W. S. Kai Bong, I. Nakai, S. Furuga, H. Suzuki, Y. Abe, K. Osaka, T. Matsumoto, M. Itou, N. Imai, T. Ninomiya: *Forensic Sci. Int.*, **220**, 33 (2012).
- Y. Nishiwaki, S. Honda, T. Yamato, R. Kondo, A. Kaneda, S. Hasegawa : J. Forensic Sci., 65, 1474 (2020).
- 9) 寺田靖子, 中井 泉: 放射光, 17, 323 (2004).
- S. Matsuyama, M. Shimura, H. Mimura, M. Fujii, H. Yumoto, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Yamauchi: *X-Ray Spectrom.*, 38, 89 (2009).
- R. Kondo, T. Yamato, A. Munoz-Noval, S. Honda, Y. Nishiwaki, K. Komaguchi, S. Hayakawa : J. Anal. At. Spectrom., 36, 1041 (2021).
- 12) M. Maric, W. van Bronswijk, S. W. Lewis, K. Pitts: *Talanta*, **118**, 156 (2014).

- 13) A. Banas, K. Banas, M. B. H. Breese, J. Loke, B. Heng Teo, S. K. Lim: Analyst, 137, 3459 (2012).
- 14) N. Salvado, S. Buti, J. Nicholson, H. Emerich, A. Labrador, T. Pradell: *Talanta*, **79**, 419 (2009).
- 15) 森脇太郎,池本夕佳,二宮利男: Spring-8 利用研究成果 集,2011B2034 (2011);2021A1060 (2012)
- 16) T. Hashimoto, R. Hanajiri, N. Yasuda, Y. Nakamura, N. Mizuno, S. Honda, S. Hayamkawa, Y. Nishiwaki, S. Kimura : *Powder Diffract.*, **32**, 112 (2017).
- Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, M. Fujita : Nature Protocol, 9, 246 (2014).
- T. Monum, Y. Makino, S. Prasitwattanaseree, D. Yajima, F. Chiba, S. Torimitsu, Y. Hoshioka, M. Yoshida, S. Urabe, Y. Oya, H. Iwase : *Legal Med.*, 43, 101663 (2020).
 高橋 亮:表面技術, 66, 594 (2015).
- 19) 同情 元·衣山汉州, 00, 394 (2013).
- 20) 二宮利男, 村津晴司: 放射光, **15**, 96 (2002).
- 21) 渡邊誠也: SPring-8 利用課題実驗報告書, 2020A1374 (2020).
- 22) J. Li, P. Gueriau, M. Bellato, A. King, L. Robbiola, M. Thoury, M. Baillon, C. Fosse, S. X. Cohen, C. Moulherat, A. Thomas, P. Galtier, L. Bertrand : *Anal. Chem.*, **91**, 1815 (2019).
- 23) 日高遥香,阿部善也,菊川 匡,中井 泉:分析化学,
 67,493 (2018).
- 24) A. Funatsuki, K. Shiota, M. Takaoka, Y. Tamenori: *Forensic Sci. Int.*, **250**, 53 (2015).
- 25) 村松康司, 丸山瑠菜, E. M. Gullikson: X 線分析の進歩, 51, 179 (2020).
- 26) S. Bauters, P. Tack, J. H. Rudloff-Grund, D. Banerjee, A. Longo, B. Vekemans, W. Bras, F. E. Brenker, R. van Silfhout, L. Vincze : *Anal. Chem.*, **90**, 2389 (2018).
- 27) R. Tomisawa, T. Ikaga, K. H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, M. Masuda, Y. Maeda : *Polymer*, 116, 367 (2017).



瀬戸康雄(Yasuo SETO) 理化学研究所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(〒 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1)。東京大学大学院。農学博士。≪現在 の研究テーマ≫放射光を利用した法科学分 析法の開発。≪主な著書≫"薬毒物試験法 と注解 2017",日本薬学会編,(部分執筆) (東京化学同人),2017。≪趣味≫ランニ ング。

E-mail:seto.y@spring8.or,jp

特集 量子ビームを用いる分析化学~いまからあなたも仲間入り~ ~~~~~

医学:シンクロトロン蛍光 X線の生物医学応用

筆者らは Sub-100 nm のシンクロトロン放射光
(Synchrotron Radiation: SR) プローブを用いた,細胞
内元素イメージング用走査型蛍光エックス線顕微鏡シス
テム (Scanning X-ray Fluorescence Microscopy:
SXFM)の開発を行い,生物・医学応用を展開している。本稿では SXFM による生物医学応用を紹介し,生物・医学領域でのさらなる可能性を議論したい。

1 医学と放射線の歴史:レントゲンから現在 まで

1895年のレントゲンのX線発見以来,透過能という X線の特性を生かし,医学分野では,CTやパントモグ ラフィなど多様な診断法に応用されている。一方,細胞 観察では,"microradiography"¹⁾がX線発見より数年 内に開発され,X線集光技術²⁾³⁾により急速にその分解 能は改善された。1970年代には,透過X線顕微鏡 (Transmission X-ray microscopy:TXM)や走査型透 過X線顕微鏡 (scanning TXM:STXM)の研究が, Göttingen大学で集約的に行われた^{4)~7)}。STXMは, 細胞骨格や構造(細胞核,核小体,細胞膜,染色体など) の観察を可能とし,細胞内構造を明示するため銀染色や 2次抗体にランタノイドを使用するなど様々な応用が実 施されてきた^{7)~9)}。2000年代に至り,第3世代シンク ロトロン放射光(SR)施設の供給する高強度X線より,

松山 智至,志村 まり

X線顕微鏡はブレイクスルーを遂げた^{10)~14)}。第3世代 SR 施設の硬 X線はマイクロプローブを可能とし^{15)~17)}, KirkpatrickBaez (KB) ミラーやゾーンプレートなどの 集光技術よりナノプローブが可能となり¹⁸⁾,現在,細 胞内小器官レベル (100 nm 以下)の高分解イメージン グが可能となっている。様々なエネルギー線を解析する ことで,分子構造,元素,元素の価数や酸化状態の検出 が可能である (図1)。回折による構造解析が創薬事業 に貢献しているように,放射光エネルギー線各種は,細 胞内小分子や元素をターゲットにしたヒト疾患細胞 (iPS 細胞を含む)の代謝,診断,薬剤評価など,多様 な医学応用が期待できる段階に至っている。

2 走査型蛍光 X 線顕微鏡 (Scanning X-ray Fluorescence Microscopy: SXFM)

SR によるプロトタイプの XRF 顕微鏡はこれまでも 存在していたが,筆者らは生物や医学領域での貢献を期 待し,哺乳類細胞観察に焦点を置いた走査型蛍光エック ス線顕微鏡システム(以下 SXFM,図2)の開発に取 り組んだ。SXFM の主たる構成は,X線集光光学系 (KBミラー集光光学系)と試料走査システム,蛍光エッ クス線検出システム(エネルギー分散型X線検出器) である。光源である SPring-8 のアンジュレータ光は実 験室のX線(回転陽極X線管)に比べ約10億倍明る



図1 シンクロトロン放射光 (SR) の多様な利用。Matsuyama *et al.*, JAAS. 2020 より許可を得て引用



図2 走査型蛍光エックス線顕微鏡装置(SXFM)概要図

いため,哺乳類細胞内の極微量な元素の高感度検出が期 待できる。光源は平行度が高く細いので,集光光学系と 相性も良い。

しかし, X 線の集光は可視光と比べてはるかに難し い。X 線は波長が短いため,わずかな集光ミラーの凹 凸や作製誤差でも容易に散乱される。数ナノメートルレ ベルの精度で,光学素子を作製しなくてはならない。大 阪大学では 2000 年ごろから,X 線集光ミラーの開発を 進め,約2nmの形状誤差(設計形状と実際の形状の差) の全反射集光ミラー(楕円鏡)の開発に成功してい る¹⁹⁾²⁰⁾。

SXFM 用に開発した高精度集光ミラーを用いること で、回折限界の約 40 nm~1000 nm までサイズ可変の 集光が可能となり、細胞内の 100 nm 以下の構造体も検 出可能な、世界最高レベルの分解能を有している(図 3)²¹⁾。

3 SXFM のユーザーフレンドリー化

筆者らは、SXFM による細胞観察におけるハード 面、ソフト面のユーザーフレンドリー化を進めて来た。 ① 検出器(Silicon drift detector (SDD)): SDD と Multichannel analyzer (MCA) を組み合わせ、すべての X 線 スペクトラムをピクセルごとに保存可能とした。後に画 像解析に必要な元素について、保存データから元素マッ ピングが可能となり、結果的にノイズ除去も容易となっ た。② 走査ステージ:リニアエンコーダー搭載の XZ stage (最小 step:1 nm;移動範囲:25 nm)を採用す ることで、テストパターンイメージングで 30~50 nm の分解能を得ている²¹⁾。③ 温調システム:大型フィル ムヒーターと白金測温体によって構成された温調システ ムの開発(JASRI 光源光学部門)により、無振動且つ 室温を 0.1 ℃ 以下に安定したことで、X 線集光制御系 の熱膨張による歪みが抑制され、頻用な 500 nm の集光



図3 WとGa 高分解テストパターン 左, focused ion beam (FIB)によるGa テストパターン。 右, SXFM によるWとGa 高分解テストパターン。露 光時間=1秒/pixel,スキャンニングステップ=15 nm/ pixel,X線エネルギー=15 keV. Matsuyama et al., Rev. Sci. Instrum. 2006より許可を得て引用。

ビームを1週間程度維持することが可能となった。④ 細胞試料の座標化:微分干渉顕微鏡 (differential interference contrast (DIC) : reflection type, numerical aperture=0.25, magnification '10) を SXFM に設置するこ とで、細胞組織の位置決めや座標化が可能となった(図 4a)。⑤アルゴンの排除:細胞観察に有用な元素(Ca, Pなど)のバックグラウンドとなる空気中アルゴンを極 力排除するために、真空後ヘリウム置換を取り入れた。 ⑥ 回転ステージ:アルゴンの排除操作に1回30分程度 を有するために、ハッチの開閉をできるだけ少なく、多 くの試料を設置する必要があった。そこで、回転ステー ジを設置し、一度に12 試料の取り付けを可能とした。 測定中の温度変化も最小となり、より安定な測定が可能 となった。⑦ズーム機能:光学顕微鏡では対物レンズ 変更により拡大可変であるが、X 線顕微鏡では同様の 機能は報告されていなかった。⑧ソフトウエアの開 発:X線集光,X線検出システム,走査ステージ,試 料交換や DIC 操作などが、操作パネル上で可能とな





り,迅速な測定を実現している。モニター上で測定したい箇所を選択するなど,自在な操作が可能となった。そこで,仮想光源位置(ミラーから45m上流)にコントロールスリットを加えることで,X線ビーム幅は回折限界の40nmから1000nmまで可変となり,ズーム機能が可能となった(図4b)²²⁾²³⁾。

SR 蛍光 X 線イメージングのための細胞準 備

自然に近い状態での細胞観察は、様々な顕微システム において目標とされているが、実は難しい²⁴⁾。1990 年 より X 線顕微鏡においても、生きた状態での細胞観察 は試みられたが、水分子がフリーラジカルを発生し放射 線障害を誘導するため、特に細胞の微細形態は著しく破 壊された²⁵⁾。細胞に2% ホルムアルデヒドの化学固定 を施すことで、放射線障害は減弱することが見いだされ たが、複数回照射(溶液中)には耐えられなかっ た^{26)~29)}。1995 年に Kirz らが議論していたように²⁶⁾、 自然に近い状態で細胞を観察することは、今日に於いて も大きな課題である。

た細胞の観察は通常行われていない。化学固定を行った 溶液中での観察でも同様である。一方、化学固定後、乾 燥処置を行った場合は、1990年代に見られたような著 しい放射線障害は認められない。しかし、細胞内カリウ ム、カルシウムのようなフリーイオンは、化学固定洗浄 後ほぼ消失してしまう30)。一方, 亜鉛や銅はおおむね 温存される。 蛋白質など細胞内分子と結合する元素は, ホルムアルデヒド架橋より温存される傾向があるようで ある。私たちは、瞬間凍結細胞をクライオ顕微鏡システ ムで観察する方法を推奨している³⁰⁾³¹⁾(図 5)。瞬間凍結 法は生きた細胞の状態を極力温存するため、電子顕微鏡 や Laser Aberration Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA - ICP - MS) でも利用されてい る32)33)。また、瞬間凍結はラジカルの発生を抑制する 点でも望ましい。さらに私たちは、瞬間凍結+凍結乾燥 法 (FFFD) を行うことで、ホルムアルデヒド固定で喪 失する元素や微細な構造形態も保持できることを見いだ している。FFFD は長期保存, 容易な運搬, 室温での X線顕微鏡測定が可能で利便性が高い。一方,ホルム

SR においてもフリーラジカルは発生するため、生き





アルデヒド固定後の試料においても、適切なコントロー ルや再現性が得られるのであれば、重要な細胞情報を得 ることができる。臨床検体はホルマリン固定試料が多 く、そのために貴重な臨床検体を測定しない選択は考え られない。常に細胞がどのような状況にあるかを理解し た上で、観察を展開することが肝要である。近年、Xrav free-electron lasers(XFELs) による、生きた細胞 の回折像による観察が可能となった34)。XFELsのX線 回折データでは、細胞が放射線障害を起こす前(原子の coulomb 爆発前7フェムト秒内) に情報を得ることが 可能である。現在の XRF は7フェムト秒内にデータを 得ることは難しい。しかし,近年開発された full-field X-ray fluorescence microscopy (FXFM)³⁵⁾は走査を必 要としない顕微鏡であるため、原理的にはワンショット で蛍光 X 線を可視化することが可能である。このよう な技術を使えば将来この問題を解決するかもしれない。

5 SR 蛍光 X 線の医学応用

2000 年代の第3世代 SR 施設の開発以降,結晶構造 解析は創薬分野で貢献し,元素イメージングによる生物 医学応用も展開しつつある。しかし,医学研究者の SR 蛍光 X 線顕微鏡に対する認識は,産業医学における金 属汚染の評価,蛋白質結合金属や白金製剤研究のような 一部の研究に留まっている。その理由は,研究手法の中 心である蛋白質,ゲノムやメタボローム解析との隔たり があるからではないだろうか。後述するように,SR 蛍 光 X 線顕微鏡にはさらなる潜在能があると考える。一 例であるが、私たちは SXFM による小分子(脂肪酸) の細胞内高分解イメージングに挑戦してきた。脂肪酸の 質量分析は発展している一方で、その細胞内分布につい ては不明な点が多いからである。

脂肪酸など小分子を観察するために、多くの工夫と努 力が展開されてきた。蛍光分子ラベルはその大きさ故に 小分子の本来機能を損なう。また、放射線アイソトープ ラベルや、ラベルなしの DESI-MS や MALDI-MS イ メージングの分解能には限界があり、小分子のミトコン ドリアレベルでの高分解像取得は困難であった。私たち は、脂肪酸の一原子ラベルと SXFM を組み合わせるこ とより、細胞内脂肪酸イメージングに成功している(図 6)。本来細胞に僅かに存在する臭素(Br)をラベルし た脂肪酸は細胞内に取り込まれ、少なくとも細胞分裂後 3世代まで継代され、細胞内で多様な飽和や不飽和脂肪 酸からなるリン脂質や中性脂質に代謝されることが、 LC-MS により確認された³⁶⁾。SXFM の分解能を 250 nm/pixel に増大すると、細胞質内に Br 脂肪酸代謝産物 を伴う長径 100 nm 以下の点状構造が明らかとなった (図 6b)。さらに、脂肪酸の合成酵素が多数存在すると いわれている ER/Golgi と共局在する傾向が明らかと なった(図7a-b)。細胞基板にグリッドをレーザー加工 し基準とすることで、上述の明視野や蛍光像などの他の 顕微鏡像と重ね合わせが容易となった(図7c)。この研 究の中で、小分子に対する元素ラベル位置は要である。 言い換えると、細胞が1原子ラベルを許容し、本来の 機能を維持できるかを見極める必要がある。1原子ラベ



図 6 Br ラベル脂肪酸の SXFM 像

(a) Br ラベルステアリン酸 (Br-SA), 及び Br-SA で使 用した溶媒のエタノール処置した CHO-K1 コントロー ル細胞での亜鉛, 臭素シグナル分布 (600 nm/pixel)。 矢印, 特徴的な集積を示す Br シグナル。(b) Br ラベル パルミチン酸 (Br-PA) の高分解像。左, Br-PA を 24 h 処置した CHO-K1 細胞の臭素, 亜鉛像 (250 nm/pixel)。右, 左図のサーフィスプロット。赤矢印, サー フィスプロット方向。白矢印, スポット状の Br 分布。 Br, BrKα シグナル; カラーバー, fg/µm²; スケール バー, 10 µm. Shimura, FASEB J., 2016³⁶⁾ より許可を得 て改定。

ルでも、ラベル位置によって小分子の本来機能を損なう 場合があり、小分子の機能を知る上でも興味深い。1 原 子ラベルと SXFM を組み合わせた方法は、他の細胞内 小分子についても応用できる。これら小分子像と既存の 手法による蛋白質像などを組み合わせることで、多角的 な視点から細胞内機能を明らかにできると期待してい る。医学応用では、疾患モデル細胞での細胞内小分子の 増減や局在の変動、薬剤による代謝変動など多くの解析 が期待できる。

6 今後の展望

光源や光学系の性能向上によって,SXFM による医 学応用にはどのような未来が待っているのか,個人的な 思いも含めて俯瞰したい。

まず,近い将来の SPring-8 アップグレードにより, 光源サイズの微小化と輝度の向上が達成されると考える。 X線集光光学系はこの恩恵を受けて、高強度ナノビー ム生成が可能となる。試算では、アンジュレータ光源か らのX線放射をそのままロスなく集光ミラーで受け集 光することで、今現在の1000倍の強度を持つ100 nm ビームの生成が可能となる37)。一方,現状の光源サイ ズは大きいため、ピンホールの挿入により必要サイズへ の成形が不可欠であるが、これが大きな強度ロスとなっ ている。また、ビームライン上流に設置されるモノクロ メータにおいても、結晶から多層膜ミラーに変更するこ とで大幅な性能向上を期待することができる。既存の結 晶モノクロメータの単色度(△E/E)は10⁻⁴程度であ り,明らかにオーバースペックである。これは,第3 世代放射光施設のアンジュレータ放射においては光軸上 に発生する低エネルギーX線の存在が無視できなかっ たため、結晶を使う以外に選択肢がなかったからであ る。一方で、今後アップグレードされる SPring-8 では 光軸上に低エネルギーX線はなくなり、最適化された 多層膜モノクロメータによって蛍光 X 線分析に最適な 単色度1%のX線を得ることができるようになる。こ れは、非常に効率的に既存の100倍の強度向上に寄与 する。以上の光学系の性能向上を考えると、100 nm X 線ビームにおいておおよそ 105 倍の強度向上を達成でき そうである。一方、これらの代償として、試料損傷や検 出器飽和、試料の高速走査問題(高速試料走査で発生す るデッドタイムによる測定効率の悪化)が懸念される。 試料損傷は、瞬間凍結や FFFD の導入により軽減され ると考える(第4項:SR 蛍光X線の細胞準備参照)。 検出器飽和に対しては、CUBE というプリアンプ技術 を用いた最新の検出38)の利用や、検出器の並列化(多 数を並べることで1台あたりが検出・処理を担当する X線の量を減らす)が有効となる。走査問題について は、フライスキャン³⁹⁾という試料を止めずに走査し続 ける技術が有効である。もしくは、これまでは試料を走 査していたが、ビームを高速走査するという技術も開発 中である。

医学生物応用では、将来どのような試料を見ることが できるようになるだろうか? 例えば、サブ ppm 濃度 の薬剤が細胞へ与える影響を調べる実験では、現状では 濃度が低すぎるために、詳細な分布を調べるには至って おらず(有るか無いかくらいはわかる)、そのような濃 度の細胞内元素の挙動を調べることも難しい。今後は極 少濃度の元素を苦も無く調べることができるようにな り、これまで不明だった細胞内動態の解明が期待され る。また、ビーム強度向上を感度ではなく測定面積に振 り分けるなら、現行よりも短時間で、1 mm² 程度の領 域を測定することも夢ではない。これにより、生物統計



図7 CHO-K1 細胞の SXFM 像と蛍光顕微鏡像 (a) ER (endoplasmic reticulum) マーカー (DiOC6(3)) 蛍光像と SXFM による Br シグナル像 (500 nm/pixel) (b) (a)の黄色フレーム領域の高 分解像 (250 nm/pixel)。DIC, 微分干渉像; DiOC6(3), ER 蛍光色素シ グナル; Br-PA, BrKα シグナル; Phase Contrast, 位相差像。カラー 像,赤, DiOC6(3);緑, Br-PA; スケールバー, 10 µm; カラーバー, fg/µm² (c) 200 nm グリッドを加工した SiN 基板に培養した HeLa 細胞の 微分干渉像。スケールバー, 20 µm. Matsuyama *et al.*, JAAS. 2020³⁴⁾ より 許可を得て引用。

に適した 100 個程度の細胞に対する高分解像の取得 は、一度の測定で可能となりそうである。

このように汎用な元素分布イメージングができるな ら,他手法を相補的に利用し,複合的に生命現象の理解 を進める研究に弾みがつくのではないだろうか。例えば 電子顕微鏡との連携は有意義で,中でも電顕のSTEM-EDSは原子レベルの空間分解能で元素識別が可能な技 術である(ただし,試料厚みや元素検出感度に制約があ る)。加えて,軽元素や高分子も同定できる質量顕微鏡 や,軽元素検出が得意な軟X線顕微鏡との連携も興味 深く,SXFMと組み合わせることで,各々の利点を生 かしつつ、制約の突破が可能となるかもしれない。

7 おわりに

本稿では、SR による生物医学応用を紹介し、生物・ 医学領域でのさらなる可能性を述べてきた。SR 顕微鏡 による新たな視点から、未知の生命機能や疾患解明に貢 献できることを切に望んでいる。本分野の発展には、多 分野の専門家の理解と協力は不可欠であり、今後も分野 を超えた共同研究が重要と考える。

謝辞 本研究は、筆者ら及び東レリサーチ 飯田豊博士、白

瀧絢子氏, 故中山明弘博士, 大阪大学大学院工学研究科 齋藤 彰博士,山内和人博士,東京大学工学部木村隆博士,三村秀 和博士,理化学研究所播磨研究所/SPring-8 Łukasz M. Szyrwiel 博士, 玉作賢治博士, 矢橋牧名博士, 石川哲也博士, 高輝度光科学研究センター光源・光学系部門光学系グループ 湯本博勝博士, 大橋治彦博士, 北海道大学電子工学 西野吉則 博士,国立国際医療研究センター 石坂幸人博士,松永章弘博 士,進藤英雄博士,清水孝雄博士,国立遺伝学研究所生体高分 子 前島一博博士よりなる研究グループで行った。本研究開発 は、厚生労働科学研究費補助金医療機器開発推進研究事業(ナ ノメディシン分野),内藤記念科学奨励金,文部科学省科学研 究費補助金(特別推進研究)「硬 X 線 Sub-10 nm ビーム形成 と顕微鏡システムの構築」(18002009)、グローバル COE プロ グラム「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」, 独立 行政法人科学技術振興機構, CREST 研究, 国立国際医療研究 センター基金(29a1020), 文部科学省科学研究費補助金挑戦 的萌芽研究(17K19417)により行われた。

文 南

- P. Goby : Comptes rendus de l'Academie des Sciences Paris, 156, 686 (1913).
- P. Kirkpatrick, A. V. Baez : The Journal of the Optical Society of America, 38, 766 (1948).
- 3) H. Wolter: Annalen der Physik, 10, 94 (1952).
- B. Niemann, D. Rudolph, G. Schmahl: Optics Communications, 12, 160 (1974).
- B. Niemann, D. Rudolph, G. Schmahl : Applied Optics, 15, 1883 (1976).
- 6) G. Schmahl: Optik, 29, 577 (1969).
- C. Jacobsen, J. Kirz, S. Williams : Ultramicroscopy, 47, 55 (1992).
- G. Schmahl, D. Rudolph, P. Guttmann, G. Schneider, J. Thieme, B. Niemann : *Review of Scientific Instruments*, 66, 1282 (1995).
- 9) M. Moronne: Ultramicroscopy, 77, 23 (1999).
- W. Yun, P. Viccaro, B. Lai, J. Chrzas: Review of Scientific Instruments, 63, 582 (1992).
- B. Lai, W. Yun, D. Legnini, Y. Xiao, J. Chrzas, P. Viccaro, V. White, S. Bajikar, D. Denton, F. Cerrina : *Applied phys*ics letters, 61, 1877 (1992).
- 12) A. Krasnoperova, J. Xiao, F. Cerrina, E. Di Fabrizio, L. Luciani, M. Figliomeni, M. Gentili, W. Yun, B. Lai, E. Gluskin: *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **11**, 2588 (1993).
- D. Bilderback, S. Hoffman, D. Thiel: Science, 263, 201 (1994).
- D. Bilderback, D. Thiel, R. Pahl, K. Brister : *Journal of syn*chrotron radiation, 1, 37 (1994).
- 15) C. Buckley, G. Foster, R. Burge, S. Ali, C. Scotchford, J. Kirz, M. Rivers : *Review of Scientific Instruments*, 63, 588 (1992).
- I. Nakai, Y. Terada, M. Itou, Y. Sakurai : Journal of Synchrotron Radiation, 8, 1078 (2001).
- J. Kawai, K. Takagawa, S. Fujisawa, A. Ektessabi, S. Hayakawa: *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 19, 541 (2001).
- P. Kirkpatrick, A. V. Baez : Journal of the Optical Society of America, 38, 766 (1948).
- 19) K. Yamauchi, H. Mimura, K. Inagaki, Y. Mori: Review of

Scientific Instruments, 73, 4028 (2002).

- 20) S. Matsuyama, H. Mimura, H. Yumoto, H. Hara, K. Yamamura, Y. Sano, K. Endo, Y. Mori, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Yamauchi : *Review of Scientific Instrumenst*, **77**, 093107 (2006).
- 21) S. Matsuyama, H. Mimura, H. Yumoto, Y. Sano, K. Yamamura, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Yamauchi: *Review of Scientific Instruments*, 77, 103102 (2006).
- 22) S. Matsuyama, H. Mimura, K. Katagishi, H. Yumoto, S. Handa, M. Fujii, Y. Sano, M. Shimura, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Yamauchi : *Surface and Interface Analysis*, 40, 1042 (2008).
- 23) S. Matsuyama, M. Shimura, H. Mirnura, M. Fujii, H. Yumoto, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Yamauchi: *X-Ray Spectrometry*, **38**, 89 (2009).
- 24) P. Walther, D. Studer, K. McDonald: *Microscopy and Microanalysis*, 13, 440 (2007).
- 25) P. Bennett, G. Foster, C. Buckley, R. Burge: Journal of Microscopy, 172, 109 (1993).
- J. Kirz, C. Jacobsen, M. Howells: Quarterly Reviews of Biophysics, 28, 33 (1995).
- 27) K. Sakai, S. Okada: Radiation Research, 98, 479 (1984).
- 28) A. D. Stead, R. A. Cotton, A. M. Page, M. D. Dooley, T. W. Ford : *Proceeding of SPIE*, **1741**, 3518 (1993).
- S. Williams, X. Zhang, C. Jacobsen, J. Kirz, S. Lindaas, J. Van't Hof, S. Lamm: *Journal of Microscopy*, **170**, 155 (1993).
- 30) S. Matsuyama, M. Shimura, M. Fujii, K. Maeshima, H. Yumoto, H. Mimura, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, Y. Ishizaka, T. Ishikawa, K. Yamauchi : X-Ray Spectrometry, **39**, 260 (2010).
- S. Matsuyama, K. Maeshima, M. Shimura : Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 35, 1279 (2020).
- M. Debeljak, J. T. van Elteren, K. Vogel–Mikus : Analitica Chimmica Acta, 787, 155 (2013).
- 33) S. Matsuyama, A. Matsunaga, S. Sakamoto, Y. Iida, Y. Suzuki, Y. Ishizaka, K. Yamauchi, T. Ishikawa, M. Shimura : *Metallomics*, 5, 492 (2013).
- 34) T. Kimura, Y. Joti, A. Shibuya, C. Song, S. Kim, K. Tono, M. Yabashi, M. Tamakoshi, T. Moriya, T. Oshima : *Nature*



松山智至(Satoshi MATSUYAMA) 名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。大 阪大学大学院工学研究科卒業。≪現在の研 究テーマ≫X線顕微鏡の開発,X線集 光・結像光学系の開発≪趣味≫MTB。 E-mail:matsuyama@mp.pse.nagoya-u. ac.jp

志村まり (Mari Shimura)

国立国際医療研究センター・研究所・難治 性疾患研究部難治性疾患研究室(〒186-8655 東京都新宿区戸山1-21-1)。日本大 学大学院歯学専攻卒業。≪現在の研究テー マ≫元素や小分子による細胞内機能の解明, HIV 感染,ウイルス発癌。≪趣味≫変化 朝顔。

E-mail:mshimura@ri.ncgm.go.jp

Communications, 5, 3052 (2014).

- S. Matsuyama, J. Yamada, Y. Kohmura, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Yamauchi : Optics Express, 27, 18318 (2019).
- 36) M. Shimura, H. Shindou, L. Szyrwiel, S. M. Tokuoka, F. Hamano, S. Matsuyama, M. Okamoto, A. Matsunaga, Y. Kita, Y. Ishizaka : *The FASEB Journal*, **30**, 4149 (2016).
- 37) M. Yabashi, K. Tono, H. Mimura, S. Matsuyama, K. Yamauchi, T. Tanaka, H. Tanaka, K. Tamasaku, H.

Ohashi, S. Goto: Journal of Synchrotron Radiation, 21, 976 (2014).

- L. Bombelli, C. Fiorini, T. Frizzi: Microscopy and Microanalysis, 24 (Suppl 1), 710 (2018).
- 39) K. Medjoubi, N. Leclercq, F. Langlois, A. Buteau, S. Lé, S. Poirier, P. Mercére, M. C. Sforna, C. M. Kewish, A. Somogyi : *Journal of Synchrotron Radiation*, **20** (Pt 2), 293 (2013).

=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)

ブルカージャパン株式会社



化合物の同定、定量分析、構造やダイナミクスの解析

1 はじめに

核磁気共鳴 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) 法 は原子一個の分離能を有する分光法である。分光分析法 の中では低感度であるにもかかわらず, 試料が溶液また は固体の状態で測定できるので, 有機化合物, 生体分 子, 材料などの分野に携わる研究者や分析者にとって欠 くことのできない分析法となっている。

技術紹介

NMR のハードウェアの進歩によりスペクトルの感度 と分解能が向上した。また、ソフトウェアの改良により NMR 実験の自動化が進んだ。その結果、今や誰もが高 品質の NMR スペクトルを容易に測定できるようになっ てきている。

NMR 解析はシグナルを誤りなく帰属することから始 まる。既知化合物のスペクトルにおいて、シグナルが分 離して観測されると、ほとんどの場合、シグナルを帰属 することができる。しかし、シグナルが狭い範囲に重な り合って観測される場合や未知化合物の場合、シグナル を誤って帰属する恐れがある。誤りなく帰属を進めるた めに、様々な種類の NMR スペクトルを測定し、帰属の 曖昧さをなくす必要がある。

NMR シグナルの帰属が完了すると、化合物の同定や 定量だけでなく、立体配置や立体配座、ダイナミクスや 分子間の相互作用などを調べることができる。

NMR スペクトルの測定はほとんどルーチン化され, 成熟していると言える。本稿では,種々の NMR スペク トルの説明に重きを置きたい。

2 一次元 (1D) スペクトル

NMR を用いて様々な核種のスペクトルを測定するこ とができる。感度やシグナルの線幅により NMR に向い ている核種とそうでない核種が存在する。通常の測定の ほかに、やや特殊な用途の測定がある。また、この章で 述べる一次元(1D)スペクトルは最も測定される次元 であるが、低分子の有機化合物などでは次章で述べる二 次元(2D)スペクトルの測定もよく利用される。さら に、タンパク質や核酸などの生体高分子では、三次元 (3D)またはそれ以上の次元のスペクトルが測定され る。これについては説明を省略する。

巖

2·1 ¹H スペクトル

佐

2·1·1 ルーチン測定

元素の中で最も感度の高い核種であり、最も汎用的に 用いられている核種である。厳密には、³H が一番感度 の高い核種であるが、用途や設置環境が限定されている ので一般的に普及していない。

図1に示したように、¹H スペクトルでは化学シフト 値から脂肪族性や芳香族性などの官能基を推定する。芳 香族性のシグナルはスペクトルの左側(低磁場側または 高周波数側と言う)に観測され(図1B),また,脂肪族 性のシグナルはスペクトルの右側(高磁場側または低周 波数側と言う)に観測される(図1CおよびD)。

次に、シグナルの強度比(積分比とも言う)から水素



図1 エチルベンゼンの1D¹Hスペクトル 全体図(A),芳香族の領域(B),メチレン(C),メチ ル(D)由来のシグナル。
の個数を推定できる。図1のエチルベンゼンでは,積 分比が図1Bでは水素が4.9個,図1Cでは水素が2.0 個,また,図1Dでは水素が3.0個となった。したがっ て,図1B,図1C,または,図1Dはそれぞれ,芳香 族,メチレン,または、メチル由来のシグナルであると 考えられる。積分範囲の取り方や積算の繰り返し時間な どが原因で,実際には、5:2:3のような整数比になら ないことがある。その場合,経験的に,小数点以下を切 り上げる,切り捨てる,または,四捨五入することとな る。

次節で説明する定量 NMR 用のパラメータを用いるこ とにより、上述の積分比が整数比にならないという問題 は改善する。

2.1.2 定量

NMR スペクトルは元来,定量性を議論できる分析手 法である。近年,定量 NMR または qNMR という呼び 名で脚光を浴びている。

2016年に日本薬局方 (JP17) や 2018年に日本産業 規格 (K0138) に公定書として発行された。その内容は およそ次の通りである。装置 (¹Hの周波数 400 MHz または 300 MHz 以上の分光計),デジタル分解能 (0.25 Hz 以下),スペクトル幅 (-5 ppm から 15 ppm を含む 20 ppm 以上),試料管の回転数 (0 Hz),パルス のフリップ角 (90 度),¹Hの FID 取り込み中に¹³C デ カップリングあり,遅延時間(積算の繰り返し待ち時間, 60 秒以上または T_1 緩和時間の7倍以上),積算回数 (8回以上または S/N 100 以上を示す積算回数),ダ ミースキャン (2回以上),測定温度 (20~30 $^{\circ}$ の一定 温度または任意の一定温度)。ユーザーは公定書に記載 されている通りにパラメータを設定すればよい。

上述の方法は内部標準法と呼ばれ、分析対象化合物に 基準物質を加えて溶液とする。両者の重さを量り取り、 得られたシグナル強度から純度が計算される。一つの試 料管に調製したサンプルを用いて測定した一つのスペク トルで解析するので、誤差の要因が少なく再現性が高い とされている。試料の溶液は三種類調製し、また、それ ぞれの溶液サンプルに対して NMR スペクトルを3回 測定する。これにより、試料調製または NMR 実験のど ちらに誤差の要因があるかがわかる。このように、内部 標準を用いた定量 NMR の手順は確立している。強いて 問題点を挙げるならば、測定時間が長いことである。積 算の繰り返し待ち時間を 60 秒以上に設定して、合計九 つのスペクトルを測定するからである。

また,外部標準法を用いた定量 NMR がある¹⁾。分析 対象化合物の溶液と基準物質の溶液をそれぞれ別の試料 管に調製し,それぞれのスペクトルを測定する。した がって,内部標準法より誤差の要因が多いとされる。し かし,分析対象化合物の溶液に基準物質を加える必要が

ぶんせき 2021 10

ないので, 簡便に定量分析を進めることができる。また, 過去に測定したスペクトルの定量分析ができる。

2・2 ¹³C スペクトル

¹³Cの天然存在比はわずか約1.1%なので,¹³Cスペ クトルの測定は低感度と言える。しかし,有機化合物の 解析をするために必須の測定法である。試料の濃度を上 げたり,NMR分光計や検出器の感度を上げたりするこ とにより,測定時間を短縮できる。¹Hスペクトルと同 じように,芳香族性のシグナルはスペクトルの低磁場側 または高周波数側に観測され,また,脂肪族性のシグナ ルはスペクトルの高磁場側または低周波数側に観測され る。

2・2・1 高感度モード

Power Gated ¹H デカップリングというモードで¹³C スペクトルを測定する。積算の待ち時間から¹³C の FID 取り込み時間まで ¹H デカップリングする。¹³C と空間 的に近くにある ¹H からの NOE 効果により, ¹³C の感 度が向上する。¹³C 観測の測定法の中で最もよく利用さ れている。高感度に測定できるが、シグナル強度に定量 性はない。経験的に四級炭素は ¹H からの NOE 効果が 得られないので、そのシグナル強度は他の級数の炭素と 比べて弱い。しかし、空間的に、四級炭素の近くに ¹H があれば、その限りではない。図 2 にエチルベンゼン の ¹³C スペクトルを示した。



図2 エチルベンゼンの1D¹³Cスペクトル 全体図(A),四級炭素(B),芳香族(C),メチレンと メチル(D)由来のシグナル。

2・2・2 定量モード

Inverse Gated ¹H デカップリングというモードで ¹³C スペクトルを測定する。¹³C の FID 取り込み中のみ ¹H デカップリングする。シグナル強度に定量性はあるが, Power Gated ¹H デカップリングを用いた測定法と比べ ると感度は劣る。

2·2·3 DEPT スペクトル

DEPT スペクトルは炭素の級数を調べるための実験 である²⁾。DEPT45 では一級、二級、および、三級炭素 が観測される。DEPT90 では三級炭素のみが観測され る。DEPT135 では二級炭素が一級および三級炭素と異 符号に観測される。これら三種類のスペクトルと通常の ¹³C スペクトルを比較することにより、炭素の級数を同 定することができる。図3にエチルベンゼンの DEPT スペクトルを示した。

また、DEPT-Qという実験がある³。上述の DEPT スペクトルでは、四級炭素が観測されないが、DEPT-Qでは四級炭素が観測される。二級および四級炭素由 来のシグナルが一級および三級炭素と異符号に観測され る。このスペクトルー枚で炭素の級数を同定できる可能 性がある。図4にエチルベンゼンの DEPT-Q スペクト ルを示した。

2·3 ¹⁹F スペクトル

¹⁹F は天然存在比 100 % であり,¹H に次ぐ高感度な 核種である。有機化合物,材料や生体分子の解析に応用 されている。シグナルの化学シフトはおよそ 2000 ppm



 図3 エチルベンゼンの DEPT スペクトル 通常の¹³C(A), DEPT45(B), DEPT90(C), DEPT135(D) スペクトル。Aではすべての級数が観 測される。Bでは一級,二級,および,三級炭素が同符 号に観測される。Cでは芳香族(三級炭素)のみが観測 される。Dではメチレン(二級炭素)がメチル(一級炭 素)および芳香族(三級炭素)と異符号に観測される。

の範囲にわたって観測される。¹⁹Fスペクトルに観測さ れるシグナルの数が少ないこと、また、官能基により化 学シフトが敏感に変化することから、¹⁹Fスペクトルは 分離能が高い。したがって、¹⁹Fスペクトルの解析は ¹H や¹³Cスペクトルのそれと比べて簡単であると言え る。

しかし、スペクトル幅が広いので、測定に用いた励起 パルスが広帯域に励起できていることに留意する必要が ある。また、励起の問題で、シグナル強度の定量性を議 論するときは注意する必要がある。さらに、スペクトル 幅が広いので、¹H や ¹³C スペクトルのときより、位相 補正やベースライン補正がやさしくないことがある。図 5 に 2-クロロ-4-フルオロトルエンと 2,4-ジクロロベ ンゾトリフルオリドの混合物の ¹⁹F スペクトルを示した。

2・4 ³¹P スペクトル

³¹P は天然存在比 100 % であり,幅広い分野で利用されている。リンは五価と三価があり,それぞれが観測さ



図4 エチルベンゼンの DEPT-Q スペクトル メチレン(二級炭素)および四級炭素由来のシグナルが メチル(一級炭素)および芳香族(三級炭素)と異符号 に観測される。



図5 2-クロロ-4-フルオロトルエン(A)と2,4-ジクロロベ ンゾトリフルオリド(B)の混合物の1D¹⁹Fスペクト ル



図 6 アデノシン三リン酸の³¹P スペクトル A, B または C はそれぞれ, y 位, α 位または β 位由来 のシグナル。

れる NMR シグナルの領域は大きく異なるので,容易に 区別できる。図6にアデノシン三リン酸の³¹P スペクト ルを示した。

2.5 ²⁹Si スペクトル

²⁹Si は天然存在比約4.7% である。材料関連の試料を 用いて測定されることが多く,溶液と固体状態で応用さ れている。Si を中心とした四面体に,酸素,ケイ素ま たは置換基が結合した数により,観測される²⁹Si シグ ナルの化学シフトの領域が確立している。

²⁹Si は *T*₁緩和時間が長いために,積算の効率が悪い ので,²⁹Si スペクトルの測定は時間のかかる実験と言え る。積算の繰り返し時間を十分長く設定することにより シグナルの定量性を議論できるようになる。図7にへ キサメチルジシロキサンの²⁹Si スペクトルを示した。

2.6 チューニング可能な核種

NMR の検出器 (プローブ) は¹H と¹⁹F のほかに, 多核にチューニングすることができる。一例であるが, 例えば, ³¹P から¹¹⁹Hg までと¹⁷O から¹⁰⁹Ag までの合 計 84 個の核種の周波数にチューニングすることができ る。

2.7 *T*₂ フィルタを用いた測定

*T*₂ 緩和時間の違いを利用して,低分子と高分子の混 合物から低分子のみのシグナルを検出する。主に,¹H や¹⁹F が用いられる。実験のパルスシーケンスは後述す る CPMG 法を用いた *T*₂ 緩和時間測定の 1D 版である⁴。

低分子由来のシグナルは高分子由来のブロードなシグ ナルに埋もれてしまい解析が困難な場合がある。ここ で、パルスシーケンスにおける *T*₂フィルタの間に、*T*₂ 緩和時間の短い高分子由来のシグナルは減衰し、シグナ ル強度はほぼゼロとなる。それに対して、低分子由来の シグナルは *T*₂ 緩和時間が長いので、*T*₂フィルタの時



図7 ヘキサメチルジシロキサンの²⁹Si スペクトル



 図8 タンパク質と低分子三種類の混合物の T₂ フィルタを用いた¹⁹F スペクトル T₂ フィルタの時間を10 ミリ秒(A),100 ミリ秒(B),500 ミリ秒(C),1000 ミリ秒(D)と変化させた。T₂フィルタの時間を長くすることによりシグナル強度が減衰したピーク由来の低分子がタンパク質と相互作用していると考えられる。

間にシグナルは減衰しきらない。したがって、低分子と 高分子の混合物から、低分子のみのシグナルを観測する ことができるようになる。

また、この方法を用いて、低分子と高分子の相互作用 を解析することができる⁵⁾。低分子のシグナルが T_2 フィルタにより、減衰しない場合と減衰する場合があ る。前者では低分子は高分子に結合していないと考えら れ、また、後者では低分子は高分子に結合していると考 えられる。製薬業界では Fragment-Based Screening の一つの方法として利用されている⁶⁾。図8にタンパク 質と低分子三種類の混合物の T_2 フィルタを用いた¹⁹F スペクトルを示した。

2・8 拡散係数を用いた測定

拡散係数の違いを利用して,高分子と低分子の混合物 から,拡散係数に相当するシグナルを検出する⁷⁾。この 実験のシーケンスは後述する DOSY 法の 1D 版である。

溶液 NMR では重水素化溶媒を用いるのが一般的であ るが、試料にもともと別の溶媒が含まれることがある。 通常、溶媒ピークを照射して消去する実験を行うが、そ の溶媒ピークの近くに注目するピークが存在する場合, 溶媒ピークを照射すると注目するピークも照射してしま うこととなる。試料の拡散係数に最適化した条件で測定 することにより,注目するピークに影響することなく溶 媒ピークを消去することができる⁸⁾。

2・7 で述べた T_2 フィルタの実験と同じように,低分子と高分子の相互作用解析に利用できる⁵⁾。高分子に最適化された条件で測定した結果,低分子のピークが観測された場合,その低分子は高分子に結合していると考えられる。

3 二次元 (2D) スペクトル

1D スペクトルではカップリング定数やシグナルの分裂パターンを観察しながら解析を進める。しかし、1D スペクトルにおいて、シグナルが分離して観測されないとその解析を進められないことがある。この問題を解決するために、2D スペクトルを測定する。

次元を増やすことにより分離能が向上するので,1D よりも簡便に解析を進められるようになる。しかし, 2D スペクトルは1Dより測定時間が長くなる。

2D スペクトルでは化学結合を介した相関,または, 空間的に距離の近い原子間の相関が得られる。また,同 種核または異種核の 2D スペクトルがある。

- 3·1 同種核 2D スペクトル
- 3-1-1 COSY スペクトル

COSY は COrrelation SpectroscopY の略で、2D スペ クトルの中で最も汎用的に用いられている測定法の一つ である⁹⁾。化学結合を介したカップリングを利用して、 隣同士の相関ピークが交差ピークとして得られる。1D



図 9 エチルベンゼンの COSY スペクトル 高磁場側のメチル由来の対角ピークから交差ピークへ, ついで,交差ピークからメチレン由来の対角ピークへつ なぐことにより隣の水素へと連鎖的に帰属した。つい で,メチレンからオルト位の水素へつながった。

スペクトルに対応する対角ピークと交差ピークを交互に つなぐことにより、シグナルを連鎖的に帰属することが できる。比較的単純な低分子に利用されることが多いと 考えられる。図9にエチルベンゼンの COSY スペクト ルを示した。

3·1·2 TOCSY スペクトル

TOCSY は TOtal Correlation SpectroscopY の略であ り、COSY と同じように、カップリングを利用する測 定法である¹⁰⁾。混合時間を短く設定すると 3-bond の相 関が、また、長く設定すると 4-bond、5-bond または それより遠隔の相関が得られる。解析は COSY と同じ ように、対角ピークと交差ピークを交互につなげて、シ グナルを連鎖的に帰属する。比較的複雑な低分子、タン パク質、核酸や糖鎖に利用されることが多いと考えられ



 図10 キニーネの TOCSY スペクトル 混合時間を10ミリ秒(A),または、150ミリ秒(B) に設定した。前者では主に3-bondの相関が観測され、また、後者では、より遠隔の相関が得られ、相関 ピークの数が多く観測された。

る。図 10 にキニーネの TOCSY スペクトルを示した。

3·1·3 INADEQUATE スペクトル

INADEQUATE は Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experimentの略であ る¹¹⁾。隣り合う¹³C同士の相関を得る実験であり, NMR 実験の中で最も低感度な実験と言われている。天 然存在比約 1.1 % の ¹³C の隣に同じく天然存在比約 1.1 % の ¹³C が存在する確率は非常に低いので,高濃度の 試料を調製するか,または,高感度な分光計を用いるこ とが必須である。低感度な測定法であるが,INADE-QUATE スペクトルが得られると,相関ピークを辿る ことにより化合物の炭素骨格を簡便に解析することがで きる。図 11 に 3-(4-イソプロピルフェニル)イソブ チルアルデヒドの INADEQUATE スペクトルを示した。

3-1-4 NOESY スペクトル

NOESY は Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY の略であり,空間的に距離の近い原子間の相関が得られ る¹²⁾。低分子の NOE は正の符号で観測され,また,高 分子の NOE は負の符号で観測される。分子量が 1000 程度の化合物では NOE の強度がゼロとなる。NOE の 強度や符号は静磁場の大きさ,温度や溶媒により変化す る。

NMR シグナルの帰属が完了すると立体構造解析へ進



図 11 3-(4-イソプロピルフェニル) イソブチルアルデヒド の INADEQUATE スペクトル む道がある。NOE のピーク強度を大・中・小などと大 別し立体構造を計算する。NOESY スペクトルの解析の 進め方は、COSY や TOCSY と同じである。空間的に 距離の近い¹H 間に NOE 相関が交差ピークとして観測 される。NOE の情報をもとに立体配置や立体配座がわ かる。図 12 にキニーネの NOESY スペクトルを示した。

また,NOESY は分子間の相互作用解析に用いられ る。低分子のみの試料で NOESY スペクトルを測定す ると,正の NOE が観測される。この試料にタンパク質 を加えて NOESY スペクトルを測定した際,得られた NOE が負の符号を持つとき,この低分子はタンパク質 に結合していると考えられる。これは Transferred-NOE (TRNOE) 効果と呼ばれる¹³⁾。

3·1·5 ROESY スペクトル

ROESY は Rotating-frame Overhauser Effect SpectroscopY の略であり, NOESY と同じように, 空間的 に距離の近い原子間の相関が得られる¹⁴⁾。ROESY では 分子の大きさに関係なく正の符号で観測される。 NOESY では分子量が 1000 程度の化合物では NOE の 強度がゼロとなるが, ROESY ではこの問題は起こらな い。解析の進め方は NOESY と同じである。

3·2 異種核 2D スペクトル

3・2・1 HSQC スペクトル

HSQC は Heteronuclear Single Quantum Coherence の略であり、1-bond の ¹H-¹³C のカップリングを利用 して相関を得る測定法である¹⁵⁾。一つの軸が ¹H の代わ りに、¹³C となるので、同種核 ¹H-¹H 2D スペクトルよ り分離能は高い。

低分子や天然物の解析には、一級および三級炭素が正





図 13 エチルベンゼンの¹H-¹³C HSQC スペクトル A, B, C および D はそれぞれメチル,メチレン(異符 号),オルト位,パラ位およびメタ位由来のシグナル。

の符号で観測され、また、二級炭素の相関ピークが負に 観測されるシーケンスが利用される¹⁶⁾。このスペクト ルー枚で炭素の級数と1-bondの¹H-¹³C 相関が得られ るので有用である。図 13 にエチルベンゼンの HSQC ス ペクトルを示した。

タンパク質,ペプチドまたは核酸の試料では,¹H-¹⁵N HSQC 相関も利用される。¹⁵N の天然存在比は約 0.37 % であり,¹³C より低い。生体分子の試料調製で は¹³C や ¹⁵N を用いた安定同位体標識が確立されてい る。試料を安定同位体標識することにより感度を大幅に 向上させることができる。

タンパク質やペプチドを用いた¹H-¹⁵N HSQC では, 一つの相関ピークがアミノ酸一残基分に相当する。ま た,核酸では,一つの相関ピークが一組の塩基対に相当 する。¹H-¹⁵N HSQC 相関は¹H-¹³C HSQC 相関よりも 分離能が高く,かつ,一つの相関ピークが有する情報が 解析を進める上で有益である。図 14 にユビキチンの HSQC スペクトルを示した。

3·2·2 HMQC スペクトル

HMQCはHeteronuclear Multiple Quantum Coherence の略であり, HSQC と同様に 1-bond の相関を得 る測定法である¹⁷⁾。展開方向の(たとえば, ¹³C)分解 能が HSQC よりもやや低い。

3·2·3 HMBC スペクトル

HMBC は Heteronuclear Multi–Bond Correlation の 略であり、 $^{1}H^{-13}C$ のロングレンジのカップリングを利 用して相関を得る測定法である 18 。四級炭素との相関 が 1D ^{13}C スペクトルより高感度に得られるので、低分



図 14 ユビキチンの¹H-¹⁵N HSQC スペクトル 一つの相関ピークがアミノ酸一残基分に相当する。



図15 エチルベンゼンの¹H-¹³C HMBC スペクトル A, B, C, D, E および F はそれぞれ、メチレン水素とメ チル炭素、メチル水素とメチレン炭素、オルト位の水 素とメチレン炭素、メチル水素と四級炭素、メチレン 水素と四級炭素、メタ位の水素と四級炭素との相関 ピークを示す。

子や天然物の解析で広く利用される。図15にエチルベ ンゼンのHMBCスペクトルを示した。

試料を高濃度に調製したり,感度の高い分光計を用い たりすることにより,¹H−¹⁵N HMBC スペクトルが ルーチン的に測定されるようになってきている。以前は 化合物中に窒素を含むと解析が難しいということがあっ たが、今日では¹H−¹⁵N 相関を積極的に解析に取り入れ ている。図 16 にストリキニーネの HMBC スペクトル を示した。



4 ダイナミクスの解析

NMR シグナルの帰属が完了すると、立体構造解析へ 進む道のほかに、ダイナミクスを解析する道がある。分 子の運動性、分子の硬い部分や柔らかい部分がわかるよ うになる。

4・1 緩和時間の解析

4·1·1 T₁緩和時間

 T_1 緩和時間は縦緩和時間とも言い,縦緩和またはス ピン-格子緩和と呼ばれる時定数である¹⁹⁾。熱平衡状態 にあるスピン系に,180度パルスにより反転させた後, 熱平衡状態(静磁場方向)に向かって回復する過程のこ とである。

NMR は原子レベルの分離能を有するので,ある化合物の原子一つ一つの緩和時間を調べることにより,分子のダイナミクスを議論できる。

また、 T_1 緩和時間がわかると積算の繰り返し時間の 参考となる。90 度パルスで励起する場合、積算の待ち 時間は T_1 緩和時間の5~7倍に設定する。30 度パルス で励起する場合、積算の待ち時間は T_1 緩和時間の1~ 2.5倍に設定する。

2・7 で述べた Fragment-Based Screening の方法の一つに、 T_1 緩和時間を用いて解析することもできる。図 17A にアミノ酸(トリプトファン (Trp)とリジン (Lys)の混合物)の T_1 緩和時間(A)とA にタンパク 質(BSA)を加えたときの T_1 緩和時間(B)を示した。

4·1·2 T₂緩和時間

 T_2 緩和時間は横緩和時間とも言い,横緩和またはス ピン-スピン緩和と呼ばれる時定数である⁴⁾。磁化ベク トルの横軸成分が指数関数的に減衰して,熱平衡状態に (A)

F2 [ppm]	T1 [s]
7.666	2.62
7 646	2.50
7.471	5.12
7.451 Trn	5.06
7.240	6.73
1.224	2.11
7.221	2.68
7.207	2.81
7.204	2.74
7.186	2.73
7.183	2.66
7.139	2.45
7.137	2.38
7.119	2.47
7.117	2.51
7.102	2.53
7.100	2.38
3.996	2.79
3.983	2.82
3.975	2.82
3.963	2.82
3.691	2.87
3.675	3.04
3.660	2.94
3.434	0.749
3.423	0.592
3.396	0.705
3.384	0.649
3.257	0.717
3.237	0.688
3.219	0.817
3.199	0.719
2.963	1.33
2.944 LVS	1.36
2.925	1.35

(B)

F2 [ppm]	T1 [s]
7.665	2.24
7.645	2.25
7.470	3.72
7.450 Trn	3.57
7.240	4.47
7.223	2.44
7.203	2.28
7.185	2.21
7.138	2.06
7.118	2.05
7.100	2.02
3.995	1.98
3.982	1.96
3.975	1.94
3.962	1.87
3.691	2.16
3.675	2.43
3.660	2.10
3.628	0.635
3.435	0.610
3.423	0.578
3.397	0.640
3.384	0.657
3.257	0.724
3.237	0.676
3.219	0.688
3.199	0.638
2.963	1.17
2.944 Lvs	1.21
2.925	1.15
1.834	1.05
1.826	0.798
1.818	0.778
1.801	0.794
1 686	0.994

図17 T₁緩和時間の解析

Trp と Lys の混合物の T_1 緩和時間(A) と A に BSA を加えたときの T_1 緩和時間(B) を示した。Lys の T_1 緩和時間は A と B の両者において,ほとんど変化がな かった。Trp の T_1 緩和時間は B は A より短くなっ た。これらの観察から Trp は BSA に結合し、Lys は BSA に結合していないと考えられた。



図18 キニーネとスクロースの混合物のDOSYスペクトル 拡散係数の違いを利用して混合物から水(A),DMSO 溶媒(B),キニーネ(C)およびスクロース(D)を分 離した。

近づいていく過程のことである。NMR の分離能を利用 して, *T*₁緩和時間と同じように, 原子一つ一つの *T*₂ 緩和時間を調べることができる。

また、 T_2 緩和時間がわかると FID の取り込み時間の 参考となる。低分子の場合、 $T_2 = T_1$ となる。

4・2 拡散係数の解析

DOSY (Diffusion-Ordered SpectroscopY) 法と呼ば れる。DOSY スペクトルを測定することにより, 拡散 係数を求めることができる²⁰⁾。NMR 試料管において, 鉛直方向の運動性を議論できる。混合物の場合, 拡散係 数の違いによりシグナルを分離できる。同じ分子であっ ても, 分子が伸びているか, または, 丸まっているか推 測することができる。図 18 にキニーネとスクロースの 混合物の DOSY スペクトルを示した。

5 おわりに

本稿では種々の NMR スペクトルについて説明した。 シグナルを誤りなく帰属するために,いろいろな 1D や 2D スペクトルを測定して,シグナルの帰属を再確認し ていく。シグナルの帰属が完了すると,これを用いて化 合物の同定や定量分析をすることができる。また,立体 構造,分子間の相互作用,または,ダイナミクスを解析 することができる。

本稿で紹介しきれない NMR 実験が多く存在し,また,今なお新しい実験が開発されている。私たちは数多 くの NMR 実験の中から,自身の試料を解析するために 適切なパルスシーケンスを選ぶ必要がある。また,複数 個の NMR スペクトルを測定する際に,スペクトルごと の感度の高さやスペクトルから得られる情報量の多さを 加味して,測定の順番を決めることになる。

NMR 分光計とソフトウェアの進歩により,ほとんど すべての NMR 実験を簡便に測定できるようになってき ている。最近では、ブルカー社製ソフトウェア Top-Spin に、機械学習を取り入れた位相補正、ベースライ ン補正や積分範囲の検出を実装するようになった。これ らは定量分析をする際に留意すべき処理であるが、自動 で再現性の高い結果を得られるようになる。また、位相 補正やベースライン補正が難しい多核 NMR スペクトル において威力を発揮する。ハードウェアとソフトウェア のさらなる改善は我々 NMR メーカーの責務である。

ユーザーにもできることがある。測定に適切なサンプ ルの濃度,溶媒,温度などを検討することである。 NMR はこれらの条件を容易に変化させることができる ので,生体分子の生理的な条件で測定したり,合成ポリ マーなどの材料をそれらの機能を発揮する条件で測定し たりすることができる。ここが NMR の面白いところな のである。今後も様々な分野で NMR が活躍することを 期待する。

文 献

- S. Akoka, L. Barantin, M. Trierweiler : Anal. Chem., 71, 2554 (1999).
- D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall: J. Magn. Reson., 48, 323 (1982).
- 3) R. Burger, P. Bigler : J. Magn. Reson., 135, 529 (1998).
- S. Meiboom, D. Gill: Rev. Sci. Instrum., 29, 688 (1958); A. Abragam: "Principles of Nuclear Magnetism", p.15 (1961), (Clarendon Press, Oxford).
- P. J. Hajduk, E. T. Olejniczak, S. W. Fesik : J. Am. Chem. Soc., 119, 12257 (1997).
- A. Vulpetti, U. Hommel, G. Landrum, R. Lewis, C. Dalvit : J. Am. Chem. Soc., 131, 12949 (2009).
- D. Wu, A. Chen, C. S. Johnson Jr. : J. Magn. Reson., A115, 260 (1995).
- P. C. M. Zijl, C. T. W. Moonen : J. Magn. Reson., 87, 18 (1990).
- 9) W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst : *J. Chem. Phys.*, 64, 2229 (1976).; K. Nagayama, A. Kumar, K. Wuethrich, R. R. Ernst : *J. Magn. Reson.*, 40, 321 (1980).
- 10) A. Bax, D. G. Davis : J. Magn. Reson., 65, 355 (1985).
- 11) A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempsell : J. Am. Chem. Soc., 102, 4849 (1980); A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel : J. Am. Chem. Soc., 103, 2102 (1981); J. Buddrus, H. Bauer : Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26, 625 (1987).
- J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst : J. Chem. Phys., 71, 4546 (1979); D. Neuhaus, M. P. Williamson : "The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis", (1989) (VCH, New York); R. Wagner, S. Berger : J. Magn. Reson., A123, 119 (1996).
- 13) G. M. Clore, A. M. Gronenborn : J. Magn. Reson., 48, 402 (1982).
- 14) A. Bax, D. G. Davis : J. Magn. Reason., 63, 207 (1985); M.

Rance: J. Magn. Reson., 74, 557 (1987); J. Cavanagh, J. Keeler: J. Magn. Reson., 80, 186 (1988).

- G. Bodenhausen, D. J. Ruben : *Chem. Phys. Lett.*, **60**, 185 (1980); A. L. Davis, J. Keeler, E. D. Laue, D. Moskau : *J. Magn. Reson.*, **98**, 207 (1992).
- W. Willker, D. Leibfritz, R. Kerssebaum, W. Bermel: Magn. Reson. Chem., 31, 287 (1993).
- 17) A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins : J. Magn. Reson., 55, 301 (1983).
- 18) H. Kogler, O. W. Sorensen, G. Bodenhausen, R. R. Ernst: J. Magn. Reson., 55, 157 (1983); A. Bax, M. F. Summers: J. Am. Chem. Soc., 108, 2093 (1986); R. E. Hurd, B. K. John: J. Magn. Reson., 91, 648 (1991).

- 19) R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, D. E. Phelps: J. Chem. Phys., 48, 3831 (1968).
- 20) D. Wu, A. Chen, C. S. Johnson Jr. : J. Magn. Reson., A115, 260 (1995).



佐藤 - (Hajime SATO) ブルカージャパン株式会社(〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9)。博士(理 学)。≪現在の研究テーマ≫高分子の NMR 解析。≪趣味≫わかさぎ釣りと田園 風景の中の自転車乗り。 E-mail: hajime.sato@bruker.com

会社ホームページ URL:www.bruker.com

関連製品ページ

URL: https://www.bruker.com/ja/products-and-solutions/mr.html

)	亰	槅	募	1

「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

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、
 分析に必要となる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]



1 はじめに

糖鎖は第三の生命鎖とも呼ばれ、さまざまな生命現象 に関与している。近年、全世界でパンデミックを引き起 こしている新型コロナウイルス感染症 COVID-19の原 因となる重症急性呼吸器症候群コロナウイルス2 (SARS-CoV-2)の感染プロセスにも、他の様々なウ イルス同様に糖鎖が関与しているとみられている。 SARS-CoV-2やインフルエンザウイルス,HIV ウイ ルスなどのエンベロープウイルスが脂質膜構造の表面に 持つスパイクタンパク質は糖タンパク質であるが、この 糖鎖は体内の免疫機構を潜り抜けるため変化するとみら れている。また、ウイルスが宿主へ感染する際、宿主細 胞側の糖鎖構造を認識(吸着)して侵入する場合もある。 ウイルスにかかわる糖鎖解析は予防や治療薬開発の観点 からも重要であり、COVID-19の収束に向け SARS-CoV-2の糖鎖解析も進められている。

また,バイオ医薬品の多くには糖鎖が付加しており, その構造多様性も問題となっている。現在様々なバイオ シミラーが存在するが,先発の医薬品と糖鎖構造が同一 であることが好ましく,また先発医薬品も品質管理過程 での糖鎖の制御が求められる。また,合成により均一構 造のバイオ医薬品を作成する試みも進められている。

このように、近年では生物学的な観点に加え、産業応 用を見越した糖鎖解析が求められるようになってきてい る。糖鎖解析と言えば、従来は蛍光標識による HPLC 分析が主流であったが、近年は高感度かつスループット の高い MS (mass spectrometry,質量分析)も積極的 に利用されるようになってきた。最新の日本薬局方には 糖鎖解析法に対する MS の適用指針となる記述も追加 されている。

MSを用いた糖鎖分析の際,特に問題となるのがシア ル酸である。シアル酸はカルボキシル基を有する酸性糖 で,一つの糖鎖にシアル酸を複数有する場合も珍しくな い。シアル酸を持つ糖鎖をシアリル糖鎖(シアリル化糖 鎖、シアル化糖鎖、シアロ糖鎖等)と呼ぶが、シアリル 糖鎖の質量分析は中性糖鎖と比べて難しい。

まず、シアリル糖鎖の感度は中性糖鎖と比べて一般的

に低い。また、シアル酸残基は MS 分析途中で脱離し やすく、正確なシアル酸付加個数の把握は困難と言え る。加えて、カルボキシル基に塩が付加しやすくピーク が分散するため、特にシアル酸を複数持つ糖鎖はスペク トルが複雑になり、定量性も低下する。

さらに、シアル酸には α2,3-や α2,6-といった結合様 式が存在するが、これらの結合様式の違いは異性体であ り、質量が等しく高精度/高分解能質量分析計を用いて も区別は不可能である。しかし、この結合異性は生化学 的に重要である。例えば、インフルエンザウイルス感染 にはこのシアル酸結合様式の違いが支配的にかかわる。 シアル酸結合様式まで簡便に判別できる手法があれば、 生命現象を容易に紐解く手がかりになると期待される。

本稿では、筆者らが最近リリースした新しい前処理試 薬キット"SialoCapperTM–ID Kit"を紹介する。これ はシアリル糖鎖の分析を容易にする前処理試薬キットで あり、本来 MS では不可能である質量の同じシアル酸 結合異性体の区別を可能にする。

2 シアル酸結合様式特異的修飾法

2・1 シアリル糖鎖の質量分析技術上の問題点

先に挙げたようにシアリル糖鎖の MS で問題となる のは、①感度が悪い、②シアル酸が脱離しやすい、③塩 付加が起きてスペクトルが複雑になる、の3点であ る。これらの点を解消する方法が、化学的誘導体化によ るシアル酸の中性化である。シアル酸修飾を行うこと で、他の中性糖と同じように扱うことが可能となる。こ れまでにエステル化やアミド化など、様々な誘導体化手 法が提案されている¹⁾。

2・2 シアル酸結合様式特異的修飾法の概要

筆者らは、従来のシアル酸誘導体化法をさらに発展さ せ、上記のメリットに加えシアル酸の結合様式判別まで も可能にする新しい修飾法を開発した²⁾³⁾。特許技術で あるシアル酸結合様式特異的修飾法(sialic acid linkage specific alkylamidation: SALSA 法)は、シアル酸を確 実に中性化し、さらにその結合様式に応じた質量変化を 与えることで、本来質量が同じシアル酸結合様式異性体



図1 シアル酸結合様式判別用安定化試薬キット "SialoCapper-ID Kit"



図2 シアル酸結合様式特異的修飾法(SALSA法)の反応概要

を MS で判別できるようにする技術である。シアル酸 結合異性体判別用安定化試薬キット "SialoCapper-ID Kit"は、この SALSA 法を迅速かつ簡便に行うことが できる試薬キットである(図1)。

SALSA 法の原理を図2に示す。第一反応においてイ ソプロピルアミンを用いたアミド化を行う。この際,シ アル酸付近の立体的な構造の違いにより, α2,6-は確実 にアミド化されるが, α2,3-シアル酸は分子内脱水縮合 によりラクトンを生じる。この時点で α2,3-と α2,6-に は質量差が生じるので,結合様式の MS 判別が可能で ある。しかし,このラクトン構造はまだ不安定で,容易 に元のカルボキシル基に戻る。そこで,第二反応におい てラクトンをさらにメチルアミドに変換する。この第二 反応は非常に迅速かつロバストであるため,冗長な反応 時間や第一反応と第二反応の間での精製操作は必要な い。最終的に, α2,6-シアル酸はイソプロピルアミド化, α2,3-シアル酸はメチルアミド化され, α2,3-/α2,6-シ アル酸は 28 Da 差で区別できる。

3 SialoCapper-ID Kit の効果

3・1 簡単にシアル酸結合異性体を判別可能

本キットを用いることで, α2,3-/α2,6-シアル酸に質

ぶんせき 2021 10



図 3 SialoCapper-ID Kit で修飾したラベル化標準糖鎖のマ ススペクトル

量差が生じるため, MS でシアル酸結合様式判別が可能 になる。図3は、ラベル化されたジシアリル糖鎖標品 を本キットで処理し, MS で測定したマススペクトルを 示している。これらの四つの糖鎖は異性体であるため、 もともとの質量はすべて同一([M+Na]⁺, m/z 2323.8) であるが、本キットを用いることでシアル酸の結合様式 とその数に応じて異なる m/z にピークが観測されてい ることが分かる。反応条件は最適化されており、シアル 酸が修飾されずに残る「未反応」や, α2,3-/α2,6-判別 性能低下の原因となる「誤反応」はほぼ生じないことは 確認している。

従来のシアル酸結合様式判別法としては、シアル酸結 合様式が既知の標品糖鎖を用意し、LC(/MS)分析を行 い、標品とサンプルの保持時間の一致度から判別する方 法や、シアリダーゼ処理前後での分析結果を比較する手 法が知られていた。SialoCapper-ID Kit は化学反応を 用いるため、シアル酸結合様式が既知の標品が必要な い。これは、複雑な糖鎖で標品の入手が難しい場合など は特にメリットになる。

3・2 シアリル糖鎖の感度向上

シアル酸の中性化によって分析途上のシアル酸残基の 脱離が防げ,さらにカルボキシル基への塩付加も抑制さ れる。結果としてシアリル糖鎖の感度が向上し,スペク トルもシンプルになるため解析が容易になる。定量性も 向上し,一つのスペクトル内に中性糖鎖とシアリル糖鎖 の両方を同等の感度で検出することが可能となる。図4



(a) 未処理 (b) SialoCapper-ID Kit で処理

は SialoCapper-ID Kit 適用前後の Fetuin 由来 N-結合 型糖鎖のマススペクトルの比較を示している。(a) は本 キット適用前であり、ピークが分散しているのはシアル 酸部への塩付加が複数起こっている為である。本キット 適用後(b) は感度も向上し、塩付加が抑えられスペクト ルもシンプルになっている。複数ピークが観測されてい るのは α2,3-/α2,6-の違いによるものである。

4 SialoCapper-ID Kit の使用方法

一般的に,バイオ医薬品などの糖タンパク質の糖鎖を MS 解析する際には,以下のステップを経る。

- 1) 糖タンパク質からの糖鎖の切り出し
- 2) 糖鎖のラベル化(必要な場合)
- 3) 質量分析

糖鎖の切り出しには化学的な方法と酵素的な方法があ るが、N-結合型糖鎖には酵素(PNGaseF)が使われる ケースが多い。HPLCで糖鎖の検出を行う際は UV や 蛍光検出のため糖鎖還元末端のラベル化は必須である が、質量分析で測定する際は、必須ではない。一般的に は感度向上の目的で何らかの修飾がなされるのが定番で ある。

本キットは、一つの構成で液相反応と固相反応の両方 に対応しており、糖鎖サンプルの状態や希望する糖鎖分 析フローに応じて、本キットで処理するタイミングを柔 軟に組み替えて使用することが可能である。すでに確立 されたプロトコルを持つラボであっても、分析プロトコ ル内に無理なく組み込み、シアル酸結合様式判別が行う ことができる。不安定なラクトン構造を残さず α2,3-/ α2,6-シアル酸両方を安定化するため、他の酵素反応や 化学反応との組み合わせも問題ない。糖鎖分析に一般的 に用いられている還元末端ラベル化法とも併用可能であ る。図5には、一般的な糖鎖分析のための前処理の流 れと、本キットで誘導体化処理するタイミングを例示し



図5 SialoCapper-ID Kit を用いる糖鎖質量分析の前処理フロー概要



図 6 SialoCapper-ID Kit を用いた液相反応/固相反応の流れ

ている。

4·1 液相反応

チューブ内に乾固または少量の水に溶解した状態のサ ンプルに対して行う液相反応は、本キットの標準的な使 用法である(図6上)。液相反応は還元末端ラベル化糖 鎖と未ラベル糖鎖の両方のシアル酸修飾に対応する。 キット取扱説明書に従って試薬を溶解し、順次チューブ に投入して反応させる。一段階目と二段階目の反応の間 で過剰試薬の除去は必要なく、二段階目の反応は瞬時に 完了するので、誘導体化にかかる反応時間は合計約1 時間である。

本キットを用いた誘導体化反応の後は、過剰試薬除去 のため HILIC 担体での精製を行う必要がある。この担 体はキットには含まれていないため、普段から使い慣れ た HILIC チップやカラムが利用できる。推奨精製プロ トコルは本キット取扱説明書に示している。

4・1・1 液相反応で副反応を抑えるポイント

本キットで行う SALSA 法は非常にロバストであり, 反応条件も最適化しているので副反応などは生じにく い。しかし, 副反応を誘起しやすい夾雑成分のコンタミ ネーションには注意しなければならない。

アンモニアやメチルアミン,アルコール等の求核試薬 の混入は副反応の原因となることが判明している。この ような副反応が懸念される場合,誘導体化前に carbon や HILIC 等の糖鎖精製チップ/カラムであらかじめ脱塩 精製することで副反応を抑制することが可能である。

糖鎖はチューブ内に乾固した状態で準備することを推 奨するが、少量の水に溶解した状態でも構わない。しか し、水の量が多いと未反応や誤反応の原因となることが 判明しており、通常 1~2 µL、多くとも<5 µL 以下と する必要がある。PNGaseF 酵素処理時にアミンやアン モニア系のバッファーを使わずに反応させることで,酵素反応液を直接本キットで処理することもできる。

4・1・2 ラベル化糖鎖の液相反応

液相反応はラベル化糖鎖のシアル酸修飾も可能である が、ラベル化反応と本キットの使用順序に注意すべき場 合がある。AA (anthranilic acid) でラベル化された糖 鎖はラベル部分の-COOH 基が本キットによってアミド 化されるため、最終的に AA ラベル化糖鎖を得たい場 合は、ラベル化前に本キットでシアル酸を誘導体化する 必要がある。他によく使用される AB (aminobenzamide) や PA (aminopyridine) でラベル化した糖鎖 はこのような順序を考慮する必要はない。

4·2 固相反応

本キットを糖鎖精製ビーズと組み合わせることで、ク ルードサンプルからの糖鎖精製とシアル酸修飾が一度に 行える(図6下)。また、過剰試薬除去が容易になるた め、実験フローがシンプルになり実験の省力化が達成で きる。

BlotGlyco[®](住友ベークライト(耕))は、糖鎖還元末端 を特異的に捕捉できる糖鎖精製ビーズで、ビーズ上に捕 捉した糖鎖に対し本キットを用いたシアル酸結合様式特 異的修飾が可能である。BlotGlyco[®]から糖鎖をリリー スした後は、任意の還元末端誘導体化を行ってから MS 分析することも可能である。

BlotGlyco®は還元末端特異的に糖鎖を捕捉するため、還元末端がラベル化された糖鎖には固相反応は適用 できないが、未ラベル糖鎖に対しては非常にロバストな ソリューションになる。BlotGlyco®は糖鎖に対する特 異性が非常に高く、夾雑成分も効率よく除けるため、サ ンプルに含まれる夾雑成分がシアル酸誘導体化反応に与 える影響を考慮することなく前処理が可能である。尚、

ぶんせき 2021 10

糖鎖精製ビーズ BlotGlyco[®] およびそれに用いる溶媒類 は本キットには含まれていないので、お客様ご自身でご 準備いただく必要がある。

5 質量分析

SialoCapper-ID Kit で処理した糖鎖の測定には、糖 鎖のイオン化が可能な質量分析計であれば装置の種類を 問わず使用可能である。本キットの効果により、α2,3-/α2,6-結合様式は質量で区別することができるため、 クロマト分離も必須ではない。したがって、通常クロマ ト分離を経ないマトリックス支援レーザー脱離イオン化 質量分析 (MALDI-MS) での分析も可能である。

5・1 マススペクトル例と解釈

図7に本キットで得られるマススペクトルの典型例 (Fetuin 由来 N-結合型糖鎖)を示す。Fetuin はシアル 酸を豊富に含み、その結合様式も様々である。

シアル酸の結合様式が混在している場合,28 Da 差の ピーク群がクラスターのように現れる。シアル酸を三つ 持つ糖鎖の場合,本キットを適用すると α2,3-/α2,6-の 組み合わせから4本のピークが検出される可能性があ る。マススペクトル上でのこれらこの28 Da 間隔の ピーク強度比が,シアル酸の α2,3-/α2,6-比を反映して いる。 5・2 マススペクトル解析補助ソフトウェア

糖鎖の質量分析データを解析する際のファーストス テップは、得られた m/z から糖鎖の組成を推測するこ とが一般的である。しかし、SialoCapper-ID Kit を用 いて修飾を行うと、シアル酸の質量が変化し、さらに結 合様式に応じたバリエーションが生まれるため、これま でのソフトウェアでは対応が難しかった。筆者らがオプ ションソフトウェアとして準備した"Supporting Tool for SialoCapper-ID Kit"は、シアル酸修飾による質量 変化に対応した糖鎖組成推定ソフトウェアである。マス スペクトル中で観測されたピークの m/z (モノアイソト ピック値)と検索条件(許容誤差,各単糖組成の上限下 限、前処理法、検出されるイオン種等)を入力すると、 各 m/z の糖鎖組成候補を総当たり検索にて算出し提示 できる(図 8)。

6 分析例: SARS-CoV-2 受容体 ACE2 の N-結合型糖鎖解析

単離された糖タンパク質の糖鎖解析として、昨今のパンデミックの原因となっている新型コロナウイルス SARS-CoV-2の受容体である ACE2の N-結合型糖鎖 解析例について紹介する。

6·1 前処理条件

サンプルには市販の recombinant human ACE2 pro-



図7 SialoCapper-ID Kit で処理した Fetuin 由来 N-結合型糖鎖の MALDI マススペクトル



図 8 Supporting Tool for SialoCapper-ID Kit を用いたマススペクトル解析の流れ

tein (Abcam)を用いた。変性と還元を行った後, PNGaseFを加え37 $^{\circ}$ Cで一晩反応させることで,N-結 合型糖鎖の切り出しを行った。切り出したN-結合型糖 鎖溶液のうち5 $^{\mu}$ Lを直接SialoCapper-ID Kitを用いて 誘導体化した(液相反応)。その後,市販のHILICチッ プを用いて過剰試薬を除いた。さらに、シアル酸結合様 式特異的に修飾した糖鎖の還元末端を aminobenzamide (AB)でラベル化した。

サンプルは塩化ナトリウムを添加した Super-DHB (2,5-dihydroxybenzoic acid と 5-methoxysalicylic acid の 9:1 混合物)をマトリックスとして用い, MALDI-8020 (図 9)を用いて測定を行った。

6·2 ACE2 由来 N-結合型糖鎖の MS 分析

ACE2 由来の N-結合型糖鎖を測定すると,複合型糖 鎖を中心とした様々な糖鎖が検出された(図 10)。Supporting Tool for SialoCapper-ID Kit を用いて,検出さ れた糖鎖ピークの単糖組成と,糖鎖生合成経路や先行文 献などを元に推定した糖鎖構造をスペクトル中に示して



図 9 卓上型 MALDI-TOF MS "MALDI-8020"本体外観

いる。

本キットを用いて誘導体化を行うことでシアル酸が中 性化され、中性糖鎖とシアリル糖鎖のイオン化効率を揃 えることができる。これによりピーク強度を直接比較可 能となり、糖鎖の相対存在量をより正確に評価すること ができる。中性糖鎖とシアリル糖鎖の存在割合と、シア リル糖鎖の中での α2,3-/α2,6-結合様式の割合を算出す ると、α2,6-シアル酸よりも α2,3-シアル酸の方が多く 含まれていることが分かった(図 10 右)。MS¹マスス ペクトルのみから α2,3-/α2,6-結合シアル酸を区別し、 比較定量することができるのは SialoCapper-ID Kit な らではのメリットである。

ウイルスの世界では α2,6-/α2,3-の結合様式の違いが 感染性に影響する例が知られており,これらを簡便に評 価できる本法は、感染機序の解明を通じてウイルスとの 戦いに貢献するものと考える。

7 まとめ

SialoCapper-ID Kit は,液相反応と固相反応の両方 に対応した,糖鎖の質量分析のためのシアル酸結合様式 特異的修飾キットである。シアル酸結合様式が MS で 判別できるだけではなく、シアル酸が安定化されること でマススペクトルの質と感度が向上する。マススペクト ルの解析も容易になるため、シアル酸結合様式の区別が 求められないケースでもメリットがある。本稿で紹介し た MALDI-MS による分析例以外にも、LCMS 等でア プリケーションを拡充しており、糖鎖分析のための新し い修飾技術として、ぜひご活用いただきたい。

謝辞 SialoCapper-ID Kit で実施する SALSA 法の改良に かかわって頂きました北海道大学の古川潤一先生と花松久寿先 生に感謝申し上げます。



図 10 MALDI-8020 で取得した human ACE2 由来の *N*−結合型糖鎖のマススペクトルと、ピーク強度から算出した中性/シアリル糖鎖の割合、および α2,3−/α2,6−シアル酸の割合。

備考

SialoCapper は、株式会社島津製作所の商標です。 BlotGlyco は、住友ベークライト株式会社の商標です。

文 献

- 1) T. Nishikaze : Proc. Japan Acad. Ser. B, 95, 523 (2019).
- T. Nishikaze, H. Tsumoto, S. Sekiya, S. Iwamoto, Y. Miura, K. Tanaka: *Anal. Chem.*, 89, 2353 (2017).
- H. Hanamatsu, T. Nishikaze, N. Miura, J. Piao, K. Okada, S. Sekiya, S. Iwamoto, N. Sakamoto, K. Tanaka, J. Furukawa: *Anal. Chem.*, **90**, 13193 (2018).



西風隆司 (Takashi NISHIKAZE) 株式会社島津製作所分析計測事業部グロー バルアプリケーション開発センター (〒 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町 1)。横浜市立大学大学院国際総合科学研 究科ナノ科学専攻博士後期課程修了。博士 (理学)。≪現在の研究テーマ≫糖鎖分析法 の開発, MALDI-MS アプリケーション の開発。≪趣味≫音楽鑑賞,楽器演奏。 E-mail:nishikaz@shimadzu.co.jp



犬塚ま子(Mako INUZUKA) 株式会社島津製作所分析計測事業部ライフ サイエンス事業統括部 MS ビジネスユ ニット(〒604-8511京都市中京区西ノ京 桑原町1)。奈良女子大学大学院人間文化 研究科博士前期課程修了。修士(理学)。 ≪趣味≫映画鑑賞。

E-mail : inuzuka.mako.o6i@shimadzu.co. jp

会社ホームページURL:

https://www.shimadzu.co.jp/

関連製品ページURL:

https://www.an.shimadzu.co.jp/ms/reagents/sialo_capper_id/index.htm

稿

ロータリー欄の原稿を募集しています

内容

=原

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。

蒀

集

- 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〕

環境システム株式会社

貯水池水質観測技術の開発

1 はじめに

貯水池(ダム湖)のシアノバクテリア(ラン藻類)に よる水質障害として,Microcystisの異常増殖に代表さ れるアオコの発生や Dolichospermum(ジェオスミン産 生種)および Pseudanabaena (2-MIB 産生種)などに よるカビ臭の発生が顕在化して久しい。アオコは、景観 障害とともに周辺への独特な臭いによる弊害をもたら し、カビ臭に対しては、特に水道水源として利用される 場合、カビ臭物質の除去対策を講じる必要がある。

技術紹介

また,近年の線状降水帯等による河川氾濫を防ぐため 「低水位運用(貯水池の常時満水位より数m貯水位を下 げて運用)」が開始されているが,水位低下により①表 水層(水温躍層以浅)の容量減少を来すと共に,②降雨 を通じて集水域から供給された栄養塩の滞留時間が長く なり,結果的に③植物プランクトンの増殖を招く,等の 貯水池水質への悪影響が危惧されることから,その対処 法についても検討する必要がある。

これまで、それらの対策に資する調査研究があまり進展しなかった理由の一つとして、水質のモニタリング手法が確立されていないことが上げられる。ラン藻類及び緑藻類の一部は浮上・沈降(日周変動)を繰り返しながら増殖する特性¹⁾があることから、一定深度のみでの水質モニタリングでは、各プランクトン種による貯水池内の競合関係を明確に評価するには不十分である。

例えば、従来アオコの観測は目視により、湖面の緑色 の度合いを指標化して用いられているが、ラン藻類(特 にアオコ形成種の Microcystis 属など)は、炭酸同化に より糖を生成して沈降し、エネルギーを消費して浮上す る。その日周変動による鉛直方向への移動距離は、10 m 程度²⁾³⁾もあると言われている。また、ラン藻類の増 速速度は緑藻類、珪藻類と異なり比較的遅い。

そこで、センサーによる計測を前提条件として、ラン 藻類とその他の植物プランクトン種の分布状況を総合的 に評価する上で必要な検査項目を選定し、鉛直方向(深 度別)に、これらの項目を詳細に自動観測できるシステ ムを開発した。 鮎川和泰

2 技術開発の目的

筆者らは、貯水池の水質を鉛直的かつ連続的に把握す るため、ソーラーパネルを電源とし、Chl-a (クロロ フィルa:すべての植物プランクトン量の指標)、PCY (フィコシアニン:ラン藻類の指標)、pH (炭酸同化の 指標)、DO (溶存酸素:貧酸素化の状況把握)、EC お よび Turbidity (電気伝導度および濁度:流入水の供給 深度の把握)、ORP (酸化還元電位:酸化還元状況の指 標)、Water temp. (水温:湖水の成層状況の把握)の 各センサーを搭載した多項目水質計を1時間ごとに昇 降させる水質計自動昇降装置(マイクロプロファイラー) (図1、図2)を開発するに至った。

対象とするラン藻類の個体サイズは 2.5~9.5µm (Microcystis aeruginosa)⁴⁾と微細であることから,ラ ン藻類の生息環境は、できれば 10 cm 単位で考えるこ とが望ましい。そこで、筆者らはラン藻類の鉛直浮上・ 沈降を把握することを目的に 0.02 m 深度ごとに計測し データの蓄積を行っている。



ぶんせき 2021 10



図 2 水質計自動昇降装置設置状況



図 3 植物プランクトン種別培養株による Chl-a 及び PCY センサーの応答試験

クロロフィル *a* 及び PCY センサーの適用 試験

藻類に含まれる Chl-a を直接蛍光により定量できる *in-vivo* 蛍光(IVF)法は確立され,既に実用化されてい る。*In-vivo* 蛍光(IVF)法とは,従来の抽出法による Chl-a 計測に対し,植物プランクトンに直接青色光を照 射すると細胞内の Chl-a が赤色光を放射する性質を利 用して試水中の生きている植物プランクトン(藻類)を 検知する現場型の計測法である。一方,PCY センサー は、ラン藻類の有するアンテナ色素(フィコシアニン) を選択的に計測する技術を利用したものであり,その計 測値は野外におけるラン藻類の指標となる⁵⁾。これらの 特性について、ラン藻類、緑藻類、珪藻類の培養株を用 い比較・確認した。センサー波長はそれぞれ、Chl-a 励 起光 460 nm、放射光 685 nm(±20 nm),及び PCY 励 起光 590 nm、放射光 660 nm(±20 nm)である。

図 3 にラン藻類(1) として Microcystis aeruginosa, ラ ン藻類(2) に Synechococcus sp., 緑藻類に Scenedesmus sp., 珪藻類に Aulacoseira granulata を用い, 各培養株 を適宜希釈した試験水に対する Chl-a 及び PCY セン サーの応答性について確認した結果を示す。ラン藻類の Chl-a と PCY の間には明瞭な直線性があり, かつ PCY に対し高感度に応答することがわかる。Chl-a 濃度 10 μ g L⁻¹ 当たりの PCY 指示値で比較すると, 珪藻類で 400, 緑藻類で 1000 に対し, ラン藻類は 110000 (cells /mL) であった。これらの結果より, PCY センサーが ラン藻類に対し選択的に応答することが確認された。

また、この結果が示すように、ラン藻類の PCY と Chl-aの比 (PCY/Chl-a) がラン藻類以外の比よりも 圧倒的に高いことから、その比をうまく活用すること で、野外におけるラン藻類の出現・衰退にフォーカスし た植物プランクトンの遷移の状況把握も可能になるもの と推察される。



4 水質計自動昇降装置の現場への適用

図4にラン藻類が増殖し始める4月の貯水池におけ る Chl-a, PCY, pH の時系列変化を示した。この時期 には,まだアオコの発生はほとんどないが,PCY 値が 示すように,ラン藻類は深度8~12m付近で規則的な 日周変動を示し,その濃度も増加していることがわか る。一方, Chl-a 濃度は表層において増加しており, PCY の挙動と異なった。4月22日以降,PCY が増加 すると共に Chl-a の最大濃度の深度は沈み込んだのに 対し,PCY は表層へとその濃度の極大深度を変えたこ とがわかる。これらは,植物プランクトンの炭酸同化に よりその生息環境のpH をアルカリ化させたことと, pHのアルカリ化に伴いラン藻以外の植物プランクトン が炭素制限によりその深度を深くしたことを示唆する⁶。

5 水質改善への検討例

多くの貯水池では、曝気-循環装置(気泡式循環装置) が、夏期のラン藻類の異常増殖対策として導入されてい る。この主目的は有光層で生産した植物プランクトンを 増殖不可能な無光層の深部に沈めることにあるが、その 効果は限定的であるとの指摘もある。しかしながら、こ れまでの運用方法は依然として当初のマニュアル⁷⁷に 則ったものであり、水質観測結果を考慮した運用法の改 善は行われていない。そのため、気泡式循環装置の運用 中にもかかわらず、アオコの広がりを来すこともしばし ば観察されている。そこで筆者らは、この気泡式循環装 置の運用方法を見直すと共に、最適な運用法を導くべく 様々な検討を行ってきている。

ここでは、島根県 F ダムにおいて行った調査研究例 を紹介する。2019年は、7月時点で既にアオコレベル4 の状況にあったが、8月1日より気泡循環を開始した。 なお本検討での気泡吐出深度は、従来の気泡循環⁷⁷(図 5の③)と異なり、表水層(二次水温躍層以浅)の下部 (図5の①)を選定した。水温とpH のより低い深水層 (水温躍層以深)を選定しなかった理由は、一般に深水 層の栄養塩(N, P)濃度が高いことから、その影響を 避けるためである。

図6に気泡式循環装置の運用前,運転1週間後,及び1か月後の各水質鉛直データの結果を示す。筆者ら が気泡循環の最大の目的とする表層 pH の効率的な低下 を図るため,7月30日時点の水温と pH の鉛直分布に 基づき,前述の通り水温躍層(10~15 m)以浅で水温 と pH が最も低い深度 9 m 層にて吐出した。

図6に示すように、気泡式循環装置運用前の水温 は、深度10mまでなだらかに低下しているが、運用開 始後1週間で水温勾配がなくなり一定の水温となっ た。それに伴い表層でアルカリ化していたpHはpH7 台で安定化し、PCYの濃度も激減した。一方、Chl-a については一度減少傾向を示すも、1か月後には開始当 初よりも高い濃度を示した。また、1か月後の検鏡結果 より、その植物プランクトン種の主体が珪藻類であった ことから、気泡式循環装置のpH制御を基盤とする運用 で、ラン藻類の優占増殖を抑制し各植物プランクトン種 が共存できる環境に移行したものと考えられる⁸。

また本結果は,植物プランクトン生産層の pH 制御が 表水層の循環で十分であることを示しており,その分, 従来法に比べて循環に要するエネルギー量も軽減できる ことから,運用管理面における電気代の大幅な削減につ ながることを意味する。



- (1) pH control depth (New method)
- 2 Thermocline(secondary)
- (3) Traditional control depth
- **I** Mixing zone by aeration





6 ま と め

貯水池の水質モニタリングは20年以上前から大きな 改善はなく,現在多くの貯水池で実施されている観測 データは,多くとも1日数回,深度1m間隔の水質 データの蓄積しかない。また計測した生データは吐き出 すのみであり、十分に活用されていないのが現状であ る。しかし、筆者らが本稿で示したように、貯水池に即 した観測項目と観測方法を選択することにより、ター ゲットとする現象の把握が容易となり、それに伴う対策 技術の構築へと発展できることをここに提唱した。

筆者らは、貯水池のラン藻類の異常増殖に対する水質 モニタリングでは、水温、溶存酸素、電気伝導度、クロ ロフィル a、フィコシアニン、濁度、pH、酸化還元電 位の8項目について、深度方向5cm間隔で1日当たり 最低6回の鉛直観測を行っている。また、それらの計 測結果を可視化し、水質改善対策技術へとつなげるべく 検討を重ねている。

7 今後の展望

筆者らは、これまでの結果を整理し、気泡式循環によ る水質変動をクラスタリング分類することで、AIを用 いた運転支援システムの構築を目指している。貯水池の 重要性は、近年の極端な気象変動を考慮すれば、治水の みならず利水面でも重要となるが、筆者らの開発した水 質計自動昇降装置は、その貯留水の品質保全にも配慮で きる有用なツールとして利用されることが期待される。

謝辞 本稿を執筆するにあたり,清家 泰教授(現島根大学 エスチュアリー研究センター客員教授)に助言頂いた。ここに 記し感謝の意を表する。

文 献

- 1) 增木新吾,若林健一,高橋 智,別所 大,戸島邦哲,國 井秀伸:水環境学会誌,35,151 (2012).
- 2) A. E. Walsby: Microbiol. Rev., 58, 94 (1994).
- C. S. Reynolds: "Vegetation processes in the pelagic: A model for ecosystem theory", (1997) (Ecology Institute, Oldendorf/Luhe), (Germany).
- 4)若林徹哉,一瀬 論:"普及版やさしい日本の淡水プランクトン図解ハンドブック",(2008)(合同出版株式会社).
- 5) C. J. Watras, A. L. Baker : *Hydrobiologia*, **169**, 77 (1988).
- 6)鮎川和泰,古里栄一,三上育英,清家 泰:貯水池におけるアオコの初期発生挙動,第83回日本陸水学会(岡山)講演要旨集, 3C-11, (2018).
- 7)国土交通省河川局河川環境課(2005)曝気循環施設及び洗 濯取水設備の運用マニュアル(案),(平成17年10月).
- 鮎川和泰,本橋佑季,古里栄一,清家 泰,中澤 暦,永 淵 修:貯水池におけるアオコの抑制・気泡循環最適運用 の考察(1)第54回日本水環境学会(岩手)年会講演集, 1-B-09-4,(2020).



鮎川和泰(Kazuhiro AYUKAWA) 環境システム株式会社〒660-0083 兵庫県 尼崎市道意町 7-1-3 ARIC512)。島根大 学大学院総合理工学研究科博士後期課程単 位取得退学。理学修士。≪現在の研究テー マ≫貯水池における気泡式循環装置運転支 援プログラムの開発。

E-mail: Kaz-a@venus.dti.ne.jp

会社ホームページURL:	Ī
www.hydrolab.co.ip	
	.i



逆相クロマトグラフィー用 C30 固定相の分離特性

長江 徳和, 塚本 友康, 小山 隆次

1 はじめに

逆相 HPLC において、長さの異なるアルキル基や、 π-π相互作用が働くフェニル基を結合したものなど多 種多彩な固定相が使用されている。数ある固定相の内. 最も多用されているものはオクタデシル基を結合した C18 (ODS) 固定相であり、逆相 HPLC 固定相の主流 となっている。一方、C18よりも長鎖のアルキル基を 結合した固定相についても種々研究が行われ、トリアコ ンチル基を結合した C30 固定相については、1987 年に 牧野ら1)によりオリゴヌクレオチドの分離の優位性や, 同じく 1987 年に Sander ら²⁾によるモノメリックとポリ メリック結合の差の評価などが発表されている。C30 固定相カラムの最初の製造販売は、1994年に発表され た Sander ら³⁾の論文が基になったと思われ、この論文 ではカロテノイド類の異性体の分離は結合密度を高くし たポリメリック結合で、エンドキャッピングを行わず、 シラノール基を残した固定相が最適であると結論付けら れた。このC30カラムは炭素数30のトリアコンチル基 の結合密度の高いポリメリック結合であり、シリカ表面 の固定相としての厚みが C18 固定相に比べ、1.6 倍程度 厚くなってることが原因であると思われるカラム効率 (理論段数)の低さが指摘されていたが、脂溶性化合物 の異性体の分離の優位性の方がカラム効率に勝るとカタ ログなどには記載されていた。その後各社から C30 カ ラムが上市され、モノメリック結合でエンドキャッピン グを施した C30 カラムは C18 とほぼ同じカラム効率が 得られ、脂溶性化合物に限らず、極性化合物でもC18 カラムと異なる選択性を示した。このモノメリック C30 カラムの出現で、C30 カラムの評価も上がり、C18 カラムと同様に C30 カラムは汎用性があり有用性の高 いカラムであると認められる様になった。この様にポリ メリックタイプだけでなくモノメリックタイプの C30 カラムも使用頻度が高くなった。現在,全多孔性C30 カラムは8ブランド以上, コアシェル型 C30 カラムも 3ブランド以上のカラムが利用可能となっている。

本稿では C18 カラムとは大きく異なる分離選択性を 有する C30 カラムの分離特性について紹介する。

2 C30 カラム

各社の C30 カラムについて、カタログなどで公表さ れている物性値を表1に示す。結合密度は炭素含有量 と比表面積から、エンドキャッピングの有無を考慮して 計算した値を示した。炭素含有量やエンドキャッピング の有無等が公表されていないカラムもあり、公表されて いないものは破線で示した。それぞれのカラムはほぼ発 売時期順に上から並べており、Prontosil C30 と YMC Carotenoid カラムは1995年にはすでに販売されており、 Develosil C30 や Wakopak Navi C30 は 1998 年に販売 開始されている。アルキル鎖長の長い C30 固定相の場 合,結合密度の値が3μmolm⁻²以上がポリメリック結 合で,2 μmol m⁻² 以下がモノメリック結合と言われて いる。初期に発売された C30 カラムは C30 の結合密度 からポリメリック C30 であり、それ以降の C30 カラム については、結合密度が計算されたものはモノメリック C30 であった。2020 年に US Pharmacopeia (米国薬局 方)にLCカラムの固定相としてC18(L1)を登録し ているメーカー数は78社であるが、表1に記載された C30 カラムは7 社から販売されており、C18 カラムと 比べると約 1/10 の HPLC カラムメーカーのみが C30 カラムを供給していることになる。

3 ポリメリック C30 とモノメリック C30 の 差

図1にはポリメリック C30 カラム,モノメリック C30 および一般的な C18 カラムを用いたビタミン Eの 分離を示す。ビタミン E (トコフェロール) はメチル基 の数と結合位置の差により4 種類の a, β, y, δ-トコ フェロールが存在する。その構造式は図1の中に示さ れている。C18 カラムは二つのメチル基が結合した位 置異性体である β-トコフェロールと y-トコフェロール が分離できないが,C30 カラムは分離できる。ポリメ リック C30 とモノメリック C30 カラムの β と y-トコ フェロールの分離係数 (a) と分離度 (R) を比較する と,分離係数は結合密度の高いポリメリック C30 の方 が大きな値となったが,分離度は逆にモノメリック

カラム名	結合相	シリカ の種類	粒子径 (µm)	細孔径 (nm)	比表面積 (m ² g ⁻¹)	炭素含有量 (%)	結合密度 (µmol m ⁻²)	エンド キャッピング
Prontosil 120-C30	C30	FPP	3	12	300	25	3.4	No
Prontosil 200–C30	C30	FPP	3, 5	20	200	20	3.7	No
Prontosil 300-C30	C30	FPP	3, 5	30	100	13	4.3	No
YMC Carotenoid	C30	FPP	3, 5	12				
Develosil C30	C30	FPP	3, 5	14	300	18	1.8	Yes
Wakopak Navi C30	C30	FPP	5					
Sunrise C30	C30	FPP	3, 5	12	340	18	1.8	Yes
Sunniest RP-AQUA	C30	FPP	3, 5	12	340	16	1.4	Yes
Acclaim C30	C30	FPP	3, 5	20	200			
SunArmor RP-AQUA	C30	FPP	3, 5	12	340	18	1.7	Yes
Accucore C30	C30	SPP	2.6	15	90			
SunShell C30	C30	SPP	2.6	12	95	6.5	1.8	Yes
SunShell RP-AQUA	C30	SPP	2.6	16	90	4	1.3	Yes
Halo C30	C30	SPP	2.7	16	90	4.5	1.5	Yes

表1 C30 カラムの物性値

※FPP:全多孔性シリカ,SPP:表面多孔性シリカ(コアシェルシリカ)



図1 C18 と C30 カラムによるビタミン E の分離 カラム、固定相は図中に表示、250 mm×4.6 mm i.d., 5 µm;移動相、メタノール/水=97/3;流速、 1.0 mL/min;カラム温度、30 °C;検出、UV at 295 nm;ピーク、図中に表示。

C30 の方が大きくなった。通常は分離係数が高いほど 分離度も大きくなる傾向があるが、ポリメリック C30 カラムはカラム効率が低く、理論段数がモノメリック C30 の約半分で、しかもテーリングが大きいため、分 離度が低くなった。図2には核酸塩基の分離をポリメ リック C30 とモノメリック C30 カラムで行った。C30 カラムは 100 % 水系移動相条件でも保持の再現性は高 く^{4)~6)},両 C30 カラムとも図 2 の条件では送液停止前 後でもほぼ保持時間の変化はなかった。モノメリック C30 カラムはシャープなピーク形状でウリジンピーク は 19000 段の理論段数を示したが,ポリメリック C30 カラムはすべてのピークが幅広くなっており,チミンの ピークは 3800 段であった。又ポリメリック C30 とモノ メリック C30 カラムでは,ウリジンとチミンの溶出順 序が逆転した。ポリメリック C30 はエンドキャッピン グが施されておらず,残存シラノール基が多く,水素結 合性が高くなるため,チミンの保持が大きくなったと考 えられる。これは水素結合性の高い Biphenyl 固定相で もチミンの保持が相対的に大きくなることと同じである と考えられる。脂溶性化合物から高極性化合物まで,溶 質の極性(疎水性)にかかわらず,ポリメリック C30 カラムはモノメリック C30 カラムに比べ,1/2以下の 理論段数であった。ポリメリック C18 カラムでも有機 溶媒/水移動相の有機溶媒濃度比率が 50%以下になる



図 2 ポリメリック及びモノメリック C30 カラムによる核酸 塩基の分離

カラム,固定相は図中に表示,250 mm×4.6 mm i.d.,5 μ m;移動相 10 mmol L⁻¹リン酸緩衝液 (pH 7.0);流速, 1.0 mL min⁻¹;カラム温度,30 °C;検出,UV at 250 nm;ピーク,1=亜硝酸ナトリウム(t₀),2=シトシン, 3=ウリジン,4=シチジン,5=チミン,6=ウリジン。 と、ピークがブロードになることと同様に、ポリメリッ ク C30 カラムは有機溶媒濃度 100 % からピークがブ ロードになる。これは高密度に C30 が結合された固定 相の特徴であると推察される。異性体の分離係数は結合 密度が高い程大きくなる傾向があるが、ピークの理論段 数を考慮すると、最終的に分離度を上げるためには C30 の結合密度が 1.8 μmol m⁻² 前後のモノメリック C30 カラムが異性体を含めた多くの化合物の分離に適 していると言える。

4 C18 カラムと C30 カラムの比較

4・1 脂溶性化合物や疎水性化合物の分離

図 3 にはビタミン K1 の trans 体と cis 体の分離を示 す。カラムはコアシェル C30 としてクロマニックテク ノロジーズの SunShell C30 と A 社 C30 を用いた。ま た、C18 カラムとして SunShell C18 を用いた。ビタミ ン K1 の trans-cis 体は C30 カラムでは分離できたが. C18 カラムでは分離できなかった。またカラム温度は 低いほど trans-cis 体の分離係数は大きくなった。これ は図1のビタミンEの β -トコフェロールと γ -トコ フェロールの分離も同様であり、カラム温度の低下に伴 い分離係数は大きくなる。C30カラムの比較として、 SunShell C30 と A 社 C30 のビタミン K1 の保持時間と、 trans-cis 体の分離を比べると、SunShell C30 の方が、 保持時間は長く分離係数は大きくなった。A 社 C30 は 細孔径が15nm であることは開示されていたが、炭素 含有量については開示されていない。細孔径の小さい SunShell C30は、より比表面積が大きく保持時間は長 くなると考えられるが、分離係数の差は C30 の結合密 度が大きな要因であると考えられる。長江ら⁷⁾は細孔径



図 3 ビタミン K1 の異性体の分離

カラム,固定相は図中に表示,100 mm×2.1 mm i.d., 2.6 µm;移動相,メタノール/水=96/4;流速,0.35 mL/min;カ ラム温度,図中に表示;検出,UV at 250 nm;ピーク,図中に表示。



図 4 α, β-カロテンの分離

カラム,固定相は図中に表示,250 mm×4.6 mm i.d.,5 µm;移動相,アセトニトリル/クロロホルム= 80/20;流速,1.0 mL/min;カラム温度,30℃;検出;UV at 450 nm;ピーク,図中に表示。

の異なるコアシェルシリカを用い、更にトリアコンチル 基(C30)の結合密度を変えたC30充塡剤を調整し、 β-トコフェロールと γ-トコフェロールの分離係数とビ タミン K1 の trans-cis 体の分離係数を求め、細孔径と 結合密度の最適値を求めた。その結果は、結合密度が高 いほど分離係数は高くなったが、結合密度が2µmol m⁻²以上になると、理論段数が下がり、ピークテーリ ングが出るようになった。細孔径 12 nm と 16 nm の比 較において、メタノール/水系移動相使用時にはトリア コンチル基は倒れ込み固まった状態になっていると考え られ、細孔径が小さいほど、細孔内部で倒れ込んだトリ アコンチル基の密度が上がると推察される。計算上同じ 結合密度でも、細孔径の小さい充塡剤の方が、細孔内部 では密度が高くなっており、細孔径 12 nm の方が細孔 径 16 nm より異性体である β-トコフェロールと y-ト コフェロール分離には有利であった。カラムの理論段数 と異性体の分離係数の両方を考慮すると、結合密度を 1.8~1.9 µmol m⁻² に調整した細孔径 12 nm の充塡剤が 最終的に異性体の分離度が高くなることが結論付けられ た。A社C30のトリアコンチル基の炭素含有量は公表 されておらず、炭素含有量と比表面積から計算される結 合密度は分からないが、図3に示されているビタミン K1の trans-cis 体の保持時間と分離係数から推察する と、A社C30のトリアコンチル基の結合密度は1.5 µmol m⁻² 程度である。

図4には α , β -カロテンの分離を示す。図1のC18と モノメリックC30カラムと同じカラムをカロテンの分 離にも用いた。C30カラムはC18カラムに比べ,約2 倍の保持時間を示した。又 α , β -カロテンの分離係数は C18 が 1.059 であるのに対し C30 は 1.148 となり、C30 は十分な分離が得られた。天然物のカロテンの測定では *α*-カロテンピークと*β*-カロテンピークの間に3本程度 の不純物ピークが存在することが知られてるが、C18 カラムではこの不純物成分は全く分離できない。図1 のビタミンEの分離では炭素含有量が同じ18%であ る C18 と C30 カラムはほぼ同じ保持時間であった。α, β-カロテンの分離では、両カラムともビタミン E を分 離した時と同じカラムであるにもかかわらず、C30 カ ラムは C18 カラムの約2倍の保持時間を示した。ビタ ミンEの分離とビタミンK1の分離では大きく異なっ た保持挙動となった。この保持挙動は長江ら⁸⁾⁹⁾の論文 で示されている様に、溶媒和により固定相の容積が変化 することに起因している。メタノールはオクタデカン (C₁₈H₃₈) やトリアコンタン(C₃₀H₆₂) を溶かすことが できないので、メタノール/水系移動相では C18 固定相 やC30固定相のアルキル基は固まった状態であり、メ タノールは固まったアルキル基固定相の上部に少量溶媒 和している。一方クロロホルムはオクタデカンやトリア コンタンを溶かすことができるため、固まったアルキル 基内にクロロホルムは入り込み、図4に示されている 様に固定相はアルキル基が立ち上がった状態になってい ると考えられる。又溶媒和した溶媒は固定相として働く ため、C18 固定相とC30 固定相では固定相容量が大き く異なっている。炭素含有量が同じ 18% である C18 固定相とC30固定相は、メタノール/水系移動相では固 まっており、固定相容量がほぼ同じであるため、ビタミ ンEの保持時間はC18カラムとC30カラムでは大きな 差はなく、α、β-カロテンの分離には移動相にクロロホ



図5 o, m, p-ターフェニルの分離 カラム, SunShell C18, 2.6 µm 150 mm×4.6 mm i.d., Sunrise C30, 3 µm, 150 mm×4.6 mm i.d.;移動相, メタ ノール/水=90/10;流速, 1.0 mL/min;カラム温度, 25℃;検出, UV at 250 nm;ピーク,図中に表示。

ルムが20%加えられているため、クロロホルムの溶媒 和により固定相容積がC30固定相ではC18固定相の約 2倍になって、保持時間が約2倍になったと考えられ る。ここで留意すべき点としは、メタノール/水系移動 相では炭素含有量が同じ場合にはアルキル鎖長に関係な く保持はほぼ等しくなること⁹である。

図5には*o*, *m*, *p*-ターフェニルの分離を示す。C18 カ ラムでは*m*-ターフェニルと*p*-ターフェニルは近接し ているが分離は達成されている。しかしC30 カラムで は*o*, *m*, *p*-ターフェニルはすべて十分な分離が達成され ている。様々な化合物のメタ体・パラ体の分離は難しい ことが多いが、C30 カラムはC18 カラムに比ベメタ 体・パラ体の分離が優れていることが多い。図6には 石油業界で話題となる BTEX の分離を示す。ベンゼ ン、トルエン、エチルベンゼン及び*o*, *m*, *p*-キシレンの 分離はC30 カラムを用いることですべて成分が分離で きるが、一般的なC18 カラムでは*m*-キシレンと*p*-キ シレンが重なり、分離できない。カラム温度は25℃よ りも15℃の方が分離が向上した。

4・2 高極性化合物の分離

図7と図8にはヌクレオチドと水溶性ビタミンの分離を示す。両試料とも高極性化合物であり,移動相には 有機溶媒を含まない緩衝液のみを用いた。3種のC18 カラムとC30 (Sunniest RP-AQUA)カラムを用いた。 3種のC18カラムは極性基埋め込み型のC18固定相で あり,すべて100%水系移動相使用時でも保持の再現 性があるC18-AQタイプであると公表されている。ヌ クレオチドの分離ではC18カラムは一部のピークで分 $25 \circ C$ 1 4 5 34 4 5 34 4 5 36 7 Retention time / min $15 \circ C$ 1 4 5 20 25 30 Retention time / min 4 5 4 5 3 4 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 3 4 4 5 4 5 3 4 4 5 4 5 4 5 3 6 4 5 4 5 5 6 3 6 5 6 5 6 5 6 5 6 6 6 7

図 6 BETX の分離

カラム, Sunrise C30, 3 µm 250 mm×4.6 mm i.d.;移動 相,メタノール/水=70/30;流速,0.7 mL/min;カラ ム温度,図中に表示;検出;UV at 250 nm;ピーク,1 =ベンゼン,2=トルエン,3=エチツベンゼン4=o-キ シレン,5=m-キシレン,6=p-キシレン。

離不十分であったが、C30 カラムはすべてのピークが 完全分離した。保持時間の比較においては3種のC18 カラムはほぼ同じであり、最後に溶出する 5'-AMP は 10 分前後であった。しかし C30 カラムでは最後のピー クの 5'-AMP は 23 分に溶出した。C30 カラムは C18 カラムに比べ保持時間が2倍以上になり、分離が改善 された。逆相クロマトグラフィーでは移動相中の有機溶 媒濃度を下げることにより保持時間を長くすることがで きるが、有機溶媒を含まない移動相を用いた場合には有 機溶媒濃度をこれ以上下げることはできないので、保持 時間が長いことは高極性化合物の分離には有利である。 図8の水溶性ビタミンの分離についてもC30カラムは 保持時間が長く, C18 カラムの 1.5 倍以上の保持時間を 示した。図7と図8で使用したC30カラムはSunniest RP-AQUA であり、塩基性化合物のテーリングをより 減らすために、高温でのエンドキャッピングが施されて いる。このエンドキャッピングの反応条件下では C30 の結合密度を高く留まらせることができず、表1に示 されている様に結合密度は 1.4 µmol m⁻² になってしま う。結合密度 1.8 µmol m⁻² の C30 (Sunrise C30 など) を用いれば、ヌクレオチドや水溶性ビタミンの保持時間 が更に長くなることが確認されている。

図9には酸性条件(pH2.3)と弱アルカリ性(pH 8.0)の耐久性試験を示す。酸性条件では酸による加水 分解でアルキル基がシリカ表面から脱離¹⁰⁾するので、 縦軸は初期の保持時間を100%とする相対保持時間と した。またアルカリ性条件ではアルカリによる加水分解 でアルキル基も少しは切れるが、主には基剤のシリカが 溶け出し¹⁰⁾、充填剤量が減る。その結果カラム IN 側に



図7 ヌクレオチドの分離

カラム,固定相は図中に表示,250 mm×4.6 mm i.d.,5 µm;移動相,50 mmol/L リン酸緩衝液 (pH 6.0);流 速,1.0 mL/min;カラム温度;30 ℃;検出,UV at 260 nm;試料,ヌクレオチド;ピーク,1=5'-CTP,2 =5'-CDP,3=5'-CMP,4=5'-GTP,5=5'-GDP,6 =5'-GMP,7=5'-ATP,8=5'-ADP,9=5'-AMP。



図8 水溶性ビタミンの分離 カラム、固定相は図中に表示、250 mm×4.6 mm i.d., 5 µm;移動相、50 mmol/L リン酸緩衝液 (pH 6.9);流 速, 1.0 mL/min;カラム温度、30℃;検出;UV at 250 nm;ピーク、1=オロト酸、2=ピリドキサール HCl、3=ピリドキシン、4=ニコチンアミド。

隙間が発生し,理論段数が減少する。したがってアルカ リ性条件では縦軸を相対理論段数とした。アルカリ性条 件でのシリカ基剤からシリカの溶け出す濃度は時間の経 過と共に指数関数的に増大する¹¹⁾ため,理論段数はあ る時間経過後急激に下がる。酸性条件と弱アルカリ性条 件の両条件で,C30カラムが最も高い耐久性を示し た。特に弱アルカリ性条件ではC30と他のC18カラム の耐久性の差は大きくなった。100%水系移動相で保 持時間の再現性を高くしたC18固定相は,この試験で 用いた極性基埋め込み型のC18であったり,極性の高 いシリル化試薬でエンドキャッピングを行ったり,オク



 図 9 酸性条件 (pH 2.3) と弱アルカリ性 (pH 8.0)の耐久性 耐久性試験条件;移動相,アセトニトリル/0.1%リン 酸 (pH 2.3) = 2/98,20 mmol/Lリン酸緩衝液 (pH 8.0);流速,1.0 mL/min;カラム温度,40 ℃。 測定条件;移動相,アセトニトリル/水=70:30;流速, 1.0 mL/min;カラム温度,40 ℃;試料,ブチルベンゼ ン。

タデシル基の結合密度を半分程度に下げたりしている。 これらの C18-AQ タイプの固定相は,通常の C18 固定 相に比べ、疎水性が下がっていることからシリカ表面近 くに移動相の水が接触し易く、加水分解が起こり易くな り, 耐久性が低くなる。一方 C30 固定相は C18-AQ タ イプの固定相とは異なり、疎水性を下げるような操作を 行っていないので、耐久性が高いと考えられる。細孔径 12 nm で比表面積 340 m² g⁻¹ のシリカ基剤にトリアコ ンチルシリル化試薬を無水条件で反応させ、疎水性のト リメチルシリル (TMS) 化試薬でエンドキャッピング を施した C30 充塡剤は炭素含有量が約 18% となる。 一方同じシリカ基剤に C18 を結合しエンドキャッピン グを施した一般的な C18 充塡剤の炭素含有量もほぼ同 じ18%になる。C30はアルキル鎖長が長いため、細孔 径 12 nm のシリカ基剤では、立体障害により結合密度 が C18 に比べ低くなり、結果的に C18 とほぼ同じ炭素 含有量になる。つまり、C30 固定相と一般的な C18 固 定相は炭素含有量が同じであるため、疎水性も同程度に なり、耐久性も大きく変わらない。

5 ま と め

ポリメリック C30 カラムとモノメリック C30 カラム は同じ C30 カラムであるが,全く別物と考えた方が良

いと思われるほどピーク形状やカラム効率が異なる。ポ リメリック C30 カラムは開発目的であったカロテノイ ド類の分離に特化したカラムであると言える。本稿では 紹介していないが、モノメリックC30 (Sunrise C30 や Sunniest RP-AQUA) カラムは逆相モードで分析され ている試料の 50 % 以上が C18 カラムとほぼ同じ分離 となる。さらに C18 カラムに勝る分離がモノメリック C30 カラムでは可能であり、高極性化合物や脂溶性化 合物で C18 カラムを凌駕している。C30 カラムは少数 のカラムメーカーのみが製造販売しているが、これはア ルキル鎖の長いトリアコンチルシリル化試薬の取り扱い が難しいことに起因していると思われる。試薬の融点, 沸点, 溶媒への溶解力などを考慮することがトリアコン チルシリル化試薬には重要である。今後多くのカラム メーカーから C30 カラムが開発・製造されるようにな り、C30カラム同士で切磋琢磨することにより、更な る高性能 C30 カラムの出現が期待される。

文 献

- K. Makino, H. Ozaki, H. Imaishi, T. Takeuchi, T. Fukui: *CHEMISTRY LETTERS*, 16, 1251 (1987).
- 2) L. C. Sander, S. A. Wise: Anal. Chem., 59, 2309 (1987).
- L. C. Sander, K. E. Sharpless, N. E. Craft, S. A. Wise: Anal. Chem., 66, 1667 (1994).
- 4) 長江徳和, 榎並敏行:分析化学, 49,887 (2000).
- 5) 榎並敏行, 長江徳和: Chromatography, 22, 33 (2001).
- N. Nagae, T. Enami, S. Doshi: LCGC North America, 20, 964 (2002).
- N. Nagae, T. Tsukamoto, S. Kojima : *HPLC2016*, P-T-0225, (2016).

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/Sunrise_catalog.pdf http://chromanik.co.jp/pdf/SunArmor_catalog.pdf (http://chromanik.co.jp/technical/pdf/HPLC2016_ poster.pdf) (2021 年 7 月 21 日,最終確認).

- 8) 長江徳和:食品衛生学雑誌, 57, J-109 (2016).
- 9) 長江徳和:LC とLC/MSの知恵, 1,8 (2020).
- 10) 長江徳和:LC と LC/MS の知恵, 2,6 (2021).
- 11) N. Nagae, D. Ishii: American Laboratory, 27, 20 (1995).

長江徳和 (Norikazu NAGAE)

E-mail:nagae@chromanik.co.jp

担執筆) (オーム社)。

株式会社クロマニックテクノロジーズ(〒

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







塚本友康(Tomoyasu TsukaMoto) 株式会社クロマニックテクノロジーズ(〒 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) 株式会社クロマニックテクノロジーズ (〒 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



● 糖鎖の高感度分析を目的とした マルチカチオン性タグの開発

糖鎖は糖タンパク質や糖脂質の生理機能において重要 な役割を果たしており、バイオ医薬品や臨床診断におい て糖鎖構造およびプロファイルの解析が重要視されてい る。糖鎖のプロファイル解析は、タンパク質からペプチ ド-N-グリコシダーゼ F (PNGaseF) などで糖鎖を切 り出した後、高速液体クロマトグラフィー (LC) やキャ ピラリー電気泳動 (CE) による試料の分離・精製、質 量分析 (MS)、データ解析を経て達成される。糖鎖は UV 吸収やフルオロフォアを持たない上、MS でのイオ ン化効率が低いため、LC-MS や CE-MS ベースの高感 度分析用に多くの標識試薬¹⁾²⁾が開発されている。今回、 CE-レーザー誘導蛍光検出 (CE-LIF) および CE-MS のためのマルチカチオン性蛍光標識試薬を開発した Krenkova らの研究³⁾を紹介する。

CE を用いた糖鎖解析には、糖鎖の還元末端に蛍光標 識試薬を導入する方法が汎用されている。8-アミノピ レン-1,3,6-トリスルホン酸(APTS)は糖鎖分析で一 般的に用いられる標識試薬の一つであり、構造中の三つ の硫酸基により強く負に帯電している。CE では分析対 象物の電荷が多いほど分離効率が高くなる⁴ため、糖鎖 を APTS 標識することで CE-LIF における良好な分離 と高感度検出が可能となる。一方、MS における負イオ ンモード検出は正イオンモードと比較して感度が低く、 APTS 標識と CE-MS を組み合わせた糖鎖分析に関す る報告は少ない⁵⁾。

Krenkova らは APTS の三つの硫酸基を 1-メチルピ ペラジン誘導体化した APTMP, ヨウ化 1,1-ジメチル ピペラジニウム誘導体である APTDP をそれぞれ合成 した。APTMP と APTDP はそれぞれ構造中の第 3 級 アミンと第 4 級アンモニウム部分によって恒久的に帯 電しており,エレクトロスプレーイオン化 (ESI)-MS においてマルチカチオン性タグとして機能すると期待さ れる。APTMP, APTDP でそれぞれ標識されたマルト ヘプタオースの励起および蛍光極大は 492 nm 前後, 553 nm 前後であり,励起極大は LIF で一般的に利用さ れるアルゴンイオンレーザーのスペクトル線 (488 nm) とほぼ一致した。APTMP および APTDP を用いて 5 種類のオリゴ糖標準品を測定した結果,いずれも検出限 界が sub-µmol L⁻¹であった。また,ウシリボヌクレ アーゼ B およびヒト免疫グロブリン G から PNGase F で切り出した遊離糖鎖について、APTMP 標識と正イ オンモードでの CE-MS によって検出が可能であっ た。これらのマルチカチオン性タグが、糖鎖の高感度分 析のための強力なツールとなる可能性が示唆される。今 後、マルチカチオン性タグの研究が進むことで、糖鎖の みならず様々な生体分子を対象としたプロファイリング にも役立つことが期待される。

- 1) H. Wilkinson, R. Saldova: J. Proteome Res., 19, 3890 (2020).
- D. G. Delafield, L. Li: Mol. Cell. Proteomics, 20, 100054 (2021).
- J. Krenkova, M. Liskova, R. Cmelik, G. Vigh, F. Foret: Anal. Chim. Acta, 1095, 226 (2020).
- E. A. Savicheva, J. Seikowski, J. I. Kast, C. R. Grünig, V. N. Belov, S.W. Hell: Angew. Chem. Int. Ed., 60, 3720 (2021).
- 5) G. Jarvas, M. Szigeti, J. Chapman, A. Guttman: Anal. Chem., 88, 11364 (2016).

〔東北医科薬科大学薬学部 小松祥子〕

―――ブラスチック中 **POPs** 様臭素系難燃剤の 迅速スクリーニングの現状

プラスチック固形廃棄物 (PSW) は再利用・リサイ クルが可能であるが、残留性有機汚染物質(POPs) に 関するストックホルム条約(POPs条約)で指定された 臭素系難燃剤 (BFR) 濃度が一定の基準を上回る場合、 プラスチックのマテリアルリサイクルを行うことは不可 能である。現在 POPs に指定されている臭素系難燃剤 のうち、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) は、難 燃剤としてプラスチック,繊維製品,電子筐体,プリン ト基板に、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は、 発泡ポリスチレン (EPS) や押出ポリスチレン (XPS) など建築用断熱材やカーテン等に添加される難燃剤とし て広く利用されていた。4-7 臭素化 PBDEs, HBCD, Deca-BDE はそれぞれ 2009 年, 2013 年, 2017 年にス トックホルム条約の附属書Aに追加され、現在は製 造・利用が原則禁止されているが、これまでに製造され た製品中にこれら化合物が含まれているため、リサイク ル可能なプラスチック製品を容易に識別するための迅速 分析法が求められている。

Stubbing らは欧州における廃プラスチック中におけ る臭素系難燃剤スクリーニングのフローとその限界につ いて紹介している¹⁾。欧州では基準値を 1000 mg kg⁻¹ と定め、複数の技術を組み合わせて廃プラスチックのス クリーニングが行われている。最も上流ではしばしば蛍 光 X線(XRF)を用いた臭素のモニタリングが行われ る。近年ではハンドヘルド型の簡便な XRF 装置が広く 流通しており、臭素の検出下限値も 10 mg kg⁻¹ 程度と スクリーニングに十分な性能を備えている。しかし、 XRF で検出される臭素はあくまで総臭素であるため、 基準値を超過している場合には質量分析計による検証が 必要である。XRF による測定で、臭素濃度が 2500 mg kg⁻¹以上であると判定された試料について,質量分析 計を用いて再検証を行ったところ,20%以上の製品で は POPs-BFR 濃度が1000 mg kg⁻¹を下回った。なお, PBDEs はガスクロマトグラフ質量分析計,HBCDs は 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計により測定 されている。これらの結果から,XRF は迅速な初期ス クリーニングには有用であるものの,XRF の測定にお いて基準を超過した試料のうち,一定以上の廃プラス チック試料については,実際の対象物質である POPs-BFR 濃度が基準を下回っていることが示唆される。こ のため,質量分析計による迅速スクリーニングについて はいまだ需要があり,パイロライザによる前処理なしで の分析法や,shortカラムを用いた迅速分析法が提案さ れている²⁾。

- W. A. Stubbings, M. A.-E. Abdallah, K. Misiuta, U. Onwuamaegbu, J. Holland, L. Smith, C. Parkinson, R. McKinlay, S. Harrad: *Sci. Total Environ.*, **780**, 146543 (2021).
- F. Akoueson, C. Chbib, S. Monchy, I. Paul-Pont, P. Doyen, A. Dehaut, G. Duflos : Sci. *Total Environ.*, **773**, 145073 (2021).

〔千葉大学予防医学センター 江口哲史〕

一原 稿 募

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。

集=

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)

愛犬の歯周病に気をつけてください

山梨大学 植田郁生先生よりバトンを受け取りました 麻布大学 獣医学部の杉田和俊と申します。植田先生に は日本分析化学会のガスクロマトグラフィー研究懇談会 でお世話になっております。私は年齢的には、あと数年 で還暦を迎えるのですが、大学の教員になってやっと7 年目、まだ講師です。それまでは受託分析機関で環境分 析と計量管理を業務としていました。いわゆるサラリー マンとして約27年勤務し、50歳を目前に大学の講師に 転身しました。転職にあたり、麻布大学の教授より講師 の件を紹介していただきました(もちろん公募に応募し ました)。そのきっかけは、今から20年程前、その教 授(当時准教授)の「多環芳香属炭化水素(PAH 類) やダイオキシン類を含む大気浮遊粉塵が肺内に沈着して いることを証明したい」と言われたことに協力したこと だと思います。PAH 類やダイオキシン類は不完全燃焼 により生成し、大気浮遊粉塵中の環境汚染物質として代 表的な化合物でした。学生時代に生体中の PCB を分析 した経験から、試料である肺を鹼化し・溶媒で抽出し、 カラム処理を行い、GC/MS 等で測定することができ、 論文にもなりました。私にとっては、獣医学部ならでは の研究に触れた最初の一歩でした。そして、大学の教員 になって最初に驚いたのは「研究者番号」です。もちろ ん、この雑誌を読まれている多くの方はご存知だと思い ますが、普通のサラリーマンは全く知らないことだと思 います。事務の方から「先生の研究者番号,教えてくだ さい」と言われた時に、「それは何でしょうか?」と答 えてしまいました。「お持ちではないなら、申請します」 と明るく対応していただきましたが、きっと電話を切っ ろに転職したと、一瞬ですが後悔したことを覚えていま す。

麻布大学は東京の隣、相模原市に位置し、大学構内に 大型産業動物の実習施設を備え、街の獣医さんから研究 者まで幅広く人材を育成しています。その中で、私は獣 医学部の公衆衛生学の研究室に所属しています。公衆衛 生学を簡単にいうと「集団の健康を対象とする学問」で す。集団の健康には環境保全・環境改善も必要であり, 環境の評価も必要になります。そこで、私の所属する研 究室では、環境における有害成分の評価や動物の健全な 育成に関する研究をテーマにしています。具体的な研究 テーマの一つとして歯周病に関するテーマを紹介しま す。人でも口臭は大きな問題になっていますが、ペット の口臭も家族にとっては大きな問題です。我が家の犬で も口臭がある犬とない犬がおり、予備測定などに協力し てもらっています。犬の口内空気中の揮発性硫黄化合物 (volatile sulfur compounds, VSC) を中心に、直接ある いは固相吸着させて捕集し、センサーGCやGC/MSで 測定しています。測定の結果、犬でも人と同じように硫



写真 ロ内ガスの捕集の様子

化水素やジメチルサルファイドなどの VSC が口内ガス の中に検出され、口臭の主成分であると考えられていま す。この口臭測定では人の口臭測定用のセンサー GC を 利用しました。しかし、シリンジに試料を採取すること に関しては大きな問題があります。犬は人と異なり、言 葉によるコミュニケーションができないため、試料採取 がとても難しいです。例えば、この口臭測定では、人で はシリンジを咥えてもらい、口を閉じて、口の中に空気 を溜め数分そのままの状態でいてから数回ポンピングし てシリンジ内に口内空気を採取します。しかし、犬は口 を閉じていることが苦手です。シリンジを咥えてとなる と更にハードルが上がります。更に、飼い主さん以外の 人には警戒心を示すことも考えられます。再現性の高い 測定には技術と経験と忍耐と相性が必要になります。犬 たちに嫌われないデバイスの開発や侵襲性の低い測定方 法を検討し、口内ガスに含まれる口臭成分やその組成な どから歯周病菌の特定,早期の適切な治療につなげたい と考えています。歯周病は、細菌によって引き起こされ る炎症性疾患で、歯茎や歯を支える骨などが溶けてしま う病気ですが、酷くなると歯が抜けてしまい、食事に支 障をきたします。人と異なり簡単に入れ歯を作ることも できません。愛犬家の方は他の病気も含め、愛犬の健康 を日常的にケアしてあげてください。

それでは、臭い話はそろそろ切り上げ、この口臭の研 究にも協力していただいた大学の後輩でもある日本電子 の白田志保さんにバトンを渡したいと思います。

〔麻布大学獣医学部 杉田和俊〕

第81回分析化学討論会(山形,2021,オンライン開催) 一地球と人間の未来を見つめる分析化学—

今年は第81回分析化学討論会を、5月22日(土)・ 23日(日)の二日間にわたってオンラインで開催いた しました。本来は山形大学米沢キャンパスで開催する予 定でしたが、新型コロナウイルスの影響により現地での 対面開催は困難と判断しました。1974年の第35回分析 化学討論会以来47年ぶりの山形県米沢市での開催予定 でしたので、研究討論以外にも米沢牛を始めとする郷土 料理や地酒を楽しんでいただこうと準備を進めておりま したが、残念に思います。

実行委員会の準備は例年では前回の討論会での引継会 から開始することが通例でしたが、北海道教育大学札幌 校での第80回分析化学討論会は新型コロナウイルスの 影響で要旨発行のみだったため、実行委員長の蠣崎悌司 先生から第79回分析化学討論会でのマニュアル等を受 け取りました。実行委員会も開けず、開催形式が決まら ない中, 討論主題を先に決めることになり, 実行委員有 志で選定してスタートしました。時間の余裕が少ないと ころでオーガナイザーの皆様には感謝しております。実 行委員会はすべてオンラインで行い、講演申込や参加登 録を従来通りの国際文献社、参加者の web 上でのプ ラットホーム作成を熊谷省吾先生・唐島田龍之介先生 (東北大院環境)にお願いし, SES 仙台に委託すること で対応いたしました。討論会のほとんどのアナウンスを 実行委員会の HP から行いましたが、鈴木保任先生(金 沢工大バイオ・化学)の献身的なご協力のおかげでス ムーズに進行できました。

本討論会への参加者は通常の対面時に比較して,オン ラインの場合にどの程度になるか未知数でしたが,オン ラインでの当日手続きは難しいため,すべて事前予約に いたしました。本討論会への有料参加者は,426名(早 期予約登録342名,通常予約登録59名,早期・通常予 約非会員25名),発表件数は総講演数 277件でありま した。内訳としては,主題講演37件(依頼26件・応



第81回分析化学討論会実行委員会HP

募 11 件), 一般講演 112 件 (口頭 87 件・ポスター 25 件), 若手ポスター講演 113 件, テクノレビューロ頭講 演 1 件, 産業界 R&D 紹介ポスター 12 件, 高校生ポス ター 2 件でした。講演件数もオンラインのため減少す ると予想しておりましたが,皆様のご協力もあり, 例年 の7割程度まで集まり無事開催することができました。

第81回分析化学討論会では、それぞれの分野で活躍 中の研究者による依頼講演を含む主題討論講演を企画し ました。討論主題として、「ニューノーマルと分析化 学」、「実行キーで始まる分析化学」、「エクスポゾームと 分析化学」、「廃炉に貢献する分析化学」、「SDGs と分析 化学」、「産業界に貢献する分析化学」の計6件を取り 上げました。また、産業界 R&D 紹介ポスターは参加無 料で公開し、一般の学生や社会の皆様にもぜひご参加頂 きたいと考えました。他にもオンラインでの開催である ことを活用し、協賛企業によるバナー広告を通して分析 装置などに関する最新の情報が提供されました。また、 昨年に引き続き、高校生ポスター発表を行いました。中 学生を含む高校生が分析化学の面白さに触れて将来の道 を選択する判断材料となることを期待して企画しました。

1 討論主題

討論主題は、新型コロナウイルスや循環型社会への対応として変化していく社会状況を反映させたものや AI が注目される状況でのプログラミングや暴露評価のなど先進的なテーマを選択しました。また、事故から 10 年の節目において廃炉にかかわる分析化学、企業・産学連携での分析化学を討論することといしました。以下に各テーマの内容について記載します。

(1) ニューノーマルと分析化学 [オーガナイザー:火

原彰秀(東北大多元研),西澤精一(東北大院理)] 新型コロナウイルス感染拡大は、社会に大きな影響を 与え、直接的な感染拡大の状況には、引き続き高い関心 が払われている。副次的なことであるが、働き方や会議 のやり方など多くの面で急激な変化が起きた。この変化 は単に感染拡大防止という防疫面を越えた、不可逆なイ ンパクトを社会の各層に与えると考えられる。このいわ ゆる「ニューノーマル」とわれわれ研究者との接点を考 えたとき、感染拡大や分析の現状の認識はもちろんのこ と、新たに関心を集めるだろう分析サービス、遠隔会合 などのための新しいツールを使いこなす理系人材イメー ジ・キャリアなど、われわれのマインドセットそのもの を考え直すべきことがらも多いと想像される。

本シンポジウムでは、上記のような各分野の様々な観



Webex での口頭発表

点から、「ニューノーマル時代」の議論に役立つと思わ れる話題を幅広に選びました。シンポジウム参加者それ ぞれが、自身の「ニューノーマル」を考えるきっかけと なることをめざし、そのガイドとなるような依頼講演を お願いしました。(22 日午前)

(2) 実行キーで始まる分析化学 [オーガナイザー:福山真央(東北大多元研)]

実験の自動・高速化,得られたデータの多変量解析に よる理解…など,プログラミングは分析化学研究を様々 な角度から支えてきた。また近年,機械学習や人工知能 の発展により,これまでとは異なる種類・質・量の実験 データに基づく分析法が実現されている。同時に,Python などの言語では様々なライブラリが提供されてお り,専門的な教育がなくても容易にプログラミングがで きる環境が整ってきた。一方で,分析化学研究において は、プログラミングはあくまでも縁の下の力持ちのよう な存在であり,明に議論する機会はほとんどなかった。

本シンポジウムでは分析化学研究におけるプログラミ ングを中心的話題とし、プログラミングの環境や言語、 実験とプログラミングの接続方法について等、分析化学 的主題からは少し逸れるが分析化学を発展させるうえで 重要な技術について共有・議論することを目的としまし た。依頼講演では研究のブレークスルーを支えたプログ ラミング技術やスクリプトについての話をお願いした。 本シンポジウムが、分析化学者としてプログラミングと どのように付き合うか(または始めるか)を考えるきっ かけになればと期待しました。(22 日午後)

(3) エクスポゾームと分析化学 [オーガナイザー:大 江知行(東北大院薬)]

我々の体は、環境・食品中などの様々な化学物質・化 学ストレスに恒常的に暴露(exposure)されている。 一方、この様な暴露の生理的影響は、環境濃度などでは 評価できず、暴露時間・時期、更には個人の代謝・排泄 など様々な要因に左右される。そこで近年、個々人の暴 露を定性・定量的に俯瞰する『エクスポゾーム』の概念 が提唱されている。しかし、分析手法として尿・血液試 料を用いたヘモグロビン、アルブミン、グルタチオン、 DNA 上の付加体解析などのアプローチがあるものの、 まだ満足しうる方法論として確立されていない。 そこで本シンポジウムでは、環境中・食品中などの化 学物質の暴露を如何に評価していくかを、分析化学的観 点で議論したいと考えた。環境、食品、医療、機器・分 析法開発など多彩な背景を持つ研究者の参加者を募り、 依頼講演者には、疫学研究、暴露機構、分析法開発など 多様な研究者を招待し、分析法がどの様にブレークス ルーに寄与できるかについて議論した。(23 日午前)

(4) 廃炉に貢献する分析化学 [オーガナイザー:高貝 慶隆(福島大理工)]

2011.3.11 東日本大震災を発端とする東京電力福島第 一原子力発電所事故から 10 年が経過した。この間,放 射性物質の拡散の調査を始め,安全な廃炉のための分 析・分離技術が研究されてきたが,未だ多くの課題が 残っており,分離・計測の観点から分析化学の果たす役 割と期待は大きい。

本主題では,放射性物質の計測法,分離法,配位子や 分離剤設計,環境調査結果,除染技術など,将来の廃炉 指針につながる広義の意味での研究,技術開発について 議論しました。(23日午後)

(5) SDGs と分析化学 [オーガナイザー: 壹岐伸彦 (東北大院環境)]

持続可能な開発目標(SDGs)が国連サミットで採択 されて5年経過し,行動計画の年限まであと10年となっ た。持続可能で多様性と包摂性のある社会を実現するた めに定められた17の目標,169のターゲットには,健 康,水・衛生,エネルギー,物質循環,気候変動,海 洋,生態など,分析法が必要不可欠なフィールドが数多 い。そこには最先端の高度な計測法から誰でも普遍的に 計測に参画できる簡易分析法まで,多様な分析ニーズが 認められる。新常態への変革期にある現在,中長期的視 点から SDGs に貢献し得る分析法やその基礎原理に関 わる研究発表を広く募集し,Central Science としての 分析化学の役割について討論しました。(22 日午後)

(6) 産業界に貢献する分析化学 [オーガナイザー:遠 藤昌敏(山形大院理工)]

医療,環境,各種新素材開発等,様々な分野で持続的 な発展が期待されている。幅広い領域がかかわる各種産 業界において,分析化学が生み出した各種前処理技術, 分離技術,計測技術,解析法が果たしてきた役割は大き い。生産の現場においても研究開発,製品開発,品質管 理,生産管理には分析技術は必要不可欠であり,迅速 化,高精度化も求められている。

本主題では,産業の発展に寄与する新たな前処理法, 分離法および計測法や反応の解析法,装置開発,産学連携の事例,新たな視点での分析技術の応用など分析化学 が産業界に果たす貢献について議論されました。(23日 午前)

2 口頭発表

主題講演と一般講演(口頭発表 87 件)は、69 年会で



Remo でのポスター発表

も採用された Web 会議ツールの Cisco Webex を用いて 4 会場で行いました。オンラインでの講演は、69 年会 や類似のソフトを含めて日常の利用で慣れてきていたこ と、事前に接続テスト期間を設けたことで、大きなトラ ブルもなくスムーズに進行できました。講演分類では、 08:センサー、センシングシステム、31:バイオ分析 (プロテオーム解析、メタボローム解析、再生医療にか かわる分析(細胞、培地、足場材、医療用材料)を含む) が9件と最も多く、12:マイクロ分析系(マイクロチッ プ、マイクロ分離システム、一分子検出系など)が8 件、19:分析化学反応基礎論(平衡論、速度論など) が7件となっており、ここ数年の分析化学における研 究動向が見て取れます。また、01:原子スペクトル分 析(ICP-MSを含む)において1件のテクノレビュー 講演がありました。

3 産業界 R&D 紹介ポスター・若手ポス ター・一般ポスター・高校生ポスター

今回の討論会のポスター発表は Web 会議システムの Remo を用いました。こちらも 69 年会で採用されたも ので、マニュアルなどは 69 年会のものを参考にさせて 頂き感謝しております。Remoの段取りの多くを伊藤智 博先生(山形大院理工)にご担当頂きました。産業界 R&D 紹介ポスター(12件)は一般公開で22日午後 (13:00~14:00) に行われ, 若手ポスター (113件) は同日 (14:15~15:15, 15:30~16:30, 16:45~ 17:45)の3回にわけて仮想のP/Y会場で行われまし た。若手ポスターの審査は「若手の会」にご担当頂き、 佐藤雄介先生(東北大院理)に取りまとめ頂きました。 特に優れたポスター発表について11件の若手ポスター 賞が選定され、賞状と副賞が各発表者に送付されました。 23日の午後に一般ポスター(13:00~14:00)および 高校生ポスター(15:15~16:15)が行われました。 高校生ポスターに関しては大橋弘範先生(福島大理工) にご尽力いただきました。

4 オンライン交流会

オンライン開催のため従来通りの懇親会は実施できま せんでしたが、参加者相互の交流・意見交換のためのオ



オンライン交流会の様子

ンライン交流会を会期初日の5月22日(土)18:20~ 20:00に開催いたしました。高貝慶隆先生と多田美香 先生(東北工大工)の司会進行により開会し,来賓祝辞 として山形大学大学院理工学研究科長の中島健介先生か ら動画再生でご挨拶を頂きました。実行委員長の私から の挨拶の後,東北支部支部長の西澤精一先生(東北大院 理)に乾杯の挨拶を頂き,宴がスタートしました。ポス ター発表と同じ Remoを用いたため,比較的スムーズ にご対応いただけたと思います。途中,第70年会実行 委員長・大堺利行先生(神戸大院理)と第82回分析化 学討論会実行委員長・山本博之先生(量子科学技術研究 開発機構)からそれぞれの状況をアナウンス頂きまし た。最後に,東北支部前支部長の壹岐伸彦先生(東北大 院環境)よりご挨拶を頂き閉会となりました。

分析化学討論会の開催地を決めた際は、通常通りの開 催を予定していましたが、新型コロナウイルスの影響の ためオンラインで開催することを決断しました。その 際、学会事務局の運営方針変更と重なり、段取りがわか らずとても戸惑いました。しかし、多くの方々のご協力 のもと無事に開催でき、ほっとしております。国際文献 社の砂田様には、細やかにご対応いただき、感謝してお ります。オンライン開催が今後継続されるかわかりませ んが、地方都市で討論会を開催する際には、予算内での 代理店の利用は有効と思われました。また、今回の実行 委員会はすべて zoom 等の web 開催でした。オブザー バーとして第70年会および第82回分析化学討論会の 実行委員の方々にご参加頂きましたが、オンラインでの メリットであり、今後も継続されるとよいと感じまし た。第81回分析化学討論会の「展望とトピックス」は https://www.jsac.jp/wp-content/uploads/topics/ 81touron_topics.pdf に PDF で掲載されておりますの で、ご参照ください。

実行委員としてとてもサポートいただいた東北支部役 員の皆様には、大変感謝しております。その他、本討論 会開催にかかわってくださいましたすべての方々に御礼 申し上げます。本当にありがとうございました。

〔山形大学大学院理工学研究科 遠藤昌敏〕



分離科学, 分光学, 計算科学

筆者が逆相液体クロマトグラフィー(RPLC)の分離機構に 取り組みはじめてから、すでに25年になろうとしている。ず いぶん古くから続けているように感じられるが、RPLCが現 在のHPLCの主流になる発端となったのが1969年のアルキル 基を表面化学修飾したシリカゲルの開発であることを考える と、スタートはかなり立ち遅れたものであったといえる。

ご承知のように、水溶液中の化学物質の分離や濃縮の多くは 逆相系で行われている。HPLC はもとより、水溶液試料の前 処理に多用される固相抽出においても、疎水性多孔質材料を用 いた逆相系を利用することが多い。その汎用性のゆえに、アル キル結合型シリカ充填剤の開発直後から世界中の多くの研究者 がいろいろな戦略で分離機構の解明に取り組んできた。最も多 用されたのは、当然と言えば当然であるが、クロマトグラ フィーそのものを用いる方法である。すなわち、構造の異なる 多種類の化合物をプローブとし、移動相溶媒の種類あるいは組 成,アルキル基の鎖長や修飾密度,さらにはカラム温度等に よってその保持挙動がどのように変化するかを観測し、その結 果を解析して分離機構が推測された。それに続いて用いられた のが、各種の分光法である。特に、逆相系の分離場が水溶液/ アルキル結合層界面とアルキル結合層自体の複合したものであ ることが明らかになるにともなって、FT-IR、ラマン、 NMR, 和周波発生分光法 (SFG) などを駆使して, アルキル 結合層内でのアルキル鎖の折れ曲がり構造や運動性,水溶液/ アルキル結合層界面における有機溶媒の吸着挙動などの解明が 進められ、それと物質分離との関係が考察された。

RPLC の固定相は単一相ではなく、アルキル結合層と水溶 液/アルキル結合層界面、さらにシリカ表面(残存シラノール 基を含む)もこれらに加わる不均質な分離場である。しかも、 それぞれが溶質分子を異なる選択性で保持する。したがって、 一つの溶質分子がどれだけの時間、あるいはカラムに注入され た分子集団のどれだけの割合が、カラム内でどの場所(どの固 定相)に滞在しているのかを知るすべがなくては、分離機構の 解明、そして溶質分子の保持時間の予測は難しい。これに関す る知見を得ることに最初に成功したのが分子動力学計算(MD シミュレーション)であり、今世紀に入ってこのアプローチに よる研究が急速に行われるようになった。MD シミュレーショ ンによって示された結果のうち、特筆すべきなのは、溶質分子 がその構造によって、水溶液/アルキル結合層界面にのみ保持 されるものと界面およびアルキル結合層内部の両方に保持され るものとの二つに分かれることを示したことである。これは、 それまでのクロマトグラフィーを用いる方法や分光法によって はわからなかったことであり、これを最初に発表した研究者ら は、RPLCの分離機構を分子レベルで解明することはクロマ トグラフィーや分光法では不可能である(可能なのは計算科学 のみである)と主張した¹⁾。

一方筆者らが、アルキル結合層、水溶液/アルキル結合層界 面、そしてシリカ表面における溶質分子の滞在時間の割合を決 定する実験法を開発したのは、MDシミュレーションによる研 究の最初の発表に10年余りも遅れた比較的最近のことであ る²⁾。開発した方法は、彼らの主張に反して、クロマトグラ フィーを用いる方法であった。すなわち、気体をアルキル結合 型シリカ充填剤内部に固定化し、水/アルキル結合層界面の面 積を圧力によって自在に変えることができる方法、表面気泡変 調液体クロマトグラフィー(SBMLC)である。これによって、 アルキル結合層自体と水/アルキル結合層界面の溶質保持への 寄与を個別にかつ定量的に評価することが可能になったのであ る。

SBMLCにより明らかになったことは、溶質分子がカラム内 でほとんどの時間を水溶液/アルキル結合層界面で費やすもの から界面および結合層内部の両方に同程度保持されるものまで 幅広いスペクトルで存在することであり、これは MD シミュ レーションによる研究から導かれた結果をほぼ追認するもので あった。シミュレーションではなく、実験測定によってこの事 実を明らかにすることができたことは重要な成果であるとは思 うが、できれば計算科学に先んじて発見したかったというのが 偽らざる気持ちである。

しかし、一方では、これによって遅ればせながら計算科学の 威力を知ることになった。筆者の恩師の一人である John H. Knox 教授は、晩年のインタビューで「地球温暖化の問題に直 結する大気中の反応の速度論的解析に取り組みたいと思ったこ とがあったが、分光学の知識が不足していることを悟って諦め た」と述べている³⁾。筆者もそのときの Knox 教授の年齢に近 づきつつある現在、意味合いは少し異なるが、専門としてきた 分離科学とは別のアプローチである分光学や計算科学の理解も もっと深めておくべきであったと少々後悔している。分光法や 計算科学に詳しい何人かの共同研究者と多くはないがいくつか の研究論文を発表できたことは嬉しいことであったが、筆者自 身の知識がもう少しあれば違った世界が見えたかもしれないと 考えることがある。

また,現在は定年退職したにもかかわらず,幸いにして実験 環境を与えられているが,それも残された時間は短い。化学物 質を実際に扱うことなく化学の研究ができるのは計算科学だけ であることを考えると,費用はともかく,定年後も続けられる のはこれしかないかもしれないと思ったりもしている。

- A. R. Schure, J. L. Rafferty, L. Zhang, J. I. Siepmann: LCGC North America, 31, 630 (2013).
- K. Nakamura, S. Saito, M. Shibukawa: J. Phys. Chem. C, 122, 4409 (2018).

G. Desmet: LCGC Europe, 22, 284 (2009). 〔埼玉大学大学院理工学研究科 渋川雅美〕

――インフォメーション―

第361回液体クロマトグラフィー研究懇談会

標記研究懇談会が、2021 年7月21日(水)、Zoom による オンライン形式で開催された。講演主題は、「親水性化合物の 分析法最前線」であり、総括を含め7件の講演が行われた。 アミノ酸、有機酸、糖、水溶性ポリマーなどの親水性化合物 は、食品、医薬品、化粧品など様々な分野で使用されている が、逆相カラムにおける保持が弱いため、HPLC あるいは LC /MS 分析に苦戦する局面も少なくない。本例会では、親水性 化合物分析法の現状と分析法開発のヒントとなる6件の講演 が行われた。最後に、本研究懇談会の中村 洋委員長による総 括講演が行われた。参加者は35名であり、例会終了後の情報 交換会には7名が参加した。

なお、今回のプログラムは藤田深咲氏(サンスター(㈱)がオー ガナイザーとして第349回研究懇談会(昨年7月21日に開催 予定)用に作成したものであるが、同氏が社内事情によりLC 懇の准役員を退任されたため、筆者がオーガナイザーを引継 ぎ、演者・講演題目とも全く同じ内容で今回開催した。以下、 当日行われた講演の概要を紹介する。

1. 「親水性化合物分析の為のカラム選択」(日本ウォーターズ (㈱・島崎裕紀氏) 親水性化合物を HPLC で分離する場合に は、逆相、イオン対逆相、イオン交換、HILIC など多様な分 離モードが使用可能である。演者は、逆相モードで親水性化合 物の分離を試みる際の要点を解説した。まず、解離基を有する 場合は、移動相の pH 調整が重要であり、酸性化合物は低 pH、塩基性化合物は高 pH として、それぞれ保持を大きくし た分子形として分離する事が定石である。いずれの場合もカラ ムの耐 pH 性に注意する必要があるが、アンモニア/アセトニ トリルの高 pH 移動相でモルヒネ類のグラジエント溶離を行う と、モルヒネ類の保持の増大によって分離能が向上し、ESI-MS の感度も向上する事が示された。また、金属吸着の低減を 目的とした新規 LC システムとカラムハードウェアにより、吸 着に起因する諸々のリスクが回避できた例も紹介された。

2. 「逆相カラムと HILIC カラムの親水性化合物分析における 特性」(㈱クロマニックテクノロジーズ・塚本友康氏) 親水 性化合物の分離に逆相カラムを使用する場合には、細孔から移 動相が抜け出して保持が減少する弊害があるが、充填剤表面の 親水性を高めるか、長鎖アルキル基を用いるかの2つの対策 があることが説明された。後者の場合、移動相の抜け出しの要 因である毛細管現象に寄与するのは主に撥水性であり、その強 さは C8>C18>C28 の順である事が示された。次に、最近親 水性化学物の分離に汎用されている HILIC カラムの使用上の ノウハウについて解説があり、市販カラムは分離選択性が大き く異なるので分析種に適したカラムを選択する重要性が示され た。また、試料注入後のベースラインを示差屈折率検出器でモ ニターすると、安定するまでには 15 分程度掛かる事が示され た。この事から、HILIC で問題となる保持時間の再現性の低 さが、充塡剤表面の水和層の乱れによることが示唆された。 3. 「有機シリカハイブリッド系 HILIC カラムについて」(㈱

ワイエムシィ・渡部 毅氏) 渡部氏が5月上旬に自転車事 故に遭遇し,数か月の入院加療となったため,残念ながら講演 中止となった。

4. 「HILIC-QQQ-MS を用いた代謝産物分析」(アジレント・ テクノロジー(㈱・澤田有司氏) テトロドトキシン (TTX) はフグ毒として知られ、その定量は食品衛生上重要な課題であ る。TTX は高極性化合物であるため、ODS カラムを用いた逆 相分離では保持が十分ではない。そこで、同社の Poroshell シ リーズに含まれる3種のHILICカラム, すなわちHILIC(ベ アシリカ), HILIC-OH5(ポリヒドロキシフルクタン固定相), HILIC-Z(両性イオン型固定相)でTTXを分離し、タンデム 四重極質量分析装置(QQQ-MS)で検出した。移動相A(10 mM ギ酸アンモニウム+0.1% ギ酸),移動相B(10 mM ギ酸 アンモニウム+0.1% ギ酸の90%アセトニトリル)を用いて 70, 80, 90 % B で TTX のイソクラティック溶離を行ったとこ ろ, HILIC-Z>HILIC-OH5>HILIC の順に高い保持力が得 られ, 0.1-1000 ppb で良好な直線関係が示された。本講演で は、その他 HILIC-Z カラムによるアミノ酸分析、有機酸分 析、メタボローム解析、有機リン酸系農薬分析についても報告 があった。

5. 「イオン対試薬を用いた親水性化合物の分析」((一財)化学 物質評価研究機構・坂牧 寛氏) 本講演は、イオン対試薬用 いて強解離性親水性化合物を中性化合物に変え、逆相イオン対 クロマトグラフィー分析を行う際の注意とコツに関するもので ある。イオン対試薬の濃度が不足すると、解離性化合物が中性 化合物に完全には変換されないため、保持時間やピーク形状が 変化する結果を招く。また、保持時間の再現性確保にはカラム の再平衡化が重要であるが、C18 カラムと 100 mM トリエチ ルアミン-酢酸(pH7)移動相の組み合わせでは、0.1%ギ酸 /アセトニトリル (1/1) をカラム容量の 50 倍ほど送液し、LC /MS でトリエチルアミンをモニタリングしたところ, ほとん ど検出されなかった。この結果から、カラムの洗浄・再平衡化 には 30 分程度が必要であることが分かった。以上の基礎検討 に基づき、C18 カラムと 100 mM トリエチルアミン-酢酸 (pH7)移動相を用いてオリゴヌクレオチドの分離を試みたと ころ、保持時間の CV 値 0.4 % 以下で良好に分離できた。な お、イオン対試薬は緩衝液に溶解することが肝要で、アルキル スルホン酸ナトリウムを使用する場合は移動相を pH3 程度, アルキルアンモニウム塩を使用する場合には pH7 程度に調整 することが勧められた。

6.「アミノ酸及びアミノ酸代謝物の一斉分析法の事例紹介」 (味の素㈱・唐川幸聖氏) アミノ酸の一斉分析法としては, 陽イオン交換後にニンヒドリン発色で検出するアミノ酸分析計 を利用する方法が,歴史的には最も古くかつ一般的である。こ の方法は,現在の分類ではポストカラム誘導体化法に属する が,その後オルトフタルアルデヒド・チオールをポストカラム 試薬に用いる高感度蛍光検出法も開発されている。一方,親水 性のアミノ酸をFmoc,NBD-F,AccQ・TagTMなどで蛍光誘 導体化し、生成した疎水性誘導体を逆相カラムで一斉分離する プレカラム誘導体化法も多数報告されている。演者は、味の素 ㈱が質量分析用に開発したアミノ基のプレカラム誘導体化試薬 (3 - aminopyridyl - N - hydroxysuccinimidylcarbamate, AP-DSTAG[®])を用いたアミノ酸分析例を紹介した。APDSTAG[®] は緩和な条件で短時間に疎水性誘導体を生成するため、逆相カ ラムでの分離が可能であり、質量分析計で高感度・高選択的な 検出が可能であるなどの特長を有する。講演では、アミノ酸及 びその代謝物47成分の一斉分離例(15分), D-アミノ酸分析 への展開例などが解説された。

7. 総括「親水性化合物の分析法最前線」(東京理科大学・中 村 洋氏) 最後に筆者により,総括講演が行われた。講演 は,恒例になっている各講演に対する Q&A 形式で進められ た。すなわち,会場から質問やコメントがなかった事項につい て,演者と質疑応答を行い,参加者の理解が深まる手助けとし た。また,今回の例会では触れられなかった疎水性化合物分析 法とその選択法の要点などについて,俯瞰的な視点を紹介し た。さらに,総括講演の終盤では,これまで日本分析化学会が 運営していた分析士認証試験が 2021 年度から LC 研究懇談会 (LC 分析士,LC/MS 分析士)と IC 研究懇談会(IC 分析士) に移管されたことに伴い,2021 年度に LC 研究懇談会が実施 する分析士認証試験の実施予定,並びに 2024 年秋に予定され ている第 400 回記念例会,LC 研究懇談会創立 50 周年記念行 事を紹介した。

講演終了後,情報交換会が演者を囲んで引き続き Zoom オン ライン形式で行われた。想い返せば、コロナ禍で中止していた 例会を再開したのは今年の3月であったので、今回で5回目 のオンライン情報交換会となる。今回も全員が簡単に自己紹介 をした後、初めての参加者と演者を中心に多方面の話題が広が り、有益かつ愉快な時間を過ごした。

最後に、本例会の演者の皆様、事前準備と当日のオペレー ションにご協力いただいた Web 対応小委員会の方々に御礼申 し上げる。

〔東京理科大学 中村 洋〕

•

第358回液体クロマトグラフィー研究懇談会

2021 年 4 月 22 日,「UHPLC の全て~基礎と応用,現状と 関連情報」を講演主題として表題の研究懇談会がオンライン (Zoom)で開催された。

UHPLC は従来の HPLC と比較して,分析時間の画期的な 短縮及びそれに伴う分析効率の向上を可能とし,現在,様々な 分野の分析現場で活用されている。また,上市されて15年以 上経過し,装置本体及びその関連機器の進歩,そして分析例及 び HPLC からのメソッド移管等の分析技術の蓄積も充実しつ つある。本例会では,UHPLC の基礎的な事柄からその応用, 最新の装置及び技術情報等まで,UHPLC 全般に関して総括を 含めて7題の講演があり,参加者は約30名であった。以下, 各講演の概要を紹介する。

1題目は、(㈱日立ハイテクの伊藤正人氏(LC分析士五段) による「UHPLCはなぜ高速で高分離なのか?」の演題で、数 学的な分離条件探索法により UHPLC の速さと分離の両側面 を説明された。序論で Kozeny-Carman や van Deermter 等の 関係式を紹介した上で,理論段数を等高線で表した 3 次元グ ラフ法の紹介と新たな変数として線速度とカラム長の積である 速長積 Π の導入を提案された。この速長積 Π の導入により 3 次元グラフの底平面の対数的な変換が可能となり,2つの異な る底平面座標で表せることが示された。さらに底平面と Opt 法と KPL 法から得られる三角領域をもって,理論段数,分析 時間と圧力の其々一定の条件探索とその各評価を説明された。 これらの評価には圧力印加係数と時間延長係数を導入して説明 された。

2 題目は、日本ウォーターズ㈱の朝日優介氏(LC分析士初 段、LC/MS分析士初段)による「HPLC⇔UHPLC メソッ ド移管 虎の巻」の演題で、HPLCからUHPLC への分析法 移管の手順、その際の注意点、及び移管例を説明された。移管 手順として選択性の近いカラムを分離効率が一定になるよう選 定し、そのカラムサイズから流速や注入量を調整することによ り、分析時間の短縮と溶媒消費量の削減が可能となることを移 管例と共に説明された。注意点としては、注入量やカラム温度 の他にシステム拡散やグラジエント遅延容量を挙げられ、シス テムボリュームにあった内径のカラム選定やグラジエント勾配 を揃えた上でデュエルボリュームを考慮したグラジエントテー ブルを設定する等を説明された。

3 題目は、日本分光㈱の寺田明孝氏(LC分析士三段,LC/ MS分析士二段,IC分析士初段)による「UHPLCを用いた メソッド開発のコツ〜ルーチン分析のために〜」の演題で、 UHPLCでのルーチン分析の際の様々なリスク対策と積極的な 改善について講演された。リスク対策ではサンプル溶解溶媒、 データ取得レート、レスポンス、圧力のモニタリング、移動相 溶媒の保管方法及びシステムの最適化に関しての条件記載の追 記や修正を提案された。さらに、詳細な移動相調整方法、サン プルろ過とインラインフィルターの併用や分析種の安定性の確 認に関して補足された。積極的改善では消耗品選択によるコス トダウン、コンディショニング時間の短縮による分析の効率 化、及びデータ処理からレポート作成までの一連操作の合理化 を提案された。

15分の休憩を挟み,4題目は、アジレント・テクノロジー (㈱の熊谷浩樹氏(LC分析士四段,LC/MS分析士二段)によ る「UHPLCを使用した超高速分析の基礎と2D-LCへの応用」 の演題で、Comprehensive 2D-LCの紹介、その分析例やバイ オ分析での流路の非金属化等を講演された。Comprehensive 2D-LCでは、1次元目の溶出液をすべて2次元目に導入する ため、2次元目で超高速分析が必要となるが、UHPLCの登場 によりこの実用的なシステムが実現した旨をその分析例と共に 説明された。また、タンパク質や核酸関連化合物には金属の影 響を受ける試料も多く、耐圧のためステンレスの流路を多用す るUHPLCでは分析が上手くできないが、流路内部の非金属 化によりペプチドマッピング等も含めて可能になっていると説 明された。

5 題目は、(㈱島津製作所の吉岡拓哉氏(LC分析士初段)に よる「分析メソッド高速化に関する最近の動向と注意点」の演 題で、UHPLCの登場から現在までの動向や分析メソッド高速
化に関する注意点を講演された。UHPLCは登場後の10年間 でメーカーの高耐圧競争を経て、新カテゴリーとしてUHPLClike の需要が高まってきている。ユーザーの実用に加えてコア シェルカラムの登場によりこの流れが加速し、今後はUHPLClike の方が標準になり、より需要が伸びることを提唱された。 また、UHPLC分析での注意点として、注入量、試料溶媒、 データ取得レート、レスポンス、カラム温度及びフィッティン グについてそれぞれ説明された。さらに、UHPLCシステムで の汎用分析を行う際の注意点として、グラジエント遅延容量の 影響、最適な注入量、試料溶媒及び試料吸引速度の調整につい てそれぞれ説明された。

6題目は、(㈱ワイエムシィの渡部 毅氏(LC分析士二段) による「キラル分離メソッド開発の現状:UHPLCでの運用に ついて」の演題で、キラルカラムの充塡剤の中で多糖誘導型が 圧倒的に使用されているという調査結果、そして自社の同型の キラルカラム、その分析例と適用実績の紹介、さらにメソッド スクリーニング及び自社の幅広い規模の事業領域を併せて紹介 された。UHPLC用のキラルカラムも市販されてはいるが、自 社では粒径3µm、内径3mm、長さ75mmのカラムを標準仕 様にして、分離条件の探索を効率化していると紹介された。

最後に東京理科大学の中村 洋委員長(LC分析士五段,LC/MS分析士五段)より「UHPLCの全て~基礎と応用,現状 と関連情報」についての総括講演があった。各講演者に対して 講演内容についての質問や補足が行われ,参加者はより理解を 深めることができた。

講演終了後,オンラインにて講演者を囲んだ情報交換会が開催され,9名が参加し交流を深める場となった。

最後に本例会開催に当たり,講演依頼を快諾していただいた 講演者の皆様,オンライン例会開催を準備していただいた Web対応小委員会の皆様,そして視聴していただいた参加者 の皆様に厚く御礼を申し上げる。

〔近畿大学 戸谷昭善〕

٠

高分子分析研究懇談会第405回例会報告

第405回例会は例年であれば夏季合宿を開催しているが、 本年度はコロナ禍であるため8月5日(木)~8月6日(金) にオンラインにて開催された。

今回は9時45分より招待講演3件と分科会を1日目に5コ ンテンツ,2日目に4コンテンツを実施した。参加者は計60 名と大変盛況であった。

1 件目の招待講演1は、東京工業大学の久保内昌敏教授に 「熱硬化性樹脂の劣化機構と深さ方向の解析事例」と題して講 演をいただいた。軽量かつ化学的、物理的に強固な素材である 繊維強化プラスチック(FRP)を対象として基本的な劣化の メカニズムから具体的な事例にまで言及する非常に幅の広い講 演であった。実際の実験とシミュレーションの結果が多くの場 合で良い一致を示しており、このような研究に基づいて製品の 寿命が計算されている事がよく分かり化学工学の重要性を感じ た講演であった。

2件目の招待講演2は、(一社)化学物質評価研究機構の仲山 和海様より「ゴム材料の劣化分析の対象になる劣化現象」と題 してご講演いただいた。ゴムという幅広い場面で利用されてい る材料について、豊富な分析事例を元に劣化因子ごとにそのメ カニズムと具体的な事例の紹介が行われた。身の回りで使われ ている材料にとってその「寿命の予測」は非常に重要であるが、 それを明らかにすることがいかに難しいことなのかをあらため て実感させられる内容であった。

3件目の招待講演3は北海道大学の川村秀憲教授に「人工知 能最前線と応用事例」と題してご講演いただいた。高分子分析 の分野において様々な分析結果を,有用な情報として利用する ために数々の解析手法が使われている。その中でも昨今非常に 盛んな人工知能やディープラーニングを解析に応用している。 今回はそのような人工知能が成り立つまでの歴史や定義から今 現在行われている具体的な応用事例についてご講演いただい た。「このような人工知能の研究を行うのは人間であるが,そ のような人材を発掘し育てることをいかにして推し進められる か。」ということは大学教員として感じさせられる内容であっ た。

1日目の分科会は1)耐食 FRP の劣化とその評価、2)ゴム 材料の劣化分析の対象になる劣化現象、3)AIの部屋、4)高 分子分析の諸問題 I~成分分離分析を中心とした~、5)高分 子分析の諸問題 II~スペクトル解析を中心とした~の五つの テーマで、Webex Meetings のブレイクアウトセッションを用 いて実施した。いずれのテーマにおいても同じ分野に関して興 味のある参加者同士で活発な議論が行われた。とくに成分分離 分野は盛況であり、高分子分析にかかわる以上避けて通れない 「成分の単離」がいかに難しいかを感じさせられた。さらに夜 にはオンライン懇親会も開催し、講師の先生方を交えた研究の 話題や、コロナ禍をいかに乗り越えていくかなど多彩な話題に 関する情報交換ができて、大いに盛り上がった。

2日目の分科会は1)参加者アンケート,2)組織運営,3) 高分子分析の諸問題 I~成分分離分析を中心とした~,4)高 分子分析の諸問題 II~スペクトル解析を中心とした~の4 テーマで実施した。2日目は成分分離とスペクトル解析が特に 盛況で,熱い議論が交わされた。

当懇談会において大変重要な会員の交流の場である夏季合宿 が、今年度はこのようなオンライン形式での開催となったが、 来年こそは、今まで通りの夏季合宿が開催できることを切に望 みます。

〔明治大学 本多貴之〕

執筆者のプロフィール

(とびら)

中山雅晴(Masaharu NAKAYAMA) 山口大学大学院創成科学研究科(〒755-8611山口県宇部市常盤台2-16-1)。山口大 学大学院工学研究科修士課程。博士(工学)。 《現在の研究テーマ》電極材料開発とエネル ギー,分析化学応用。《趣味》リングフィッ トアドベンチャー。

E-mail:nkymm@yamaguchi-u.ac.jp

(トピックス)

小松祥子(Sachiko KOMATSU) 東北医科薬科大学薬学部臨床分析化学教室 (〒981-8558 宮城県仙台市青葉区小松島4-4-1)。東北薬科大学薬学部製薬学科卒業。 学士(薬学)。≪現在の研究テーマ≫ステロイ ドの高感度質量分析のための誘導体化法の開 発。

江口哲史(Akifumi Eguchi)

千葉大学予防医学センター(〒263-8522 千 葉県千葉市稲毛区弥生町1-33)。愛媛大学 理工学研究科。博士(理学)。≪現在の研究 テーマ≫環境化学物質分析法の確立・メタボ ロミクスによる毒性影響解析。≪主な著書≫ "自然科学研究のための R 入門一再現可能な レボート執筆実践一"(共立出版)。≪趣味≫ 音楽鑑賞,ゲーム,データ解析。

(リレーエッセイ)

杉田和俊(Kazutoshi Sugita) 麻布大学獣医学部公衆衛生学第一研究室(〒 252-5201神奈川県相模原市中央区淵野辺 1-17-71)。愛媛大学農学部卒業。≪現在の 研究テーマ≫犬における口臭・体臭の測定に よる病気の早期診断。≪趣味≫犬との散歩, 読書。

E-mail: sugita@azabu-u.ac.jp

(ロータリー・談話室)

渋川雅美(Masami SHIBUKAWA) 埼玉大学大学院理工学研究科(〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保255)。東京 都立大学大学院理学研究科博士課程修了。理 学博士。≪現在の研究テーマ≫表面気泡変調 液体クロマトグラフィーによる気体分析法の 開発。≪主な著書≫"分析化学"(裳華房)。 E-mail:sibukawa@apc.saitama-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)の入会案内をご覧いただくか、 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

第70巻第10.11号

2021年10月

目 次

年間特集「食」:総合論文

食品成分の相互作用による活性酸素種と活性窒素種の生成

報 文(若手初論文)

都市ごみ焼却飛灰中放射性セシウムの水洗浄及び洗浄液からの分離濃縮法

技術論文

低温燃焼法による新しい有機元素分析方法の開発 佐藤綾子 625 LC-MS/蒸発光散乱検出器を用いるトリアシルグリセロールの波形パターン解析による 植物油及び混合油の迅速かつ簡便な法科学的識別 北平和也・山口和隆 631

アナリティカルレポート

ターゲットスクリーニング分析と生物応答試験による豪雨災害時における 河川水中有機汚染物質の調査 …………………… 古閑豊和・石橋融子・宮脇 崇 639 649 「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 ………………… 651 652 654 655 656 Analytical Sciences (第 37 巻第 9 号) 目次

Analytical Sciences

Vol. 37 NO. 9 September 2021

- CONTENTS -

Highlights			
Sensors with Highly Ordered Nucleotides		Н. Аокі	1191
Reviews			
Infrared Spectroscopy-Mid-infrared, Near-infrared, and	d Far-infrared/Terahertz Spectroscopy	Y. Ozaki	1193
Original Papers			
Vortex-assisted Dispersive Solid-phase Extraction Using S	Schiff-base Ligand Anchored Nanomagnetic		
Iron Oxide for Preconcentration of Phthalate Esters a	and Determination by Gas Chromatography		
and Flame Ionization Detector	N. POURREZA and R. ZA	ADEH-DABBAGH	1213
A Sensitive Thrombin Aptasensor Based on Target Circul	ation Strategy		
	C. JIN, M. CHENG, G. WEI, N. HO	ONG, L. CHENG,	
	H. HUANG, Y. JIANG	, and J. ZHANG	1221
One-step Hydrothermal Synthesis of N-doped Fluorescen	t Carbon Dots from Fermented Rice with		
Highly Selective Characteristics for Label-free Detect	ion of Fe ³⁺ Ions and as Fluorescent Ink		
	Y. CHEN, X. SHAN, D. JI	ANG, and X. LI	1227
Sensitive Mercury Speciation Analysis in Water by High-	Performance Liquid Chromatography-		
Atomic Fluorescence Spectrometry Coupling with Sol	lid-Phase Extraction		
	D. CHEN, L. LU, H. ZHANG, B. LU, J. FEN	G, and D. ZENG	1235
Simultaneous Species Analysis of Arsenic, Selenium, Bror	nine, and Iodine in Bottled Drinking		
Water and Fruit Juice by High-Performance Liquid C	Chromatography-Inductively Coupled		
Plasma Mass Spectrometry	S. C	HEN and L. LIU	1241
Electrochemical Detection of Phosphate Ion in Body Fluid	ds with a Magnesium Phosphate		
Modified Electrode	Q. CHEN, S. SUN, G. RAN, C. WANG, W. G	U, and Q. SONG	1247
Isolation and Purification of Organophosphorus Hydrola	ses Secreted from Acetone-acclimated		
Phosphorus Accumulating Organisms and Study of T	heir Properties for Hydrophobic		
Organophosphorus Sensor	Z. GUO, H. H. QUAN, C. CHEN, C. ZENG, Z. Q	IAN, and M. LI	1253
Rheo-optical Near-infrared (NIR) Analysis of Binary Ame	orphous Polymer Blend Consisting of		
Polyvinyl Chloride (PVC) and Polymethyl Methacryla	ate (PMMA)		
	M. KOGA, R. WATANABE, J. MIZUKADO, an	d H. Shinzawa	1259
Cytochrome c/Multi-walled Carbon Nanotubes Modified	Glassy Carbon Electrode for the Detection o	f	
Streptomycin in Pharmaceutical Samples	R. CHOKKAREDDY, G. G. REDHI, and	K. THANGAVEL	1265
Fluorogenic Biosensors Constructed via Aggregation-indu	uced Emission Based on Enzyme-catalyzed		
Coupling Reactions for Detection of Hydrogen Peroxi	de X. LI, W. YU, H. ZHAO, Z.	FAN, M. XIAO,	
	R. XI, Y. XU	, and M. MENG	1275
Determination of Abiraterone and Its Metabolites in Hun	nan Serum by LC-ESI-TOF/MS Using		
Solid-phase Extraction	H. KANJI, S. HORIYAMA, T. KIMACHI, ar	nd J. HAGINAKA	1281
Strategy of Dimercaptothiol as Self-assembled Monolayer	rs Enhance the Sensitivity of SPR		
Immunosensor for Detection of Salbutamol	W. LI, C. WANG, H. LI, Z. CHE	EN, and M. YAN	1289
Enrichment of Uncommon Bacteria in Soil by Fractionat	ion Using a Metal Mesh Device		
	S. KAMBA, A. OGURA, Y. MIURA, and	M. HASEGAWA	1295
Notes			
Optimization of Analytical Procedure for In-hospital Rap	id Quantification of Serum Level of		
Favipiravir in the Pharmacological Treatment of COV	/ID-19		

Y. MORIIWA, G. MORIKAWA, K. OKAZAWA, and A. YANAGIDA 1301

Gold-Silver and Gold-Palladium Alloy Nanoparticles as Mass-Probes for Immunosensing

M. AKASAKA, T. NISHI, and Y. NIIDOME 1305

ぶんせき 2021 10

Advancements in Instrumentation

Electrochemiluminescence of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)/Tri-n-propylamine with an Electric Contactless Power Transfer System F. TAKAHASHI, R. TANAKA, Y. ARAI, H. TATSUMI, and J. JIN

Announcements

	X-ray	Structure	Analysis	Online
--	-------	-----------	----------	--------

53

Hiromasa KUROSAKI, and Kazuhiko HAYASHI 57

- CONTENTS ----Crystal Structure of Tetrakis(μ-2,3,6-trimethoxybenzoato-κO:κO')bis[(methanol)copper(II)]: Largely Rotated Benzoate Ring to the Carboxylato Bridge Masahiro MIKURIYA, Chihiro YAMAKAWA, Kensuke TANABE, Raigo NUKITA, Daisuke YOSHIOKA, Ryoji MITSUHASHI, Makoto HANDA, and Motohiro TSUBOI 49 Crystal Structure of 2-(Pyridin-2-ylamino)pyridinium Trifluoromethanesulfonate Mari TOYAMA and Noriharu NAGAO Crystal Structure of 2-(1-Benzoylazetidin-3-yl)thio-1,3-thiazoline Kirara Sugiura, Yoshimi Ichimaru, Koichi Kato, Masanori Imai,

1315

1309

Vol. 37 Part 9 September 2021

- ◇本号の「とびら」では、中山雅晴先生(山口大学大学院教授、日本分析化学会中国四国支部支部長)が「変容のときに思う」というタイトルで、新型コロナ感染拡大以来の急速なオンライン化に伴う社会の変容について述べられました。学会や各種講習会等のオンライン開催が一般的となり、また学会誌や論文誌等も電子版への移行が本格的に進行しております。「ぶんせき」誌も、2022年3月から会員向けの冊子体配送が原則停止となりますが、今後は単なる記事の電子化ではなく、オンラインならではの情報発信を活用し、一層皆様のお役にたてる紙面を目指して参ります。
- ◇ 小職は、「新たな時代の幕開けに」と称して 2020 年の本誌 表紙デザインを担当いたしました。その際には想像さえしま せんでしたが、昨今のオンライン化等の急速な進行により、 2020 年は正に『新たな時代』が幕を開けた(開けられさせ た?)年として記憶に残ることとなりました。社会通念やコ ミュニケーションが急速に変容する一方で、日常生活の時は 止まってしまっている印象さえあります。2021 年の本誌表 紙デザインは「時の流れに時を刻む」ですが、世の中が平穏 を取り戻し、皆さんで同じ『時を刻む』日常が一刻も早く訪 れることを心から願っています。

「ぶんせき」次号掲載予定

くと び ら>

分析科学は社会の偏見に向き合えるのか…………井原敏博

- <入門講座> レーザーを用いる分析技術
- キャビティリングダウン分光法…………橋口幸治

<解 説>

極微量炭酸塩の高精度安定同位体比分析の実現と応用研究 の展開:環境解析から水産資源の保全まで……石村豊穂

<ミニファイル> 地域発の分析化学

世界一のリンゴ「ふじ」の特性解析………田中福代

<特 集> 量子ビームを用いる分析化学

中性子(東海村)	武田全康
(他6編)	

		\diamond	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 ㈱)
	富 岡 賢 一	(三菱マテリアル㈱)			
〈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㈱)
	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	(㈱共立理化学研究所)	村 上 良 子 (山口大院創成)
	森 山 孝 男	(㈱ リ ガ ク)			

(E. F.)

ぶん	せき 2021年	🗉 第 10 号	(通巻 562)
202	1年10月1日印刷	矵	定価 1,000 円
202	1 年 10 月 5 日発行	Ť	送料 111 円
編集兼発行	F人 公益社団法/	人 日本分析(匕学会
印刷所	〒162-0808 東京	京都新宿区天	神町 78
	小语	宮山印刷工業	株式会社
発 行 所	〒141-0031 東京	京都品川区西	五反田 1-26-2
	五反	え田サンハイ	ツ 304 号
	公益社団法人 日	本分析亻	匕 学 会
電 話	総務・会員・会話	計:	03-3490-3351
	編集:		03-3490-3537
FAX : 03-	-3490-3572	振替口座:	00110-8-180512
© 2021, T	he Japan Society	for Analytic	al Chemistry
購読料は会	費に含まれている	ます。	

ください。

お知らせ

2021年10月5日

公益社団法人日本分析化学会 正会員 教育会員 維持会員代表者 各位

> 公益社団法人日本分析化学会 役員等候補者選考委員会

代議員候補推薦並びに代議員としての立候補のお願い

公益社団法人日本分析化学会定款第14条及び公益社団法人日本分析化学会代議員選挙規則に基づき,2022年度及び2023年度の代議員候補(任期2年)の推薦のご案内及び立候補受付のお知らせをいたします。下記の定款並びに 代議員選挙規則(各抜粋)をご覧いただき,代議員候補者のご推薦(支部宛)または立候補(役員等候補者選考委員 会宛)を奮ってお願いいたします。

ご推薦,または立候補いただいた方々のお名前は,機関誌「ぶんせき」1月号にて会員に通知し,正会員(名誉会員,永年会員,シニア会員を含む),教育会員,維持会員代表者による投票を依頼します。

- 1) 代議員候補者の推薦方法:所属支部の正会員,教育会員,維持会員代表者の中から代議員として適当と思われる方(複数可)を2021年11月8日までに支部長宛に書面をもって推薦してください。
- 2) 代議員としての立候補方法: 2021 年 11 月 8 日までに役員等候補者選考委員長宛に書面をもって届け出てく ださい。

公益社団法人日本分析化学会定款(抜粋)

- 第14条 学会の社員は,正会員,教育会員及び維持会員の中から選出された90名以上130名以内の代議員を もって「一般法人法」の社員とする。
 - 2 代議員を選出するため、正会員、教育会員及び維持会員による代議員選挙を行う。代議員選挙を行うために必要な細則は理事会において別に定める。
 - 3 代議員は、正会員、教育会員及び維持会員の中から選ばれることを要する。正会員、教育会員及び 維持会員は、前項の代議員選挙に立候補することができる。
 - 4 第2項の代議員選挙において,正会員,教育会員及び維持会員は他の正会員,教育会員及び維持会員と等しく代議員を選挙する権利を有する。理事又は理事会は,代議員を選出することはできない。
 - 5 第2項の代議員選挙は、2年に1度、1月に実施することとし、代議員の任期は、選任の2年後に実施される代議員選挙終了の時までとする。(以下中略)
 - 11 会員の資格を喪失した場合には、代議員の資格を喪失する。

公益社国法人日本分析化学会代議員選挙規則(抜粋)

(代議員選挙の管理)

第4条 代議員選挙は, 選考委員会の管理のもとで行う。

(代議員支部推薦候補者の選考)

- 第5条 支部は、支部所属の正会員、教育会員及び維持会員の中から候補者を推薦できるものとする。
 - 2 支部は前項の推薦をするにあたっては、広く支部所属の正会員、教育会員及び維持会員に推薦希望 の有無を募らなければならない。
 - 3 支部長が、会長に推薦する代議員候補者中には、当年度の役員及び支部長であって退任する者及び 次期支部長を含むことができる。

(代議員支部推薦以外の立候補者の届け出)

第6条 正会員,教育会員及び維持会員のうち,代議員に立候補しようとする者は,自薦または正会員,教 育会員及び維持会員の推薦により,選考委員会に,その定める締切日までに届け出る。 (代議員選挙の方法)

- 第7条 各支部の推薦候補者数は、当該支部に所属する年度初めの正会員、教育会員及び維持会員の数を勘 案の上、選挙のつど理事会が決定し、選考委員会に通知する。
 - 2 選考委員会は、正会員、教育会員及び維持会員に対して機関誌による広告により代議員選挙を案内し、立候補者を募集する。選考委員会は、各支部に代議員選挙を案内する。
 - 3 選考委員会は支部推薦候補者を機関誌の広告により各支部の正会員、教育会員及び維持会員に周知 させ、支部推薦以外の立候補者を同様の方法により全正会員、教育会員及び維持会員に周知させる。
 - 4 支部推薦によって選出された代議員が、その選出された支部から別の支部に所属を変更した場合で も、選出された支部の定数に含まれるものとする。

立候補届出先

役員等候補者選考委員会

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2-304 (公社)日本分析化学会内

推薦届出先

役員等候補者選考委員会 同上

北海道支部 〒002-8502 札幌市北区あいの里5条3丁目1 北海道教育大学札幌校 化学教室内

東北支部 〒960-1296 福島市金谷川1 福島大学共生システム理工学類分析化学 研究室内

関東支部 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1 上智大学理工学部分析化学 研究室内

中部支部 〒460-0011 名古屋市中区大須 1-35-18 一光大須ビル 7F (公財)中部 科学技術センター内

近畿支部 〒550-0004 大阪市西区靭本町 1-8-4 (一財)大阪科学技術センター内

中国四国支部 〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1 広島大学大学院先進理工学系化学 研究科(基礎化学プログ ラム)分析化学研究室内 分析化学研究室

九州支部 〒869-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1 熊本大学大学院 先端科学研究部

[補足] 新法人下における代議員については、代議員が法律上の社員となることができる下記の5要件を満たしてい なければなりません。これらに留意して作成された学会定款並びに代議員選挙規則により適正に選出されることが求 められています。

[5 要件]①「社員」(代議員)を選出するための制度の骨格が定款で定められていること,②各会員について「社員」 を選出するための選挙(代議員選挙)で等しく選挙権及び被選挙権が保障されていること,③「社員」(代議員)を 選出するための選挙が理事及び理事会から独立して行われていること,④選挙された「社員」(代議員)が責任追及 の訴え,社員総会決議取消の訴えなど法律上認められた各種訴権を行使中の場合には、その間、当該社員(代議員) の任期が終了しないこととしていること、⑤会員に「社員」と同等の情報開示請求権等を付与すること。

以上

(公社)日本分析化学会・分析士初段試験における 筆記試験を免除されている事業における合格者の 救済措置

上記,分析士初段認試験がコロナ禍により2020年度は中止 となり,2021年度についても実施できるかどうかが不明確な ため,下記の事業における合格者については,合格年度によら ず2021年度の当該分析士初段試験の実施の有無に関わらず, 初段認定の申請を受け付けることにします。申請先の初段認証 専門委員会で確認後,初段段位授与可能者には初段試験受験料 等の振り込み方法をお知らせいたします。

- 主催:(公社)日本分析化学会関東支部 事業名:機器分析講習会(第2コース HPLC と LC/MS の基礎と実践)における支部試験
- 対象種別:液体クロマトグラフィー分析士, LC/MS分析士 2. 主催:(公社)日本分析化学会九州支部
- 事業名:HPLC 講習会における支部試験 対象種別:液体クロマトグラフィー分析士
- 3. 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

事業名:LC- & LC/MS-DAYs における修了試験 対象種別:液体クロマトグラフィー分析士, LC/MS 分析士

- 初段認定申請方法 ① 事業名と年度,② 分析士の対象種別, ③ 合格証の番号,④ 氏名,⑤ 所属,⑥ 連絡先メールアドレス,を明記して下記いずれかの申請先にご連絡ください(受付期限:2021年11月30日)。
- 申請先 2021 年度 LC 分析士初段認証専門委員会または 2021 年度 LC / MS 分析士初段認証専門委員会 〔E - mail: nakamura@jsac.or.jp〕

第 37 回分析化学における不確かさ研修プログラム 一受講者募集—

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 重要となってきています。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。講師が一方的に説明や講義を行うの でなく、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 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
 - 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
 - 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)
 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)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、 必要事項を入力のうえ、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 廿

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]

〒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]

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) —参加募集—

- 主催 (公社)日本分析化学会高分子分析研究懇談会
- 協賛 (公社)日本化学会, (公社)高分子学会ほか
- 期日 10月28日 (木)·29日 (金)
- 会場 オンライン開催 (Webex を利用)
- 主題 高分子分析・特性解析全般に関する討論です。高分子分 析は物性発現機構を解明し、構造設計の指針を得る基盤であ り、その重要性への認識は高まっています。高分子分析・ キャラクタリゼーションを対象とした本討論会の内容は、化 学的手法,分光学的手法,各種クロマトグラフ法,熱分析法 などによる組成,分子構造,高次構造,構造と物性の相関, 物性発現機構、重合機構等の解析に関する基本原理、手法開 発,解析実例などに及びます。
- 内容 一般参加者によるショートプレゼンおよびポスター発表 に加えて、協賛企業によるテクニカルレビュー、および特別 講演2件を予定しております。
- 討論会プログラム
 - 第1日(10月28日)
 - 開会挨拶 (9.50~10.00)
 - ショートプレゼンI (10.00~10.50)
 - テクニカルレビューI(企業講演I 10.50~11.05)
 - ポスター発表 I (11.05~12.35)
 - 休憩
 - 特別講演 I (13.30~14.30)
 - 「SDGsの観点からプラスチック問題を考える」 永井一清先生(明治大学理工学部)
 - ショートプレゼン II (14.50~15.40)
 - テクニカルレビュー II(企業講演 II 15.40~15.55)
 - ポスター発表 II (15.55~17.25)
 - オンライン懇親会(19.30~21.00,予定)
 - 第2日(10月29日)
 - ショートプレゼン III (10.00~10.50)
 - ポスター発表 III (10.50~12.20)
 - 休憩
 - 特別講演 II (13.30~14.30)
 - 「多変量解析の再現性確保と脱ブラックボックス化の試み ~近赤外分光法による食品品質評価を例に~| 蔦 瑞樹先生(国立研究開発法人農研機構)
 - ショートプレゼン IV (13.50~14.40)
 - ポスター発表 IV (14.40~16.10)
 - 閉会挨拶 (16.20~16.30)

- ショートプレゼンおよび及び発表
- I-1 イオンモビリティーを用いたエポキシ樹脂の反応挙動解 析(東レリサーチセンター,名工大)〇上松あずさ,小野田 資,塩路浩隆,北川慎也,大谷 肇
- I-2 機械的分解を用いたコアシェル型グラフトゴムのグラフ ト鎖分析, (三菱ケミカル) 〇前中佑太, 先田はるか, 新井 啓矢
- I-3 オンプレート分解を用いた MALDI-MS によるポリウレ タンの構造解析(東レリサーチセンター)〇田口嘉彦, 森脇 博文. 日下田成
- I-4 グラジェント溶離 HPLC を用いたポリマーの分析条件の 検討(アジレント・テクノロジー)○熊谷浩樹,野上知花, 澤田浩和
- I-5 緩和試薬を用いたフェノール樹脂硬化物の固体¹³C-NMR 測定時間の短縮(住べリサーチ)〇岡本隆志
- I-6 カーボン材料によるラマンスペクトルの蛍光低減(豊田 中研) 〇前山未来, 安孫子勝寿, 加藤雄一, 須藤栄一
- I-7 試料表面に着目した紫外線照射によるポリエチレンテレ フタレートフィルムの劣化初期の分析(日本電子,産総研) ○佐藤貴弥,作田裕介,中山智香子,窪田 梓,中村清香, 渡邉亮太,山根祥吾,佐藤浩昭,上田祥久
- I-8 セルレース系ポリマーの劣化解析(神奈川大理工)○大 城てつや,大石不二夫,西本右子
- I-9 y線照射前後の材料劣化解析(東レリサーチセンター) ○安田周平, 大橋晃子, 小野田資, 塩路浩隆
- I-10 マイクロプラスチックにおける表面からの光劣化進行 状態の解析(東ソー分析センター,京大院地球環境学堂)〇 生田久美子, 高尾和也, 松本良憲, 雪岡 聖, 片岡弘貴, 田 中周平
- I-11 熱分解-ガスクロマトグラフ/マルチ検出器によるポリ マー熱分解生成物の定性定量同時分析(東北大院環境)〇生 田大地, 熊谷将吾, 亀田知人, 齋藤優子, 吉岡敏明
- I-12 LC/MS を用いた UV 硬化材料の組成解析 (アジレン ト・テクノロジー) 〇野上知花, 穂坂明彦, 澤田浩和
- I-13 熱分解-GC/MS によるフィルタ材料中の四級アンモニ ウム塩の分析(アジレント・テクノロジー)○加賀美智史, 穂坂明彦, 中村貞夫
- I-14 熱分解 GC/MS を用いたマイクロプラスチックスの定 量分析における分析条件の検討(フロンティア・ラボ、東北 大,名工大)〇石村敬久,渡辺忠一,寺前紀夫,大谷 肇
- I-15 環境試料中の微量マイクロプラスチックスの分析にお けるスプリットレス熱分解 GC/MS 法の適用(その1)スプ リットレス熱分解装置を用いる測定条件の検討(フロンティ ア・ラボ, 東北大, 名工大) 〇鄭 甲志, 渡辺忠一, 寺前紀 夫,大谷 肇
- I-16 環境試料中の微量マイクロプラスチックスの分析にお けるスプリットレス熱分解 GC/MS 法の適用(その2)ポリ スチレン分析への応用(フロンティア・ラボ、東北大、名工 大) 〇松枝真依, 渡辺忠一, 渡辺 壱, 寺前紀夫, 大谷 肇 ショートプレゼンおよび及び発表 II
- II-1 環境試料中の微量マイクロプラスチックスの分析におけ るスプリットレス熱分解 GC/MS 法の適用(その3)ポリエ チレン分析への応用(フロンティア・ラボ、東北大、名工大) ○佐藤眞純,渡辺忠一,渡辺 壱,寺前紀夫,大谷 肇
- II-2 環境試料中の微量マイクロプラスチックスの分析におけ るスプリットレス熱分解 GC/MS 法の適用(その4) 底質試 料中の微量マイクロプラスチック分析における課題と対策 (フロンティア・ラボ, 東北大, University of Oldenburg, 名工大)〇石村敬久,渡辺忠一,寺前紀夫, BarbaraScholz-Boettcher, 大谷 肇
- II-3 熱分解 GC/MS を用いたマイクロプラスチック試料の定 性解析ソフトウェアにおける確度向上の検討(フロンティ ア・ラボ, 群馬県立繊維工業試験場, 東北大) 〇松井和子,

小松秀和,渡辺 壱,渡辺忠一,寺前紀夫

- II-4 加熱下および燃料膨潤下におけるポリオキシメチレンの 高次構造解析(ポリプラスチックス)○永尾達彦,八木敦史, 神田裕基,川口邦明
- II-5 熱脱着・熱分解 DART-MS を用いたトリブロックコポ リエーテルのブロック構造評価(産総研,日本電子,バイオ クロマト)○山根祥吾,中村清香,井上亮太, Thierry N. J. Fouquet,佐藤貴弥,木下一真,佐藤浩昭
- II-6 液体試薬をヘリウムパージ導入する CI 法の検討―その 特徴と試薬ガスを用いる従来法との比較(アジレント・テク ノロジー)○小笠原亮,穂坂明彦,加賀美智史,中村貞夫
- II-7 固体 NMR を用いたシリコーンゴムの架橋構造解析(住 ベリサーチ)○池田延之,権藤 聡
- Ⅱ-8 シアノアクリレート系接着剤の硬化後試料の識別(埼玉 県警察本部刑事部科学捜査研究所)○大友紳太郎
- II-9 2D-LC によるポリマー中添加剤の一斉分析(三菱ケミカル)○小西利恵,田部井穂鷹
- II-10 Py-GC-高分解能 TOFMS と KMD 解析を組み合わせ たポリプロピレンの酸化劣化評価(産総研)○中村清香, Thierry Fouquet,渡邉亮太,山根祥吾,管原明希,萩原英 昭,佐藤浩昭
- II-11 走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた高分子材料表面の劣 化解析(日本電子)○作田裕介,その他
- II-12 太陽電池モジュール封止材の湿度制御下における紫外 線劣化解析(東北大院環境科学,フロンティア・ラボ,東北 大院理学)〇小林大樹,熊谷将吾,白鳥寿一,亀田知人,齋 藤優子,進藤 章,渡辺 壱,寺前紀夫,渡辺忠一,吉岡敏 明
- II-13 新型多角度光散乱検出器(MALS)を用いたポリマーの分子量評価(東ソー分析センター)○香川信之,生田久美子,松本良憲
- II-14 Py/TD-GC/MS を用いたフタル酸エステル, PBBs, PBDEs 一斉スクリーニング法の定量データベースによる簡 便化(島津製作所)○工藤恭彦,初 雪,大林賢一,中川勝 博,田中幸樹
- II-15 IA/MS によるハイブリッドロケット用固体燃料の熱 分解挙動の評価(千葉工大院,産総研,神戸工業試験場,型 善, ISAS/JAXA)○藤原克昭,坂野文菜,和田 豊,津越 敬寿,三島有二,加藤信治,堀 恵一
- II-16 GCxGC-TOFMS を用いた自動車内装材および自動車 室内のにおい分析(LECOジャパン)○樺島文恵
- ショートプレゼンおよび及び発表 III
- III-1 ポリエチレングリコールを含有するメチルセルロース ヒドロゲルに対する塩の影響(2)(神奈川大理学)○芹澤 咲耶,左古有芙香,西本右子
- III-2 官能基誘導体化法を用いた樹脂の組成分布解析(関西 ペイント)○堀家直樹
- III-3 熱分解 GC/MS および高分解能 MALDI-MS によるク チナシ青色素の分子構造解析(名工大院工,中部大応生,三 栄源エフ・エフ・アイ)○本多 亘,大谷 肇,石田康行, 堤内 要,西野雅之,西山浩司,五百磐稔,石橋 諒
- III-4 ESI-IMS-MSとKMD法を用いたSt/MMA/nBAコ ポリマーの解析(名工大院工,三菱ケミカル)○尾関優香, 北川慎也,大谷 肇,近藤洋輔,品田弘子
- Ⅲ-5 エレクトロスプレーイオン化イオンモビリティタンデム型質量分析法によるポリオキシメチレンの末端構造解析 (名工大,ポリプラスチックス)○森本雄貴,北川慎也,大 谷肇,川口邦明,阿久津裕明
- III-6 DART-MSを用いた樹脂中添加剤の直接分析における 効率化の検討(日本電子)○橋本将宏,佐藤貴弥,上田祥久
- III-7 TLC-LDI-TOFMSにおけるポリイソプレンのイオン 化メカニズムの解明および脱離効率向上に関する検討(名工 大)○入船僚太,石川敬直,飯國良規,北川慎也,大谷 肇
 - ぶんせき 2021 10

- III-8 インバース型 diffusion プローブを用いた標準ポリスチレン混合サンプルの DOSY 測定(徳島大院理工,高分子DOSY コンソーシアム)○高松京祐,松下宏幸,平野朋広, 右手浩一
- III-9 インバース型 diffusion プローブを用いたエチレンプロ ピレンジエンゴムの DOSY 測定(徳島大院理工,高分子 DOSY コンソーシアム)〇松下宏幸,徳田規紘,平野朋広, 右手浩一
- Ⅲ-10 窯業系サイディングの熱処理による水蒸気吸着特性変化(群馬県立群馬産業技術センター、ベスト資材)○恩田紘樹、黒崎紘史、瀬賀悟史、杉山乃祐、佐藤和則
- Ⅲ-11 熱分解 GC/MS を用いた ABS 樹脂成型品における不 良品解析(フロンティア・ラボ、東北大)○塩野 愛,押野 博二,渡辺 壱,寺前紀夫,渡辺忠一
- III-12 LC-MS/MS 法を用いたプラスチック製品中塩素化パ ラフィン類の分析(アジレント・テクノロジー,国環研資源 循環)○滝埜昌彦,松神秀徳,梶原夏子
- III-13 メチルアミン CI 法を用いた熱分解 GC-MS による汎 用ポリマーの分析 (DIC) ○森 大樹, 打矢裕己
- III-14 高分解能 MALDI 及び主成分-KMD プロットによる ポリマーの劣化診断(産総研)○新澤英之,中村清香,萩原 英昭,水門潤治,渡邉亮太
- Ⅲ-15 ポリマーフィルム中における希土類錯体のUV劣化挙 動解析(東ソー分析センター)○中西健太,松藤嵩明
- III-16 最新の高分解能 GC-TOFMS を用いた材料分析にお ける 2 つのアプローチの検討~熱分解-GC-MS 法による差 異分析と FD 法による迅速分析~(日本電子)○福留隆夫, 窪田 梓,生方正章,上田祥久
- III-17 高分子精密特性解析のための新しい SEC-MALS セットアップ法の提案(東ソー分析センター,山形大院有 機,山形大工)○松本良憲,菊地守也,川口正剛
- ショートプレゼンおよび及び発表 IV
- IV-1 分岐高分子における異常な SEC 溶出挙動の解明(東 ソー分析センター,山形大院有機,山形大工)○松本良憲, 菊地守也,川口正剛
- IV-2 熱分解分析法によるアルミナ共存下におけるシラン カップリング剤の反応解析(名工大,住友電気工業)○村松 知沙子,大谷 肇,徳田千明,土子 哲
- IV-3 レーザー脱離イオン化質量分析法によるパーフルオロ ポリエーテルの構造解析(名工大)○三枝和真,大谷 肇
- IV-4 エレクトロスプレーイオン化-イオンモビリティ質量分析法によるパーフルオロポリエーテルの構造解析(名工大院工)○國枝政洋,北川慎也,大谷 肇
- IV-5 質量分析によるハードディスク潤滑剤パーフルオロポ リエーテルの末端基分析(Bruker, Moresco, 関西大学)○ 工藤寿治,森 美詞,清水 豪,井上 文,谷 弘詞
- IV-6 DIUTHAME による試料表面の分析のための転写方法 の検討(日本電子)○渡邊直美,佐藤貴弥,奥田晃史,上田 祥久
- IV-7 オプティカル光熱変換赤外分光法 (O-PTIR) の加熱 その場測定によるヒートシール最適温度の推定(日本サーマ ル・コンサルティング)○馬殿直樹
- IV-8 標準ポリマー混合サンプルの DOSY 共通測定(徳島大院理工,高分子 DOSY コンソーシアム)○右手浩一,秋元隆史,石田明子,井本朗暢,漆原紅,大磯佑介,桑原知彦,古賀慎一朗,芝谷治美,原優月,平野朋広,高松京祐,牧野麗子,松川隆幸,松下宏幸,吉田健
- IV-9 インバース型 diffusion プローブを用いた高分子量アクリルアミド共重合体の DOSY 測定(徳島大院理工,栗田工業)○渡邊一也,松下宏幸,高松京祐,右手浩一
- IV-10 GCxGC-TOFMS によるアクリル系接着剤の揮発性成 分の分析(LECO ジャパン)○松神麻美, 樺島文恵
- IV-11 四重極型 GC-MS 専用統合定性解析ソフトウェアの

開発と応用例(日本電子)〇窪田 梓,久保 歩,長友健治, 生方正章

- IV-12 有機材料中の微量硫黄分定量法の確立(群馬産業技術 センター)○綿貫陽介
- IV-13 フッ素系エラストマーの熱分解機構の研究(東京農工 大院)○後藤俊太郎,上谷文宏,野口 剛,太田大助,赤井 伸行
- IV-14 EGA-MS-PCA 法によるエポキシ樹脂の熱酸化劣化 解析(北大院工,産総研)○石田崇人,渡邉亮太,水門潤治, 萩原英昭,北垣亮馬
- IV-15 DIUTHAME を用いた MALDI-TOFMS によるポリ カーボネートの劣化生成物の分析(神奈川県立産技総研,コ マツ)○村上小枝子,吉川 萌,秋元治人
- IV-16 熱分解-GC/MS を用いた UV 硬化材料の組成解析 (アジレント・テクノロジー)○穂坂明彦,野上知花,中村 貞夫
- IV-17 非塩素系有機溶媒を移動相とした高温 SEC 測定の検討(東ソー)○熊谷周治,芳賀悠人,伊藤誠治,中田文弥本プログラムは今現在の予定であり,最終的に変更が生じる場合もあります。
- 参加費(非課税) 事前登録:一般 8,000 円, 学生 2,000 円。 オンライン開催のため、参加には必ず事前登録が必要です。
- 参加予約方法 参加希望者は参加登録を高分子分析研究懇談会 ホームページから 10 月 16 日までにお申し込みください。 参加費の振り込みが確認された参加者の皆様に 10 月 20 日 (水)を目安に参加に必要な URL 等を送付致します。
- 振込口座 りそな銀行 五反田支店 普通 1330829 (公社) 日本分析化学会高分子分析討論会
- 参加予約申込 10月16日(土)までにホームページ上で行っ てください。なお、入金された費用については、参加の有無 に関わらず、返金できませんので、ご了承願います。
- 申込先 高分子分析研究懇談会ホームページ (http://www. pacd.jp/)
- 問合先 〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1 明治大学理工学部 本多貴之〔電話:044-934-7212, Email:t-honda@meiji.ac.jp〕

2021 年度日本分析化学会九州支部講演会·見学会

主催 (公社)日本分析化学会九州支部

九州支部講演会

- 期日 11月1日(月)16.00~17.30
- 会場 熊本大学黒髪南キャンパス 工学部百周年記念館〔熊本 県熊本市中央区黒髪 2-39-1〕
- 会費 無料
- 講演
- 1. 「小角中性子散乱法による二成分溶媒の状態分析とその 反応場としての特性」 (佐賀大理工学部教授)高椋利幸 (2020年度九州分析化学会賞受賞講演)
- 「高選択的な蛍光誘導体化法の開発とその分析化学的利用」
 (福岡大薬学部教授)能田 均
 (2021 年度九州分析化学会賞受賞講演)
- *コロナ感染状況をみて、直前にオンライン開催に切り替える 判断をさせていただくこともありますので、予めご了承くだ さい(支部 Website にてアナウンス)。
- 九州支部見学会(中止)
- コロナ感染のリスク低減の観点から、中止といたします。 参加申込締切 10月15日(金)
- 問合先 〒860-0082 熊本県熊本市西区池田 4-22-1 崇城 大学工学部ナノサイエンス学科 水城圭司〔電話:096-326-3626, E-mail:mizuki@nano.sojo-u.ac.jp〕

第34回新潟地区部会研究発表会

ープログラムー

主催 (公社)日本分析化学会関東支部・同新潟地区部会 期日 11月12日(金)13時から

会場 Web 開催(新潟薬科大学)

https://sites.google.com/view/jsac-niigata-2021/

- プログラム
- $13.00 \sim 13.05$
 - 開会の辞 川田邦明 新潟地区部会長(新潟薬科大)
 - 支部長挨拶 山本博之 関東支部長((国研)量子科学技術 研究開発機構)

 $13.05 \sim 13.50$

- 特別講演(座長 新潟薬科大学 佐藤眞治)
- 量子ビームと分析化学
- ((国研)量子科学技術研究開発機構)○山本博之 14.00~15.30
- 一般講演(座長 新潟薬科大 小瀬知洋)
- 講演1 超音波照射による活性酸素種生成の検出とそのマ イクロバブル共存効果(長岡高専専攻科物質工学専攻¹・ 長岡高専物質工学科²)○土田一喜¹,村上能規²
- 講演2 製品使用過程におけるタイヤリサイクル製品中の 有害物質のバイオアクセシビリティ(新潟薬科大応用生 命科学部)○白清永都子,河内和也,相馬莉佐,大野正 貴,小瀬知洋,川田邦明
- 講演3 溶液化学の視点に基づく次世代の蓄電デバイス・ 金属電析に関する電解質開発(新潟大理学部¹・山口大 院創成科学研究科²・東京理科大理工学部³)○韓 智 海¹,藤井健太²,永島 結¹,渡辺日香里³,梅林泰宏¹
- 講演4 固体試料中の水銀測定手法の検討(上越環境科学 セ)○南 創史,長井友和,渡邉幸久
- 講演5 阿賀野川河口域における海底土の放射性セシウム 濃度とその経年変化(新潟県放射線監視セ¹・日環セア ジア大気汚染研究セ²)〇佐藤 高¹,四柳宏基²,小林 淳一¹,渡邉哲也¹
- 講演6 県内企業の分析ニーズへの対応(新潟県工技総研 下越技術支援セ)○山下 亮
- 15.40~16.30 (座長 新潟薬科大 大野正貴)
- ポスターセッション
- $16.30\sim$

閉会挨拶 川田邦明 新潟地区部会長(新潟薬科大) 表彰式

- 参加費 無料。事前に下記からご登録ください。 https://sites.google.com/view/jsac-niigata-2021/ 本年度は Web 開催のため懇親会は実施いたしません。
- 照会先 〒956-8603 新潟市秋葉区東島 265-1 新潟薬科大 学応用生命科学部 小瀬知洋〔電話・FAX:0250-25-5161, E-mail:tkose@nupals.ac.jp〕

2021 北海道地区化学教育研究協議会

- 主催 (公社)日本化学会北海道支部,(公社)日本分析化学会 北海道支部,(公社)日本化学会教育・普及部門
- 後援 北海道教育委員会,札幌市教育委員会,北海道高等学校長協会,北海道小学校理科研究会,北海道中学校理 科教育研究会,北海道高等学校理科研究会
- 期日 11月13日 (土) 10.30~16.30
- 開催方式 Zoom を用いた遠隔による実施(ウェビナー)(例 年から変更)
- 参加申込締切 11月5日(金)

内容

協議主題:「理科(化学)教育における小・中・高・大学で の取組み」

特別講演:(演題未定)

- (国立教育政策研究所教育課程調查官)神 孝幸氏
- 提言:「理科(化学)教育における小・中・高・大学での取り組み」を4件ほど予定(提言20分,質疑応答5分程度) 自由討論:「小・中・高・大学での研究実践と課題に関する 討論」(1時間程度)
- 対象 小学校から大学までの教員,化学教育に関心のある大学 (院)生

参加費 無料,懇親会:本年度は行いません。

- 参加申込方法 E-mail (FAX も可) で1. 氏名, 2. 所属, 3. 職名(学年), 4. 連絡先住所, 5. 電話番号を明記の上, 下 記宛にお申し込みください(通信負荷の関係で早期に締め切 りとなることもありますが, 空きがあれば「当日参加」扱い で受け入れますので, 下記連絡先にお問い合わせください)。
- 申込先 〒069-0834 江別市文京台東町42 北海道立教育研 究所附属理科教育センター内 北海道地区化学教育研究協議 会係 高橋伸元〔電話:011-386-4534, FAX:011-386-4977, E-mail:takahashi.nobuyuki3@pref.hokkaido.lg.jp〕

「分析中部・ゆめ 21」若手交流会・ 第 21 回高山フォーラム

- 主催 (公社)日本分析化学会中部支部
- 協賛 日本分析化学会若手交流活動助成金
- 期日 11月13日(土)
- 会場 オンライン開催
- 目的 本フォーラムは、日本分析化学会中部支部の若手による 企画「分析中部・ゆめ21」の一環として毎年開催されてい ます。通常の学会発表とは異なる、若手ならではのユニーク で形式にとらわれない学術交流の場の創作を目指しています。
- 内容 中部分析化学奨励賞授賞式,受賞講演,依頼講演,ポス ター講演。
- プログラム

午前の部(9.00~12.00)

- 開会式
- 中部分析化学奨励賞授賞式
- 受賞講演 村上貴哉(石川県警), 眞塩麻彩実(金沢大学) 依頼講演 Mohamad Rafi(Himpunan Kimia Indonesia), 羽切正英(福島高専)
- 午後の部 (13.00~16.00)
 - ポスター講演
- 閉会式

定員 90 名

- ポスター講演募集締切・講演要旨集原稿締切・参加申込締切 10月29日(金)
- 参加申込方法 HP (http://www.jsac.or.jp/~chubu/)の表題 セミナーのページにある【参加申込フォーム】にて Web か ら申し込みください。ポスター講演を申し込む方は、その際 に講演要旨ファイル (pdf) を同フォームにて提出ください。
- 参加費 無料
- 問合先 〒939-8630 富山県富山市本郷町13 富山高等専門 学校 間中 淳 〔電話: 076-493-5402, E-mail: takayama.f.2021@gmail.com〕

第365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
- ODS 固定相は分離メカニズムが分かり易く汎用性が高い事

から最も使用されていますが,異なる ODS カラムへ交換して も思うように分離パターンが変わらない事があります。一方で 各カラムメーカーからは様々な固定相が開発・販売されてお り,分離パターンやピーク形状の改善に有効な場合がありま す。本例会では,ODS 以外で困った時に持っていると便利な 固定相についてご講演いただきます。

期日 11月17日 (水) 13.00~17.15

- 会場 Zoom オンライン例会
- 講演主題 "ODS 以外の便利な固定相"
- 講演
 - 講演主題概説(オーガナイザー)(13.00~13.05) (Restek㈱)海老原卓也(LC 分析士二段)
 - ODS とフェニル系カラムの特徴と分離の違い(13.05~ 13.35)((一社)化学物質評価研究機構)坂牧 寛(LC分 析士二段,LC/MS分析士初段)
 - 2. 便利な固定相 Biphenyl, PFP & C18 などのご紹介 (13.40~14.10)(㈱クロマニックテクノロジーズ)長江徳 和(LC分析士二段)
 - ODS を補完する HILIC 固定相の特性と応用(14.15~ 14.45)(東ソー㈱)伊藤誠治(LC分析士五段, LC/MS 分析士二段)
 - 休憩 (14.45~15.00)
 - 極性の分析種を効率良く測定するための新規ハイブリッドリガンドの利用(15.00~15.30)(Restek㈱)渡邉一夫(LC分析士四段,LC/MS分析士初段)
 - 5. 解離性化合物を分析するためのカラム選択(15.35~ 16.05)(日本ウォーターズ㈱)島崎裕紀(LC分析士三段, LC/MS分析士二段)
 - 逆相系移動相で行うキラル分析(16.10~16.40)(信和 化工㈱)小林宏資(LC分析士三段,LC/MS分析士初段)
 - 総括「ODS 以外の便利な固定相」(16.45~17.15)(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(日本分 析化学会,日本薬学会,日本化学会)及び後援学会(日本農 芸化学会)会員3,000円,その他4,000円,学生1,000円。 参加申込締切日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,講師を交えて情親交換会を開催しま す(会費1,000円)。締切日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。
- 参加申込及び参加費等納入締切日 11月10日(水)(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 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365 回液体クロマトグラフィー研究懇談会申込受付(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、11月11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。なお、請求書と領収書の発行はいたしておりません。領収書は、振込時に金融機関が発行する振込票等をもって替えさせていただきます。
- 申込先 https://forms.gle/a7UNpV7iXCRZrU2d6 銀行送金先 りそな銀行 五反田支店(普通)0802349, 口座
- 名義:シヤ)ニホンブンセキカガクカイ(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)
- 問合先 (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 世話人: Restek㈱海老原卓也〔E-mail:takuya. ebihara@restek.com〕

ーー以下の各件は本会が共催・協賛・ 後援等をする行事です――

学環境科学部 生物資源管理学科 第37回講演会実行委員 長 飯村康夫 (E-mail: iimura.y@ses.usp.ac.jp)

◎詳細は主催者のホームページ等でご確認ください。

2021年日本表面真空学会学術講演会

主催 (公社)日本表面真空学会
期日 11月3日(水)~5日(金)
会場 オンライン開催
ホームページ http://www.jvss.jp/
連絡先 〒113-0033 東京都文京区本郷5-25-16 石川ビル 5階 (公社)日本表面真空学会 事務局〔E-mail:taikai 2020@jvss.jp〕

第242回西山記念技術講座

「最近の電気炉技術の進歩―平成30年間を振り返る―」

主催 (一社)日本鉄鋼協会 期日 11月12日(金) 会場 オンライン開催 ホームページ https://www.isij.or.jp/event/event2021/nishiyama242.html 連絡先 (一社)日本鉄鋼協会 育成グループ〔電話:03-3669-5933, FAX:03-3669-5934, E-mail:educact@isij.or.jp)

日本膜学会「膜シンポジウム 2021」

主催 (一社)日本膜学会
 期日 11月16日 (火)・17日 (水)
 会場 オンライン開催 (Zoom)
 ホームページ
 http://www.maku-jp.org/symposium/
 連絡先 〒113-0033 東京都文京区本郷 5-26-5-702 日本
 膜学会事務局 〔E-mail:membrane@mua.biglobe.ne.jp〕

VACUUM2021 真空展

主催 (一社)日本真空工業会,(公社)日本表面真空学会,㈱ 日刊工業新聞社

期日 11月24日 (水)~12月10日 (金) (オンライン), 12 月1日 (水)~3日 (金) (東京ビッグサイト)

ホームページ

https://biz.nikkan.co.jp/eve/vacuum/

連絡先 〒103-8548 東京都中央区日本橋小網町14-1 日刊 工業新聞社イベント事業部 「VACUUM 真空展」事務局 〔電話:03-5644-7221, FAX:03-5641-8321, E-mail: autumnfair@media@nikkan.co.jp〕

日本腐植物質学会第37回講演会

主催 日本腐植物質学会
 期日 11月26日(金)・27日(土)
 会場 ピアザ淡海(一部オンライン開催)
 ホームページ
 https://www.research.kobe-u.ac.jp/ans-soil/jhss/
 連絡先 〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500 滋賀県立大

「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。これまでにも、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、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

ぶんせき 2021 10

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 21 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、2022年(第71巻)に第21 回「若手研究者の初論文特集」を企画します。卒研生、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。

「分析化学」の掲載料についてのお知らせ

「分析化学」誌では、2020年4月より論文掲載料を以下の計 算式にしたがってお支払いいただき、pdfファイルを進呈する ことにいたしました。なお、論文の別刷を希望される場合は、 別途別刷頒布料金をお支払いいただくことにより購入すること ができます。

掲載料金計算式(P:印刷ページ数)(単位:円)

- 会員の場合:30,000+5,000×(P-4)(印刷ページ数が14 ページ以上は一律80,000円)
- 会員外の場合:40,000+5,000×(P-4)(印刷ページ数が 14ページ以上は一律90,000円)

*上記に消費税がかかります。

「Analytical Sciences」別刷頒布価格のお知らせ

「Analytical Sciences」掲載の投稿論文の別刷頒布価格は下 記のとおりです。

- 頒布部数:50部を最小単位とし、以降 50部単位で頒布します。
- 価格:次の計算式に従って算出された値(円)。 20000+2500×p+25×p×(n-50) 但し, p は掲載論文の印刷ページ数で,奇数の場合には1を 加えた値,nは別刷希望部数。
- 3. 消費税 10% がかかりますので、ご了承ください。

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・技能を身に着ける必要がある と考えます。

このような背景に鑑み、『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

- 記事の題目:「技術紹介」
- 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

分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術,
 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)分析に必要となる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)

『ぶんせき』 再録集 vol. 1 出版のお知らせ

ぶんせき誌の過去記事の有効利用の一環として,記事をまとめて書籍化するという試みを行っています。2021年5月10日に、『ぶんせき』再録集 vol.1が出版されました。

この巻には、2011 年から 2020 年まで、10 年間分の<ミニ ファイル>の記事が詰まっています。たっぷり 256 ページ、 2,750 円(税込み)のお値打ち本です。多岐にわたる『知って 得する 分析化学の豆知識』を堪能できます。

- 本書は下記 10 章からなり,それぞれに 12 から 14 の話題が 集められています。
- 1. 実験器具に用いられる素材の特徴
- 2. 分析がかかわる資格
- 3. 顕微鏡と画像データ処理
- 4. 最新の web 文献検索データベース
- ポータブル型分析装置
- 6. 分析化学と材料物性

- 7. 分析化学者のための多変量解析入門
- 8. 土壤分析
- 9. サンプリング
- 10. 前処理に必要な器具や装置の正しい使用法

過去のミニファイルをファイリングしておきたいときに,初 学者への参考書をお探しのときに,また,非学会員の方に分析 化学会のアピールをしたいときに,ぜひご活用ください。

本書はアマゾンオンデマンド出版サービスを利用して出版し た書籍ですので、書店には並びません。アマゾンサイトからの ネット注文のみとなりますので、ご注意ください。ネットで 「ぶんせき 再録集」と入力して検索しても、すぐに出てきま す。詳しくは「ぶんせき」誌ホームページをご確認ください。

「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い ただくか、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。
- 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。

 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。

ぶんせき 10 月号 掲載会社 索引

【ア行】

アジレント・テクノロジー(株) 表紙4
(㈱エス・ティ・ジャパンA6
オルガノ(株) · · · · · · · · · · · · · · · · · · A8
【力行】
環境システム(株)・・・・・・・・・・・・・・・・・ A5
(公財)高輝度光科学研究センター A9
【サ行】
サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)
後付差込
JASIS 2021表紙2

㈱島津製作所 表紙3
新コスモス電機㈱A13
【夕行】
田中科学機器製作㈱ A16
㈱ディジタルデータマネジメント… 目次裏
東亜ディーケーケー(株)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ A2
【ナ行】
【ナ行】 日本分光㈱·······A3
【ナ行】 日本分光㈱A3 【ハ行】
【ナ行】 日本分光㈱・・・・・・・・・・ A3 【ハ行】 パーク・システムズ・ジャパン㈱・・・・・・ A15
【ナ行】 日本分光㈱・・・・・・・ A3 【ハ行】 パーク・システムズ・ジャパン㈱・・・・・ A15 伯東㈱・・・・・ A12

(㈱日立ハイテク······ A1
フロンティア・ラボ(株) · · · · · · · · · · · · · · · A4
【マ行】
ミッシェルジャパン(株)・・・・・・・・・・・・・・・・・ A14
室町ケミカル(株)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ A7
【ラ行】
(株)リガク ····································
製品紹介ガイドA10~11



製品紹介ガイド

GUIDE

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㈱ 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 ㈱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 ㈱日立ハイテクサイエンス 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㈱ 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㈱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 ㈱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

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 E-mail: chromato@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㈱ 電話 06-6308-2111 インダストリ営業本部 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㈱ 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) ㈱日立ハイテクサイエンス 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(㈱ 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。 富士フイルム和光純薬㈱ 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

<mark>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 ㈱東京インスツルメンツ 電話 03-3686-4711 http://www.tokyoinst.co.jp</mark>

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。 ㈱アクアラボ 電話 042-548-2878 http://www.aqualab.co.jp

GUIDE

TD-NMR(- 100 ℃~200 ℃) ペプチド合成装置(UV モニタ, IH ヒーティング) マイクロウェーブ・ダイジェスター アステック㈱ 東京 03-3366-0811 大阪 06-6375-5852 http://www.astechcorp.co.jp/indexChem.html

ガラスビード作成・アルカリ融解など試料の前処理に ビード&フューズサンプラ TK-4000 シリーズ ㈱アメナテック・(剤アメナ工房 http://www.amena.co.jp

英国エレメンタルマイクロアナリシス社製 CHNOS 有機・無機・同位体微量分析用 消耗品・標準物質等 アルファ サイエンス㈱ http://www.alphascience.jp/ 電話 03-3814-1374 FAX 03-3814-2357 E-mail: alpha@m2.pbc.ne.jp

モジュール式ラマンシステム RAMAN-QE 高感度の小型ファイバ分光器,励起用レーザ,各種ラマ ンプローブを組み合わせたコンパクトなシステムです。 励起レーザ選択や光学系のカスタマイズもご相談ください。 オーシャンフォトニクス㈱ http://www.oceanphotonics.com

電位差自動滴定装置・カールフィッシャー水分計・密 度比重計・屈折計・粘度計・水銀測定装置・熱計測機 器・大気分析装置・水質分析装置・排ガス分析装置 京都電子工業㈱ 東京支店 03-5227-3151 https://www.kyoto-kem.com/

研究室用設備機器

クリーンエア静音コンプレッサ JUN AIR 87R-4PD-M 膜式ドライヤ搭載。大気圧露点-17℃のクリーンなエアを実現。 クロダインターナショナル(株) 電話 044-589-6106 FAX 044-555-3524 http://www.kuroda-inter.co.jp

グローブボックスシステム MBRAUN 社製 有機溶媒精製装置 MBRAUN 社製 ㈱ブライト 本社 048-450-5770 大阪 072-861-0881 http://www.bright-jp.com E-mail: info@bright-jp.com

試薬・標準試料

認証標準物質 (CRM), HPLC・LC/MS 関連 高純度試薬,薬物検査キット,各種培地 関東化学㈱ 電話 03-6214-1090 https://www.kanto.co.jp

研究・産業用の金属/合金/ポリマー/ガラス等8万点 取扱サプライヤー GOODFELLOW CAMBRIDGE LTD 日本代表事務所 電話 03-5579-9285 E-mail: info-jp@goodfellow.com https://www.goodfellow-japan.jp

X線回折実験等に使える『高度精製タンパク質試料』 グルコースイソメラーゼ, αアミラーゼほか ㈱コンフォーカルサイエンス 電話 03-3864-6606 http://www.confsci.co.jp

信頼性確保に重要な認証標準物質(CRM) 標準物質のご用命は シグマアルドリッチジャパン同 テクニカルサービス 電話 03-4531-1140 E-mail: jpts@merckgroup.com 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

㈱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(㈱) テクニカルサービス 電話 03-4531-1140 E-mail: jpts@merckgroup.com

上籍

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懇談会編 A5 判・280 頁・定価(本体 3,400 円+税) ㈱オーム社 https://www.ohmsha.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㈱ 電話 03-3238-7766 https://www.jikkyo.co.jp/

 Quarter Stress
 Quart

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 ㈱ディ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。(SurfaceSpectra, Ltd.) ㈱ディ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

不確かさセミナー

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謹呈中! 日本電気計器検定所 電話 03-3451-1205 https://www.jemic.go.jp E-mail: kosyukai-tky@jemic.go.jp

最新技術&機器ガイド ~JASIS 2021~



株式リガク 〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12 会社リガク ☎(042)545-8111(代表) URL https://www.rigaku.com

JASIS2021 リガクブース:6B-101



伯東株式会社 システムプロダクツカンパニー 営業一部 営業グループ TEL:03-3355-7645 FAX:03-3225-9009 Mail:info@g5-hakuto.jp web:http://www.g5-hakuto.jp



LDete

NultiDete

1台で10種類以上の不純物の検出が可能

*不純物の組み合わせによる

エ業/品質管理用 オンラインガスクロマトグラフ MULTIDETEK 2

1台で複数の機器構成に対応 独自設計のPED検出方式により、かつてない最小検出感度を実現

●最高達成 LDL<0.5ppb ●PPBから%アプリケーションに対応 ●バルコ社製高性能ダイヤフラムバルブを採用



LDetek

www.LDETEK.jp 詳細はこちらまで!







<u>最新技術&機器ガイド</u>~JASIS 2021~



TEL: 03-3219-1001 FAX: 03-3219-1002 E-MAIL: psj@parksystems.co.jp



<u>最新技術&機器ガイド</u>~JASIS 2021~

消防法の危険物 第4類の判定に・・・!

タグ密閉式自動引火点試験器 atg-8wfc/ atg-8afc/ atg-8lfc

● 準拠規格: JIS K 2265-1 ● 測定範囲:8wfc 室温~95℃ 8afc 5 ~ 75 ℃ 8lfc - 20 ~ 95 °C (別売の冷却液循環装置が必要です。) ● ガス配管不要の電気点火コイルによる試験も可能



- 測定範囲:80~400℃
- 消火補助シャッタ標準装備
- 燃焼点も自動測定可能





迅速平衡密閉式自動引火点試験器 asc-8c/h

●準拠規格:JIS K 2265-2

●測定範囲:8c -30~135°C (使用環境によります。) 8h 室温~300°C

●手動タイプのセタフラッシュ 30000-3 もあります。 (30000-3 は英国スタンホープセタ社製)

11月8日(月)~10日(水)に幕張メッセで開催されます JASIS 2021 に出展いたします。 皆様のご来場をお待ちしております。 https://www.jasis.jp/ ブース番号:4A-504





デモのご要望はこちらまで

電話でのお問い合わせは 03-3620-1711 (営業時間平日 9:00~17:30)

● 製品の外観及び仕様は、予告無く変更することがあります、予めご了承ください。

〒120-0005 東京都足立区綾瀬 7-10-3 TEL: 03-3620-1711 FAX: 03-3620-1713 URL: www.tanaka-sci.com

tanaka@tanaka-sci.com

メールでのお問い合わせは

田中科学機器製作株式會社



島津製作所から

JASIS2021のご案内です

みなさん、こんにちは。

島津製作所はJASIS2021展示会、Online展示会に出展します。

ここで出展内容について、少しご紹介します。

新技術説明会について

▶「もう悩まない!FTIR 異物・不良解析のテクニック」

▶「LC 分析法の開発は簡単!熟練者でなくても最適な分析法の開発を可能にする最新の技術情報のご紹介」

▶「分かりマス!LC/MSの基礎~よくあるトラブルと日常分析の留意点~|

など合計 34件の講演を行います。

機器展示について

- 高速液体クロマトグラフ - 紫外可視分光光度計 - 高速液体クロマトグラフ質量分析計
- 蛍光X線分析装置
- ICP質量分析計
- 原子間力顕微鏡
- フーリエ変換赤外分光光度計

- ガスクロマトグラフ質量分析計

- ガスクロマトグラフ

など当社製品ラインアップから 厳選した機種を展示します。

新型コロナウィルス感染症拡大防止の観点より、ソーシャルディスタンスを 確保したレイアウト、必要最小限のスタッフでの対応となります。 ご来場を予定しているお客様におかれましても、マスクの着用、入場時の アルコール消毒や検温にご協力頂きますよう、お願い申し上げます。

JASIS2021 島津製作所ブース 最新情報はWebサイトで! 島津 JASIS 検索

CO



H えを

アジレント・テクノロジーは <u>今年も JASIS 2021 へ出展</u>



人と環境に優しい、ソリューション、易しく使える製品 そして、分析者に優しい働き方への提案 アジレント・テクノロジーには、そんな、やさしい、が詰まっています。 JASIS 2021 では、やさしく、分かりやすく、そして楽しく、 皆様にお伝えします。

オンライン展示会でも、幕張メッセでの展示場でも、「やさしい」分析を揃えてお待ちしています。





新技術説明会で最新情報をご紹介します。



バイオ医薬品特性解析

アジレント・テクノロジー株式会社 〒 192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

フリーダイアル 0120-477-111 www.agilent.com/chem/jp

DF444470177083333

材料の劣化状況



元素不純物分析





マイクロプラスチック分析

ウィズコロナ・DX 推進



Trusted Answers

詳細情報は こちらを参照ください





SNS で情報発信中

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 (友野本社ビル) 電話 東京(03)3546-1337(代) FAX 東京(03)3546-6306 URL: http://meihosha.co.jp E-mail: info@meihosha.co.jp

ぶんせき・分析化学 広告掲載のお問い合わせは

取扱社(株)明報社へ

発行所 公益社団法人 日本分析化学会

|FAX (〇三) 三四九〇 - 三五七二 振替口座・〇〇一一〇一八 一一一電 話 (〇三) 三四九〇 - 三三五一 振替口座・〇〇一一〇 - 八 - 一 八 〇五一二一十40號 東京都品川区西五反田一丁目二十六番二号 五反田サンハイツ三〇四号

.š: h せ き

(通巻第五六二号)

昭和五十年三月二十七日第三種郵便物認可令和三年十月五日発行(毎月一回五日発行)