

ぶんせき 11

〔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



2022年3号から電子版に移行します(団体会員除く)

詳細は2021年第7号挟み込み頁および
ぶんせきホームページをご確認ください

日本分析化学会

<http://www.jsac.jp>

**JASIS2021,
ファーマラボEXPO(東京・大阪)
出展セール**

40% price down sales

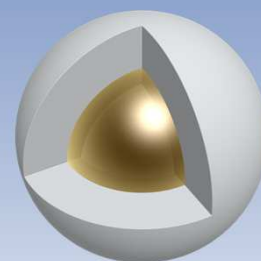
※内径10 mm及び20 mmの分取カラムは定価の30%引きになります。

対象カラム

新規粒子径: **3.5 μm , 1.8 μm**

SunShell C18 3.5 μm

Sunniest C18 1.8 μm

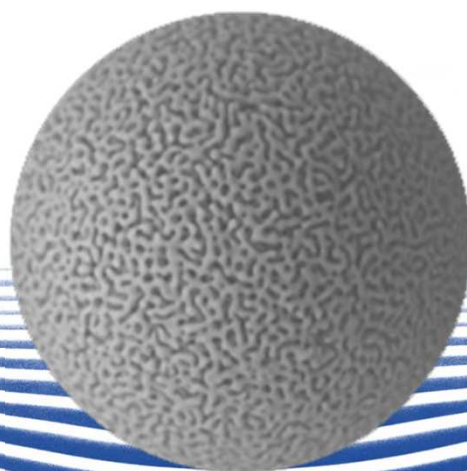


新規固定相: **Biphenyl, PFP&C18**

SunShell Biphenyl 2.6 μm , Sunniest Biphenyl 5 μm

SunShell PFP&C18 2.6 μm , Sunniest PFP&C18 5 μm

セール期間: 2021年11月8日~2022年4月30日



SunShellはコアシェル型カラム,
Sunniestは全多孔性シリカ系カラムです。

ぶんせき Bunseki 2021 Contents 11

目次

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 603
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 604
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～ 610 中性子（東海村）：中性子利用研究の新展開—大型定常中性子源（JRR-3）と大強度パルス中性子源（J-PARC MLF）の協奏時代の幕開け／武田全康 611 荷電粒子（高崎）：イオンビームを用いる分析法と応用例／佐藤隆博 616 高輝度放射光：次世代放射光施設プロジェクトの概要と整備進捗状況／内海 渉 622 X線集光ミラー：軟X線集光ミラーの開発と応用／本山央人，三村秀和 629 中性子回折実験：中性子回折実験のすすめ／星川晃範 634 ミュオン：量子ビームミュオンを用いる非破壊分析／二宮和彦 641 地球化学：高圧下におけるパルス中性子回折実験の地球化学への展開／鍵 裕之 646
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 652
進歩総説	全反射蛍光 X線分析法による微量分析の研究動向／松山嗣史，辻 幸一 654
話題	材料開発研究におけるガス吸着測定と最先端測定法の紹介／稲田 幹 664
技術紹介	3D X線顕微鏡の原理とメリット，測定例の紹介／中山 悠，高杉早苗 666 高薬理活性製剤取り扱い現場の環境評価 ／熊澤俊介，竹内裕貴，小塚祥二，小沼雅敬 673 逆相カラム Biphenyl, PFP および PFP&C18 の分離特性 ／長江徳和，塚本友康，小山隆次 676
トピックス	“どこでも HPLC”のための可搬型液体クロマトグラフ／石田晃彦 682 標的への酵素標識ではなく酵素活性付与に基づく バイオセンシングシステム／岸川直哉 682
リレーエッセイ	におい分析と巡り合えて／白田志保 684
ロータリー	685 談話室：化学紀行—兵庫県三田市—／インフォメーション：2021年液体クロマトグラフィー科学遺産認定；2021年度 CERI クロマトグラフィー分析賞；第362回液体クロマトグラフィー研究懇談会；第363回液体クロマトグラフィー研究懇談会；理事会だより（2021年度第3回）／執筆者のプロフィール

〔論文誌目次〕	691	〔広告索引〕	A5
〔お知らせ〕	M1	〔ガイド〕	A6
〔カレンダー〕	iii		

＜マグネシウム認証標準物質 7 種類の頒布開始＞

日本分析化学会は、実試料の分析時への妥当性確認などのために高純度マグネシウム認証標準物質として JAC 0141, JSAC 0142 及び JAC 0143 を開発し、汎用マグネシウム合金認証標準物質として JAC 0151, JSAC 0152, JSAC 0153 及び JAC 0154 を開発した。マグネシウム中の成分分析における機器の校正及び分析結果のバリデーションに使用することを目的としたものである。

◇微量元素分析用 高純度マグネシウム認証標準物質◇

[JAC 0141～JAC 0143 (ディスク状 3種類)]

JIS H 2150 に準拠したインゴットからビレットを作製し、押し出し加工により丸棒にし、ディスク状に切り出した標準物質で 3～6 元素を認証した。

直径 50 mm 厚さ 20 mm のディスク状：表面を平滑に研磨仕上げ

単位 (µg/g)

	Mg 純度(%)	Al, Si, Mn	Ca, Zn, Fe	Cu, Ni, Pb	Li, Ga, Ce
JSAC 0141	99.9	100 ~ 200	10 ~ 100	1 ~ 10	0.1 ~ 1
JSAC 0142	99.95	50 ~ 100	10 ~ 50	0.5 ~ 5	0.1 ~ 1
JSAC 0143	99.99	5 ~ 20	5 ~ 20	0.5 ~ 5	0.1 ~ 1

◇汎用マグネシウム合金認証標準物質◇

[JAC 0151～JAC 0154 (ディスク状 4種類)]

JIS H 4203 に準拠したマグネシウム合金を連続鋳造で作製したビレットを押し出し加工により丸棒にし、ディスク状に切り出した標準物質で Al, Mn, Zn を主成分に他 3～7 元素を認証した。

直径 50 mm 厚さ 20 mm のディスク状：表面を平滑に研磨仕上げ

	Al (質量分率%)	Mn (質量分率%)	Zn (質量分率%)	Si, Fe, Cu, Ni (µg/g)	Ca, Ga, Pb, La, Ce (µg/g)
JSAC 0151	3	0.5	1	10 ~ 100	1 ~ 10
JSAC 0152	6	0.5	1	10 ~ 100	1 ~ 10
JSAC 0153	9	0.3	1	10 ~ 100	1 ~ 10
JSAC 0154	6	0.3	0.05	10 ~ 100	1 ~ 10

◇ 頒布方法：真空パックした標準物質(a)をプラスチックケースに入れて頒布します(b)



(a)



(b)

◇ 頒布価格：試料 1 ディスクにつき

本会団体会員：40,000 円、それ以外：60,000 円（送料込み、消費税別）
7 ディスクセット購入の場合は 10 %引きとします。

見積及び頒布問合せ先 〒105-0012 東京都港区芝大門 2-12-7 (RBM 芝パークビル)

西進商事 (株) 東京支店 [電話：03-3459-7491, FAX：03-3459-7499,

E-mail：info@seishinsyoji.co.jp, URL：http://www.seishinsyoji.co.jp/]

技術問合せ先 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号

(公社) 日本分析化学会 標準物質委員会 事務局 [電話：03-3490-3352, FAX：03-3490-3572,

E-mail：crmpt@ml.jsac.or.jp, URL：https://www.jsac.jp/]

カレンダー

11月	10日	日本希土類学会第39回講演会〔崎陽軒本店会議室〕……………(8号 M4)
	8~10日	第70回ネットワークポリマー講演討論会〔関西大学100周年記念会館〕……………(6号 M7)
	11日	日本学術会議フォーラム「ゼロカーボン社会を支える最先端分析技術」〔オンライン開催〕……………(M 4)
	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)〕……………(10号 M6)
	12日	第242回西山記念技術講座〔オンライン開催〕……………(10号 M8)
	12日ほか	2021年度公益社団法人日本金属学会関東支部講習会『水素社会と金属材料の関係』〔オンライン〕……………(M 4)
	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)〕……………(10号 M6)
	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〕……………(10号 M7)
	16日	2021年度液体クロマトグラフィー分析士四段認証試験〔日本分析化学会会議室〕……………(7号 M8)
	16・17日	第18回放射線プロセスシンポジウム〔Web開催〕……………(7号 M10)
	16・17日	日本膜学会「膜シンポジウム2021」〔オンライン開催〕……………(10号 M8)
	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〕……………(10号 M7)
	17~19日	第37回近赤外フォーラム〔オンライン開催〕……………(6号 M7)
	18・19日	第11回イオン液体討論会〔Web開催〕……………(9号 M6)
	19日	第36回元素分析技術研究会〔オンライン開催〕……………(8号 M2)
	19日	(公社)日本分光学会第5回MAIRSワークショップ〔京都大学化学研究所〕……………(9号 M6)
	19日	第45回顔料物性講座 SDGs達成に関わる顔料物性〔オンライン開催〕……………(M 4)
	19日	腐食防食部門委員会第339回例会〔オンライン開催〕……………(M 4)
	24~12/10日	VACUUM2021真空展〔オンライン開催〕……………(10号 M8)
	25~27日	第32回クロマトグラフィー科学会議〔東京理科大学野田キャンパス7号館〕……………(6号 M7)
	26日	2021年度「ぶんせき講習会」(発展編)「分析における人工知能(AI)~AIでの課題を解決にむけて」〔Webexオンライン開催〕……………(9号 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)〕……………(10号 M8)
	29日	第62回機器分析講習会第2コース:HPLCとLC/MSの基礎《初級者, 中級者のための実務講座》〔Web開催〕……………(9号 M4)
	30日	2021年度LC/MS分析士四段認証試験〔日本分析化学会会議室〕……………(7号 M8)
12月	1~3日	第48回炭素材料学会年会〔沖縄県男女共同参画センターにいるる〕……………(7号 M10)
	1~3日	VACUUM2021真空展〔東京ビッグサイト〕……………(10号 M8)
	2日	センサ&IoTコンソーシアム公開シンポジウム2021「新しい時代の生活様式を支えるIoT技術と行動変容を支えるセンサ技術」〔オンライン開催〕……………(M 4)
	3日	2021年第37回イオンクロマトグラフィー討論会〔オンライン開催〕……………(9号 M5)
	3日	2021年度第3回近畿支部講演会〔大阪科学技術センター7階700号室〕……………(M 2)
	6~10日	第2回群馬・栃木分析技術交流会プログラム〔オンデマンド形式〕……………(M 2)
	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号 M6)
	14日	第366回液体クロマトグラフィー研究懇談会〔Zoomオンライン例会〕……………(M 3)
	16・17日	第37回分析化学における不確かさ研修プログラム〔日本電気計器検定所本社〕……………(10号 M3)
2022年		
1月	11~13日	ゼロカーボンエネルギーシステム国際会議 Internastional Symposium on Zero-Carbon Energy Systems, IZES〔東京工業大学大岡山キャンパス〕……………(9号 M6)
	24日	2021年度イオンクロマトグラフィー分析士(初段)試験〔リモートによる筆記試験〕……………(M 1)
	26~28日	nano tech 2022国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 nano tech 2022 International Nanotechnology Exhibition & Conference〔東京ビッグサイト〕……………(M 4)
2月	4日	第11回分析化学の基本と安全セミナー(オンラインセミナー)〔Zoom〕……………(M 1)
5月	14・15日	第82回分析化学討論会〔茨城大学水戸キャンパス〕……………(M 1)
6月	2~4日	みる・はかる・未来へつなぐ科学機器展 東海サイエンスパーク2022〔名古屋国際会議場〕……………(9号 M6)

海外技能試験代行サービス

技能試験とは・・・

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

〈当社取り扱い技能試験提供機関〉

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

〈代行内容〉

- ・ 法令確認・通関の代行
- ・ 海外試験提供機関への登録、送金の代行

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

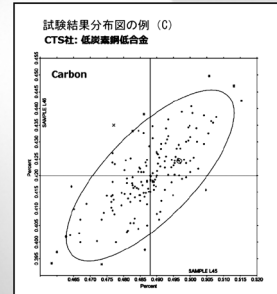
〈種類〉

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

日本分析化学会で試験が中止されている「河川水中の無機多元素分析」の取り扱いもごさいます。

〈ex〉浄水中の金属元素分析	
サンプル	浄水
元素	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, V, Hg
ラウンド	5月, 7月, 9月, 11月

※一例ですので詳細や他試験についてはお問い合わせ下さい。



New

イオンクロマトグラフィー用標準液

環境水分析 精度管理用標準液

ILAC/MRA(国際試験所認定協力機構相互認証協定)に署名している認証機関A2LAより認証を取得しており、精度管理、検量線の作成用途にご使用いただけます。

VSTC-3942A(陽イオン)		VSTC-4059(陰イオン)	
Matrix	H2O	Matrix	H2O
イオン種/濃度	500µg/ml Ca ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 50µg/ml NH ₄ ⁺	イオン種/濃度	300µg/ml Cl ⁻ 200µg/ml SO ₄ ²⁻ 100µg/ml NO ₃ ⁻ 30µg/ml F ⁻ , NO ₂ ⁻ 20µg/ml Br ⁻ , PO ₄ ³⁻
容量	50ml	容量	50ml

※その他、保証期限など詳細はお問い合わせ下さい。

New

RoHS 3 規制関連標準物質

RoHS 3 規制候補となっている以下の物質について取り扱いを行っております。

塩素化パラフィン分析用標準物質

短鎖塩素化パラフィン・中鎖塩素化パラフィン・長鎖塩素化パラフィン：1-10ml溶液

TBBPA(テトラブロモビスフェノールA) 標準物質

3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A：250mg粉末及び1ml溶液(50µg/mL in Methanol)

YouTubeチャンネル【西進商事公式】

弊社取り扱い製品の情報を公開中です。(順次アップロード予定)



SEISHIN

標準物質専門商社

西進商事株式会社

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

—— 西進商事は日本分析化学会の販売総代理店です ——

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

材料劣化診断・油残渣定量・異物分析を 現場で可能にします!

ハンドヘルド 4300FT-IR



日本語測定ソフトウェア



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



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

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

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

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

 **ST.JAPAN INC.**

ポリマー分析用試料キット

ポリマーサンプルキット205

<1セット 100本入・10-20g/1本>

100本の構成ポリマーは汎用性ポリマー試料だけでなくエンブラ試料も含まれておりますのでIR分析等のライブラリーへの収録にご利用いただけるポリマー分析試料キットです。

スペックとして：引火点・平均分子量・屈折率・ガラス転移点・融解温度等の情報がございます。

100種類の試料の一部試料については入れ替えも可能です。

詳しくはお問い合わせ下さい。



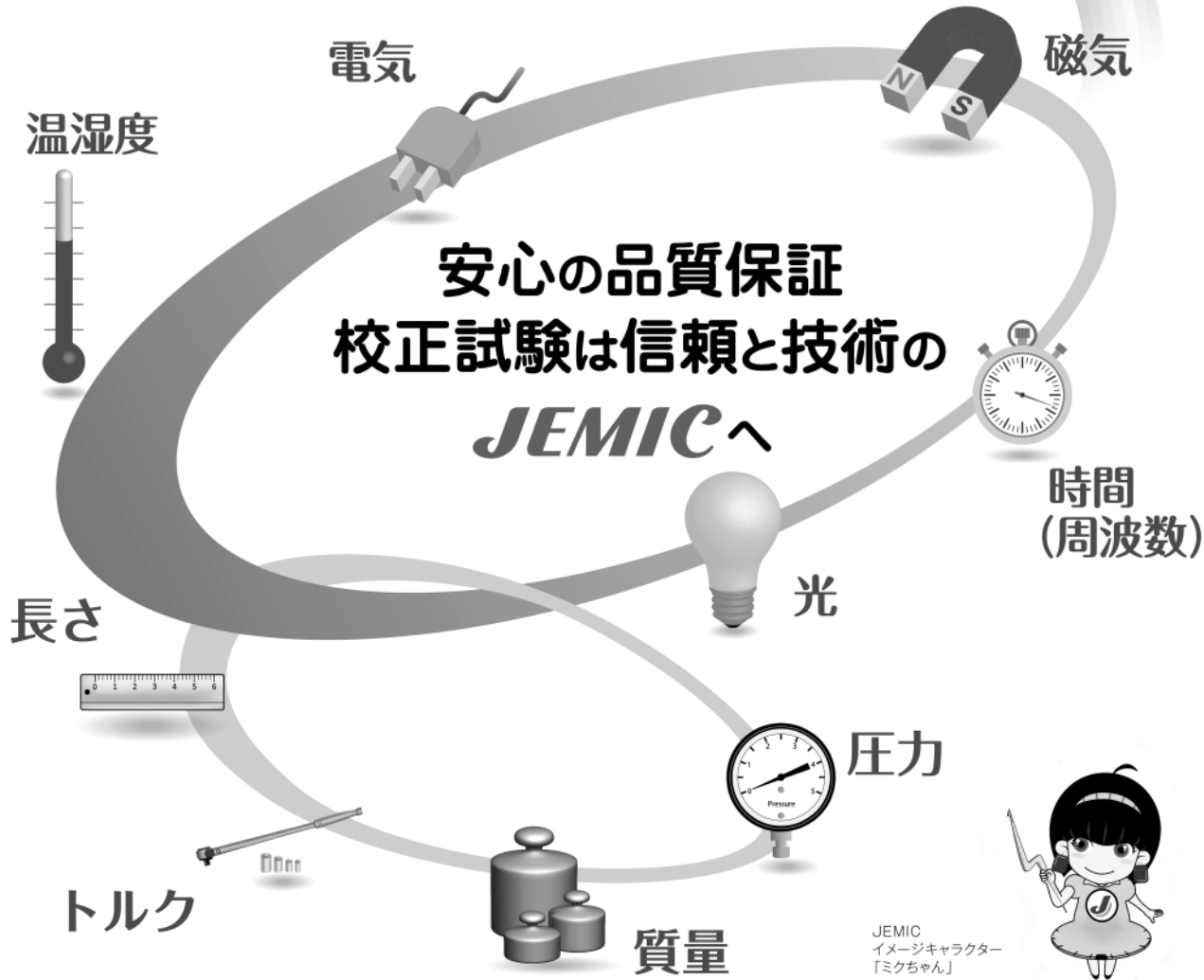
Cap No.	Cat No.	Polymer	Cap No.	Cat No.	Polymer
1	032	Alginate acid, sodium salt	51	184	Polyethylene, chlorinated, 25% chlorine
2	209	Butyl methacrylate/isobutyl methacrylate copolymer	52	185	Polyethylene, chlorinated, 36% chlorine
3	660	Cellulose	53	186	Polyethylene, 42% chlorine
4	083	Cellulose acetate	54	107	Polyethylene, chlorosulfonated
5	077	Cellulose acetate butyrate	55	041	Polyethylene, high density
6	321	Cellulose propionate	56	042	Polyethylene, low density
7	031	Cellulose triacetate	57	405	Polyethylene, oxidized, Acid number 16 mg KOH/g
8	142	Ethyl cellulose	58	136A	Poly(ethylene oxide)
9	534	Ethylene/acrylic acid copolymer, 15% acrylic acid	59	138	Poly(ethylene terephthalate)
10	454	Ethylene/ethyl acrylate copolymer, 18% ethyl acrylate	60	414	Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)
11	939	Ethylene/methacrylic acid copolymer, 12% methacrylic acid	61	112	Poly(isobutyl methacrylate)
12	358	Ethylene/propylene copolymer, 60% ethylene	62	106	Polyisoprene, chlorinated
13	506	Ethylene/vinyl acetate copolymer, 9% vinyl acetate	63	037A	Poly(methyl methacrylate)
14	243	Ethylene/vinyl acetate copolymer, 14% vinyl acetate	64	382	Poly(4-methyl-1-pentene)
15	244	Ethylene/vinyl acetate copolymer, 18% vinyl acetate	65	391	Poly(p-phenylene ether-sulphone)
16	316	Ethylene/vinyl acetate copolymer, 28% vinyl acetate	66	090	Poly(phenylene sulfide)
17	246	Ethylene/vinyl acetate copolymer, 33% vinyl acetate	67	130	Polypropylene, isotactic
18	326	Ethylene/vinyl acetate copolymer, 40% vinyl acetate	68	1024	Polystyrene, Mw 1,200
19	959	Ethylene/vinyl alcohol copolymer, 38% ethylene	69	400	Polystyrene, Mw 45,000
20	143	Hydroxyethyl cellulose	70	039A	Polystyrene, Mw 260,000
21	401	Hydroxypropyl cellulose	71	046	Polysulfone
22	423	Hydroxypropyl methyl cellulose, 10% hydroxypropyl, 30% methoxyl	72	203	Poly(tetrafluoroethylene)
23	144	Methyl cellulose	73	166	Poly(2,4,6-tribromostyrene)
24	374	Methyl vinyl ether/maleic acid copolymer, 50/50 copolymer	74	1019	Poly(vinyl acetate)
25	317	Methyl vinyl ether/maleic anhydride, 50/50 copolymer	75	002	Poly(vinyl alcohol), 99.7% hydrolyzed
26	034	Nylon 6 [Poly(caprolactam)]	76	352	Poly(vinyl alcohol), 98% hydrolyzed
27	331	Nylon 6(3)T [Poly(trimethylhexamethylene terephthalamide)]	77	043	Poly(vinyl butyral)
28	033	Nylon 6/6 [Poly(hexamethylene adipamide)]	78	038	Poly(vinyl chloride)
29	156	Nylon 6/9 [Poly(hexamethylene azelamide)]	79	353	Poly(vinyl chloride), carboxylated, 1.8% carboxyl
30	139	Nylon 6/10 [Poly(hexamethylene sebacamide)]	80	012	Poly(vinyl formal)
31	313	Nylon 6/12 [Poly(hexamethylene dodecanediamide)]	81	102	Poly(vinylidene fluoride)
32	006	Nylon 11 [Poly(undecanoamide)]	82	132	Polyvinylpyrrolidone
33	045A	Phenoxy resin	83	103	Poly(vinyl stearate)
34	009	Polyacetal	84	494	Styrene/acrylonitrile copolymer, 25% acrylonitrile
35	001	Polyacrylamide	85	495	Styrene/acrylonitrile copolymer, 32% acrylonitrile
36	376	Polyacrylamide, carboxyl modified, low carboxyl modified	86	393	Styrene/allyl alcohol copolymer, 5.4-6.0% hydroxyl
37	1036	Polyacrylamide, carboxyl modified, high carboxyl modified	87	057	Styrene/butadiene copolymer, ABA block copolymer, 30% styrene
38	026	Poly(acrylic acid)	88	595	Styrene/butyl methacrylate copolymer
39	385	Polyamide resin	89	452	Styrene/ethylene-butylene copolymer, ABA block, 29% styrene
40	688	1,2-Polybutadiene	90	178	Styrene/isoprene copolymer, ABA block
41	128	Poly(1-butene), isotactic	91	049	Styrene/maleic anhydride copolymer, 50/50 copolymer
42	961	Poly(butylene terephthalate)	92	068	Vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, 10% vinyl acetate
43	111	Poly(n-butyl methacrylate)	93	063	Vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, 12% vinyl acetate
44	1031	Polycaprolactone	94	070	Vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, 17% vinyl acetate
45	035	Polycarbonate	95	422	Vinyl chloride/vinyl acetate/maleic acid terpolymer
46	196	Polychloroprene	96	911	Vinyl chloride/vinyl acetate/hydroxypropyl acrylate, 80% vinyl chloride, 5% vinyl acetate
47	010	Poly(diallyl phthalate)	97	395	Vinylidene chloride/acrylonitrile copolymer, 20% acrylonitrile
48	126	Poly(2,6-dimethyl-p-phenylene oxide)	98	058	Vinylidene chloride/vinyl chloride copolymer, 5% vinylidene chloride
49	324	Poly(4,4'-dipropoxy-2,2'-diphenyl propane fumarate)	99	369	n-Vinylpyrrolidone/vinyl acetate copolymer, 60/40 copolymer
50	113	Poly(ethyl methacrylate)	100	021	Zein, purified

・ここに記されている他にも数千種類のポリマー試料を取り揃えております。 カタログ・資料ご希望およびお問い合わせ等は下記へご連絡下さい。

GSC 株式会社 **ゼネラルサイエンスコーポレーション**

〒170-0005 東京都豊島区南大塚3丁目11番地8号 TEL.03-5927-8356 (代) FAX.03-5927-8357

ホームページアドレス <http://www.shibayama.co.jp> e-mail アドレス gsc@shibayama.co.jp



安心の品質保証
校正試験は信頼と技術の
JEMICへ

企業ニーズに応えるネットワークと、
永年にわたる研究を基盤とする実績。
校正試験のことなら、
JEMICにご相談ください。

不確かさセミナー

分析化学における不確かさ研修プログラム

“楽しく簡単に解りやすく” 解説！
豊富な演習問題で理解度アップ！
複数の講師が受講者をサポート！
“不確かさ” 小冊子も謹呈中！

(公社)
日本分析
化学会
共催

- ▶ **JEMIC** では、「知っておきたい不確かさの評価法 応用編」、「不確かさ評価に必要な統計的手法」、「質量計の校正と不確かさ評価」、「ISO/IEC 17025:2017内部監査員研修」など、多彩なセミナーを開催しています。
- ▶ 受講された方には、受講証明書を発行しますので、是非、初心者研修など、社員教育にご利用ください。

標準器・計測器の校正試験については下記へお問い合わせください

日本電気計器検定所

<https://www.jemic.go.jp/>

JEMIC

検索

■校正試験実施・窓口

本 社	〒108-0023 東京都港区芝浦4-15-7	Tel.(03)3451-6760	Fax.(03)3451-6910
中 部 支 社	〒487-0014 愛知県春日井市気噴町3-5-7	Tel.(0568)53-6336	Fax.(0568)53-6337
関 西 支 社	〒531-0077 大阪市北区大淀北1-6-110	Tel.(06)6451-2356	Fax.(06)6451-2360
九 州 支 社	〒815-0032 福岡市南区塩原2-1-40	Tel.(092)541-3033	Fax.(092)541-3036

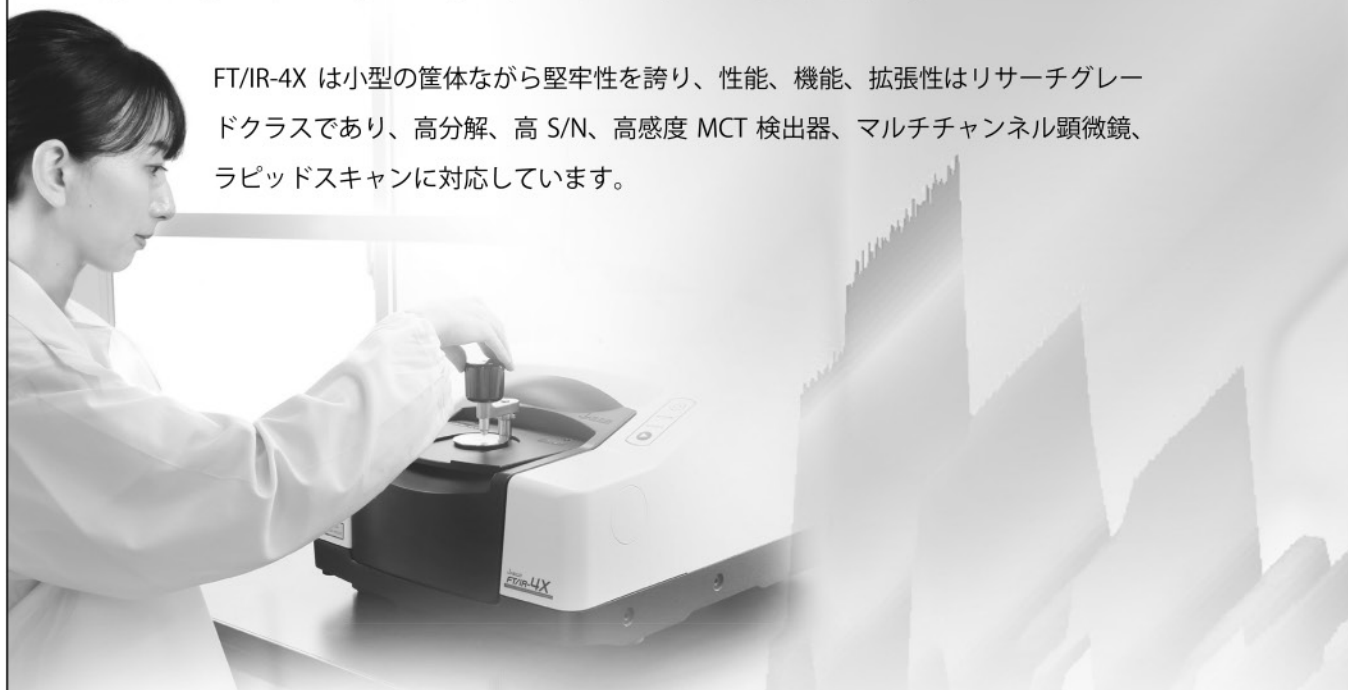
■JEMIC のネットワーク・代表電話

本 社 (03)3451-1181 中 部 支 社 (0568)53-6331 関西支社京都事業所 (075)681-1701 九 州 支 社 (092)541-3031
 北海道支社 (011)668-2437 北 陸 支 社 (076)248-1257 中 国 支 社 (082)503-1251 沖 縄 支 社 (098)934-1491
 東 北 支 社 (022)786-5031 関 西 支 社 (06)6451-2355 四 国 支 社 (0877)33-4040

JASCO

リサーチグレードでありながら、 ダウンサイジングを追求

FT/IR-4X は小型の筐体ながら堅牢性を誇り、性能、機能、拡張性はリサーチグレードクラスであり、高分解、高 S/N、高感度 MCT 検出器、マルチチャンネル顕微鏡、ラピッドスキャンに対応しています。



New

フーリエ変換赤外分光光度計

Fourier Transform Infrared Spectrometer

FT/IR-4X

光と技術で未来を見つめる

日本分光

日本分光株式会社

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

日本分光の最新情報はこちらから

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

日本分光HP



JASCO

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

分析科学は社会の偏見に向き合えるのか



井原 敏博

テレビのワイドショーやネットのニュースサイトなど様々な情報に接するにつけ、この数年、急速に世の中が荒れてきたと感じるのは私だけだろうか。この状況を招いた大きな要因はウェブ、特に SNS である。同質の確証バイアスを共有する“友達”と「いいね」で繋がることで偏向したネットワークが形成される。ネットワークはエコーチェンバーとなり、そこは自らの承認欲求を満たすことができるのでとても居心地が良い。さらに出来過ぎたアルゴリズムによって形成されるフィルターバブルが耳障りな情報を排除するので人々はタコツボから抜け出すきっかけを失っている（コロナ禍による巣ごもりはこの傾向に拍車をかけている可能性がある）。この状況は、世の中のデリケートな 이슈に対する人々の立場を二極化し、異なる陣営への執拗な攻撃（“正義を信じる”ものはしばしば苛烈である）は止むことがない。本原稿を書いている6月現在では、大規模 PCR の是非、東京オリパラ開催の是非、コロナワクチン接種の是非などといった話題の周辺が喧しい。少し時間を遡ると、米国大統領選挙、小児甲状腺癌^{がん}の継続的モニタリング、HPV ワクチンなどを対立軸としてタコツボ間の争いがあった。ちなみに、Twitter の使い手であった前大統領は、今でもある種の人々の間では救世主である。反ワクチン主義者によると mRNA ワクチンを接種した人は2年後に命を落とすことになっているらしい。

確証バイアス、すなわち偏見に基づく行動は、客観性を重んじる科学者のあるべき態度とは徹頭徹尾相容れない。しかし、例示したイシューはどれも複雑であり、実は正答を与えるのは非常に難しい。PCR に関して言えば、感染率の低い集団における偽陽性、偽陰性の数（割合）等の統計的理解が最も重要だが、現実世界では病床数や医療従事者等の医療資源が是非を判断するための境界条件を決める。あるいは、（誤解を恐れずに言えば）医師会の本気度や、その与党に与える政治的圧力も考慮すべき要素になるかもしれない。

偏見を最小にするために、科学者は最大の不確定性を残して観測結果を解釈・記述する。新たな事実が得られたら、必要ならそれ以前の主張を躊躇なく棄てる。科学者のこの“謙虚な説明”は、単純明快な陰謀論やフェイクニュースとは対照的に、社会にはインパクトのない冗長なものに映ることもあるかもしれない。しかし、それが科学者としての譲れない矜持^{きやうぢ}であり、科学の流儀である。特に分析科学に携わる者にとってはこの振る舞いこそがまさに生命線といえるだろう。私の担当する講義、「分析化学 I」の最初の1コマでは、誤差の伝達やデータの統計的処理を扱うなかで学生には結果（ファクト）と真摯に向き合うことを学んで欲しいと思っている。分析科学が世界を救うなどと大それたことを言うつもりはないが、私たちには科学的観点からの冷静で根気強い説明が求められるし、社会（タコツボの住人やマスメディア）には、わからないことはわからないものとして、また、複雑なことは複雑なまま受け入れる寛容さと包容力を期待したい。

〔Toshihiro IHARA, 熊本大学, 日本分析化学会九州支部長〕

キャビティリングダウン分光法

橋口 幸治

1 レーザー吸収分光法の高感度化、高精度化を目指して

レーザーを用いた測定技術は様々な分野で重要な役割を果たしてきている。本節ではレーザー吸収分光法について簡単に紹介した後、高感度化・高精度化に向けた取り組みについて紹介する。

まず、試料となるガスを長さ L のサンプルセルに入れて分析する場合を考える (図1参照)。基底状態にある分子に、その分子に特有の周波数の光を照射すると、分子はその光を吸収して励起状態へと遷移する。ここで、周波数 ν の光をサンプルセルに透過させた場合、セルを透過後の光強度 $I_{out}(\nu)$ は、ランベルト・ベールの法則から、セルに入射する前の光強度 $I_{in}(\nu)$ を用いて以下のように表される。

$$I_{out}(\nu) = I_{in}(\nu) \exp[-\alpha(\nu)L] \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $\alpha(\nu)$ は吸収係数で、試料の吸収断面積 $\sigma(\nu)$ 、試料の数密度 n と以下の関係にある。

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)n \dots\dots\dots(2)$$

式(1)、(2)から

$$I_{out}(\nu) = I_{in}(\nu) \exp[-\sigma(\nu)nL] \dots\dots\dots(3)$$

となり、この式から、 $\sigma(\nu)$ と L が既知であれば、 $I_{in}(\nu)$ 、 $I_{out}(\nu)$ を用いて試料の数密度 n を求めることができる。このように、光の吸収量を測定して試料を分析する方法は吸収分光法と呼ばれ、特に光源としてレーザーを用いた場合にはレーザー吸収分光法と呼ばれる。

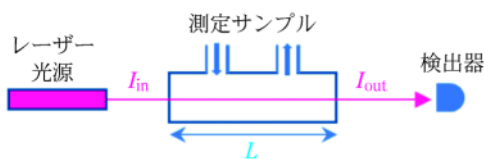


図1 レーザー吸収分光法

ここからはレーザー吸収分光法の高感度化・高精度化に向けた取り組みについて紹介する。レーザー吸収分光法を用いて微量な成分の検出や、高精度な分析を行うためには、レーザーの強い光の中から、吸収によって生じるとごく僅かな光強度の変化を検出する必要がある。そのため、光の吸収量を増加させることができれば、測定の感度を上げることができる。ここで、式(1)を見ると分かるように、 L が長くなるほど光の吸収量は増加する。 L は試料と光が作用する長さ (光路長) であり、普通のサンプルセルの場合にはセルの長さそのものである。セルの長さを長くすることで測定の感度を上げることができる。ただし、セルの長さにも限界があるため、限られた大きさの中でなるべく光路長を長くする方法を考える必要がある。

光路長を長くする方法の一つとして、多重反射セルが挙げられる。多重反射セルは、セルの中にミラーをいくつか配置し、光を何度も反射させることで光路長を長くする方法である。多重反射セルでは、用いるミラーの数を増やしたりミラーの大きさを大きくしたりすることで、反射回数を増やし、光路長を長くすることができる。しかしながら、配置できるミラーの数や大きさにも限りがあるため、光路長を長くするにしても限界がある。

光路長を長くする他の方法として、共振器 (Cavity) が挙げられる。共振器は、高反射率のミラーを向かい合わせたものである (図2の点線枠内参照)。レーザー光を共振器に入射し、光を共振器内部に閉じ込め、同じ光路を何度も往復させることで、測定に有効な光路長 (有効光路長) を長くすることができる。共振器の長さを L 、ミラーの反射率を $R(\nu)$ とすると、共振器を使用したときの有効光路長 $L_{eff}(\nu)$ は以下のように表される¹⁾。

$$L_{eff}(\nu) = \frac{L}{1 - R(\nu)} \dots\dots\dots(4)$$

この式から、使用するミラーの反射率を高くするほど、有効光路長を長くできることがわかる。例えば、 $L=1$ m、 $R(\nu)=0.9999$ の場合には $L_{eff}(\nu)=1$ km となり、有効光路長は飛躍的に長くなる。このような共振器で用いられる高反射率なミラーとしては、主に誘電体多層膜を

Cavity Ring-down Spectroscopy.

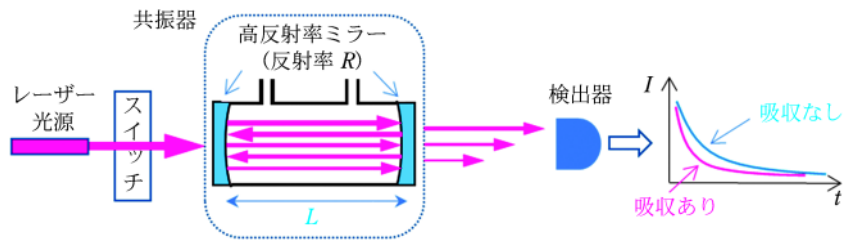


図2 CRDSの概要

用いたミラー（屈折率の異なる誘電体膜を多数重ねることで、設定した波長近辺においてのみ反射率を飛躍的に上げることが可能なミラー）がある。

これまでに、共振器を用いた吸収分光法は多数開発されている。例としては Integrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS) や Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS) などが挙げられ、共振器を用いることで感度向上に成功している。一方、これらの手法では、共振器を透過してきた光強度の変化を直接測定して光の吸収量を求めるため、レーザーの光強度自体が揺らいでしまった場合には、測定に影響が生じてしまう。このレーザーの光強度揺らぎの影響に対処できる測定手法として、キャビティリングダウン分光法 (Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)) が挙げられる。

2 キャビティリングダウン分光法 (CRDS)

CRDS は、共振器を用いて高感度化した吸収分光法の一つである。共振器を用いた他の手法と異なり、光強度の変化を直接測定するのではなく、リングダウン時間と呼ばれる光の減衰の時定数の変化を測定することで、光の吸収量を求めることができる手法である。リングダウン時間の変化を測定に用いるため、レーザーの光強度揺らぎの影響を受けずに測定することができる。

CRDS では、まずは試料となるガスの入った共振器にレーザー光を入射し、光が共振器内に十分蓄えられた状態にする。その後、スイッチを用いてレーザーの入射を遮断する。遮断後に共振器から漏れ出てくる光の減衰の様子を記録し、そのデータを用いてリングダウン時間を取得する。リングダウン時間の変化の様子から吸収量の測定を行う。

ここからは CRDS の測定原理について紹介する (図2 参照)。まず、共振器内に試料が含まれず、光の吸収がない場合を考える。レーザー遮断後に共振器から漏れ出てくる光の強度の時間変化 (減衰曲線) はミラーの反射率 $R(\nu)$ 、共振器の長さ L を用いて以下のように表される。

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\{1 - R(\nu)\} \frac{ct}{L} \right] \dots \dots \dots (5)$$

ここで t は時間、 I_0 は $t=0$ における光強度、 c は光速で

ある。この減衰曲線において、強度が $1/e$ になるまでにかかる時間はリングダウン時間と呼ばれ、この時のリングダウン時間を $\tau_0(\nu)$ とすると、

$$\tau_0(\nu) = \frac{L}{c\{1 - R(\nu)\}} \dots \dots \dots (6)$$

となる。

次に、共振器内に試料が含まれ、光の吸収が起こった場合を考える。この時の減衰曲線は、試料の吸収係数 $\alpha(\nu)$ を用いて以下のように表される。

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\{1 - R(\nu)\} \frac{ct}{L} - \alpha(\nu)ct \right] \dots (7)$$

この時のリングダウン時間を $\tau(\nu)$ とすると、

$$\tau(\nu) = \frac{L}{c[\{1 - R(\nu)\} + \alpha(\nu)L]} \dots \dots \dots (8)$$

となる。

式(6)、(8)から、吸収係数 $\alpha(\nu)$ は以下のように求められる。

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c} \left[\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right] \dots \dots \dots (9)$$

さらに、式(2)、(9)から、試料の数密度 n は

$$n = \frac{1}{c\sigma(\nu)} \left[\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right] \dots \dots \dots (10)$$

となる。この式からわかるように、試料の吸収断面積が既知の場合には、 $\tau(\nu)$ と $\tau_0(\nu)$ の測定だけで試料の数密度を測定することができる。また、式(10)にはレーザー強度が含まれていないため、レーザー強度のゆらぎの影響を受けずに測定することができる。さらには、式(10)には L が含まれていないため、共振器の長さの情報がなくとも正確な測定が可能である。

これまで述べたように、CRDS で必要となるものはレーザー、レーザーを遮断するスイッチ、共振器、光検出器である (図2 参照)。レーザーは試料に合った周波数 (波長) のものが必要である。そのレーザーを高速に遮断するためのスイッチも必要になるが、リングダウン時間を正確に測定するためには、リングダウン時間より

表1 共振器の筒に用いる材料の例

	アルミ	ステンレス	インバー
堅牢性	×	○	○
加工のしやすさ	○	△	×
温度の影響 (熱膨張率)	× (大)	× (大)	○ (小)
内面処理	○	○	△

十分速く遮断できるスイッチが必要である。スイッチとしては、音響光学変調器 (Acousto-Optic Modulator (AOM)) を用いる方法や、レーザーの駆動電流を切る方法がある。光検出器もリングダウン時間測定に十分な速さで反応するものが必要である。共振器は主に高反射率ミラーと筒、ミラーを筒に固定する部品 (ミラーマウント) でできている。共振器はサンプルセルの役割も果たすため、共振器内に試料を封入できるようにする。ミラーで光を何度も反射させるため、ミラーの向きが光路に正確に合った (アライメントされた) 状態でミラーを固定する必要がある。そのため、共振器に用いる筒は堅牢なものである必要がある。表1に共振器の筒に用いられる材料として一般的なものを挙げている。堅牢である方が好ましいが、その分、加工が難しくなる問題がある。また、周囲の温度変化による形状変化の少ない (熱膨張率の低い) 材料が望ましい。測定対象によっては筒の内部での吸着により測定結果に影響が出る場合もあるため、その場合には内面処理が可能な部材を選ぶ必要がある。

3 CRDSの特徴

CRDS はすでに市販されているものもあり、大気観測をはじめとしたさまざまなガス分析で使用され始めている。CRDS では測定周波数を選択することで測定対象を変えることができ、CO₂ や CH₄、CO、N₂O、H₂O などを測定可能なものがすでに市販されている。これまでに大気観測分野では、ガスクロマトグラフ (GC) (水素炎イオン化検出器 (FID) や熱伝導度検出器 (TCD) などを使用) や非分散型赤外分光計 (NDIR) などが使用されてきたが、CRDS はそれらの測定装置と比べ、測定結果に直線性があるという特徴がある。これは CRDS の測定が式 (10) のような単純な式で表すことができ、不確かさを生じる部分が少ないことによる。そのため、CRDS は他の測定装置と比較して、校正点や校正頻度を少なくしても、高精度な測定が可能である。CRDS ではガスをそのまま直接測定することが可能である。また近年では可搬性も上がってきている。CRDS は同位体の違いを測定できるため、同位体比分析計としても使用され始めている。

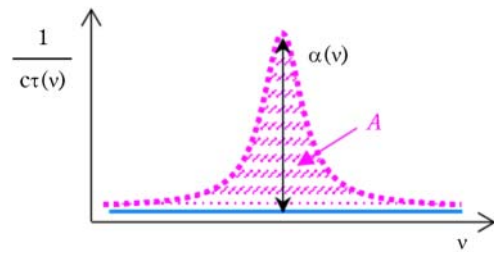


図3 吸収スペクトル測定

4 CRDSを用いた吸収スペクトル測定

ここからは CRDS を用いた測定についてさらに詳しくみていく。

CRDS を用いて試料の数密度を求めるためには、式 (10) より、ある周波数における吸収のある場合と無い場合のリングダウン時間の情報が必要となるが、条件によっては吸収の無い状態での測定が困難な場合がある。例えば、共振器内から試料を完全に除去することが困難な場合、吸収の無い状態でのリングダウン時間を測定するのは難しい。

吸収の無い状態での測定を行うことなく数密度を求める方法としては、CRDS を用いて試料の吸収スペクトルを測定する方法が挙げられる。試料のある状態のままレーザーの周波数を変えながら測定を進め、様々な周波数におけるリングダウン時間 $\tau(\nu)$ を取得することで、試料の吸収スペクトルを取得することができる。得られたスペクトルを解析し、スペクトルのベースラインを求めることができれば、試料の無い状態でのリングダウン時間 $\tau_0(\nu)$ の測定は行わなくても試料の数密度を求めることができる。

図3は吸収スペクトルの例である。グラフの縦軸としては式 (9) より $\tau(\nu)$ の逆数、とりわけ $1/c\tau(\nu)$ を用いられることが多い。試料のある状態のままリングダウン時間をレーザーの周波数を変えながら測定することで、図の赤い点群を得ることができる。それによって得られた吸収スペクトルを解析し、図の青線に当たるベースラインを求めることができれば、吸収の無い状態の測定を行わなくても、式 (9) の計算を行うことができる。

吸収スペクトルを測定することができれば、吸収線の面積を求めることもできる。(図3の斜線部分) ここで、測定で得られた吸収線の面積を A とする。

$$A = \int \alpha(\nu) d\nu = \int \frac{1}{c} \left[\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right] d\nu \dots (11)$$

この時、数密度 n は、吸収線の強度を表す指標である線強度 $S(T)$ を用いて以下のように表される。

$$n = \frac{A}{S(T)} \dots (12)$$

ここで T は試料の温度である。 $S(T)$ は各分子分光データベースに記載の値から求めることができる。(例えば HITRAN データベースには $T=296\text{ K}$ での線強度の値が記載されている。) その値と吸収線の面積を用いることで、数密度を求めることができる。

5 CRDS の高感度化に向けた取り組み

CRDS 測定の高感度を上げるためには、式(4)より、共振器に用いるミラーの反射率を高くすることが必須である。しかしながら、ミラーの反射率が高いほど、共振器に光を透過させるのが難しいという問題がある。本節では、CRDS の高感度化における課題や、解決に向けた取り組みを紹介する。

まずは共振器の共振条件について紹介する。共振器に光をうまく透過させる(光を共振器内にうまく閉じ込める)ためには、共振器に入射する光と共振器内を1往復してきた光が強め合う(光が共振する)必要がある。この条件は共振条件と呼ばれている。以下、簡単のために、共振器内の媒質の屈折率を1とし、共振器内で光吸収が無い場合を考える。共振条件は、共振器の長さ L の2倍がレーザーの波長 λ の整数倍になることであり、 q を整数として以下のように表される。

$$2L = q\lambda \dots\dots\dots(13)$$

ここで、レーザーの波長 λ とレーザーの周波数 ν の関係は光速 c を用いて

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \dots\dots\dots(14)$$

と表せるため、式(13)、(14)より、共振条件は

$$\nu = \frac{qc}{2L} \dots\dots\dots(15)$$

と表される。この条件を満たす ν は複数存在し、それぞれ共振器の固有モードと呼ばれる。固有モードの周波数は飛び飛びの値を持ち、その周波数の間隔は自由スペクトル領域(Free spectral range (FSR))と呼ばれている。その周波数を ν_{FSR} とすると、

$$\nu_{\text{FSR}} = \frac{c}{2L} \dots\dots\dots(16)$$

と表される。レーザー光を共振器に透過させるためには、レーザーの周波数を共振器の固有モードのひとつに合わせる必要がある。

共振条件についてもう少し詳細に見てみる。反射率 R のミラー2枚を用いた共振器を考えると、入射光強度 I_{in} と透過光強度 I_{out} の比は次の関係式で表される²⁾。

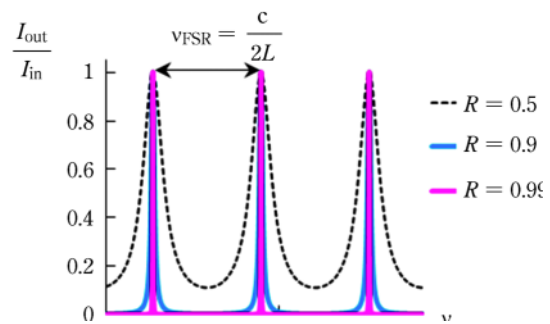


図4 共振器の透過光強度

$$\frac{I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}} = \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2(\delta/2)} \dots\dots\dots(17)$$

ここで δ は入射光と共振器内を1往復してきた光との位相差で、

$$\delta = 4\pi L \frac{\nu}{c} \dots\dots\dots(18)$$

となる。この透過率をいくつかの反射率でプロットしたものが図4である。図4から共振条件を満たす周波数が飛び飛びの値を持つことがわかる。その周波数の間隔が ν_{FSR} である。また、ミラーの反射率が高くなるほどピーク部分の周波数の幅が狭くなり、共振条件から僅かに外れただけで、光がほとんど透過しなくなることがわかる。反射率の高いミラーを用いた共振器を使用するためには、レーザー周波数をうまく制御して測定を行う必要がある。そのための方法の例として、ここでは二つ紹介する。

(a) レーザー周波数を変化させながら測定を進める方法 (Frequency-matched CRDS)³⁾

共振器の一つの固有モード近辺において、レーザー周波数を ν_{FSR} 以上変化させ、レーザー周波数が固有モードを必ず通過するようにさせる。その時、レーザー光が共振器に入って共振器内に光が十分溜まれば、その後レーザーを遮断することでCRDS測定を進めることができる。

共振器内に光が溜まったかどうかは、共振器を透過してきた光の強度を検出器でモニターして確認する。その値がある閾値しきいを越えたときに、レーザー光を遮断し、リングダウン時間の測定を行う。一つの固有モードでの測定が終了した後、次に測定する固有モード付近にレーザー周波数を変えて同様に測定を行う。これを繰り返すことによって吸収スペクトルを得ることができる(図5参照)。

(b) Pound-Drever-Hall (PDH) 法を用いる方法

レーザーの周波数が共振器の共振条件に合うとき、レーザー光は共振器に効率よく入る。この時、レーザー光を入射する側の共振器ミラーで最初に外側に反射され

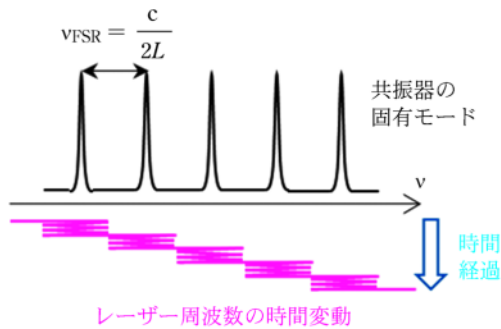


図5 Frequency-matched CRDSの概要

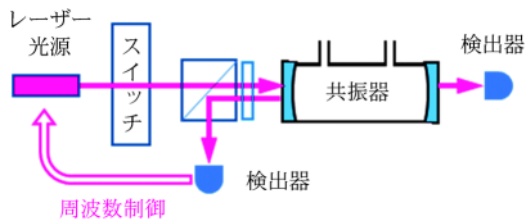


図6 PDH法を用いたCRDS

る光の強度は弱くなる。つまり、この反射光の強度が最も弱くなるようにレーザー周波数を制御することができれば、レーザーを共振器に最も効率よく入射させることができる。それを可能にするのが Pound-Drever-Hall (PDH) 法である。入射側のミラーで最初に反射された光を、レーザー入射側の検出器で検出する。その信号を用いてレーザーの周波数を制御することで、レーザー光を効率よく共振器に入射させることができる (図6参照)。

PDH法を用いた手法は Frequency-matched CRDS よりも非常に効率よくレーザー光を共振器に入射することができるが、使用する際には複雑な装置が必要である。PDH法を行うためには、反射した光を検出して、共振条件からどれ程ずれているかの信号 (エラー信号) を得る必要があるが、その信号を得るためにはレーザー周波数を高速に変動 (変調) させ、その変調に同期した信号を得る機構を準備する必要がある。また、CRDS測定を行う際には、レーザー光を一度遮断する必要があるが、その時にはエラー信号が得られず、レーザー周波数の制御が一度遮断されてしまう。そのため、測定再開時に再度制御しなおす機構も必要になる。

6 CRDSを用いた測定装置開発の紹介

最後に、CRDSを用いた測定装置開発の事例として、筆者らが開発した微量水分測定用のCRDS測定装置について紹介する。ここで微量水分とは、極めて湿度の低い状態で、ガス中に含まれる水分量が極めて少ない状態を表している。近年の半導体産業等の高度化により、微量水分を精確に測定、管理する需要が高まっており、この微量水分を精確に測定するためのCRDS測定

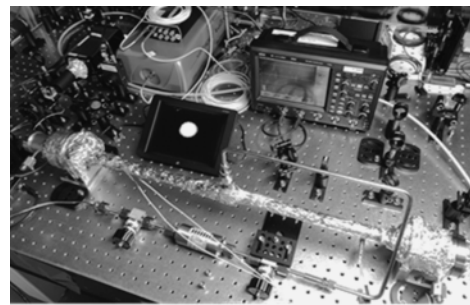


図7 CRDS測定装置の写真

装置の開発を進めている。

図7は開発した測定装置の写真である。中央に写っているのが共振器の筒の部分 (長さ約70 cm) で、左右に高反射率ミラーが設置されている。共振器の中央から測定対象となるガス (微量水分の含まれた窒素ガス) を導入できるようにしてある。水は吸着・脱離の性質が強いため、共振器に用いる筒はステンレス管を内面処理したものを使用している。また、外気の温度変化の影響を抑えるため、共振器の温度は一定になるように制御されている。

測定に使用しているレーザーは、水の吸収線のある近赤外領域 (波長 1392.5 nm, 波数 7181 cm^{-1} の領域) のレーザーで、図7の共振器の右から照射し、左へと透過するようにしてある。(使用したレーザーの種類は分布帰還型 (Distributed Feedback (DFB)) レーザーで、レーザー素子の温度と駆動電流によって周波数を調整できるレーザーである。) 共振器を透過してきた光を検出器であるフォトダイオードで検出し、リングダウン時間測定を行う。リングダウン時間測定時に入射するレーザー光を遮断するためのスイッチとしては、AOMを用いている。AOMに入力する電圧を切断することで、レーザーを瞬時に切断できるようにしてある。

図8は図7の装置を用いてリングダウン時間測定を行った結果である。レーザーの周波数を水の吸収線から少し外して測定してある。この図から求まるリングダウン時間は $108 \mu\text{s}$ である。 $\tau_0 = 108 \mu\text{s}$, $L = 70 \text{ cm}$ として式(6)を用いることで、この時のミラーの反射率 R はおよそ 99.9978 % であると計算できる。さらに式(4)から、有効光路長は約 25 km にまで長くできていることがわかる。

5節で述べたように、ミラーの反射率が高くなるとレーザー光を共振器に透過させることが難しくなる。そこで筆者らは、測定に用いるレーザーの一部を波長計に入れて波長 (周波数、波数) を測定し、その値を用いて、レーザーの周波数を共振条件を満たすように制御してCRDS測定を進める手法を開発した (波長計制御型CRDS⁴⁾, 図9参照)。この手法は複雑な制御機構を必要とせず、比較的容易に高反射率ミラーを用いた測定が可能である。レーザー光の遮断時も継続した制御が可能

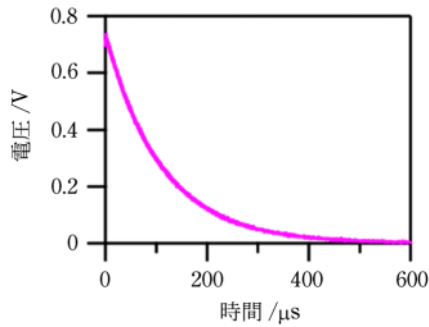


図8 リングダウン時間測定

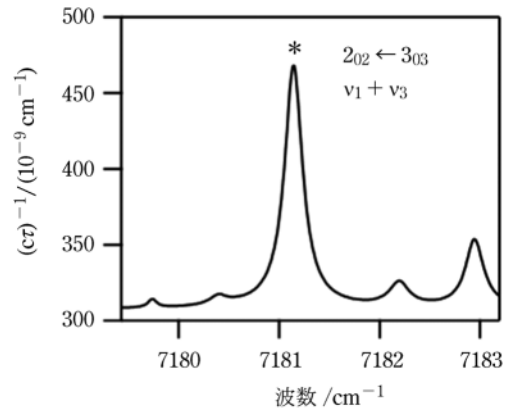


図10 測定した水の吸収スペクトル

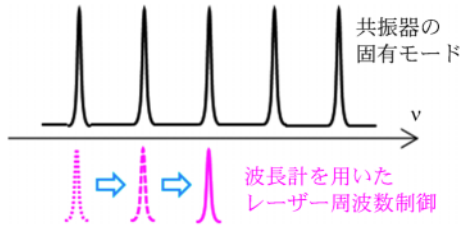


図9 波長計制御型CRDSの概要

である。

ここで、測定中に共振器の長さが少しでも変化してしまうと、式(15)より共振条件も変化してしまう。そのため、本装置では、共振器の長さが常に一定になるように制御している。(共振器ミラーの片側に圧電素子を設置し、共振器の長さを制御できるようにしてある。波長の安定なレーザー(HeNeレーザー)を長さの参照として、共振器の長さが一定になるように制御している。共振器の長さを固定してCRDS測定を行う手法はFrequency-stabilized CRDS⁵⁾とも呼ばれている。)

図10は開発した装置を用いて、レーザーの周波数を変えながらリングダウン時間測定を行った結果である。測定したレーザー周波数の間隔は $\nu_{FSR}=214$ MHzであり、図10の測定範囲においては540点の測定を行っている。これにより、微量水分の吸収スペクトルを取得することができた。今回の測定対象の吸収線は中央の米印の吸収線であるが、この領域には水の吸収線が数多くあるため、他の小さな吸収線もいくつか測定できている。このスペクトルを解析し、吸収線の面積を求めた。中央の吸収線の線強度は $S(T=296\text{ K})=1.5\times 10^{-20}\text{ cm}^6$ であり、式(12)から、この値と面積を用いて、水の数密度を求めることができる。

微量水分の水分量を表す際には、ガス中の水分子の割合を表す、モル分率(mol/mol)を用いることが多く、モル分率 x_w と数密度 n の関係は

$$x_w = \frac{k_B T}{P} n = \frac{A k_B T}{S(T) P} \dots\dots\dots (18)$$

のように表される⁷⁾。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T

は温度、 P はガスの全圧である。これを用いて図10の結果を計算すると $x_w=1.48\times 10^{-7}\text{ mol/mol}$ (148 ppb)となる。これは今回測定に用いたガスの標準値と不確かさの範囲内で一致しており、微量水分をうまく測定できていることがわかった。

CRDS測定の感度は、図10の解析を行った際のフィッティング残差から計算される。今回の結果から計算される感度はpmol/mol (ppt)レベルとなり、これは微量水分測定の感度として世界最高レベルにある。このように、CRDSを用いることで、微量な成分を高感度に測定することが可能である。

文 献

- 1) D. S. Bare, J. B. Paul, M. Gupta, A. O'Keefe : *Appl. Phys. B*, **75**, 261 (2002).
- 2) 多田邦雄, 神谷武志監訳: “光エレクトロニクス基礎編”, p. 135 (2000), (丸善株式会社); {Amnon Yariv: “Optical Electronics in Modern Communications 5th edition”, (1997), (Oxford University Press, Inc., New York)}.
- 3) K. J. Schulz, W. R. Simpson : *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 523 (1998).
- 4) K. Hashiguchi, D. Lisak, A. Cygan, R. Ciuryło, H. Abe : *Sens. Actuators A*, **241**, 152 (2016).
- 5) J. T. Hodges, H. P. Layer, W. W. Miller, G. E. Scace : *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 849 (2004).
- 6) D. Lisak, J. T. Hodges, R. Ciuryło : *Phys. Rev. A*, **73**, 012507 (2006).
- 7) H. Abe, K. M. T. Yamada : *Sens. Actuators A*, **165**, 230 (2011).



橋口幸治 (Koji HASHIGUCHI)
 産業技術総合研究所計量標準総合センター
 物質計測標準研究部門ガス・湿度標準研究
 グループ (〒305-8563 茨城県つくば市梅
 園1-1-1 中央第3)。東京大学大学院工
 学系研究科物理学専攻博士課程修了。博
 士(工学)。《現在の研究テーマ》ガス中
 微量水分の高感度高精度スペクトル測定技
 術の開発。《趣味》写真、映画鑑賞。
 E-mail : koji.hashiguchi@aist.go.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

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	寺田靖子
	放射光（播磨）	片山芳則
10 月 号 掲 載	基礎化学	堀川裕加
	材料	堀 彰宏
	文化財	田中真奈子
	分子地球化学	高橋嘉夫
	法科学	瀬戸康雄
	医学	志村まり
<hr/>		
	中性子（東海村）	武田全康
	荷電粒子（高崎）	佐藤隆博
11 月 号 掲 載	高輝度放射光	内海 涉
	X線集光ミラー	三村秀和
	中性子回折実験	星川晃範
	ミュオン	二宮和彦
	地球化学	鍵 裕之

中性子（東海村）：中性子利用研究の新展開 —大型定常中性子源（JRR-3）と大強度パルス中性子源（J-PARC MLF）の協奏時代の幕開け

武田 全 康

1 はじめに

中性子を分析のためのプローブとして考えるとき、X線との比較で考えるとわかりやすいだろう。中性子は原子核の中にとどまっているもの、X線は一か所に留まらずに伝搬するものというイメージから、中性子は粒子、X線は波のイメージを持つのが一般的と思われるが、両者はともに波でもあり粒子でもあるという二重性（量子性）を持つことが様々な観測からわかっている。中性子を使った分析には大きく分けて構造解析と元素分析があり、さらに構造解析はマイクロなものとマクロなものに分類できる。構造解析のプローブとして中性子をX線と比較すると以下のような特徴がある。

- ・X線の元素に対する感受性が原子番号（陽子数、電子数）に比例するのに対して、中性子では原子番号に対する規則性がなく、周期律表で隣り合う元素に対して大きくその感受性（散乱長）が異なる。

- ・上記の特徴に派生したものではあるが、一般的にX線では検出が難しいと言われる軽元素、特に水素に対して大きな感受性を有する。

- ・中性子の感受性は同じ元素（原子番号が同じ）でも質量数に依存、すなわち同位体によって異なる。

- ・中性子はスピンを持つために固有の磁気モーメントを持ち、物質中の磁気モーメントとの間に磁気双極子相互作用があるため大きな磁気感受性を持つ。

- ・ラマン散乱によって分子振動の情報が得られるように、中性子では構造のゆらぎや格子振動などの集団励起の動的な情報（励起エネルギーと運動量ベクトルの関係、すなわち分散関係）を得ることができる。

- ・回折が観測される結晶格子面間隔と同程度の波長の中性子のエネルギーは上記の励起エネルギーと同程度である。0.1 nmの波長を持つX線のエネルギーは12.4 keVであるが、中性子のエネルギーは81.787 meVである。

- ・中性子に対する吸収が大きな一部の元素（同位体によっても異なることに注意）を除き、物質に対する透過率が大きく、測定対象である物質の奥深くまで侵入することができる。この大きな透過性は、特に金属に対する中性子ラジオグラフィ（透過撮影法）や溶接部の応力ひずみの評価などに大きな威力を発揮する。

2 国内のふたつの大型中性子源

最近では医療用に加えて、中性子を構造解析に使うための小型中性子源の開発が進んでいるが、大強度の中性子を得るためには、原子炉（以後、定常中性子源）や大強度加速器（以後、パルス中性子源）といった大型実験施設が必要になる。国内には茨城県東海村にある日本原子力研究開発機構（原子力機構）原子力科学研究所の敷地に、中性子ビーム利用実験が可能な研究用原子炉JRR-3と、大強度陽子加速器実験施設であるJ-PARCの物質・生命科学実験施設（MLF）が整備されている（図1）。

2.1 研究用原子炉 JRR-3

JRR-3は1962年に初臨界を達成し、ウラン燃料の核分裂によって得られた中性子を使い、黎明期における様々な原子力研究に使われた。その後、1980年代後半の大改造により熱出力20 MWの研究用原子炉として生まれ変わり、2回目の臨界を迎えた1991年から、幅広い学術分野と産業分野で様々な研究開発に利用されてきた。福島第1原子力発電所の事故後に制定された研究用原子炉に対する新規制基準への適合性審査のため、2010年の11月に定期検査で計画停止してから運転を休止していたが、2018年11月の審査合格後、より安全性



図1 茨城県那珂郡東海村の日本原子力研究開発機構にあるふたつの大型中性子実験施設（JRR-3とJ-PARC 物質・生命科学実験施設）

【提供：日本原子力研究開発機構，許可を得て掲載】

を高めるための耐震工事を完了し、本年（2021年）2月に、ほぼ10年ぶりの運転再開を果たした。

2.2 物質生命科学実験施設 (MLF)

MLFでは、大強度陽子ビーム（最終出力値は1MWで現時点では700kW）と水銀の核破砕反応によるパルス中性子を利用した実験が2008年から行われている。MLFも東日本大震災で被災したが、ほぼ1年で復旧し、2011年度内に運転を再開した。MLFではシンクロトロン加速周期である25Hzで大強度パルス中性子が発生し、1パルスあたりの中性子強度（700kW運転時で 1.3×10^{13} 個/ステラジアン/パルス）は現時点で世界最高である。

3 定常中性子源とパルス中性子源の使い分け

パルス中性子源では、標的と検出器の距離と、陽子ビームが標的に入射した時刻から検出されるまでの時間を使って中性子の速さがわかるので、 $E = 8178.7/\lambda^2 = 2.0717 \times 10^{-2} k^2 = 5.226 \times 10^{-6} v^2$ の関係（それぞれの単位は、エネルギー E は meV、波長 λ は nm、波数 $k = 2\pi/\lambda$ は 1/nm、速さ v は m/sec）を使ってエネルギーや波長を決めることができる。これを飛行時間（TOF：Time Of Flight）法と呼ぶ。一方の定常中性子源では、中性子の発生時刻である核分裂が起きた時刻を知ることはできない。

したがって定常中性子源では、Maxwell分布に従った様々なエネルギーを持つ中性子（白色中性子）からモノクロメータなどを使って特定のエネルギー（波長）を持つ中性子を取り出して使うのに対し、パルス中性子源では、あるエネルギー幅に含まれる中性子を一度に測定に使い、飛行時間法を使って、中性子の検出時に中性子をエネルギーごとに分解して計測するのが一般的である。

定常中性子源でもTOF法を、パルス中性子源でも特定のエネルギーの中性子だけを使うことで両者は等価と

なるが、どちらを使っても可能な実験がある一方で、使える中性子強度に大きな差が現れる場合には、適切な使い分けが必要である。たとえば、結晶構造解析を例にとると、中性子回折実験から結晶構造を決定するのに必要なのは、実空間とフーリエ変換で結び付いている逆格子空間での中性子の回折強度の分布から、実空間での構造情報を導き出すことである。一般的に時間平均強度がパルス中性子源に比べて大きな定常中性子源では、温度、磁場、圧力などの外場に応答したピークの強度や形の変化を測定するのに有利である。その一方、パルス中性子源ではTOF法と2次元位置敏感検出器の組合せにより、逆格子空間上での広範囲な構造情報を一度に得ることができる。そのため、前者は航空写真の情報から地図（逆格子マップ）を作る際の望遠レンズ、後者は広角レンズに例えることができる。

非弾性散乱装置の場合は、時間的に変化しないと見なせる静的な構造情報（ここでは熱振動は無視する）の代わりに、散乱体の動的な情報（位置と時間）を含む散乱関数（入射中性子と散乱中性子の波数ベクトルの差と両者のエネルギー差で表される）の逆格子空間上の強度分布を測定することになる。ラマン散乱のストークス、アンチストークスラインと同様に、散乱過程で中性子が獲得または失ったエネルギーに加え、励起された（または消された）運動量とも関係している（分散関係）。ここでもパルス中性子源では、逆格子空間内の散乱関数を広範囲な領域にわたって一度に測定できるので広角レンズに、定常中性子源では高い強度を活かし、逆格子空間の特定の位置の散乱関数を詳細に調べるのに有利であることから望遠レンズにたとえる事ができる。

4 JRR-3とMLFに設置されている中性子実験装置

JRR-3とMLFには図2と3に示すような様々な装置が設置されている。それらの多くにはX線を使った

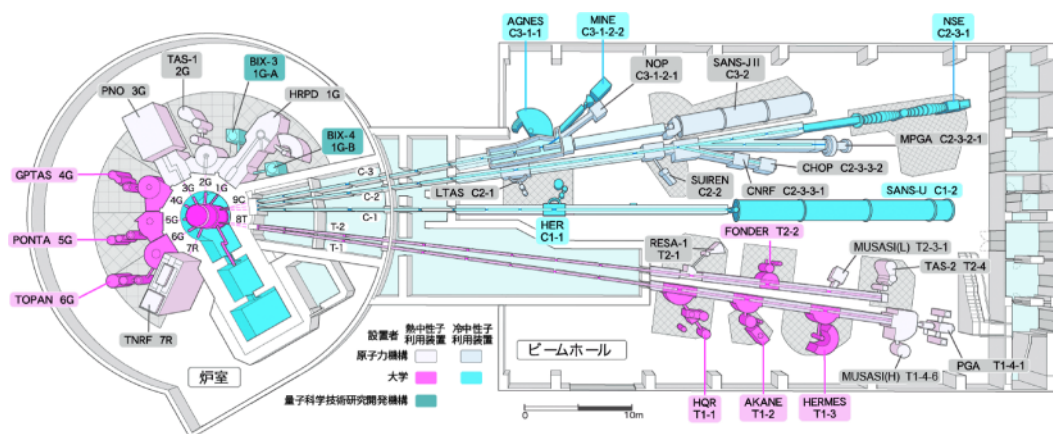


図2 研究用原子炉 JRR-3 の装置配置図（平面図）

[提供：日本原子力研究開発機構，許可を得て掲載]

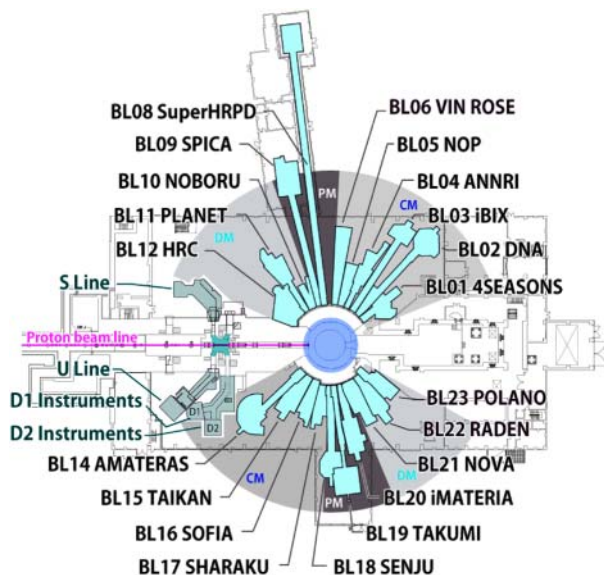


図3 J-PARCの物質・生命科学実験施設の装置配置図(2021年4月現在)
CM, PM, DMは中性子のエネルギー分布を変換するための中性子減速材の種類, S1, U, D1, D2はミュオン実験装置を表す。[提供: J-PARC物質・生命科学実験施設, 許可を得て掲載]

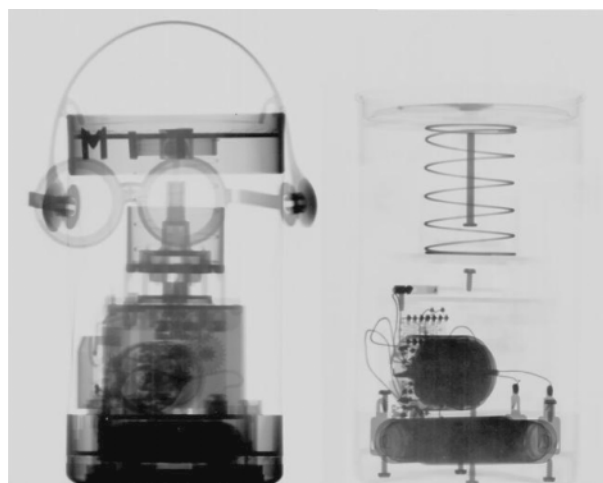


図4 おもちゃの内部透視像の中性子(左)とX線(右)による違い
中性子ではプラスチックのような主として軽元素で見えている部品が見えているが、X線では見えていない。
[提供: 日本原子力研究開発機構, 許可を得て掲載]

同等の装置が存在するが、中性子とX線の物質に対する感受性、同じ波長でも両者のエネルギーが大きく異なること等から、得られる情報に違いがある。一例として、両者の違いをラジオグラフィの例で示す(図4)。このように、全く同じ観測対象に対してかなり異なる印象の透過像が得られる。また、互いに見えない物が見えていることから、両者は相補的な情報を与えていると言える。

以下、両施設に設置されている装置を大まかに分類し

て紹介する。個々の手法や装置の詳細、そこで行われるサイエンスについては参考文献1,2に加え、それらの情報にアクセスするための入口として中性子・ミュオン利用ポータルサイト³⁾が開設されているので、それらを参照していただきたい。以下括弧内は装置の名前で、多機能な装置は複数の項目に現れる場合がある。

4.1 非弾性散乱装置群 (JRR-3: TAS-1, TAS-2, LTAS, GPTAS, PONTA, TOPAN, AGNES, HER, HQR, AKANE, MLF: 4SEASONS, DNA, HRC, AMATERAS, POLANO)

中性子は散乱の過程で、エネルギーだけでなく運動量も受け渡すので、物質の中で起こるミクロな構造の揺らぎや格子振動やスピン波といった集団励起の分散関係等の情報を含む散乱関数 $S(\vec{q}, \omega)$ を調べることができる。これらの装置では、 \vec{k}_i (入射中性子の波数ベクトル) か \vec{k}_f (散乱中性子の波数ベクトル) のどちらかのエネルギーを固定して、固定しなかった方のエネルギーをアナライザ等によって変化させ、その差から散乱過程でやり取りしたエネルギー ($\hbar\omega$) を決定する。アナライザを使わずに非弾性成分も取り込んでしまい、擬似的な弾性散乱装置として使うこともできる。格子振動の測定では放射光にその座を譲りつつあるが、磁気励起に関しては中性子の座は不動である。

4.2 Neutron Spin Echo (NSE) 装置群 (JRR-3: iNSE, MLF: VIN ROSE)

NSEは非弾性散乱実験装置の特殊なもので、散乱関数 $S(\vec{q}, \omega)$ の時間 Fourier 変換である中間相関関数 $I(\vec{q}, t)$ を通して、物質内部の散乱体の変形や移動の時間変化を調べることができる。エネルギー変化に非常に敏感な中性子スピンの Larmor 回転を利用することで、他の非弾性散乱測定装置に比べてはるかに高いエネルギー分解能 ($\mu\text{eV} \sim \text{neV}$ 程度) を得ることができるため、高分子や誘電体などの内部の構造の拡散や緩和現象などのスローダイナミクスの研究に大きな威力を発揮する。

4.3 全散乱装置 (MLF: NOVA)

液体・非晶質などの原子の位置が固定されていない物質の、ある時刻の平均的な実空間上の構成原子の位置関係の情報が得られる。また、結晶構造解析でも、局所的な構造の乱れの解析に利用されている。X線を使った全散乱測定では q が大きくなると形状因子の効果で散乱強度が減少するが、中性子が点とみなす原子核に対する形状因子は一定で大きな q 領域(原理的には無限大)まで散乱強度が減少しないという特徴がある。

4.4 単結晶構造解析装置群 (JRR-3: BIX-3, BIX-4, FONDER, MLF: iBIX, SENJU)

単結晶試料を用いる構造解析装置(回折計)である。BIX-3, BIX-4, iBIX の B は Biology を表していて、タンパク質単結晶の構造解析などの生命科学研究を主目的として設置されている。

4.5 粉末構造解析装置群 (JRR-3: HRPD, HERMES, MLF: SuperHRPD, SPICA, PLANET, iMATERIA, NOVA)

単結晶が得られにくい試料に対して、粉末試料を使う結晶構造解析装置で、SuperHRPD は $\Delta d/d=0.03\%$ という、中性子粉末構造解析装置の中では、特筆すべき性能を有する。PLANET では 10 万気圧、2000°C での高温高圧下での測定が可能である。

4.6 反射率測定装置群 (JRR-3: SUIREN, MINE-II, MLF: SOFIA, SHARAKU)

中性子を試料表面に非常に浅い角度で入射させると、可視光のような反射、屈折、透過、干渉といった光学的な性質(中性子光学現象)を示すことを利用し、鏡面を持つ薄膜の表面や多層構造(各層の厚さは 0.1 nm から 1 μm 程度)を非破壊で解析する装置である。軽水素と重水素に対する中性子の感受性の違いを利用した重水素ラベル法を用いた高分子薄膜や、偏極中性子を使って磁気感受性高めた磁性薄膜の研究などが行われている。

4.7 小角散乱装置群 (JRR-3: PNO, SANS-J, MLF: TAIKAN, iMATERIA, NOVA)

試料内部の回折が起こらない 1 nm から 100 μm 程度の大きさの析出物や不均一構造(構造揺らぎ)によって、入射した中性子が特定の方向にわずかに曲がることを利用し、それらの構造情報を得るものである。また、中性子の磁気感受性を利用した、第 2 種超伝導体の混合状態における磁束線やらせん磁性など、散乱角が小さな回折ピークとして現れる長周期磁気構造の研究にも行われている。X 線小角散乱にはない手法として、軽水素と重水素で中性子の感受性が異なることを利用し、多相成分からなる試料の中から、特定の成分の情報だけを取り出すことのできるコントラストバリエーション法がある。

4.8 中性子ラジオグラフィ装置群 (JRR-3: TNRF, CNRF, MLF: RADEN)

ラジオグラフィ(透過イメージング)法で中性子が X 線に勝る点は、特に金属に対する大きな透過力で、回転中の自動車エンジン内部のオイルの循環の様子を毎秒 2000 コマで撮影することも可能である。このような高速撮影は大強度の中性子によってのみ可能で、定常中性子源に設置されているラジオグラフィ装置向きである。

一方で、パルス中性子源のラジオグラフィ装置では、中性子のエネルギー別の透過像が撮れるので、それを利用した元素マッピング(被写体のどこにどのような元素があるか)や、Bragg 回折に由来する Bragg エッジを解析することにより、試料内部の結晶方位の分布を得ることができる。

4.9 即発 γ 線分析装置群 (JRR-3: PGA, MPGA, MLF: ANNRI)

中性子の吸収によって安定な原子核が励起されると、 10^{-14} 秒程度の短い時間に γ 線を放出して基底状態に戻る。この γ 線を即発 γ 線と呼ぶ。放出される γ 線のエネルギーは原子核に固有であるので、元素の微量分析に使うことができる。検出感度は ppm 程度であるが、分析するための前処理の必要がないことが大きな利点である。

4.10 放射化分析施設 (JRR-3: PN-2)

物質に照射された中性子が原子核に吸収される際、核反応によって非放射性核種が放射性核種に変換される場合がある。その核種からの放射線は固有のエネルギーを持つので、その分析により物質に含まれる元素を同定できる。炉心の近くでキャプセルに封入した試料に中性子を照射した後、外部に取り出して分析する。即発 γ 線分析法と同様前処理が不要であり、感度は ppt 程度に達する。

4.11 多目的実験装置群 (JRR-3: MUSASI-L, MUSASI-H, NOP, CHOP, MLF: NOBORU)

これらの装置群は、ビームシャッターや検出器などの中性子ビーム利用実験に必要な基本的なものを備えており、新たな中性子利用技術開発や、利用者が機器を持ち込んで組み上げた装置での特殊な実験が可能である。

5 中性子利用実験を行うには

上で紹介した JRR-3 と MLF の実験装置で実験するためには、年に 1 回または 2 回行われる課題公募に申請し採択される必要がある。両方の施設には、原子力機構、KEK、茨城県、大学等が設置した装置があり、一部は統一されているものの、異なる利用制度の下で課題公募が行われている。これらの違いや複雑さが、新規利用者の応募の妨げにならないように、統一窓口として中性子・ミュオン利用ポータルサイト³⁾を開設し情報の提供に努めている。

6 結びに変えて

放射光源の出現によって、中性子を使わざるを得なかった、かつての状況は大きく変わり、構造解析という視点での両者の差は小さくなってきている。しかし、定常中性子源とパルス中性子源におのおのの特徴があり、

互いに補完する意味合いがあるように、中性子とX線の間にも同様の関係があり、それぞれの性質の違いを知った上で、適切に使い分けることによって大きな威力を発揮できる。中性子・ミュオン利用ポータルサイトでは、課題応募に関する相談や申請書作成のお手伝いの他、中性子に初めて接する方からの気軽な質問も受け付けているので、ぜひサイトを活用して中性子の魅力を感じていただきたい。

文 献

- 1) 学会誌「波紋」中性子入門講座，日本中性子科学会，<https://www.jsns.net/blank>（リストからJ-STAGEでの公開先に飛ぶことができる。令和3年10月11日，最終確認）。
- 2) 伊藤泰男，海老原充，松尾基之 監修・編集：“放射化分析

ハンドブック：確度の高い多元素同時微量分析への実践”，日本アイソトープ協会（2004），（丸善）。

- 3) 中性子・ミュオン利用ポータルサイト，日本原子力研究開発機構，<https://jrr3ring.jaea.go.jp/jjoin/>（令和3年10月11日，最終確認）。



武田全康 (Masayasu TAKEDA)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門原子力科学研究所物質科学研究センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4）。東北大学大学院理学研究科。理学博士。《現在の研究テーマ》中性子・放射光を利用した物性研究。《趣味》radikoでラジオを聴くこと。

E-mail : takeda.masayasu@jaea.go.jp

— 会 員 の 拡 充 に 御 協 力 を !! —

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

入会の手続きなどの詳細につきましては、本会ホームページ（<http://www.jsac.jp>）の入会案内をご覧ください。

◇〒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〕

荷電粒子（高崎）：イオンビームを用いる分析法と応用例

佐藤 隆博

1 はじめに

イオンビームはイオンを電場で加速した荷電粒子ビームの一種であり、電場や磁場によって容易にエネルギーや方向を制御することができる。ターゲットにイオンビームを入射すると、散乱、励起、スパッタリング、核反応等によって、イオン、電子、エックス線、ガンマ線等の二次放射線が放出される（図1）。イオンビームを用いた分析技術では、これらの二次放射線を検出することで、ターゲット内の元素組成等の情報を得ることができる。

元々、原子核の励起状態や不安定核の生成崩壊過程の研究を目的として国内外で多数導入された静電加速器等による MeV 級軽イオンビームが図1のように物質と様

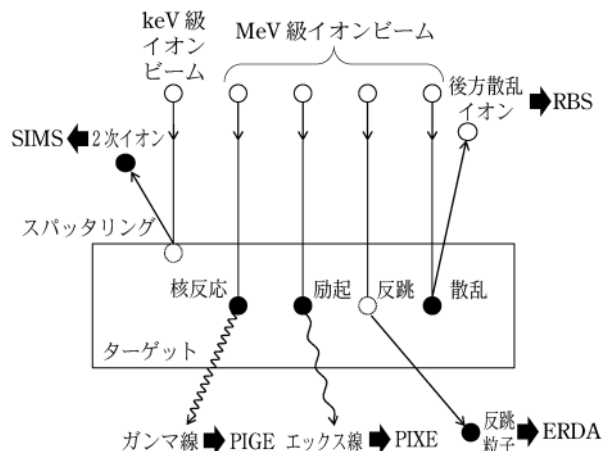


図1 イオンビームと物質の相互作用とイオンビーム分析技術

々な相互作用を行うという特徴を生かし、今日ではプローブとして元素分析等に活用されている。本稿では、イオンビーム分析のうち、ラザフォード後方散乱（Rutherford back-scattering, RBS）分析法、粒子励起エックス線放出（particle induced X-ray emission, PIXE）分析法、粒子励起ガンマ線放出（particle induced gamma-ray emission, PIGE）分析法について紹介する。

2 RBS 分析法

MeV 級のイオンビームがターゲット内の原子核と相互作用して後方に弾性散乱されることをラザフォード後方散乱と呼ぶ。RBS 分析法では、この散乱イオンのエネルギーを測定することで、ターゲット内の原子の質量と厚さを決定する。図2に単一元素で構成された薄いターゲットの RBS スペクトルの模式図を示す。この時、ターゲットの厚さ t は以下の式で表される。

$$t = (kE_0 - E_1) / \left\{ \frac{kS(E_0)}{\cos \theta_0} + \frac{S(E_1)}{\cos \theta_1} \right\}$$

ここで、 E_0 は入射イオンのエネルギー、 $S(E)$ はエネルギー E のイオンに対する阻止能である。また k は kinematic factor と呼ばれ以下の式で表される。

$$k = \left(\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 (\sin \theta)^2}}{m_1 + m_2} \right)^2$$

ここで、 m_1 と m_2 はそれぞれイオンの質量とターゲット原子の質量である。一般的に、ターゲットは複数元素

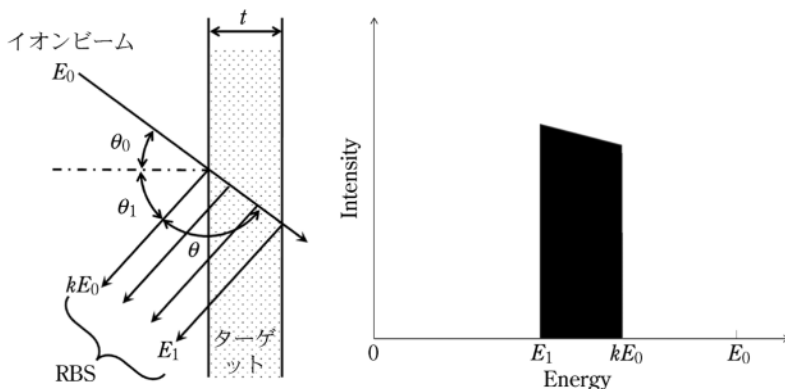


図2 単一元素で構成された薄いターゲットの RBS スペクトルの模式図

を含む複数の層で構成されている。このため多くの場合、得られる RBS スペクトルは複雑になるため、SIMNRA¹⁾などのソフトウェアを用いてフィッティングを施すと、原子の種類や深さ方向の分布に関する情報が得られる。

3 RBS 分析法の利用例

酸化チタン (TiO₂) は、白色の顔料として広く使用されているが、誘電材料、反射防止コーティング材、ガスセンサ、光触媒等に使用されている。特に光触媒として注目されており²⁾、有機金属化学気相成長法 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 等によって作製した薄膜結晶の組成や厚さを把握することは、高品質な光触媒材料を作製する上で重要である。

図 3 は、 α -Al₂O₃ (0001) 基板の上に 500 nm の厚さのルチル型の TiO₂ (100) 膜を形成したターゲットに、2.0 MeV のヘリウムビームを照射して得た RBS スペクトルである。この RBS スペクトルでは、TiO₂ 膜と α -Al₂O₃ 基板に由来するピークを明確に分離して認識する

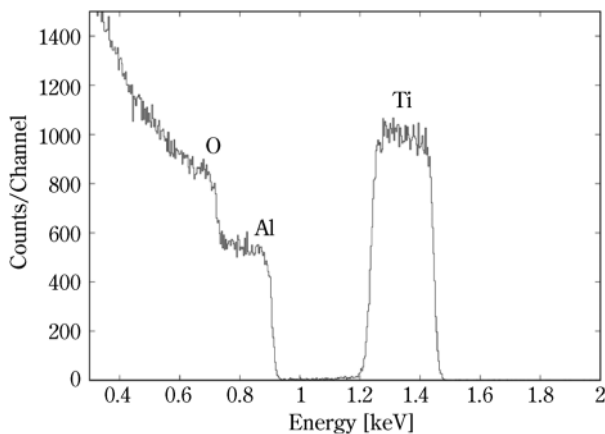


図 3 α -Al₂O₃ 基板の上に 500 nm の厚さの酸化チタンを成膜したターゲットに 2.0 MeV のヘリウムビームを照射して得た RBS スペクトル³⁾

ことができた。1.45 MeV と 0.9 MeV のピークは、TiO₂ 膜のチタンと α -Al₂O₃ 基板のアルミニウムに対応している。このピーク強度から、RBS の深さ方向の分解能 (10 nm) の範囲内では、高品質の TiO₂ 膜が α -Al₂O₃ 基板表面から成長し、界面においてはチタンとアルミニウムが混ざっていないことがわかった³⁾。

4 PIXE 分析法

PIXE 分析法は 1970 年に Johansson らによって世界で最初に試みられた⁴⁾。その後、10⁻¹² g のチタンとカルシウムの検出に成功し、世界各国で活発に研究が行われるようになり、1976 年に第 1 回「PIXE とその分析応用」に関する国際会議が開催された⁵⁾。日本では、森田らにより 1972 年頃から Si(Li) 半導体を用いた X 線検出器による PIXE 分析法の基礎研究と応用研究が本格的に開始された⁶⁾。

特性エックス線の発生モード図を図 4 に示す。イオンビームとの相互作用により、ターゲット内の元素の K 殻、L 殻等の内殻電子が電離され、外殻の電子が内殻に遷移する。その際の転移エネルギーは、オージェ電子と呼ばれる内殻電子の放出や特性エックス線として放射される。PIXE 分析法では、元素ごとに固有のエネルギーを持っている特性エックス線を検出することで元素の同定及び定量を行う。内殻電離断面積は非常に大きく、例えば 3 MeV 陽子ビームによるアルミニウムの K 殻電離断面積は約 300 barn であることや、電子ビームをプローブとして用いる場合に比べてバックグラウンドとなる制動放射が格段に少ないことから、PIXE 分析法は ppb レベルの高感度定量分析が可能である⁷⁾。

図 5 に PIXE 分析で得られるエックス線エネルギースペクトルの例を示す。これは、エネルギーが 3 MeV の陽子ビームをエアロゾル試料に照射して得られたスペクトルである。図 5 の個々のピークがエネルギーの異なる特性エックス線すなわち元素の種類を表し、ピーク

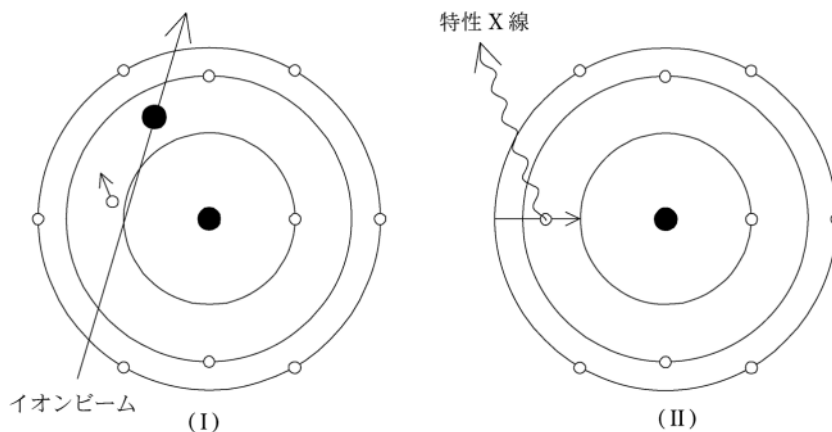


図 4 (I)陽子ビームの衝撃による内殻電離、(II)外殻の電子が内殻に遷移することによる特性 X 線の放射

面積がその元素の含有量に対応している。試料はニュークリポフィルタにエアロゾルをサンプリングしたもので、臭素 (Br) はフィルタに含まれている。また、有機膜を窓として用いてビームを大気中に取り出し試料に照射したので、大気中に約 1% 含まれるアルゴン (Ar) のピークが顕著に表れている。

通常、試料に照射するイオンビームの径は 2~3 mm なので、検出される微量元素が空間的に一様に分布しているのか、特定の部位に集中して分布しているのか区別できない。しかし、イオンビームを μm オーダにまで微細化することで、より局所的な情報が得られる。さら

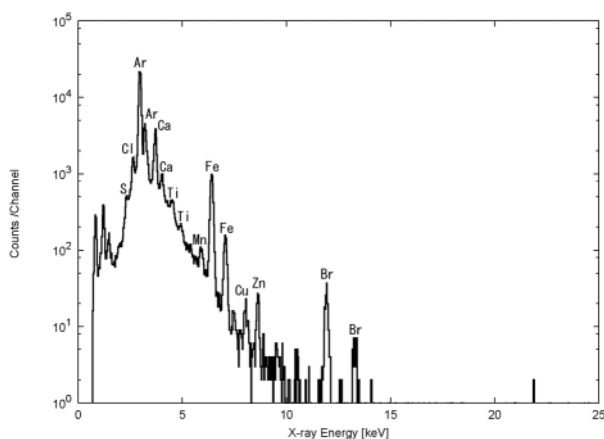


図 5 3 MeV の陽子ビームを照射して得られたエアロゾル試料の PIXE スペクトル
大気中で分析を行ったので、大気中の Ar が顕著に表れている。

に、このマイクロビームを試料上で走査しながらエックス線スペクトルを収集すると、元素ごとの分布が得られる。このようなイオンマイクロビームを用いた PIXE 分析法をマイクロ PIXE と呼ぶ。1970 年代の初めに、イギリスの Harwell 研究所の Cookson らが 3 MV のペレットロン加速器からのプロトンビームを四重極電磁石を用いて集束させ初めてマイクロ PIXE を行った⁸⁾。その後、イギリスの Oxford 大学及びオーストラリアの Melbourne 大学をはじめ世界各国の研究グループによって空間分解能の向上や、データ収集・解析技術の開発、幅広い分野への利用研究が進められている^{9,10)}。

日本でもマイクロ PIXE の開発が 1980 年代から行われた¹¹⁾。細胞レベルの微小試料の分析を可能とする空間分解能を得るためのマイクロビーム装置の開発にはイオン源、加速器まで含めた技術開発が求められる。日本原子力研究所高崎研究所（現：量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所）は東北大学と協力し、0.25 μm という当時世界最高の空間分解能を有する軽イオンマイクロビーム装置を用い、生物医学試料を大気圧中で分析できる大気マイクロ PIXE 分析システムを開発した¹²⁾。

5 マイクロ PIXE の利用例 (アスベストの分析)

アスベストは天然に産出される鉱物で、蛇紋石^{かく}及び角閃石^{せん}に属する繊維状の無機ケイ酸塩である。熱や薬品に強く丈夫で安価であることから、建物の天井や壁への吹き付けや自動車のブレーキパッドや空調機のパッキンな

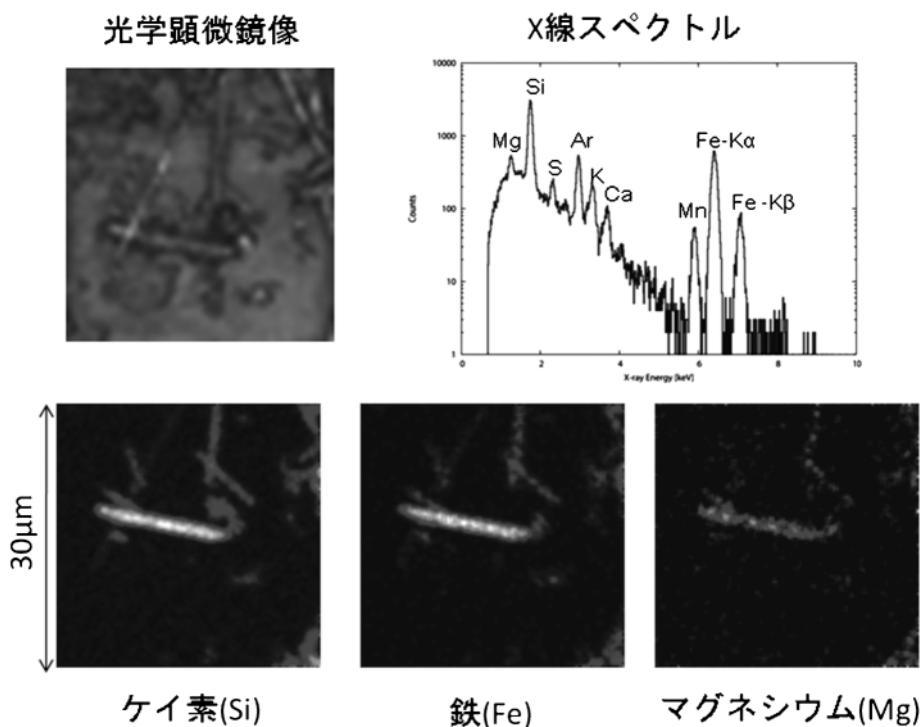


図 6 アスベスト試料のマイクロ PIXE 分析
マグネシウム (Mg) が検出された。

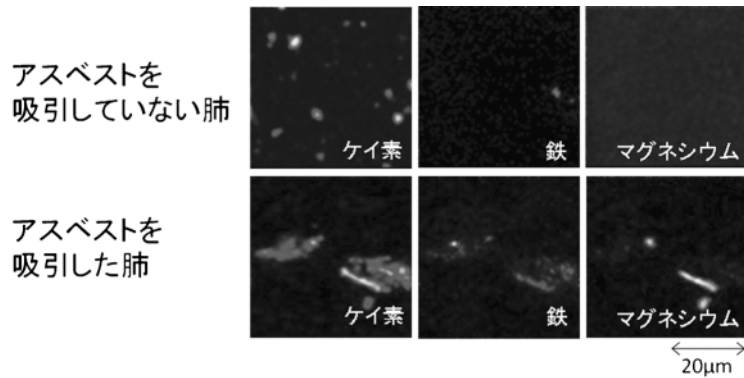


図7 肺ガン患者の肺組織のマイクロPIXE分析
 上段 アスベスト吸引歴無し、下段 吸引歴あり。アスベストを吸引した肺では、ケイ素が針状に分布し、マグネシウムが検出された¹³⁾。

どで大量に使用されてきた。しかしながら、アスベストの吸引が肺がん等を引き起すことが明らかとなり、現在ではアスベストの使用は法律で禁止されている。アスベストによる肺がんの潜伏期間は数10年と長く、「静かな時限爆弾」とまで言われている。

マイクロPIXE分析法を用いれば、少量の肺組織を採取するだけで、その中に含まれる微小なアスベスト繊維についての元素分布や成分比の分析が可能である。分析結果から、患者が実際に吸引した量、アスベストの種類や吸引場所など、診断に有用な情報が得られる。図6に、アスベストのマイクロPIXE分析例を示す。工業的に広く利用されてきたアスベストは、クリソタイル（白石綿）、アモサイト（茶石綿）、クロシドライト（青石綿）の3種類であり、クリソタイルとアモサイトはマグネシウム（Mg）を含む。また、クロシドライトが最も毒性が強いとされている。図6の分析例ではマグネシウムが検出されたことから、このアスベストは毒性の強いクロシドライトではないと推定できる。

さらに、肺ガンを発症した患者の肺組織のマイクロPIXE分析例を図7に示す。アスベストの吸入歴のない肺では、ケイ素が一様に分散している。一方、アスベストの吸入歴がある肺では、ケイ素はアスベストの形状を反映し針状に分布している。また、その位置にはマグネシウムや鉄などの金属が多量に存在している。これらの結果から、アスベストが原因の肺ガン患者をマイクロPIXE分析によって容易に識別可能であることがわかる。また、検出されたアスベストは、マグネシウムを含んでいることから、クリソタイルもしくはアモサイトであると推定できた¹³⁾。

6 PIGE分析法

イオンビームとターゲット原子の相互作用による即発ガンマ線を検出するPIGE分析法では、ガンマ線のエネルギーがターゲット中の同位体の種類を表し、ガンマ線の強度が同位体の濃度の指標となる。PIGEはPIXEと

表1 PIGE分析法で用いられる主な核反応

元素	ガンマ線のエネルギー [keV]	核反応	備考
Li	429	${}^7\text{Li}(p, n\gamma){}^7\text{Be}$	$E_p > 3$ [MeV]
	478	${}^7\text{Li}(p, p'\gamma){}^7\text{Li}$	
Be	3562	${}^9\text{Be}(p, \alpha\gamma){}^6\text{Li}$	$E_p > 3.5$ [MeV]
	429	${}^{10}\text{B}(p, \alpha\gamma){}^7\text{Be}$	
B	718	${}^{10}\text{B}(p, p'\gamma){}^{10}\text{B}$	$E_p > 7.5$ [MeV]
	2125	${}^{11}\text{B}(p, p'\gamma){}^{11}\text{B}$	
	3089	${}^{13}\text{C}(p, p'\gamma){}^{13}\text{C}$	
C	4439	${}^{12}\text{C}(p, p'\gamma){}^{12}\text{C}$	$E_p > 5.4$ [MeV]
	2321	${}^{14}\text{N}(p, p'\gamma){}^{14}\text{N}$	
N	4439	${}^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$	$E_p > 7.5$ [MeV]
	495	${}^{16}\text{O}(p, \gamma){}^{17}\text{F}$	
O	871	${}^{17}\text{O}(p, p'\gamma){}^{17}\text{O}$	$E_p > 7.5$ [MeV]
	1982	${}^{18}\text{O}(p, p'\gamma){}^{18}\text{O}$	
	6129	${}^{16}\text{O}(p, p'\gamma){}^{16}\text{O}$	
	110	${}^{19}\text{F}(p, p'\gamma){}^{19}\text{F}$	
	197	${}^{19}\text{F}(p, p'\gamma){}^{19}\text{F}$	
F	6129	${}^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma){}^{16}\text{O}$	

※ E_p ：陽子ビームのエネルギー

同様に、原理的にはあらゆる元素の分析に使用できる。実際の分析では対象元素に応じてPIXE分析法とPIGE分析法とが使い分けられている。特性X線のエネルギーが低く通常のX線検出器では検出が困難なりチウム、ホウ素、フッ素はPIXE分析法に適しておらず、PIGE分析法が利用されることが多い。

表1にPIGE分析法で主に利用される核反応を示す。PIGE分析法の感度はそれぞれの核反応断面積に依存し同位体ごとに大きく異なる。PIGE分析法でもマイクロPIXEと同様にイオンマイクロビームを用いることにより元素ごとの空間分布を得ることが可能である。この手法はマイクロPIGEと呼ばれる。さらに、イオンビームのエネルギーを変化させ共鳴核反応を利用することで、深さ方向の濃度分布を測定することもできる¹⁴⁾。

7 マイクロ PIGE の利用例 (リチウムイオン電池内のリチウム分析)

リチウムイオン電池 (LIB) は、充電過程ではリチウムを含む化合物である正極から負極側にリチウムイオンが電解質を移動して負極に取り込まれ、放電過程では負極にたまったリチウムイオンが電解質中を正極側に移動する。LIB は 500 回以上の充電が可能で、小型軽量かつメモリー効果 (電池に充電された電力を使い切らないうちに何度も浅い充電を繰り返すことで最大容量が小さくなる現象) がないなど、他の二次電池にない優れた特性を持っているため、昨今では、あらゆる電子機器にとって重要な部品となっている。LIB の開発に尽力した吉野ら 3 人に 2019 年のノーベル化学賞が授与されたことは記憶に新しい。

一般に LIB の負極にはグラファイトが用いられ、正極には LiCoO_2 や LiFePO_4 といったリチウム化合物の $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の結晶粒子 (1 次粒子) が集合した $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子 (2 次粒子) を導電性バインダで結合したものが用いられている。そのため、充放電時の正極におけるリチウムの挙動を μm の空間分解能で把握することは、LIB 開発上の重要な知見を与える。正極に LiFePO_4 を用いた LIB の充電にともなうリチウム分布の変化をマイクロ PIGE によって測定した結果を図 8 に示す。20 μA の定電流で充電し、50 分後、100 分後及び 150 分後のリチウム分布を測定したところ、充電の進行に伴って正極内のリチウムが減少していく様子の可視化に成功した¹⁵⁾。

8 イオン照射研究施設

高エネルギーイオンビームの生成には一般的に加速器を用いる。国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設 (Takasaki ion accelerators for advanced radiation application, TIARA) は、材料科学や生命科学の研究に最適なイオンビームを安定的に提供する世界でも唯一の施設である。図 9 に TIARA の鳥瞰図を示す。TIARA には、

K110 AVF サイクロトロン、3 MV タンデム加速器、3 MV シングルエンド加速器及び 400 kV イオン注入装置の四つの加速器があり、耐放射線材料、耐宇宙放射線性半導体デバイス材料、核融合炉材料、新機能性材料、新規分析技術、突然変異育種など多岐にわたる研究テーマに対応するために、水素からビスマスまでの幅広いイオン種と、20 keV から 620 MeV までの広いエネルギー領域をカバーしている。TIARA にある加速器がカバーするイオン種とそのエネルギー範囲を図 10 に示す。また、TIARA ではマイクロビーム、大面積均一ビーム、パルスビームなど、ニーズに合わせた様々な照射技術開

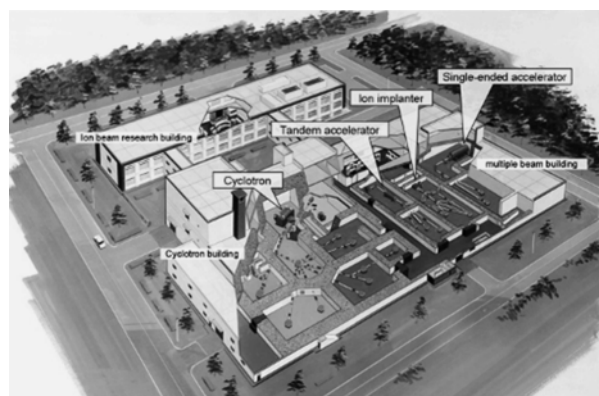


図 9 TIARA 内の加速器とビームラインの配置

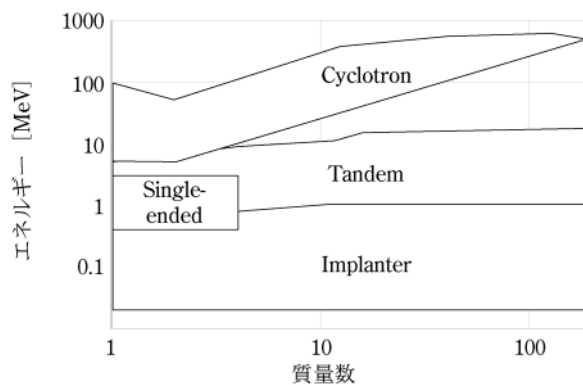


図 10 TIARA の 4 台の加速器で利用可能なビームのイオン種とエネルギー

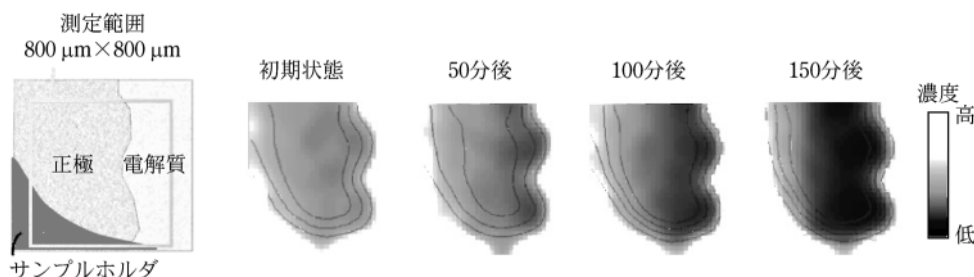


図 8 マイクロ PIGE で測定した充電に伴うリチウムの分布の変化

$\text{Li}(p,p'\gamma)$ による 478 keV のガンマ線の強度分布を、鉄の特性エックス線の強度分布で規格化した¹⁵⁾。

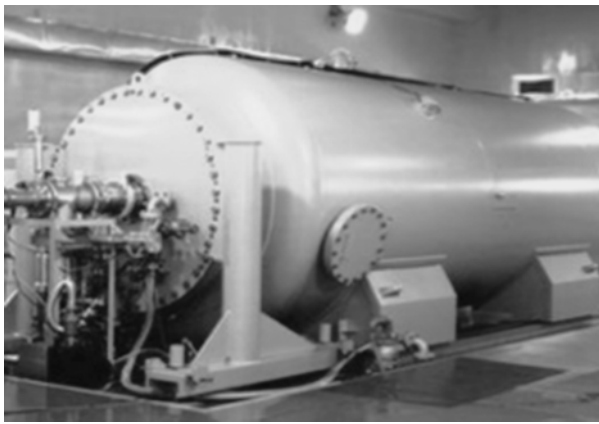


図 11 3 MV シングルエンド加速器の外観

発を継続している。

RBS 分析法, マイクロ PIXE, マイクロ PIGE には, 数 MeV 程度の軽イオンビームが適しており, TIARA では, 3 MV シングルエンド加速器 (NC3000B) (図 11) が使用されている。この加速器はマイクロビーム形成のために $\pm 1 \times 10^{-5}$ という極めて高い電圧安定度を有しており, 0.4 MeV から 3 MeV のエネルギー範囲で, H^+ , D^+ , He^+ , e^- のビームの供給が可能である。

TIARA には施設共用制度があり, 研究開発を目的とした有償利用が可能である。もちろん, マイクロ PIXE, マイクロ PIGE, RBS 分析法も利用できる。利用申請から実際の実験までをサポートする相談窓口 (<https://www.qst.go.jp/site/qubs/1955.html>) があるので, 興味のある方はお気軽にご相談いただきたい。

9 おわりに

本稿では, イオンビームを用いた分析技術のうち, RBS, マイクロ PIXE 及びマイクロ PIGE について紹介した。高エネルギーイオンビームをプローブとする分析の技術開発の利用は LIB 電極材料の分析等の新たな分野にも広がっている。MeV 級の加速器やビームラインを要するため, イオンビームを用いる研究を実施できる場所は今のところ限られている。しかしながら, 最近, イオンマイクロビームと RBS 分析法を組み合わせたマイクロ RBS が受託分析会社である榊東レリサーチセンターに整備されるなど¹⁶⁾, 民間企業においてもイオンビーム分析の活用が広がってきている。今後も様々な分野においてイオンビームの活用が期待される。

文 献

- 1) M. Mayer : *AIP Conf. Proc.*, **475**, 541 (1999).
- 2) A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates : *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
- 3) S. Yamamoto, T. Sumita, Sugiharuto, A. Miyashita, H. Naramoto : *Thin Solid Films*, **401**, 88 (2001).
- 4) S. A. E. Johansson, J. L. Campbell : "*PIXE: a novel technique for elemental analysis*" (1988), (Wiley, New York).
- 5) S. A. E. Johansson : *Nucl. Instrum. Methods*, **142** (1977).
- 6) 石井慶造 : *Radioisotopes*, **49**, 411 (2000).
- 7) K. Ishii : *Quantum Beam Sci.*, **3**, 12 (2019).
- 8) F. Watt, G. W. Grime, J. A. Cookson : "*Principles and applications of high-energy ion microbeams*" (1987), (Adam Hilger, Bristol).
- 9) K. Traxel : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **50**, 177 (1990).
- 10) B. E. Fischer : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **30**, 284 (1988).
- 11) H. Koyama-Ito, S. Sun, I. Nishio, T. Tanaka, L. Grodzins : *Nucl. Instrum. Methods*, **181**, 149 (1981).
- 12) K. Ishii, A. Sugimoto, A. Tanaka, T. Satoh, S. Matsuyama, H. Yamazaki, C. Akama, T. Amartivan, H. Endoh, Y. Oishi, H. Yuki, S. Sugihara, M. Satoh, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, M. Saidoh, S. Oikawa : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **181**, 448 (2001).
- 13) Y. Shimizu, K. Dobashi, T. Kusakabe, T. Nagamine, M. Oikawa, T. Satoh, J. Haga, Y. Ishii, T. Ohkubo, T. Kamiya, K. Arakawa, T. Sano, S. Tanaka, K. Shimizu, S. Matsuzaki, M. Utsugi, M. Mori : *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.*, **21**, 567 (2008).
- 14) L. Beck, J. N. Barrandon : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **61**, 100 (1991).
- 15) A. Yamazaki, Y. Orikasa, K. Chen, Y. Uchimoto, T. Kamiya, M. Koka, T. Satoh, K. Mima, Y. Kato, K. Fujita : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **371**, 298 (2016).
- 16) M. Saito, Y. Hayashi, S. Kosaka, J. Yahiro, M. Miwa, S. Toyama, S. Matsuyama : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **492**, 23 (2021).



佐藤隆博 (Takahiro SATOH)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門 高崎量子応用研究所 (〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233)。東北大学大学院工学研究科。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》イオンマイクロビーム技術の開発と応用。《主な著書》“Lithium-Ion Batteries: Overview, Simulation, and Diagnostics”, chapters 4 & 5, (Jenny Stanford Publishing) (2019)。《趣味》サッカー。

E-mail : satoh.takahiro@qst.go.jp

高輝度放射光：次世代放射光施設プロジェクトの概要と整備進捗状況

内 海 渉

1 はじめに

令和5年度の完成を目指して、次世代放射光施設の整備が急ピッチで進んでいる。数々の量子ビームの中で放射光は大型の専用施設に依存するものとしては最も利用者数が多く、本施設が運転開始されれば、国内で10番目の放射光施設となる。軽元素を感度良く観察できる高輝度な軟X線に特長を持つこの施設は、物質の構造解析ばかりでなく、物質の機能に影響を与える電子状態の可視化が可能で、触媒化学や生命科学、磁性・スピントロニクス材料、高分子材料など、学術研究から産業利用まで、広範な分野での利用が期待されている。

ここでは、本プロジェクトの概要と現在の進捗状況について簡単にご報告する。関係機関が多岐に渡っており全体を網羅しきれず、筆者の所属する量子科学技術研究開発機構（以下「量研」という。）からの視点を中心になっていること、整備の進捗が早く本稿が読者の目に留まるころには内容が古くなってしまったため、これまでの経緯に関する記載が多くなっていることをお許し頂きたい。

2 立地場所

次世代放射光施設が建設される立地場所（敷地面積：東西370m×南北250m、約6ha）は、東北大学の青葉山新キャンパス内にある。東京駅から仙台駅まで新幹線で約90分、仙台駅からは、仙台市地下鉄東西線を利用して、大学キャンパス内にある青葉山駅まで9分まで到着できる。2017年（平成29年）4月の新キャンパスのオープン以降、青葉山コモンズ、農学系総合研究棟など、次々と新しい大学の施設・建物が竣工しており、工学部、理学部、薬学部など、次世代放射光を必要とする多くの学術分野が周辺に存在する。また、放射光施設の建設地の近傍には、サイエンスパークエリアが確保されており、次世代放射光施設を中核とする「リサーチコンプレックス」を形成する「都市型」の放射光施設が誕生することになる。

立地場所の地盤については、地表から10mより下に平均N値（地盤の硬さや締まりの程度を評価するための標準貫入試験の数値）が30以上の礫層、凝灰岩質砂岩、凝灰岩等の強固な層がほぼ平行に整合して積層していること、敷地内に活断層が無く、液状化の可能性もな

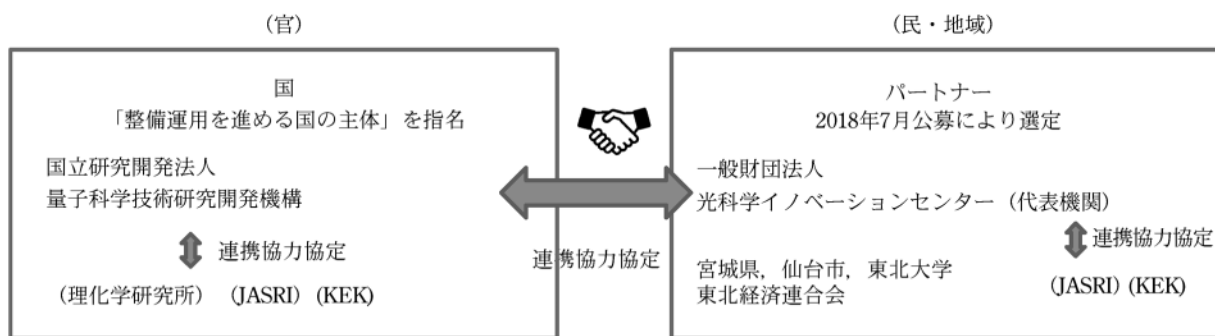
いこと、常時微動の測定値がSPring-8とほぼ同レベルであり、静粛な環境が実現されていることなどが確認されている。

3 官民地域パートナーシップにおける整備分担及びスケジュール

今回のプロジェクトの最大の特徴のひとつは、それが「官民地域パートナーシップ」という新しい枠組みのもとで行われるということである（図1）。文部科学省の科学技術・学術審議会のもとに2016年（平成28年）11月に設置された「量子ビーム利用推進小委員会」（以下「小委員会」という。）における検討結果¹⁾²⁾を踏まえ、「官（国）」側の主体機関として量研が指名されるとともに、「民地域」側のパートナー提案募集が行われ、小委員会における提案内容の調査検討の結果、2018年（平成30年）7月に、「一般財団法人光科学イノベーションセンター」（以下「PhoSIC」という。）を代表機関とする、同財団、宮城県、仙台市、国立大学法人東北大学、及び一般社団法人東北経済連合会が、パートナーとして選定されたものである。2018年（平成30年）9月、国の主体である量研とパートナー代表機関であるPhoSICとの間で、「次世代放射光施設（軟X線向け高輝度3GeV級放射光源）の整備・運用等に係る詳細の具体化に関する連携協力協定」が締結され、両法人の連携協力のもと、次世代放射光施設の整備の検討が本格的に開始された。

「官民地域パートナーシップ」に基づき、施設の整備に関しては、国とパートナーの役割分担（財源負担を含む）があらかじめ決められている。すなわち、加速器の整備は国が担い、基本建屋、用地整備（用地取得、造成）はパートナーが担うことになっている。また、ビームラインについては、初期段階として10本を整備し、そのうち国が3本、パートナーが7本を分担することとされている。この役割分担に基づき、国担当部分の整備の実務は量研が行い、パートナー担当部分については、代表者機関であるPhoSICが中心となり、東北大学、宮城県、仙台市、東経連との密接な連携のもとで業務が進められている。

整備スケジュールを図2に示す。国の施設整備費予算が認められ、本格的な整備が着手されたのが2019年度（平成31年度）からである。パートナー機関によ



項目	内訳	役割分担	整備費
加速器	ライナック, 蓄積リング, 輸送系, 制御・安全	国	約 200 億円
ビームライン	共用ビームライン (3本) 課題公募, 成果公開に基づき, 共用ビームタイムとして運用	国	
	コアリションビームライン (7本) パートナー機関が自主運用 (一部, 共用ビームタイムとして運用)	パートナー	約 180 億円
用地整備・ 建屋	土地造成・基本建屋 (交流棟機能含む)	パートナー	

図1 「官民地域パートナーシップの枠組み」及びその役割分担



図2 次世代放射光施設整備スケジュール

で現地における土地造成が行われるとともに、量研側では加速器の詳細設計及び発注が開始された。2020年(令和2年)春から基本建屋の工事が開始され、加速器コンポーネントの製作が本格化するとともに、ビームラインの一部製作が始まった。今後、基本建屋の一部竣工を待って、2021年(令和3年)12月頃から順次加速器

の設置作業を開始する予定であり、据付・調整期間を経て、2023年(令和5年)12月頃のファーストビーム達成を目指している。順調に整備が進めば、2024年度(令和6年度)から施設の本格運転(運営)に移行し、ビームラインの共用を開始するスケジュールとなっている。

本プロジェクトに組織的に対応するため、量研では2017年（平成29年）6月に「高輝度放射光源推進準備室」を設置し、2018年（平成30年）12月にはそれを発展させた「次世代放射光施設整備開発センター」を発足させた。同センターは当初はSPring-8のある兵庫県播磨地区に本拠を置いていたが、2021年（令和3年）7月1日付で、量研の研究拠点として新しく仙台拠点が設置されたことにともない、センターの本拠を東北大学キャンパス内に移している。また、東北大学は、2019年（令和元年）10月1日に、次世代放射光施設を活用し、学術的挑戦性と産業的革新性の融合が誘発する産学共創の世界最高水準の研究開発拠点の形成を目的として、「国際放射光イノベーション・スマート研究センター」を設置している。

4 次世代放射光施設の目指すもの

次世代放射光施設がどのような施設であるべきかについては、小委員会において白熱した議論が行われ、その結果が報告書に記載されている。基本性能として、蓄積リングに Quadruple-Bend Achromat ラティスを採用し、先端性（エミッタンス $1 \text{ nm} \cdot \text{rad}$ 前後）と安定性（実効性能での安定した定常的運転）を両立するコンパクトな 3 GeV 級放射光源であることが提言されている。また、カバーすべき放射光エネルギー領域について、近年の海外放射光施設の新規建設に伴い競争力低下が懸念される軟 X 線光源の強化を必須とし、軟 X 線領域（ $200 \text{ eV} \sim 5 \text{ keV}$ ）において高い輝度が得られることが重要であるとしているだけでなく、硬 X 線領域（ $5 \sim 20 \text{ keV}$ 程度）もカバーできるよう、必要とする波長領域や偏光特性に最適化したアンジュレータやウィグラーを採用すること、などが定められている。次世代放射光の完成後は、硬 X 線領域に関して国際的優位性を保つ SPring-8 と役割分担をおこない、国際競争力を有する幅広い波長領域の高輝度放射光が国内施設でカバーでき

ることになる（図3）。

次世代放射光施設の基本方針は、おおむね以下のように整理される。

- 1) 先端性と安定性を兼ね備えたコンパクトな高輝度 3 GeV 放射光源を整備し、放射光による世界レベルの最先端学術研究及び多彩な産業利用成果を創出することのできる、利用者視点に立ったフォトンサイエンス&テクノロジーの研究開発拠点を構築する。
- 2) 国内の他放射光施設との役割分担や相補性を考慮し、「軟 X 線、コヒーレント光利用研究の促進」、「本格的産学連携の推進、産業利用の拡大」、「汎用測定の高スループット化」などに重きを置いた整備運用を行う。産学連携や産業利用の拡大が大きな柱の一つであり、そのための仕掛けとしてパートナーから「コアリションコンセプト」が提案されている。また、近年の世界的潮流である放射光施設を中核とした「リサーチコンプレックス」の形成を目指すことも大きな目標である。
- 3) 「特定先端大型研究施設の共用の促進に関する法律」（共用促進法）の枠組みに基づく科学技術・学術の幅広い分野にわたる共用を見越すが、これまでの制度の枠組みに必ずしもとらわれることなく、柔軟な発想や検討に基づく新しい放射光施設にふさわしい運用を目指す。この方針のもと、課題申請やビームタイム配分・メールインサービスの仕組み、利用料金設定などについても再検討していきたいと考えている。

5 整備の進捗

5.1 基本建屋

基本建屋の整備は、パートナー代表機関である PhoS-IC が中心となって設計・建設が進められている。次世代放射光施設建設位置の地表は標高 178.5 m であり、

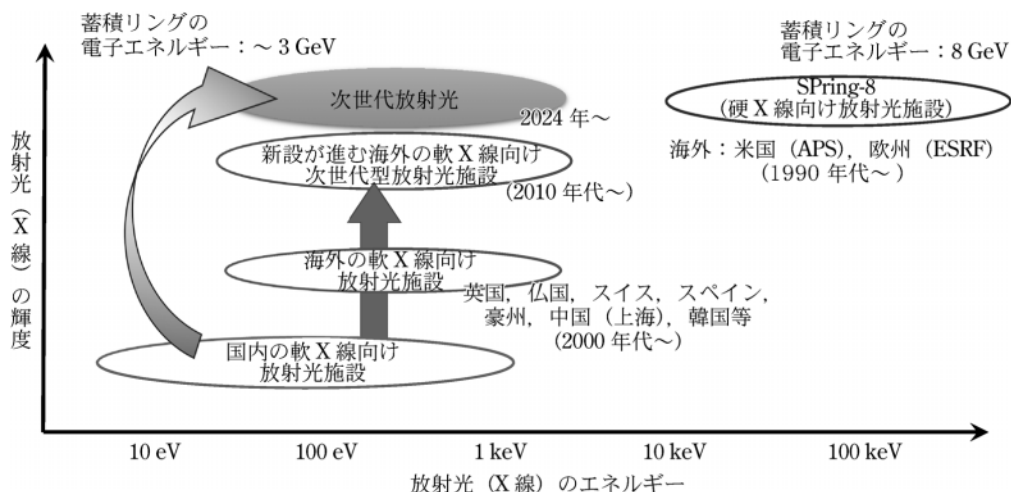


図3 次世代放射光施設がカバーする放射光エネルギー領域

事前の地質調査の結果、標高 165 m 付近までが第四紀の青葉山層、これ以深が第三紀の仙台層であることがわかっていて、青葉山層のうち、特に越路火山灰層は支持力が足りず圧密沈下の可能性があるため、地盤として不適当な表土約 5 m を除去後、支持力が得られる深度まで「地盤改良」が施された。

基本建屋の完成イメージを図 4 に示す。全体の大きさは、約 245 m×170 m である。2020 年（令和 2 年）4 月から開始された基本建屋の建設は、新型コロナの影響により、開始直後に 2 か月の工期遅れが生じたものの、その後は順調に進行しており、2021 年（令和 3 年）6 月末時点で、リニアック棟及び蓄積リング棟の屋根の施工がほぼ完了し、建屋内部工事が急ピッチで進行している。基本建屋の最終完成は 2023 年（令和 5 年）春であるが、2021 年（令和 3 年）12 月から開始される加速器機器搬入作業のため、部分竣工される予定である。

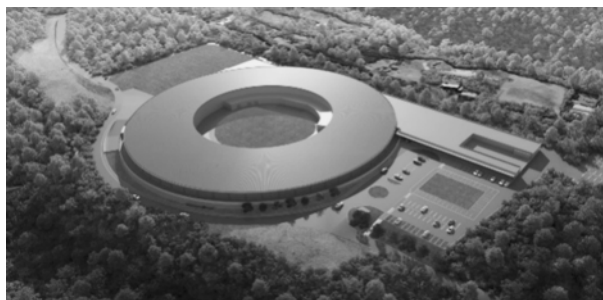


図 4 次世代放射光施設基本建屋完成イメージ図
(財光科学イノベーションセンター提供)

基本建屋建設の進捗状況については、PhoSIC のホームページ³⁾に逐次詳細が掲載されているので、そちらをご覧ください。

5.2 加速器

加速器の詳細な設計及び整備を進めていくにあたっては、SPring-8 や SACLA, PF などこれまでの放射光施設で蓄積された知見・技術を最大限活用することが重要である。量研では連携協力協定のもと、理化学研究所、JASRI, KEK からの組織的な協力を得て、理研放射光科学研究センターの田中均副センター長を客員グループリーダーとして、KEK 加速器研究施設の恵郷博文准教授を客員研究員として招聘するとともに、JASRI の光源基盤部門所属の研究者 10 数名とクロスアポイントメント契約を結び、量研職員と一体となって業務を進めて頂いている。

次世代放射光施設の加速器の設置イメージ及び主要パラメータを図 5 にまとめた。本加速器は、C バンド加速管を用いた全長 110 m の線型加速器（ライナック）と周長 349 m の蓄積リングで形成される。蓄積リングは Four bend achromat lattice による 16 セルで構成され、加速器の蓄積電子エネルギーは 2.998 GeV、最大蓄積電流は 400 mA である。電子ビームの水平エミッタンスは SPring-8 の 1/3 程度に相当する 1.14 nm rad で、これに応じて X 線の空間コヒーレンスや集光性能等の向上が見込まれる。蓄積電子エネルギーが 3 GeV であることから、光子エネルギーが 10 keV 以下の領域において、既存の 6~8 GeV 級の大型放射光施設を上回る輝度

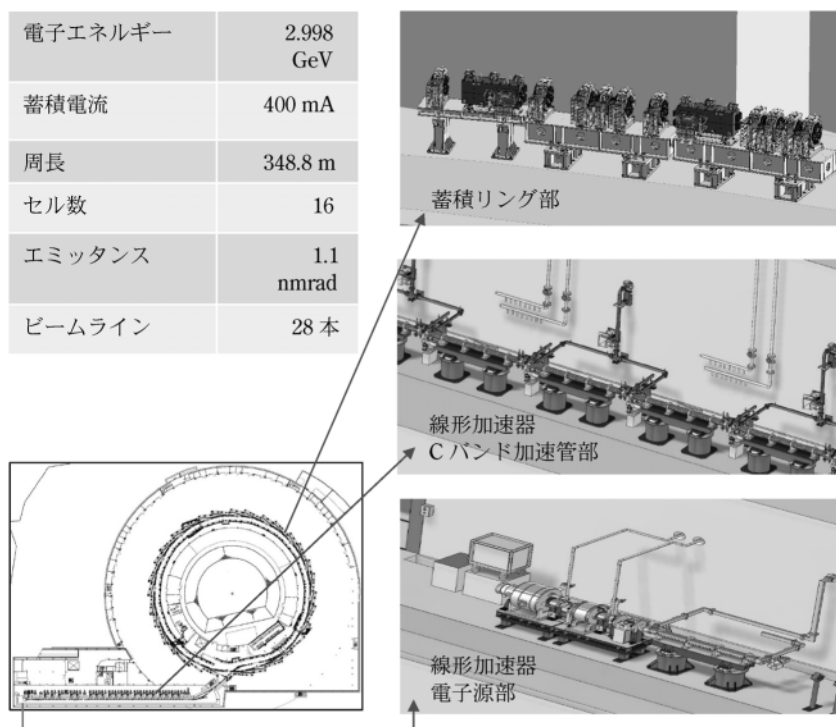


図 5 次世代放射光施設加速器の概略及び主要パラメータ

が実現でき、特に 1 keV から 5 keV にかけてのテンダー X 線と呼ばれる領域では、大型放射光施設の将来のアップグレード後もなお優位性が期待される。

各セルには光源を設置するスペースとして、5.44 m の長直線部と 1.64 m の短直線部が設けられている。光源は長直線部および短直線部にそれぞれ設置されるアンジュレータ（最大 14 か所）と多極ウィグラー（最大 14 か所）の合計 28 個であり、偏向磁石部は光源として使用されない。光源からビームラインの末端までの距離

は、長直線部、短直線部ともに 60 m が標準であり、実験ホールにビームラインの光を取り出すポートの出口から末端までは 43 m 程度である。

現在、加速器の要素機器（磁石、電源、真空、モニターなど）工場での製作作業を鋭意進めており、また製作と並行して、SPring-8 サイト内において、電子銃の開発など各種 R&D や、実機設置前の試験・課題洗い出し作業などを行っている。基本建屋が一部竣工する 2021 年（令和 3 年）12 月から、加速器構成機器の基本

表 1 次世代放射光施設第 1 期整備ビームラインラインアップ

所掌	BL 番号	名称	計測手法例*)	光源	エネルギー (偏光)	エネルギー分解能	ビームサイズ
パートナー	BL-I	X 線オペランド分光	<ul style="list-style-type: none"> 大気圧 X 線光電子分光 大気圧 X 線吸収端微細構造分光 X 線回折 	IVU	2-20 keV (水平直線)	$E/\Delta E=7,000$	100 nm
	BL-II	X 線構造・電子状態トータル解析	<ul style="list-style-type: none"> 走査型透過 X 線顕微鏡 X 線小角・広角散乱 X 線吸収端微細構造分光 	MPW	2-20 keV (水平直線)	$E/\Delta E=7,000$	50 μ m
	BL-III	X 線階層的構造解析	<ul style="list-style-type: none"> 吸収・位相イメージング 走査型蛍光イメージング X 線回折・散乱 蛍光 X 線ホログラフィー 	MPW	4.4-30 keV (水平直線)	$E/\Delta E=7,000$	50 μ m
	BL-IV	X 線コヒーレントイメージング	<ul style="list-style-type: none"> コヒーレント回折イメージング タイコグラフィー タイコグラフィー X 線吸収端微細構造分光 	IVU	3.1-20 keV (左右円) 2-20 keV (水平直線) 3.1-20 keV (垂直直線)	$E/\Delta E=7,000$	50 μ m (非集光) 100 nm (集光)
	BL-V	軟 X 線磁気イメージング	<ul style="list-style-type: none"> 位相イメージング 走査型透過吸収イメージング 走査型蛍光イメージング 磁気イメージング 円二色性 X 線磁気円二色性 X 線磁気線二色性 X 線磁気光学カー効果 	APPLE-SX	0.18-1.2 keV (左右円) 0.13-2 keV (水平直線) 0.23-2 keV (垂直直線)	$E/\Delta E=10,000-30,000$	<50 nm
	BL-VI	軟 X 線電子状態解析	<ul style="list-style-type: none"> ナノ光電子分光 共鳴非弾性 X 線散乱 	APPLE-EUV	0.05-1.0 keV (水平直線) 0.05-1.0 keV (垂直直線)	$E/\Delta E=10,000-30,000$	<50 nm
	BL-VII	軟 X 線オペランド分光	<ul style="list-style-type: none"> 準大気圧 X 線光電子分光 準大気圧 X 線吸収端微細構造分光 軟 X 線光電子分光 	APPLE-SX	0.13-2 keV (水平直線) 0.23-2 keV (垂直直線)	$E/\Delta E=10,000-30,000$	<50 nm
国(共用)	BL-VIII	軟 X 線ナノ光電子分光	<ul style="list-style-type: none"> ナノスピン分解光電子分光 	APPLE-EUV	0.05-1.0 keV (左右円) 0.05-1.0 keV (水平直線) 0.05-1.0 keV (垂直直線)	$E/\Delta E=10,000-30,000$	50 nm-10 μ m
	BL-IX	軟 X 線ナノ吸収分光	<ul style="list-style-type: none"> X 線吸収分光 X 線磁気円二色性 X 線磁気線二色性 X 線磁気光学カー効果 X 線線二色性 X 線強磁性共鳴 	分割 APPLE-SX	0.18-2 keV (左右円) 0.13-2 keV (水平直線) 0.18-2keV (垂直直線) [偏光高速切替]	$E/\Delta E > 10,000$	50 nm-10 μ m
	BL-X	軟 X 線超高分解能共鳴非弾性散乱	<ul style="list-style-type: none"> 超高分解能共鳴非弾性 X 線散乱 軟 X 線非弾性回折 	APPLE-SX	0.25-1.0 keV (左右円) 0.25-1.0 keV (水平直線) 0.25-1.0 keV (垂直直線)	$E/\Delta E > 150,000$	<50 nm

「次世代放射光施設ビームライン検討委員会報告書(1)」(2019年6月)より

建屋内への搬入・設置作業を順次開始する。

次世代放射光加速器の詳細については、西森らによる論文⁴⁾及び「3 GeV 次世代放射光施設加速器デザインレポート」⁵⁾を参照されたい。

5.3 ビームライン

次世代放射光施設では、第1期整備ビームラインとして、パートナーが7本のビームラインを、国が共用ビームラインとして3本のビームラインを整備することになっている。量研と PhoSIC では、両者の間で締結している連携協力協定のもとに、「次世代放射光施設ビームライン検討委員会」（以下、ビームライン検討委員会という。）（委員長：有馬孝尚 東京大学教授）を2018年（平成30年12月）に共同で設置し、同委員会において、パートナービームライン7本、国ビームライン3本を合わせた形で検討を行うこととした。その結果が、2019年（令和元年）6月28日に「次世代放射光施設ビームライン検討委員会報告書（1）—第1期整備ビームラインラインアップ—」として取りまとめられている⁶⁾。

ビームライン検討委員会で決定した第1期整備ビームラインラインアップを表1に示す。BL-I から BL-VII はパートナーにより整備されるもので、その内容は、同委員会以前に地域側の活動の一環として行われてきた「東北放射光施設計画（SLiT-J）エンドステーション・デザインコンペ」（2017年（平成29年）7月）⁷⁾や、「ビームライン構想委員会」（委員長：有馬孝尚 東京大学教授）がパートナービームラインについて取りまとめた報告書（2018年（平成30年）8月）⁸⁾の内容を尊重しつつ、それらがより合理的に実現できるビームライン編成となるよう検討した結果が反映されている。一方、国が整備する BL-VIII から BL-X については、小委員会報告書や海外の類似施設の状況、意見募集で寄せられた国ビームラインに関する提案等を参考にしながら、パートナービームラインとの役割分担・差別化などの観点も含めて、詳細な検討を行った結果である。全体10本のうち、BL-I から BL-IV の4本がテンダー X 線を利用するビームライン、BL-V から BL-X の6本が軟 X 線ビームラインとなっており、国が整備する3本はすべて軟 X 線を利用するものである（それぞれ光電子分光、吸収分光、共鳴非弾性散乱の実験手法を想定）。また、挿入光源としてはアンジュレータが8台、多極ウイグラーが2台である。

ビームラインラインアップの決定を受け、量研、パートナー機関（PhoSIC 及び東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター）で、それぞれの担当ビームラインの詳細設計及び製作が行われている。国が整備する3本のビームラインについては、量研に「次世代放射光施設利用研究検討委員会」（委員長：雨宮慶幸 JASRI 理事長）を設置し、専門性を有する外部有識

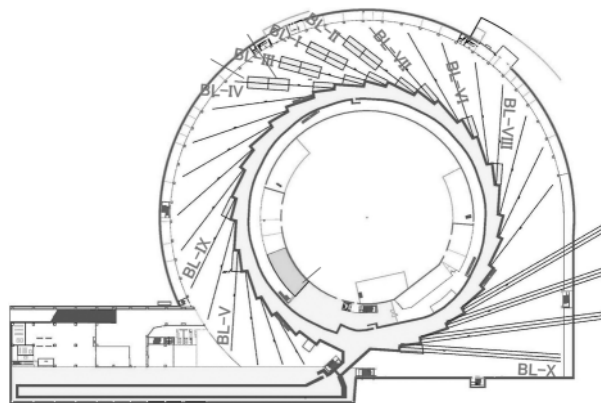


図6 第1期整備ビームライン配置図

者の先生方のご意見やアドバイスを得ながら、想定すべき最先端研究の目標を見据え、必要なビームライン整備を進めている⁹⁾。2021年（令和3年）6月末時点で、挿入光源及びフロントエンド部の製作が進行中であり、光学系部分の詳細設計が完了し契約準備作業を進めているところである。図6に量研と PhoSIC 合意のもと決定された第1期整備ビームライン10本の設置場所（ビームラインマップ）を示す。

個々のビームラインの詳細内容や整備進捗状況については、今後、それぞれの担当者により、様々な学会や研究会の場や論文の形で発表されていくことになるが、最新情報については、量研次世代放射光施設整備開発センター¹⁰⁾、PhoSIC³⁾、東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター¹¹⁾のホームページをチェック頂ければ幸いである。

謝辞 本プロジェクトは、多くの方々の情熱と尽力により開始され、現在多数の組織に所属する方々の不断の努力によって整備が進められている。ひとりひとりのお名前を謝辞としてここに記載すべきところ、特に関連の深い組織名を以下に挙げることで代えさせて頂きたい。高エネルギー加速器研究機構、高輝度光科学研究センター、仙台市、東北経済連合会、東北大学、光科学イノベーションセンター、宮城県、理化学研究所、量子科学技術研究開発機構（五十音順）他、関係する組織ならびに所属される方々に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 高輝度放射光源とその利用に関する中間的整理（小委員会中間報告書）
https://www.mext.go.jp/component/b_menu/shingi/toushin/_icsFiles/afildfile/2017/02/08/1381978_1_1.pdf.
- 2) 新たな軟 X 線向け高輝度 3 GeV 級放射光源の整備等について（小委員会最終報告書）
https://www.mext.go.jp/component/b_menu/shingi/toushin/_icsFiles/afildfile/2018/01/19/1400545_2_1_1.pdf.

- 3) 一般財団法人光科学イノベーションセンターホームページ
<https://www.phosic.or.jp/>
- 4) 西森信行, 渡部貴宏, 田中均: 放射光, **33**, 196 (2020).
- 5) 3 GeV 次世代放射光施設加速器デザインレポート
<https://www.qst.go.jp/uploaded/attachment/18606.pdf>
 (和文版),
<https://www.qst.go.jp/uploaded/attachment/18596.pdf>
 (英文版).
- 6) 次世代放射光施設ビームライン検討委員会報告書 (1)
 —第1期整備ビームラインラインアップ—
<https://www.qst.go.jp/uploaded/attachment/16923.pdf>.
- 7) 「東北放射光施設計画 (SLiT-J) エンドステーション・デザインコンペ」【結果概要報告】
<http://www.slitj.tagen.tohoku.ac.jp/DesignCompetition/index.html>.
- 8) 光科学イノベーションセンター諮問機関「ビームライン構想委員会」報告書 (初期ビームライン答申)
<http://www.sris.tohoku.ac.jp/BL201906/02.pdf>.
- 9) 次世代放射光施設利用研究検討委員会報告書
 国が設置する3本のビームラインを利用した最先端研究に

ついて

<https://www.qst.go.jp/uploaded/attachment/16914.pdf>.

- 10) 量子科学技術研究開発機構次世代放射光施設整備開発センターホームページ
<https://www.qst.go.jp/site/3gev/>.
- 11) 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センターホームページ
<http://www.sris.tohoku.ac.jp/>.



内海 渉 (Wataru UTSUMI)

量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学部門次世代放射光施設整備開発センター (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6 東北大学工学研究科総合研究棟 9 階)。大阪大学基礎工学部大学院修士課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》次世代放射光施設の完成を目指して奮闘中。《趣味》春風亭一之輔, 藤井聡太, 早見優, シュークリーム。

E-mail: utsumi.wataru@qst.go.jp

~~~~~

## Q & A 欄の質問募集

### Q & A 欄の質問を募集しています

〈応募要領〉実際に分析を行っている現場等での分析法や分析技術に関する質問を200字以内でお寄せください。氏名, 住所, 電話番号を明記ください。掲載の場合には原則として質問者及び回答者の名前を記載いたしますが, 希望により匿名も可とします。質問内容に応じて回答を公募することもあります。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。

採用分には粗品を進呈いたします。

質問の送付先・問い合わせは下記へ。

〒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](mailto:bunseki@jsac.or.jp)]

## X線集光ミラー：軟X線集光ミラーの開発と応用

本山 央人, 三村 秀和

### 1 X線集光ミラーとは

X線の集光は最も重要なX線光学技術の一つである。X線集光は、計測技術の空間分解能の向上、あるいは集光点における光強度の増強の基礎であり、物性研究やX線光学、産業利用技術の発展を支えてきた。光の理論的な最小集光サイズは回折限界の式 ( $0.62\lambda/NA$ ) によって決まるため、波長の短いX線 (0.1~1 nm) は、可視領域では理論的に不可能な直径 100 nm 以下の集光スポットにまで集光される。ナノメートルスケールの集光を実現すべく、X線ナノ集光ミラーの開発が精力的に行われた。

X線集光ミラーの表面は楕円形状であり、焦点に光源点を一致させることにより、光源から発したX線はミラーで反射後もう片方の焦点に収束する。X線集光ミラーの原理は極めてシンプルであるが、その製造は、X線の波長の長さ故に困難を強いられることとなる。例えば、ミラー面上に高さ  $d$  の誤差が存在するとき、波長  $\lambda$  のX線が斜入射角  $\theta$  で入射した際に発生する反射光の波面収差量は  $2d \sin \theta$  と見積もることができる。一方で、レイリーの1/4波長則によると、回折限界における集光のためには波面収差量は  $\lambda/4$  以下に抑えなければならない。すなわち、X線ミラーにおいて、回折限界で集光するために必要なミラー面の形状精度は、次の式で見積もられる。

$$d = \frac{\lambda}{8 \sin \theta} \dots\dots\dots (1)$$

例えば、硬X線の場合について考えてみる。波長 0.1 nm ( $\lambda$ ) の硬X線が、斜入射角度 4 mrad ( $\theta$ ) で入射した場合、式(1)から必要形状精度は 3 nm、すなわち、シングルナノメートルレベルの極めて高い形状精度が、X線集光ミラーに求められることとなる。このような超高精度ミラーの製造は、最初不可能なものと思われていたが、大阪大学のグループにより超精密加工技術 (EEM, PCVM 等) や超精密表面形状計測技術 (MSI, RADSИ 等) が開発された<sup>1)~3)</sup>。これらの技術で作製された楕円ミラー2枚を直交配置したKBミラーシステムにより、硬X線の sub-10 nm 集光が実現された<sup>4)</sup>。現在では、世界中の放射光施設で硬X線集光ミラーが使用されており、集光X線ビームが実験に供されてい

る。  
本稿では、現在、製造プロセスの開発が進められている、軟X線集光ミラー開発の現状について紹介する。硬X線集光ミラーと軟X線集光ミラーの違いや軟X線集光ミラー製造における課題、および新規開発されたミラー製造プロセスについて紹介する。また、これまでに実施した、いくつかの軟X線ビームラインへの導入事例を紹介し、最後に、稼働を目前に控えた東北地方の放射光施設における、軟X線ナノ集光の可能性について述べる。

### 2 軟X線集光ミラーの開発

硬X線のナノ集光ミラーが普及している一方で、軟X線領域における安定的な 100 nm 集光は依然として難しい。式(1)を見ると波長の長い軟X線の方が容易に製造できそうであるように思われるが、実際はそうではないためである。回折限界の式に立ち戻ると、長い波長の光で同じサイズに集光するためには、その分 NA (開口数: numerical aperture) を大きくしなければならないことがわかる (図1)。NA を大きくするためには、ミラーの曲率半径を小さくし、斜入射角度を大きくする必要があるのである。つまり、波長が長い分、斜入射角度  $\theta$  を大きくする必要があるのである。その結果、式(1)より、軟X線集光ミラーにも硬X線集光ミラーと同程度の形状精度が必要であることがわかる。それでは、硬X線集光ミラーと軟X線集光ミラーの違いは何なのか。それは、ミラー表面の形状である。NA を大きくすると、楕円形

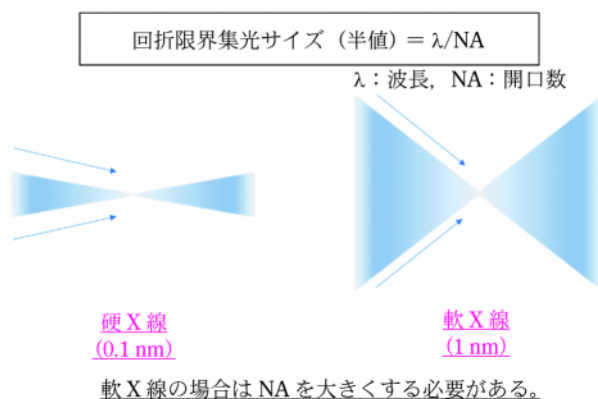


図1 硬X線と軟X線をナノ集光するために必要なNAの違い

状の曲率半径が小さくなり、表面の形状が急峻となる。表面が急峻になるほど、その形状をナノメートル精度で加工、計測することが難しくなり、このことが軟 X 線 ナノ集光ミラー開発の大きな課題となっている。

現在、作り込みミラー (Wolter I ミラー) と回転体ミラー (回転楕円ミラー, Wolter ミラー) の 2 種類の軟 X 線集光ミラー開発が進められている (図 2)。前者は平面基板上に曲面が創成されたミラーであり、後者は中空形状の内側に曲面が形成されている。どちらも斜入射光学系であるが、回転体ミラーの場合、光軸を挟んだ両側から光線がやってくるため、高 NA 集光が可能となる。理論的な最小集光サイズは 10 nm を下回る<sup>5)</sup>。一方で、製造が難しいという課題もあり、この点では作り込みミラーに軍配があがる。化学的に安定なシリコンや合成石英を基板として製造され、加工完了後の追加工や表面のコーティングも比較的用意である。導入されるビームラインの光源性能 (主に波長) と目標集光サイズを勘案し、作り込みミラーと回転体ミラー、どちらを導入するかが選択される。以下では、回転体ミラーの製造方法と導入事例、および作り込みミラーの導入事例を紹介する。

### 3 回転体ミラーの作製

#### 3.1 製造方法

回転楕円ミラーは光軸に関して楕円形状を 1 回転させた際の包絡線を反射面とする中空形状ミラーである。集光点に近いほど内径は狭くなり、最下流端の直径は 5

mm 程度となる。このような細いミラーの内側をナノメートル精度で形状計測、加工するのは、既存の手法では不可能に近い。そのため、図 3 に示す電鍍法を用いたナノ精度形状転写プロセスが開発された<sup>6)7)</sup>。まず、回転楕円形状の合成石英製マンドレルを製作する。精密研磨技術とプローブ計測技術を組み合わせた加工プロセスにより、形状精度 10 nm (PV) まで作り込まれる。続いて、電子ビーム蒸着でマンドレル表面に厚さ 100 nm 前後の金属層を形成した後、電鍍法を用いてマンドレル表面に金属層を電気析出させる。熱変形による転写精度の低下を避けるため、電鍍プロセスは室温条件下で行われる。最後に、温浴槽でマンドレルと電析層の温度を上昇させ、合成石英と金属の熱膨張率の違いを利用してミラーをマンドレルから分離する。ミラーの材料には、主にニッケルが用いられる。本技術は、大学の研究室で開発され、現在は夏目光学株式会社に技術移転がなされている。技術移転後も、ミラーの形状精度向上のための研究開発が継続して行われている。また、本技術で作製可能なミラー形状は回転楕円ミラーに限らない。後述する回転体 Wolter ミラーなど、広範な回転体形状ミラーの作製に応用することができる。

#### 3.2 SPring-8 への導入例

SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU へのミラー導入事例を紹介する<sup>8)</sup>。本ビームラインでは、2 枚のミラーから構成される集光システムが導入された (図 4)。上流側のミラーは、リング集光ミラーと呼ばれ、

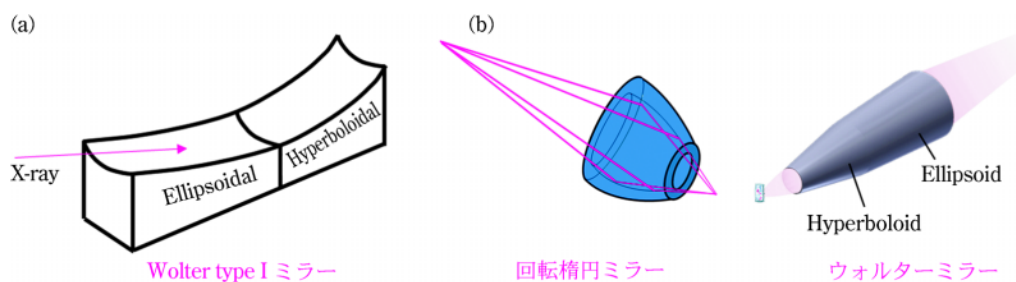


図 2 (a)作り込みミラーと(b)回転体ミラーの模式図。

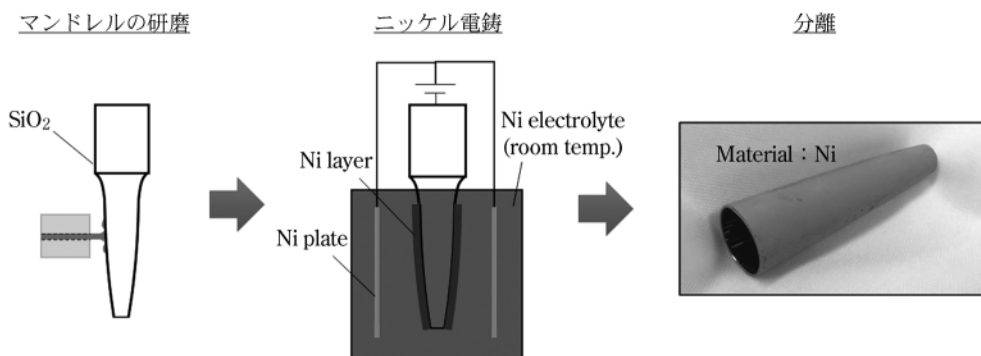


図 3 マンドレル加工→転写

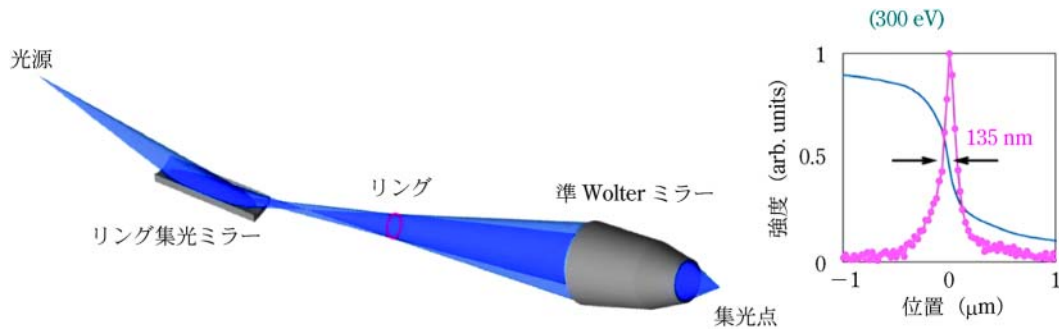


図4 (a)二段集光光学系の模式図, (b)集光プロファイルの計測例

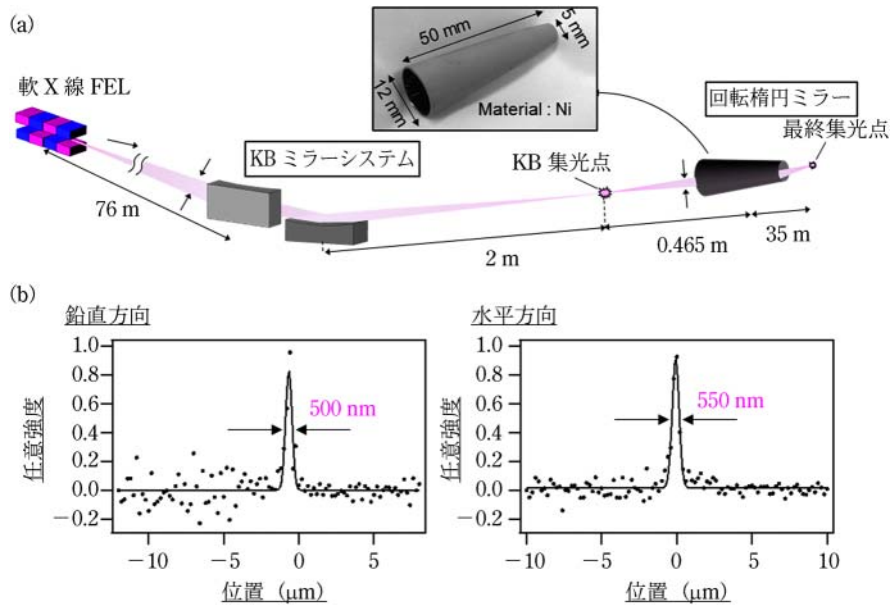


図5 (a)集光システムの模式図, (b)集光プロファイルの計測例

入射した X 線をリング状に集光し、その後リング上に拡大して回転体ミラー内全面を照明する機能を持つ<sup>9)10)</sup>。下流側には、準 Wolter ミラーと呼ばれるミラーが設置されている。回転楕円ミラーが楕円曲面のみから構成されるのに対して、この回転体 Wolter ミラーは双曲面、楕円面の 2 枚の曲面から構成される。Wolter ミラーは Abbe の正弦定理を擬似的に満たすため、理論的に必要なアライメントの精度が緩和されるという特徴を持つ。下流側のミラーは、集光リングを仮想光源とするよう設計されており、通常の Wolter ミラーとわずかに異なる形状プロファイルを有する。そのため、準 Wolter ミラーと呼称される。

本集光システムを用いることで、波長 4 nm の軟 X 線を  $175 \times 135$  nm のナノ領域に集光することに成功した<sup>8)</sup>。光学系のスループットは約 40 % であった。集光ビームを用いたタイコグラフィ顕微計測装置に統合されており、幅 80 nm の微細構造計測にも成功している。ミラーの形状精度のさらなる改善による 50 nm の極微集光ビーム形成が計画されている。

### 3・3 SACLA への導入例

X 線自由電子レーザー施設 SACLA の軟 X 線ビームライン (BL1) への導入事例を紹介する<sup>11)</sup>。BL1 には KB ミラーによるマイクロ集光装置が常設装置として整備されている。この KB ミラーと回転楕円ミラーを組み合わせた集光装置が整備された。回転楕円ミラーの仮想光源点を KB ミラーの集光点に一致させ、さらに、仮想光源点からミラーまでの距離を KB ミラーの焦点距離の 1/4 とすることにより、実験ハッチ入射時の直径 (10 mm) を 1/4 のサイズ (2.5 mm) に縮小して、回転楕円ミラーに入射させることが可能となる (図 5)。これにより、小型の回転楕円ミラーを利用した、ビームを取りこぼすことのない高スループット集光を実現することができる。

BL1 の発振波長は 10~20 nm である。集光性能テストにより、波長 10 nm の軟 X 線が  $500 \times 550$  nm の領域に集光されていることが確認された。また、本ビームラインではフェムト秒軟 X 線パルスが発振している。ナノ集光することにより、集光点において極めて高い集光

強度を生成することが可能であり、その値は最大で  $8 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$  と見積もられた。本集光システムを用いて、非線形現象の一種である可飽和吸収の観測や、磁気光学カー効果を利用した磁性材料分布の高分解能計測などが実施されている<sup>11)12)</sup>。

#### 4 作り込みミラーの導入例

最後に、作り込みミラーの導入事例を紹介する(図6)<sup>13)</sup>。3・2節でも紹介した SPring-8 BL25SU に、プローブビームの微細化による ARPES の高分解能化を目的として、作り込み Wolter ミラーによる集光システムが導入された。合成石英を基板とし、修正加工と形状計測を繰り返すことにより、形状精度 1 nm (RMS) が達成されている。また、波長 1~4 nm で波長掃引することを想定し、ミラーの表面はこの波長帯域でフラットな反射率を有する金でコーティングされている。

集光点における典型的なビームサイズは  $0.4 \times 4.0 \mu\text{m}$  程度であった。ビームの扁平は、光源スリットの形状(開口  $20 \times 200 \mu\text{m}$ ) に起因するものである。ARPES では、固体表面からの光電子放出を増強するために、プローブビームは斜入射で固体表面に入射させる。典型的な計測条件におけるサンプル上でのビームのフットプリントは直径約  $5 \mu\text{m}$  の円形となるように設計されている。本集光ミラーを統合することにより、今後、高分解能 ARPES 計測の共用利用が進められる予定である。

#### 5 まとめ

本稿では、軟 X 線領域のナノ集光光学素子として開発が進められている、回転体ミラーと作り込みミラーを紹介した。いずれのミラーも、放射光施設、X 線自由電子レーザーに導入され、それらを利用した実験は一定の成果をあげている。ミラー製造プロセスの開発が進み、軟 X 線集光ミラーの利用がますます拡大するものと期待される。

現在、東北大学の青葉山新キャンパスに、東北地方初の放射光施設が 2023 年の稼働開始を目指して建造され

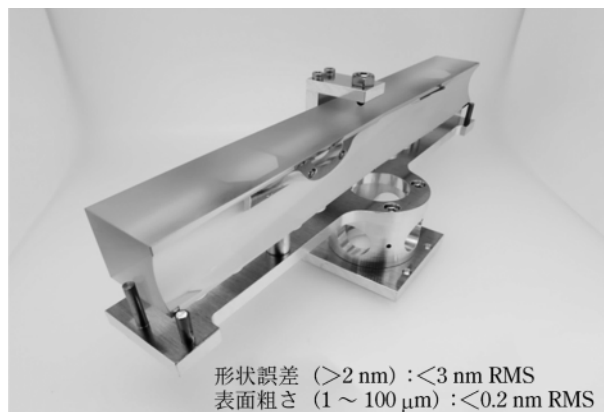


図 6 導入された作り込み Wolter ミラーの外観写真

ている。電子エネルギーは 3 GeV に設計されており、軽元素材料をターゲットとして 0.1~10 keV での高フラックスビームの利用が計画されている。冒頭で述べたように、軟 X 線の集光はサンプルへの照射強度を飛躍的に高めることができる。ミラー光学系であれば、高いスループットでの集光が可能である。そのため、次世代放射光施設では、多くのビームラインにおいて、集光ミラーの導入が計画されている。

高 NA が求められる軟 X 線集光ミラーははまだ製造プロセスにおいて開発すべき課題が多く理想的な性能を達成するためには更なる発展が必要である。そのため、OAM (Organic Abrasive Machining) 法など、新しい加工・計測技術の開発が精力的に行われている<sup>14)</sup>。今後、これまで開発してきた軟 X 線ミラーが多くの軟 X 線分析装置の性能向上に寄与することを期待している。

謝辞 本研究開発の遂行にあたり多くの研究者の方から多大な支援をいただきました。東京大学の竹尾陽子博士、山口豪太氏、高輝度光科学研究センター (JASRI) の大橋治彦博士、仙波泰典博士、岸本輝氏、理化学研究所の矢橋牧名博士、大和田成起博士、江川悟博士、久保田雄也博士、登野健介博士、夏目光学株式会社の久米健大博士、松澤雄介氏、平栗健太郎氏、橋爪寛和氏に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) K. Yamauchi, H. Mimura, K. Inagaki, Y. Mori : *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 4028 (2002).
- 2) K. Yamauchi, K. Yamamura, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, K. Ueno, K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Mori : *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 2894 (2003).
- 3) H. Mimura, H. Yumoto, S. Matsuyama, K. Yamamura, Y. Sano, K. Ueno, K. Endo, Y. Mori, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Yamauchi : *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 045102 (2005).
- 4) H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, H. Yumoto, D. Yamakawa, H. Yokoyama, S. Matsuyama, K. Inagaki, K. Yamamura, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Yamauchi : *Nature Physics*, **6**, 122-125 (2010).
- 5) H. Motoyama, T. Saito, H. Mimura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 22503 (2014).
- 6) H. Mimura, Y. Takei, T. Kume, Y. Takeo, H. Motoyama, S. Egawa, Y. Matsuzawa, G. Yamaguchi, Y. Senba, H. Kishimoto, H. Ohashi : *Rev. Sci. Instrum.*, **89**, 093104 (2018).
- 7) T. Kume, Y. Takei, S. Egawa, H. Motoyama, Y. Takeo, G. Yamaguchi, H. Mimura : *Rev. Sci. Instrum.*, **90**, 021728 (2019).
- 8) Y. Takeo, H. Motoyama, T. Shimamura, T. Kimura, T. Kume, Y. Matsuzawa, T. Saito, Y. Imamura, H. Miyashita, K. Hiraguri, H. Hashizume, Y. Senba, H. Kishimoto, H. Ohashi, H. Mimura : *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 151104 (2020).
- 9) H. Motoyama, H. Mimura : *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **48**, 244002 (2015).
- 10) H. Mimura, Y. Takeo, H. Motoyama, Y. Senba, H.



- Kishimoto, H. Ohashi: *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 131901 (2019).
- 11) H. Motoyama, S. Owada, G. Yamaguchi, T. Kume, S. Egawa, K. Tono, Y. Inubushi, T. Koyama, M. Yabashi, H. Ohashi, H. Mimura: *J. Synchrotron Rad.*, **26**, 1406–1411 (2019).
- 12) Y. Kubota, H. Motoyama, G. Yamaguchi, S. Egawa, Y. Takeo, M. Mizuguchi, S. Himanshu, S. Owada, K. Tono, H. Mimura, I. Matsuda, M. Yabashi: *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 042405 (2020).
- 13) Y. Senba, H. Kishimoto, Y. Takeo, H. Yumoto, T. Koyama, H. Mimura, H. Ohashi: *J. Synchrotron Rad.*, **27**, 1103 (2020).
- 14) Y. Matsuzawa, S. Yokomae, J. Guo, K. Hiraguri, H. Hashizume, H. Mimura: *Proc. SPIE 11108*, Advances in X-ray/EUV Optics and Components XIV, 1110803 (2019).



本山央人 (Hiroto MOTOYAMA)  
 東京大学大学院理学系研究科 (〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 理学部化学東館 0227)。東京大学大学院工学系研究科。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》フェムト秒軟 X 線パルスの集光技術開発および物質との相互作用。《趣味》映画鑑賞。



三村秀和 (Hidekazu MIMURA)  
 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 工学部 14 号館 831 室)。大阪大学大学院工学研究科。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》精密加工法と高精度 X 線光学素子の開発。《趣味》スキー。

## 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]

## 中性子回折実験：中性子回折実験のすすめ

星 川 晃 範

### 1 はじめに

古代ギリシャ哲学でも議論されていた、物質を分けていった際、どこまで小さくなるのか？ 当時でもそれ以上は分けられない不可分の最小単位が存在すると考えられていたそうだが、観測できなかつたため、確証に至らなかつた。それが現代では当たり前のように物質は原子から構成されていると理解されている。さらに原子は原子核と電子で成り立ち、原子核は陽子と中性子から構成される。陽子と中性子はクォークと呼ばれる小さな素粒子三つから構成されるところまでわかってきた。このように分割できないと思われていた原子は、素粒子レベルで分割できるようになってきている。このような理解を進めるにあたり、量子ビームが非常に活躍しており、それは加速器の開発とともに劇的な進歩を遂げてきたと言っても過言ではない。簡単にその歴史について振り返ると、意外と最近までこのような理解に至っていないことに気づかされる。

X線は1895年にレントゲンにより発見されており、当時金属電極間に高電圧を印加することにより放電する現象（陰極線）が知られており、これをさらに物質に当てることにより非常に透過性の高いもの（X線）が生じていることを発見した。のちの1897年にトムソンにより電子が発見され、その後、陰極線と電子が一致していることがわかった。陽子に関してはラザフォードが1919年に窒素の原子核の崩壊により発見している。中性子に関してはチャドウィックが1932年に陽子と同じ質量を持つ粒子であることを明らかにし、「中性子」と命名した。したがって、中性子の発見から考えると、まだ100年経っておらず、原子に関する理解も非常に最近までわかっていなかったわけである<sup>1)</sup>。現状の様々な量子ビームを考えると非常に短時間で技術開発が行われてきた。したがって、このような量子ビームは馴染みが少ないというのもある意味当然のことと言える。

量子ビームは基本的には加速器を用いて荷電粒子を加速することにより連続的に取り出すことに成功している。こうした中、最も汎用的なものとして身近なものとなってきたのはX線であろう。だれでも健康診断等でレントゲン写真は測定したことがあるに違いない。X線は電磁波と呼ばれる光であり、可視光も含めてエネルギーと波長をかけると一定の値  $[E(\text{eV}) \cdot \lambda(\text{nm}) = hc \approx$

$1240, h$ : プランク定数,  $c$ : 光速] となっている。一方で、電子線や中性子は粒子線である。電子は質量が軽いので、相対論的な効果があり、 $\lambda = \lambda_c(1 - \beta)^{-1/2}$  [ $\lambda_c$ : コンプトン波長 2.426 pm ( $= h/m_e c$ ,  $m_e$ : 電子の静止質量),  $\beta = v/c$ ] と表される。中性子は物質波 [ド・ブロイ波,  $\lambda = h/mv$ ,  $m$ : 質量,  $v$ : 速度] で記述される。中性子の運動エネルギーと波長および、飛行速度と波長の関係は下記となる。

$$E(\text{meV}) = 0.818/\lambda^2(\text{nm}) \dots\dots\dots(1-1)$$

$$\lambda(\text{nm}) = 395.6/v(\text{m/s}) \dots\dots\dots(1-2)$$

電磁波としての光は時に粒子的に振る舞う性質もあり、その場合は光子と呼ばれている。粒子性と波動性が同時に存在する。こうしたなか、電子よりも1840倍ほどの質量を持ち、電荷を持たない中性子は、そのビームの取り出し方は難しい技術といえる。光速に近づくにつれ、相対論的な効果により、粒子の質量が大きくなり、高エネルギー加速器が必要となる。中性子は原理的に加速器では加速できないため、工夫して取り出す必要がある。

#### 1・1 中性子線源

中性子を量子ビームとして取り出すには、核分裂を利用した原子炉もしくは加速器による核破砕を用いる。原子炉の燃料としてはウランの同位体の一つである<sup>235</sup>Uが用いられており、中性子を取り込まれることで核反応を起こし、核分裂する。この際、核分裂と同時に高速中性子が放出され、この中性子をさらに別の原子核が取り込むことにより、連続的に核分裂反応を起こしている。このように連続的に核分裂反応が起こる状態を臨界と呼ぶ。核分裂により生じる高速中性子は、原子核との反応する確率（吸収される確率）が低いので、実際には水で冷やすことにより、エネルギーの低い熱中性子を生成することにより、反応する確率を高くし、核分裂反応が定常的に安定した臨界状態を実現している。このような臨界状態では、定常的に中性子が発生し、炉心から中性子ビーム用のポートからビームとして取り出される。一方、加速器では陽子ビームを光速近くまで加速し、重金属のターゲットに陽子ビームを当てることにより核破砕を起こし中性子が放出される。発生した中性子はエネルギーが高く、波長も短いことからあまり物質と反応しにくいので、モデレータと呼ばれる減速材（主に液体水素）

を使って中性子のエネルギーを下げ、原子レベルの 0.1 nm 程度の波長を生成することができる。このように、中性子線源としては原子炉と加速器の 2 種類ある。日本国内での大型施設としては、茨城県東海村に集中しており、日本原子力研究開発機構の JRR-3<sup>2)</sup> と呼ばれる研究炉と J-PARC の物質生命科学実験施設 (MLF)<sup>3)</sup> で中性子を利用できる。

## 1・2 散乱長

量子線を当てた際の散乱を考える際に、その散乱のされやすさを示す値を散乱能または散乱振幅と呼ばれ、その大きさの二乗が散乱強度に比例する。通常の波の振幅の二乗も強度に相当していることから同様に考えられる。X 線では電子で散乱されることから、電子数に比例して散乱されやすい。つまり X 線の散乱振幅は電子数つまり原子番号に相当する。中性子では散乱長 ( $b$ ) という値が用いられ、原子およびその同位体によって値が異なる<sup>4)5)</sup>。さらに散乱長は正負両方の値を持ち、ちょうど相殺するように原子を混ぜることによりその材料の散乱長を 0 にすることも可能である。散乱強度は確率的な要素であり、単位立体角および角度により、その散乱される確率が変化するものとして考え、このような量を散乱断面積と呼ぶ。この散乱断面積が大きいほどその散乱される確率が高いことになる。中性子の散乱断面積 ( $\sigma$ ) は全立体角  $4\pi$  と散乱振幅の 2 乗の積として表される。

$$\sigma = 4\pi b^2 \dots\dots\dots(1-3)$$

原子に吸収される確率も吸収断面積  $\sigma_a$  として表され、全断面積  $\sigma_T$  は散乱断面積と吸収断面積の和となる。

$$\sigma_T = \sigma + \sigma_a \dots\dots\dots(1-4)$$

散乱現象を考える際に、実際に観測されるピークやスポットなどは波数空間で考える。波数空間では、周期性を簡単に表現することができ、実空間では無限にくり返すような構造を、一つの周期として表現できる利点であるとともに、観測データは波数空間で測定されており、構造の周期性を見ることができる。

## 1・3 干渉性散乱と非干渉性散乱

散乱される際に波として強め合ったり、弱めあったりするような干渉効果があり、中性子に関しては干渉性散乱と非干渉性散乱がある。非干渉性散乱は波として干渉しないため、入射中性子数にそのまま依存して観測される。散乱の確率を表す散乱断面積  $\sigma$  は干渉性散乱断面積  $\sigma_c$  と非干渉性散乱断面積  $\sigma_{inc}$  の和である。

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_{inc} \dots\dots\dots(1-5)$$

この際、散乱長に関してもそれぞれ干渉性散乱長と非干

渉性散乱長として定義される。

$$\sigma_c = 4\pi b_c^2 \dots\dots\dots(1-6)$$

$$\sigma_{inc} = 4\pi b_{inc}^2 \dots\dots\dots(1-7)$$

原子およびその同位体の違いにより、干渉性散乱と非干渉性散乱の起こりやすさは異なる。非干渉性散乱は基本的にバックグラウンドをあげることになるが、それを利用して入射中性子の波長依存性を測定することができる。

## 1・4 弾性散乱と非弾性散乱

散乱を考える際、散乱の前後でエネルギーまたは波長が変化しない散乱を弾性散乱、変化するものを非弾性散乱と呼ぶ。弾性散乱と非弾性散乱は原子の種類で起こるのではなく、材料 (試料) に内在する原子同士の結合の特性等に由来する。例えば格子振動 (フォノン) の分散関係や、磁性を担う電子スピンの集団励起モード (マグノン) 由来の分散関係などは、中性子の非弾性散乱により実測することが可能である。ここでの分散関係は、スペクトル解析をしているようなもので、ある周波数における励起モードはどのくらいあるのかを計測できる。大半の散乱は弾性散乱として起こり、非弾性散乱はそれに比べると少ない現象である。同じ原子でも、その周りを構成する原子により結合力等が変わってしまうため、原子種で決まらない。弾性散乱と非弾性散乱に関しては、原子の種類等による散乱断面積や散乱長という値が決まらない。ここで 1・3 の干渉性散乱と非干渉性散乱とは独立事象である。したがって、弾性散乱と非弾性散乱に関して、それぞれ干渉性散乱と非干渉性散乱が存在する。

## 1・5 中性子の特徴と X 線との違い

原子で散乱されることを考えた際、中性子と X 線では根本的に散乱される部位が異なる。原子は原子核とその外殻としての電子があると考えた際に、X 線は外側の電子で散乱されるのに対して、中性子は主に原子核で散乱される。したがって、電子の外殻と比べると原子核の方が小さい。磁性を担うのは電子スピンであり、磁性のように電子スピンの相互作用しているような中では、原子核の他この電子スピンに対して、中性子の持つスピンの相互作用により散乱される。ここで、原子核での散乱能と電子での散乱能では、散乱される対象の大きさの違いから、散乱能の振る舞いが大きく異なる。原子の大きさが外側の電子雲の大きさとすると 0.1 nm ( $10^{-10}$  m) 程度の大きさに相当する、原子核は 1 fm ( $10^{-15}$  m) 程度の大きさであり、実空間では非常に大きさが異なることがわかる。散乱能として波数空間 ( $q=2\pi/r$ ) で考えると実空間の逆数に比例するため、 $r$  がゼロに近づくにつれ  $q$  は発散する。つまり、原子核で散乱される場合、非常に  $r$  が小さいことから、対応する  $q$  が大きくなる。その結果、散乱能  $b$  は大きな  $q$  でなければ減衰しな

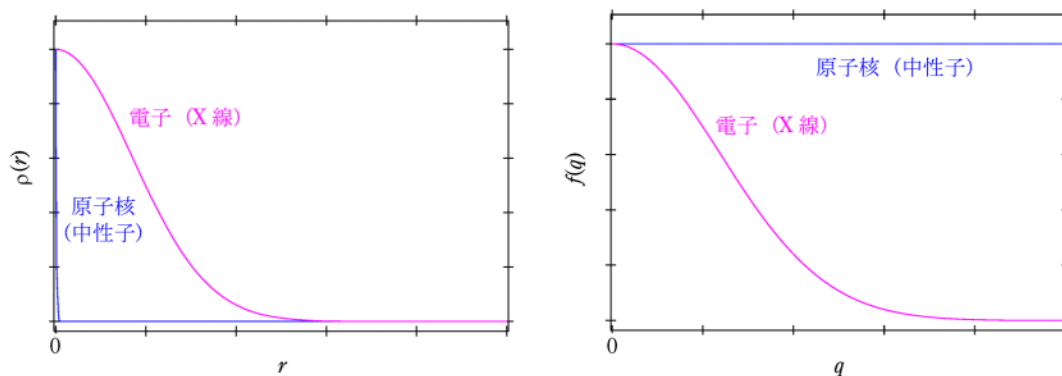


図1 実空間の密度分布  $\rho(r)$  と波数空間における散乱因子  $f(q)$   
 ここで  $\rho(r)$  と  $f(q)$  はフーリエ変換 (逆変換) の関係にある。

いことになり、測定に必要な  $q$  に対しては一定となる。電子で散乱される場合は  $r$  が原子の大きさと同等であることから、測定に必要な  $q$  において、 $q$  の増加とともに散乱能が減衰する。例として実空間の密度分布と散乱能を決める散乱因子を図1に示す。X線等でよく用いられる角度分散では、散乱角  $2\theta$  (入射方向と散乱方向の角度の差分) による強度分布を計測した場合、およそ  $2\theta=90^\circ$  以上でピーク強度が得られなくなる。中性子では原子核による散乱では  $2\theta=90^\circ$  以上の高角まで散乱能が保たれるのに対して、電子による散乱 (磁気散乱) は散乱能がX線同様に減衰する。

## 2 原子炉型中性子

### 2.1 角度分散

単波長を試料に入射して、散乱角  $2\theta$  に対する回折強度分布を計測する手法を角度分散と呼ぶ。実験室系X線でも主に用いられており、X線では特性X線を用いて単波長化することができるが、中性子で単波長を生成するには、結晶モノクロメータと呼ばれる物が主に使われている。結晶を用いてもっとも強い強度が得られる回折ピークをビームとして取り出している。また、速度分別機と呼ばれる回転体を使って行う場合もある。この場合、その回転数と中性子の速度が一致状態だけ通り抜けることができるようにしている。入射中性子のビーム方向を揃えるため、試料よりも上流側ではソーラースリットと呼ばれる中性子の吸収剤を塗布したスリットを使って入射中性子の向きを揃える (方向がずれたものは吸収させてしまう)。また、試料はゴニオメータと呼ばれる軸を回転できるステージを用いており、3軸分光器は三つの回転軸があるものを指す (図2)。ベースの回転軸は  $\omega$  軸と呼ばれることが多い。検出器に関しては  $\omega$  軸を円の中心とした円弧状にセットされる。この際、図3のように検出器を等間隔に並べておくと検出器間の測定を連続的にすることで全検出器にわたって、連続的な角度を測定できる。したがって、検出器の数を多く並べることにより単位時間あたりの検出効率が上がる。それぞ

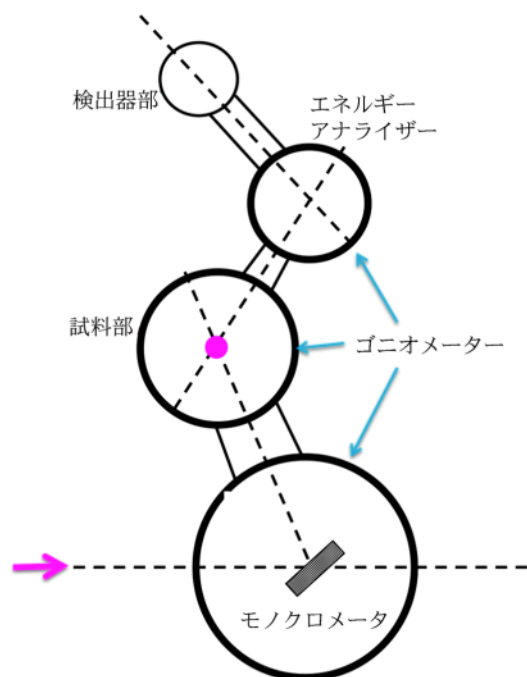


図2 3軸スペクトロメータ略図

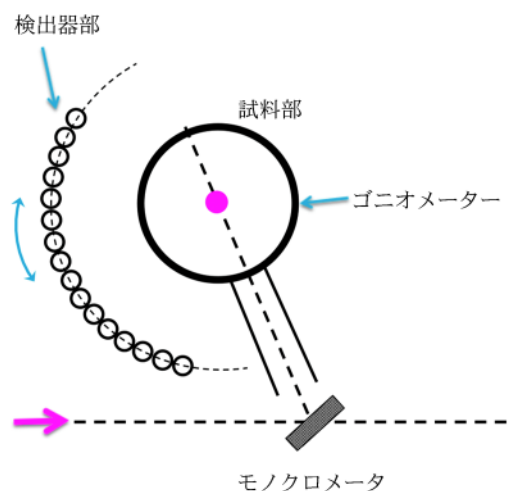


図3 粉末回折計略図

れの検出器ごとに若干の検出効率の違いがあるため、それぞれの検出効率をバナジウムなどで計測し、そのバックグラウンドが合うように補正を行う。分解能は格子面間隔  $d$  に対してその半値幅  $\Delta d$  の比  $\Delta d/d$  とする。角度分散型では下記のように表される。

$$(\Delta d/d)^2 = (\Delta\lambda/\lambda)^2 + (\cot\theta \cdot \Delta\theta)^2 \dots\dots\dots(2-1)$$

$\cot\theta (=1/\tan\theta)$  は  $\theta=90^\circ$  で 0 であることから、分解能は  $2\theta=180^\circ$  で最も高く、低角側は分解能が低くなる。測定データとしてはピークの幅が高角側で広がるように見えるが、分解能としては高い。つまり、散乱角により分解能は変化する。

### 3 飛行時間型中性子

線源から検出器まで、ある決められた距離に対して、中性子の飛行時間 (TOF: Time-of-flight) を測定する手法である。この際、飛行時間から中性子の速度を求めることができ、速度から中性子の波長またはエネルギーを見積もることができる。つまり様々な波長 (エネルギー) が混ざった白色中性子を飛行時間の違いから波長 (エネルギー) を分離し、それぞれの波長での強度を計測している。波長はエネルギーにも対応しており、線源から飛んでくる中性子のエネルギーに対する強度変化を計測していることから、エネルギー分散型の計測と言える。

中性子のスタート時刻は陽子加速器で生成された陽子ビームがターゲットに当たる時刻を  $t=0 (T_0)$  として計測を行う。図 4 に示すように線源から試料までの距離を  $L1$ 、試料から検出器までの距離を  $L2$  として飛行距離を固定した状態で検出器での飛行時間の変化から強度を計測する。飛行時間が短ければ速い中性子 (高エネルギー)

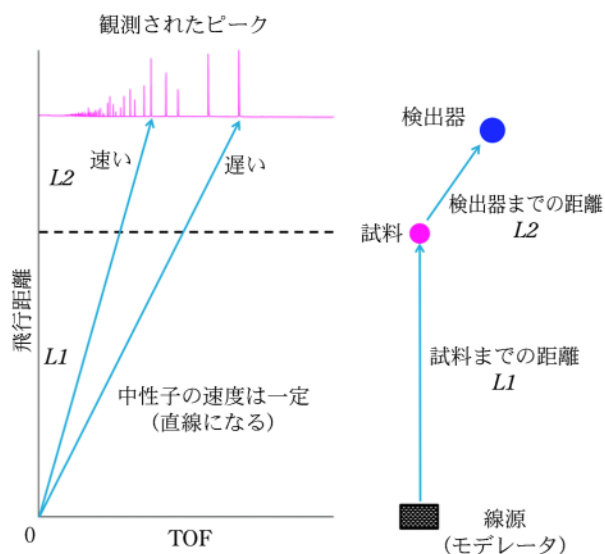


図 4 飛行時間法の原理。飛行距離を固定して飛行時間の変化 (速度の違い=エネルギーの違い) から強度分布を得る。

であり、飛行時間が長いと遅い中性子 (低エネルギー) となり、この飛行時間の変化によりピークが観測される (図 4)。加速器の周期が計測時間の律速となる。ただしチョッパーと呼ばれる中性子の吸収剤を部分的に塗布した回転体を用いることにより、2 倍の周期や 5 倍の周期まで長く計測する場合もある。周期を長くすることにより、飛行時間は長くなるが、強度はその分、減少する。例えば加速器が 25 Hz で運転している場合、1 周期は 40 msec となり、飛行時間を 2 倍の 80 msec まで計測できるようにセットすると、単位時間で得られる散乱強度は半分になり、同じ統計精度のカウントをためようとすると、倍の時間が必要となる。

入射中性子の強度は、波長によって異なっている。液体水素の充填されたモデレータにて中性子が透過することにより、中性子が冷やされ、熱平衡成分として低エネルギーにシフトする。高エネルギーの成分は  $1/\lambda$ 、すなわち  $1/TOF$  な成分であり、これらが重なったような分布として入射中性子強度が得られる (図 5)。中性子の波長 (エネルギー) により、検出器で検出される効率が異なり、エネルギーが低いものほど、簡単に吸収されることもあり検出効率が高くなる。したがってビームモニターで実測された入射中性子も波長により強度が変わっていることを意味する。

強度補正をするには、図 6 で示すように観測された強度に対して入射中性子強度で規格化する必要がある。この際の入射中性子強度をどう見積もるか、検出効率をどう考えるかというのが、強度補正の際には重要となってくる。入射中性子強度は回折実験では非干渉性散乱の多いバナジウムを使うことが多く、非干渉性散乱によるバックグラウンドが入射中性子強度を反映している。実際にはバナジウムの多重散乱 (一度散乱されたものがさらに散乱されてしまう) も無視できないため、計算により見積もる場合もある。ビームラインによって入射中性子強度の見積もりは異なり、測定時刻から加速器の陽子ビームで用いた陽子数の合計をもとに補正するこ

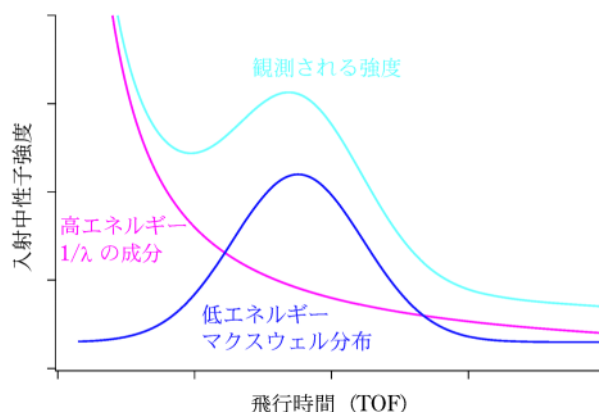


図 5 入射中性子強度の波長依存性  $I(\lambda)$  ここで飛行時間  $\propto$  波長の関係がある。

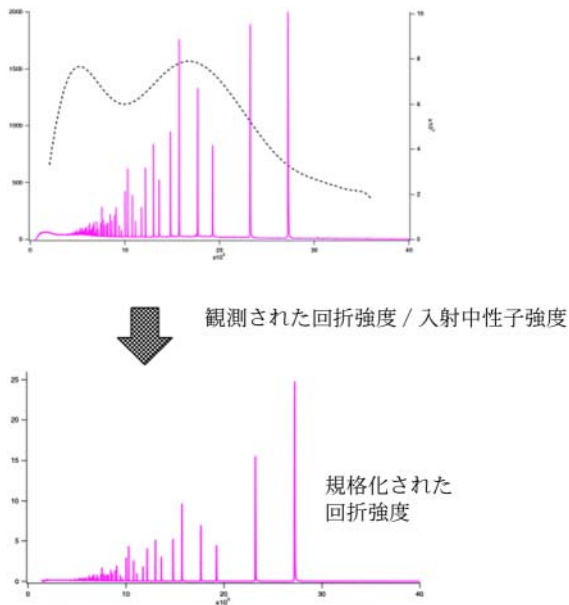


図6 回折パターンの強度補正

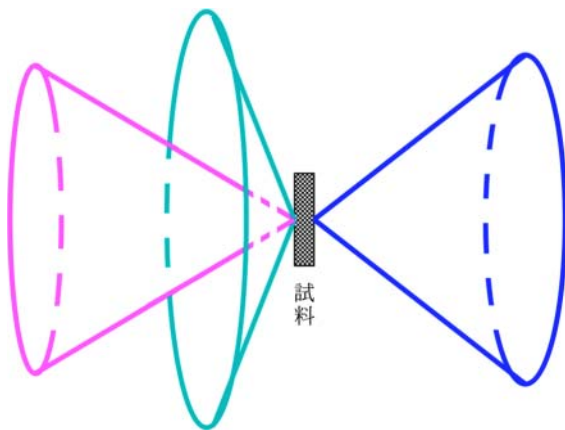


図7 デバイーシェラーリング

ともある。粉末試料では回折ピークは試料を円錐の頂点としてデバイーシェラーリングと呼ばれる円状のピークの強度分布を示す(図7)。短波長では各格子面間隔に沿った回折ピークが角度ごとに観測されており、波長が変わることにより散乱角も変化する。TOFが短時間であればそれだけ短波長となり、散乱角も小さく、長波長になるに伴い、散乱角が大きくなる。つまり短波長から長波長へ波長が連続的に変化するので、その分散角も低角から高角へピークが時間とともに移動する。したがって、検出器の位置が違くと違ったタイミングで同じ指数のピークが観測されることになる。この状態で足し合わせてもピーク位置が合わないため、ある基準の検出器のポイントを決めて、そのピーク位置にあるように時間をずらしてデータを整理する。この方法を時間焦点法(time focusing)と呼ぶ。こうすることで散乱角の異なる検出器を一つにまとめることができる。ただし、この際、波長を混ぜ合わせることになるため、波長依存があ

る場合には注意が必要である。いずれにせよかなり広い立体角に対する回折データを一つにまとめることができるため、観測された強度が高くなる。得られた観測された強度を入射中性子強度で規格化することで、最終的な試料に関する回折パターンを得ることができる。各ビームラインで、強度補正に関する計算は異なる部分もあるが、大まかには同じことをしている。

中性子をド・ブローイ波( $\lambda=h/mv$ ,  $h$ :プランク定数,  $m$ :質量,  $v$ :速度)とし、飛行距離  $L$ 、飛行時間  $t$  とするとブラッグの法則は次式で表される。

$$2d \sin \theta = \lambda = (h/mL)t \dots\dots\dots(3-1)$$

分解能は次式で表される。

$$(\Delta d/d)^2 = (\Delta t/t)^2 + (\Delta L/L)^2 + (\cot \theta \cdot \Delta \theta)^2 \dots\dots\dots(3-2)$$

飛行時間型回折装置では、検出器が並んでいるかたまりをバンクと呼ぶ。この際、背面散乱( $2\theta=180^\circ$ )では  $\cot \theta=0$  となるので、 $\Delta d/d$  が一番小さくなり、最も高分解能になる。また散乱角は固定された状態で波長が変化するので、高分解能を維持したまま  $d$  領域の回折パターンの測定ができる。つまり飛行時間型で得られる回折パターンはそれぞれのバンクでは異なるものの、得られたバンクの測定データは分解能が一定となる。つまりピークの半値幅は指数によってほぼ変化しないデータが得られる。

#### 4 解析方法

粉末回折パターンは試料を評価する際に広く使われており、多くの方は結晶構造解析をせず、そのピーク位置からその結晶性等を評価される場合が多い。ここで、ピーク位置とそれぞれのピークの強度比は得られる情報が異なっている。ピーク位置は結晶の対称性によるもので、単位胞のサイズや空間群によって変化する。ピークの強度比は単位胞内の原子配列等の変化により変化する。ピークがシャープであるのはその面間隔のずれが少ないことを意味しており、単位胞の分布が少ない。反対にピークがブロードな場合、観測された面間隔の分布が広がっており、単位胞自体に分布がある。結晶を細かく粉砕していくとおおよそナノサイズくらいまで細かな粉末は必ず、単位胞と粉体の試料サイズが近づくため、単位胞の周期構造が長周期に渡り存在できなくなるためである。ナノサイズまで小さくならなくとも結晶子と呼ばれる粉体中の単結晶としての大きさが異なる相が混ざると、ピーク幅から何相の不純物があるのか想像できる場合がある。温度によっても回折パターンは変化する。温度の上昇とともに原子の振動が大きくなり、ピークがブロードになりやすい。結晶構造解析では、原子変位パラメータもしくは温度因子と呼ばれる。もちろん温度に関

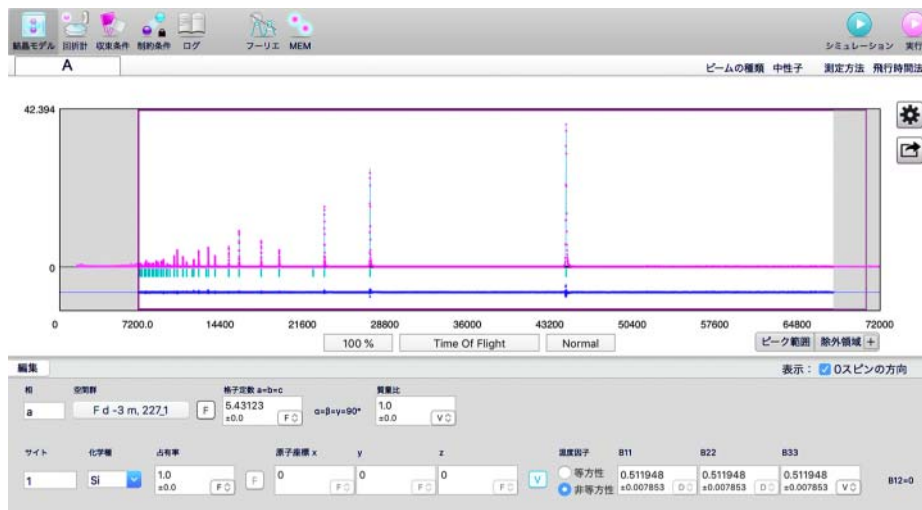


図8 Z-Rietveldの解析例

係なく、空間的な原子の分布がある場合も同様のパラメータで考えられる。粉末試料は基本的には結晶の方位がランダムに混ざった状態として考えるが、微結晶が針状であったり、平板状であったり偏った形を持つ粉体試料では、結晶の方位が揃ってしまう場合がある。これを結晶の配向と呼ぶ。結晶の配向はいくつかの方位が混ざってしまう場合もあり、このような結晶方位の配向によりある特定の面間隔のピークが強くなったり、弱くなったりする。ピークの強度比が通常と変化する場合として、結晶性が高い場合、格子面で複数回にわたり回折してしまい、結果として1回のみ回折と比べて強度が低くなる消衰効果と呼ばれる現象が起こる場合がある。回折ピークは簡単には下記で表される。

$$I_{hkl} \propto I_0(\lambda) \varepsilon(\lambda) A_{hkl}(\lambda) E_{hkl}(\lambda) P_{hkl}(\lambda) m |F_{hkl}|^2 \dots \dots \dots (4-1)$$

ここでλ：波長，I<sub>0</sub>：入射中性子強度，ε：検出器効率，A<sub>hkl</sub>：吸収係数，E<sub>hkl</sub>：消衰係数，P<sub>hkl</sub>：配向係数，m：多重度，F<sub>hkl</sub>：構造因子である。また、原子座標や占有率、温度因子等からF<sub>hkl</sub>は計算できる。測定された回折パターンに対して、構造モデルを仮定してシミュレーションを行い、原子座標等の構造パラメータに対して最小二乗法を用いて最適値を求めることをRietveld法と呼ぶ<sup>6)</sup>。全パターンフィッティングを行うことにより、構造モデルの最適化を行うことができ、粉末回折パターンから精密結晶構造解析が可能である。

さまざまなソフト (Z-Rietveld<sup>7)</sup>, GSAS<sup>8)</sup>, Fullprof<sup>9)</sup>, MAUD<sup>10)</sup>, etc.) があり、これらを利用することによりRietveld解析が可能である。回折データ、および装置パラメータを取り込み、初期構造モデルとして結晶構造が報告されている場合には、その結晶構造ファイルを取り込む。この際、結晶構造のファイルとしてCIF (Crystallographic Information File) 形式が一般的に用いられ

ており、ほぼどのソフトでもこの形式で対応が可能である。この形式は単位胞の大きさや空間対称性を表す空間群、原子座標、占有率、温度因子(原子変位パラメータ)等の情報が決められた形式で入力されている。解析としては、構造モデル中の温度因子等を精密化していき、解析の信頼度を表すR因子の値から、解析結果を判断する。図8にZ-Rietveldでの簡単な解析例を示す。これまで報告されている結晶構造に関しては、有償の結晶構造データベース (ICSD, CSD, CRYSTMET等<sup>11)</sup>) や、あるいはインターネット上でフリーのデータベース (ただしデータ数は少ない) で検索が可能である。完全な未知構造に関する構造解析はかなり大変であり、ピーク位置から結晶の対称性を調べるところからはじめ、ピークの指数付けを行う必要がある。ピークサーチと呼ばれる各種ソフトや無償のConograph<sup>7)</sup>等を用いることで空間対称性や単位胞のサイズを決める必要がある。ピークの指数付けができれば、化学構造としての結合を考慮して原子座標を入力していく。将来的にはAI等を用いてこの辺りも自動化ができるようになっていくと思われる。

粉末回折実験は新規材料開発をした際に合成された試料評価として非常に有効であるとともに、多相を持つような複合材料等に対しても対応していくことになるであろう。今後、さらに計算科学との融合がなされ、誰もが簡単に結晶構造解析ができるようになることと期待される。

文 献

- 1) J. D. Rogers : *Physics Procedia* **43**, 1 (2013).
- 2) 日本原子力研究開発機構 原子力化学研究所 JRR-3, <https://jrr3.jaea.go.jp> (2021年7月19日, 最終確認).
- 3) J-PARC MLF Next to Meet@MLF, <https://mlfinfo.jp/ja/> (2021年7月19日, 最終確認).
- 4) "International Tables for Crystallography Vol. C", Edited by E. Prince, chap 4.4 (The International Union Crystallography).

- 5) Neutron scattering lengths and cross sections, NIST Center for Neutron Research, <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> (2021年7月19日, 最終確認).
- 6) "The Rietveld Method", Edited by R. A. Young (Oxford Science Publications).
- 7) Z-Code, 高エネルギー加速器研究機構, <https://z-code.kek.jp/zrg/> (2021年7月19日, 最終確認).
- 8) B. H. Toby, R. B. Von Dreele : *J. Appl. Cryst.*, **46**, 544 (2013) ; GSAS-II, <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS> (2021年7月19日, 最終確認).
- 9) J. Rodriguez-Carvajal : *Physica B*, **192**, 55 (1993) ; FullProf, <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html> (2021年7月19日, 最終確認).
- 10) MAUD, Materials Analysis Using Diffraction, Luca

Lutterotti, University of Trento, <http://maud.radiographema.eu> (2021年7月19日, 最終確認).

- 11) JAICI, 化学情報協会, 結晶構造データベース, <https://www.jaici.or.jp/wcas/top.htm> (2021年7月19日, 最終確認).



星川晃範 (AKINORI HOSHIKAWA)

茨城大学 (〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方162-1 いばらき量子ビーム研究センター。博士(理学)。《現在の研究テーマ》水素結合に着目した材料科学。《趣味》犬, 楽器。

## 原稿募集

話題欄の原稿を募集しています

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

但し、他誌に未発表のものに限ります。

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

図・表は1枚500字に換算）とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場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]



## ミュオン：量子ビームミュオンを用いる非破壊分析

二宮和彦

### 1 ミュオンとは何か？

本稿では、一風変わった量子ビーム、ミュオン（ミューオン、ミュー粒子という言い方もある。本稿ではミュオンに統一する）を使った分析法について紹介する。まずはミュオンという粒子がどのようなものかについて簡単に説明する。

ミュオンは、世の中を作る素粒子の一つに分類される粒子である。そうすると、一気に遠い世界の話と感ずるかもしれないが、電子やあらゆる波長の光（光子）も素粒子なので、同じようなものだと思っただきたい。でもミュオンは身近にあるものではない、と思っただけかもしれない。しかし今この記事を読んでいる皆さんの手を、1秒に1個程度のミュオンが通過しており、気が付かないが実は身近に存在している素粒子である。

ミュオンの性質は、電子と非常によく似ている。電子と同じ電荷を持っており、物質との相互作用は電子と同じである。二つだけ電子と異なる性質があり、一つは電子よりもおよそ207倍の質量をもつ粒子であること、もう一つは2.2 $\mu$ 秒の寿命で崩壊してしまうことである。ただしミュオンの寿命は本稿の内容にはかかわらないので、今回は省略する。ミュオンは「207倍重い電子」である、ということのみ覚えておいていただきたい。

ミュオンは、素粒子の中では比較的軽い粒子であり、加速器等で大量に作る（といっても現在の最高の加速器を利用しても作ることでできる数はせいぜい10<sup>8</sup>/s程度である）ことができるため、量子ビームとして取り出して様々な研究に利用されている。

### 2 奇妙な原子：ミュオン原子の世界

ミュオンの説明が終わったところで、本稿において重要なもう一つのこと、ミュオン原子について説明する。原子が、正電荷を持ったとても小さくて重い原子核と、負電荷を持った軽い電子からなっていることはご存じであろう。電子は原子核の周りに原子軌道を作り、通常は結合エネルギーの大きい軌道の順に電子が満たされている。

ミュオンは重いだけで電子と相互作用が同じである。つまりミュオンも原子核と束縛状態を形成し、原子核の周りに原子軌道を作ることができる（図1）。このように、ミュオンが原子軌道を作って原子核と結びついてい

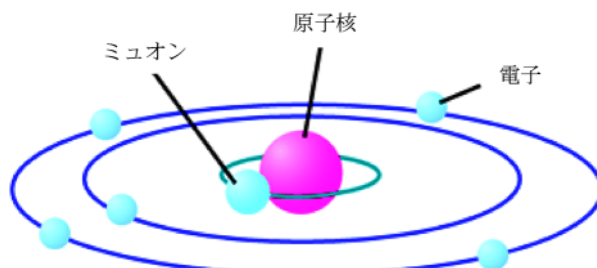


図1 ミュオン原子の模式図

る「奇妙な原子」のことを、ミュオン原子という。原子軌道に存在するミュオンは、電子と同じく量子数を持っており、1s, 2s, 2p…というようなミュオン原子軌道を形成する。

ミュオン原子軌道は、電子の作る原子軌道とは完全に独立している。すなわちミュオンの質量から、ミュオン原子軌道は電子の作る軌道よりも近似的には207倍大きい結合エネルギーを持ち、軌道の半径は207分の1になる。ミュオンのほうが電子よりも結合エネルギーの大きな、安定な軌道を作ることができるため、ミュオンを物質中に打ち込むだけでミュオンは原子軌道をつくり、ミュオン原子が形成する。

ミュオン原子には、一つしかミュオンが束縛していないため、ミュオン原子軌道のほとんどは空の状態である。捕獲されたミュオンは、当初は主量子数が20以上の非常に高い励起準位に存在し、ミュオンはすぐさまミュオン1s原子軌道に向けて脱励起を起こす。これにより、ミュオン原子からはミュオンの軌道間遷移に伴うX線、ミュオン特性X線が放出される。

### 3 ミュオン原子を使った元素分析法

ミュオン特性X線は元素に固有のエネルギー（波長）を持っているために、ミュオン特性X線の測定により元素を特定することが可能である。そして先に述べたように、ミュオンを物質に打ち込むだけでミュオン原子は形成し、結果としてミュオン特性X線が放出される。これを利用するのが本稿のメインテーマであるミュオンを使った元素分析法（MIXE: Muon Induced X-ray Emission）である。

元素分析は、多くの科学研究の分野において重要な技術の一つであり、それゆえに、多くの手法がこれまで開

発されてきている。当然、それらは感度、対象元素、対象の状態、試料の処理等で、異なる特徴を有している。ここから MIXE の特徴について述べていくことにする。

ミュオン特性 X 線は、ミュオンの大きな質量から極めてエネルギーが高い。例えば銅のミュオン特性 KX 線のエネルギーは約 1.5 MeV であり、電子遷移に伴う X 線のエネルギーである 8 keV のおよそ 200 倍である。このような高エネルギーの X 線は、物質中の透過力が高く、試料や空気による自己吸収の影響がほとんどない。これによりミュオンによる元素分析法は、空気中に置いた分析対象に対しても、物質内部にある元素についても感度良く定量することができ、さらには炭素などの軽元素などについても分析することが可能である。そしてミュオン自体が非常に透過力の高い粒子であることも大きな利点である。電子は軽いために、物質内部での散乱の影響が大きく物質内部で直進性が極めて悪いのに対して、ミュオンは入射エネルギーを選択することで、物質内部の狙った深さに停止させることができる。これによりミュオン原子が形成する深さ、すなわち分析する場所を選択することができる。次にミュオンによる元素分析法の感度について述べる。分析の感度は、ミュオン特性 X 線の強度と直接対応しており、これにはミュオン原子の形成確率が強く影響されることになる。ミュオン原子の形成確率は、元素を物質中での重量に換算するとあらゆる元素でほとんど同じ値をとるようになる。すなわち元素ごとの感度の違いはほとんど現れない。これにより元素組成が未知の物質にミュオンを打ち込んだ場合も、含まれている主要元素からのミュオン特性 X 線が存在量に応じた強度で放出されることになり、多元素同時分析が可能である。さらにミュオン特性 X 線の同位体シフトを利用することで、同位体分析を行うことも原理的に可能である。非破壊の同位体分析については本稿の後半で簡単に紹介したい。

以上の特性により、ミュオンは非破壊で、物質内部のある特定の位置について、軽元素を含めたあらゆる元素について定量することができる。このような特徴を持った方法は他にはなく、ミュオンを利用することでこれまで分析するすべがなかった試料の分析が可能となる。

ここまで、MIXE の利点のみについて述べてきたが、本稿ではあえて苦手とすることについても書いておきたい。まず、ミュオンは大型の加速器を利用して生成する必要がある。ミュオンは加速した陽子をミュオン生成標的に衝突させ、核反応により作られる。高強度のミュオンを利用するためには四方八方に飛び散ったミュオンを磁場でかき集め、ビームとして取り出す必要がある。このため原理的に小さなビームを作ることができず、現状では、数センチメートルオーダーのビームの大きさがある。大きなビームと、ミュオンビームの強度が限られていることから、1 mm サイズのものを分析する

ことは、不可能ではないがかなり難しい。また、あらゆる元素に対しておおよそ同じ感度を持つということは、逆に言うと微量元素由来のシグナルが主成分に由来するシグナルで埋もれてしまうことを意味しており、ミュオンによる元素分析法は原理的に微量元素分析に向かない。そして水素については、原理的には分析は可能であるがミュオン特性 X 線のエネルギーは 2 keV と低いので、物質内部にある水素の分析は実際にはほとんど不可能である。

以上、ミュオンによる元素分析法の利点、欠点について述べてきた。本特集でも他の量子ビームを用いた分析法が取り上げられているように、分析には多くの方法があり、分析対象に対して適切な手法を適用すべきである。MIXE は、非破壊であること、内部の分析が可能であること、軽元素の分析が可能であることが最もユニークな点である。対象によっては、空気中での分析ができることも利点として挙げられるだろう。このような特徴を持つミュオンによる元素分析法は、表面と内部で異なる組成を持つが内部を選択的に分析したい場合や、物質内部に存在する軽元素を非破壊で分析したい場合には強力なツールとなる。本稿では、それぞれの例として、江戸期の小判に対する分析と、隕石の分析について、実例を示したい。

#### 4 小判の元素深度分布分析

江戸時代に使用された小判は、金を主成分とする金貨である。小判は、何度か改鋳が行われており、形状、重量、金の濃度、製造法などが時代とともに変化している。江戸時代初期には 90 % 程度の金が含まれていた一方で、江戸の末期となると政府の厳しい財政状況も一因となって、金の濃度が下がっている。例えば、19 世紀に作られた天保小判は、過去の破壊分析により金の含有量は 57 % 程度であり、残りは銀でできた合金であることが分かっている。しかし銀が半分近く入っているような合金は、白っぽい金属であり金光沢が無いにもかかわらず、天保小判には金光沢がある。これは小判に施された表面処理に由来しており、小判は製造後表面の銀を溶かすことで表面のみ金の濃度が高い状態をつくって金光沢を得ている。この天保小判について、元素の深度分布はどのようになっているのか、また表面処理の厚みがどの程度あるのかについて、ミュオンを用いて調べることにした<sup>1)</sup>。

天保小判の分析は J-PARC ミュオン実験施設、MUSE にて実施した。J-PARC は茨城県東海村に設置された、日本原子力研究開発機構と高エネルギー加速器研究機構が共同で運用している加速器施設である。J-PARC では大強度の陽子ビームにより、世界最高強度のパルス状のミュオンビームが生成され、利用されている。MUSE で 0.2 MeV から 5.6 MeV の運動エネルギー

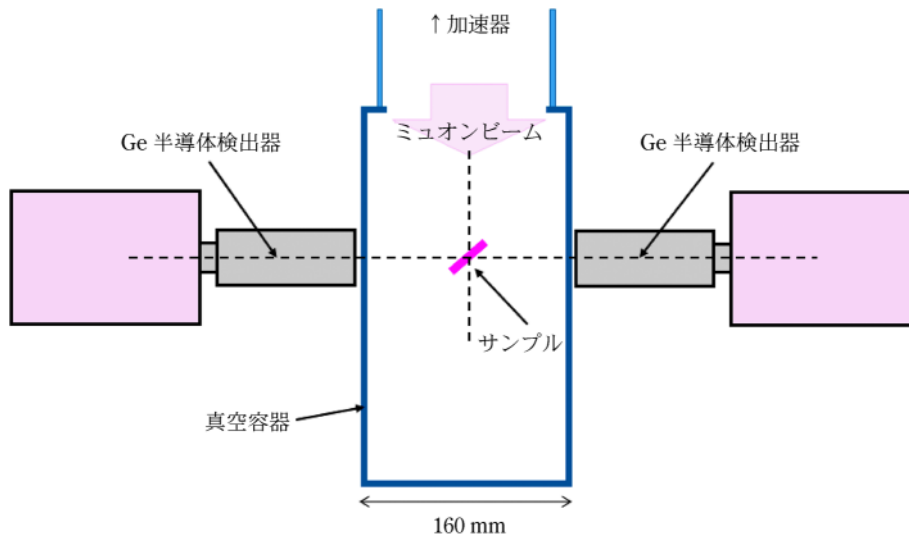


図2 天保小判分析時の実験セットアップの模式図  
 ミュオンを試料に打ち込むことで得られるミュオン特性 X 線は Ge 半導体検出器で測定した。

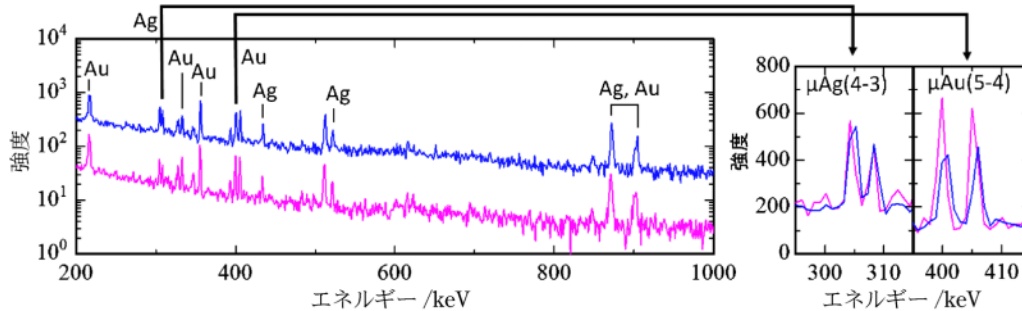


図3 天保小判にミュオンを打ち込むことで得られたミュオン特性 X 線スペクトル  
 すべてのピークは金もしくは銀に由来すると同定され、天保小判は金と銀の合金であり、他の元素はほとんど含まれていないことが分かった。金と銀のミュオン特性 X 線の強度は打ち込むミュオンのエネルギー、すなわちミュオン停止深さで異なっており、天保小判は深度により異なる元素成分比を持っていることを明確に示した。

ギーを持つミュオンを取り出し、小判に打ち込んでミュオン特性 X 線を測定した。実験のセットアップの概略図を図2に示す。これらのエネルギーのミュオンは、小判の中で2  $\mu\text{m}$  から300  $\mu\text{m}$  の深さに停止すると見積もられる。なお、ミュオンを表面数マイクロメートルの領域に止めるためには、低エネルギーのミュオンを取り出すことが必要である。このような研究は過去に例がなかったが、筆者が中心となり効率的なビームの取り出し開発することで可能となった。

図3に0.2 MeVおよび1 MeVのエネルギーのミュオンを小判に打ち込んだ時に得られた、ミュオン特性 X 線スペクトルを示す。スペクトルから得られたピークは、すべて金、もしくは銀に由来するものであり、この小判が金と銀の合金であることが確認できた。今回は金由来のミュオン特性 X 線として NX 線（主量子数  $n=5 \rightarrow 4$  の遷移）、銀由来のものとして MX 線（主量子数  $n$

$=4 \rightarrow 3$  の遷移）に注目した。これらのミュオン特性 X 線の強度は、二つのミュオン入射エネルギー、すなわちミュオン停止深さで異なっており、小判の金と銀の含有率が深さによって変化していることが分かった。成分が既知の金と銀からなる合金に対しても同様に分析し検量線を作り、図4に示す小判の金の含有率の深度分布を得た。小判の表面付近での金の含有率は80%であり、深部では57%であった。また表面処理の厚みは3  $\mu\text{m}$  であった。これらの分析値は、過去に行われた小判の破壊分析による報告ともよく一致しており、ミュオンを使うことで深さ分解能のある非破壊の元素分析が可能であることを実証した。

## 5 物質内部の軽元素元素分析

軽元素の分析は、基礎研究だけでなく産業分野においても重要視されている。例えば、鉄中の炭素量は鉄の強

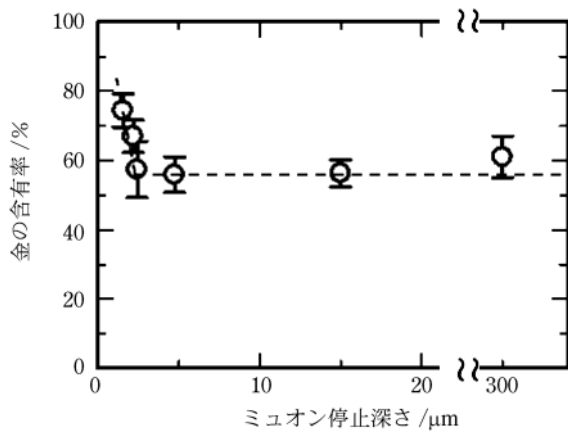


図4 ミュオンにより分析した、天保小判の金の含有率の深度分布

度に大きく影響するし、リチウムイオン電池ではその働きにおいてリチウムがどこにいるかを知ることは重要である。一方でこのような軽元素は、比較的簡便な非破壊分析法である蛍光 X 線分析では定量が難しい元素である。ここでは、ミュオンによる軽元素の分析例として、炭素質コンドライトの炭素定量の研究について紹介する<sup>2)</sup>。

炭素質コンドライトは、隕石の中でも揮発性成分を多く含んでいる種類の総称である。揮発性成分を多く含んでいるということは、過去に高温にさらされていない、つまり生成時の元素組成をのこしているということであり、太陽系の始原物質の一つとされている。そして炭素質コンドライトには、その名の通り炭素を多く含んだものがあり、さらにはアミノ酸が見つかるなど、生命の起源を調べるうえでも重要な研究対象となっている。炭素質コンドライトは貴重な隕石なので、炭素量を非破壊で調べることができれば、同じ試料を他の分析に適用することができ、重要な情報をもたらすと期待される。

炭素質コンドライトの分析は、大阪大学核物理研究センターのミュオンビームライン、MuSICにおいて行った。MuSICにミュオンビームを供給する加速器は、本来はミュオン利用ができないほど出力の低いものであるが、他のミュオン利用施設の1000倍にも達する高いビーム輸送効率を達成することにより、ミュオンの実験を可能としている。MuSICでは、J-PARCのようなパルス状のミュオンビームではなく、ミュオンが一つずつまばらに飛来する連続構造のミュオンビームが得られる。

図5に炭素質コンドライトから得られたミュオン特性 X 線スペクトルを示す。隕石の主要構成元素である、O, Mg, Si, Fe に由来するシグナルの他に、C や S といった揮発性の元素についても観測できた。ミュオン特性 X 線の強度を調べることで、元素構成比を明らかにし、この炭素質コンドライトがどのような種類のものに分類できるかについて示した。このように、MIXE に

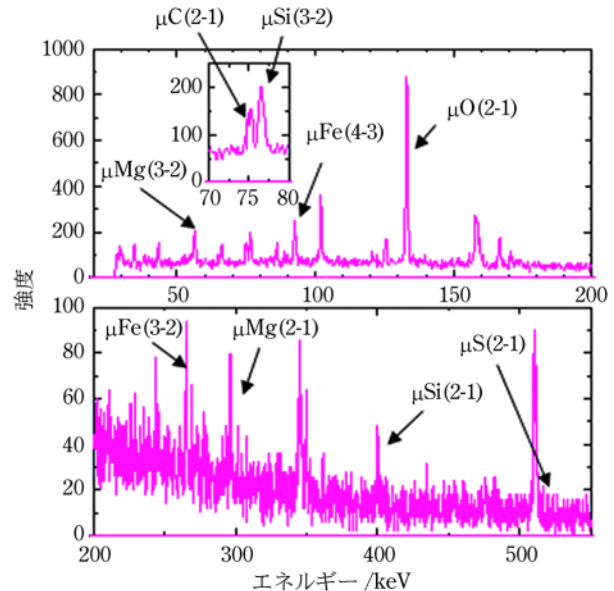


図5 炭素質コンドライト (Jbilet Winselwan 隕石) にミュオンを打ち込んだ時に得られたミュオン特性 X 線スペクトルと、主要なピークの帰属

より貴重な炭素質コンドライトを破壊することなく、その軽元素を分析することが可能であることを明らかにした。

## 6 同位体分析の可能性

同位体の情報は様々な研究分野で利用されており、例えば鉛同位体比は、考古物の産地推定や地球の年齢を調べることに利用されている。同位体分析は、実際には質量分析、すなわち破壊分析により行われている。非破壊で同位体を決定することができれば、貴重試料への適用が可能となるため、多くの応用研究での利用が期待される。

ミュオン原子軌道はとても小さく原子核に近いために、ミュオン原子軌道は原子核の正電荷分布、すなわち原子核の状態に敏感で、ミュオン特性 X 線エネルギーに大きな同位体シフトが存在することが知られている。つまりミュオン特性 X 線のエネルギーは同位体により異なっており、スペクトルの解析から非破壊の同位体分析が可能であると考えられる。そこで鉛に注目し、天然鉛の同位体比をミュオン特性 X 線強度から調べることにした。そしてミュオン照射により得られた図6に示すミュオン特性 KX 線のスペクトルから、鉛の同位体比を  $^{208}\text{Pb} : 51.1 \pm 4.7\%$ 、 $^{207}\text{Pb} : 21.3 \pm 2.9\%$ 、 $^{206}\text{Pb} : 27.6 \pm 1.3\%$  と決定した<sup>3)</sup>。精度(統計)は今後改善する必要があるが、この値は質量分析により求めた同位体比と良く一致しており、MIXEにより非破壊の同位体分析も可能であることを実証した。

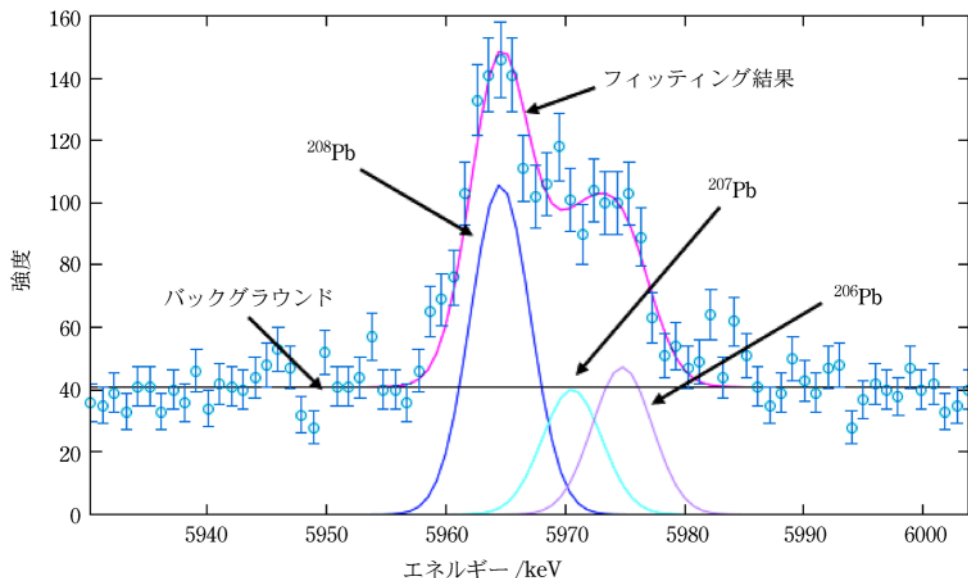


図 6 天然鉛にミュオンを打ち込んだ時に得られた、**KX** 線領域のミュオン特性 X 線スペクトル

同位体により異なるミュオン特性 X 線のエネルギーが得られることから、同位体についての情報を得ることができる。

## 6 まとめ

ミュオンによる元素分析法は、その原理は 50 年以上前に提案されていたものであるが、いくつかの先駆的な研究が行われたのちに忘れられていた方法である。それをここ 10 年程度の間、筆者らの研究グループが中心となって開発研究を進め、今では多くの基礎研究、応用研究が行われている。例えば本手法は、小惑星 Ryugu のサンプルリターン計画において、初期分析の一つとして適用が進められている。考古物の分析も進められており、貨幣や青銅品への適用<sup>4)5)</sup>だけでなく、開封不能のガラス瓶の内容物の分析<sup>6)</sup>も行われている。さらにはリチウムイオン電池中のリチウム金属析出を非破壊で検出する研究も行われている<sup>7)</sup>。

MIXE が可能な施設は、世界で 4 か所しかない。本稿で紹介した J-PARC、大阪大学核物理研究センターの 2 か所に加えて、スイスのポールシェラー研究所、イギリスのラザフォードアップルトン研究所で研究が行われている。そして実は日本はミュオン利用施設が複数ある、ミュオン研究の先進国である。

本稿では、ミュオンによる元素分析法について、その原理から適用例まで説明した。この方法は物質内部に存在する、軽元素を含めたあらゆる元素について、非破壊で場所選択的な分析を行うことが可能である。様々な量子ビームを利用することで、分析法はますます多様化してきている。今後、読者の皆様が様々な分析研究を行うにあたって、本稿で紹介した、日本で発展したミュオンを用いた元素分析法を「引き出し」の一つとしていただければ、筆者としては幸いである。

## 文 献

- 1) K. Ninomiya, M. K. Kubo, T. Nagatomo, W. Higemoto, T. U. Ito, N. Kawamura, P. Strasser, K. Shimomura, Y. Miyake, T. Suzuki, Y. Kobayashi, S. Sakamoto, A. Shinohara, T. Saito : *Anal. Chem.*, **87**, 4597 (2015).
- 2) K. Terada, A. Sato, K. Ninomiya, Y. Kawashima, K. Shimomura, G. Yoshida, Y. Kawai, T. Osawa, S. Tachibana : *Sci. Rep.*, **7**, 15478 (2017).
- 3) K. Ninomiya, T. Kudo, P. Strasser, K. Terada, Y. Kawai, M. Tampo, Y. Miyake, A. Shinohara, Kenya M. Kubo : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **320**, 801 (2019).
- 4) K. Ninomiya, T. Nagatomo, K. Kubo, T. U. Ito, W. Higemoto, M. Kita, A. Shinohara, P. Strasser, N. Kawamura, K. Shimomura, Y. Miyake, T. Saito : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 228 (2012).
- 5) B. Hampshire, K. Butcher, K. Ishida, G. Green, D. M. Paul, A. D. Hillier : *Heritage*, **2**, 400 (2019).
- 6) K. Shimada-Takaura, K. Ninomiya, A. Sato, N. Ueda, M. Tampo, S. Takeshita, I. Umegaki, Y. Miyake, K. Takahashi : *J. Nat. Med.*, **75**, 532 (2021).
- 7) I. Umegaki, Y. Higuchi, Y. Kondo, K. Ninomiya, S. Takeshita, M. Tampo, H. Nakano, H. Oka, J. Sugiyama, M.K. Kubo, Y. Miyake : *Anal. Chem.*, **92**, 8194 (2020).



二宮和彦 (Kazuhiko NINOMIYA)

大阪大学放射線科学基盤機構 (〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1)。大阪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》ミュオン原子の化学、福島事故で放出された放射性同位元素の分析。《趣味》料理、歴史。

E-mail : ninomiya@rirc.osaka-u.ac.jp

## 地球化学：高圧下におけるパルス中性子回折実験の地球化学への展開

鍵 裕 之

### 1 はじめに

地球深部にはどのような物質があるのだろうか？ 地球の半径はおよそ 6400 km で長江の全長に相当し、サンプルリターンが実現したイトカワやリュウグウへの距離と比べれば、地表から地球中心部への距離は桁違いに短い。しかし、人類が地球深部へ向けて掘った最も深い穴は、ソ連の科学プロジェクトで造られた超深度掘削坑で、たかだか深さ 12 km 程度である。地球内部は近くて遠い研究対象である。地球深部を構成する物質は、地震学的観測、隕石や地球深部由来の天然試料、地球深部に相当する温度圧力を実現する高温高压実験が三位一体となって研究されてきた。地震学的観測からは地球内部の密度分布が精密にわかり、得られた密度を重力定数とともに深さ方向に積分すれば地球内部の圧力分布を計算することができるが、化学組成はわからない。天然試料から推測される化学組成に基づいて地球深部に相当する条件での高温高压実験を行い、地震学的観測で得られた結果とつぎあわせることで地球深部を構成する物質の化学組成や結晶構造が明らかになっている。特に高温高压実験では放射光 X 線を利用した X 線回折、非弾性散乱などの研究が盛んに行われている。

これまでの研究により地球深部を構成する主要鉱物の化学組成と結晶構造はおよそ明らかになったと言える<sup>1)</sup>。いまだに解明されていないのが水素に代表される軽元素の地球深部での挙動である。地球の原料となったと考えられる隕石には、約 2 wt.% の水が含水鉱物として取り込まれている<sup>2)</sup>。一方、現在の地球に存在する水の大部分を占める海洋の水は地球の質量に対して 0.02 wt.% にしかならない。これだけ水の量が減少した原因は、地球の進化過程における高温環境で、揮発性の高い水は宇宙空間に飛散したためと考えられていた。ところが 1990 年代に盛んに行われた高温高压実験によって、地球のマントルを構成する鉱物が現在の海洋に匹敵するかそれ以上の量の水をヒドロキシルイオン (OH イオン) として取り込みうることが示された<sup>3)</sup>。マントルを構成する鉱物に水素が取り込まれることで、地球全体の水の収支に影響が及ぶだけでなく、地球内部の岩石の融解温度、変形強度、地震波伝搬速度などが大きく変化する可能性がある。また、地球の核は鉄ニッケル合金を主成分としているが、地震学的観測から得られた核の密度は鉄

ニッケル合金の密度よりも約 10 % 小さく、何らかの軽元素がとりこまれていると考えられている<sup>4)</sup>。太陽系の元素存在度が最も高く、最も軽い元素である水素は核に含まれる軽元素の有力候補であるが、現在のところ核に含まれる軽元素の組成は明らかになっていない。このように、地球深部を構成する物質に軽元素、特に水素がどのように取り込まれているかは、地球化学における重要な研究課題となっている。また、惑星、衛星の内部には水が含まれることが知られており、高圧下での水の結晶構造はその性質を解き明かすために基本的な情報をもたらす。本稿では地球深部化学に関連する研究分野で、近年盛んに利用されるようになったパルス中性子を用いた高圧下での中性子回折実験について紹介したい。

### 2 中性子回折でわかること

地球深部を構成する物質 (鉱物) の組成や結晶構造は高温高压実験によって明らかにされてきた。主な研究手段は放射光を利用した X 線回折実験である。地球深部を構成する物質は高温高压条件でのみ安定で、常温常圧条件には回収できないこともある。また、地球深部条件での鉱物の密度を見積もるためには、高温高压条件での X 線回折実験から鉱物の単位胞体積を測定する必要がある。上記のような理由によって、地球深部物質の研究には高温高压下での X 線回折のその場測定が必要となってきた。圧力は単位面積あたりの力で定義される。高圧を発生させるためには、力を増やすか面積を減らす必要がある。したがって、高圧実験においては試料サイズが制限されることになり、微小な放射光 X 線が高温高压条件での構造解析に威力を発揮する。

X 線は電子と相互作用するため、X 線の散乱強度は原子の電子数の増加とともに大きくなる。電子数が 1 である水素原子による X 線の散乱はきわめて小さいため、X 線回折によって結晶中の水素原子の位置を決定することは実質的に不可能である。一方、中性子は電子とは相互作用せず、原子核と相互作用するため、その散乱強度は電子数に依存しない。図 1 はいくつかの元素について X 線と中性子による散乱強度を比較しているが、水素 (重水素) 原子の中性子散乱長は、他の原子と比べて小さくないことがわかる。結晶中の水素原子の位置は中性子回折パターンから決定することができる。

高圧下の X 線回折は放射光実験施設だけでなく、最

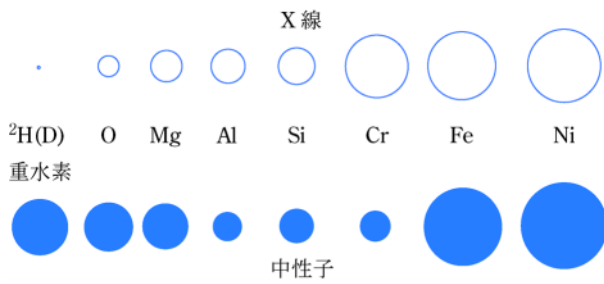


図1 X線と中性子の散乱強度の比較  
水素原子による中性子の散乱強度はきわめて高い

近では実験室で利用可能な微小 X 線源と超高压発生装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高压下での X 線回折測定も可能となっている<sup>5)</sup>。一方、中性子は実験室レベルで発生させることは不可能であるため、高压下での中性子回折実験を行うことは容易ではない。研究に利用可能な中性子は、原子炉とパルス中性子源の二つである。研究用原子炉は発電用原子炉と同様に  $^{235}\text{U}$  の誘導核分裂に伴って放出される中性子を用いるもので、定常的な高いフラックスの中性子ビームを生成する。我が国では日本原子力研究開発機構の JRR-3、京都大学の KUR が代表的で、海外ではフランスの ILL、アメリカ合衆国の ORNL、韓国の HANARO、オーストラリアの ANSTO などの原子炉が利用可能である。一方、水銀などの重元素にパルス状の大強度陽子ビームを入射し、核破砕反応を起こすことでパルス中性子を生成する施設もある。英国 ISIS、米国 SNS が先駆的な施設で、我が国では茨城県東海村の J-PARC (高強度陽子加速器施設) MLF (物質・生命科学実験施設) が世界最高強度を誇るパルス中性子施設として国内外の研究者に利用されている。MLF では 3 GeV シンクロトロンで光速の約 97 % まで加速した陽子を水銀の標的に衝突させることで中性子のビームを作り出している。

### 3 J-PARC MLF PLANET ビームラインと 高压発生装置

J-PARC MLF には 22 本のビームラインがあり、そのうちのひとつである BL11 PLANET (pressure-leading apparatus for neutron diffraction) が高压専用のビームラインである。英国 ISIS の PEARL ビームライン、米国 SNS の SNAP ビームラインは PLANET が建設される以前から世界の研究者に利用されている高压ビームラインで、PLANET は国際的にみれば後発ビームラインであるが、その分、さまざまな工夫を凝らしたビームラインを建設することができた。PLANET ビームラインの仕様や性能の詳細は Hattori *et al.* (2015) に述べられている<sup>6)</sup>。PLANET ビームラインの最大の特徴は、長時間にわたって大容量の試料に対して安定に高温高压条件を発生させ、試料のみからの中性子回折パターンを選

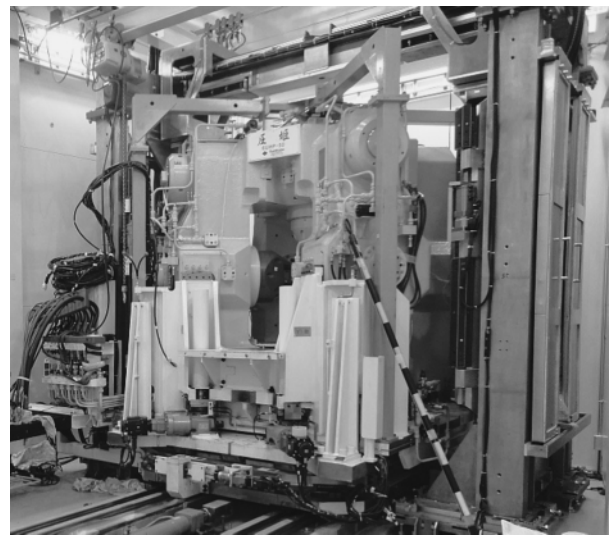


図2 高温高压実験用マルチアンビル高压発生装置「圧姫」  
試料を加圧する 6 個の油圧ジャッキがすべて独立しているため、試料の周囲に空間があり、試料からの散乱中性子を効率よく観察することができる。

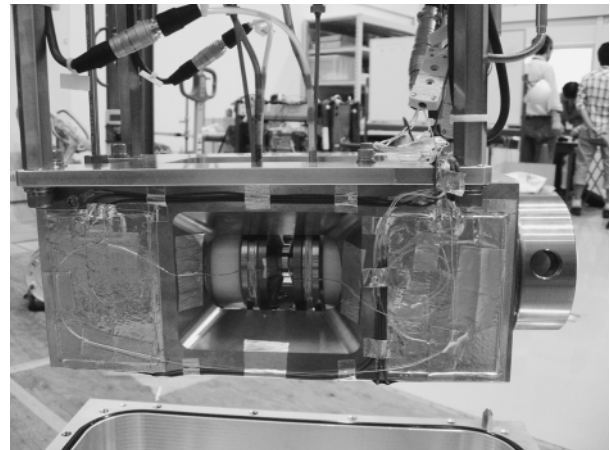


図3 低温高压実験用プレス「Mito system」  
アンビルとプレス本体が熱絶縁されているため、低温条件でも油圧で圧力を制御することができる。

択的に測定可能な、大型マルチアンビル高压発生装置が設置されていることである<sup>7)</sup>。図 2 に示す「圧姫 (Atsuhime)」と呼ばれる 6 軸型マルチアンビルプレスは、お互いに直交する六つの油圧ラムが設置されており、それぞれが独立して動作することによって立方体の高压セルアセンブリーを加圧する。圧姫を用いることによって、深さ 410 km 以深のマントル遷移層に相当する地球深部の高温高压条件での中性子回折実験が可能となっている。

PLANET ビームラインでは、低温高压条件での中性子回折実験用の Mito system も一般ユーザーに供用されている (図 3)<sup>8)</sup>。低温高压条件での中性子回折実験は英国 ISIS でも行われてきたが、低温条件で圧力を制御することがきわめて困難であった。Mito system では低

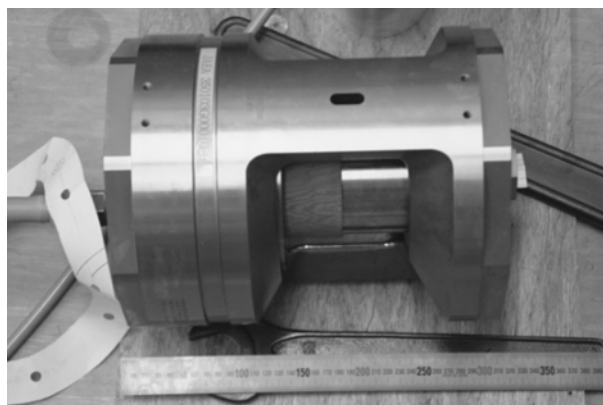


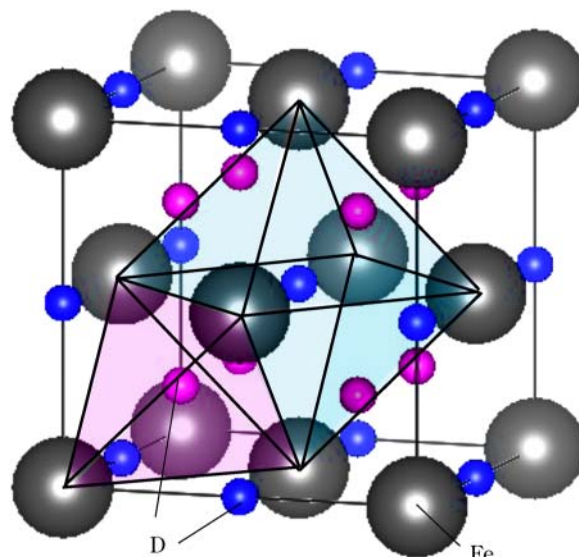
図4 世界の中性子実験施設で利用されている Paris-Edinburgh プレス  
主に室温での高圧下中性子回折の測定に用いられる。

温条件になる試料部分を熱的に絶縁することで、加圧に油圧を使用できるようになり、低温条件で自由自在に圧力を制御することが可能になった。このように、圧姫と Mito system は PLANET ビームラインにしかない日本独自の実験装置である。これらに加えて、全世界的に高圧下の中性子回折実験で利用されている Paris-Edinburgh プレス (図4)<sup>9)</sup>も利用可能である。

#### 4 PLANET を利用した地球化学に関連した高圧下での中性子回折実験

##### 4・1 鉄中の水素\_地球核中の軽元素問題の解決を目指して

既に述べたとおり、地球核を構成する鉄には何らかの軽元素が取り込まれて、純粋な鉄と比較して有意にその密度が低下している。水素は核に含まれる軽元素の有力候補であるが、核に取り込まれる水素量を見積もるためには、水素の取り込みに伴って鉄の単位胞体積がどれだけ増加し、結果として鉄水素化物の密度がどれだけ低下するかを知る必要がある。鉄は常温常圧条件では bcc 構造 (体心立方構造) をとるが、高圧下では fcc 構造 (面心立方構造) または hcp 構造 (六方最密充填構造) をとる。内核に相当する高温高圧下での X 線回折測定から、地球核の鉄は hcp 構造であると考えられている<sup>10)</sup>。ところで最密充填構造である fcc 構造と hcp 構造の鉄には、図5に示すように6個の鉄原子に囲まれた八面体サイト、4個の鉄原子によって囲まれた四面体サイトの2種類の空隙サイトがある。八面体サイトの方が四面体サイトよりも大きいため、八面体サイトのみに水素が入ると考えられていた。Machida *et al.* (2014) は PLANET ビームラインの圧姫プレスを用いて、高温高圧条件で鉄に重水素を取り込ませ、fcc 構造を持つ鉄重水素化物の中性子回折パターンを測定した<sup>11)</sup>。中性子回折実験を行う際は、軽元素の非干渉性散乱に起因するバックグラウンドの情報を避けるため、重水素置換した



O site (八面体サイト)  
T site (四面体サイト)

図5 fcc 構造の鉄重水素化物の結晶構造

重水素は、6個の鉄原子に囲まれた八面体サイト (O site) と4個の鉄原子に囲まれた四面体サイト (T site) の2種類の空隙サイトに入りうる。

試料を用いるのが一般的である。得られた中性子回折パターンをリートベルト解析した結果、988 K, 6.3 GPa の条件で重水素が fcc 鉄の八面体サイトと四面体サイトにそれぞれ占有率 0.532 (9) と 0.056 (5) で取り込まれること、そして重水素原子1個あたりの fcc 鉄の体積膨張は  $2.21 \text{ \AA}^3$  となることが示された。鉄中の水素原子の占有率と水素誘起体積膨張は、高温高圧下での中性子回折によってのみ求めることができる。Machida *et al.* (2014) の実験条件は 325 GPa 以上もある内核の圧力と比べるとはるかに低いため、内核に含まれる水素の量を直接的に議論することはできないが、高温高圧状態で鉄中に取り込まれる水素の量と空隙サイトを明らかにできたことは大きな進歩である。

圧姫を用いて実際の地球進化を模擬した中性子回折実験も進められている。Iizuka-Oku *et al.* (2017) は鉄、二酸化ケイ素、重水素化した水酸化マグネシウムを出発試料として、約 5 GPa に加圧した状態で徐々に温度を 1000 K まで上げ、水酸化マグネシウムから脱水した重水と固体の鉄が反応して鉄水素化物が生成する過程を中性子回折測定によってその場観察することに成功した。この結果は、地球核とマントルが分かれる地球形成の初期に、水素が他の軽元素に先駆けて固体状態の鉄に溶け込んだ可能性を示唆している。さらに、鉄、水素に加えて硫黄を加えた三元系での実験も報告され、水素と硫黄が地球形成の初期段階で優先して固体の鉄と反応した後に、他の軽元素が鉄に溶けこみやすくなった可能性が示された<sup>13)</sup>。



ダイヤモンドアンビルセルを用いることで地球中心部の圧力 (360 GPa) に到達している放射光利用の X 線回折実験とは対照的に、大きな試料体積を必要とする中性子回折実験における到達圧力は高くない。J-PARC MLF の圧姫を用いた到達可能な圧力は 10 GPa を超える程度となっている。さらに高い圧力における高温高压実験を実現するための技術開発が進められていて、川合型のマルチアンビルセルアセンブリを用いることにより、室温条件で 23.1 GPa, 973 K で 16.2 GPa の圧力発生が報告されている<sup>14)</sup>。

#### 4・2 含水鉱物の高圧下での挙動\_水素がマントル物性に及ぼす影響

マントルを構成する鉱物中に無視できない量の水素が OH イオンとして取り込まれうることが高温高压実験から示されたが、マントル由来の天然試料からそのような高压鉱物が発見されることはなかった。2014 年にマントル遷移層由来の天然ダイヤモンドの包有物として水濃度で 2 wt.% に相当する OH イオンを含む Ringwoodite (マントル遷移層に存在する鉱物) が発見され、実際に地球深部の鉱物に OH イオンが含まれる直接的な物証が示された<sup>15)</sup>。地球内部の高圧条件で地球深部を構成する鉱物に OH イオンがどのような構造で取り込まれるかは、地球内部物性を考察する上で重要な問題である。言い換えれば、鉱物中での水素結合が高圧下でどのように変化するかが重要な問題となる。

図 6 に水素結合の圧力応答について概要を示す。常圧では水素原子は一つの酸素原子と共有結合を、もう一つの酸素原子とは水素結合を形成している。圧力の増加とともにポテンシャルの形状が変化し、最終的には水素原子が二つの酸素原子の midpoint に位置し、二つの結合が等価になる水素結合の対称化が起こる。赤外吸収スペクトルの観察から、約 60 GPa 以上で出現する氷の高压相 X では水素結合が対称化していることが報告された<sup>16)</sup>。OH イオンを取り込んだ地球深部鉱物についても同様に水素結合の対称化が起こると考えられる。下部マントルの温度圧力条件で安定に存在できる  $\delta$ -AlOOH の高压下での構造変化が第一原理計算によって予測され、28 GPa で水素結合の対称化が起こり体積弾性率 (非圧縮率) が約 20 % 増加する、つまり圧縮されにくくなることが示された。水素結合の対称化は中性子回折実験によって直接的に観察することが原理的には可能であるが、対称化が起こりうる高压領域での中性子回折実験はきわめて困難であった。J-PARC BL11 において焼結ダイヤモンド製のアンビルを Paris-Edinburgh プレスに装着して、 $\delta$ -AlOOH (実際には重水素置換体の  $\delta$ -AlOOD) の水素結合対称化が室温下 18 GPa で観測された<sup>18)</sup>。この論文が出版されるまで水素結合の対称化は間接的な手法による観察にとどまっていたが、大強度

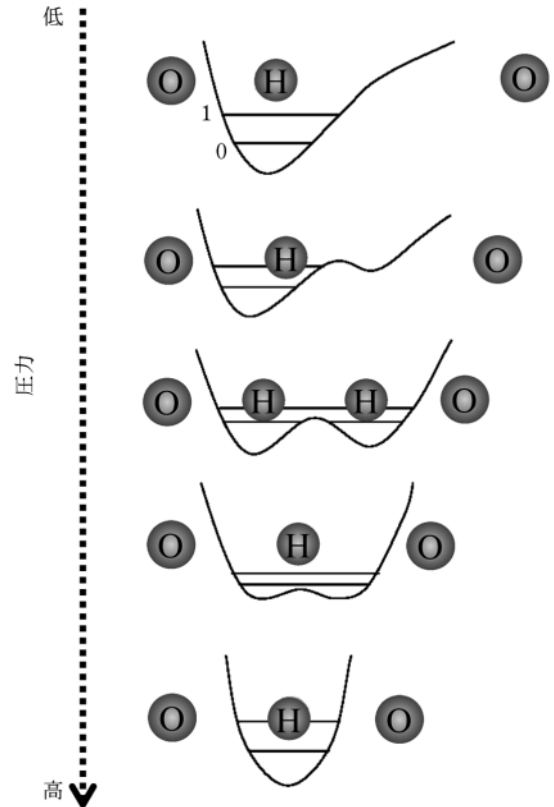


図 6 水素結合の圧力応答

低圧条件では水素原子は一つの酸素原子と共有結合 (左側の O-H 結合) を、もう一つの酸素原子とは水素結合 (右側の H-O 結合) を形成する。圧力の増加とともに結合のポテンシャルが変化し、高圧下では水素原子と二つの酸素原子との結合が等価となり、水素結合の対称化が起こる (水素結合と共有結合が一体となる)。

のパルス中性子を用いることで超高压条件での中性子回折実験が実現し、高圧下における水素結合の対称化を直接観察することが可能となった。今後は地球深部での高温高压条件での中性子回折実験による水素結合対称化の観察が期待される。

#### 4・3 氷の高压相の結晶構造と性質

氷は単純な構造を持つ水分子が水素結合によって配列した結晶であるが、水素結合ネットワークの多様性によって、温度圧力条件に応じて少なくとも 20 種類もの多形がある。氷の結晶構造を解明するためには水素原子の位置を決定する必要があるため、中性子回折実験が必須となる。氷の相図をみると、室温以下かつ 10 GPa 以下の温度圧力範囲に多くの多形が存在する。氷の研究のためには超高压を発生するよりも低温を含む温度領域で自在に温度を制御して中性子回折測定を行うことが求められる。先に述べた Mito system の開発によって、氷の研究が大きく発展した。

日常的に見られる氷は氷  $I_h$  と呼ばれ、六方晶系の対称性をもつ。一方、水分子の積層の仕方が異なって立方晶系の対称性を持つ氷  $I_c$  も存在することが知られてい

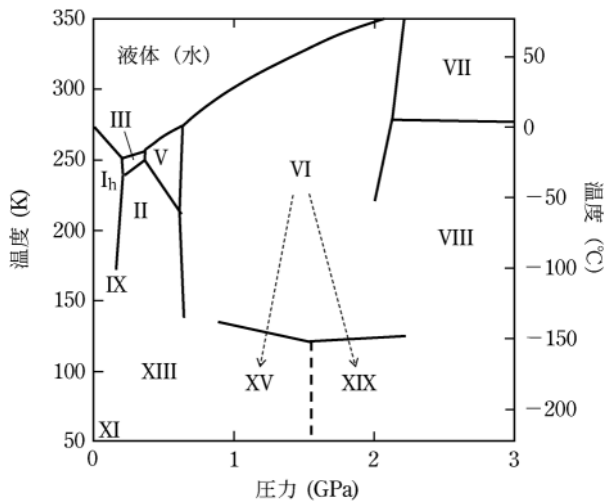


図7 氷の相図

我々の日常生活で目にする氷は  $I_h$  相。室温条件で水に圧力をかけると出現する氷 VI 相は水素が無秩序状態である。氷 VI 相の秩序相は XV と XIX 相（今回発見された新たな氷の高圧相）の2種類が存在する。これまで氷の無秩序相に対応する秩序相はそれぞれ一つずつと考えられていた。

るが、これまで報告されてきた氷  $I_c$  は例外なく積層不整があつて、完全な氷  $I_c$  の存在は確認されていなかった。Mito system 中で氷  $I_c$  と同じ水分子のフレームワークを持つ水素ハイドレートの高圧相 C2 を合成したのちに、低温下で脱圧することで、水分子のフレームワークを保ったまま水素分子のみを取り去り、積層不整のない氷  $I_c$  を合成することに成功した<sup>19)</sup>。積層不整のない氷  $I_c$  の生成が可能になったことで、今後は氷  $I_c$  の性質が明らかになっていくだろう。

最近になって、低温高圧下の誘電率測定と中性子回折測定を併用することで、新たな氷の多形である氷 XIX が発見された<sup>20)</sup>。図7に新たに発見された氷 XIX 相も含む氷の相図を示す。氷 XIX は、常温の水を加圧して最初に出現する氷 VI を  $-150^\circ\text{C}$  程度まで冷却すると得られる。氷 VI の酸素原子の位置は周期的に規則正しく並んでいるものの、水素原子は隣接する四つの水分子のうち二つと水素結合を作りながらバラバラに配置している。このような水分子の配向がバラバラな氷は無秩序相と呼ばれ、温度を下げることで水分子全体が互いに特定方向へと再配向し、水素が秩序化した氷 XIX へと相転移する。これまで秩序化の仕方は、それぞれの無秩序相に対して一通りしかないと考えられていたが、氷 XIX は氷 VI の2番目の秩序相であり、氷の秩序化の仕方が複数存在することが初めて示された。理論計算により他の氷の多形でも複数の秩序相の存在する可能性が指摘されており、今後さらなる氷の構造・物性の多様性を見出されることが期待される。

## 5 今後の展望

本稿では J-PARC MLF BL11 (PLANET) での高圧中性子回折実験に基づいた地球化学関連の研究例を中心に紹介した。既に述べたとおり、中性子回折にはミリメートルオーダーの比較的大きな試料を必要とするため、地球核に相当するような超高压条件での実験はまだ実現できていない。100 GPa オーダーの高圧条件での中性子回折を行うために中性子回折用のダイヤモンドアンビルセルの開発も進められている。今後、圧力上限がさらに高まることで、地球深部・惑星深部における軽元素に関連した研究が大きく発展していくだろう。

## 文献

- 1) D. J. Frost : *Elements*, **4**, 171 (2008).
- 2) A. E. Ringwood : *Geochem. J.*, **11**, 111 (1977).
- 3) E. Ohtani : *Chem. Geol.*, **418**, 6 (2015).
- 4) F. Birch : *J. Geophys. Res.*, **57**, 227 (1953).
- 5) K. Yamashita, K. Komatsu, T. Hattori, S. Machida, H. Kagi : *Acta Cryst.*, **C75**, 1605 (2019).
- 6) T. Hattori, A. Sano-Furukawa, H. Arima, K. Komatsu, A. Yamada, Y. Inamura, T. Nakatani, Y. Seto, T. Nagai, W. Utsumi, T. Iitaka, H. Kagi, Y. Katayama, T. Inoue, T. Otomo, K. Suzuya, T. Kamiyama, M. Arai, T. Yagi : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **780**, 55 (2015).
- 7) A. Sano-Furukawa, T. Hattori, H. Arima, A. Yamada, S. Tabata, M. Kondo, A. Nakamura, H. Kagi, T. Yagi : *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 113905 (2014).
- 8) K. Komatsu, M. Moriyama, T. Koizumia, K. Nakayama, H. Kagi, J. Abe, S. Harjo : *High Press. Res.*, **33**, 208 (2013).
- 9) S. Klotz, T. Hansen, E. Lelièvre-Berna, L. Amand, J. Maurice, C. Payre : *J. Neutron Res.*, **21**, 117 (2019).
- 10) S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi, Y. Tatsumi : *Science*, **330**, 359 (2010).
- 11) A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, K. Aoki : *Nat. Commun.*, **5**, 5063 (2014).
- 12) R. Iizuka-Oku, T. Yagi, H. Gotou, T. Okuchi, T. Hattori, A. Sano-Furukawa : *Nat. Commun.*, **8**, 14095 (2017).
- 13) R. Iizuka-Oku, H. Gotou, C. Shito, K. Fukuyama, Y. Mori, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, K. Funakoshi, H. Kagi : *Sci. Rep.*, **11**, 12632 (2021).
- 14) A. Sano-Furukawa, S. Kakizawa, C. Shito, T. Hattori, S. Machida, J. Abe, K. Funakoshi, H. Kagi : *High Press. Res.*, **41**, 65 (2021).
- 15) D. G. Pearson, F. E. Brenker, F. Nestola, J. McNeill, L. Nasdala, M. T. Hutchison, S. Matveev, K. Mather, G. Silversmit, S. Schmitz, B. Vekemans, L. Vincze : *Nature*, **507**, 221 (2014).
- 16) K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa : *Phys. Rev. B*, **54**, 15673 (1996).
- 17) J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, S. Tsuneyuki, T. Yamanaka : *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1909 (2002).
- 18) A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Komatsu, H. Kagi, T. Nagai, J. J. Molaison, A. M. dos Santos, C. A. Tulk : *Sci. Rep.*, **8**, 15520 (2018).

- 19) K. Komatsu, S. Machida, F. Noritake, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, R. Yamane, K. Yamashita, H. Kagi : *Nat. Commun.*, **11**, 464 (2020).
- 20) R. Yamane, K. Komatsu, J. Gouchi, Y. Uwatoko, S. Machida, T. Hattori, H. Ito, H. Kagi : *Nat. Commun.*, **12**, 1129 (2021).



鍵 裕之 (Hiroyuki Kagi)

東京大学大学院理学系研究科 (〒113-0033 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中途退学。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》地球深部における軽元素の挙動、高圧下での物質の構造変化など。《趣味》ランニング、サイクリングなど  
E-mail : kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

~~~~~ ダイオキシン類分析用標準物質頒布のお知らせ ~~~~~

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用 海域底質標準物質 低濃度 (JSAC 0451), 高濃度 (JSAC 0452)』

底質中の塩化ジベンゾジオキシン (PCDD) と塩化ジベンゾフラン (PCDF) の異性体 17 種, ジオルト体を除くコプラナー PCB12 種, 及び 1 塩素化~10 塩素化までの各塩素数ごとの PCB 同族体 10 種の含有率を認証した標準物質です。認証値は, JSAC 0451 (低濃度) では, PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 14.17 pg TEQ/g, CoPCB12 種合計で 2.87 pg TEQ/g, PCB 合計は 87.4 ng/g, JSAC 0452 (高濃度) では, PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 58.9 pg TEQ/g, CoPCB12 種合計で 16.66 pg TEQ/g, PCB 合計は 634 ng/g です。頒布価格: 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員のみ 105,000 円, その他は 157,500 円 (送料込み)。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用 河川底質標準物質 低濃度 (JSAC 0431), 高濃度 (JSAC 0432)』

底質中の塩化ジベンゾジオキシン (PCDD) と塩化ジベンゾフラン (PCDF) の異性体 17 種, ジオルト体を除くコプラナー PCB (CoPCB) 12 種, 及び 1~10 塩素化までの各塩素数ごとの PCB 同族体 10 種の含有率を認証した標準物質です。認証値は, JSAC 0431 (低濃度) では, PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 45.1 pg TEQ/g, CoPCB12 種合計で 9.2 pg TEQ/g, PCB 合計は 1003 ng/g, JSAC 0432 (高濃度) では, PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 63.7 pg TEQ/g, CoPCB12 種合計で 13.9 pg TEQ/g, PCB 合計は 1530 ng/g です。頒布価格: 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員のみ 105,000 円, その他は 157,500 円 (送料込み)。

『ダイオキシン類分析用フライアッシュ標準物質 高濃度 (JSAC 0501), 低濃度 (JSAC 0502)』

フライアッシュ中の塩化ジベンゾジオキシン (PCDD), 塩化ジベンゾフラン (PCDF) 及びコプラナー PCB (CoPCB) の含有率を認証した標準物質です。認

証値は PCDD 及び PCDF の異性体 17 種ならびに CoPCB12 種に対して, また PCDD/PCDF について塩素数 4 ないし 8 までの塩素数ごとの同族体について設定されています。JSAC 0501 では PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 2.58 ng TEQ/g, CoPCB12 種合計は 0.02 ng TEQ/g, JSAC 0502 ではそれぞれ 0.93 ng TEQ/g, 0.0172 ng/TEQ/g です。頒布価格: 50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 105,000 円, その他は 157,500 円 (送料込み)。

『ダイオキシン類分析用土壌標準物質

低濃度 (JSAC 0421), 高濃度 (JSAC 0422)』

土壌中の塩化ジベンゾジオキシン (PCDD), 塩化ジベンゾフラン (PCDF) 及びコプラナー PCB (CoPCB) の含有率を認証した標準物質です。認証値は PCDD 及び PCDF の異性体 17 種ならびに CoPCB12 種に対して, また PCDD/PCDF について塩素数 4 ないし 8 までの塩素数ごとの同族体について設定されています。JSAC 0421 では PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 37.8 pg TEQ/g, CoPCB12 種合計は 4.1 pg TEQ/g, JSAC 0422 ではそれぞれ 112 pg TEQ/g, 11.8 pg/TEQ/g です。頒布価格: 60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 105,000 円, その他は 157,500 円 (送料込み)。

*その他の標準物質につきましては下記申込先までお問合せください。

申込方法 希望標準物質名, 氏名 (会員の場合は会員番号), 所属, 電話番号, 送付先, 請求書宛名を明記の上, 下記にお申込下さい。なお, 価格は送料込みです。
申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 305 号 日本分析化学会標準物質係 [電話: 03-3490-3351, FAX: 03-3490-3572, E-mail: shomu@jsac.or.jp]

世界一のリンゴ「ふじ」の特性解析

日本発のリンゴ「ふじ」は2001年に生産量世界一と認定された。アメリカ産品種「国光」と「デリシャス」の交配（1939年）¹⁾から60年以上を経て達成した快挙であった。甘い風味とジューシーで硬い食感、日持ちの良さが魅力の「ふじ」は、当時のブリーダーの感覚（味覚、嗅覚、触覚）と勘を頼りに選抜された。その優れた形質の本質と制御機構は、分析化学の進歩とともに徐々に明かされ、次世代品種の育種に活かされている。本稿ではその一端を紹介したい。

1 風味の解析-みつ入りと関連して

「ふじ」は「デリシャス」の甘い風味とみつが入りやすい形質を受け継いでいる。国内では、みつ入り果の風味の良さが「ふじ」の価値を高めているともいえる。その人気の高さはリンゴの成分分析（プロファイリング）と官能評価の統合解析から明らかになった²⁾。客観的な官能評価（定量的記述法：QDA）により糖度に差がない「ふじ」のみつ入り果とみつなし果の風味を解析すると、鼻先で嗅いだニオイではみつ入り果が甘くフルーティだが、鼻をつまんで食べると甘さや呈味に有意差は認められなかった。みつ入りリンゴの香気成分が甘い風味を強化しているものと推定される。一方、GC-MSを用いた香気・呈味成分プロファイリングでは、みつ入り果に共通してエチルエステル類の含有量が顕著に高かった。エチルエステル類は嗅覚の閾値が小さくフルーティ・スイートな香気特性を持つことから、みつ入りリンゴの風味に影響していることが想定された。

リンゴにエタノール蒸気を吸収させると容易に組織内の脂肪酸とエチルエステルを生成する。これを利用して、みつ無し「ふじ」に対してエタノールをベースとするアルコール混合物を数種類吸収させ、香気成分（特にエステル類）の組成に幅のある「ふじ」を作成し、QDAに供した。その結果、エチルエステル類の濃度と官能評価における甘い香りの強さには正の相関が認められた（図1）。また、男女70人に好みを問う消費者テストでも、エチルエステル濃度の高いサンプルの評価が高かった。みつ入りリンゴの嗜好性の鍵にはエチルエステル類の甘い風味が関与していることが明らかとなった²⁾³⁾。

「ふじ」の父「デリシャス」はみつ入り特性を持つ古い品種だが、貯蔵中の軟化が速く、みつ入り部分が褐変することで知られている。これを受けて、みつ入り品種はおしなべて軟化・褐変を起こしやすいというイメージ

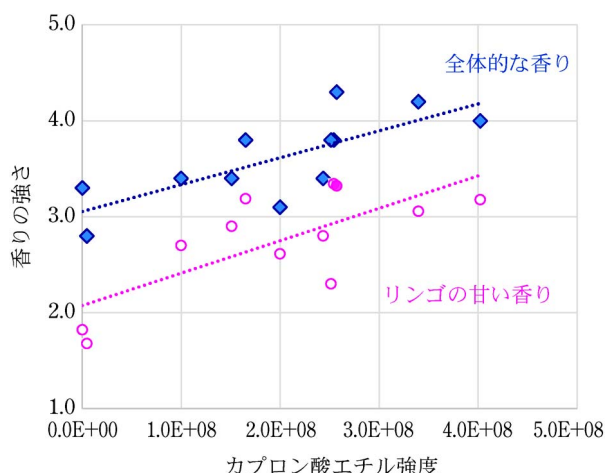


図1 リンゴのエチルエステル発生量（カプロン酸エチル強度）と香りの強さ³⁾

トレーニングされたパネル10名のニオイかぎによる客観的評価。炭素数3~6の脂肪酸エチルエステル類のピーク面積は互いに相関が高く、他のエチルエステルも同様の関係がみられる。

が定着し、欧米では現在もみつ入りを避ける早期収穫が推奨されている。しかし、国内の複数の研究機関でリンゴ品種のみつ入りと貯蔵障害を調べた結果、「ふじ」とその孫である「あおり21」はみつ部分の褐変が少なく、「ふじ」は普通冷蔵で3~4か月、「あおり21」は半年にわたる保存も可能であった⁴⁾⁵⁾。この褐変を起こしにくいという「ふじ」の極めて画期的な特性が“芳醇な風味を呈するみつ入りリンゴ”という新たな商品価値を生み出したといえる。

現時点で、「ふじ」の褐変の生じにくさの詳細は不明であるが、過剰なみつや長期にわたる貯蔵では「ふじ」であっても障害発生のリスクはある。春先までの消費と長期貯蔵用を作り分け、適正に流通させる取り組みが行われている。

2 食感の解析

「ふじ」のもう一つの優れた特性は日持ちの良さにある。パリッとした歯切れの良さや果肉の硬さは新鮮なリンゴの魅力の一つだ。リンゴはいずれ軟化する運命にあるが、その速度は品種によって大きな差がある。「デリシャス」は軟化が速く、「国光」は当時では硬く貯蔵性のある品種であった¹⁾。

軟化過程の二つの重要な要素である粉質化と果肉細胞の膨圧の低下速度が解析された⁶⁾⁷⁾。粉質化とはリンゴが老化によりモサモサした食感になる現象である。果肉

の隣接する細胞同士の接着がゆるみ、ばらばらになることで引き起こされる。その程度はスクロース溶液中で果肉切片を振とうし、崩れずに残存した果肉の量として測定される。軟化（硬度の低下）はペネトロメーターで、細胞膨圧はサイクロメーターで計測する。

Iwanami らによる軟化速度が異なる 27 品種の解析では⁷⁾、粉質化する品種は例外なく軟化が速く、膨圧の低下速度の影響はなかった。一方、粉質化しない品種では、軟化速度は膨圧の低下速度と正の相関があった。すなわち、軟化が遅い品種の条件は①粉質化せず、②膨圧の低下速度が緩やかな品種に限られる。「ふじ」とその子孫「千秋」「きたろう」「シナノゴールド」はこの条件を満たしており、実際に長期に硬さを保てる品種である。

「デリシャス」の枝代わり品種「スターキングデリシャス」も軟化速度が速い。これは粉質化する特性を持つためであり、膨圧の減少速度は遅いことが実測により判明した。一方、「国光」は粉質化はしないが膨圧の低下速度は平均的であり、「ふじ」よりも軟化は速い。これらを総合すると、「ふじ」は硬い肉質の「国光」から粉質化しない形質を、粉質化に伴い軟化する「デリシャス」からは隠し持っていた膨圧低下速度の緩やかな形質を受け継ぎ、特徴的な硬い食感やそれを長期間維持できる優れた形質を獲得したものと考えられる。「ふじ」は長らく「みつ入りリンゴは軟化と褐変を起こしやすい」とされてきた常識を二つとも覆した、奇跡の品種とも呼ばれている。

3 家系解析

「ふじ」後代の品種・系統の染色体上には「ふじ」染色体が伝播しており、染色体領域の型（ハプロタイプ）と形質との相関を調査すれば、「ふじ」の優れた形質を制御する染色体領域を解析することができる。「ふじ」はその優れた形質から、育種親として数多く利用されており、多数の家系品種（「ふじ」とその親を祖先とする品種）が育成されている。この恵まれた材料を解析することにより、有用形質の原因染色体領域の特定が実施された⁸⁾。

次世代シーケンサーで解読した「ふじ」のゲノム配列と、「ゴールデンデリシャス」の公開配列の比較に基づいて開発した、1014 個の一塩基多型（SNP）マーカーを用いて、115 の「ふじ」家系品種・系統の遺伝子型解析を行い、これらの品種・系統に伝播した「ふじ」の染色体領域とハプロタイプを追跡した。「ふじ」の染色体は「国光」および「デリシャス」由来の染色体で構成されているから、ハプロタイプは「国光」型と「デリシャ

ス」型に区別できる。染色体領域ごとに、「国光」型を持つ品種と「デリシャス」型を持つ品種の形質を比較した結果、収穫期、酸度、みつ入り程度、粉質化程度と関連する領域が検出された。具体的には、第 14 番染色体にみつ入り程度、第 1 番染色体に粉質化と関連する領域があり、それぞれの領域が「デリシャス」型の品種はみつ入り程度または粉質化程度が高いことが明らかになった。

このようにして得た遺伝情報は、これらの形質をターゲットとした新品種のゲノム選抜に利用できる。「ふじ」は交配から 12 年後に初めて実がなったが、ゲノム選抜では結実を待つことなく幼植物のうちに選抜できるので、育種の飛躍的なスピードアップにつながる。また、「デリシャス」系に頻出するみつ入りと粉質化は独立した形質であることが家系解析からも確認できたことになる。今後、膨圧の低下速度や褐変抵抗性のような複雑な現象についても生理的なメカニズムの解明とその制御領域が明らかになることを期待する。

地域発を世界の中の日本発と解釈し、「ふじ」を例に高品質農産物を開発する過程の様々な分析について紹介した。多様な分析項目とその意義を重視したため、各分析技術の詳細を紹介できなかつた。興味を持たれた方は原著を参照していただければ幸いである。

本研究の一部は生研支援センター「革新的技術開発・緊急展開事業（うち先導プロ）」の支援を受けて行った。

文 献

- 1) 定盛昌助：農業技術，**27**, 419 (1972).
- 2) 田中福代，岡崎圭毅，樫村友子，大脇良成，立木美保，澤田 歩，伊藤 伝，宮澤利男：日本食品科学工学会誌，**63**, 101 (2016).
- 3) F. Tanaka, F. Hayakawa, M. Tatsuki : *Molecules*, **25**, 1114 (2020).
- 4) 葛西 智，小林 達，工藤 剛，後藤 聡：園芸学研究，**18**, 173 (2019).
- 5) 小野寺玲子，工藤 信，高橋和博，伊東良久，中村ゆり，羽山裕子：東北農業研究，**63**, 111 (2010).
- 6) H. Iwanami, S. Moriya, N. Kotoda, S. Takahashi, K. Abe. : *Hortscience*, **40**, 2091 (2005).
- 7) H. Iwanami, S. Moriya, N. Kotoda, K. Abe : *Hortscience*, **43**, 1377 (2008).
- 8) M. Kunihisa, S. Moriya, K. Abe, K. Okada, T. Haji, T. Hayashi, Y. Kawahara, R. Itoh, T. Itoh, Y. Katayose, H. Kanamori, T. Matsumoto, S. Mori, H. Sasaki, T. Matsumoto, C. Nishitani, S. Terakami, T. Yamamoto : *Breeding Science*, **66**, 499 (2016).

〔国立研究開発法人農業・食品産業技術
総合研究機構 田中福代〕

全反射蛍光 X 線分析法による微量分析の研究動向

松山 嗣史，辻 幸一

1 TXRF 法の特徴

X 線の物質への屈折率は 1 よりわずかに小さく、気相（もしくは真空）から物質に対して視射角（ 90° - 入射角）で X 線が照射される際に物質表面で全反射現象が生じる。つまり、可視光や赤外光での内部全反射と異なり、外部全反射現象となる。その全反射臨界角は非常に小さく、たとえば 17.48 keV の X 線をシリコン基板に照射した際の臨界角は約 0.1° である。全反射蛍光 X 線（TXRF: Total reflection X-Ray Fluorescence）分析法はこの X 線の外部全反射現象を利用した蛍光 X 線分析であり、微量分析に適している。1971 年の Yoneda, Horiuchi らの論文¹⁾では、光学的に平坦な基板上に存在する微粒子状の試料の高感度分析が報告されており、分析法の提案から装置開発に至るまで日本人研究者が大きく貢献した分析法と言える。図 1 に TXRF の測定配置図を示す。1 次 X 線は試料基板に対してすれすれの視射角で入射され、エネルギー分散型 X 線検出器を試料直上の大きく空いた空間に接近して配置される。試料からの蛍光 X 線は大きな立体角で検出されるため、一般的な蛍光 X 線分析法に比べて検出強度が増大する。一方、1 次 X 線は全反射されるため、試料への侵入深さは数 nm と浅く、1 次 X 線の散乱も抑えることができ、バックグラウンド強度は軽減される。よって、TXRF 分析では検出下限が向上することから、微量分析に關

る研究が進んでいる。図 1 に示すように、X 線全反射現象を利用した関連手法についても研究が進んでおり、これらについても本稿にて研究動向を紹介する。

TXRF 分析の初期においては半導体分野におけるシリコンウェーハの表面汚染分析を目指して研究が行われた。電子やイオンビームをプローブとする各種の表面分析法が超高真空下で行われることを考えると、大気圧下もしくは低真空下で表面分析が可能な TXRF 法は大変ユニークである。表面分析の観点からの研究に加えて、微量分析法としての TXRF 法の応用研究が進んでいる。2000 年から 2010 年における TXRF 研究の動向は、本誌における進歩総説として以前にまとめられている²⁾、本進歩総説では主に 2010 年から 2020 年までに出版された全反射蛍光 X 線分析法と関連手法に関する原著論文をいくつかの項目に分けて紹介する。取り上げた論文は、論文検索データベース（Web of Science など）を中心に検索したものである。図 2 には、2010 年以降の TXRF 分析に関する論文数の年度ごとの分布を示す。毎年、40 編以上の論文が出版されており、TXRF 法が普及していることを示している。なお、図 2 には、後述の斜出射蛍光 X 線分析法（GE-XRF: Grazing Exit (または、Emission) X-Ray Fluorescence) に関する論文数も併せて示している。

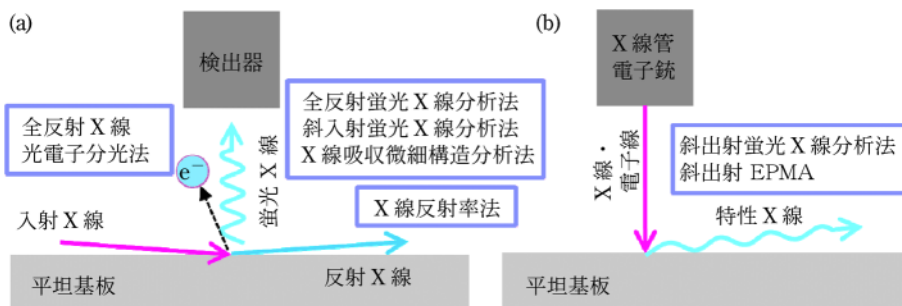


図 1 X 線全反射現象を利用した分析手法

Research Trend of Trace Elemental Analysis by Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis.

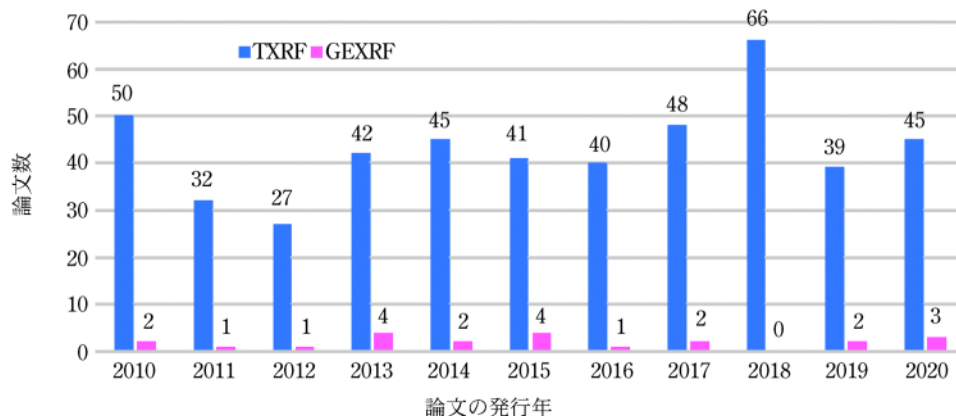


図2 TXRF分析法とGEXRF分析法に関する論文数の推移

表1 2010年以降のTXRF法と関連手法に関する国際会議

| 回 | 年/月 | 国 | 都市 | 議長 | プロシーディング |
|---------|--------|------|----------------|------------------------|--------------------------------------------------------|
| 14 | 2011/6 | ドイツ | ドルトムント | Alex von Bohlen | — |
| 15* | 2013/9 | 日本 | 大阪 | 合志陽一, 辻幸一 | Virtual issue Spectrochim. Acta B, 101 , (2014) |
| 16** | 2015/8 | アメリカ | コロラド州ウエストミンスター | Mary Ann Zaitz | Adv. X-ray Anal, 59 , (2016) |
| 17 | 2017/9 | イタリア | ブレシア | Laura Eleonora Depero | Virtual issue Spectrochim. Acta B, 144 , (2018) |
| 18 | 2019/6 | スペイン | ジローナ | Eva Marguí | Virtual issue Spectrochim. Acta B, 164 , (2020) |
| 19 (予定) | 2023 | ドイツ | クラウスタール | Ursula E. A. Fittschen | |

* 第49回X線分析討論会と共同開催

** 第64回デンバーX線会議と共同開催

2 TXRF法をとりまく活動

TXRF分析に関する国際会議は、基本的に2年に一度の頻度で開催されており、2010年以降は表1に示すように開催されている。そのプロシーディングは主に Spectrochimica Acta Part B 誌に特集号としてまとめられており、この分野の研究動向を調べることができる。加えて、最近ではヨーロッパにおけるTXRF分析のネットワーク：COST Action CA18130-ENFORCE TXRF (European network for chemical elemental analysis by TXRF) が立ち上げられ、TXRF分析研究が活性化している³⁾。ENFORCEでは、四つのWG（装置、標準化、試料準備法、データ解析）におけるTXRF基礎研究、及び四つのSG（環境、表面・薄膜、バイオ・医療

診断、食品）におけるTXRF応用研究と情報交換が実施されている。さらに、普及教育活動としてTXRF法の summer school も実施され、80名近くの参加者があった⁴⁾。この分野の新しい動きとして注目したい。

TXRF法の国際標準化も進められており、ISO (International Organization for Standardization) において表面化学分析の国際標準を取り扱う専門委員会であるTC201の下にSC10 (X-ray Reflectometry (XRR) and X-ray Fluorescence (XRF) Analysis) が2016年に日本からの提案で設けられ、TXRF法の国際標準規格が審議されている。これまでに、以下のような国際標準規格が制定され、①②④については、日本工業規格としても翻訳されている。

- ① ISO14706:2000 Surface chemical analysis -- Determination of surface elemental contamination on silicon wafers by total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy
- ② ISO17331:2004 Surface chemical analysis -- Chemical methods for the collection of elements from the surface of silicon-wafer working reference materials and their determination by total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy
- ③ ISO/TS 18507: Surface Chemical Analysis -- Technical Specification for the use of Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy in biological and environmental analysis
- ④ ISO 20289: 2018 Surface Chemical Analysis -- Total Reflection X-ray Fluorescence analysis of water

国内においては、日本分析化学会X線分析研究懇談会が主催するX線分析討論会でTXRFに関する報告が継続的になされており、その研究内容は毎年3月末に発行される「X線分析の進歩」誌にて報告されている。さらに、X線分析研究懇談会主催の「蛍光X線分析の

実際」と称する X 線分析講習会が 2 年に一度開催され、TXRF 法の普及活動がなされている。

3 TXRF 分析に関する著書や総説

TXRF 分析に関する単行本の第 2 版として 2015 年に 500 頁を超える成書が出版された⁵⁾。TXRF 法の原理、装置構成、試料準備法、定量分析、各種試料への応用が盛り込まれている。日本においても、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会が監修する「蛍光 X 線分析の実際」の第 2 版が 2016 年に出版され、TXRF 法についても解説されている⁶⁾。同様に、日本分光学会の分析法シリーズとして、「X 線分光法」が 2018 年に出版され、X 線分析の要素技術や蛍光 X 線分析法の原理に続いて、TXRF 法についての解説がある⁷⁾。

その他に、スペインの研究グループによる TXRF の試料準備法に関する総説論文が出版されている⁸⁾⁹⁾。特に、文献 [8] では、試料準備法に関して分離・濃縮などの詳しい手順が多く文献とともに記載されているので、この分野の動向を知るには有効である。また、TXRF 法と他の競合する分析法（原子吸光法、ICP 発光分析法・質量分析法など）との分析特性の比較に関する文献も多くみられる¹⁰⁾。

4 要素技術の進展

TXRF 法の感度は 1 次 X 線の強度に依存するため、1 次 X 線の高強度化は重要であり、各国の放射光施設において TXRF 分析が報告されている¹¹⁾¹²⁾。Elettra 放射光施設 (Trieste, イタリア) での国際原子力機関のビームラインにおいて TXRF 装置が組み上げられ、13.0 keV の X 線を励起源とし、特にバイオ関連試料の TXRF 微量分析に利用されている¹¹⁾。上海シンクロトン放射光施設 (中国) での TXRF 分析においても、Cr に対して 1.1 pg、Zn に対して 0.28 pg の検出限界が報告されている¹²⁾。放射光を光源とする TXRF 分析と X 線封入管を光源とする TXRF 分析の比較が研究されている¹³⁾。Elettra 放射光施設では X 線エネルギーを 3.8 keV や 5.41 keV のように調整できる。そこで、軽元素に対する検出限界について、実験室での Cr の X 線管からの Cr K α を光源とする場合と比較し、放射光 TXRF では 2~3 倍良い検出限界を報告している。(例えば、放射光 3.8 keV を励起源とする TXRF 実験では Mg に対して 103 pg)。このように、放射光を光源とする場合には、1 次 X 線のエネルギーを目的とする分析対象の蛍光 X 線の励起に対して最適化できることが強みとなっている。

実験室における TXRF の高感度化のために、液体金属をターゲットに用いたメタルジェット方式の X 線管の利用が報告されている¹⁴⁾。高速で流れる液体 Ga ジェットを用いることで、X 線ターゲットへの冷却効

率が向上し、照射電子量を増やすことが可能となる。Ga K α を励起源として TXRF 実験を行い、Ni に対して 0.3 pg の検出限界を報告している¹⁴⁾。メタルジェット方式の X 線管では、X 線発生源が小さいので、TXRF 分析以外に微小部 XRF 分析への適用も有効と考えられる。

TXRF 分析は X 線全反射現象を利用するため単色化された 1 次 X 線を用いることが多いが、あえて白色 X 線を励起源とすることで、微量分析を行う研究も報告されている¹⁵⁾。また、Rh の X 線管を光源として、Rh L 線励起と Rh K 線励起を使い分けることで、軽元素から重元素までの高感度 TXRF 分析を実現している¹⁶⁾。軽元素の TXRF 分析では測定雰囲気も重要であり、真空下での TXRF 分析¹⁷⁾ や窒素ガス置換による効果¹⁸⁾¹⁹⁾ が研究されている。大気下での TXRF 分析で観測される Ar からの蛍光 X 線強度を用いた定量分析も検討されている²⁰⁾。X 線の光路で励起される Ar の蛍光 X 線強度が平坦基板上での X 線定在波の形成状況を反映しているという考えに基づいて、目的元素からの XRF 強度との比をとることで、TXRF 分析における内標準法と同様な分析精度が得られると報告している。

TXRF 装置の小型化についても報告がある。白色 X 線を光源とし、X 線導波路や局所的な真空チャンバーを備えた小型 TXRF 装置が開発され、mg L⁻¹ レベルの検出限界が報告されている²¹⁾²²⁾。一方、X 線導波路の中に、試料を置く配置をとった小型 TXRF 装置も報告されており²³⁾、装置の小型化と高感度化を実現する方法として注目される。

キャピラリー X 線光学素子を利用した TXRF 装置の改良について報告されている²⁴⁾²⁵⁾。北京師範大学の研究グループでは、モノキャピラリーで集光した X 線ビームを全反射配置で試料に照射し、かつ、検出器の前にポリキャピラリーハーフレンズを用いて、共焦配置とすることで、微小部の TXRF 分析を行っている²⁵⁾。なお、本進歩総説の著者らのグループも、ポリキャピラリー X 線レンズを励起側に用いた TXRF 分析装置を 2006 年に開発し²⁶⁾、同年には X 線検出器の先端にピンホールを取り付けることで、微小部 TXRF 法を提案している²⁷⁾。

5 TXRF 分析における試料準備

TXRF 法は多くの分野で利用され普及しつつあるものの、その定量結果は試料準備法に依存するところが大きい。例えば、分析時間、試料液滴の乾燥条件、試料乾燥痕の形状、乾燥痕の検出器に対する相対位置や体積などは実験パラメータとして重要である。回収率や相対標準偏差の観点から、最適な試料準備法について議論されている²⁸⁾²⁹⁾。本進歩総説の著者らも、TXRF 分析における X 線検出器に対する乾燥痕の相対的な位置が定量

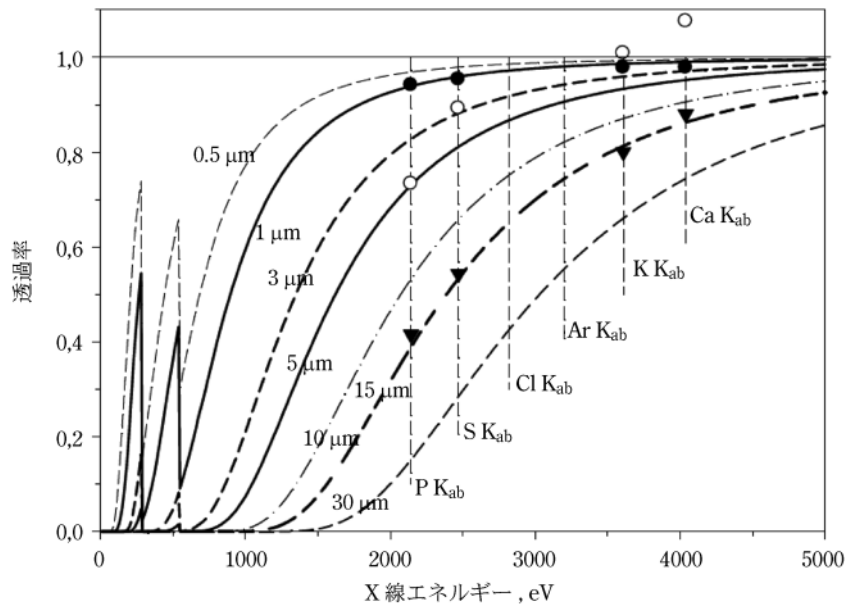


図3 ショ糖の厚さに対する透過率のエネルギー依存性 (文献 31 より転載)

結果にどう影響するか研究を進め、スライドガラス上の異なる場所に点状の乾燥痕を作製し、合計 25 枚の試料を定量分析し、乾燥痕の検出器に対する相対位置が定量結果にどう影響するかを実験的に明らかにした³⁰⁾。内標準法による定量分析においては、分析元素の X 線エネルギーが内標準元素のものと近いことが望ましく、マトリックス効果、つまり試料乾燥痕内での蛍光 X 線の吸収の影響を受けることを考えておかなければならない。Alex von Bohlen らは、身近にある試料としてココア・コーラを分析対象として、TXRF 法におけるマトリックス効果について議論している³¹⁾³²⁾。異なる厚さのショ糖に対して X 線吸収の様子を計算しており、図 3 に示すように、4 keV 以下の低エネルギーにおいて X 線吸収の影響が大きいことがわかる。つまり、軽元素の TXRF 分析において乾燥痕内においてのマトリックス効果が顕著に表れることを指摘している。

ウィーン工科大学の研究グループは、乾燥痕の形状(円筒形、球形、リング形など)をパラメータとし、蛍光 X 線強度がどのように変化するかをシミュレーションしている³³⁾。この論文においては、リング形状の乾燥痕が TXRF 分析において理想的な形状であると結論している。また、同グループは、放射光の微小部 XRF 分析を利用して TXRF 乾燥痕の元素分布を調べている³⁴⁾。信頼性のある TXRF 定量分析を行うには、乾燥痕の均質性が重要であることを述べている。一般的に TXRF 分析の乾燥痕は、撥水性基板を用いて点状に作製することが望ましいとされる³⁵⁾。しかしながら、マトリックス効果の影響が顕著になる水溶液試料に対しては、X 線吸収の影響を最小限にとどめるために乾燥痕の厚さを薄くすることも重要である。そこで、本進歩総説の著者らは、薄膜様の乾燥痕を作製することを提案し

ている。その一つの方法として、半導体分野で利用されるレジストパターンをガラス基板上に作製し、そこに液滴を滴下することで、広く薄く広がった乾燥痕の作製に成功している³⁶⁾。また、基板に機械的な振動を加えつつ、乾燥させることで、リング状乾燥痕の形成を避けて検出限界の向上を図る方法が提案されている³⁷⁾。

一方、薄膜様の乾燥痕を作製する代わりに、複数の点状乾燥痕を作製する方法も検討されてきた。シリコンウェーハを HF 蒸気中に曝露すると複数の乾燥痕が得られる。これを分析対象とする VPT-TXRF 法はシリコンウェーハの高感度な微量分析法として開発され³⁸⁾、そのラウンドロビンテストの結果も報告されている³⁹⁾。より積極的に多数の微小乾燥痕を作製する方法として、ピコリットルオーダーの液滴を多数作製する手法が検討されており、個々の微小乾燥痕の形状なども解析されている⁴⁰⁾。試料直上に X 線カラーカメラを配置し全反射条件で 1 次 X 線を照射し、この手法によって作製された複数の乾燥痕のシャドウ効果を検証している⁴¹⁾⁴²⁾。X 線の照射方向に対する複数乾燥痕の相対的な並びを変化させつつ 1 次 X 線の吸収効果を直接的に検証できる方法として有用である。

フライアッシュの微粒子試料の TXRF 分析において、懸濁法とマイクロ波分解法で試料を準備し、ICP 発光分析法・質量分析法による定量分析結果と比較している⁴³⁾。臭素は加熱過程で揮発の恐れがあるので、加熱温度・時間に注意が必要であることが指摘されている⁴³⁾。

その他の試料準備法として水溶液試料中の対象元素の濃縮法も重要である。例えば、グラフェンを用いて分析対象種を捕集・分離し、マトリックス効果を軽減した状態で TXRF 分析を行うことは有効である⁴⁴⁾⁴⁵⁾。また、

表 2 2010～2020 年における主な TXRF 分析の適用例

| 環境試料 | 主な測定対象元素 | 引用文献番号 |
|----------------|------------------------|--------|
| 土壌試料 | 鉄, セレン | 48 |
| | チタン, マンガン, 銅, 亜鉛 | 49 |
| | アルミニウム, カリウム, 鉛 | 50 |
| 大気中浮遊粒子 | カリウム, 鉄, 亜鉛, ルビジウム | 51 |
| | 硫黄, カルシウム, 亜鉛, 鉄 | 52 |
| | 鉛 | 53 |
| | カルシウム, 鉄 | 54 |
| | 硫黄, 塩素, 亜鉛 | 55 |
| | マンガン, 銅, 鉛 | 56 |
| 廃水 | クロム, マンガン, カドミウム | 57 |
| 模擬海水 | クロム, マンガン, 鉄 | 58 |
| 海水 | カドミウム | 59 |
| 飲料水・食料品及び生活用品 | | |
| お茶 | カリウム, 銅, ルビジウム | 60 |
| ワイン | 鉄, 銅, 亜鉛, 鉛 | 61 |
| 油 | 硫黄 | 62 |
| ミルク | リン, 硫黄, カリウム, カルシウム | 63 |
| はちみつ | カリウム, カルシウム, クロム, マンガン | 64 |
| 野菜 | カリウム, 硫黄 | 65 |
| サプリメント | リン, カルシウム, マンガン, 鉄 | 66 |
| ポリエステル繊維 | カルシウム, 亜鉛, チタン, ゲルマニウム | 67 |
| ステンレス食器からの溶出液 | クロム, ニッケル, マンガン | 68 |
| ガソリン | 硫黄 | 69 |
| プラスチックからの溶出液 | カルシウム, 鉄, 亜鉛, 臭素 | 70 |
| 生体関係試料 | | |
| 口腔液 | リン, カリウム, カルシウム, 銅 | 71 |
| | アルミニウム, チタン, バナジウム | 72 |
| 尿 | クロム, マンガン, 銅, 亜鉛 | 73 |
| 血液 | リン, 硫黄, カリウム, カルシウム, 鉄 | 74 |
| β -アミロイド | リン, 硫黄, カリウム, 鉄, 銅, 亜鉛 | 75 |
| ビタミン12 | コバルト | 76 |
| プロテイン | リン, 硫黄 | 77 |
| ワクチン | 水銀 | 78 |
| 犬の毛 | ヒ素 | 79 |
| 組織試料 | リン, 塩素, チタン, 鉄, 銅 | 80 |
| MRI 薬品 | ガドリニウム | 81 |
| エネルギー材料及び核燃料物質 | | |
| リチウムイオン電池 | マンガン, コバルト, ニッケル | 82, 83 |
| 核燃料 | カリウム, カルシウム, クロム, マンガン | 84 |
| | カルシウム, クロム, マンガン, ウラン | 85 |
| | ルビジウム, トリウム, ウラン | 86 |
| | トリウム, ウラン | 87, 88 |
| | 臭素, ルビジウム, トリウム, ウラン | 89 |
| | 臭素, トリウム, ウラン | 90 |

試料基板をゾルゲル法により化学修飾することで、5 価のヒ素を選択的に定量分析する方法が報告され⁴⁶⁾、液液抽出の手法を用いて天然水中の微量ウランの分析も報告されている⁴⁷⁾。

6 TXRF 法の応用例

ここでは、表 2 に示す過去 10 年以内に報告された TXRF 分析法の応用例についてまとめる。特に近年では、環境試料や食品・生活用品、バイオ試料、核燃料物質を含むエネルギー材料の分析に多く用いられている。環境試料として、土壌試料^{48)~50)}、大気中浮遊粒子（エアロゾル粒子）^{51)~56)}、廃水⁵⁷⁾、海水⁵⁸⁾⁵⁹⁾の TXRF 分析が盛んに用いられた。土壌試料の分析において、基板上に試料をそのまま保持した場合、計測したスペクトル内のバックグラウンド信号強度が増加するため測定感度が悪化する。そこで、Allegretta らは粘土と界面活性剤を混合した試料を、撥水加工を施した試料基板に滴下し、ppm オーダーの Sr を分析できることを報告している⁵⁰⁾。大気中浮遊粒子の分析ではエアロゾルを捕集したメンブレンフィルターを試料基板上で直接溶解する方法が提案され、大気中浮遊粒子の発生源の同定などを目的とした微量元素分析への応用が注目されている⁵⁶⁾。その他に、廃棄されたバッテリーや電子機器から溶出した金属元素による土壌の汚染状況分析にも用いられ、環境汚染評価および作業環境測定などにも活用できることが示されている。飲料水・食品を含む生活用品については、お茶⁶⁰⁾、ワイン⁶¹⁾、油⁶²⁾、ミルク⁶³⁾、はちみつ⁶⁴⁾、野菜⁶⁵⁾、サプリメント⁶⁶⁾、ポリエステル繊維⁶⁷⁾、ステンレス鋼製の食器からの溶出液⁶⁸⁾、ガソリン⁶⁹⁾などの分析例が報告されている。他にもプラスチック玩具から溶出する過程のモニタリング方法の開発⁷⁰⁾なども行われていた。ミルクやはちみつの分析では、試料を加熱したのちに酸分解する試料調製がなされた。この試料調製により、10 ppb~数十 ppm 程度の測定感度で遷移元素を分析できることが明らかになっているので、食品及び製品の検査などへの展開が期待される。また、界面活性剤を用いた試料調製方法に関する報告もあった⁴⁸⁾⁵⁰⁾⁶²⁾。界面活性剤を用いることは、円形の乾燥痕を形成することができるとして有用であるが、一方で試料内部の軽元素から放射される蛍光 X 線は界面活性剤内で吸収されるため十分な測定感度があるとは限らない。それゆえ、乾燥痕内部での吸収の少ない試料準備法を開発していく必要があると考えられる。

生体試料としては、口腔液⁷¹⁾⁷²⁾、尿⁷³⁾、血液⁷⁴⁾、 β -アミロイド⁷⁵⁾、ビタミン¹²⁷⁶⁾、プロテイン⁷⁷⁾、ワクチン⁷⁸⁾、犬の毛⁷⁹⁾の分析が行われていた。例えば、プロテイン中の P と S の濃度比を算出するために TXRF 分析法が用いられた。これらの蛍光 X 線エネルギーが低いため、試料室内を真空に保つことで分析が行われた。

その結果、硫黄、リンともに数十 pg という非常に高感度に分析できることが報告されており、生態試料中の微量元素の分析に適応できることが示されている⁷⁷⁾。さらに、ポーランドの研究グループは凍結乾燥した組織片の蛍光 X 線元素マッピングを取得しつつ TXRF 分析を行い、乾燥痕内の元素分布が測定結果に及ぼす影響について研究が進められている⁸⁰⁾。内標準元素と標的元素の乾燥痕内での分布が定量結果に影響を及ぼす可能性があるため、今後は、凍結乾燥した試料片などの応用試料だけでなく一般的な水溶液試料についても両者の相関を取得するなどしてさらに議論する必要がある。加えて、Gd ベースの MRI 用薬剤を投与された患者の排泄動態を解明するために TXRF 分析法が用いられており⁸¹⁾、人の健康評価および薬剤調査に対する応用も期待されている。

エネルギー材料分野において、Li イオン電池⁸²⁾⁸³⁾や U や Pu を含む核燃料物質の分析⁸⁴⁾⁸⁵⁾などへの応用が盛んに行われている。Li イオン電池に対しては、劣化状況を把握するために用いられている。Li イオン電池の正極には Mg 等を含むリチウム酸化物が用いられている。使用過程で溶出したこれらの遷移金属が負極側に堆積することで、サイクル寿命に大きな影響を与えることが示唆されており、微量の元素を簡便に分析できる TXRF 分析法がエネルギーリサイクル分野で活躍できることが示されている。Evertz らは、陰極をボール粉砕した後に界面活性剤と混合することで試料調製した⁸³⁾。また、2011 年の福島第一原子力発電所事故の復旧を目的として、水溶液中の U を迅速に分析するための方法も研究されている^{86)~90)}。U や Pu が長半減期核種なので (²³⁸U: 45 億年, ²³⁹Pu: 2 万 4 千年)、単位放射能あたりの原子の個数が多い⁸⁸⁾。それゆえ、長半減期核種を分析する場合、 α 線計測法などの放射線を計測する方法よりも TXRF 分析法のような原子の個数に依存する分析法が有利であると考えられる。このように、TXRF 分析法が放射性核種の新しい分析方法として活用されている。上記した試料の他にも射撃残渣の分析などの鑑定分野への応用も報告されている⁹¹⁾。

7 関連分析手法

X 線の全反射現象は、蛍光 X 線分析のみならず、他の分析手法にも利用されている。May カスケードインパクターを利用して大気中の浮遊粒子状物質を捕集し、HASYLAB 放射光ビームラインで全反射条件下での X 線吸収分光法 (XANES: X-ray absorption near-edge structure) により Cu と Zn の形態別分析を行なっている⁹²⁾。同様に、Misra らの研究グループは、シリコンウェハーに捕集した U 酸化物の微粒子に対して全反射条件下で XANES 分析を実施し、U の価数別高感度分析を報告している⁹³⁾。液体状のタンパク質膜の全反射

XANES も報告されている⁹⁴⁾。

X 線の全反射現象を X 線回折に応用した報告も見られる⁹⁵⁾。X 線の入射角を変えることで、侵入深さが制御できる。そこで、X 線回折の角度依存性を調べることで多層膜試料に対して、深さ選択的な構造解析を報告している⁹⁵⁾。また、全反射現象を利用した X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) も以前から提案されており⁹⁶⁾、表面敏感な状態分析が可能となっている。放射光施設 (SPring-8) にて照射 X 線のエネルギーを 5.95 keV とし、GaN 試料に対して全反射 XPS が行われている⁹⁷⁾。X 線の視射角を全反射臨界角近傍で変化させることで光電子の脱出深さを制御し、表面近傍の汚染や結晶性の評価につなげている。

図 2 に示したように、TXRF 法と相補的な関係にある斜出射蛍光 X 線分析法 (GE-XRF: Grazing exit (もしくは emission) X-ray fluorescence) が提案されている⁹⁸⁾。この手法では蛍光 X 線強度の取り出し角依存性を解析することで薄膜解析が行われている他、X 線マイクロビームを利用することで微小部の表面分析にも適用されている⁹⁸⁾。GE-XRF に関する総説記事⁹⁹⁾では、斜入射蛍光 X 線分析と斜出射蛍光 X 線分析の実験配置・解析方法及び深さプロファイリングについての研究の歴史もまとめられている。GE-XRF 法は表面敏感で微量分析に適しているが、TXRF 法のように励起側において単色化が必要ではないので、装置の小型化にも適している¹⁰⁰⁾¹⁰¹⁾。従来は、試料を傾斜させることにより出射角度を制御・走査し、蛍光 X 線強度の角度依存性を測定してきたが、X 線カメラを利用した非走査型の GE-XRF に関する論文が増加している。放射光施設 (SLS, スイス) において、200 μm \times 150 μm の X 線マイクロビームを励起源として、2 次元検出器として PILATUS 100K を利用して非走査で角度依存性を測定している¹⁰²⁾。同様の方法で、Si ウェハース中にドーブした Al の深さ分布解析が実施された¹⁰³⁾¹⁰⁴⁾。ESRF (Grenoble, フランス) において Si ウェハース中にドーブした Al 試料に対して、GI-XRF と GE-XRF の両面から測定を行い、精度の良い Al の深さ分布が得られている¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾。2 次元検出器を用いた GE-XRF 法は、平坦基板上に置かれたナノ粒子の構造解析にも利用されている¹⁰⁷⁾。同じく ESRF において 7.2 keV のエネルギーを有する X 線マイクロビーム (サイズ: 0.7 μm \times 0.3 μm) 励起源として、液滴から作製された乾燥痕の GE-XRF 元素イメージングが得られている¹⁰⁸⁾。励起源として、レーザープラズマから発せられる軟 X 線を用いた GE-XRF 測定が行われている¹⁰⁹⁾。照射 X 線のエネルギーは 1078 eV で、そのビーム径は 100 μm \times 100 μm である。試料から 65 mm の距離にカラー X 線カメラを配置し、角度依存性とエネルギー解析を同時に実現し、間隔の傾斜している多層膜試料に対して膜厚を評価してい

る¹⁰⁹⁾。また、Cu 酸化膜に対して、O K α 及び Cu L α を斜出射条件で測定した軟 X 線 GE-XRF 法が報告されている¹¹⁰⁾。

斜出射 X 線測定配置による X 線吸収分光も報告されている¹¹¹⁾。照射 X 線のエネルギーを Fe の K 吸収端近傍で変化させつつ、2 次元検出器を用いて出射角依存性を測定している。出射角度に応じて分析深さが変化するので、表面酸化膜の深さ分析が実施されている¹¹¹⁾。さらに、斜出射法は EPMA (electron probe microanalysis) に応用されている。すなわち、電子線を固体試料に照射し、発生した特性 X 線を斜出射で測定することにより、数百ナノメートルの薄膜試料が解析されている¹¹²⁾。

8 ま と め

TXRF 分析法は平坦基板に対する侵入深さが数 nm と浅い表面分析であることに加えて、微量分析 (ppb~ppm) を可能とする。この特性を活かして、関連の X 線分析手法との融合研究が新しい動向として注目される (図 1)。また、TXRF 分析における試料準備法として、乾燥痕の形状に着目した研究が盛んに行われてきた。乾燥痕の形状が定量値に大きな影響を与えることが指摘され、その均質化などについて更に研究が進められていくであろう。さまざまな試料を分析するために、特にキレート剤による元素分別法や乾燥痕の薄膜化法、界面活性剤の利用などの前処理方法の開発が行われていた。TXRF 分析法の長所の一つとして“測定の簡便さ”が上げられるので、更なる“試料調製の簡略・単純化”に期待したい。これにより、全反射蛍光 X 線分析法を用いた微量元素分析への需要が広がり、さまざまな分野への展開が期待される。

文 献

- 1) Y. Yoneda, T. Horiuchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 1069 (1971)
- 2) 国村伸祐, 河合 潤: *ぶんせき*, **2010**, 667.
- 3) ENFORCE TXRF ホームページ, ENFORCE TXRF, <https://enforcetxrf.eu/> (2021 年 5 月 23 日, 最終確認).
- 4) TXRF サマースクールホームページ, <http://www.microxraylab.com/en/iss-txrf> (2021 年 5 月 23 日, 最終確認).
- 5) R. Klockenkämper, A. von Bohlen (Eds): “*Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*”, 2nd edition (2015), (John Wiley & Sons, Inc.)
- 6) 辻 幸一: “全反射蛍光 X 線分析法”, 中井 泉編, “蛍光 X 線分析の実際”, 第 2 版 (2016), (朝倉書店).
- 7) 辻 幸一, 村松康司 編著: “X 線分光法”, (2018), (講談社).
- 8) I. de la Calle, N. Cabaleiro, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho: *Spectrochim. Acta B*, **90**, 23 (2013).
- 9) I. de la Calle, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho: *Spectrochim. Acta B*, **168**, 105843 (2020).
- 10) C. Vázquez, M. F. González Sintas, L. Cerchiatti: *X-Ray Spectrom.*, **49**, 374 (2020).

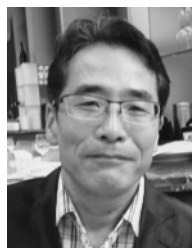
- 11) E. Marguá, M. Hidalgo, A. Migliori, J.J. Leani, I. Queralt, N. Kallithrakas-Kontos, C. Strelí, J. Prost, AG. Karydas : *Spectrochim. Acta B*, **145**, 8 (2018).
- 12) L. L. Wang, H. S. Yu, L. N. Li, X.J. Wei, Y. Y. Huang : *Nucl. Instrum. Meth. B*, **375**, 49 (2016).
- 13) K. Sanyal, B. Kanrar, NL. Misra, M. Czyzycki, A. Migliori, AG. Karydas : *X-Ray Spectrom.*, **46**, 164 (2017).
- 14) A. Maderitsch, S. Smolek, P. Wobrauschek, C. Strelí, P. Takman : *Spectrochim. Acta B*, **99**, 67 (2014).
- 15) K. Buddhadev, K. Sanyal, NL. Misra : *X-Ray Spectrom.*, **46**, 277 (2017).
- 16) J. Prost, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Rev. Sci. Instrum.*, **89**, 093108 (2018).
- 17) P. Wobrauschek, J. Prost, D. Ingerle, P. Kregsamer, NL. Misra, C. Strelí : *Rev. Sci. Instrum.*, **86**, 083105 (2015).
- 18) M. Holtkamp, CA. Wehe, F. Blaske, C. Holtschulte, M. Sperling, U. Karst : *J. Anal. At. Spectrom.*, **27**, 1799 (2012).
- 19) S. Imashuku, DP. Tee, J. Kawai : *Spectrochim. Acta B*, **73**, 75 (2012).
- 20) JF. Shao, WB. Jia, XL. Zhang, Y. Liu, XR. Tang, GC. Xiong, Q. Shan : *J. Anal. At. Spectrom.*, **35**, 746 (2020).
- 21) 国村伸祐, 菅原悠吾, 徳岡佳恵, 青野海奈, 杉岡大志郎, 袋井祐佳, 寺田侑一郎 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **68**, 325 (2019).
- 22) S. Kunimura, S. Kudo, H. Nagai, Y. Nakajima, H. Ohmori : *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 46108 (2013).
- 23) V. Panchuk, A. Goydenko, A. Grebenyuk, S. Irkaev, A. Legin, D. Kirsanov, V. Semenov : *J. Anal. At. Spectrom.*, **32**, 1224 (2017).
- 24) H. J. Sánchez, R. D. Perez, M. L. Carvalho, M. Rubio : *Nucl. Instrum. Meth. B*, **268**, 3478 (2010).
- 25) Y. Zhu, YB. Wang, TX. Sun, XP. Sun, XY. Zhang, ZG. Liu, YF. Li, FS. Zhang : *Appl Radiat Isot*, **137**, 172 (2018).
- 26) K. Nakano, K. Tanaka, X. Ding, K. Tsuji : *Spectrochim. Acta B*, **61**, 1105 (2006).
- 27) K. Tsuji, M. Kawamata, Y. Nishida, K. Nakano, K. Sasaki : *X-Ray Spectrom.*, **35**, 375 (2006).
- 28) S. Riaño, M. Regadio, K. Binnemans, T. Vander Hoogerstraete : *Spectrochim. Acta B*, **124**, 109 (2016).
- 29) M. Regadio, S. Riaño, K. Binnemans, T. Vander Hoogerstraete : *Anal. Chem.*, **89**, 4595 (2017).
- 30) Y. Tabuchi, K. Tsuji : *X-Ray Spectrom.*, **45**, 197 (2016).
- 31) A. von Bohlen, R. Fernández-Ruiz : *Talanta*, **209**, 120562 (2020).
- 32) R. Fernández-Ruiz, A. von Bohlen, EJ. Friedrich, MJ. Redrejo : *Spectrochim. Acta B*, **145**, 99 (2018).
- 33) C. Horntrich, P. Kregsamer, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Spectrochim. Acta B*, **66**, 815 (2011).
- 34) C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, R. Simon, P. Kregsamer, C. Strelí : *Anal. Bioanal. Chem.*, **400**, 2649 (2011).
- 35) ISO 20289:2018 Surface Chemical Analysis —Total Reflection X-ray Fluorescence analysis of water (2018).
- 36) K. Tsuji, N. Yomogita, Y. Konyuba : *Spectrochim. Acta B*, **144**, 68 (2018).
- 37) T. Sugioka, H. Umeda, S. Kunimura : *Anal. Sci.*, **36**, 465 (2020).
- 38) H. Takahara, Y. Mori, A. Shimazaki, Y. Gohshi : *Spectrochim. Acta B*, **65**, 1022 (2010).
- 39) H. Takahara, Y. Mori, H. Shibata, A. Shimazaki, MB. Shabani, M. Yamagami, N. Yabumoto, K. Nishihagi, Y. Gohshi : *Spectrochim. Acta B*, **90**, 72 (2013).
- 40) C. M. Sparks, U. E. A. Fittschen, G. J. Havrilla : *Spectrochim. Acta B*, **65**, 805 (2010).
- 41) M. Menzel, O. Scharf, SH. Nowak, M. Radtke, U. Reinholz, P. Hischenhuber, G. Buzanich, A. Meyer, V. Lopez, K. McIntosh, C. Strelí, GJ. Havrilla, UEA. Fittschen : *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 2184 (2015).
- 42) U. E. A. Fittschen, M. Menzel, O. Scharf, M. Radtke, U. Reinholz, G. Buzanich, V. M. Lopez, K. McIntosh, C. Strelí, G. J. Havrilla : *Spectrochim. Acta B*, **99**, 179 (2014).
- 43) J. Haberl, S. Fromm, M. Schuster : *Spectrochim. Acta B*, **154**, 82 (2019).
- 44) A. R. Zhang, H. Wang, P. F. Zha, M. L. Wang, H. F. Wang, B. Q. Fan, D. H. Ren, Y. X. Han, S. T. Gao : *J. Anal. At. Spectrom.*, **33**, 1910 (2018).
- 45) H. Takahashi, Y. Izumoto, T. Matsuyama, H. Yoshii : *X-Ray Spectrom.*, **48**, 366 (2019).
- 46) K. Sanyal, S. Chappa, J. Bahadur, A. K. Pandey, N. L. Mishra : *J. Anal. At. Spectrom.*, **35**, 2770 (2020).
- 47) V. K. Shukla, S. Dhara, N. L. Mishra : *J. Anal. At. Spectrom.*, **35**, 1632 (2020).
- 48) E. Marguá, GH. Floor, M. Hidalgo, P. Kregsamer, G. Roman-Ross, C. Strelí, I. Queralt : *Anal. Chem.*, **82**, 7744 (2010).
- 49) FR. dos Santos, E. de Almeida, PDD. Kemerich, FL. Melquiades : *X-Ray Spectrom.*, **46**, 512 (2017).
- 50) I. Allegretta, B. Ciasca, MDR. Pizzigallo, VMT. Lattanzio, R. Terzano : *Appl. Clay Sci.*, **180**, 105201 (2019).
- 51) J. Prost, P. Wobrauschek, C. Strelí : *X-Ray Spectrom.*, **46**, 454 (2017).
- 52) J. Prost, A. Zinkl, D. Ingerle, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Spectrochim. Acta B*, **147**, 13 (2018).
- 53) L. Borgese, F. Bilo, A. Zacco, S. Federici, AW. Mutahi, E. Bontempi, K. Trzepla, N. Hyslop, S. Yatkin, P. Wobrauschek, J. Prost, D. Ingerle, LE. Depero : *Spectrochim. Acta B*, **167**, 105840 (2020).
- 54) E. Bontempi, A. Zacco, D. Benedetti, L. Borgese, P. Colombi, H. Stosnach, G. Finzi, P. Apostoli, P. Buttini, LE. Depero : *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 467 (2010).
- 55) J. Osán, E. Böcsök, O. Czöppöly, C. Dian, V. Groma, L. Stabile, S. Török : *Spectrochim. Acta B*, **167**, 105852 (2020).
- 56) T. Matsuyama, H. Yamaguchi, K. Tsuji : *J. Anal. At. Spectrom.*, **36**, 570 (2021).
- 57) A. Ohbuchi, W. Matsuda, H. Takahara, S. Ikeda, Y. Kataoka, K. Fujii, Y. Koike : *Adv. X-ray Anal.*, **62**, 126 (2018).
- 58) 吉岡達史, 今西由紀子, 辻 幸一, 高部秀樹, 秋岡幸司, 土井教史, 荒井正浩 : X線分析の進歩, **43**, 211 (2012).
- 59) E. Marguá, I. Queralt, M. Hidalgo : *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 266 (2013).
- 60) R. Dalipi, L. Borgese, K. Tsuji, E. Bontempi, L. E. Depero : *J. Food. Compos. Anal.*, **67**, 128 (2018).
- 61) R. Dalipi, L. Borgese, A. Zacco, K. Tsuji, E. Sangiorgi, R. Piro, E. Bontempi, LE. Depero : *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **95**, 1208 (2015).
- 62) T. Matsuno, Y. Tabuchi, R. Hosomi, T. Hasegawa, N. Komatani, K. Tsuji : *Adv. X-ray Anal.*, **59**, 112 (2016).

- 63) UB. de Araújo, ACM. da Costa, DF. de Oliveira, EFO. de Jesus, MJ. Anjos, ET. Mársico, CD. Carneiro, RDR. Ribeiro, RT. Lopes : *Radiat. Phys. Chem.*, **156**, 216 (2019).
- 64) R. D. R. Ribeiro, E. T. Mársico, E. F. D. Jesus, C. D. S. Carneiro, C. A. C. Júnior, E. D. Almeida, V. F. D. Filho : *J. Food Sci.*, **79**, T738 (2014).
- 65) 国村伸祐, 横山達哉 : X線分析の進歩, **46**, 261 (2015).
- 66) DV. Danilov, PY. Sharanov, NV. Alov : *J. Anal. Chem.*, **75**, 764 (2020).
- 67) 高原晃里, 松田 渉, 日下部寧, 池田 智, 森山孝男, 西脇芳典 : X線分析の進歩, **50**, 349 (2019).
- 68) R. Dalipi, L. Borgese, A. Casaroli, M. Boniardi, U. Fittschen, K. Tsuji, LE. Depero : *J. Food Eng.*, **173**, 85 (2016).
- 69) 永井宏樹, 椎野 博, 中嶋佳秀 : X線分析の進歩, **45**, 197 (2014).
- 70) 川又誠也, 今西由紀子, 中野和彦, 辻 幸一 : X線分析の進歩, **41**, 185 (2010).
- 71) JA. Abraham, HJ. Sánchez, MC. Valentinuzzi, MS. Grenón : *X-Ray Spectrom.*, **39**, 372 (2010).
- 72) JA. Abraham, HJ. Sánchez, MS. Grenón, CA. Pérez : *Xray Spectrom*, **43**, 193 (2014).
- 73) U. Majewska, P. Lyszwa, A. Kubala-Kukus, D. Banaś, J. Wudarczyk-Močko, I. Stabrawa, S. Gózdź : *Spectrochim. Acta B*, **147**, 121 (2018).
- 74) E. Marguí, J. Jablan, M. Gerić, S. Inić, AM. Domijan, R. Janušić, B. Šarčević, I. Queralt, V. Garaj-Vrhovac : *Anal. Bioanal. Chem.*, **411**, 1659 (2019).
- 75) DS. Almeida, MM. Brigido, MJ. Anjos, ST. Ferreira, AS. Souza, RT. Lopes : *X-Ray Spectrom.*, **48**, 452 (2019).
- 76) S. Kunimura, Y. Tokuoka, U. Aono : *Anal. Sci*, **34**, 1401 (2018).
- 77) M. Rauwolf, C. Vanhoof, K. Tirez, E. Maes, D. Ingerle, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Spectrochim. Acta B*, **101**, 118 (2014).
- 78) M. Holtkamp, T. Elseberg, CA. Wehe, M. Sperling, U. Karst : *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 719 (2013).
- 79) MCR. Castro, V. Andreano, G. Custo, C. Vázquez : *Microchem. J.*, **110**, 402 (2013).
- 80) PM. Wróbel, S. Bala, M. Czyzcki, M. Golasik, T. Librowski, B. Ostachowicz, W. Piekoszewski, A. Surówka, M. Lankosz : *Talanta*, **162**, 654 (2017).
- 81) L. Telgmann, M. Holtkamp, J. Künemeyer, C. Gelhard, M. Hartmann, A. Klose, M. Sperling, U. Karst : *Metallomics*, **3**, 1035 (2011).
- 82) M. Evertz, C. Lürenbaum, B. Vortmann, M. Winter, S. Nowak : *Spectrochim. Acta B*, **112**, 34 (2015).
- 83) M. Evertz, TN. Kröger, M. Winter, S. Nowak : *Spectrochim. Acta B*, **149**, 118 (2018).
- 84) K. Sanyal, S. Dhara, NL. Misra : *Anal. Chem.*, **90**, 11070 (2018).
- 85) K. Sanyal, S. Chappa, N. Pathak, AK. Pandey, NL. Misra : *Spectrochim. Acta B*, **150**, 18 (2018).
- 86) T. Matsuyama, Y. Izumoto, K. Ishii, Y. Sakai, H. Yoshii : *Spectrochim. Acta B*, **149**, 35 (2018).
- 87) H. Yoshii, Y. Izumoto, T. Matsuyama, K. Ishii, Y. Sakai : *Spectrochim. Acta B*, **148**, 183 (2018).
- 88) T. Matsuyama, Y. Izumoto, K. Ishii, Y. Sakai, H. Yoshii : *Front. Chem.*, **7**:52, (2019).
- 89) 吉井 裕 : X線分析の進歩, **51**, 11 (2020).
- 90) 高田由美, 伊豆本幸恵, 高村晃大, 松山嗣史, 酒井康弘, 吉井 裕 : X線分析の進歩, **51**, 169 (2020).
- 91) A. Wastl, B. Bogner, P. Kregsamer, P. Wobrauschek, C. Strelí : *Adv. X-ray Anal.*, **55**, 299 (2011).
- 92) J. Osán, F. Meirer, V. Groma, S. Török, D. Ingerle, C. Strelí : *Spectrochim. Acta B*, **65**, 1008 (2010).
- 93) K. Sanyal, A. Khooha, G. Das, MK. Tiwari, NL. Misra : *Anal. Chem.*, **89**, 871 (2017).
- 94) NN. Novikova, SN. Yakunin, MV. Koval'chuk, EA. Yur'eva, ND. Stepina, AV. Rogachev, MA. Kremennaya, GE. Yalovega, OV. Kosmachevskaya, AF. Topunov : *Crystallogr. Rep.*, **64**, 952 (2019).
- 95) T. Kawamura, H. Omi : *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 474009 (2010).
- 96) J. Kawai : *J. Electron Spectrosc.*, **178**, 268 (2010).
- 97) S. Ueda : *Appl. Phys. Express*, **11**, 105701, (2018).
- 98) 辻 幸一 : “斜入射蛍光 X線分析”, 中井 泉編 “蛍光 X線分析の実際”, 第2版, p. 202 (2016), (朝倉書店).
- 99) J. Baumann, Y. Kayser, B. Kanngießer : *Phys Status Solidi B Basic Res*, **258**, 2000471, (2020).
- 100) T. Ashida, K. Tsuji : *Spectrochim. Acta B*, **101**, 200 (2014).
- 101) RS. Santos, DF. Oliveira, JT. Assis, MJ. Anjos : *Radiat. Phys. Chem.*, **167**, (2020).
- 102) Y. Kayser, J. Szlachetko, J. Sà : *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 123102 (2013).
- 103) Y. Kayser, D. Banaś, W. Cao, JC. Dousse, J. Hozzowska, P. Jagodziński, M. Kavčič, A. Kubala-Kukuś, S. Nowak, M. Pajek, J. Szlachetko : *Spectrochim. Acta B*, **65**, 445 (2010).
- 104) Y. Kayser, J. Szlachetko, D. Banaś, W. Cao, JC. Dousse, J. Hozzowska, A. Kubala-Kukuś, M. Pajek : *Spectrochim. Acta B*, **88**, 136 (2013).
- 105) Y. Kayser, P. Hönicke, D. Banaś, JC. Dousse, J. Hozzowska, P. Jagodziński, A. Kubala-Kukuś, SH. Nowak, M. Pajek : *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 1086 (2015).
- 106) P. Hönicke, Y. Kayser, B. Beckhoff, M. Müller, JC. Dousse, J. Hozzowska, SH. Nowak : *J. Anal. At. Spectrom.*, **27**, 1432 (2012).
- 107) Y. Kayser, J. Sà, J. Szlachetko : *Nanoscale*, **7**, 9320 (2015).



松山嗣史 (Tsugufumi MATSUYAMA)

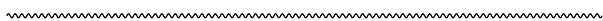
大阪市立大学大学院工学研究科 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)。東邦大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》全反射蛍光 X線分析法による微量元素分析及び蛍光 X線イメージング。
E-mail : t-matsuyama@osaka-cu.ac.jp



辻 幸一 (Kouichi TSUJI)

大阪市立大学大学院工学研究科 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)。東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》X線表面元素分析法と蛍光 X線元素イメージング法の開発と応用。《主な著書》辻 幸一, 村松康司編著, “X線分光法”, (講談社), (2018)。
E-mail : tsuji@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

- 108) A. Kubala-Kukuś, D. Banaś, M. Pajek, J. Szlachetko, P. Jagodziński, J. Susini, M. Salomé : *Radiat. Phys. Chem.*, **93**, 117 (2013).
- 109) J. Baumann, C. Herzog, M. Spanier, D. Grötzsch, L. Lühl, K. Witte, A. Jonas, S. Günther, F. Förste, R. Hartmann, M. Huth, D. Kaok, D. Steigenhöfer, M. Krämer, T. Holz, R. Dietsch, L. Strüder, B. Kanngießner, I. Mantouvalou : *Anal. Chem.*, **89**, 1965 (2017).
- 110) J. Baumann, A. Jonas, R. Reusch, V. Szwedowski-Rammert, M. Spanier, D. Grötzsch, K. Bethke, B. Pollakowski-Herrmann, M. Krämer, T. Holz, R. Dietsch, I. Mantouvalou, B. Kanngießner : *Rev. Sci. Instrum.*, **91**, 016102 (2020).
- 111) Y. Kayser, J. Sä, J. Szlachetko : *Anal. Chem.*, **87**, 10815 (2015).
- 112) H. Golmojeh, MA. Zanjanchi, S. Sohrabnejad, J. Mazloom, P. Hojati-Talemi : *X-Ray Spectrom.*, **43**, 180 (2014).



『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、『ぶんせき』再録集 vol. 1 が出版されました。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。

下記 10 章からなり、それぞれ 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
5. 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. 土壌分析
9. サンプルング
10. 前処理に必要な器具や装置の正しい使用法。

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。詳しくは「ぶんせき」誌ホームページをご確認ください。

材料開発研究におけるガス吸着測定と最先端測定法の紹介



稲 田 幹

1 はじめに

材料開発研究において、表面制御は特性発現のための重要なファクターの一つである。特に触媒分野では、その反応のほとんどは表面反応であるため、大きな表面積が求められる。粒子を調整する場合、粒径が小さいほど表面が増え、さらに細孔が存在すれば表面積は格段に大きくなる。

ガス吸着法では～100 nm の細孔を持つ材料・粒子について、一般的に液体窒素温度（77 K）での N_2 吸着測定を行い、得られた吸着等温線から比表面積（単位重さ当たりの表面積）や細孔分布の情報を得る。それより大きな孔をもつ材料は水銀圧入法によって細孔の情報を得る。本稿では、機能的な材料開発研究に欠かせないガス吸着測定の基本について説明し、最先端測定法を紹介する。

2 ガス吸着測定の基本

気/固界面における吸着（adsorption）は、固体表面における分子濃度が内部の濃度よりも大きくなる現象をいい、吸着する溶質を吸着質（adsorbate）、固体を吸着媒（adsorbent）という¹⁾。吸着の逆の過程を脱着（desorption）という。なお、吸着質が固体表面より内部まで拡散する現象は吸収（absorption）と呼ばれる。吸着には物理吸着と化学吸着があり、ガス吸着法においては基本的に不活性ガスを用いた可逆的な物理吸着現象を測定するが、水蒸気を用いて表面の親水性のような不可逆な化学状態を測定することも可能である。

吸着等温線とは、一定温度において材料に対する吸着質の圧力と吸着量変化を測定したグラフのことである。横軸は相対圧（ P/P_0 ：平衡圧力を飽和蒸気圧で割った値）で、縦軸である吸着量（ここでは定容量法に限定する）は標準状態（0 °C, 1 atm）における気体の体積 V mL(STP)/g に換算して表される。吸着等温線が描かれ

Gas Adsorption Measurement for Materials Development and Its Advanced Application.

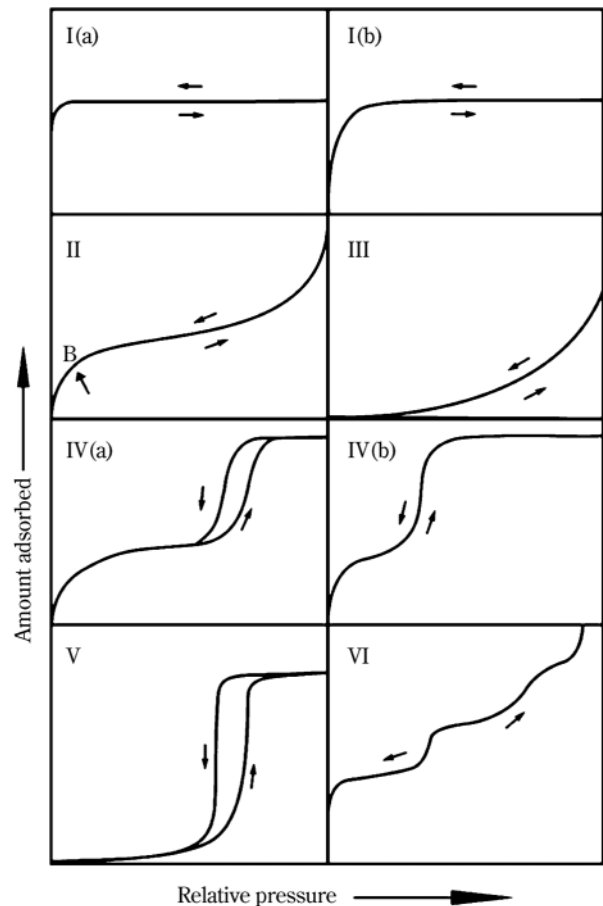


図1 IUPAC 定義による吸着等温線の分類²⁾

る場合、吸着分子は固体表面において吸着・凝縮により気相よりも高い密度で存在することを意味する。

図1にIUPACで定義されている吸着等温線を示す。吸着等温線の形は材料の細孔構造や表面特性により異なり、IUPACの分類に当てはめて適切な比表面積・細孔分布解析を行う必要がある。なお、吸着等温線は長らく六つに分類されていたが、2015年にIUPAC Technical Report²⁾により報告されたように、I型とIV型をそれぞれ二つに細分化し、合計で八つの型に分類が変更された。また、同Reportでは、これまで細分化されていたマイクロ孔（<2 nmの細孔）、メソ孔（2～50 nmの細孔）、マクロ孔（>50 nm）の区分をなくし、ナノ孔（～100 nm）と再定義されているが、本稿では細分化された細孔区分で説明する。I型はLangmuir型と呼ばれ、I(a)型はゼオライトに代表される均一なマイクロ孔のみを持つもの、I(b)型は活性炭などの分布の広いマイクロ孔を持つものに見られる。II型はBET型と呼ばれる細孔を持たない材料、III型は細孔を持つが表面と吸着質の相互作用が弱い材料に見られる。IV型はメソ孔を持つシリカやアルミナで見られ、特にIV(b)型は4 nmより小さいメソ孔を持つMCM-41などのメソポーラスシリカにおいて得られる等温線である。V型は吸着媒と吸着質の相互作用が弱い材料、VI型はエネルギー

一般的に均一な表面を持つ材料で見られる。N₂ や Ar を用いた一般的なガス吸着測定で得られる吸着等温線はほとんどの場合、I 型、II 型、IV 型である。

正確な吸着等温線を得るためには、試料の脱ガス処理（前処理）により、試料表面をできる限り露出させる必要がある。前処理は加熱下で行うことが多いが、試料の変質を起こさない温度を見いだす必要がある。表面に水酸基が存在するような試料の場合、高温で前処理を行うと試料の表面状態が変わるため吸着等温線に影響を及ぼす。また、正しく前処理を行うことで試料の真の重量を計ることができ、試料重量で規格した値である吸着量（吸着等温線の縦軸）を正確に求めることができる。

3 BET 解析による比表面積の求め方

II 型と IV 型の吸着等温線からは多層吸着を想定した BET 解析により比表面積を算出できる（ISO9277）。BET 式は次式で表される¹⁾。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

ただし、V mL/g：吸着量、V_m mL/g：単分子吸着量、C：正の定数

BET 式の左辺を相対圧 P/P₀ でプロットし（BET プロット）、P/P₀=0.05~0.35 の範囲で得られた直線の切片と傾きから V_m を求める。このとき、定数 C は正の値でなければならない。さらに、アボガドロ数 N_A、吸着分子の断面積 σ（N₂ の場合 0.162 nm²）を用いて次式により比表面積 S_{BET} が算出できる。

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22414} \cdot N_A \cdot \sigma$$

マイクロ孔を持つ I 型等温線では、多層吸着理論が成立しないため原理上は BET 式を適用できないが、P/P₀ < 0.05 の範囲で直線性が高く、定数 C が正の値をとるように解析を行うことで比表面積を算出できる³⁾。

4 ガス吸着による最先端測定法の紹介

ゼオライトやポラスカーボンに始まり、近年では金属有機構造体 (MOF)、多孔性配位高分子 (PCP) など、マイクロ孔を有する機能性物質の開発研究が発展し、マイクロ孔解析への要求が高まってきた。マイクロ孔は Ar を吸着質とし、液体 Ar 温度で測定できるが、N₂ 吸着測定でも解析できる。超低相対圧 (P/P₀=10⁻⁸ オー

ダー) を達成できる吸着装置を用いてひとつひとつの N₂ 分子が吸着する挙動を測定し、統計動力学理論を用いて解析を行うことで、0.35 nm~のマイクロ孔の分布が得られる。メーカーごとに特徴のある解析法を提案しているので参考にされたい。

ガス吸着測定では、比表面積・細孔特性⁴⁾以外にも、触媒担体上の金属触媒分散性、粉末の真密度、吸着熱などを知ることができる。最先端研究では、セルロースナノファイバー (CNF) に対して水蒸気吸着による評価がなされており、自動車での利用を想定した燃料電池、二次電池において、高温 (100 °C) での水蒸気吸着測定が行われている。また、電池の電解質や溶媒に対する材料表面特性を調べるために、アルコール類、トルエンなどを用いた吸着測定も行われている。ガス吸着測定と X 線回折装置や熱量計⁵⁾を組み合わせて、*in-situ* にて吸着時の構造変化を解析する方法も現れてきた。触媒開発にとどまらず、ガス貯蔵やガス分離の分野において、今後、より高度な吸着測定、興味深い吸着等温線が現れることを期待している。

文 献

- 1) 菊池英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部 英 共著: “新しい触媒化学 第2版”, p. 178-190 (1997), (三共出版).
- 2) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. R.-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing: *Pure Appl. Chem.*, **87** (9-10), 1051 (2015). DOI 10.1515/pac-2014-1117.
- 3) J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **160**, 49 (2007). DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5.
- 4) Y. Kawamata, T. Yoshikawa, H. Aoki, Y. Koyama, Y. Nakasaka, M. Yoshida, T. Masuda: *Chem. Eng. J.*, **368**, 71 (2019). DOI 10.1016/j.cej.2019.02.103.
- 5) K. Nagaoka, T. Eboshi, Y. Takeishi, R. Tasaki, K. Honda, K. Imamura, K. Sato: *Sci. Adv.*, **3**(4), e1602747 (2017). DOI 10.1126/sciadv.1602747.



稲田 幹 (Miki INADA)

九州大学中央分析センター (〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1)。九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》セラミックス環境浄化材料の液相合成と高次構造制御。《主な著書》Junichi Hojo and Miki Inada: “Materials Chemistry of Ceramics” (Chapter 1 Crystal Structures of Inorganic Materials), p. 1-22 (2019), (Springer)。《趣味》読書, テニス。E-mail: inada.miki.300@m.kyushu-u.ac.jp

3D X線顕微鏡の原理とメリット，測定例の紹介

中山 悠，高杉 早苗

1 3D X線顕微鏡の誕生

物体を破壊することなく内部の情報を可視化する，というニーズは様々な産業分野で今後も進化が期待されている技術である。1970年代に医療用X線CT（Computed Tomography：コンピュータ断層撮影）が発明されて以来，CT技術は医療現場のニーズに応えるため進化し，一般に広く認知されるまでになった。それに伴い，1980年代からは産業分野でも技術開発が活発に行われてきた。昨今では複数のメーカーから産業用途の高分解能「X線CT」が発売されている。医療用と産業用は主な原理は同様だが，観察対象物のスケールが医療用のmmオーダーに対して，産業用は数10 μm から100nmが対象となり，微小なエリアを観察対象としたことにより，大幅に空間分解能を向上させている。産業用CTの名称は，X線マイクロCTもしくはマイクロCT，3D（3次元）X線顕微鏡などと呼ばれている。本稿では，3D X線顕微鏡（XRM）と呼ぶこととする。

2 XRMの原理

物体内を透過するX線の透過力を用いて内部構造を

観察するのがXRMの原理である。X線をサンプルに照射し，透過したX線を検出することで，材質や内部構造を把握することができる。X線を透過できるサンプルならば幅広く測定可能だが，物質が重元素か軽元素かによって得られる画像濃度が異なり，重元素は高密度領域＝濃い影として，軽元素は低密度領域＝薄い影として記録される。しかし1枚の透過像中に3次元的な情報を得ることは難しく，材料の厚み情報はすべて積分投影されている。よって，3次元的な密度分布を可視化するためには，X線発生器とX線検出器を固定し，サンプルを回転ステージに置くことによって（図1），サンプルを360°撮影し，数100～数1000枚のX線透過像を記録し，それらを逆投影することによって，3次元的な密度分布を仮想化空間に映し出すことができる。これを再構成（Reconstruction）と呼ぶ。高密度の部分は白，低密度の部分は灰色，超低密度の部分は黒色にて3次元画像としてコンピュータグラフィックス化される（図2）。

3 XRMのメリットと主な用途

サンプルの内部構造を非破壊で観察できるということが一番のメリットと言える。つまり，装置の測定サイズ

動作原理

- ① サンプルを回転させながら，X線投影画像を記録します。
- ② 再構成ソフトウェアが，対象物の内部構造の拡大3Dイメージを作成します。
- ③ 再構成したデータから，内部構造の解析とモデリングを行います。

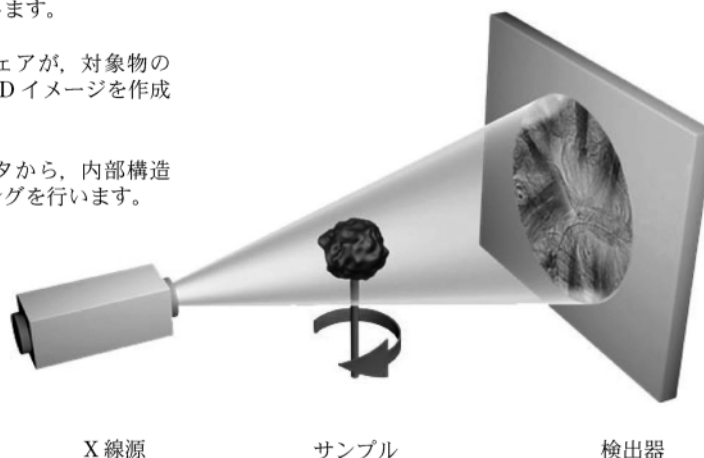


図1 X線マイクロCT装置の，一般的な光学系配置例と動作原理

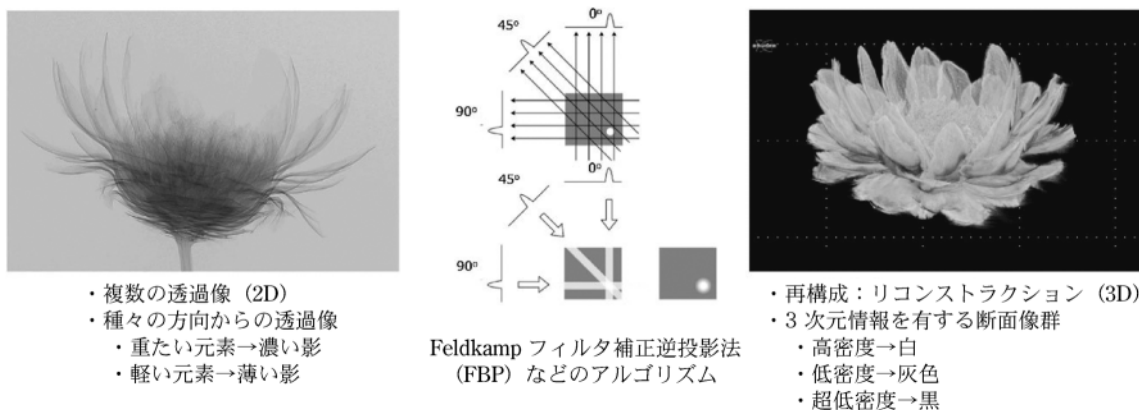


図2 記録した透過像を元にサンプルの3次元構造データをコンピュータグラフィックス化

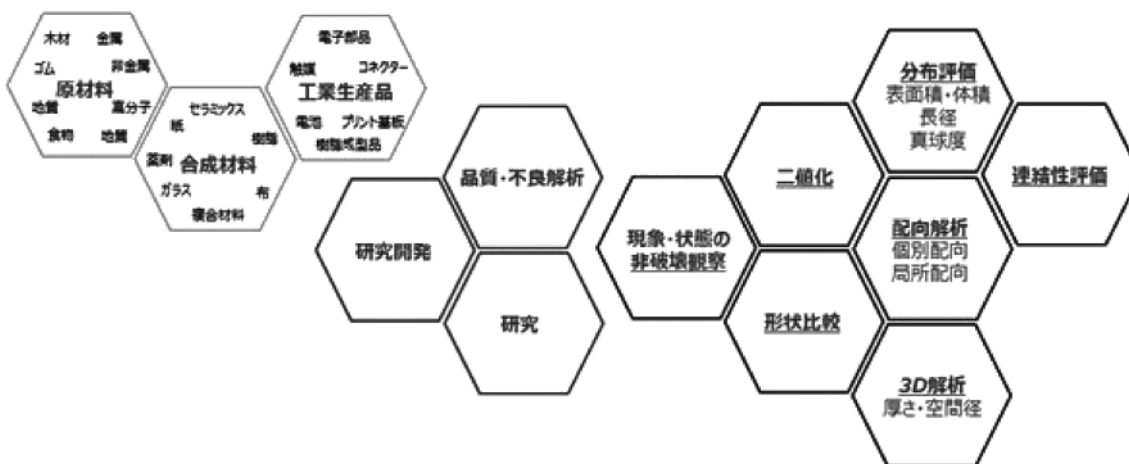


図3 材料科学分野の測定対象試料と解析パラメーター

に対応したサンプルならば、特別な前処理は必要ない。 μm ~ nm オーダーのその他の3D構造の解析手法では、対象物をカットしたり、研磨やエッチングなどの表面処理をしたり、様々な前処理を時間と手間をかけて実施することが多い。また、断面観察等で懸念される対象物へのダメージや変化が、測定結果に影響することもある。しかし、それらの前処理が不要なため、時間や手間を大幅に省くことができる。

非破壊で観察できるという特長があるため、観察対象は、原材料、合成材料、工業生産品にいたるまで幅広い。具体的には、食品中の異物観察や食感に寄与する空隙体積評価、3Dプリンター造形中のポイド観察、繊維強化樹脂の繊維配向解析やフィラー分散状態確認の用途で、使用されている。さらに、リチウムイオン電池の正極に含まれる活物質の形状評価、錠剤のコーティング厚均一性評価や微小クラックの検出にも用いられ、活用範囲は多岐に渡る(図3)。

4 装置構成の条件

装置の基本性能として、得られる画像がシャープであ

ること、サンプルを透過できること、分解能が十分であることが大切である。そのための装置の構成として望ましいものの条件をここで紹介する。

1番目の条件として、X線の線源は可能な限り微小な焦点を有することが望ましい。つまり、光としての特性を有するX線が、サンプルを透過する際、焦点が小さければ小さいほどはっきりした透過像が得られるためである。サンプル測定の条件によるが、 $10\ \mu\text{m}\phi$ ~ $1\ \mu\text{m}\phi$ 以下の焦点を有するX線源であることが理想的である。

2番目の条件は、X線を発生する際の加速電圧についてである。加速電圧が高いほど得られるX線エネルギーも高くなり、サンプルへの透過力が大きくなる。しかし、軽元素で構成されたサンプルでは、高すぎると得られる透過像が淡く、不鮮明になる。X線が過剰に吸収、または透過すると不鮮明な透過像となるので、実験室系の装置としては20 kVから100 kV、可能であれば200 kVまで任意に設定できる装置構成だと、幅広い材料に対応することが可能になる。

3番目としては、X線検出器である。透過像を記録するために必要なX線検出器は、通常2次元検出器が用

いられている。実験室系の XRM に搭載されるフラットパネル検出器は、比較的大型のサンプルのスキャンに使用される。より微細な領域を高分解能に観察したいというニーズには、CCD 検出器が用いられる。いずれの場合にも、拡大率と視野の関係が反比例するため、拡大率を維持したまま広い視野を得る目的で、検出器を左右にオフセットさせるオフセットスキャンの利用は有益と言える。また、サンプルを上下に移動して測定を行うオーバーサイズスキャンも有効である。

前述の三つに加えて、4 番目の条件として、サンプルと搭載するサンプルステージが柔軟であることが望ましい。最低限、 0.1° 単位のステップ幅を指定できる回転ステージが必要である。また、様々な環境制御が行える *in-situ* ステージも選択できるとよい。これは、加熱、冷却などの温度可変や、圧縮、引っ張りという外力可変ステージが含まれる。3 次元のサンプル情報に加えて、この時間的な 4 次元情報を得ることができることから、4 次元 XRM として動力的な解析に注目されている。

幅広い用途へ使用できる XRM 装置は、国内外の様々な会社より発売されているが、メーカーによって装置の

構成は大きく異なる。例えば、Bruker の SKYSCAN シリーズでは、装置サイズが比較的小型で、高分解能のものがラインナップされている。中でも卓上型のシステムは、特別な設備を必要としないことから導入にかかるハードルが低く、幅広い用途へ導入されている。また、据置型のシステムは、超高分解能かつ 4 種類の X 線検出器から選択でき、多様なサンプルに対応できる特長がある。これらの装置は、前述の装置構成の条件として紹介した項目もカバーしている。図 4 に Bruker のマテリアルサイエンス向け XRM、4 機種を紹介する。(a) SKYSCAN 1273 は 300 mm 径の大サンプルを搭載可能でありながら卓上型の装置で、X 線加速電圧は最大 130 kV まで出力できる装置である。(b) SKYSCAN 1272 は卓上型かつピクセル分解能 $0.35 \mu\text{m}$ の超高分解能測定が可能な装置である。(c) SKYSCAN 1275 は最短 80 秒の高速スキャンも可能な卓上型ハイスループットタイプの装置である。(d) SKYSCAN 2214 は据え置き型で、空間分解能 500 nm の超高分解能測定も直径 300 mm サンプルの搭載も可能な高分解能マルチスケールタイプの装置である。

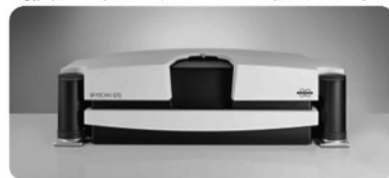
大型サンプル対応卓上型 SKYSCAN 1273

- 省スペース設計でありながら高エネルギー
- 封入型マイクロフォーカス X 線源
- 自動 8 フィルターチェンジャー
- 最大サンプルサイズ：500 mm 長、300 mm 径、20 kg
- 最大スキャンサイズ：250 mm 長、250 mm 径



卓上型高分解能 SKYSCAN 1272

- 超高分解能：最小ピクセルサイズ $0.35 \mu\text{m}$
- 封入型マイクロフォーカス X 線源
- 自動 6 フィルターチェンジャー
- 最大サンプルサイズ：70 mm 長、75 mm 径
- 最大スキャンサイズ：75 mm 径（オフセットスキャン時）



高分解能マルチスケール SKYSCAN 2214

- 空間分解能 $< 500 \text{ nm}$ の超高分解能
- 4 種類の X 線源から選択でき、多様なサンプルに対応
- 開放型 X 線源を採用し、低ランニングコストを実現
- 最大サンプルサイズ：400 mm 長、300 mm 径、25 kg
- 最大スキャンサイズ (FP)：130 mm 長、140 mm 径



卓上型ハイスループット SKYSCAN 1275

- 最短スキャン時間 80 秒の高速処理が可能
- 高精細フラットパネル検出器
- 最大サンプルサイズ：120-200 mm 長、96 mm 径
- 最大スキャンサイズ：120 mm 長、96 mm 径



図 4 Bruker マテリアルサイエンス向け SKYSCAN シリーズ

5 XRMのワークフロー

ワークフローは主に4ステップに分かれている。① サンプルの配置と設定、② 透過像を取得するスキャン、③ 3次元画像を構築する再構成、④ 結果画像の観察、さらには得られた結果を用いた数値解析のプロセスから成る。

① サンプルの配置と設定

まずステップ① サンプルの配置では、ステップ1-1としてサンプルの準備と固定が必要である。スキャン中にサンプルが動いてしまうと、正しい位置情報が得られず、再構成画面にぶれが発生するため、しっかりと固定する。また、水分を多く含むサンプルや大気中で変形してしまうサンプルは固定方法を配慮する必要がある。

ステップ1-2として、スキャン位置を決定する。ピクセル分解能は、X線焦点からサンプルおよび検出器までの距離に依存するため、最適な視野を得る位置を決定する。この際、X線の減衰や最適なフィルターの利用も考慮に入れる。フィルターはある一定以下のエネルギーのX線量を抑えることでX線ビームの平均エネルギーを上げる効果がある。より厚い、原子番号の大きいフィルターを選択することでX線ビームの平均エネルギーは増加する。

ステップ1-3は、スキャン条件である。何度ごとに透過像を撮影するのかを決定する「回転ステップ」を決める。より小さいステップ角度で多くの撮影をすれば画面の鮮明さが向上する。次に、1枚の透過像を取得する際に、複数のフレームを繰り返し取得し平均化することで、統計変動誤差を抑える「フレームアベレージング」を設定する。フレームを増やすほどノイズが減少するが、フレームを2倍にするとスキャン時間も2倍になるため、画質とスキャン時間のバランスを考える必要がある。さらに、180°ハーフスキャンか、360°フルスキャンを選択する。透過像は、180°ハーフスキャンで十分に360°の情報を有するが、サンプル内に密度の異なる領域が不均一に分布している場合や非対称な形状のサンプルの場合は360°フルスキャンを推奨する。

② 透過像を取得するスキャン

ステップ①の設定を終えたら実際にスキャンに移る。XRMでは、前述のように複数の透過像を撮るため、その測定には時間を要する。高速条件で1~2分、高分解能な精密スキャンでは5時間を超えるような場合もある。長時間のスキャンにおいては、サンプルのドリフトやX線源、検出器などの安定性、短時間スキャンにおいてはノイズといった要因も無視できない。それらの効果が再構成したデータ中に観察されることもあり、一般的にはアーチファクト（Artifact：不自然な結果）と

呼ばれる。アーチファクトは再構成パラメーターの設定により軽減することができる。

③ 3次元画像を構築する再構成

原理の項で述べたように、再構成は、取得した複数の透過像を断層画像に変換する処理である。断層画像を重ね合わせることで3次元の画像データが取得できる。コンピュータの発展と共に、処理が高速化しており、近年では4000×4000×2400ピクセルのような大容量データセットも30分程度の時間で再構成が可能になっている。

④ 結果画像の観察、数値解析のプロセス

得られた3次元画像情報を用いて、様々な解析を行うことができる。簡便な表示解析としては、3断面表示がある。サンプルの任意の場所を起点に、X-Y、X-Z、Y-Zの直交3断面を抽出して表示する。これにより、サンプル内部の異物や欠陥などの把握ができる。また、3次元情報をコンピュータグラフィックスにより美しく可視化するボリュームレンダリングは、3D CADのように任意にサンプルを回転させる機能や、特定の方向にスライスするバーチャルカット、一部の情報を切り取るクリッピングが行える。この組み合わせにより、サンプルの内部情報がより詳細に、かつリアリティのある状態で表示することができる。画像解析技術を応用すれば、サンプル内部の空孔、粒子径の分布解析、繊維の配向や長さの評価、層構造の厚み分布など、材料内部情報の数値化にも対応する。

6 測定例

XRMが導入されている市場の代表的な例を三つ紹介する。

製薬業界では、錠剤や顆粒の開発と生産におけるプロセスにてXRMが活用できる。例えば、図5(a)に示したように、顆粒の内部構造が観察できている。顆粒中の、層構造や空隙が確認された。これはSKYSCAN 1272を使用して観察した例である。層構造の厚みや均一性の評価、空隙の分布を解析することもできる。図5(b)はカプセル剤の測定例である。オーバーサイズスキャンを使用することにより、高分解能を保ちながらカプセル全体を測定することができる。また、カプセルの破壊をせずに内部の粒子が確認できる。さらに粒子内部には高密度の薬効成分も観察できる。

次に、自動車や土木建築などの分野で幅広く使用されているCFRP（炭素繊維強化プラスチック）の測定例を図6に示した。表層から8μm、2mmの繊維配向を観察したものを、配向角15°ごとに色分けをし、個数パーセントを分布グラフで表示した。表層から近い8μmはランダムに配向しているのに対し、表層から2

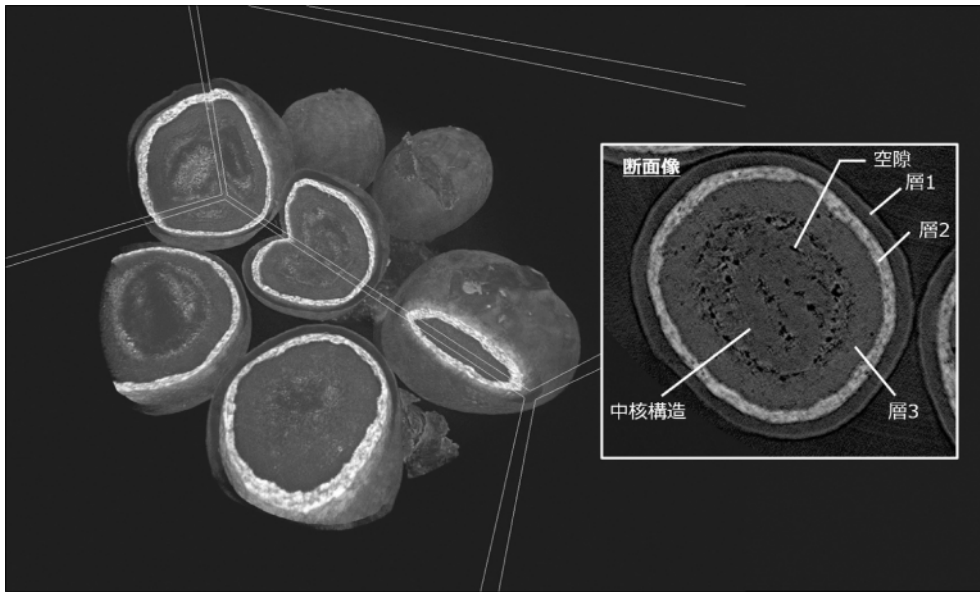


図5 薬剤の測定例 (a) 顆粒の測定例

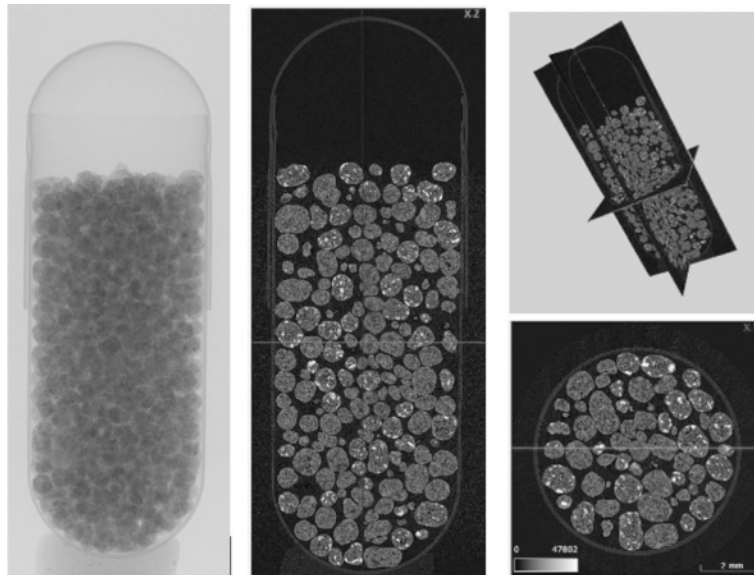


図5 薬剤の測定例 (b) カプセル剤の測定例

mm の内部層は 0° もしくは 180° が多く、横に配向している繊維割合が多い。このように、表層からの距離によって繊維配向の傾向が異なることが確認された。繊維方向は強度、均質性を把握する際の重要なパラメーターである。

最後に、3D プリンター造形物（アルミニウム製）の測定例を図7に示した。3D プリンターは3D CAD の設計データに基づき樹脂から金属まで各種素材を出力して立体モデルを成形する機械であるが、必ずしも設計通りに完成するとは限らない。それを評価するため、スキャン結果と設計データの偏差を色分けし、3D 観察する手法は有効である。SKYSCAN 1275 にて測定し、設計データと比較した。白色で表示した偏差が小さい箇所に

対して、偏差が正に大きい箇所を灰色、負に大きい箇所を黒色で表すことで、偏差の3D 分布がわかりやすく把握できる。

7 まとめ

本稿で紹介したように、XRM は非破壊で内部情報を取得できるため、活用事例は多岐に渡る。原材料、合成材料、工業生産品の内部構造を明らかにし、その可能性を拓く XRM が、今後も様々な分野で活用されることを期待する。

文献

- 1) 岸本俊二, 田中義人: “放射光ユーザーのための検出器ガイ

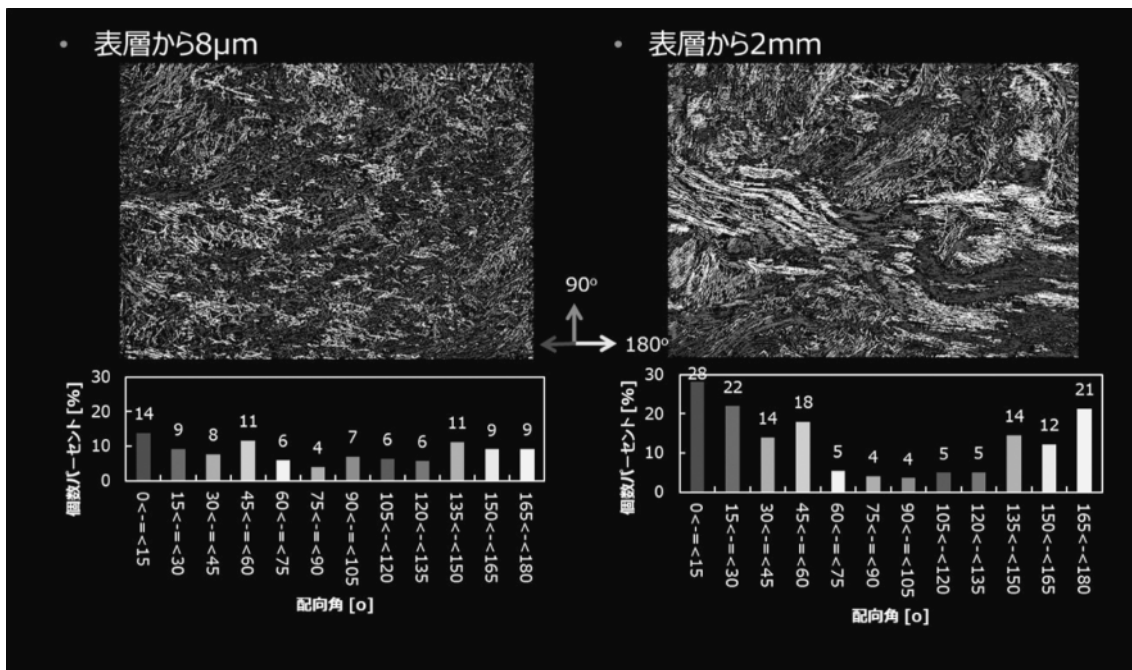


図 6 CFRP（炭素繊維強化プラスチック）の測定例

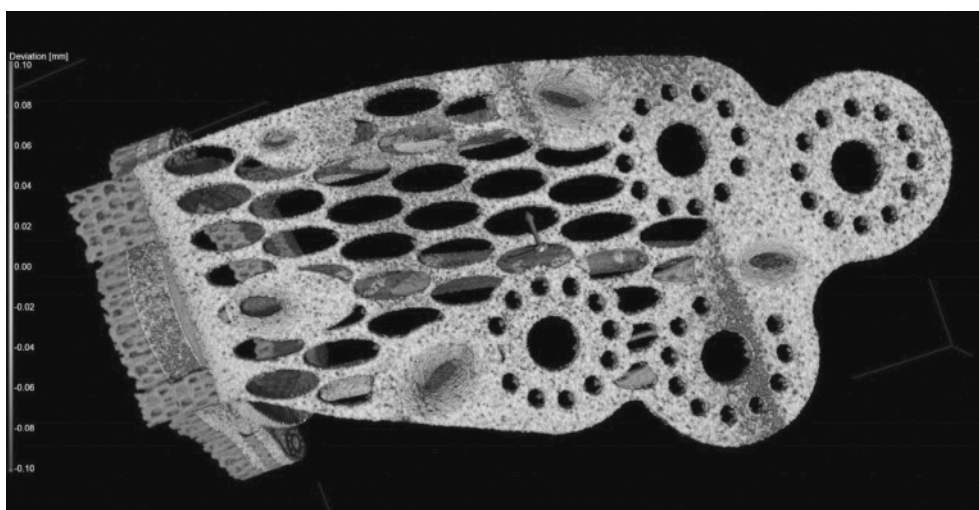


図 7 3D プリンター造形物の測定例と CAD データとの比較

- ドー原理と使い方”, (2011), (講談社).
- 2) 浅野 晃, 浅野千恵, 木森義隆, 棟安実治, 延原 肇, 藤尾光彦: “非線形画像・信号処理 (モルフオロジの基礎と応用)”, (2010), (丸善株式会社).
 - 3) 戸田裕之: “X 線 CT”, (2019), (共立出版).
 - 4) S. Zabler, M. Ullherr, C. Fella, R. Schielein, O. Focke, B. Zeller-Plumho, P. Lhuissier, W. DeBoever, R. Hanke: *Nucl. Instrum. Meth. A*, **951**, 162992 (2020).
 - 5) M. Ullherr, A. Balles, C. Fella, S. Zabler: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **877**, 44 (2018).



中山 悠 (HARUKA NAKAYAMA)
ブルカージャパン株式会社 X 線事業部アプリケーション部 (〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9)。信州大学大学院修士課程修了。



高杉早苗 (SANAE TAKASUGI)
ブルカージャパン株式会社 X 線事業部アプリケーション部 (〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9)。東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了。

会社ホームページ URL :

www.bruker.com/ja

関連製品ページ URL :

<https://www.bruker.com/ja/products-and-solutions/microscopes/3d-x-ray-microscopes.html>

原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

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

情報など

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

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

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

高薬理活性製剤取り扱い現場の環境評価

熊澤 俊介, 竹内 裕貴, 小塚 祥二, 小沼 雅敬

1 はじめに

医薬品の開発、製造を進めている取り扱い現場では、高薬理活性製剤による他製品への交叉汚染（クロスコンタミネーション）、及び製剤の開発や製造にかかわる作業従事者への曝露が懸念されており、安全面でのリスクマネジメントの観点から、使用する製剤の気中濃度管理は重要である。また交叉汚染や作業従事者への曝露を回避するためには、外部への飛散影響を抑えた封じ込めの対策が必要である。

高薬理活性製剤の取り扱いにおいては、対象となる物質の危険度と曝露程度の度合からリスクを算出できるといふ考え方がある¹⁾。曝露量は、物質の取り扱い量とその飛散性からある程度推察される。一方、物質の取り扱いにおける、リスク対応に必要となる封じ込め設備や方法が、曝露量と職業曝露限界（OEL: Occupational Exposure Limits）から選定されている¹⁾²⁾。選定された封じ込め設備や方法が、OELを満たしているかを評価することが封じ込め評価の目的になる^{1)~4)}。

製薬に使用される機器の性能評価及び曝露評価としては、国際製薬技術協会（ISPE: International Society for Pharmaceutical Engineering）の委員会にて、APCPPE（Assessing Particulate Containment Performance of Pharmaceutical Equipment）ガイドラインが作成されている。APCPPEでは、粉体を対象とした作業空間の気中汚染と、設備の表面汚染をターゲットとし、液体やガスによる汚染は対象としてはいない。また設備及び設備設置現場での評価を対象としているため、サンプリング方法や条件なども記載されている¹⁾。

今回、製薬に関する封じ込め評価方法を説明すると共に、その評価に活用できる測定機材の紹介を行う。

2 分析概要

封じ込め評価での粉体採取方法は、大きく分けて三つの方法がある。設備周辺で粉体が飛散する可能性のある場所に捕集サンプラーを固定して設置する方法、設備を操作する作業従事者自身に捕集サンプラーを取り付ける方法、設備の外部表面や設置場所の壁床表面を拭き取り

材で拭き取る方法である。それぞれの方法で捕集や採取を行う目的が異なるため、評価方法を使い分けることが重要である¹⁾⁴⁾。

評価に使用する物質は、設備や作業において実際に使用する実薬で行うことが好ましいが、実薬の安全性や実薬自体の分析方法の有無、また実設備での使用に対する以後の作業や洗浄などの課題が発生する場合がある。そのためAPCPPEでは、代替粉体として現状7種類（ラクトース、ナプロキセンナトリウム、マンニトール、アセトアミノフェン、インスリン、リポフラビン、スクロース）の使用を提案している¹⁾。

一方、代替粉体は実薬とは物理的、化学的特性が異なるため、飛散や曝露に対して挙動が異なることを認識しなければならず、その評価結果は、対象設備での実際の使用物質の封じ込め性能を保証していることにはならない点に注意が必要である。各代替粉体の特徴は異なるため、検出感度、設備使用履歴、洗浄し易さ、使用量、粒子径等を考慮し、用途と状況を勘案して実薬の挙動をなるべく模擬できる粉体を選択する必要がある。代替粉体での試験結果より、交叉汚染や曝露量として許容できるかを評価することが可能である¹⁾。

3 分析評価例

3.1 気中濃度の評価

分析評価例として、ここでは模擬空間（ラクトースを取り扱っている設備）における粉体採取操作、及び測定方法として気中採取法の例を示す⁴⁾。

粉体の捕集サンプラーはISO7708に合致しているIOM（Institute of Occupational Medicine）サンプラーを用いた。IOMサンプラーの外観を図1に示す。IOMサンプラー自体は作業環境測定での個人曝露評価にも用いられており、100 μm 粒子径50%カットオフの特性になっている⁵⁾。捕集用のフィルタはPALL製石英フィルタ（ $\phi 25\text{ mm}$ 等）を用い、有機物低減のため、サンプラー装着前に空焼きを行った後、使用した。

柴田科学製MP- $\Sigma 300\text{NII}$ ポンプなどをチューブでIOMサンプラーに接続し、2L min^{-1} で吸引しながら、評価を必要とする現場での一連の作業に掛かる時間に合



図1 IOM サンプラー外観

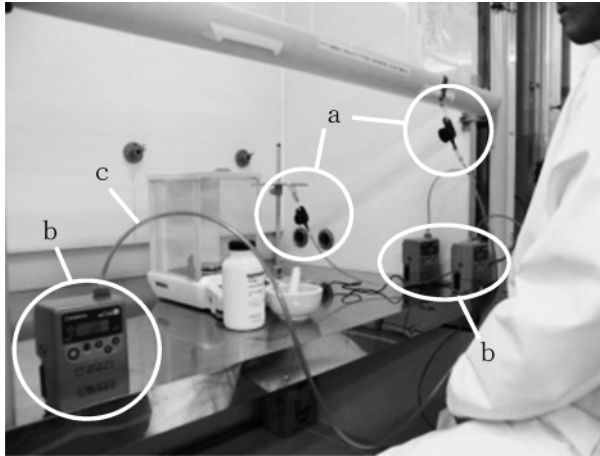


図2 サンプル場所とサンプラーの設置例
a: IOM サンプラー, b: 吸引ポンプ, c: ポンプ接続チューブ

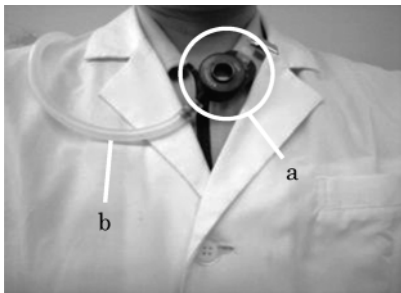


図3 サンプラーの付け方
a: IOM サンプラー, b: ポンプ接続チューブ

わせて捕集を行った。クリーンベンチ作業での、捕集サンプラーの設置場所の例を図2に示す。実際の捕集サンプラーの設置場所は、製薬設備での薬剤投入箇所、機材接続箇所、薬剤搬出箇所、また薬剤調製場所など、設備構成や作業工程で選定していく必要がある。

作業員自身に装着する場合は、例えば図3に示すように、白衣などの正面胸元付近に捕集サンプラーをテープ等で貼り付け、腰の後ろに固定した吸引ポンプとチューブで接続し捕集できるようにした。胸元に取り付けるのは、作業員が呼吸する際に粉体を吸引する可能性を、模擬的に評価するためである。

決められた時間で捕集した後、サンプラーからフィル

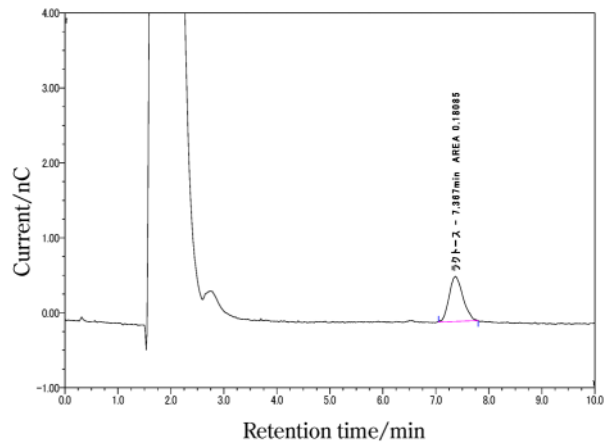


図4 ラクトースのクロマトグラム

測定条件: カラム, Carbo Pac PA1; 溶離液, A 100 mmol L⁻¹ NaOH, B 100 mmol L⁻¹ NaOH/0.5 mol L⁻¹ CH₃COONa; 流量, 0.25 mL min⁻¹; 注入量, 100 μL; 標準液濃度: 10 μg L⁻¹

タを取り出した。フィルタは溶媒で抽出後、必要に応じて過を行って定容とした。定容した液の一部をイオンクロマトグラフィーなどで分析した。濃度が高かった場合は適宜希釈した。今回、測定はサーモフィッシャーサイエンティフィック製 ICS-3000 で行った。ラクトースのクロマトグラムの例を図4に示す。濃度調整した検量線を用いて抽出液の濃度を算出し、フィルタの付着量に換算、その後、捕集した気体量から気中濃度量 (μg m⁻³) を求めた。分析結果と OEL の程度を比較して、取り扱い現場の安全性を評価した。

封じ込め評価では多くの場合、結果に対するバリデーションとして、検量線の直線性、繰り返し再現性、装置安定性、添加回収率なども求められている。

3.2 粉体飛散装置

封じ込め評価を行う場合、実際の作業を模擬して粉体の取り扱いを行うが、例えば稼働前設備で作業自体ができない場合や、何らかの理由で実使用粉体の現場での取り扱いが難しい場合がある。その場合は模擬粉体を意図的に取り扱って、粉体が飛散している空間を作り出し、評価することも必要になる。

図5に示すような粉体飛散装置を用い、粉体を噴霧することで、飛散している気中空間を模擬的に作り出すことも可能である⁶⁾。飛散装置で使用する粉体粒径は、代替粉体に使用されるラクトースの場合は、1~10 μm 程度の粒子径の粉体として、また4時間程度までなら一定量の連続した粉体噴霧が可能な機構となっている。

設置場所の例を図6に示す。粉体取り扱いが困難な局所排気設備等に対して、封じ込め評価が必要とされる飛散空間の作製には、本装置が十分活用できると考えられる。

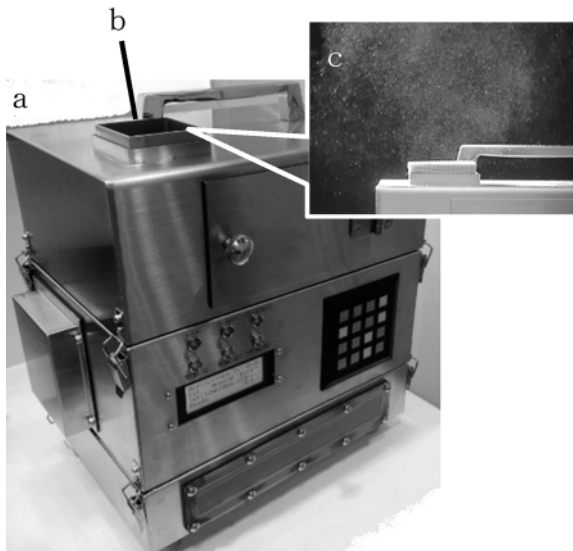


図5 粉体飛散装置及び噴霧状態
a: 装置外観, b: 噴霧口, c: 噴霧状態



図6 粉体飛散装置の設置例
a: 粉体飛散装置

4 まとめ

今回は製剤取り扱い現場における安全性評価に必要な分析技術と、その評価例を説明してきた。製剤に要求される機能や特性が向上するに伴い、製造設備も新たな設計や変更が求められる可能性がある。そのため医薬品への交叉汚染や作業者の安全性の指標となる封じ込め評価の重要性は、今後さらに高くなるものと考えられる。引

き続き、要求に応えられる評価方法の開発及び運用を進めて、サービスの提供体制を整えていく。

文 献

- 1) 島 一己：“封じ込め技術 ケミカルハザード対策の基本”，(2013)，(北森出版)。
- 2) 茂森一輝：ぶんせき，**2020**，188。
- 3) 製薬機器の封じ込め（コンテインメント）性能評価（第2版），ISPE，(2012)。
- 4) 藤野晴互，西沢正人，熊澤俊介：クリーンテクノロジー，**28**(7)，20 (2018)。
- 5) 鷹屋光俊：エアロゾル研究，**34**(3)，153 (2019)。
- 6) 尾崎和彦：クリーンテクノロジー，**29**(2)，34 (2019)。



熊澤俊介 (Syunsuke KUMAZAWA)

東芝ナノアナリシス株式会社 (〒235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地)。《現在の研究テーマ》高薬理製剤やナノマテリアル環境評価。《趣味》ドライブ、野球観戦。
E-mail : syunsuke.kumazawa@nanoanalysis.co.jp



竹内裕貴 (Hiroataka TAKEUCHI)

東芝ナノアナリシス株式会社 (〒235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地)。《現在の研究テーマ》抗がん剤分析法の研究。《趣味》生き物観察、映画鑑賞。
E-mail : hiroataka.takeuchi@nanoanalysis.co.jp



小塚祥二 (Shoji KOZUKA)

東芝ナノアナリシス株式会社 (〒235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地)。《現在の研究テーマ》無機化学分析、病院等の環境評価。《趣味》サッカー観戦。
E-mail : shoji.koduka@nanoanalysis.co.jp



小沼雅敬 (Masayuki ONUMA)

東芝ナノアナリシス株式会社 (〒235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地)。《現在の研究テーマ》無機化学分析、製薬/医療機関向け環境評価。《趣味》ランニング、犬の散歩。
E-mail : masayuki.onuma@nanoanalysis.co.jp

会社ホームページ URL :

<https://www.nanoanalysis.co.jp/index.html>

関連製品ページ URL :

https://www.nanoanalysis.co.jp/business/case_example_66.html

逆相カラム Biphenyl, PFP および PFP&C18 の分離特性

長江 徳和, 塚本 友康, 小山 隆次

1 はじめに

逆相クロマトグラフィーでは、C18 (ODS) カラムは保持時間が長く、耐久性が高く、さらに多くの応用例が発表されていることなどから、多くのクロマトグラファーが使用しており、汎用性の高いカラムである。しかし試料によっては、C18 カラムでは分離が難しく、他の固定相のカラムを用いると簡単に分離できる場合もある。C18 固定相と分離選択性が異なる固定相として、C30 固定相, Phenyl 固定相, Biphenyl 固定相, Pentafluorophenyl (PFP) 固定相, Cyano 固定相などが知られている。C30 固定相は 100 % 水系移動相条件でも保持時間の再現性が高い、ビタミン E の異性体の分離が可能、脂溶性の高いカロテンやトリグリセリドの異性体の分離が良いなどの特徴がある。Phenyl 固定相や Biphenyl 固定相はアルキル基型固定相にはない π 電子を有する事が特徴で、 π - π 相互作用や CH/ π 相互作用が働く。PFP 固定相はフェニル基に五つのフッ素原子が結合しており、 π - π 相互作用のみならず、水素結合性、双極子相互作用、静電的相互作用が働くと言われている。Cyano 固定相は疎水性が低く、三重結合を有しているため、逆相固定相としては特異的な存在である。本稿では Biphenyl 固定相と PFP 固定相および PFP と C18 を併せ持つ PFP&C18 固定相について C18 固定相とは異なる分離特性を解説する。

2 標準試料による逆相固定相の比較

図 1 に逆相固定相の模式図を示す。フェニル基系固定相はケイ素原子とフェニル基の間にスペーサーとしてアルキル基を入れる事が多いが、Biphenyl 固定相はケイ素原子に直にビフェニル基が結合している。図 2 に同一の比表面積 $340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の全多孔性シリカに三官能性シリル化試薬を結合後、エンドキャッピング処理を行った C30 固定相, C18 固定相, C8 固定相, Phenyl 固定相, Biphenyl 固定相, PFP 固定相および PFP&C18 固定相による標準試料の分離と、それぞれの充填剤の炭素含有量、カフェインとフェノールの分離係数としての水素結合性、アミルベンゼンとブチルベンゼ

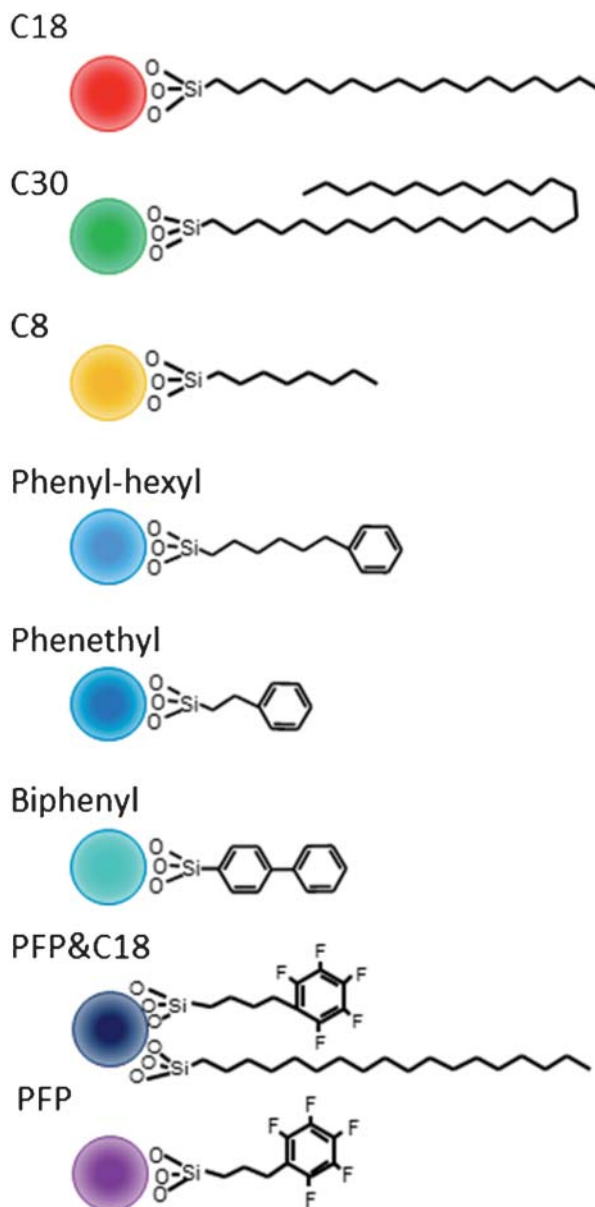
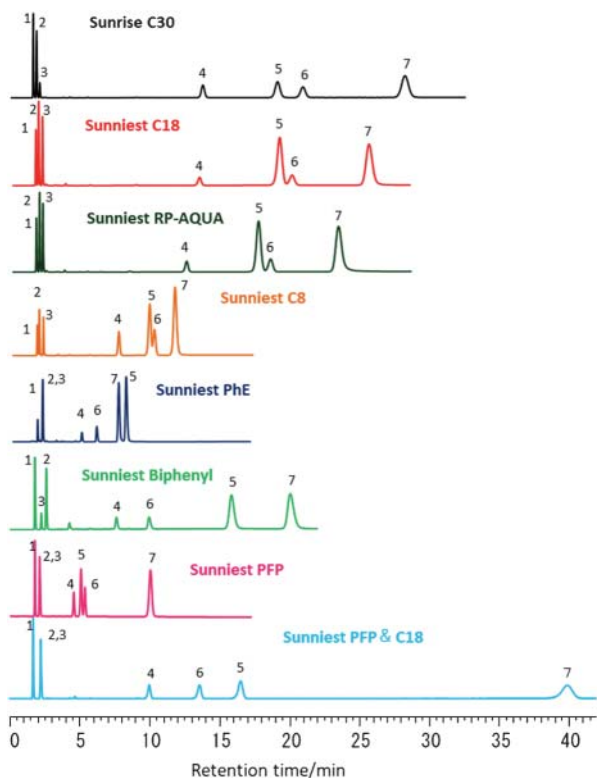


図 1 逆相固定相の模式図

ンの分離係数としての疎水性およびトリフェニレンとオターフェニルの分離係数としての立体選択性を示す。ウラルシルの溶出時間をホールドアップタイムとして計算した。C30, C18 および C8 のアルキル基固定相は炭素含



| 固定相 | 炭素含有量 | 水素結合性
(Caffeine/
Phenol) | 疎水性
(Amlybenzene/
Butybenzene) | 立体選択性
(Triphenylene/
o-Terphenyl) |
|----------|-------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| C30 | 18% | 0.51 | 1.59 | 1.52 |
| C18 | 16% | 0.43 | 1.56 | 1.37 |
| C8 | 10% | 0.33 | 1.43 | 1.23 |
| Phenyl | 10% | 1.00 | 1.34 | 0.92 |
| Biphenyl | 11% | 1.77 | 1.41 | 1.30 |
| PFP | 10% | 1.00 | 1.29 | 2.51 |
| PFP&C18 | 14% | 1.00 | 1.43 | 2.66 |

図2 標準試料の分離と水素結合性・疎水性・立体選択性
カラム, Sunrise C30, Sunniest C18, Sunniest C8, Sunniest Phenyl, Sunniest Biphenyl, Sunniest PFP, Sunniest PFP&C18, Sunniest PFP, Sunniest PFP&C18, 150 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm; 移動相; メタノール/水=75/25; 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 40 °C; 検出, UV250 nm; ピーク; 1=ウラシル, 2=カフェイン, 3=フェノール 4=p-トルベンゼン, 5=o-ターフェニル, 6=アミルベンゼン, 7=トリフェニレン。

有量の多い順番で保持が大きくなり、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基固定相では炭素含有量の保持への効果がアルキル基固定相より低い。C8固定相とBiphenyl固定相との比較では、C8固定相の方が、炭素含有量は低いですがアミルベンゼンの保持は大きい。水素結合性はフェノールを基準としたカフェインの保持割合であり、水素結合性が大きいと極性の高い（水素結合性が強い）化合物の保持が大きくなる。これは、エンドキャッピングを施していないC18充填剤では残存シラノール基とカフェインの水素結合性による二次的相互作用が強く働く為、カフェインの保持は大きくなるが、フェノールは残存シラノール基による二次的相互作用を受け難く、大き

な保持の変化がない特性を利用したものである。PFP固定相、PFP&C18固定相、Phenyl固定相およびBiphenyl固定相は、アルキル基固定相よりも水素結合性が高い値となった²⁾。特にBiphenyl固定相はC18固定相と同じエンドキャッピングを施しており、残存シラノール基の影響は少ないはずであるが、エンドキャッピングを施していないC18固定相と同等か、それ以上の高い水素結合性を示した。フェノール基やビフェニル基の特性として、ベンゼン環に由来するπ電子の存在により環の中心部が最もマイナスに偏っていると考えられ、この電子の偏りが水素結合性（CH/π相互作用）を大きくしており、カフェインのような極性化合物をより強く保持するようになることが推察される。Biphenyl固定相はベンゼン環が二つ結合しており、固定相としては結晶状態になっておらず、液体に近い状態であると考えられ、二つのベンゼン環は約45度傾いて結合している。この隣接した二つのベンゼン環の相乗効果により水素結合性がより強くなっていると思われる。立体選択性の評価に用いられたトリフェニレンとo-ターフェニルは三つのベンゼン環が結合しており、トリフェニレンは三つのベンゼン環が平面的に配置しているのに対し、o-ターフェニルはそれぞれのベンゼン環はねじれた状態になっている。この立体的な差の認識（分離）度合いを立体選択性としている。アルキル基固定相ではアルキル鎖長の長い固定相程、立体選択性は高くなり、メチル基の位置異性体であるβ-トコフェロールとγ-トコフェロールは立体選択性の高いC30固定相の方がC18固定相より良い分離を示す³⁾。Biphenyl固定相およびPhenyl固定相については立体的な差の認識よりも、π-π相互作用が強く発揮されてトリフェニレンとo-ターフェニルが保持されていると考えられる。アルキル基固定相ではo-ターフェニルの溶出後にアミルベンゼンが溶出するが、フェニル基固定相ではπ-π相互作用によりo-ターフェニルの保持が大きくなり、アミルベンゼンとの溶出順序が逆転した。トリフェニレンの保持について、Phenyl固定相ではo-ターフェニルとトリフェニレンは同じ時間に溶出したが、Biphenyl固定相はアルキル基固定相と同様にトリフェニレンの保持が大きくなった。Phenyl固定相とBiphenyl固定相は、共にフェニル基型の固定相として分類されるが、水素結合性と立体選択性の値が大きく異なった。PFP固定相はフェニル基に五つのフッ素原子が結合し、疎水性相互作用、水素結合性、双極子相互作用、π-π相互作用および静電的相互作用が働くとされており、他の固定相と大きく異なる。PFP固定相とPFP&C18固定相については、ここで用いた立体選択性の値は2以上になった。これは他の固定相に比べ非常に大きな値であり、o-ターフェニルとトリフェニレンの保持についてはフェニル基型固定相と同様にアルキル基固定相とは異なる相互作用が働

いていると推察される。また、PFP&C18 固定相は PFP 固定相に C18 固定相を加えたもので、疎水性の値は C18 固定相が加わったことで増加し、保持は大きくなったが、水素結合性や立体選択性の値は PFP 固定相とほぼ同じであり、PFP&C18 固定相も PFP 固定相と同様な分離特性を有していた。PFP 固定相は PFP 独自の分離挙動を示し、特にフッ素原子の電子吸引性により、構造中の電子の偏りが生じるため、カチオンの保持が大きくなる。図3にコアシェルシリカに表面処理を施した C18 固定相と PFP 固定相の塩基性化合物の分離を示す。移動相 pH は7であり、これらの塩基性化合物はプロトン化したカチオンとして存在する。移動相中のアセトニトリル濃度は80%であり、C18 固定相では塩基性化合物をほとんど保持していないのに対し、PFP 固定相は5分から8分に溶出し、大きな保持を示した。これは静電的相互作用による保持の増大であると考えられる。このカチオンの保持を大きくしている相互作用を陽イオン交換相互作用であるとする報告⁴⁾もあるが、PFP 固定相のフッ素原子はイオン化しておらず、イオン交換は起こり得ない。また、この静電的相互作用は移動相中有機溶媒濃度が高くなる程、大きく作用し、塩基性化合物の保持時間が長くなる。この現象を HILIC モードの分離挙動であると説明されること⁵⁾もある。HILIC モードは順相モードの一部であり、移動相に有機溶媒と水溶液の混合溶媒を用いた場合を特に HILIC モードと表現している。順相モードでは移動相よりも固定相の方の極性が高く、極性の高い溶質程、保持が大きくなり、逆相とは反対になる。しかし、PFP 固定相は

有機溶媒と緩衝液の混合溶媒の移動相より疎水性が高く、さらに、塩基性化合物の保持は疎水性の高いもの程、保持時間が長くなっており、逆相の分離挙動を示している(図3)。移動相中の有機溶媒濃度の増加と共にカチオンの保持が大きくなるのは、静電的相互作用が移

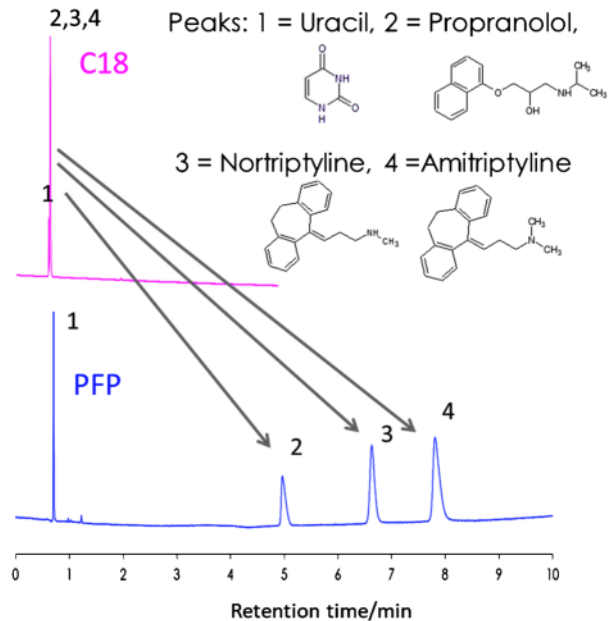
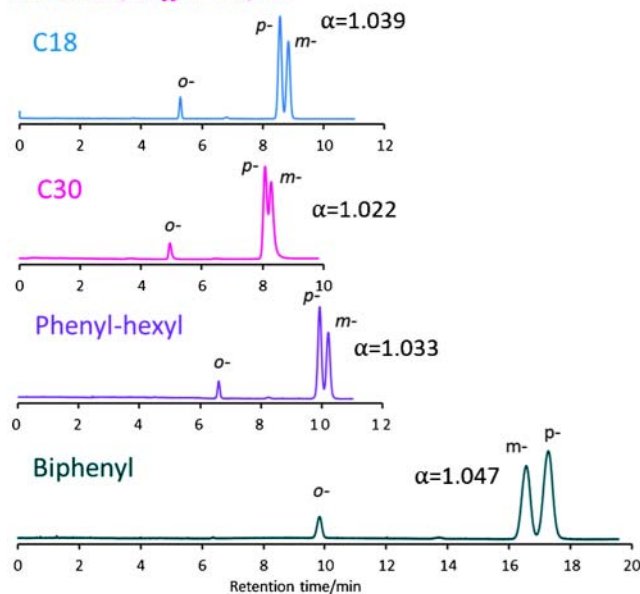


図3 C18とPFP固定相による塩基性化合物の分離
カラム, SunShell C18, PFP, 150 mm×4.6 mm i.d., 2.6 μm; 移動相, アセトニトリル/10 mmol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0)=80/20; 流速, 1.8 mL/min; カラム温度, 25 °C; ピーク, 1=ウラシル, 2=プロプラノロール, 3=ノルトチプチリン, 4=アミトリプチリン。

Methanol/buffer=25/75



Acetonitrile/buffer=13.5/86.5

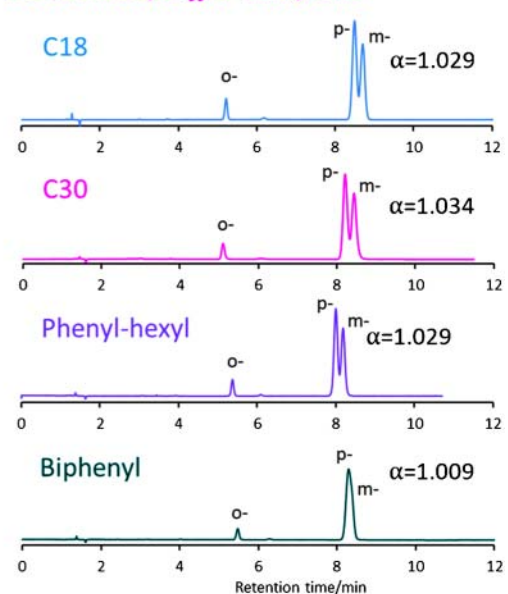


図4 メチル馬尿酸異性体の分離

カラム, SunShell C18, SunShell C30, SunShell Phenyl, SunShell Biphenyl, 150 mm×4.6 mm i.d., 2.6 μm; 移動相, 有機溶媒/25 mmol/L リン酸緩衝液 (pH 3.0) 有機溶媒は図中に記載, 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 40 °C; 検出, UV230 nm; ピーク, o-, m-, p-メチル馬尿酸。

動相中の有機溶媒濃度が高い程、相対的に強くなる事が理由である推察され、逆相分配相互作用に二次的に静電的相互作用が加味されているものと考えられる。

3 Biphenyl カラムの分離例

図4に種々の固定相と移動相を用いて得られたメチル馬尿酸異性体の分離を示す。固定相としてC18, C30, Phenyl および Biphenyl を用い、移動相中の有機溶媒としてメタノールおよびアセトニトリルを用いて、それぞれの固定相の分離を比較した。メチル馬尿酸はメタ体とパラ体の異性体の分離が難しく、近接して溶出される。それぞれのクロマトグラム上にメタ体とパラ体の異性体の分離係数 α を示した。移動相中の有機溶媒が25%メタノールと13.5%アセトニトリルを比較すると、25%メタノールは固定相により保持時間が大きく異なり、Phenyl 固定相はC18 固定相より保持時間は長くなり、Biphenyl 固定相はさらに保持時間が長く、C18 固定相と比較し約2倍の保持時間となった。しかし、13.5%アセトニトリルではすべての固定相でほぼ同じ保持時間となった。さらに、Biphenyl 固定相におけるパラメチル馬尿酸とメタメチル馬尿酸の溶出順序に関しては、25%メタノールでは他の固定相とは溶出順序が逆転したが、13.5%アセトニトリルでは他の固定相と同じ溶出順序であった。25%メタノールでPhenyl 固定相やBiphenyl 固定相においてメチル馬尿酸の保持が大きくなったのは、 π - π 相互作用によるものであると考えられる。アセトニトリルのCNの三重結合が固定相と溶質の間の π - π 相互作用を弱めるため、13.5%アセトニトリルではフェニル基の特徴が発揮されず、保持時間はそれぞれの固定相で大差なく、Biphenyl 固定相でのパラ・メタメチル馬尿酸の溶出順序は逆転しなかったと推察される。

図5にC18, C30 および Biphenyl 固定相による核酸塩基類の分離を示す。核酸塩基は極性が高い為、メタノールを20%程度含む移動相では保持係数が1以下になる。有機溶媒を含まない緩衝液の移動相では、例えばチミンの保持係数は3~5程度に増大する。逆相カラムは有機溶媒濃度が5%を下回るような移動相では保持時間の再現性が低くなることが知られており、これは毛管作用による充填剤細孔内からの移動相の抜け出しにより起こるものと報告されている⁶⁾。図5のC18カラムの有機溶媒を含まない10 mmol L⁻¹の酢酸アンモニウム水溶液を移動相とした分離は、カラム出口以降に5 MPaの背圧を掛け、充填剤細孔内からの移動相が抜け出ない様になっている。3種類の固定相を比較すると、最後に溶出する成分はBiphenyl 固定相が最も大きな保持を示した。また、チミン(ピーク5)とアデニン(ピーク6)はBiphenyl 固定相のみ溶出順序が逆転した。さらにグアニンの相対的な保持はBiphenyl 固定相が特に

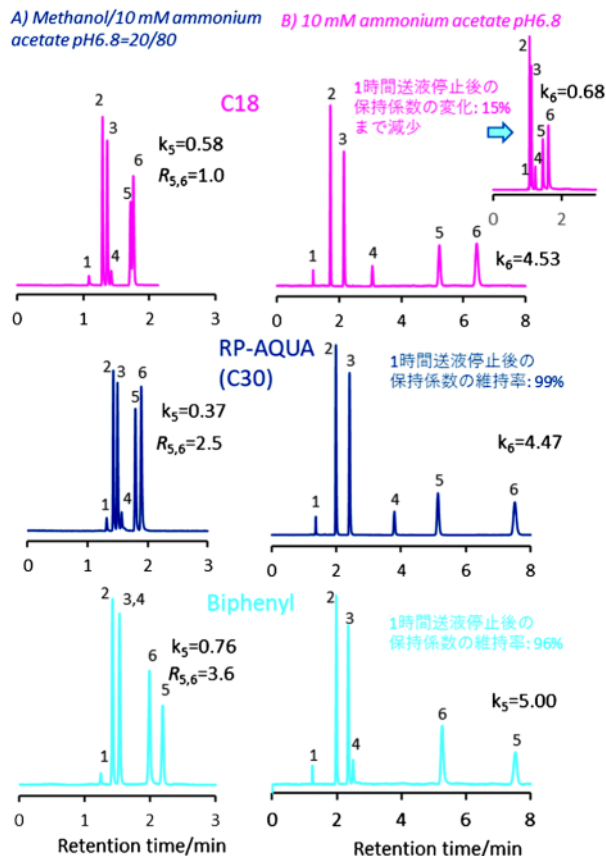


図5 核酸塩基の分離

カラム、SunShell C18 (pore size, 9 nm), SunShell RP-AQUA (C30, pore size, 16 nm), SunShell Biphenyl (pore size, 9 nm), 150 mm×4.6 mm i.d., 2.6 μm; 移動相, A) メタノール/10 mmol/L 酢酸アンモニウム (pH 6.8) = 20/80, B) 10 mmol/L 酢酸アンモニウム (pH 6.8); 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 40°C; 検出, UV250 nm; ピーク, 1=亜硝酸ナトリウム, 2=シトシン, 3=ウラシル, 4=グアニン, 5=チミン, 6=アデニン。

小さく、ウラシルに近い保持時間となった。これらの現象は20%のメタノールを移動相に加えた時も、100%水系移動相と同様であった。図2で示されている水素結合性が最も高いBiphenyl 固定相は、核酸塩基の保持や、溶出順序に水素結合性が大きく寄与していると考えられる。Biphenyl 固定相は π - π 相互作用やCH/ π 相互作用⁷⁾が働くと言われているが、これらの相互作用も加味され、カフェインの保持を大きくする水素結合性が増大したと考えられる。100%水系移動相を用いた場合のポンプ停止前後の保持時間の安定性は、C30とBiphenyl 両固定相とも高く、ポンプ停止後再度通液して得られた保持時間はポンプ停止前の96%以上であった。しかし、C18 固定相ではポンプ停止後は15%まで保持時間は減少した。

図6には酒石酸、グリコール酸、ギ酸及び乳酸の分離を示す。RP-AQUA (C30) 固定相とBiphenyl 固定相の比較を行った。アルキル鎖系 (C18-AQ 等) のカ

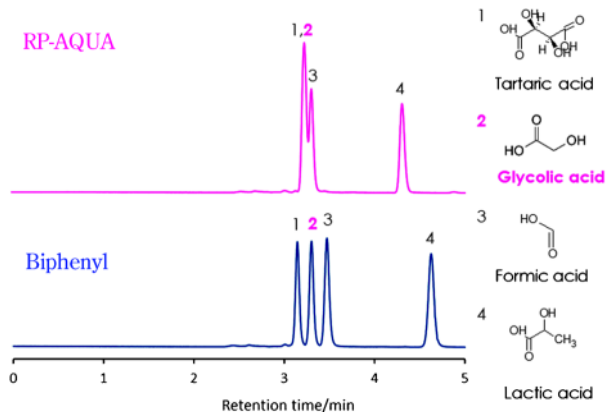


図6 グリコール酸の分離
 カラム, SunShell RP-AQUA, SunShell Biphenyl, 150 mm×4.6 mm i.d., 2.6 μm; 移動相, 0.1 % リン酸; 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 40 °C; 検出, UV210 nm; ピーク, 1=酒石酸, 2=グリコール酸, 3=ギ酸, 4=乳酸。

ラムでは酒石酸とギ酸のピークが接近しており、グリコール酸はほとんどの場合酒石酸と重なる。RP-AQUA (C30) カラムも同様に酒石酸とグリコール酸は重なり、1本のピークとなった。しかし Biphenyl カラムは図6及び図9に示されている様に、酒石酸ピークとギ酸ピークは離れており、この間にグリコール酸は溶出した。Biphenyl カラムは酒石酸、グリコール酸及びギ酸の3成分の分離が可能であった。

4 PFP および PFP&C18 カラムの分離例

図7には PFP 固定相、PFP&C18 固定相および C18 固定相を用いたフルオロベンゼン類の分離を示す。フルオロベンゼンとベンゼンは C18 固定相では分離不可能であるが、PFP 固定相および PFP&C18 固定相では保持時間は異なるものの十分な分離が達成された。PFP はハロゲンを含む化合物の選択性が向上した。図8にはカテコールアミン類の分離を示す。エピネフリンとレボドーパの溶出順序は PFP&C18 固定相と PFP 固定相では逆になった。PFP&C18 固定相は C18 固定相で分離を行った場合の溶出順序と同じであり、疎水性相互作用が保持に大きく寄与していると推察されるのに対し、PFP 固定相は水素結合性、双極子相互作用が保持に大きく寄与し、極性のより高いエピネフリンの保持が増大したと考えられる。図9には9種の有機酸の分離を示す。RP-AQUA (C30) 固定相、Biphenyl 固定相、PFP 固定相および PFP&C18 固定相を比較しているが、それぞれの固定相で溶出順序は異なり、それぞれの固定相が有する特異な相互作用が発揮されていると推察される。PFP 固定相と PFP&C18 固定相の比較において、保持時間は PFP&C18 固定相の方が大きくなった。これは pH3 の条件での有機酸と固定相との間で働

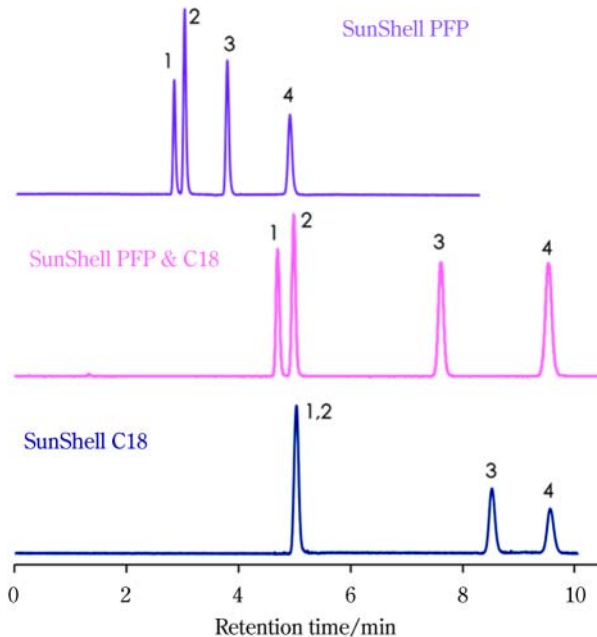


図7 フルオロベンゼン類の分離
 カラム, SunShell PFP, SunShell PFP&C18, SunShell C18, 150 mm×4.6 mm i.d., 2.6 μm; 移動相, メタノール/水=60/40; 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 40 °C; 検出, UV250 nm; ピーク, 1=ベンゼン, 2=フルオロベンゼン, 3=トルエン, 4=α,α,α-トリフルオロトルエン。

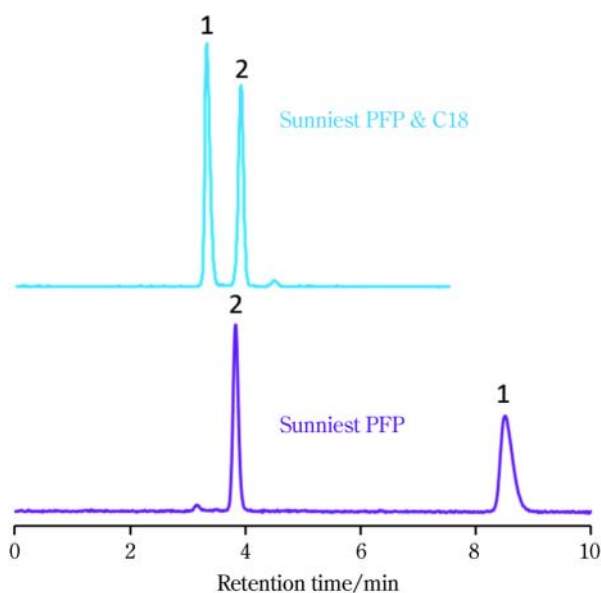


図8 カテコールアミン類の分離
 カラム, Sunniest PFP&C18, Sunniest PFP, 150 mm×4.6 mm i.d., 5 μm; 移動相, 12.5 mmol/L ギ酸アンモニウム (pH 3); 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 25 °C; 検出, UV260 nm; ピーク, 1=エピネフリン, 2=レボドーパ。

く疎水性相互作用が他の相互作用よりも保持に大きく寄与したためであると考えられる。図8と9での両分離は100%水系移動相であり、極性の高い化合物の分離であるが、固定相との相互作用のかかわり方は化合物の

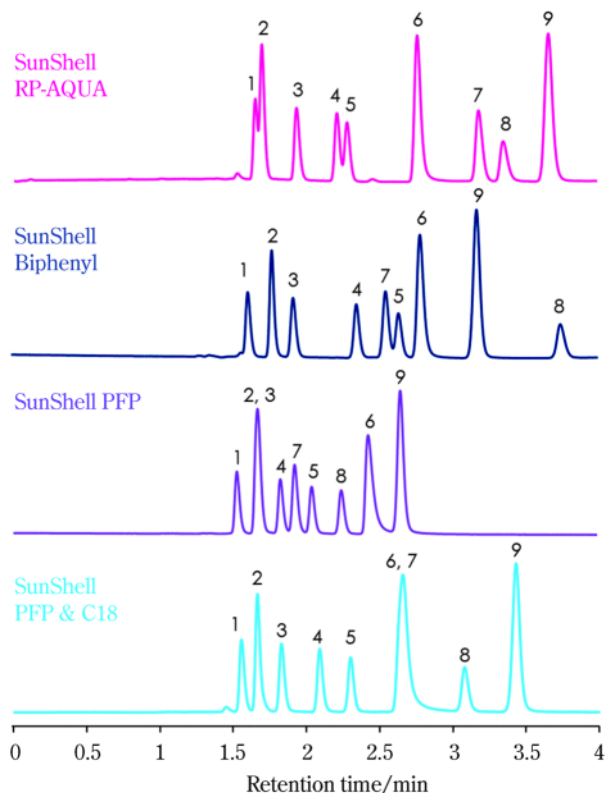


図9 有機酸の分離

4カラム, SunShell RP-AQUA, SunShell Biphenyl, SunShell PFP, SunShell PFP&C18, 150 mm×4.6 mm i.d., 2.6 μm; 移動相, 0.1% リン酸; 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 40 °C; 検出, UV210 nm; ピーク, 1=酒石酸, 2=ギ酸, 3=リンゴ酸, 4=乳酸, 5=酢酸, 6=マレイン酸, 7=クエン酸, 8=琥珀酸, 9=フマル酸。

性質により異なることが示された。

5 まとめ

本稿で紹介した Biphenyl カラム, PFP カラムと PFP&C18 カラムはそれぞれ C18 カラムにはない特徴を有しており, Biphenyl は π - π 相互作用や大きな水素結合性により, PFP や PFP&C18 は π - π 相互作用, 水

素結合性, 双極子相互作用および静電的相互作用により, C18 とは大きく異なる分離が可能である。これらのカラムは, C18 カラムを補完するカラムとして, 注目されており, 今後の応用例が期待される。

文 献

- 1) A. Fujii, H. Hayashi, J. W. Park, T. Kazama, N. Mikami, S. Tsuzuki : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14131 (2011).
- 2) H. Cramer, D. S. Bell, D. Shollenberger : *LCGC Europe*, **30**, 6, 314 (2017).
- 3) 長江徳和, LC と LC/MS の知恵, **1**, 8-27 (2020).
- 4) J. Nichthauser, P. Stepnowski : *J. Chromatogr. Sci.*, **47**, 247 (2009).
- 5) D. S. Bell, A. D. Jones : *J. Chromatogr. A*, **1073**, 99 (2005).
- 6) 榎並敏行, 長江徳和 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1309 (2004).



長江徳和 (Norikazu NAGAE)

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。博士(工学)。《主な著書》“LC/MS, LC/MS/MS のメンテナンスとトラブル解決”(分担執筆)(オーム社)。
E-mail : nagae@chromanik.co.jp



塚本友康 (Tomoyasu TSUKAMOTO)

株式会社クロマニ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。博士(応用生物学)。《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

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/biphenyl_catalog_40.pdf

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

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

“どこでも HPLC” のための 可搬型液体クロマトグラフ

従来、実験室だけで使用されてきたベンチトップ型分析装置が小型・可搬化され、試料を採取したその場で利用されつつある。この背景には、従来の分析機器によって得られる豊富で高精度な情報が現場で即時必要になるケースが多くなっていることがある¹⁾。混合試料を成分ごとに分離して検出する液体クロマトグラフ^{うた}もその一つであり、すでにどこでも使用できることを謳った可搬型液体クロマトグラフが発表されている²⁾³⁾。最近出版された可搬型液体クロマトグラフに関する総説⁴⁾からも一過性ではない可搬化の試みをうかがうことができる。液体クロマトグラフの小型・可搬化については1980～1990年代にすでに行われていたが、いずれも可搬性に優れているとは言い難かった。ここ5、6年に報告された可搬型液体クロマトグラフは片手で持ち運ぶことができ、そのために特に検出器およびポンプにおいて、軽量化とバッテリーで動作させるための省電力化が図られている。ほとんどの可搬型装置に採用されている吸光検出器では、光源に発光ダイオード、受光部にフォトダイオードまたは超小型分光器が用いられ、S/N比の向上が試みられている。なお、分離には、数cm～10cmのキャピラリーカラムなど小型のカラムが採用されている。Chatzimichailらは、移動相の送液に圧縮空気を利用し、電源不要の装置を提案している¹⁾⁵⁾。装置全体はスーツケース様の筐体に組み込まれ、寸法は33cm×29cm×14cmで、質量は6.7kgである。圧縮空気は内蔵の小型ポンプから供給され、流量はフローセンサーを用いて制御される。最大15MPaで50～1000nL/minの範囲で設定でき、流量精度は0.2%未満であった。一方、Liらは、樹脂製小型チャンバーの中で水の電気分解を行い、それによって発生する気体の圧力で移動相を駆動する可搬型液体クロマトグラフ（寸法20cm×16cm×16cm、質量1.8kg）を報告している⁶⁾。流量は、電解電流と背圧とのバランスで決定し、最大20μL/minで流量精度は数%であった。

可搬型装置の性能についてはここでは触れないが、ベンチトップ型LC/MS/MSと比較すると分離性能や情報量の点で不足するところが多い。しかし、コンピューターが大型計算機からスマートフォンに形態を変えて広く普及したのと同様に、この装置も従来とは異なる場に低価格で供給され、徐々に受け入れられながら高性能化

するものと予想される。

- 1) S. Chatzimichail, F. Rahimi, A. Saifuddin, A. J. Surman, S. D. Taylor-Robinson, A. Salehi-Reyhani : *Commun. Chem.*, **4**, 17 (2021).
- 2) <https://www.axcendcorp.com/> (2021年6月閲覧).
- 3) <http://www.anywherehplc.co.uk/> (2021年6月閲覧).
- 4) F. Rahimi, S. Chatzimichail, A. Saifuddin, A. J. Surman, S. D. Taylor-Robinson, A. Salehi-Reyhani : *Chromatographia*, **83**, 1165 (2020).
- 5) S. Chatzimichail, D. Casey, A. Salehi-Reyhani : *Analyst*, **144**, 6207 (2019).
- 6) D. Li, H. Chen, S. Ren, Y. Zhang, Y. Yang H. Chang : *Sens. Actuators, B Chem.*, **305**, 127484 (2020).

〔北海道大学大学院工学研究院 石田晃彦〕

標的への酵素標識ではなく酵素活性付与に 基づくバイオセンシングシステム

ELISAなどの酵素標識免疫測定法は様々な成分の高感度分析に広く用いられているが、酵素標識抗体の調製の困難さや標識操作の煩雑さといった欠点が存在している。Huaらは標的タンパク質に酵素を標識するのではなく、化学反応によりタンパク質に酵素活性を付与してから分析する新たなバイオセンシングシステムを報告している¹⁾。すなわち、アルブミンやグルコースオキシダーゼといったタンパク質に鉄-ポルフィリン錯体²⁾を添加して静置することで、これらのタンパク質にペルオキシダーゼ活性を付与する手法である。ペルオキシダーゼ活性を付与したタンパク質に西洋ワサビペルオキシダーゼ発色基質(3,3',5,5'-tetramethylbenzidine, TMB)と過酸化水素を添加することでTMBの酸化に基づく青色の発色が生じ、波長652nmにおける吸光度の測定によりタンパク質の定量が可能であった。このペルオキシダーゼ活性は鉄-ポルフィリン錯体の鉄原子とタンパク質中のカルボニル基との間の配位結合が関与しているとされている。グルコースオキシダーゼのように既に酵素活性を有するタンパク質に対しても本来の活性を保ったままペルオキシダーゼ活性を付与でき、二重の酵素活性を有するタンパク質を調製できる。

このバイオセンシングシステムは血中糖化アルブミンの測定に応用されている。マイクロプレートのウェルに結合させたアプタマー（おそらく本法の原理的にタンパク質である抗体の利用は困難である）により血中の糖化アルブミンを単離してから、鉄-ポルフィリン錯体と反応させてペルオキシダーゼ活性を付与する。その後、過酸化水素及びTMBを添加して生じる発色をプレートリーダーにより測定する。本法で求めた定量値は市販のELISAキットにより求めた定量値とよく一致していた。さらに、ペルオキシダーゼ活性を付与したグルコースオキシダーゼを用いる血中グルコース濃度の測定についても報告されている。グルコースは二重の酵素活性に

より過酸化水素を経てヒドロキシラジカルまで変換され、これが TMB を酸化することで生じる発色に基づいてグルコースを定量可能となる。このとき、グルコースオキシダーゼに反応させる鉄-ポルフィリン錯体の供給源として血中に存在するヘモグロビンを利用する技術も提案されており、測定に必要な試薬の種類がより低減されている。

本法のように従来の酵素標識法とは異なるアプローチ

に基づく分析法はたいへん興味深く、今後も従来の概念にとらわれないユニークな分析法の出現に期待したい。

- 1) X. Hua, Z. Wang, Z. Wang, L. Chen, Z. Zhou, J. Ouyang, K. Deng, X. Yang, H. Huang : *Anal. Chem.*, **93**, 5291 (2021).
- 2) Y. Yang, F. Tan, X. Xie, X. Yang, Z. Zhou, K. Deng, H. Huang : *Anal. Sci.*, **35**, 691 (2019).

[長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 岸川直哉]

~~~~~

## 原稿募集

トピックス欄の原稿を募集しています

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

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

なお、執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

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

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

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会  
[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]



## におい分析と巡り合えて

麻布大学の杉田先生よりリレーを繋ぎます。日本電子の白田と申します。1998年に日本電子に入社し、(以下同)結婚、出産、子育てを経験し、現在に至ります。入社当時、磁場型質量分析計を用いたダイオキシン分析が一世風靡していましたが、私自身、専門が環境化学であり、大学の経験をそのまま生かした仕事となりました。分析業界も「公害対策」から「環境対策」へ…。言葉のニュアンスの変遷を間近で感じる大学研究と仕事をしてきました。その社会問題も一段落すると、香り・においという分野に携わるきっかけをもらうことができました。そのきっかけは至って簡単で、社内に女性が少なかったことと衣服のにおいから食べたものを当てられたということだけでした。当時はとても怖がられたのを思い出します。

においという表現は、その漢字の違いでニュアンスにより臭い、匂いと異なります。香りといえば、香水が思い浮かびます。香水は、ご存知のように、調香師がいて、様々な香料(フレーバー)を混ぜ作られています。最初、手始めに香水をそのままGC-MSで測定しました。リテンションタイムが進むにつれて、非常に多くの成分が検出されていました。じゃあ、どの成分がどんなにおいがするのだろうか…。スニッフィングをとりつけて、鼻とMSに分岐して測定しました。最初は軽めなおい、時に嫌な臭い、そしてどんどん華やかな匂い…においが変わっていきます。私はこの時間に出てくるこの成分が好きだな…大学時代から環境分析(定量分析)しか行っていなかったもので、楽しくて仕方なかったのを今でも思い出します。

しかし残念ながら、求められる需要は、臭い分析(オフフレーバー)でした。いつもと違う…これはどんな成分が関与しているのだろうか…。正常品と問題品が送られてきて、それを自分の鼻で嗅いでみます。やはり何か違う。何だろう…。その試料の抽出条件は?分量は?最初全く分かりませんでした。スーパーで同じようなものを購入し、条件を詰めていきます。最初はやみくもにGC-MSにかけることで、時間ばかりが過ぎていきました。その当時、子供も小さく、帰宅時間は決まっています。時間が近づくと焦りとできない自分への怒りがメラメラと湧いてきます。前述したように当時はメンバーで鼻を共有できるものはいませんでした。その為、誰にも

相談できない状況もあり、やっていく中であるいくつかのルールが自然とできていきました。

- ① 効率をあげる
- ② MSのメーカーだが、感覚命で自分の鼻を当てにし、原因を追究する
- ③ そのためにスニッフィングを大いに使う

スニッフィングを大いに使うこと。その当時、社内の異臭分析は、においは複合臭であるという理由もあり、スニッフィングを用いることはあまり一般的ではありませんでした。しかし、異臭の場合は分けて嗅がないと原因成分の特定が非常に難しいと感じていくようになりました。それぞれのにおいを嗅ぎ分けながら自分の鼻とその先にある脳に記憶していくことは非常に重要であることを自分の体(鼻)で感じました。特に感じたことは、条件検討においてです。自分の鼻を信じて条件設定を行うことは、問題解決の糸口だと痛感しました。具体的には、分析にかけず、バイアル瓶に試料を詰めて、加温し、ふたを開けて実際ににおいを嗅ぎ、その条件で測定を行っていきました。スニッフィングを用いたにおい分析は、今や様々な方が活用されています。またにおい分析は女性の担当者も多い印象があります。その中でも新潟県環境衛生中央研究所の外山浩子さんは、お客様でもありますが、困った分析の時に相談できる同士のようないきがします。子供も同じ歳で、いろんな苦勞を分かち合えました。他にもにおい分析を通じて交流できる友人のようなお客様が多くいます。また、現在「オフフレーバー研究会」の運営委員にも携わっておりますが、においに従事する方々は競合他社においても、皆さんフレンドリーです。こうして、仕事を超えて様々な方々と仲良くさせてもらえたのも、におい分析があったからかもしれません。出会えたことを本当に幸せに思います。

次のリレーエッセイは、環境省環境調査研修所の岩切教官が担当します。私の突然のお願いに快く引き受けてくださいました。本当にありがとうございました!!岩切教官は、私の偉大なる大学の先輩の一人で、いつもエネルギーでバイタリティーがあって、お話しがとても面白いです。どんなリレーエッセイなのか…今から楽しみです。岩切さんよろしく願いいたします。

〔日本電子株式会社 白田志保〕



談 話 室

化学紀行—兵庫県三田市—

筆者が教鞭を取る関西学院大学大学院理工学研究科のキャンパスがある三田市は、兵庫県の南東部、神戸から六甲山系を越えて北に 25 km ほどに位置し、人口は 11 万人あまり、豊かな自然と穏やかな気候に恵まれた落ち着いた街です。ここはかつて、織田信長や豊臣秀吉に水軍として仕え、瀬戸内海を中心に活躍した九鬼家が城をおいた城下町でした。九鬼家は、もともとは鳥羽のあたりを領国としていましたが、江戸初期の御家騒動の結果、水軍を召し上げられてこの山中の地に移封されました。それから 240 年、幕末維新を迎えると九鬼家は再び活躍し、神戸で貿易会社を立ち上げて、神戸の発展に大きく貢献したそうです。さすがに水軍の血を引く一族の働きぶりです。

幕末のころ、ここ三田では蘭学者の川本幸民 (1810-1871) が活躍しました。彼は化学新書を始めとして、科学技術に関するさまざまな書物を書き残しています。マッチや銀板写真を試作し、また、日本で初めてビールを醸造したと言われていす。その縁があつてか、現在、三田市郊外にはキリンビール神戸工場が建てられて、ビアガーデンが市民に憩いの場を提供しています。川本幸民は、当時、“*Chemie*” に対応する日本語として使われた「舎密」に代わり、「化学」という言葉を初めて用いたことでも知られています (諸説あり)。確かに、「舎密」よりも「化学」の方が学問の本質を表しており、その後の化学の発展に貢献をしたことが感じられます。専門書の執筆、化学反応の実証実験、化学用語の創造など、化学にかかわる多くの業績から、川本幸民は日本化学の祖とも言われています。江戸から明治に向かう混乱期に、江戸や大阪、長崎などから離れた山あいの小さな城下町で、日本の化学が産声を上げていたということには驚かされます。

三田駅から神戸電鉄で 30 分ほど六甲山系に分け入ってゆくと、日本三古湯の一つ、太閤秀吉が愛した有馬温泉があります。有馬温泉では「金泉」、「銀泉」と呼ばれる二つの泉質の温泉を楽しむことができます。透明な銀泉は炭酸泉とラドン泉に大別されますが、ともに地下に浸透した天水 (基本的に雨水) が温められ、温泉として再び地表に現れたと考えられています。一方、茶色く濁る金泉は、海水より 2 倍も濃い塩分を含み、鉄分に富んだ高温の温泉です。活火山がほとんど存在しない近畿地方で、有馬に高温の温泉が湧出することは長い間地球

化学的な謎でした。有馬温泉は高温で塩分濃度が高いという以外にも、リチウムとホウ素の濃度が高い、酸素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) と水素同位体比 ( $\delta\text{D}$ ) の比率が天水や海水とは大きく異なる、ヘリウムの同位体比 ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) が大気と比べ大きいなどの特徴を示すことが分かってきました。さらに、最近の研究ではリチウム ( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ) とホウ素 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ) の同位体比も天水・海水とは大きく異なることが報告されています ([https://www.gsj.jp/data/chishitsunews/2010\\_06\\_05.pdf](https://www.gsj.jp/data/chishitsunews/2010_06_05.pdf))。これらの特徴は、有馬温泉が地中深くの深部高温流体に源を発していることに起因しています。有馬温泉は近畿地方の下に沈み込んだ比較的若いフィリピン海プレートから放出された深部高温流体が温泉となり湧き出したものであり、他方、プレート内部では水が減少したためにマグマを作ることができず、近畿一帯は非火山地域となりました。こうして周辺には火山がないにもかかわらず、高温温泉の“有馬温泉郷”が生み出されたという壮大な地球ドラマが考えられています。 ([https://www.kobe-u.ac.jp/research\\_at\\_kobe/NEWS/news/2020\\_09\\_14\\_02.html](https://www.kobe-u.ac.jp/research_at_kobe/NEWS/news/2020_09_14_02.html)) ぜひ、有馬温泉の金泉・銀泉に浸かりながら、地球規模の営みが作り出した有馬温泉誕生の物語を思い浮かべてください。

三田キャンパスから車で 45 分ほど東にドライブすると、国史跡「多田銀銅山」に到着します。史跡の中心、旧代官屋敷跡を望む「悠久の館」(猪名川町) では、多田銀銅山の歴史が紹介され、最盛期の鉱山街や昔の採掘方法などを描いた絵図や古文書、実際に使われた採掘や精錬の道具類、鉱石などが展示されています。多田銀銅山は、天平時代のころより開発されて、産出した銅は東大寺の大仏鑄造にも使われたという言い伝えもあるようですが、平安時代末期から採掘が始められたというのが本当のところのようです。天正年間には豊臣秀吉が鉱山開発を進め、江戸時代に入ると銀含有量が高い鉱脈が発見されて、幕府の直轄鉱山として本格的な鉱山経営が始められました。最盛期の寛文年間には、年間産出量が銅 420 t、銀 5.6 t にも達し、「銀山三千軒」とも言われる鉱山街が賑わっていたそうです。悠久の館から野尻川に沿って 15 分ほど登ると、坑道跡「青木間歩 (あおきまぶ)」に至ります。猛暑の日でもひんやりした坑道跡内部 (約 50 m) では、青白い鉱脈を見ることができます。間歩の周囲には山師たちが鉱山探しの目印にしたヘビノネゴザなどのシダ類が多く生息しています。ヘビノネゴザとそのわきに生えているオオオナモミ (被子植物) を分析してみると、ヘビノネゴザには Cd や Pb、希土類元素が 100 倍以上、As が約 5 倍濃縮されていました。また、水溶性 As について Speciation 分析を試みてみると、オオオナモミ、周辺土壌、野尻川河川水からは As(V) だけが検出されましたが、ヘビノネゴザからは As(V) の他にも As(III)、ジメチルアルシン酸 (DMA)、トリメチルアルシンオキシド (TMAO) などの有機ヒ素化合物も検出されました。かつてヘビノネゴザが鉱山探しの目印に使われた理由が分かるような気がします。いまでは近くを流れる川もすべて環境基準を十分に下まわる清流となり、多田銀銅山一帯は格好のハイキングスポットとなっています。

何の予備知識もなく移り住んだ三田市ですが、その街は文化と科学の香りに溢れ、周囲の自然は科学への興味を沸き立たせてくれます。学生の頃、恩師の不破敬一郎先生が「環境とは自分以外のすべてだよ」と仰っていたことを思い出します。何気

ない普段の散策の中にも科学の楽しみは存在しています。

〔関西学院大学大学院理工学研究科 千葉光一〕

## インフォメーション

### 2021年液体クロマトグラフィー科学遺産認定

(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(LC懇)は、2018年度より「液体クロマトグラフィー科学遺産」の認定事業を開始し、4年目の本年は8月末日を期限として推薦公募を行った。期日までに提出された推薦書を基に、2021年液体クロマトグラフィー科学遺産認定委員会(9月17日)で審議した結果、石井直恵氏(メルク㈱)推薦の「超純水製造装置 Milli-Q Gradient」(所有者:メルク㈱)を液体クロマトグラフィー科学遺産第4号候補として選出した。2021年度LC懇第6回運営委員会(9月28日)において、認定委員会委員長より上申された上記結果を審議した結果、これを承認した。

「液体クロマトグラフィー科学遺産」とは、その認定に関する規定第2条に、「日本における液体クロマトグラフィーの発展にとって、歴史的な観点から顕著な貢献があったと認められるものを指す」と定義されている。認定第4号となった「超純水製造装置 Milli-Q Gradient」の認定理由の概要を以下に示す。

超純水はHPLCの移動相や試料調製など、クロマトグラフィー分析や化学実験などに広く利用されているのみならず、高感度分析には不可欠の素材である。超純水の水質、特に有機物濃度は高感度分析における感度やHPLC分析の質に影響することが知られている。超純水装置 Milli-Q Gradientは、日本ミリポア㈱(現メルク㈱)から1996年に上市された。それまでは、超純水の水質管理には無機イオン量を測定する比抵抗計が主に使用されており、HPLC等に使用する水質の良否の確認には、超純水製造装置では判断できなかったため、HPLCクロマトグラムを測定し、不純物ピークの有無を確認する必要があった。また、一部の超純水製造装置では、有機物量のモニターに全有機炭素(total organic carbon, TOC)を利用する方式もあったが、分解能はおよそ5ppbで精度も低く、超純水のHPLCへの適用可否の判断をするためには不十分であった。1996年に上市された超純水製造装置 Milli-Q Gradientは、有機物をUVランプ(紫外線)で酸化分解し、導電率測定で有機物量を計測するTOC計を搭載したものであった。このTOC計による測定値は、従来の燃焼触媒酸化方式TOC計等との値とよく一致し、感度は1ppbで精度も高く画期的な性能であった。Milli-Q Gradientの一つ前のモデルのMilli-Q SP TOCには、簡易的にTOCをモニターする機能が付与されていたが、予測式で精度も高くないことから、表示は「0-5ppb」「5-10ppb」「10-15ppb」など5ppb刻みのアナログ方式であった。Milli-Q GradientではTOC測定を予測式から、TOC計の搭載に変更することで水質管理機能を大きく飛躍させた。さらに、Milli-Q GradientのTOC計はGxP管理下で要求され

るキャリブレーションにも対応可能であり、精度管理の向上にも寄与している。このような特性を有するMilli-Q Gradientには、HPLC試験によらずとも、採水時に超純水の水質が確認できる利点があり、多くのHPLCユーザーに信頼性と利便性を提供する製品として大いに歓迎された。事実、2002年時点でのメルク㈱の超純水製造装置のマーケットシェアは77.4%(科学機器年鑑2004年版、アールアンドディ社)であり、Milli-Q GradientがHPLC分析を中心に試験研究分野で広く使用されたことを物語っている。

Milli-Q Gradientは、1996年の販売開始以来、モデルチェンジを一度経て、2006年に後継モデルであるMilli-Q Advantageが上市されるまで、約10年間に渡り使用されており、現在販売されている超純水装置の雛形と位置づけられる製品である。これらの先駆的な機能を有した純水製造装置 Milli-Q Gradientは、日本も含め世界の実験科学全般の発展に多大な貢献を果たしたことは歴然とした事実である。よって、その歴史的な価値は液体クロマトグラフィー科学遺産に値するものと認定された。

なお、認定作業に当たったのは、以下の11名である(◎印:委員長):

伊藤誠治(東ソー)、榎本幹司(栗田工業)、大塚克弘(ムラタ計測器サービス)、岡橋美貴子(病態解析研究所)、橋田規(日本食品検査)、熊谷浩樹(アジレント・テクノロジー)、小林宣章(東洋合成工業)、小林宏資(信和化工)、竹澤正明(東レリサーチセンター)、◎中村洋(東京理科大学)、三上博久(島津総合サービス)。

〔液体クロマトグラフィー研究懇談会・委員長 中村 洋〕

### 2021年度CERIクロマトグラフィー分析賞

本賞は、(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(LC懇)が「液体クロマトグラフィーを利用した研究分野で優秀な研究成果を挙げた者に授与する」と規定する褒賞であり、(一財)化学物質評価研究機構(Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, CERI)の協力を得て2018年度より運用を開始している。2021年度は、本年8月末日を期限として候補者の推薦公募を行った。期日までに提出された候補者の推薦理由書、研究業績等を基に、選考委員会(2021年9月10日)で審議した結果、(株)東レリサーチセンター所属の竹澤正明氏(推薦者:株島津総合サービス・三上博久氏)を授賞候補者として選出した。2021年度液体クロマトグラフィー研究懇談会第6回運営委員会(9月28日)において、選考委員長より上申された上記結果を協議した結果、竹澤氏への授賞が正式に承認された。竹澤氏の研究業績名は、「生体試料中医薬品の極微量質量分析法の開発」である。以下、授賞の対象となった研究業績等の概要を紹介する。

竹澤氏は、LC/MS/MSの実用化が始まったところから、いち早く生体試料中の医薬品やバイオマーカーの定量分析に着手した。すなわち、前処理にイムノアフィニティーカラムを利用する、ヒト血漿中プロスタグランジン誘導体の高感度分析法、並びにプロスタグランジン、アンジオテンシン、アミノ酸等の内

因性バイオマーカー分析法の開発である。それらの成果は、多くの製薬企業を分析の立場からサポートし、各社の医薬品開発に貢献するところとなった。LC/MS/MSは、原理的には高精度かつ高性能分離分析法ではあるが、その本来の性能が実試料の分析で直ちに発揮できるわけではない。竹澤氏は、LC/MS/MS分析における特徴的なトラブル、たとえばキャリアオーバー、クロストーク、マトリックス効果等の問題に直面し、これらの問題を解決することにより、LC/MS/MS分析法の高度化を達成した。

これらの研究業績に加え、竹澤氏はLC/MSの基礎と応用に関する自らの経験に基づき、学会・講習会などを通じて若手研究者を幅広く啓育し、生体試料・医薬品等の分析に携わっている研究者の底上げに積極的かつ継続的な努力を積み重ねている。竹澤氏は、LC懇の中核である運営委員として、LC懇の二大行事であるLC & LC/MSテクノプラザとLC- & LC/MS-DAYSにおいてLC基礎技術講座（現在はLC/MS技術講座）の講師、LC/MSの講師を長年務める一方、毎月の例会ではたびたび最新技術を発表しており、LC懇にとっては不可欠の人物である。また、日本分析化学会(JSAC)においては、関東支部主催機器分析講習会「HPLC、LC/MSコース」の講師としても長年大きな貢献を続けており、LC懇会員に留まらず、広くJSAC会員に模範を示す姿勢は大いに評価される。さらに、分析士試験解説書、LC/MS関連実務書などへの精力的な執筆活動により、多大な社会的貢献を果たしている実績も、CERIクロマトグラフィー分析賞授賞に誠に相応しい人物と評価された。

[液体クロマトグラフィー研究懇談会・委員長 中村 洋]

### 第362回液体クロマトグラフィー研究懇談会

2021年9月24日(金)、日本分析化学会第70年会(COVID-19の影響によるオンライン開催)において標記研究懇談会が開催された。座長は筆者が務め、栗田工業の榎本幹司氏により、「水処理におけるクロマトグラフィー分析技術の活用」と題する講演が行われた。視聴者は約70名であった。以下に講演概要を紹介する。

冒頭に、液体クロマトグラフィー研究懇談会の概要として、月1回の例会がメーカーとユーザーの情報共有の場となっていること、現在、オンラインでの例会開催中などの紹介があった。

次に、栗田工業の事業の紹介があり、排水処理、プロセス水製造、地下水処理におけるクロマトグラフィー分析技術の必要性について説明があった。

続いて、地下水浄化分野でのクロマトグラフィー技術の活用事例として、第1種特定有害物質のヘッドスペース-GC-MSによる一斉分析、塩素化エチレンのバイオオーグメンテーションにおけるGC-FIDやGC-BIDの活用、ヘッドスペース-GC-MSにおけるヘリウム削減、ヘッドスペース-GC-MSにおける1,4-ジオキサンへの感度向上の紹介があった。

さらに、排水処理分野でのクロマトグラフィー技術の活用事例として、LC-MS定量における尿素の感度向上、四重極LC-

MSによる定性分析の向上のための工夫(合成高分子の特性情報の活用、GC-MSとの併用による定性能向上)について紹介があった。

講演後には、1,4-ジオキサンの感度向上のメカニズムやGC-MSとLC-MSの使い分けについての質問があり、活発な討論が行われた。

LC、GCに限らず、クロマトグラフィー技術が水処理や地下水浄化において、いかに活用されているかを知る良い機会であった

[東京理科大学 中村 洋]

### 第363回液体クロマトグラフィー研究懇談会

2021年9月28日(火)に、Zoomによるオンライン形式にて、「逆相クロマトグラフィーの基礎と実際、最新事情」を講演主題として、標記研究懇談会が開催された。1900年代初頭にLCが考案されて以来、種々の分離モードが考案・開発されてきたが、逆相クロマトグラフィーは、現在においても最も広く使用されている分離モードである。HPLCの初心者にも取り掛かりやすく、分離機構も単純であると思われがちであるが、USPカラムカテゴリーL1に該当するカラム(いわゆるC18カラム)だけを取っても数多くの種類(製品)が市販されており、分析種やマトリックスに最適なカラムの選択や条件設定に迷うことが多い。本例会では、逆相クロマトグラフィーの使用に当たっての理解を深める目的で、その基礎や分離機構、種々の官能基の特性、分析種に合わせた条件選択のコツ、応用例や最新情報等、幅広い内容での講演をお願いした。講演総括も含めて8演題の講演が行われ、49名の参加者があった。

1題目は、(株)クロマニックテクノロジーズの長江徳和氏より、「教科書に載っていない逆相クロマトグラフィーの基礎」の演題で講演いただいた。LC研究懇談会のオンラインジャーナルに寄稿された総合論文(長江徳和、LCとLC/MSの知恵、第1号、8-27(2020))の内容を基にした講演であった。1)アルキル基固定相の保持力、2)水及び緩衝液を移動相とした場合の保持の減少、3)アルキル基の有機溶媒和と分離特性、の3点について、オリジナルの実験データ等を基にして詳しく説明いただいた。アルキル鎖が長くなっても単純に保持力が強くなるわけではないこと、DewettingとCapillarityは異なること、アルキル基はほとんどの場合立ち上がっていないこと等、長年のHPLC使用経験者でも誤解しているような内容もあった。あわせて、長年常識と思われている理論も客観的な実験結果により覆ることもあり、常識に付度して結果を解釈することの危うさについても力説された。

2題目は、日本ウォーターズ(株)の島崎裕紀氏より、「逆相モードにおけるカラム選択の重要性」の演題で講演いただいた。逆相クロマトグラフィーの分離に影響を与えるファクターとしての固定相の物性(官能基の種類、修飾密度、担体の種類、シラノール活性等)と移動相の性質(溶媒組成、pH、流量等)について詳細に説明いただいた。さらに、特徴的な逆相カラムとして、フェニル基やPFP(ペンタフルオロフェニル)基を修飾したカラムやミックスモードカラム(RPC+IEC)について、

その特色や優位性が紹介された。

3 題目は、ジーエルサイエンス(株)の真野茉莉氏より、「ODS カラムの基本特性と分析への応用」の演題で講演いただいた。ODS カラムのスペックと溶出挙動の相関に関して、個々のスペックが溶出挙動に大きな影響を及ぼすこと、及び、同じ C18 カラムであっても、スペックが異なると全く異なるクロマトグラムが得られる場合があることが示された。カラム選択の際は、メーカーより提供されている当該カラムのスペックを十分に確認することが重要であるとのことであった。ODS カラムの使い分けについては、高理論段数、高耐久性、低非特異吸着の観点から汎用性の高いカラムがファーストチョイスとされるが、さらに、高極性成分の保持を強めたい場合、高分子成分を測定したい場合、類似した化合物を分離したい場合等、個々の目的に合わせて適切なスペックを有するカラムを選択することが分析達成の早道であると説明いただいた。

4 題目は、アジレント・テクノロジー(株)の澤田有司氏より、「アジレントの新カラム Poroshell 120 CS-C18 の紹介」の演題で講演いただいた。新規の表面多孔質カラムは、高カラム効率、低背圧の特長を有し、粒子表面が正に荷電しているために塩基性化合物のピーク形状に優れると説明された。また、ペプチド分析や地表水、飲料水の有機リン系農薬の分析に関する応用例も紹介され、グリフォサートについては、かなり高感度分析が実現されているとのことであった。

5 題目は、(一財)化学物質評価研究機構の坂牧 寛氏より、「メタルフリー ODS カラムを用いた分析のコツ」の演題で講演いただいた。逆相クロマトグラフィーを用いた低分子リン酸化合物や配位性化合物の高感度分析において課題とされるキャリアオーバーを低減させる各手法について詳しく説明いただいた。分析カラムとして、ガラスライニングステンレス管を部材としたメタルフリーカラムを用いることで、リン脂質等のリン酸化合物の回収率向上やピーク形状の改善を図ることができることが示された。さらに、オートサンプラーのニードル洗浄液にリン酸を添加する等の工夫や、流路(配管、ESIのエレクトロード)をステンレスから PEEK ライニングステンレスあるいは PEEK 内面フェーズドシリカに変更することで分析種の吸着抑制が可能であることが示された。ただし、オリゴヌクレオチドの分析では、移動相条件によってはステンレスカラムの方が良好なピーク形状を与える等、分析種によって注意を要するとのことであった。

6 題目は、Restek(株)の海老原卓也氏より、「おさえておきたい逆相クロマトグラフィーのカラムと移動相条件」の演題で講演いただいた。逆相クロマトグラフィーの保持メカニズムの紹介と共に、固定相と移動相を変化させた場合の保持挙動の変化について実例を交えて紹介いただいた。USP においてカラム選択性の評価方法として採用されている H-S モデル(hydrophobic subtraction model)の例について紹介いただいた。疎水性相互作用、立体選択性、水素結合(酸性)、水素結合(塩基性)及び陽イオン交換の5種類の相互作用により、逆相カラムの選択性を定量的に表す手法であり、Restek では、より簡素化したモデルを用いて分かりやすく評価しているとのことであった。

7 題目は、信和化工(株)の小林宏資氏より「生体高分子の分離

における逆相クロマトグラフィーの利用」の演題で講演いただいた。モノリス型シリカキャピラリーカラムを用いた糖鎖、ペプチド、タンパク質の分離における、官能基の違いやエンドキャッピングの影響、グラジエント溶離条件の影響等に関して、実際のクロマトグラムを基にして詳細に説明された。特にタンパク質の分離に関しては、官能基の種類による比較が重要であり、C8 カラムである程度の結果が得られたとしても、C1、C4、Phenyl カラムとの比較による回収率確認が必要とのことであった。将来的には、LC の分離性能や MS の解析能力の向上により、現在汎用されているゲル電気泳動を置き換えることも可能ではないかとの展望が示された。

8 題目として、本研究懇談会の中村 洋委員長(東京理科大学)より総括が行われ、各講演者に対する深い質疑と共に、逆相クロマトグラフィーの将来展望等の示唆に富んだ内容であった。

例会終了後の講演者を囲んでの Zoom オンライン形式での情報交換会には 14 名が参加し、メーカーやユーザーの隔たりなく参加者同士の交流を深めることができたものとする。

最後に、本例会の開催にあたって、例会にご参加いただいた皆様、講演依頼をご快諾いただいた講師の皆様、及びオンライン形式での開催の準備にご尽力いただいた Web 小委員会の皆様に深く御礼申し上げます。

(東ソー(株) 伊藤誠治)



## 理事会だより (2021 年度第 3 回)

2021 年度中国四国支部長を拝命した関係で、今年度より本部署理事会に出席させて頂くことになりました。正直に申し上げると、理事会を中心とした本部の活動について、それほど注意を払ってきませんでした。このため、本稿の執筆依頼には戸惑いでしたが、私自身の理解を深めるためにも、直近の理事会の様子を整理し、お伝えしたいと思います。

緊急事態宣言下での異例の大会となった東京五輪が閉幕した少し後、本年度第 3 回理事会が開催されました。理事会は 2020 年以降オンライン開催が定番となっており、移動に掛かる時間や経費の削減に繋がっています。理事会の会長には、2021 年度より早下隆士先生(上智大学)が選任されており、重要局面にある本会の舵取りを託されています。

理事会では、早下先生より「TF(タスクフォース) 答申に対するタスク管理」表が示されました。その中身は、厳しい財政状況にある本会現状の打開、ならびに本会会員数の減少(10 年後に 3000 人程度になるという試算に基づく)を見越した改革であり、岡田哲男元会長(東京工業大学)から、故内山一美先生、金澤秀子先生(慶應義塾大学)へと引き継がれ、早下現会長体制下で順次実施されてゆくとのことです。タスク管理表には、項目ごとに現状(かかる経費や職員数)と対策、対策のための実施事項の進捗状況が具体的に書かれており、私のような新米理事でも改革がかなり進んでいることが一目で分かりました。例えば、多くの会員にかかわることと言うと、「Analytical Sciences」誌の発行が 2022 年 1 月から外部委託になります。「ぶんせき」誌が電子化され、従来の配本が停止さ



れます。また、年会・討論会の開催については本部職員が関与せず、担当支部の幹事で構成される実行委員会のみで行うこととなります。これについて心配の声も上がりましたが、開催準備や会計作業が円滑に進められるようワーキンググループを設置するとの回答がありました。私が属する中国四国支部では2022年9月に第71年会（於岡山大学）を控えています。コロナ終息に不透明感が残りつつも現地開催を待望する声は理事会にも多く、開催体制の変化への対応も含め、実現に向け支部の力を結集したいと考えております。

新型コロナウイルスはコミュニケーションにおけるオンライ

ンのメリットを私たちに認識させました。同時に、オンラインではどうしても不足するものも浮かび上がってきました。だからこそ、現地開催が望まれるのだと思います。論文を始めとする各種投稿のオンライン化はすでに定着しており、多くのメリットを享受してきました。しかし、研究情報をインターネット検索し、インパクトファクターを睨みながら論文を投稿するだけでは実現し得ない機能を、本会会員から成るリアルなコミュニティがもっていると考えます。その機能を若い世代にも引き継いでゆけるよう一理事としてお役に立てれば幸いです。

〔中山雅晴〕

## 原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

### 内 容

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

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

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

### 執筆上の注意

1) 原稿量は1200～2400字（但し、掲示板は

400字）とします。2) 図・文献は、原則として使用しないでください。3) 表は、必要最小限にとめてください。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。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]

## 執筆者のプロフィール

(とびら)

井原敏博 (Toshihiro IHARA)

熊本大学大学院先端科学研究部 (〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1)。九州大学大学院工学研究科博士後期課程合成化学専攻修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》生命分析化学, 核酸化学。《主な著書》“基礎教育シリーズ分析化学(基礎編, 機器分析編)”(東京教学社)。《趣味》映画, 自転車, テレビ。

E-mail: toshi@chem.kumamoto-u.ac.jp

(ミニファイル)

田中福代 (Fukuyo TANAKA)

農研機構・中央農業研究センター (〒305-8666 茨城県つくば市観音台 2-1-18)。東京理科大学薬学部。博士(農学)。《現在の研究テーマ》揮発性成分プロファイルを用いた

農産物の品質・生理状態の解析。《趣味》芸術鑑賞, サイクリング。

E-mail: fukuyot@affrc.go.jp

(トビックス)

石田晃彦 (Akihiko ISHIDA)

北海道大学大学院工学研究院 (〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)。東北大学大学院工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。《主な著書》“分析化学実技シリーズ機器分析編・19 マイクロ流体分析”(共立出版)《趣味》サイエンスイラスト作成, マジック鑑賞。

E-mail: ishida-a@eng.hokudai.ac.jp

岸川直哉 (Naoya KISHIKAWA)

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 (〒852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14)。長崎大学大学院薬学研究科博士前期課程修了。博士(薬学)。《現在の研究テーマ》ルミネセンスを利用する生体成分の高感度分析法の開発。

《趣味》読書。

E-mail: kishika@nagasaki-u.ac.jp

(リレーエッセイ)

白田志保 (Shiho SHIRATA)

日本電子株式会社科学・計測機器営業本部 SI 販売促進室 MS グループ (〒100-0014 東京都千代田区大手町 2-1-1 大手町野村ビル)。愛媛大学大学院農学研究科。《趣味》散歩。

(ロータリー・談話室)

千葉光一 (Koichi CHIBA)

関西学院大学大学院理工学研究科 (〒669-1337 兵庫県三田市学園 2-1)。東京大学大学院理学系研究科化学専攻後期博士課程修了。理学博士。《現在の研究テーマ》原子スペクトル分析法の開発, 環境中元素の循環に関する研究。《主な著書》“ICP 発光分光分析法”(共立出版)。《趣味》ゴルフ。

## 農薬成分及び金属成分分析用標準物質頒布のお知らせ

『農薬成分分析用土壌標準物質 (シマジン, ディルドリン)  
S-高濃度 (JSAC 0441),  
S-低濃度 (JSAC 0442)』

土壌中の残留農薬として, シマジンとディルドリンの含有率, またシマジンについては溶出濃度を認証した土壌標準物質です。シマジンは土壌環境基準 (溶出濃度) が定められているものですが, ディルドリンは現在環境基準の項目にはない成分です。しかし, 今日もしばしばその残留が観測されているほど残留性が高いものであるため認証対象としました。認証値は JSAC 0441 ではシマジンの含有率は  $92 \pm 14$  ng/g, 溶出濃度は  $4.96 \pm 0.36$  µg/L, ディルドリンの含有率は  $76 \pm 14$  ng/g, また JSAC 0442 では, シマジンの含有率は  $28.2 \pm 5.0$  ng/g, 溶出濃度は  $1.33 \pm 0.18$  µg/L, ディルドリンの含有率は  $221 \pm 24$  ng/g です。頒布価格: 60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 52,500 円, その他は 78,750 円 (送料込み)。

『金属成分分析用土壌標準物質

添加 (JSAC 0401), 無添加 (JSAC 0411)』

褐色森林土及び火山灰土壌に含まれる Cd, Pb, Cr, As, Se, Be, Cu, Zn, Ni, Mn 及び V の 11 金属成分の含有率を認証した標準物質です。認証値は元素組成と溶出組成とに分けて示されています。JSAC 0401 は各成分を添加して調製したもので, 例えば Cd: 4 mg/kg のように各成分の含有率は比較的高く, JSAC 0411 は無添加の清浄な土壌で, 例えば Cd: 0.3 mg/kg のように各成分の

含有率は低くなっています。頒布価格: 50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 52,500 円, その他は 78,750 円 (送料込み)。

『無機成分分析用河川水標準物質

無添加 (JSAC 0301-1), 添加 (JSAC 0302)』

水質管理基準及び水道水質基準測定用の河川水標準物質です。基準項目の各元素を添加していないもの (無添加) と基準値の 1/10 程度の濃度となるように添加したもの (添加) との 2 本のセット (各 500 g) で頒布しています。Pb, Cr, Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be, Ba, Mo, U (以上 µg/L レベル), K, Na, Mg, Ca (以上 mg/L レベル) の 20 成分の含有率が認証されています。頒布価格: 「無添加」「添加」の 1 セットで本会団体会員のみ 52,500 円, その他は 78,750 円 (送料込み)。

\*その他の標準物質につきましては下記申込先までお問合せください。

申込方法 希望標準物質名, 氏名 (会員の場合は会員番号), 所属, 電話番号, 送付先, 請求書宛名を明記の上, 下記にお申込下さい。なお, 価格は送料込みです。  
申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 305 号 日本分析化学会標準物質係 [電話: 03-3490-3351, FAX: 03-3490-3572, E-mail: shomu@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  
..... 岩崎雄介・奥村真美・松本仁見・安藤千夏・亀井淳三 573

### 年間特集「食」：報 文

- 偏光光学系 XRF 装置を用いるアジア米の微量元素の定量及び産地判別への適用  
..... 渡辺 光・瀬野 敬・鈴木彌生子・保倉明子 583

### 総合論文

- 配位高分子の結晶構造変化が関与する非通常系列の金属イオン交換選択性 ..... 半田友衣子 593  
精密分子設計に基づく蛍光・生物発光プローブの開発と応用  
..... 熊田 怜・織岡真理子・Daniel CITTERIO・蛭田勇樹 601

### 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  
..... 加世田大雅・蓮田 敬・秋野友香・小池裕也・小川熟人 617

### 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 ..... 北澤和也・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

Analytical Sciences 注目論文：2021年37巻8号，2021年37巻9号 ..... 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

「分析化学」年間特集“省”の論文募集 ..... 652

“第21回若手研究者の初論文特集”募集のお知らせ ..... 654

テンプレートによる投稿要領 ..... 655

「分析化学」に投稿される皆様へ ..... 656

Analytical Sciences (第37巻第9号) 目次

## — CONTENTS —

## Highlights

## Separation of Fission Products in High-Level Liquid Waste

A. OHASHI 1319

## Reviews

Investigations on Adsorption of Inorganic Ions in Aqueous Solution to Some Metal Oxides,  
Hydroxides and a Carbonate by the X-Ray Spectroscopic Method

H. OHASHI, K. YONEZU, D. KAWAMOTO, and T. YOKOYAMA 1321

## Nanoarchitectonics for Analytical Science at Interfaces and with Supramolecular Nanostructures

K. ARIGA 1331

## Original Papers

Study on the Biosensor Based on Biomimetic PDA Vesicles Fluorescence Resonance Energy  
Transfer for the Determination of Ovarian Cancer Marker miRNA-21

Y. SUN, Y. YAO, B. WANG, Y. LI, S. LI, Y. SUI, and B. QIU 1349

## Feasibility Study on Facile and One-step Colorimetric Determination of Glutathione by Exploiting

Oxidase-like Activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub> Nanocomposites

H. ZHANG, S. YAO, C. ZHAO, W. ZHAO, J. LI, and J. WANG 1355

## A FRET-based Protein Kinase Assay Using Phos-tag-modified Quantum Dots and Fluorophore-labeled

## Peptides

T. NOBORI, A. KISHIMURA, T. MORI, and Y. KATAYAMA 1361

## Crumpled Graphene/Poly (azure I) Modified Electrode for Non-enzymatic Detection of Hydrogen

## Peroxide Secreted from Tumor Cells

K. ZHANG, Z. ZHANG, S. MA, D. CHENG,  
M. FAN, X. ZHOU, F. LI, and N. ZHANG 1367

## Consecutive Sample Injection Analysis in Tube Radial Distribution Chromatography

Y. TAKAHASHI, K. NISHIMURA, K. TSUKAGOSHI, K. TSUCHIYA,  
K. HIROTA, K. YAMASHITA, and M. MURATA 1373

## Ion-Transfer Voltammetry at Fluorous Ether | Water Interfaces

K. UEMATSU, Y. MATSUBARA, H. KATANO, and T. OSAKAI 1379

## Stable Isotope Labeling by Carbon-13 in Bacteria Culture for the Analysis of Residual Avermectin

## Using Stable Isotope Dilution Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

K. BEPPU, D. SAITO, Y. MUGURUMA, M. TAKAHASHI, S. HARADA, and K. INOUE 1385

Adsorption Properties and Electron-transfer Rates of a Redox Probe at Different Interfaces of  
an Immunoassay Assembled on an Electro-active Photonic Platform

J. H. GHITHAN, M. MORENO, R. S. KEYNTON, M. G. O'TOOLE, and S. B. MENDES 1391

## Feasibility Studies of X-Ray Computed Tomography for Forensic Examination of Single Fibers

W. TADANO, E. TANABE, J. R. STELLHORN, K. KOMAGUCHI,  
M. TAKEUCHI, and S. HAYAKAWA 1401

## Detection of Soluble Mercury in Cinnabar Using a CV-Ag NPs SERS Probe

N. LI, S. HAN, S. LIN, X. SHA, and W. HAN 1407

Quantitative <sup>1</sup>H NMR for the Direct Quantification of Saikosaponins in *Bupleurum chinense* DC.H. ZHAO, X. WANG, Y. ZHANG, X. HUANG, Y. JIANG,  
H. MA, L. AN, X. WU, and Q. WANG 1413

## A Non-enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor with Enhanced Sensitivity Based on Pt Nanoparticles

A. AWAIS, M. ARSALAN, Q. SHENG, and T. YUE 1419

## Gold Nanoparticles Produced by Low-temperature Heating of the Dry Residue of a Droplet of

an HCl Acidic Solution of HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O in a Low VacuumH. UMEDA, Y. MEZAKI, A. OSHIO, Y. KANEKO,  
R. OKAMOTO, S. KUSUMOTO, and S. KUNIMURA 1427A Novel Hydrogen Fluoride Assisted-Glass Surface Etching Based Liquid Phase Microextraction for  
the Determination of 4-*n*-Nonylphenol in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with

## Matrix Matching Strategy

M. ÖNER, S. BODUR, S. ERARPAT, and S. BAKIRDERE 1433

## Direct Measurement of Initial Rate of Enzyme Reaction by Electrokinetic Filtration Using

## a Hydrogel-plugged Capillary Device

J. TAKAO, T. ENDO, H. HISAMOTO, and K. SUEYOSHI 1439

## Improvement of Detection Limits for Particle Contamination by Confocal Configuration in

## X-Ray Fluorescence Microscope

H. NAKANO, S. KOMATANI, T. MATSUYAMA, and K. TSUJI 1447

**Quantitative Evaluation of the Creaming of Emulsions via Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry**

H. TAKEZAWA, K. ITADANI, R. OBATA, T. SUGIYAMA, and T. UCHIMURA 1453

*Notes*

**Nondestructive Mineral Imaging of Chinese Chive Leaves Withered by Physiological Damage Using Microbeam Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Analysis**

Y. NISHIWAKI, T. TAKAHASHI, E. WADA, and Y. NISHIMURA 1459

**Simple Fluorescence Assay for Triethylamine Based on the Palladium Catalytic Dimerization of Benzofuran-2-boronic Acid**

A. TANGE, A. HIGASHI, N. KISHIKAWA, and N. KURODA 1465

**Zeptomole Detection of an Enzyme by a Simple Colorimetric Method**

K. IHA, Y. KYOSEI, M. NAMBA, D. MAKIOKA, S. YAMURA, S. WATABE, T. YOSHIMURA, and E. ITO 1469

**Single-step Trypsin Inhibitor Assay on a Microchannel Array Device Immobilizing Enzymes and Fluorescent Substrates by Inkjet Printing**

Y. KAWAI, K. IDEGAMI, K. SUEYOSHI, T. ENDO, and H. HISAMOTO 1473

*Advancements in Instrumentation*

**High-Temperature Pulsed-Field-Gradient  $^7\text{Li}$ -NMR Measurements of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  over 700 K**

K. HASHI, S. OHKI, Y. MOGAMI, A. GOTO, and T. SHIMIZU 1477

*Announcements*

1481

# X-ray Structure Analysis Online

Vol. 37 Part 10  
October 2021

— CONTENTS —

**Disorder of the Water Molecules and Sulfate Anion in the Crystal Structure of**

**Fe-substituted Synthetic Chalcantite Crystals ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) $\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.1$  and  $0.20$ )**

Vahobjon SABIROV, Mannon JUMAEV, Djumanali IRKABAEV, and Jamshid ASHUROV 59

**Dinuclear Zinc(II) Complex with a Cyclam-based Ligand with Four Schiff-base Pendant Arms**

Shusaku WADA, Daisuke YOSHIOKA, Motohiro TSUBOI, and Masahiro MIKURIYA 61

**Crystal Structure of 1-(3-Ferrocenyl-2-methylpyrrolo[1,2-*a*]quinoxalin-4-yl)piperazin-4-ium Chloride**

Jean GUILLON, Noël PINAUD, Solène SAVRIMOUTOU, Mathieu MARCHIVIE, Stéphane MOREAU, Sandra ALBENQUE-RUBIO, and Pascal SONNET 65



- ◇ 先月、今月にまたがり特集記事『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～』が掲載されました。量子ビームが非常に多岐にわたり応用され、かつ実用性の高い分析手法であることが実感できました。私も仲間入りすべく勉強させて頂いています。
- ◇ 2021年のノーベル化学賞は有機触媒の開発に貢献した二氏が受賞されました。狙った化合物をしかも効率的に作り上げる技術は、化学合成の理想であり、新たな機能を持つ物質の開発は新たな分析技術の創出にもつながる大きな進歩と思います。
- ◇ 分析化学会年会在去年に引き続きオンラインで開催されました。昨年よりも発表件数が増え盛況であったこと、改めて御礼申し上げます。交通費が不要であることもあってか、参加者のうち学生さんの割合がやや増えました。オンライン発表にも慣れ、かつシステムがより安定したこともあり、トラブル件数は少なくなりました。今後、対面、オンライン双方のメリットを活かした学会運営を期待します。

(H. H.)

<とびら>

女性会員の皆様गत, ぜび, 一歩前へ!.....菅 寿美

<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.....石村豊徳

<展望>

NMRを用いた絹の構造解析と今後の展望.....朝倉哲郎

<話題>

単一生体分子の光散乱による分子量計測および相互作用解析.....西山嘉男

◇ 編集委員 ◇

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

回 複写される方へ

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

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

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

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

ぶんせき 2021年第11号 (通巻563)

2021年11月1日印刷 定価1,000円

2021年11月5日発行 送料103円

編集兼発行人 公益社団法人 日本分析化学会

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

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

公益社団法人 日本分析化学会

電話 総務・会員・会計: 03-3490-3351

編集: 03-3490-3537

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

© 2021, The Japan Society for Analytical Chemistry

購読料は会費に含まれています。

2021年9月27日

*Analytical Sciences* 誌の Springer Nature 社への出版業務委託について

日本分析化学会会長 早下隆士  
*Analytical Sciences* 誌編集委員長 長谷川健

2022年1月1日より、本会英文論文誌である *Analytical Sciences* 誌の出版・販売・ホームページ業務などの独占的出版権を Springer Nature 社へ委託する契約を締結いたしました。1985年の創刊以来37年間、*Analytical Sciences* 誌をアジア発の分析化学に関する研究発表の場として位置づけ、多くの会員のご尽力・ご協力を得ながら投稿受付・審査・出版までを一貫して、学会単独で行ってまいりました。一方、日本の各学会の英文誌の置かれている状況を鑑み、本誌の存在価値をさらに高めるためには国際的な大手出版社と提携し、プロモーション活動をしていくことが有益と判断いたしました。そこで、委託先の検討および交渉を行って参りましたところ、Springer Nature 社が *Analytical Sciences* 誌の価値や可能性を高く評価していたこと、数多くの国内学会の論文誌の出版業務委託の受注実績があることから、Springer Nature 社を選定し、各契約項目の合意に至りました。全世界に販路をもつ Springer Nature 社が出版業務を担当することで論文の circulation が格段と向上し、同社の他雑誌との原稿転送が自由に行われることで visibility の向上も期待されます。なお、学会が編集委員会委員を選任し、編集権は編集委員会が保有します。論文投稿料も原則としてこれまで通り無料であり、本会会員は *Analytical Sciences* 誌の論文（電子版）をすべて無料で閲覧できます。

出版業務委託に伴い、投稿規定が改定されています。2022年1月1日からは投稿システムと閲覧ホームページが変更されます。また、冊子体の定期購読者には契約変更などご不便をおかけしますが、事情をご理解頂ければ幸甚です。今後とも、会員諸氏の優れた研究成果発信の場として *Analytical Sciences* 誌を選択して頂きますようお願い申し上げます。

2021年11月5日

「ぶんせき」誌の電子化および冊子体配送停止についてのお知らせ

公益社団法人日本分析化学会

会長 早下隆士

「ぶんせき」編集委員会委員長 勝田正一

2020年度日本分析化学会第4回理事会の決議に基づき、正会員には2022年第2号（通巻566）をもって、原則「ぶんせき」誌冊子体の配送を停止させていただきます。個人会員（学生会員ならびに正会員）の皆様は、

「ぶんせき」誌のホームページ <https://bunseki.jsac.jp/>

にて電子版「ぶんせき」をご覧ください。また、従来通り

本会会員専用ページ（マイページ） <https://www.bunken.org/jsac/mypage/>

の「ぶんせき」アーカイブにて2011年第1号以降の主要記事をご覧くださいことが可能です。

特段の理由により冊子体の配送継続を希望する個人会員には、ごく小人数の場合に限り、当面の間、別途費用をご負担いただくことで配送しますので、2021年12月15日迄に本会事務局にメール [[shomu@jsac.or.jp](mailto:shomu@jsac.or.jp)] にてご連絡ください。



## 第 82 回分析化学討論会 —講演申込スケジュール—

第 82 回分析化学討論会については下記の通り開催の予定です。なお、講演募集、参加登録の案内については本誌 12 月号「お知らせ」欄に掲載いたしますが、全て web 上からの申込、要旨提出となります。皆さまのご参加を心よりお待ち申し上げます。

注意 下記のうち「開催期日」以外については、新型コロナウイルス感染症の動向により大幅に変更となる可能性があります。最新の情報については、第 82 回分析化学討論会 HP を必ずご確認ください。（「第 82 回分析化学討論会、関東支部」などで検索できます。）

記

開催期日 2022 年 5 月 14 日（土）・15 日（日）

会場 茨城大学水戸キャンパス（水戸市文京 2-1-1）

講演申込開始 2021 年 12 月 15 日（水）

講演申込締切 2022 年 1 月 26 日（水）

講演要旨提出締切 2022 年 3 月 9 日（水）

討論会 web サイト

<https://kanto.jsac.jp/2022ibaraki-touron/>

（12 月には正式なサイトが開設されますが、上記ページにもリンクが張られます。）

## 2021 年度イオンクロマトグラフィー分析士 （初段）試験

主催 （公社）日本分析化学会イオンクロマトグラフィー研究懇談会

イオンクロマトグラフィー分析士（以下、IC 分析士）は、（公社）日本分析化学会分析士認証委員会が認証する資格であり、IC に関する知識・技量の向上、並びに我が国の分析界の発展に貢献することを目的としております。

IC 分析士認証試験は、2019 年からの世界的なパンデミックの影響を避けると同時に、全国の IC ユーザーが受験できるように、リモート方式での実施となります。リモート試験への移行にあたりカンニングの可能性を危惧される声もありましたが、リモート試験の専門業者にご協力いただき、その課題も解消しております。また、リモート試験を採用するにあたり、全国の受験希望者を受け入れることができるメリットもありますので、今後も継続いたします。

### 1. 試験日

1-1. 日時：2022 年 1 月 24 日（月）午後 2 時～午後 3 時 30 分（90 分）

1-2. 試験方式：リモートによる筆記試験（50 問、1 問につき 4 つの選択肢から一つ選択）

1-3. 受験料：9,900 円（税込）

### 2. 試験内容

初段では、化学または分析化学に関連する問題（基礎）を 25 題、イオンクロマトグラフィーに関連する問題（専門）を 25 題出題いたします。

基礎は、高校卒業程度の化学の基礎知識を問う内容です。高校での実験、公設試や企業において水質管理項目で対象となるイオンや元素の基礎的な化学的性質について出題します。

専門は、IC を含む分析化学の実務経験が数年程度のものが必要な基礎知識を問う内容です。専門用語、分離機構、カラムと溶離液の関係、サプレッサの基礎等、IC に必要な基礎知識の他に、河川水や工場排水等の一般的な水質検査に用いられる試料前処理等も出題します。

### 3. 試験方法

これまで対面で行ってまいりました本試験は、リモート方式を

とることになりました。本システムでは、2 つのカメラと 3 つの AI で不正を見逃さないことを特徴といたします。受験者の皆様には初めての試みで不安な点などあると思いますが、何卒ご理解いただけますと幸いです。

リモート web テストの受験に関する詳細は、IC 研究懇談会 HP の IC 分析士のページにあります [https://youtu.be/M\\_UShR7uXRA](https://youtu.be/M_UShR7uXRA) の動画をご覧ください。

### 4. 申込方法

オンライン（Microsoft forms）

4-1. 申込手順：イオンクロマトグラフィー研究懇談会（IC 研究懇談会）のホームページ（<https://www.jsac.or.jp/-ic/>）から入っていただき、トップページの「イオンクロマトグラフィー分析士」の「IC 分析士受験申込」をクリックしてください。これより、申込フォームに入ることができます。必要事項をご記入の上、送信ボタンを押していただきますと完了し、電子メールで申込の完了が通知されます。なお、申込フォームからデータ送信ができない、または申込が完了しているのにメールに通知が来ない場合は、IC 研究懇談会事務局（[ic@jsac.jp](mailto:ic@jsac.jp)）へお問合せください。

4-2. 受験料：本試験の受験料は試験の実施に係る費用に加え、分析士の登録料を含めて 9,900 円（税込）となっております。本システムを用いた試験では、初段の試験を不合格になった場合、再受験する方の受験料を 5,500 円（税込）とさせていただきます。

4-3. 受験料支払方法：申込フォームで選択された受験料振込先に 2022 年 1 月 16 日までに振込をお願いいたします。領収書が必要な場合は IC 研究懇談会事務局（[ic@jsac.jp](mailto:ic@jsac.jp)）にお問い合わせください。

4-4. 受験申込期日：2021 年 12 月 24 日（金）午後 5 時

### 5. リモート試験の受験準備並びに試験中のトラブル Q & A

リモート試験の受験準備と試験中のトラブルについては、IC 研究懇談会 HP の IC 分析士のページにあります「リモート試験の受験準備並びに試験中のトラブル Q & A」をご参照ください。

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

## 第 11 回分析化学の基本と安全セミナー （オンラインセミナー）

主催 （公社）日本分析化学会

分析化学は、新素材、地球環境・エコロジー、ライフサイエンス、医薬品、医療、法科学、生活・文化などのさまざまな分野の基盤を支える必要不可欠な学問・技術になっています。信頼性の高い分析を行うには、分析化学を扱う技術者の知識と技術が備わること、安全な作業環境や安全な操作管理がなされることが重要なこととなります。

本セミナーは、分析化学の全般にわたる共通的な事項の再確認を行い、安全で信頼性高い分析が行える「分析化学の基本に立ち返って学ぶセミナー」になっています。

今般、コロナ禍における感染への安全を確保するため、オンラインでのセミナーとして開催いたしますので、コンピュータ、スマートフォンあるいはタブレット等の環境が整っていれば自宅あるいは勤務先から長距離移動を気にせずに参加いただけます。関心のある方は是非ご参加ください。

期日 2022 年 2 月 4 日（金）9.30～17.15

Web ソフト Zoom

対象者 現場で分析実務を担当している初級技術者及び「分析化学の基本と安全」の習得希望者

## お知らせ

目的 分析化学の基本的技術の習得と向上に向けての教育

受講申込締切 2022年1月17日(月)(必着)

募集定員 なし

プログラム (講義時間及び講義順は、変更する場合があります。講義時間には質問時間も含まれます。)

- (09.30~9.40) 開会のあいさつ  
(実行委員長) 平井昭司
- (09.40~10.35) 溶液の基礎 (千葉大学) 小熊幸一
- (10.40~11.35) 試薬の利用と管理  
(島津総合サービス) 宮下文秀
- (11.40~12.20) 純水の利用と管理  
(オルガノ) 江川 暁  
昼休み
- (13.10~14.05) 準備作業：希釈と洗浄  
(産業技術総合研究所) 米谷 明
- (14.10~15.05) 検量線の作成と検出限界・定量下限値  
(イアス) 一之瀬達也
- (15.20~16.15) 安全な作業環境  
(パーキンエルマー・ジャパン) 敷野 修
- (16.20~17.15) 分析の品質保証  
(東京都市大学) 平井昭司

受講料 日本分析化学会会員(個人・団体会員) 20,000円、  
会員外 30,000円(税込み)

※団体会員の特別・公益会員は1名のみ会員扱いとします。維持会員の事業所は複数名受講でも会員扱いとします。

受講証の発行 受講者には「分析化学の基本と安全セミナー」を受講し、講習を受けたことの受講証を日本分析化学会から発行します。なお、受講証はセミナー終了後に郵送いたします。

受講申込方法 日本分析化学会ホームページの「日本分析化学会の行事及び事業」→「行事及び学会の事業」→「講習会・セミナー」ページの「分析化学の基本と安全セミナー」にある「受講申込フォーム」をクリックし、必要事項を記入し、「送信」を押してください。あるいは  
<https://docs.google.com/forms/d/1HR6PzKcgIfqsAlin78-WrynJhJWZZAfuNSBmFHVMDmM/edit> にアクセスしてください。

ZoomのURL等の最終案内は会期の数日前頃までにE-mailにてお送りします。なお、電話での申し込みは受け付けません。

送金方法 受講申込をした後、指定口座に受講料を1月20日(木)までにお振り込みください。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。

送金先 三井住友銀行 田園調布支店(普通) 1599539 口座名：分析化学セミナー 実行委員長平井昭司(ブンセキカガクセミナー ジッコウイインチョウヒライショウジ)

申込・問合せ先 〒146-0085 東京都大田区久が原 6-22-6 第11回分析化学の基本と安全セミナー実行委員会 実行委員長 平井昭司〔電話：03-6410-3818, E-mail：s-hirai@silk.plala.or.jp〕

新型コロナウイルス感染症 COVID-19 の状況により開催等を変更することもあります。最新の情報はホームページを参照ください。

[https://www.jsac.jp/conference/service/seminar/1-11\\_basic\\_safety/](https://www.jsac.jp/conference/service/seminar/1-11_basic_safety/)

### 2021年度第3回近畿支部講演会

主催 (公社)日本分析化学会近畿支部、近畿分析技術研究懇話会

期日 12月3日(金) 15.00~17.00

会場 大阪科学技術センター 7階 700号室 [大阪市西区靱本町1-8-4, 電話：06-6443-5324, 交通：地下鉄四つ橋線「本町」駅下車、北へ徒歩約7分。うつぼ公園北詰]

講演

- 微量金属同位体比分析に基づく大気・海洋化学研究について (15.00~16.00)  
(京都大学化学研究所) 高野祥太郎
- 疾患モデル動物のメタロミクス解析からヒューマン・メタロミクスへ (16.00~17.00)  
(京都薬科大学薬学部) 安井裕之

参加費 無料

参加申込 標記行事名を題記し、(1)氏名、(2)勤務先(所属)、(3)連絡先を記入の上、下記申込先へFAXまたはE-mailにてお申し込みください。なお、参加証は発行いたしませんので、当日は直接会場にお越しください。

申込先 〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4 (公社)日本分析化学会近畿支部〔電話：06-6441-5531, FAX：06-6443-6685, E-mail：mail@bunkin.org〕

※新型コロナウイルスの影響により、オンライン開催等に変更する可能性があります。変更などの詳細は、近畿支部ホームページ (<http://www.bunkin.org/>) にてご確認ください。

### 2021年 POTY 賞受賞候補者の推薦

液体クロマトグラフィー(LC)研究懇談会は、2021年 POTY(Person of The Year) 賞受賞候補者の推薦を受け付けております。POTY賞はLC研究懇談会の発展に大きく貢献した者に授与しますが(年度1件以内)、CERIクロマトグラフィー分析賞並びに液体クロマトグラフィー努力賞の受賞者を授与の対象としません。

推薦を希望される方は、下記2点に留意され、資料を電子ファイル(1ファイル)で提出してください。

- 受賞者の年齢は問わないが、LC研究懇談会の会員である事が望ましい。
- 推薦者(または自薦者)は、LC研究懇談会の個人会員とする。

提出資料 推薦者は、A4判サイズに横書きで記入した以下の

- ①~③の資料を、12月5日までに下記提出先に電子メールで送付する。①履歴書(生年月日及び高校卒業以後の履歴)、②推薦理由書、③貢献業績名(40字以内)及びその概要。

資料提出先 POTY賞係〔E-mail：nakamura@jsac.or.jp〕

### 第2回群馬・栃木分析技術交流会プログラム

主催 (公社)日本分析化学会関東支部、同 群馬・栃木地区分析技術交流会

期日 12月6日(月)~10日(金)

開催方法 本年度の群馬・栃木地区分析技術交流会はオンデマンド形式で開催いたします。

参加申し込み後、主催者より講演動画のリンクが送信されます。

開催期間中にご視聴ください(開催期間後、講演動画は削除されます)。

プログラム

- 開会の辞
- 「日本分析化学会関東支部の活動」支部長 山本博之先生(量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学部門)(30分程度)
- 「画像解析から明らかにする細胞モデルの膜変形と内部構造」(45分程度) 夏目ゆうの先生(宇都宮大学共同教育学部)

4. 「GC-MS, LC-MS におけるコッ」—低分子植物ホルモン分析を例に— (45分程度)  
本多一郎先生 (前橋工科大学工学部)

5. 閉会の辞

参加申込締切 11月30日(火)

参加費 無料

申込方法 以下の URL より申し込みください。

<https://sites.google.com/view/jsac-gunma-tochigi>

申込先 菅原一晴 [E-mail: kzsuga@maebashi-it.ac.jp], 稲川有徳 [E-mail: ainagawa@cc.utsunomiya-u.ac.jp]

### 第 366 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

HPLC/UHPLC は分離分析には無くてはならないものとなっており、HPLC は 1970 年代から、UHPLC は 2004 年以降使用されており、装置・カラム・付属品などの新技術の開発、改良など年々進展しております。本例会ではカラムに特化することなく、装置も含め 2010 年以降の進展状況を講演していただきます。

期日 12月14日(火) 13:00~17:15

会場 Zoom オンライン例会

講演主題 HPLC・UHPLC の進展：新規固定相、アプリケーションなど

講演

講演主題説明 (オーガナイザー) (13:00~13:05)

(株)クロマニックテクノロジー 長江徳和  
(LC 分析士二段)

1. コアシェル, sub-2 49nm 粒子がもたらす 3 つのメリット—分離, 時間短縮, コスト— (13:05~13:35)  
(Restek(株) 海老原卓也 (LC 分析士二段))
  2. バイオ分野で用いられる種々の固定相の特性と応用例 (13:35~14:05)  
(東ソー(株) 伊藤誠治 (LC 分析士五段, LC/MS 分析士二段))
  3. アセチル化シクロデキストリン形キラル固定相の分離特性とアプリケーション (14:05~14:35)  
(株)住化分析センター 西岡亮太 (LC 分析士三段)
  4. HPLC-MS, UHPLC-MS における質量分析計の進展 (14:35~15:05)  
(エムエス・ソリューションズ(株) 高橋 豊 (LC 分析士二段, LC/MS 分析士五段))
- 休憩 (15:05~15:15)
5. エアロゾルベース NQAD の原理とアプリケーションの紹介 (15:15~15:45)  
(株)日立ハイテクサイエンス 清水克敏 (LC 分析士二段, LC/MS 分析士初段)
  6. 測定対象化合物を選ばない最新の Bio LC (15:45~16:15)  
(アジレント・テクノロジー(株) 林 慶子 (LC 分析士二段, LC/MS 分析士初段))
  7. SFC における固定相の選び方の提案 (16:15~16:35)  
(株)島津製作所 豊田悠介 (LC 分析士初段)
  8. 総括「HPLC・UHPLC の進展：新規固定相, アプリケーションなど」(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, 協賛学会および後援学会 (日本分析化学会, 日本薬学会, 日本化学会, 日本農芸化学会) 会員：3,000 円, その他：4,000 円, 学生：1,000 円。参加申込締切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、講師を交えて情報交換会を開催しま

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。

参加申込および参加費等納入締切日 12月7日(火) (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 366 回液体クロマトグラフィー研究懇談会申込み受付 (自動返信)」のメールが届きます。メールが届かない場合は、世話人までお問い合わせください。参加費の納入が確認できた方には、12月8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いません。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/z5oGcRZxXJ3MucqT7>

銀行送金先 りそな銀行五反田支店 (普通) 0802349 口座名  
シャ)ニホンブシセキカガクカイ

〔(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〕

問合せ先 (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 (株)クロマニックテクノロジー 長江徳和  
E-mail: [nagae@chromanik.co.jp](mailto:nagae@chromanik.co.jp)]

## ——以下の各件は本会が共催・協賛・ 後援等をする行事です——

◎詳細は主催者のホームページ等でご確認ください。

### 2021 年度公益社団法人日本金属学会関東支部 講習会 『水素社会と金属材料の関係』

主催 (公社)日本金属学会関東支部  
期日 10月29日(金), 11月5日(金), 11月12日(金),  
11月19日(金), 11月26日(金)  
会場 オンライン  
ホームページ  
[https://jim.or.jp/INFO/pdf/info\\_502.pdf](https://jim.or.jp/INFO/pdf/info_502.pdf)  
連絡先 〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学大  
学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 日本金属学会関東  
支部事務局 中屋〔電話・FAX:03-5841-7107, E-mail:  
nakaya@wood3-staff.t.u-tokyo.ac.jp〕

### 第45回顔料物性講座 SDGs 達成に関わる顔料物性

主催 (一社)色材協会  
期日 11月19日(金)  
会場 オンライン開催  
ホームページ [http://www.shikizai.org/seminar/seminar\\_kouen.html](http://www.shikizai.org/seminar/seminar_kouen.html)  
連絡先 〒150-0013 東京都渋谷区恵比寿3-12-8 東京塗料  
会館201 (一社)色材協会〔電話:03-3443-2811, FAX:  
03-3443-3699, E-mail:info@jscm.or.jp〕

### 腐食防食部門委員会第339回例会

主催 (公社)日本材料学会  
期日 11月19日(金)  
会場 オンライン開催  
ホームページ <http://www.jsms.jp>  
連絡先 〒606-8301 京都府京都市左京区吉田泉殿町1-101  
(公社)日本材料学会〔電話:075-761-5321, FAX:075-  
761-5325, E-mail:jimu@office.jsms.jp〕

### センサ&IoT コンソーシアム公開シンポジウム2021 「新しい時代の生活様式を支えるIoT技術と 行動変容を支えるセンサ技術」

主催 センサ&IoT コンソーシアム  
期日 12月2日(木)  
会場 オンライン開催 (Zoom)  
ホームページ <https://www.sensoriot.jp/events/>  
連絡先 センサ&IoT コンソーシアム事務局

### nano tech 2022 国際ナノテクノロジー総合展・ 技術会議

nano tech 2022 International Nanotechnology  
Exhibition & Conference

主催 nano tech 実行委員会

期日 2022年1月26日(水)~28日(金)  
会場 東京ビッグサイト  
ホームページ <http://www.nanotechexpo.jp/>  
連絡先 〒105-8335 東京都港区芝3-23-1 セレスティン芝  
三井ビルディング (株)JTBコミュニケーションデザイン  
内) nano tech 実行委員会事務局〔電話:03-5657-0623,  
FAX:03-5657-0645, E-mail:nanotech@jtbcom.co.jp〕

### 日本学術会議フォーラム 「ゼロカーボン社会を支える最先端分析技術」

主催 日本学術会議  
共催 (公社)日本分析化学会, (公社)日本化学会, (公社)日  
本工学アカデミー, (一社)日本分析機器工業会  
期日 11月11日(木)  
会場 オンライン開催  
ホームページ <https://form.cao.go.jp/scj/opinion-0003.html>  
連絡先 日本学術会議事務局企画課学術フォーラム担当〔電  
話:03-3403-6295〕

## 「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あります。

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

特集論文原稿締切：2021年11月12日（金）（第2期）

## 初めて書く論文は母語の日本語で！ “第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。卒研究生、修士・博士課程院生並びに若手研究者の方々にとって、ご自分の研究

成果を日本語で投稿できるよい機会です。なお、2019年より本特集を年間特集とし、都合の良いときに執筆して投稿できるようにしました。年間を通して論文原稿を受け付け、審査を経て掲載可になり次第随時掲載いたしますので、奮ってご投稿ください。

なお、詳細は「分析化学」誌HPをご参照ください。

## 「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なりました。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。

1. 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。
2. 価格：次の計算式に従って算出された値（円）。  

$$20000 + 2500 \times p + 25 \times p \times (n - 50)$$
 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・技能を身に付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に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活用・応用における注意事項、前処理や操作上のコツなども盛り込んだ紹介記事を歓迎いたします。これらの記事を技術紹介集として、『ぶんせき』誌ホームページ内に蓄積することで、様々な分野にお

ける研究者や技術者に有用な情報を発信でき、分析化学の発展に貢献できるものと期待しております。分析機器や分析手法の開発・応用に従事されている多くの皆様方からのご投稿をお待ちしております。

記

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

## 『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
5. 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. 土壌分析
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。原稿の長さには制限はありませんが原稿締切日は掲載月の前々月25日(例：1月号掲載→11月25日締切)となっておりますのでご注意ください。

本会外から掲載をご希望の場合は以下をご参照ください。

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

国際会議以外の共催、協賛、後援に関する規程抜粋(共催)

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

【ア行】

(株)アmenaテック…………… A5  
 (株)エス・ティ・ジャパン…………… A1

【カ行】

関東化学(株)…………… 表紙4  
 (株)クロマニックテクノロジーズ…………… 表紙2

【サ行】

(株)島津製作所…………… 表紙3

西進商事(株)…………… カレンダー裏  
 (株)ゼネラルサイエンスコーポレーション…………… A2  
 (株)センシユー科学…………… A9

【ナ行】

日本電気計器検定所…………… A3  
 日本分光(株)…………… A4

【ハ行】

ビー・イー・エス(株)…………… A11  
 (株)日立ハイテック…………… A8  
 富士フイルム和光純薬(株)…………… A9  
 フロンティア・ラボ(株)…………… A12  
 製品紹介ガイド…………… A6~7

高周波溶融装置

ビード&フューズサンプラ



オートサンプラ機能搭載  
TK-4500

高周波誘導加熱方式による  
 蛍光 X 線分析用ガラスビードの作成や  
 ICP や AA 分析用アルカリ融解処理を行う  
 無機材料の前処理装置です。

- ・ 温度コントロールが容易で  
 軽元素の飛散を抑え、難溶解物を溶融させます。
- ・ 卓上タイプとオートサンプラ機能を搭載した 2 機種  
 のラインナップで研究開発部門から品質管理部門まで  
 幅広くサポートします。



卓上タイプ TK-4100

\* 白金ルツボ等の化学分析用白金製品の改鑄も承ります。

株式会社アmenaテック

〒224-0003 神奈川県横浜市都筑区中川中央 2-5-13 メルヴューサガノ 401  
 TEL : 045-548-6049 / FAX : 0445-548-6179  
 e-mail : info@amena.co.jp URL : http://www.amena.co.jp

## 原子スペクトル分析

## 各種水銀測定装置

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

## 分子スペクトル分析

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

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

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

## レーザー分光分析

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

## NMR・ESR・磁気分析

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

## クロマトグラフィー

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

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

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

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

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

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

## 電気化学分析

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

## 質量分析

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

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

## 熱分析

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

## 分析装置・関連機器

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



<p>TD-NMR (-100℃~200℃) 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(株) 東京 03-3366-0811 大阪 06-6375-5852 <a href="http://www.astechcorp.co.jp/indexChem.html">http://www.astechcorp.co.jp/indexChem.html</a></p>
<p>ガラスビード作成・アルカリ融解など試料の前処理に ビード &amp; フューズサンプラ TK-4000 シリーズ (株)アmenaテック・(有)アmena工房 <a href="http://www.amena.co.jp">http://www.amena.co.jp</a></p>
<p>英国エレメンタルマイクロアナリシス社製 CHNOS 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(株) <a href="http://www.alphascience.jp/">http://www.alphascience.jp/</a> 電話 03-3814-1374 FAX 03-3814-2357 E-mail: alpha@m2.pbc.ne.jp</p>
<p>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, 励起用レーザー, 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。 励起レーザー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(株) <a href="http://www.oceanphotonics.com">http://www.oceanphotonics.com</a></p>
<p>電位差自動滴定装置・カールフィッシャー水分計・密度 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(株) 東京支店 03-5227-3151 <a href="https://www.kyoto-kem.com/">https://www.kyoto-kem.com/</a></p>
<h2>研究室用設備機器</h2>
<p>クリーンエア静音コンプレッサ JUN AIR 87R-4PD-M 膜式ドライバ搭載。大気圧露点-17℃のクリーンなエアを実現。 クロダインターナショナル(株) 電話 044-589-6106 FAX 044-555-3524 <a href="http://www.kuroda-inter.co.jp">http://www.kuroda-inter.co.jp</a></p>
<p>グローブボックスシステム MBRAUN 社製 有機溶媒精製装置 MBRAUN 社製 (株)ブライト 本社 048-450-5770 大阪 072-861-0881 <a href="http://www.bright-jp.com">http://www.bright-jp.com</a> E-mail: info@bright-jp.com</p>
<h2>試薬・標準試料</h2>
<p>認証標準物質 (CRM), HPLC・LC/MS 関連 高純度試薬, 薬物検査キット, 各種培地 関東化学(株) 電話 03-6214-1090 <a href="https://www.kanto.co.jp">https://www.kanto.co.jp</a></p>
<p>研究・産業用の金属/合金/ポリマー/ガラス等 8 万点 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 <a href="https://www.goodfellow-japan.jp">https://www.goodfellow-japan.jp</a></p>
<p>X 線回折実験等に使える『高度精製タンパク質試料』 グルコースイソメラーゼ, <math>\alpha</math> アミラーゼほか (株)コンフォーカルサイエンス 電話 03-3864-6606 <a href="http://www.confsci.co.jp">http://www.confsci.co.jp</a></p>
<p>信頼性確保に重要な認証標準物質 (CRM) 標準物質のご用命は シングマアルドリッチジャパン(有) テクニカルサービス 電話 03-4531-1140 E-mail: jpts@merckgroup.com</p>

<p>標準物質は当社にお任せください! 海外 (NIST, IRMM, BAS, MBH, Brammer, Alcoa 等) 国内 (日本分析化学会, 産総研, 日環協等) 各種標準物質を幅広く, また, 分析関連消耗品も各種取り 扱っております。是非, ご相談ください! 西進商事(株) <a href="http://www.seishin-syoji.co.jp">http://www.seishin-syoji.co.jp</a></p>
<p>RESEARCH POLYMERS (株)ゼネラルサイエンスコーポレーション 電話 03-5927-8356(代) FAX 03-5927-8357 <a href="https://www.shibayama.co.jp">https://www.shibayama.co.jp</a> E-mail: gsc@shibayama.co.jp</p>
<p>薄層クロマトグラフィー (TLC) のリーディングカン パニーとして最高レベルの品質と豊富な担体・サイ ズ・支持体のプレートをご用意しています。 メルク(株) テクニカルサービス 電話 03-4531-1140 E-mail: jpts@merckgroup.com</p>
<h2>書籍</h2>
<p>LC/MS, LC/MS/MS におけるスペクトル解析 中村洋企画・監修, 公益社団法人日本分析化学会液体 クロマトグラフィー研究会編 A5 判・280 頁・定価 (本体 3,400 円 + 税) (株)オーム社 <a href="https://www.ohmsha.co.jp">https://www.ohmsha.co.jp</a></p>
<p>基本分析化学 —イオン平衡から機器分析法まで— 北条正司, 一色健司 編著 B5 判 260 頁 本体 3,200 円 + 税 三共出版(株) 電話 03-3264-5711 <a href="http://www.sankyoshuppan.co.jp/">www.sankyoshuppan.co.jp/</a></p>
<p>Professional Engineer Library 化学 PEL 編集委員会 監修 小林淳哉 編著 B5 判/328 頁/本文 2 色・口絵 8 頁カラー/本体 2,800 円 (税別) 1 冊で基礎を学べる大学基礎・高等専門学校向きテキスト。 実教出版 Web にリンクし解説や画像も見られる。 実教出版(株) 電話 03-3238-7766 <a href="https://www.jikkyo.co.jp/">https://www.jikkyo.co.jp/</a></p>
<p>Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers 合成高分子の熱分解 GC/MS ハンドブック Tsuge, Ohtani, Watanabe 著 定価 26,000 円 (税別) 163 種の合成高分子の熱分解 GC/MS, また 33 種の縮合系高 分子には反応熱分解 GC/MS も測定したデータ集。 (株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771</p>
<p>TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry John C. Vickerman and David Briggs 著 B5・定価 47,000 円 (税別) 二次イオン質量分析法の装置と試料の取扱い, 二次イオン 形成のメカニズム, データ解析アプリケーション例など (株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771</p>
<p>Surface Analysis by Auger and X Ray Photoelectron Spectroscopy David Briggs and John T. Grant 著 B5・定価 47,000 円 (税別) 表面分析に欠かせない AES と XPS 法の原理, 装置, 試料の 扱い, 電子移動と表面感度, 数量化, イメージング, スペク トルの解釈など。(Surface Spectra, Ltd.) (株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771</p>
<p>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 <a href="https://www.maruzen-publishing.co.jp">https://www.maruzen-publishing.co.jp</a></p>
<h2>不確かさせミナー</h2>
<p>演習盛り沢山で人気の(公社)日本分析化学会との共催 セミナーの他, 実習付き温度セミナーも開催。受講者 には不確かさ小冊子無料贈呈中! 日本電気計器検定所 電話 03-3451-1205 <a href="https://www.jemic.go.jp">https://www.jemic.go.jp</a> E-mail: kosyukai-tyk@jemic.go.jp</p>

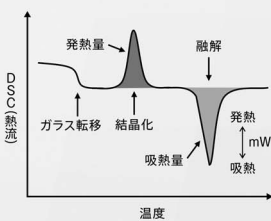
環境に負荷の少ないクルマの開発には、  
ボディのダイエットも大きな課題です。



日立ハイテク、進化を加速させる技術。

低燃費なエンジン、ハイブリッド、電気と、クルマは環境に負荷の少ない性能を実現してきました。しかし、2050年カーボンニュートラルの実現をめざすためには、電動化の加速やさらなる燃費の向上が課題となっています。ここで求められているのが、鉄の代替材料となる軽量・高強度なFRP（繊維強化プラスチック）などの樹脂素材や、さらに様々な素材を適材適所で採用することによって実現する、車両軽量化です。日立ハイテクは、物質の温度を変化させた時の物性の変化を高精度に分析する熱分析・粘弾性装置で、素材の開発や品質管理に貢献。示差走査熱量計NEXTA®DSCシリーズは、世界トップレベルの感度とベースライン安定性を実現。示差熱重量同時測定装置NEXTA®STAシリーズは、高評価のデジタル水平差動天秤方式に新たな天秤制御技術を加え、 $\mu\text{g}$ オーダーでのベースライン安定性、再現性を実現しました。さらに、どちらのシリーズも日立ハイテクの特長である試料観察熱分析RealView®TAを搭載可能。その変化を光学観察することにより、これまでデータだけではわからなかった事象を捉えることができます。日立ハイテクには素材の進化を加速させる技術があります。

DSC測定結果イメージ図

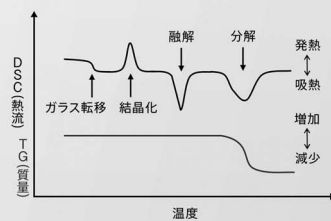


- 試料の相転移を高感度に検出
- 室温以下から測定可能

示差走査熱量計(DSC)  
NEXTA DSC SERIES



STA(TG-DSC)測定結果イメージ図



- 試料の熱分解などによる質量変化を検出
- 吸発熱の情報から起きている現象がわかる

示差熱重量同時測定装置(TG-DSC)  
NEXTA STA SERIES



日立ハイテク“SI NEWS”公式Facebookページ  
<https://www.facebook.com/HitachiHighTechnologies.SINEWS>

SI NEWSは、弊社製品を使用した社内外の研究論文を中心に、先端の研究動向・技術情報をご紹介します技術機関誌です。Facebookページでは、本誌内容のご紹介を中心に、皆さまのご研究に役立つ情報をタイムリーに発信してまいります。



株式会社 日立ハイテク 分析システム営業本部 〒105-6409 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門ヒルズ ビジネスタワー  
インターネットでも製品紹介しております。 [URL www.hitachi-hightech.com/ip/science/](http://www.hitachi-hightech.com/ip/science/)

# 低コストと高いパフォーマンスの両立

## HPLC/高速液体クロマトグラフィー Schambeck SFD GmbH HPLC SYSTEM

### ●デュアル波長検出可能

2つの異なる波長での同時測定を可能にします。

### ●PDA検出器対応

多波長で同時に測定。分析する物質ごとに最適な波長を選択できます。

### ●オートサンプラー デュアルニードルデザイン

ガイドニードルがセプタムを貫通し、注射針の汚染を防ぎます。

### ●多彩なインターフェイスで幅広いデータ収集・解析



くわしくは、弊社ホームページまたは下記までお問合せください。 [センシュール科学](#) [検索](#) をクリック。

一歩進んだ仕事をしたい

**SSC 株式会社 センシュール科学**

<http://www.ssc-jp.com>

東京本社 TEL(03)3395-3251(代) FAX(03)3395-3268  
E-mail: [tokyo@ssc-jp.com](mailto:tokyo@ssc-jp.com)

埼玉営業所 TEL(049)297-9807 FAX(049)297-9803  
E-mail: [saitama@ssc-jp.com](mailto:saitama@ssc-jp.com)

株式会社クロマニクテクノロジーズ

# Biphenyl カラム

**ChromaNik**  
ChromaNik Technologies Inc.

三官能性シリル化試薬を使用した Biphenyl カラムです。

### ■ 極性化合物を強く保持

Biphenyl 固定相は2つのベンゼン環により強い水素結合性を持ち、  
C18 固定相とは異なる分離特性

### ■ SunShell、Sunniest シリーズをラインアップ

コアシェルタイプの SunShell、全多孔性タイプの Sunniest シリーズから  
Biphenyl カラムをラインアップ

### ■ 低ブリード、高安定性

2つのエンドキャッピング剤を使用したダブルエンドキャッピング、  
および高温でのエンドキャッピング処理により低ブリード、  
高安定性を実現



製品一覧等、詳細は  
当社 HP をご覧ください。



**富士フイルム 和光純薬株式会社**

本社 〒540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 TEL: 06-6203-3741 (代表)  
東京本店 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町二丁目4番1号 TEL: 03-3270-8571 (代表)

フリーダイヤル 0120-052-099

試薬 URL: <https://labchem-wako.fujifilm.com>  
E-mail: [ffwk-labchem-tec@fujifilm.com](mailto:ffwk-labchem-tec@fujifilm.com)

営業所: 九州・中国・東海・横浜・筑波・東北・北海道

# 分析化学教育用ビデオ(DVD版)

●好評をいただいたビデオシリーズをDVDとしました



好評  
発売中

全4巻

監修：公益社団法人日本分析化学会

定価  
(各巻)

〔一般〕30,000円(税別、送料込)

〔(公社)日本分析化学会会員〕

25,000円(税別、送料込)

現在お持ちのビデオを返送いただいた方は  
10,000円(税別、送料込)

1巻  
17分

## 容量分析法

容量分析の原理  
標準溶液の作り方  
器具の操作方法

中和滴定の操作方法  
酸化還元滴定の操作方法  
滴定の応用



〔1巻〕容量分析の原理

2巻  
22分

## 吸光光度分析法

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

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



〔2巻〕吸光度の測定方法と  
装置の操作方法は？

3巻  
18分

## ガスクロマトグラフ分析法

クロマトグラフィーとは  
クロマトグラフィーの原理  
クロマトグラムの読み方

ガスクロマトグラムの構造  
分析操作  
定性分析と定量分析



〔3巻〕クロマトグラフィーとは



〔6巻〕プラズマへの試料導入

6巻  
27分

## ICP 発光分光分析法

発光分光分析の原理  
発光分光分析装置  
ICPについて

プラズマへの試料導入  
スペクトル干渉  
分析操作

お問い合わせ・ご注文は

(公社)日本分析化学会 教育用ビデオ係

〒141-0031

東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号

Tel 03-3490-3351

Fax 03-3490-3572

Mail dvds@jsac.or.jp

BAS

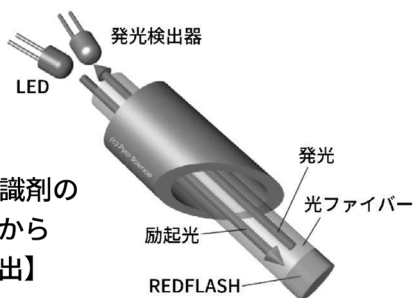
# FireSting 酸素モニター

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

BAS FireSting



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



【REDFLASH標識剤の発光寿命検出から酸素濃度を算出】



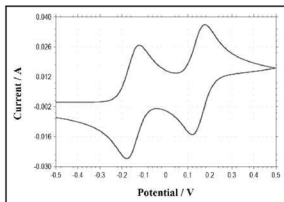
【センサー付きバイアル内部の酸素濃度を外側から測定可能】

# 分光電気化学測定

BAS SEC2020

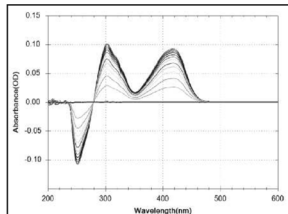


## CV測定



※測定データはイメージです。

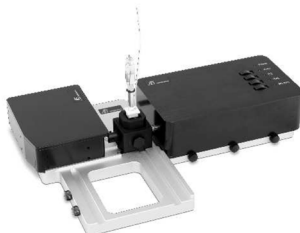
## 吸光度測定



+



ALS600Eシリーズ



SEC2020スペクトロメーターシステム

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

同時に測定を行うことで、より正確な実験データが得られます。

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

● 製品の外観、仕様は改良のため予告なく変更される場合があります。

## 予算申請などですぐ見積書が必要なときに!

インターネット環境があればいつでもご自身でご確認いただける

# WEB見積書サービスが便利です!!



BAS ビー・エー・エス株式会社

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

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

BAS 光ファイバー



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



# F-Search MPs 2.0

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

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



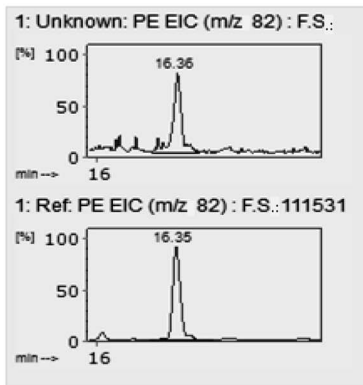
- 新アルゴリズム\* でポリマー種を定性
- 検量線の作成と定量を自動化
- 主要 12 種類のポリマーを網羅
- ユーザーライブラリーの作成が可能



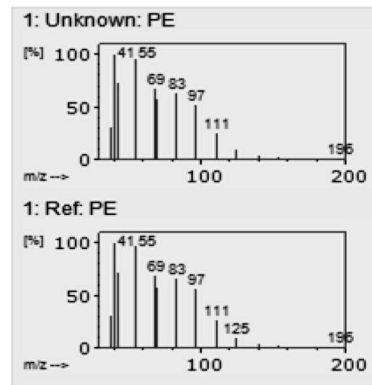
\* 日本国特許 6683335号

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

各ポリマーの定性 (Prob.) および定量 (Qnty) 結果の例



実試料 (上) と検量線作成時 (下) の抽出イオンクロマトグラムの比較



実試料 (上) とライブラリー (下) のマススペクトルの比較

登録ポリマー (12種類)	ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリスチレン/ABS樹脂/スチレンブタジエンゴム/ポリメタクリル酸メチル/ポリカーボネート/ポリ塩化ビニル/ポリウレタン(MDI系)/ポリエチレンテレフタレート/ナイロン6/ナイロン66
---------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------



詳しくはWebでご紹介

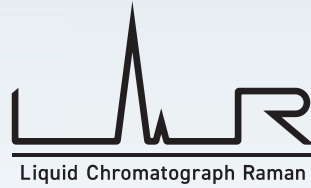
**フロンティア・ラボ株式会社** [www.frontier-lab.com/jp](http://www.frontier-lab.com/jp) [info@frontier-lab.com](mailto:info@frontier-lab.com)

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

# 「わかる」と「みえる」

— 分離 × 定性の新提案 —

## LC-Raman システム 専用ソフトウェア LiChRa™



2つの技術の融合で、混合試料の成分分析をより容易かつ詳細に

「くっきり」判別  
混合試料の構成成分を明確化

HPLCによる分離能力とラマンによる識別能力を兼ね備え、  
混合試料を分離して測定し、精度高く判別

「すっきり」整理  
データ管理を一元化

注入した試料、LCデータ、分画、プレートやウェル番号などの情報を  
ラマンスペクトルデータに紐付け、一元管理

「かんたん」操作  
直感的操作を実現

シンプルかつ直感的な画面構成で、初心者でもストレスフリーな操作が可能  
各装置の操作だけでなく、ステータス・データの閲覧や検索も容易に実行

 **SHIMADZU**  
Excellence in Science

**HORIBA**  
Explore the future

お問合せは  
こちらから



# 高純度無機化合物 Primepure<sup>®</sup>

独自  
製造法

精製  
技術

高感度  
分析

高純度試薬の最高峰

## 製品リスト

塩化カリウム, 99.99%
硝酸カリウム, 99.99%
硫酸カリウム, 99.99%
硝酸アンモニウム, 99.9995%
硫酸アンモニウム, 99.9995%
塩化アンモニウム, 99.9995%
酢酸アンモニウム, 99.999%
硝酸ナトリウム, 99.995%
塩化ナトリウム, 99.995%
硫酸ナトリウム, 99.995%
酢酸ナトリウム, 99.995%
ギ酸アンモニウム, 99.9995%
ギ酸ナトリウム, 99.995%
よう化アンモニウム, 99.999%
よう化ナトリウム, 99.995%
酢酸カリウム, 99.99%
ギ酸カリウム, 99.95%
よう化カリウム, 99.99%

## スペック例 (塩化アンモニウム, 99.9995%)

検査項目	単位	規格値
純度 (滴定法)	%	99.5 以上
純度 (差数法)	%	99.9995 以上
水溶状		試験適合
pH(50 g/L, 25°C)		4.5 ~ 5.5
硝酸塩		試験適合
りん酸塩 (PO <sub>4</sub> )	ppm	2 以下
硫酸塩 (SO <sub>4</sub> )	%	0.001 以下
リチウム (Li)	ppm	0.05 以下
ナトリウム (Na)	ppm	0.1 以下
カリウム (K)	ppm	0.1 以下
ルビジウム (Rb)	ppm	0.01 以下
セシウム (Cs)	ppm	0.01 以下
銅 (Cu)	ppm	0.01 以下
銀 (Ag)	ppm	0.01 以下
マグネシウム (Mg)	ppm	0.01 以下
カルシウム (Ca)	ppm	0.01 以下
ストロンチウム (Sr)	ppm	0.01 以下
バリウム (Ba)	ppm	0.01 以下
亜鉛 (Zn)	ppm	0.05 以下
カドミウム (Cd)	ppm	0.01 以下

検査項目	単位	規格値
水銀 (Hg)	ppm	0.01 以下
ほう素 (B)	ppm	0.05 以下
アルミニウム (Al)	ppm	0.05 以下
ガリウム (Ga)	ppm	0.01 以下
インジウム (In)	ppm	0.01 以下
チタン (Ti)	ppm	0.05 以下
ジルコニウム (Zr)	ppm	0.01 以下
ゲルマニウム (Ge)	ppm	0.05 以下
すず (Sn)	ppm	0.01 以下
鉛 (Pb)	ppm	0.01 以下
ひ素 (As)	ppm	0.05 以下
アンチモン (Sb)	ppm	0.01 以下
ビスマス (Bi)	ppm	0.01 以下
クロム (Cr)	ppm	0.01 以下
モリブデン (Mo)	ppm	0.01 以下
マンガン (Mn)	ppm	0.01 以下
鉄 (Fe)	ppm	0.05 以下
コバルト (Co)	ppm	0.01 以下
ロジウム (Rh)	ppm	0.01 以下
ニッケル (Ni)	ppm	0.01 以下



関東化学株式会社

試薬事業本部 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (03)6214-1090 <https://www.kanto.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

〒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](mailto:info@meihosha.co.jp)

ぶんせき  
二〇二一年第十一号  
(通巻第五六三三号)  
令和三年十一月五日発行(毎月一回五日発行)  
昭和五十年三月二十七日第三種郵便物認可

発行所 公益社団法人 日本分析化学会

〒141-0031 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  
電話 〇三三三四九〇一三三五一  
FAX 〇三三三四九〇一三五七二  
振替口座 〇〇一〇一八〇五二  
定価 千円 千三百円