

ぶんせき 12

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>

JASIS WebExpo® 2021-2022 で アジレントはやさしい、分析、公開中です



人と環境に優しい、ソリューション、易しく使える製品

そして、分析者に優しい働き方への提案

アジレント・テクノロジーには、そんな、やさしい、が詰まっています。

JASIS WebExpo® 2021-2022 では、やさしく、分かりやすく、そして楽しく、皆様にお伝えします。

皆様のご来場をお待ちしています。

いつでもアクセスできる
オンライン展示会

JASIS WebExpo® 2021-2022

会期

2021 年 9 月 8 日 (水) ~
2022 年 3 月 15 日 (火)



新技術説明会 (オンデマンド版) で、最新情報をご紹介します。



バイオ医薬品特性解析



材料の劣化状況



元素不純物分析



マイクロプラスチック分析



ウィズコロナ・DX 推進

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
フリーダイヤル 0120-477-111
www.agilent.com/chem/jp
DE44447.0177083333



詳細情報は
こちらを参照ください



SNS で情報発信中

 **Agilent**
Trusted Answers

ぶんせき Bunseki 2021 Contents 12

目次

とびら	女性会員の皆様がた、ぜひ、一步前へ！／菅 寿美 695
入門講座	レーザーを用いる分析技術 光ピンセットの分析化学への展開／東海林竜也 696
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： 環境解析から魚類の資源保全まで／石村豊穂 703
展望	NMRを用いた絹の構造解析と今後の展望／朝倉哲郎 711
ミニファイル	地域発の分析化学 残留農薬一斉分析で培った食品の安全性を担保する技術／栗原 龍 722
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 724
技術紹介	アルキル基型逆相固定相の保持のメカニズムについて ／長江徳和，塚本友康，小山隆次 726 光透過式遠心沈降法による粒子径測定装置の開発 高分解能測定事例の紹介／山口哲司 732 TDNMRの基礎と応用例／原 英之 737
トピックス	LC-MS分析での感度変化を内部標準物質で補正する／高須蒼生 747 半導体ポリマードットを利用したエクソソーム一粒子解析／桑原和貴 747
このひと	日本分析化学会名誉会員になられる 尾崎幸洋氏 749 日本分析化学会名誉会員になられる 脇田久伸氏 750
リレーエッセイ	スマホとか分析装置とか父親とか／岩切良次 751
報告	日本分析化学会第70年会開催報告／大堺利行 752
ロータリー	755 談話室：社会科学系単科大学における化学教育／インフォメーション：第364回液体クロマトグラフィー研究懇談会／執筆者のプロフィール

〔論文誌目次〕	757
〔新刊紹介〕	710
〔お知らせ〕	M1
〔カレンダー〕	iii
〔広告索引〕	A9

〔ガイド〕	A10
〔図書案内〕	A12
〔2021年目次〕	S1
〔2021年広告掲載会社一覧〕	S6
〔進歩総説掲載項目一覧〕	S7

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

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

1) 放射能分析用大豆認証標準物質

(低濃度: JSAC 0761, 0762, 0763, 高濃度: JSAC 0764, 0765, 0766)

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

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

○充填容器と価格

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

2) 放射能分析用しいたけ認証標準物質

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

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

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

○充填容器と価格

JSAC 0771, 0774:U8 容器(50 mm 高さ) 20,000 円, JSAC 0772, 0775:100 mL 容器 20,000 円, JSAC 0773, 0776:1 L 容器 100,000 円(価格はいずれも本体価格、送料込み・消費税別)

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

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



写真左 U8 容器(50 mm 高さ) 写真右, 100 mL 容器, 1 L 容器に充填された大豆認証標準物質

カレンダー

11月 26～14日	女子大学院生・ポスドクのための産総研所内紹介と在職女性研究者との懇談会〔オンライン開催〕 (M 3)
12月 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〕 (11号 M2)
8日	2021 石油製品討論会〔国立オリンピック記念青少年総合センターおよびオンライン開催〕 (M 3)
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〕 (11号 M3)
16日	第18回材料セミナー「産業用ボイラ設備の管理の基礎と技術動向」〔オンライン開催〕 (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 8日	JST さきがけ「電子やイオンなどの能動的制御と反応」領域・オンライン公開シンポジウム 反応 制御でエネルギーと環境の未来を拓く～さきがけ若手研究者たちの挑戦～〔オンライン開催〕 ... (M 3)
11日	第4回「マイクロプラスチック・シンポジウム」〔オンライン開催〕 (M 3)
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 Sys- tems, IZES〔東京工業大学大岡山キャンパス〕 (9号 M6)
14日	2021 年度液体クロマトグラフィー分析士三段認証試験〔五反田文化会館〕 (M 1)
17日	第30回放射線利用総合シンポジウム〔ONSA Office 会議室〕 (M 3)
20日	2021 年度 LC/MS 分析士三段認証試験〔五反田文化会館〕 (M 1)
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)
25・26日	令和3年度分析イノベーション交流会：テーマ「カーボンニュートラル」「前処理」〔オンライン開 催〕 (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 Nanotechnol- ogy Exhibition & Conference〔東京ビックサイト〕 (11号 M4)
27・28日	第27回 LC & LC/MS テクノプラザ〔Zoom ウェビナー〕 (M 2)
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 11・12日	第38回希土類討論会〔熊本市国際交流会館〕 (M 3)
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 5)
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)
23・24日	第89回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会・第119回計測自動制御学会力学量計測部会・第 39回合同シンポジウム〔北海道大学学術交流会館他〕 (M 2)

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

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

1) 放射能分析用牛肉認証標準物質

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

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

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

○充填容器と価格

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

2) 放射能分析用魚類認証標準物質

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

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

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

○充填容器と価格

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

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

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

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



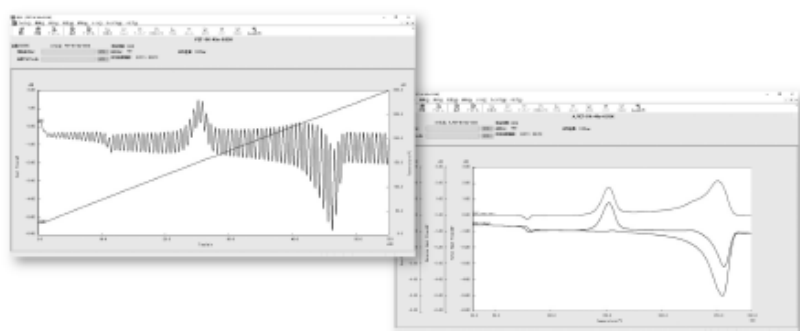
写真左 ポリエチレン袋に装填された牛肉認証標準物質



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

ダイナミック DSC

温度変調DSC法



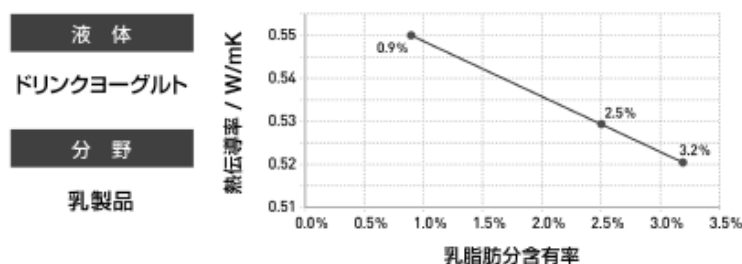
DSCvesta

- 分離観察が可能 >>>> エンタルピー緩和、ガラス転移、再結晶化が重なっていても分離可能。
- アップグレード可能 >>>> お使いのDSCvesta、DSC8231もアップグレード可能です。
- 変調周期5秒～ >>>> 周期5秒から200秒の幅広い周波数域で測定可能です。
- 比熱容量測定が簡単 >>>> 従来のDSC測定より簡単に比熱容量が測定できます。
- データが見やすい >>>> 不可逆DSCゼロセット機能を使うと解析後のデータを見やすく分離できます。

TRIDENT

熱伝導率測定装置 製造元 C-THERM

液体試料を再現性良く測定、僅かな乳脂肪分の差を評価可能



- 迅速な測定 >>>> 測定時間は3秒以内。煩雑な試料調整は不要。
- 多様性 >>>> 研究室から製造現場など様々な場所で使用可能。
- 試料の取り扱いやすさ >>>> 個体・粉末・液体・ゲルを非破壊で測定可能。
- 操作性の向上 >>>> 一画面のみの専用ソフトによりすばやい操作性を実現。



株式会社 **リガク**

● 東京支店 ● 大阪支店 ● 東北営業所 ● 名古屋営業所 ● 九州営業所

X線回折・蛍光X線分析・熱分析・発生ガス分析・分光分析・X線イメージング
非破壊検査・半導体関連

URL <https://www.rigaku.com>



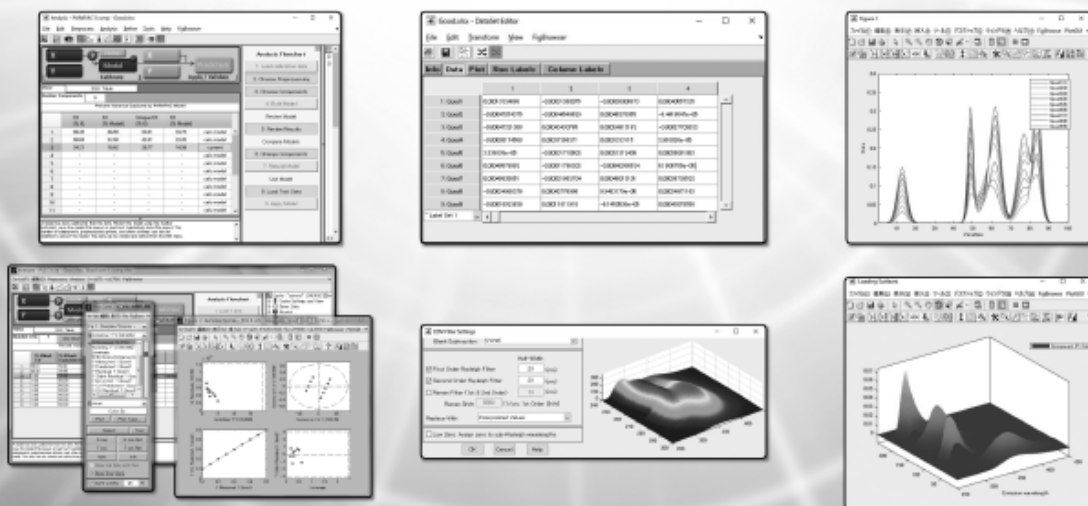
ケモメトリックスソフトウェア PLS_Toolbox (MATLAB Add-In)

データセットの作成／インポート (DataSet Editor)、プリプロセスのオプション設定 (Preprocessing)、クロスバリデーション法の選択／設定 (Cross Validation)、検量 Calibration)、結果と解釈に役立つ豊富なグラフィック (Figure Objects)／エクスポート、モデルの作成 (Modeling)、未知データの予測 (Prediction) をボタン／フローボックスに従って実行できます。三次元の蛍光分光解析に使われる PARAFAC や遺伝アルゴリズムによる有意な変数選択他、ユニークなツールも揃っています。Excel、ASCII XY などの一般的なデータのインポート、GRAMS や分析機器の生データファイルのインポート、MATLAB のデータセットなどを使用できます。

基本機能

- データの探索とパターン認識(Principal Components Analysis(PCA)、Parallel Factor Analysis(PARAFAC)、Multiway-PCA、Tucker Models...)
- 判別分析(SIMCA、PLS-Discrimination Analysis(PLS-DA)、K-Nearest Neighbors、Support Vector Machine Classification、Clustering (HCA)...))
- 線形および非線形の回帰分析(Partial Least Squares(PLS)、Principal Components Regression(PCR)、Multiple Linear Regression(MLR)、Classical Least Squares(CLS)、Support Vector Machine Regression、Artificial Neural Networks(ANN)、N-way PLS、Locally Weighted Regression...)
- 自己モデリング曲線分解、純粋変数法(Multivariate Curve Resolution(MCR)、Purity...)
- データセットの編集と視覚化ツール(DataSet Editor)
- プリプロセス(Centering、Scaling、Smoothing、Derivatizing、Transformations、Baselining、EEM Filtering...)
- クロスバリデーション(Venetian Blinds、Contiguous Blocks、Leave-One-Out、Random)
- 欠損データのサポート(SVM、NIPALS)
- 変数選択(Genetic algorithms、IPLS、Selectivity、VIP...)
- 実験計画法(Full Factorial、Fractional Factorial、Box-Behnken...)

必要なシステム構成：MATLAB 7.6(2008a) がインストールされた Windows、MAC OS、UNIX、LINUX
(MATLAB のオプション／ツールボックスはなにも必要ありません)



SOLO(スタンドアローンバージョン)

MATLAB のない PC (Windows マシン) で PLS_Toolbox と同じタスクを同じようなインターフェイスで実行できます。
必要なシステム構成：Windows 7 以降

製作会社：Eigenvector Research Inc.

株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル
TEL.03-5641-1771 FAX.03-5641-1772
E-mail:tech@ddmcorp.com URL:http://www.ddmcorp.com



ポータブル水質計 P40シリーズ



マイラナちゃん

pH

ORP

電気伝導率

光学式溶存酸素

ポータブルで使えるマルチ水質計



MM-42DP
2chタイプ

各chにつなぐプローブの
組み合わせは自由

MM-41DP
1chタイプ

新型
デジタル
プローブ採用

プローブ情報を
自動で識別



pHプローブ、
ORPプローブは
各々電極部のみの
交換が可能



pH、ORP、
各種イオンの
測定が可能な
普及型も
用意



ポータブルpH・
イオン・ORP計
HM-40P

電池寿命は
最大約2000時間



Mylana(マイラナ)
詳細ページ

東亜ディーケーケー株式会社

ホームページ <https://www.toadkk.co.jp/>

本社/〒169-8648 東京都新宿区高田馬場1-29-10 TEL.03(3202)0218

●東京:03(3202)0226 ●大阪:06(6312)5100 ●札幌:011(726)9859 ●仙台:022(723)5734 ●千葉:0436(23)7531
●神奈川:045(222)1361 ●名古屋:052(324)6335 ●広島:082(568)5860 ●四国:087(831)3450 ●九州:093(551)2727



当社ホームページ

Webで行く展示会

ハイテクEXPO

HITACHI
Inspire the Next

日立ハイテクのオンライン展示会サイト「ハイテクEXPO」がリニューアルオープン！製品やプレゼンテーション、導入事例インタビューなど約250本の動画を掲載。展示会で掲示したパネルも100種類以上とオンラインでの情報発信力を大幅に強化しました。日立ハイテク製品の導入検討、情報収集の際には、ぜひ、アクセスください。
※ご覧いただくためには、簡易登録が必要です。

圧倒的な製品情報量を誇るハイテクEXPOの各コンテンツ紹介。

操作性やメンテナンス方法がひと目でわかる「実感動画」



卓上顕微鏡の基本操作

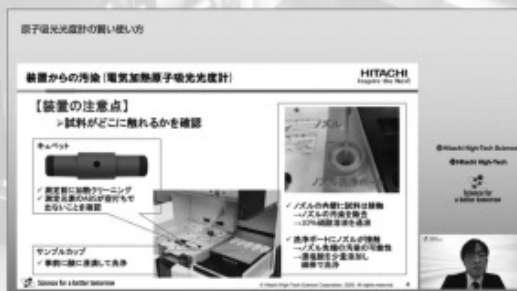


ICP発光分光分析装置の集光系メンテナンス

分析・観察のコツや製品の使い方などを解説「プレゼンテーション動画」

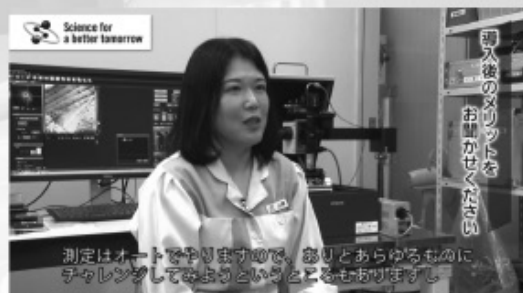


分光光度計の分析応用とコツ



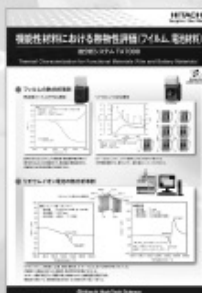
原子吸光度計の正しい使い方

導入メリットを知りたい方は「製品導入事例」



走査型プローブ顕微鏡導入事例

JASIS2020で掲示した製品パネルもご覧いただけます



機能性材料における熱特性評価
(フィルム、電池材料)

オンライン打ち合わせも随時受付中！
お気軽にハイテクEXPOにアクセスし
お申し込みください。

オンライン打ち合わせは簡易登録
不要ですが、所定のフォームより
お申し込みいただきます。



ハイテク EXPO 検索

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。



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名称および会社名は、
改題のため予告なく変更することがあります。

分析化学DVDシリーズ

- 最新技術と装置による映像と解説書を収録
- 日本語版／English Version 収録



好評
発売中

1～3巻

監修：公益社団法人日本分析化学会

定価
(各巻)

〔一般〕 35,000 円（税別）

〔(公社)日本分析化学会会員〕
30,000 円（税別）

1巻
30分

分析および分析値の信頼性 —信頼性保証の確立に向けて—

- | | |
|------------------------|------------------|
| 1. 分析値の信頼性を確保するには | 5. トレーサビリティと標準物質 |
| 2. GLP での品質保証をえるためには | 6. 外部査察 |
| 3. 分析機器／分析法のバリデーション | |
| 4. コンピュータ システム バリデーション | |

2巻
30分

高速液体クロマトグラフィー HPLC

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1. 高速液体クロマトグラフィーとは？ | 5. 試料溶液の調製 |
| 2. クロマトグラフィーの原理 | 6. 操作法 |
| 3. カラム | 7. データ解析 |
| 4. HPLC 装置 | 8. 定性と定量の方法 |

3巻
34分

高速液体クロマトグラフィー質量分析法 LC-MS

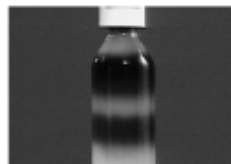
- | | |
|----------------|-----------|
| 1. LC-MS の原理 | 5. メンテナンス |
| 2. LC-MS 装置の構成 | 6. 試料の前処理 |
| 3. LC-MS 装置の各部 | 7. データ解析 |
| 4. 測定時の注意事項 | 8. 応用編 |



〔1巻〕 分析機器／分析法のバリデーション



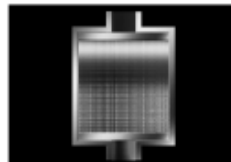
〔1巻〕 トレーサビリティと標準物質



〔2巻〕 高速液体クロマトグラフィーとは？



〔2巻〕 HPLC装置



〔3巻〕 LC-MSの原理



〔3巻〕 応用編

お問い合わせ・ご注文は

(公社) 日本分析化学会 DVD 係

〒141-0031

東京都品川区西五反田1-26-2五反田サンハイツ304号

Tel 03-3490-3351

Fax 03-3490-3572

Mail dvds@jsac.or.jp

材料劣化診断・油残渣定量・異物分析を 現場で可能にします!

ハンドヘルド 4300FT-IR



日本語測定ソフトウェア



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



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

ST.JAPAN INC.

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

DE44268.6703935185

Muromac®

イオン交換・吸着・濾過

MUROMACHI CHEMICAL

column

ムロマック®ミニカラム

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

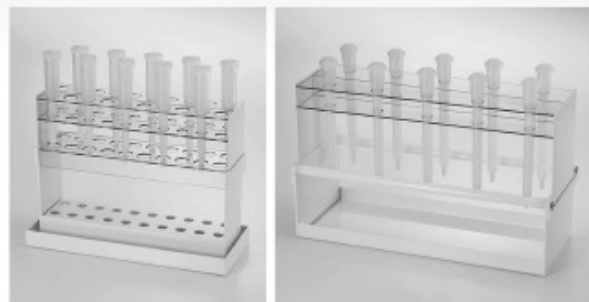


種類	内径(mm)	長さ(mm)	容量(mL)	液溜槽容量(mL)
S	5.0~5.5	50	1.0	8.0
M	6.5~8.5	58	2.5	10.0
L	10.0~11.0	118	10.0	5.0* 1</td

*1. 連結キャップを使って50mL注射器を接続すると便利です。

ムロマック®ミニカラムスタンド

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



種類	横(cm)	縦(cm)	高さ(cm)	立数
S・M共用	26.5	7.0	20.5	20本
L用	36.5	14.5	22.5	10本

ムロマック®ガラスカラム

ムロマック®ガラスカラムはガラス製で耐薬品性に優れ、鮮明にイオン交換反応を可視化します。イオン交換樹脂の初期検討後、樹脂量を多くして使用することでより正確なデータを取ることが可能です。枝管付きタイプはムロマック分液ロートを使用することで液枯れしません。また、ライフ試験など樹脂層高を上げて試験を行う場合は細長カラムを使用することで正確なデータを取得できます。



種類	横(cm)	縦(cm)	容量(mL)
S	8	28	30.0
M	8.5	32.5	100.0
ロング	5	43	40.0

ムロマック®分液ロート

【各ガラスカラム対応】



種類	容量(mL)
S	500
M	1000

お問合せ先

室町ケミカル株式会社 <http://www.muro-chem.co.jp>

【東京】TEL. 03-3525-4792 【大阪】TEL. 06-6393-0007 【本社】TEL. 0944-41-2131

MUROMACHI CHEMICALS INC.
室町ケミカル株式会社

女性会員の皆様がた、ぜひ、一步前へ！



菅 寿 美

分析化学会では、昨今、会員数の減少問題に直面しています。それに伴う活動見直しの結果、この「ぶんせき」誌も2022年第2号をもって正会員への冊子体配送が停止となり、電子体に移行することが決まっています。

会員数の減少に歯止めをかけるには、当該分野に興味を持つ若者を増やす努力が必要でしょう。ここに気になるデータがあります。男女共同参画白書（令和2年版）によると、4年制大学への進学率は女子が50.7%，男子が56.6%です。専門分野ごとに見てみると、例えば理学，工学，農学の各学部における女子学生の割合は、それぞれ27.9%，15.4%，45.1%であり、大学院博士課程では、それぞれ19.7%，18.3%，36.3%となります。これは何を意味するのでしょうか？もしもいわゆる理系の研究分野が女子学生を上手に取りこめないでいるのなら、彼女たちへのアピールがこの問題のひとつの突破口とならないでしょうか？

日本の女子高校生が男子に比べて理系を敬遠する傾向にあることは上記のとおりですが、実はより幼いころからその兆しが見られます。2018年に行われたある調査で、小学6年生までの男児の将来の夢の1位は「学者・博士」でした。これは日本人のノーベル賞受賞や理科教育の充実が影響しているのだらうと考察されていますが、女兒では上位9位までに「学者・博士」は入っていません。ノーベル賞受賞に国内がわく様子は男女関係なく見聞きし、同じ理科教育を受けているはずなのに、このような男女差が生じたのはなぜでしょう。男女で生まれつき嗜好が異なるのでしょうか？その可能性を否定することはできませんが、一方で、保護者が理系である場合に文系である場合よりも女の子が理系を選択する割合が多いという報告例や、理系科目に女性教員がいた場合に女の子が理系を選択する割合が増えるという報告例が存在します。また、世界に目を向けると、自然科学・数学・統計分野の高等教育を受けた学生中の女性割合は、OECD平均では50%ですが、日本では25%という結果が出ています（2017年報告）。これらを考え合わせると、日本の女性の理系敬遠は、男女の生得的な脳機能差よりも、社会環境要因により強く支配されているのではないかと感じられます。

子供が将来の夢に選ぶのは、目にする機会のある魅力的な大人です。日本では子供たちが女性の「学者・博士」と出会う機会はごく限られているため、女兒のあこがれの存在となりにくいのでしょう。また、子供に科学技術系の職に就くことを期待する両親の期待感は、同じ成績の女の子に対するよりも男の子に対するほうが大きいそうです。このような期待の格差は女の子の理系分野への興味を抑制し、人材育成を妨げている可能性があります。

高校生の進路は本人の興味だけで決定できるものではなく、経済的な問題や就職の展望、あるいは人生設計との兼ね合いも重視されます。分析化学を学ぶ学生を増やすためにはいくつものハードルを越える必要がありますが、まず私たちができることから取り組んでいくことが大切でしょう。

そこで会員の皆様がた、女の子にだって男の子にだって、理科は楽しいんだよ、とちょっとアピールしていきましょう。とりわけ女性会員の皆様がた、女の人だって普通に研究の仕事をするんだよと、一步前に出て、女の子たちのロールモデルになってください。この分野に興味を持つ子供が増え、理系の学生数が増え、研究者・技術者が増え、分析化学会の会員数の増加につながりますように！

〔Hisami SUGA, 海洋研究開発機構, 「ぶんせき」副編集委員長〕

光ピンセットの分析化学への展開

東海林 竜也

1 はじめに

光により微小な物質の運動を制御し、自在に操作する技術を、光マニピュレーションと呼ぶ。この光マニピュレーションは、ノーベル物理学賞に二度輝いている。最初は 1997 年に、Steven Chu ら 3 氏に「developments of methods to cool and trap atoms with laser light (レーザー光を用いた原子の冷却および捕捉法の開発)」の功績で授与された。このレーザー光による原子操作技術は、レーザー冷却と呼ばれる。二度目は 2018 年に、Arthur Ashkin 氏に「optical tweezers and their application to biological systems (光ピンセットとその生物系への応用)」の功績で授与された。レーザー冷却も光ピンセットも、後述する光の運動量を利用している点は共通している。本稿で扱う光ピンセットは、主として室温付近下で液相中または気相中の $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ オーダーの微粒子を捕捉・操作する技術として知られている。

光ピンセットを用いることで、溶液中を浮遊する細菌や細胞などの μm オーダーの微粒子を捕まえたり、空気中の水滴や高分子微粒子を捕まえたり、操作したりできる。光ピンセットの用途は多岐にわたるが、本稿では分析化学の観点から、光ピンセットを用いた力計測法と顕微分光分析法に焦点を当てる。

2 光圧の原理

光子 1 個がもつ運動量 $\mathbf{p}$ は、 $(h\nu/c) \hat{\mathbf{u}}$ (h : プランク定数、 ν : 光の周波数、 c : 光の速度、 $\hat{\mathbf{u}}$: 光子の運動方向を示す単位ベクトル) で与えられる。例えば、波長 1064 nm の光子 1 個の運動量は、 $6.23 \times 10^{-28} \text{ N s}$ と求まる。この光子が物質表面に衝突したとき、光子の運動量が変化する。それに伴い物質には作用反作用の法則に従い光の力(光圧)が作用する。例えば、市販のレーザーポインターのような光出力 1 mW の連続発振型の可視レーザー光(光子数約 10^{15} 個)が、鏡に垂直に入射し(図 1(a)の光線 $\mathbf{r}_i$) 完全に反射したとき(図中 $\mathbf{r}_r$)、運動量変化は $-2\mathbf{p}$ であり、この運動量変化分が鏡を押す

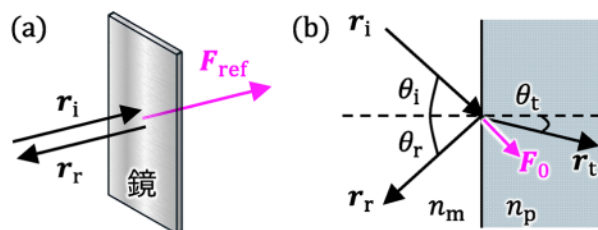


図 1 幾何光学的な光圧の考え方

(a) 鏡に光が垂直入射したとき、(b) 透明物質に角度を持って光が入射したとき

光圧となる(図中 $\mathbf{F}_{\text{ref}}$)。このときの光圧は、約 7 pN と求まる。この力は日常生活では無視できる程に微弱であるが、後述するキネシンに代表されるように $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ 領域で働く力に光圧は十分匹敵する。

この光圧を用いた微粒子の捕捉・操作技術を光ピンセットと呼ぶ。微粒子に対する光のふるまい方は、微粒子の大きさ(粒径)により変わる。そのため微粒子を球体としその直径(粒径)を d 、光の波長(真空中)を λ とすると、 $d \gg \lambda$ のときは幾何光学的に、 $d \ll \lambda$ (Rayleigh 散乱) のときは波動光学的に光ピンセットの原理を取り扱うことができる。幾何光学的に取り扱うと光ピンセットを直感的に理解しやすく、Rayleigh 散乱領域では理論的な議論がしやすい。なお、その中間である $d = \lambda$ の Mie 散乱領域は複雑な電磁気学的取り扱いが必要になるが、幾何光学および Rayleigh 散乱による原理から推測できる。光ピンセットを理論的に理解するためには、上記三つの領域における光のふるまい方を考えなければいけないが、定性的には同じ結論に至る。いずれの場合も、微粒子に働く光圧は、一つは光の空間的な強度分布により集光付近へと粒子を引き寄せる力である勾配力 (gradient force; $\mathbf{F}_{\text{grad}}$) と、もう一つは光の進行方向に粒子を押し出す力である散乱力 (scattering force; $\mathbf{F}_{\text{scat}}$) の二つに大別できる。この二つの足し合わせの結果、集光付近から光の進行方向に少しずれた位置にて粒子は捕捉される。

2・1 粒子が波長より十分に大きい場合（幾何光学）

図1(b)に示すように、媒質（例えば空気や水）（屈折率 n_m ）から1本の光線が透明材料（屈折率 n_p ）に入射したときの光（光線 r_i ）の運動量変化を考える。材料と周囲の屈折率に差がある場合、光線の一部は物質表面で反射（ r_r ）、または入射角 θ_i と屈折率の違いに応じ屈折し、材料内部に透過（ r_t ）する。このとき、スネルの法則より屈折角 θ_t を、フレネルの式より反射率および透過率を求めると、光圧 F_0 を式(1)より得られる。

$$F_0 = \frac{n_m P_i}{c} \hat{\mathbf{u}} - \frac{n_p P_t}{c} \hat{\mathbf{v}} - \frac{n_m P_r}{c} \hat{\mathbf{w}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 n_m , n_p は媒質および材料の屈折率、 P_i , P_t , P_r は入射、透過、反射光の光出力、 $\hat{\mathbf{u}}$, $\hat{\mathbf{v}}$, $\hat{\mathbf{w}}$ は入射、透過、反射光の進行方向を示す単位ベクトルである。屈折に伴う運動量変化に伴い粒子に働く力が勾配力、反射に伴い作用する力が散乱力に相当する（図1(b)には描画を省略）。複数の光線が入射したとき、各光線の合力として光圧を求める。

マイクロ粒子に作用する光圧の向きと大きさは、レーザーの波長、偏光、光出力や強度分布、捕捉対象物の粒径、形状、屈折率等に大きく依存する。ここでは、シンプルな光捕捉例として図2(a)に示すように、真球のマイクロメートルサイズの誘電体を顕微鏡の対物レンズで集光した1本のレーザー光を用いて光捕捉した場合を考える（装置構成については3章で述べる）。光ピンセットで主に使用されるレーザー光は、強度分布が光軸を中心にしてガウス分布とみなせるガウシアンビームである。そのため、ビームの中心軸上で強度が最も強く、

周縁部に向かうにつれ弱くなる。図2(a)にはビームの中心部の光線 r_1 と周縁部の光線 r_2 を図示した。各入射光（ $r_{i,1}$, $r_{i,2}$ ）の一部は界面で屈折し粒子内部に透過する。その後、粒子内部と媒質の界面でも屈折し、透過光として粒子から出射される（ $r_{t,1}$, $r_{t,2}$ ）。光線 r_1 と r_2 のそれぞれの運動量変化の総和 Δp より、粒子には集光点方向に向く勾配力が働く。このように、レーザー集光付近に粒子があれば、光の屈折に伴う勾配力は粒子がどの位置にあっても集光方向に働く。焦点に粒子が位置すると、各光線の勾配力の総和はゼロとなり、焦点位置にて粒子は捕捉される。実際には、勾配力と同時に各界面での反射による散乱力も作用するため（反射光は図示していない）、勾配力と散乱力の総和により、粒子は集光位置から光の進行方向に少し押された位置にて捕捉される。

2・2 粒子が光の波長よりも小さい場合（Rayleigh 散乱）

光の波長よりも粒径 d が十分小さい物体（ $d \approx 0.1\lambda \sim 0.2\lambda$ ）による光の散乱現象を Rayleigh 散乱という。粒子に光が当たると、光電場により粒子が分極する。粒径が波長よりも十分小さい場合、分極を1個の双極子として近似できる（双極子近似）。双極子に働く光圧は、電磁波の空間的な勾配に起因する勾配力と、Rayleigh 散乱（双極子による一時的な光吸収とその後の輻射）に起因する散乱力に大別できる。この光圧 F をローレンツ力より導出すると、式(2)が与えられる。

$$F = \frac{1}{2} \alpha \nabla |E|^2 + \alpha \frac{\partial (E \times B)}{\partial t} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 α は粒子の分極率、 E は光の電場、 B は光の磁束密度、 t は時間である。式(2)の右辺第一項は勾配力を、第二項は散乱力を表す。第一項は勾配力が分極率と光電場の2乗（ $\propto$ 光強度）の空間的な傾きに比例することを示している。勾配力は光強度が最大すなわち集光方向に働き、集光位置でゼロとなる。第二項は、Rayleigh 散乱を起こす前後の双極子の運動量の時間変化を表している。入射光の一時的な吸収により双極子は入射光の運動量を受け取る。その後の入射光のエネルギーを全て放出する輻射過程に伴う運動量変化は、輻射光の向きが前後対称に分布するためゼロとなる。結果的に散乱力は入射光の進行方向に向かう押す力として双極子に作用する¹⁾。

光の波長よりも小さなナノ粒子や分子は、溶液中では熱揺らぎによりブラウン運動をしている。そのため、光圧のポテンシャルエネルギー U が、ブラウン運動由来のエネルギー $k_B T$ （ k_B ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度）より十分高くなければ粒子は捕捉されない。この光圧のポテンシャルエネルギーの近似解は、次式で得られる²⁾。

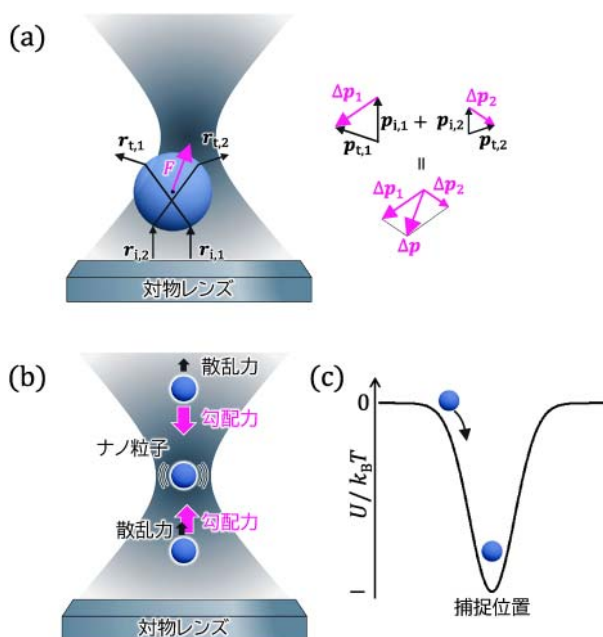


図2 (a)光の波長よりも大きな微粒子の光捕捉、(b)光の波長よりも小さな微粒子の光捕捉の模式図

$$U = \frac{2\pi n_m r^3}{c} \frac{(n_p/n_m)^2 - 1}{(n_p/n_m)^2 + 2} \frac{2P}{\pi w_0^2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで c は光速 [m/s]、 r は粒子の半径 [m]、 P はレーザー光の出力 [W] である。 w_0 はガウシアンビームの集光位置におけるスポットサイズ（光強度が光の中心軸上の値から $1/e^2$ になる半径）である。 $U > 10 k_B T$ のとき、粒子を安定的に捕捉できる（図 2(c)）。

3 光ピンセットの実際

現在では、光ピンセット装置が複数の会社から市販されており、光学部品を揃えて独自に装置を組まずとも実験可能である。ここでは、光ピンセットに必要な構成部品について述べる。光ピンセット装置の概略図を図 3 に示すように、連続発振型（continuous wave; cw）のレーザー、光学顕微鏡、レーザー光を顕微鏡に導入するための光学部品、観察用のモニター（CMOS カメラとコンピュータ）で構成される。これに加えて、顕微分光測定のための光源や検出器、光圧の力を計測するための位置検出（変位計測）器や、捕捉位置変更のためのガルバノミラーやピエゾステージなどを組み合わせることがある。

3.1 レーザー

選定には、発振波長、光出力、集光特性、安定性が重要である。これら条件を満たしかつ導入コストの観点から、Nd:YAG や Nd:YVO₄ などの DPSS レーザーがよく用いられている。筆者らは、捕捉物の顕微蛍光/ラマン測定を行うことから、捕捉対象物の光吸収がない発振波長 1064 nm の cw レーザーを用いることが多い。捕捉試料を主に水溶液に溶解させることが多いが、その際には溶媒の光吸収に伴う熱発生に注意する必要がある。軽水（H₂O）は、波長 1200 nm 近傍に OH 伸縮振動の倍音に対応する吸収があるため、1064 nm のレーザー光を集光すると、無輻射失活に伴う焦点位置の温度上昇が引き起こされる。集光条件によるが、光出力 100

mW あたり 1~2℃ の温度上昇が報告されている³⁾⁴⁾。温度上昇を避けるためには、高価ではあるが光源としてチタンサファイアレーザー（波長可変領域 $\lambda = 725 \sim 975$ nm）を導入したり、軽水の代わりに重水（D₂O）を使用したりすることで対応できる。

3.2 光学顕微鏡

正立型、倒立型顕微鏡どちらでも光ピンセットに使用できる。図 3 は倒立型顕微鏡を用いたときの概略図である。対物レンズの選定は極めて重要であり、強い光圧を作用させるためには高開口数（1.2 以上）かつ透過率の高い対物レンズが用いられる。透過率の波長依存性は対物レンズの種類によって大きく異なるため¹⁾、不明な場合はメーカーに問い合わせる。

3.3 力計測用位置検出センサー

粒子に作用する光圧を計測する機器として、高速高感度デジタルカメラまたは四分分割フォトダイオードがよく用いられる。光ピンセットの力計測はこれら機器とソフトウェアが一体化となって市販されている。

3.4 分光測定用構成部品

光捕捉した微粒子からの分光情報を取得するため、捕捉光源用のレーザーと同軸で可視レーザーをビームエキスパンダーおよびミラーなどの光学部品を用いて導入することがある。捕捉対象物からのシグナルを選択的に取得するための共焦点光学系用のピンホール、および分光器と CCD などの検出器を用いる。

3.5 捕捉対象物

以上の装置構成からなる光ピンセットを用いれば、あらゆる物質を捕まえ操ることができるだろうか。原理から考えると、(i) 媒質（例：水や空気）よりも捕捉対象物の屈折率が大きいこと、(ii) 捕捉光（レーザー光）の吸収や反射が少ないこと、が捕捉条件として挙げられる（(i)、(ii) の条件を満たさない物質でも光学系を工夫することで捕捉できることもある）。この条件を満たせば、市販品でも多くの μm オーダーの物質は捕捉可能であろう。具体的には、赤血球などの細胞やポリスチレンやシリカからなる透明微小球などが挙げられる。さらに高価ではあるが、高出力（出射口で 3 W 以上）かつ高い集光特性を有するレーザー光と高開口数（1.2 以上）の対物レンズを選べば、金属ナノ粒子、量子ドットなどの無機材料や、グラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素材料だけでなく、DNA や水溶性高分子鎖、さらに条件によってはタンパク質などのソフトマテリアルの光捕捉も可能となる。

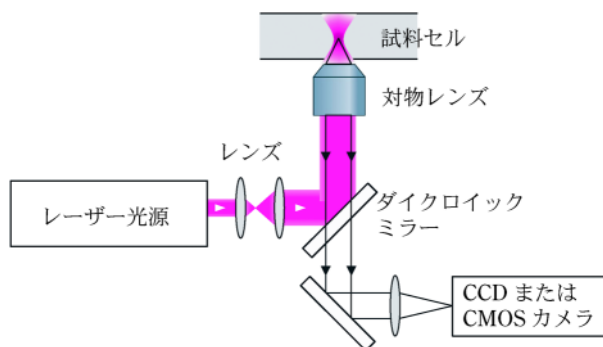


図 3 光ピンセット装置の概略図
レーザー光源、顕微鏡（対物レンズ）、観察用カメラ、光学部品（レンズ、ミラー）からなる

4 光ピンセットを用いた力計測法

光ピンセットにより捕捉された微粒子が外力によりわずかに捕捉位置からずれると、光圧により捕捉位置からの変位 Δx に比例した力（復元力）がフックの法則に従い粒子に作用する（図 4(a)）。復元力の大きさ F は、捕捉の強さを表すバネ定数（stiffness または spring constant） k を事前に決定し、外力に伴う変位を位置検出センサーで計測することで、 $F = -k\Delta x$ から求めることができる。光ピンセットのバネ定数は、捕捉粒子の変位データをパワースペクトル密度（power spectrum density; PSD）解析や自己相関関数（autocorrelation function; ACF）解析、平均二乗変位（mean squared displacement; MSD）解析などにより決定する。バネ定数の大きさは、捕捉対象物およびレーザー光に依存するが、およそ 0.001 pN/nm ~ 0.2 pN/nm 程度となる。例えば、水中に浮遊する直径 500 nm のポリスチレン微小球を集光した近赤外レーザー光（光出力 1 W）で捕捉したとき、バネ定数は 0.16 pN/nm となる¹⁾。

光ピンセットは、時間分解能・空間分解能の高い力計測法であり、様々な分野で活躍している。とりわけ、

モータータンパク質や DNA などの生体物質の力学応答計測に重要な役割を果たしている。この光ピンセットの生物物理への利用は快挙にいとまがないが、代表的な研究成果の一つであるモータータンパク質の運動測定について紹介する（図 4(b)）⁵⁾⁶⁾。

キネシンは、細胞内の物質輸送などに関与するモータータンパク質の一種である。このキネシンは、アデノシン三リン酸（ATP）を加水分解しエネルギーを獲得することで、細胞骨格の一種である微小管に沿って移動できる。このキネシンに結合させた微粒子を光ピンセットで捕捉し、基板表面上にある微小管にキネシンを接近させる（図 4(b) 中 (i)）。キネシンが微小管上を運動すると、キネシンに結合した微粒子も追従して捕捉位置からずれることになる。ずれ（変位）に応じて復元力が作用する（図中 (ii)）。ある程度キネシンが移動して微粒子に作用する復元力が、キネシンの移動する力を上回ると微粒子は元の捕捉位置に引き戻される（図中 (iii)）。この一連の変位を計測し、バネ定数より復元力を求めることで、キネシン 1 分子が行う力学応答を議論できる。キネシンが復元力に逆らって発生する力は最大で約 7 pN であり、変位の経時変化からキネシンが約 8 nm

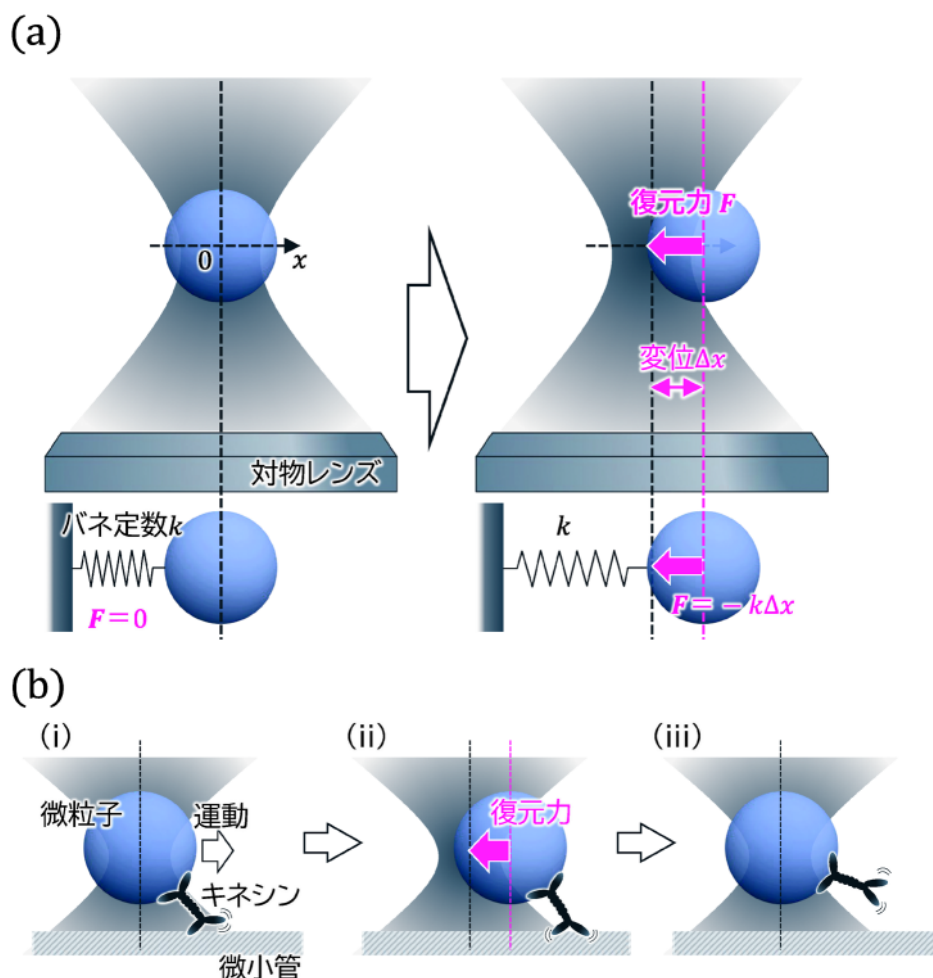


図 4 (a) 光ピンセットによる力計測の概略図, (b) 微小管上を運動するキネシンの力計測の模式図

のステップを踏んで移動することがわかった⁶⁾。このような生体分子の力学応答計測として光ピンセットは生物物理の分野でよく利用されている。

5 光ピンセットを組み合わせた顕微分光分析

光ピンセットは光学顕微鏡を使用するため、従来の顕微分光法と組み合わせることも可能である。これにより、光捕捉した物質の分光学的情報を取得できる。例えば、顕微ラマン分光法と組み合わせることで、正常赤血球とサラセミア症候群を引き起こす標的赤血球の識別を、染色標本を作製することなく光捕捉しその場 (*in situ*) 分析することで達成できる⁷⁾。本章では、光ピンセットと各種顕微分光法を組み合わせた分析化学手法について実例を織り交ぜて紹介する。

5・1 顕微吸収/散乱分光法

光ピンセットと顕微分光法を組み合わせた分析法は、微粒子一粒を個別選択的に評価する手法として優れている。本節では光ピンセットを用いた貴金属ナノ粒子の単粒子分析について述べる。金や銀などの貴金属ナノ粒子は、特定の波長の光との強いカップリングにより、粒子中の自由電子が集団振動を起こす。この現象を局在表面プラズモン共鳴 (localized surface plasmon resonance; LSPR) と呼ぶ。LSPR の共鳴波長は、ナノ粒子のサイズ、形状、材質により大きく変化する。合成したナノ粒子の光物性は、紫外可視吸光度計により金属ナノ粒子の分散溶液を測定し評価できる。しかしながら、個々のナノ粒子のわずかな粒径や形状の違いに鋭敏に反映するため、従来法ではナノ粒子一粒の精緻な評価は容易ではない。溶液中ではなくガラス板などの支持体上に散布した貴金属ナノ粒子であれば、個々のナノ粒子の光物性も評価できるが、この場合、支持体があることで共鳴波長が長波長シフトすることや電磁場計算のモデリングを複

雑化する問題がある。

そこで光ピンセットにより貴金属ナノ粒子を捕捉すれば、水中に浮遊した状態のナノ粒子一粒の吸収や散乱スペクトルが取得できる。光捕捉した金属ナノ粒子の散乱スペクトルは、顕微鏡の暗視野コンデンサーを用いて得られる (図 5(a))⁸⁾。暗視野コンデンサーを光学顕微鏡の照明光と試料セルの間に導入すると、試料からの散乱光や回折光のみが対物レンズに入射するため、直径数 nm のコロイド粒子も観察できる。暗視野コンデンサーと分光器、検出器を組み合わせることで、捕捉中の貴金属ナノ粒子一粒の散乱スペクトルが取得でき、ナノ粒子の形状や配向変化、ナノ粒子の二量化過程などを分光学的に追跡できる。さらに、波長可変型レーザーとガルバノミラーを用いた空間変調分光法により、光捕捉した金ナノロッド一粒の消光 (= 吸収 + 散乱) 断面積の二次元イメージングも報告されている (図 5(b))⁹⁾。

5・2 顕微蛍光分光法

各種顕微分光法の中でも、顕微蛍光分光法は感度と測定の容易さに優れており、光ピンセットと組み合わせた報告例は多岐にわたる。例えば、YOYO-1 などの蛍光色素で染色した 1 本の DNA を直接光捕捉すると、捕捉前は溶液中に広がった状態 (コイル状態) をとっていた DNA が、集光位置に徐々に引き寄せられるとともにコンパクトに折り畳まれたグロビュール状態へと変化する様子を観察できる¹⁰⁾。

従来の顕微蛍光法の注意点に加えて光ピンセットを組み合わせた場合の注意点として、捕捉光源による捕捉対象物の光退色が挙げられる。捕捉光源 (主に近赤外光) の光強度 (集光点で 10^6 W/cm² オーダー) は、蛍光励起光源 (主に可視光) よりも遥かに大きい。そのため、高強度の近赤外光を励起状態の蛍光色素に照射すると、蛍光色素による近赤外光の二光子吸収が起こりうる。こ

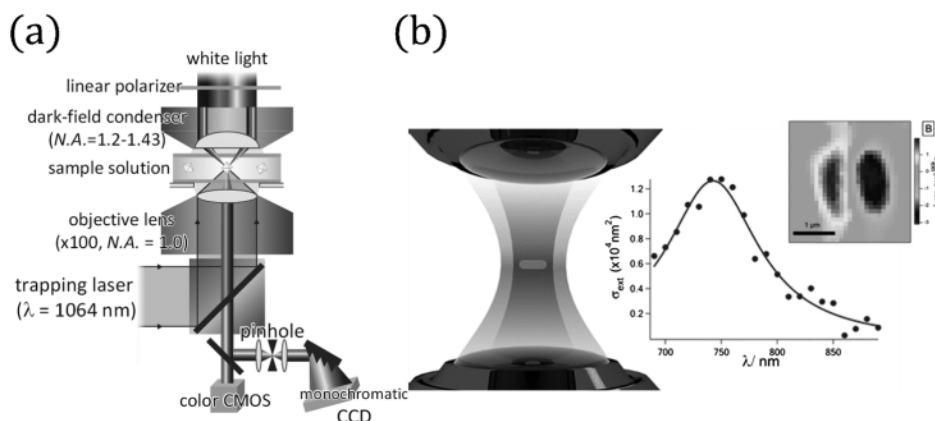


図 5 (a) 光ピンセットと顕微散乱分光法を組み合わせた光学系の概要図⁸⁾, (b) 光捕捉した金ナノロッド単粒子の消光スペクトル測定⁹⁾

(Reprinted with permission from J. Phys. Chem. C 2019, **123**, 23096–23102 and Nano Lett. 2015, **15**, 7731–7735. Copyright 2019, 2015 American Chemical Society.)

のような光退色を避けた実験系を組むことで、光ピンセットと蛍光観察の併用が可能となる。市販品の光ピンセット装置には、蛍光励起光源と付随する光学部品がオプションで提供されている。

5.3 顕微ラマン分光法

ラマン分光法は赤外吸収分光法とともに振動分光法として分子の構造解析に広く利用されている。顕微鏡と組み合わせることで結晶面内の欠陥や成分分布のイメージング、微小領域の不純物分析などが可能なことから幅広い分野で利用されている。非蛍光性物質でも検出できるため、光ピンセット法と組み合わせ捕捉対象物の構造解析・成分分析に利用されている。溶液中で捕捉した微粒子だけでなく、空気中で光捕捉した水滴中の成分分析にも顕微ラマン分光法は用いられる¹¹⁾。

一例として、温度応答性高分子の光捕捉と顕微ラマン分光法による構造解析について紹介する。水溶液中のポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (poly(N-isopropylacrylamide; pNIPAm)) に代表される温度応答性高分子は、室温付近では水溶液に溶解している。この pNIPAm 水溶液を約 32 °C 以上に昇温すると、脱水した pNIPAm がコイル・グロビュール相転移を経て、疎水性相互作用により高分子鎖同士が凝集することで、水溶液中には高分子が凝集した高分子液滴を形成する。この相分離現象を理解するために、相分離後の高分子液滴を光ピンセットにより形成し、液滴中の高分子や水の構造を顕微ラマン分光法により知ることができる(図6)。このとき使用する捕捉用光源は、近赤外レーザー光($\lambda=1064$ nm)を使用する。集光位置の昇温(3・1節)により高分子液滴を形成するとともに、光圧により液滴を観測領域中に安定的に保持し、ラマン分光情報を選択的に取得できる。さらに事前に濃度既知の高分子水溶液のラマンスペクトルから検量線を作成することで、液滴中の高分子濃度を見積もることができる。筆者らはこの手法を用いることで、分子量や化学構造、立体構造が液滴中の高分子濃度に与える影響について調べている¹²⁾。

6 おわりに

本稿では、光ピンセットを用いた分析化学について述べた。日常生活では認知できないほど微弱な力である光圧は、ナノからマイクロメートルの世界では無視できない力となる。この光圧を利用した微粒子の捕捉・操作法を光ピンセットと呼ぶ。本稿では、光ピンセットの原理を光の波長よりも大きな微粒子を捕捉する場合と波長よりも小さな微粒子を捕捉する場合に大別して述べた。代表的な光ピンセットは、1本のレーザー光を顕微鏡の対物レンズで集光することで実現でき、その装置構成について紹介した。この光ピンセットの分析化学へのアプ

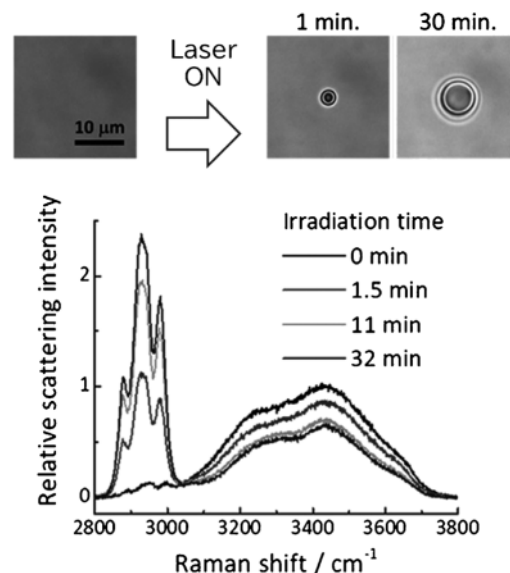


図6 光ピンセットにより形成した高分子液滴の顕微ラマン分光分析¹²⁾

(Reprinted with permission from J. Phys. Chem. B 2020, **124**, 8454-8463. Copyright 2020 American Chemical Society.)

ローチとして、光圧による力計測法と顕微分光法を組み合わせた捕捉物質の構造解析について紹介した。

光ピンセットは、空間変調素子やラゲール・ガウシアンビームなどの光学技術の発展に伴い、ただ粒子を捕まえるだけでなく、複数の粒子を並べて操作したり、回転運動をさせたりすることもできるようになった。さらに、プラズモンナノ構造体やフォトニック結晶などのナノフォトニクスを利用した新たな光ピンセットも報告されはじめ、光ピンセット技術は今後さらに発展を遂げるであろう。本稿で述べた力計測法、顕微分光法の進展とともに、これまでアクセス困難であったナノ粒子、分子レベルの個別選択的な分析手法のツールとして光ピンセットが活躍することを期待している。

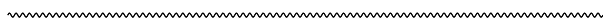
文 献

- 1) K. C. Neuman, S. M. Block : *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 2787 (2004).
- 2) Y. Harada, T. Asakura : *Opt. Commun.*, **124**, 529 (1996).
- 3) S. Ito, T. Sugiyama, N. Toitani, G. Katayama, H. Miyasaka : *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2365 (2007).
- 4) F. Català, F. Marsà, M. Montes-Usategui, A. Farré, E. Martín-Badosa : *Sci. Rep.*, **7**, 1 (2017).
- 5) K. Svoboda, C. F. Schmidt, B. J. Schnapp, S. M. Block : *Nature*, **365**, 721 (1993).
- 6) H. Kojima, E. Muto, H. Higuchi, T. Yanagida : *Biophys. J.*, **73**, 2012 (1997).
- 7) A. C. De Luca, G. Rusciano, R. Ciancia, V. Martinelli, G. Pesce, B. Rotoli, L. Selvaggi, A. Sasso : *Opt. Express*, **16**, 7943 (2008).
- 8) T. Shoji, M. Tamura, T. Kameyama, T. Iida, Y. Tsuboi, T. Torimoto : *J. Phys. Chem. C*, **123**, 23096 (2019).

- 9) Z. Li, W. Mao, M. S. Devadas, G. V. Hartland : *Nano Lett.*, **15**, 7731 (2015).
- 10) M. Ichikawa, K. Yoshikawa, Y. Matsuzawa : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 1958 (2004).
- 11) S. Ishizaka, F. Guo, X. Tian, S. Seng, Y. A. Tobon, S. Sobanska : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 86 (2020).
- 12) K. Ushiro, T. Shoji, M. Matsumoto, T.-A. Asoh, H. Horibe, Y. Katsumoto, Y. Tsuboi : *J. Phys. Chem. B*, **124**, 8454 (2020).



東海林 竜也 (Tatsuya Shoji)
神奈川大学理学部 (〒259-1293 神奈川県平塚市土屋 2946)。北海道大学大学院理学院化学専攻博士後期課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》ナノ構造を利用した光ピンセットの開発と分析化学への応用。



『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。

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：環境解析から魚類の資源保全まで

炭酸塩およびCO₂の炭素酸素安定同位体組成（ $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ ）を従来の1/100程度で高精度分析が可能な分析システムについて紹介する。一連の基礎研究と機器の開発まで個人レベルで遂行しており、その背景、開発過程、そして地球科学分野から水産分野への研究展開についても合わせて解説する。

石村 豊穂

1 炭酸塩の炭素・酸素安定同位体比分析と微量分析のニーズ

地球を構成する軽元素の安定同位体組成は環境の物理化学的な影響を受け、時代や地域毎に同位体比がわずかに異なることが知られている。そのわずかな同位体比の違いは、農産物の産地判別や科学捜査など、我々に身近な場所でも活用されている。地球科学分野においては、鉱物や化石骨格中の安定同位体組成を元にして過去の地球の様子を探ったり、その結果から環境変動のメカニズムを理解し、未来の地球環境変動を予測するための研究に活用されている。特に炭酸カルシウム（CaCO₃：有孔虫・サンゴ・貝類・魚類耳石など、以下炭酸塩とする）の炭素酸素安定同位体組成（ $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ ）は、生成当時の環境履歴を記録することから、過去60年以上にわたり世界中の地球科学研究で活用されてきた。この $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ は以下の式によって国際標準炭酸塩との相対比較で計算され、一般に千分率偏差（‰）で表される。¹³C/¹²C, ¹⁸O/¹⁶Oはそれぞれ炭素と酸素の同位体比を示す。

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準物質}}} - 1 \right)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準物質}}} - 1 \right)$$

生物が作る炭酸カルシウムの $\delta^{13}\text{C}$ には地球上の炭素循環や生物活動の記録が、 $\delta^{18}\text{O}$ には海水準の変動や水温の変化が記録されている（図1）。例えば、有孔虫という海洋の単細胞生物は世界中の海に広域に分布し、有孔虫が作る炭酸塩殻は海洋堆積物中に時代と共に層状に蓄積されるため、時代を遡って「海水の $\delta^{18}\text{O}$ 」の変動パターンを明らかにすることができる。地球は過去260万年間にわたり周期的な氷期—間氷期のサイクルを繰り返してきたが、氷床に軽い¹⁶Oが蓄積されやすいために

Development of the High Precision Stable Isotopic Analysis of Ultra-microscale CaCO₃: Potential Applications for Environmental Analysis and the Conservation of Fisheries Resources.

生物源炭酸塩の安定同位体組成

炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）：主に溶解無機炭素と生理生態で決まる

酸素同位体比（ $\delta^{18}\text{O}$ ）：周辺水（H₂O）の $\delta^{18}\text{O}$ と水温で決まる

→ 炭酸塩生成当時の周辺環境を復元できる

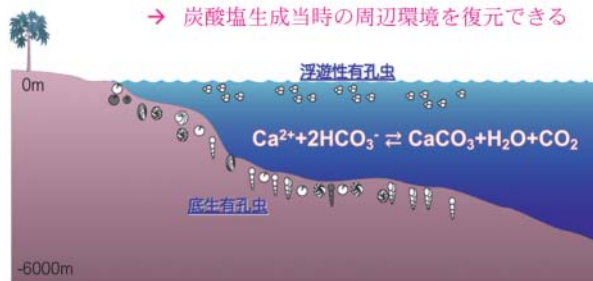


図1 生物源炭酸塩の安定同位体組成の特性

氷期には海水の $\delta^{18}\text{O}$ が相対的に大きくなる。その結果、有孔虫の $\delta^{18}\text{O}$ も同様の変動パターンを示すので、氷期—間氷期サイクルと照らし合わせることで堆積物の年代を決めることができる¹⁾。一方海水 $\delta^{18}\text{O}$ の長期的な変動とは別に、炭酸塩が形成された時の短期的な「周辺水の温度変化」によっても同位体値が変動するので²⁾、サンゴや大型二枚貝を成長段階ごとに解析することによって生息現場の水温履歴を高時間分解能（季節ごと〜1年ごと）で復元することもできる。近年はこの水温依存性を利用して、魚類耳石（図2）の $\delta^{18}\text{O}$ 履歴から各魚種の回遊履歴を高時間解像度で推定することへの活用が期待されてきた。しかし、高い分解能での同位体分析を実現するには極微量（炭酸塩量で10 μg以下）での分析技術が必要であり、既存の安定同位体比質量分析ではそのニーズに応えることは困難であった。微小領域の分析技術としては二次イオン質量分析（SIMS）が超高解像度分析法として知られているが、サンプル中の不純物の影響を除去できないなどの問題点があるため、高精度での環境履歴解析には課題があった。

そのような状況下で、筆者は1 μg以下（従来法の1/100程度）の炭酸塩の安定同位体組成を高精度で定量で

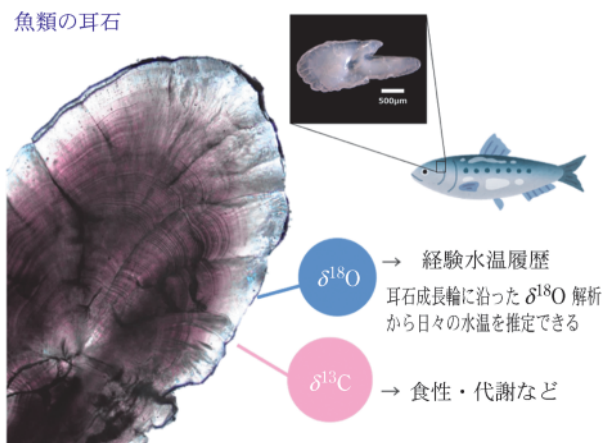


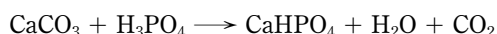
図2 魚類の耳石と成長輪の様子

きる分析システム（MICAL）を開発し、地球科学分野と水産学分野への応用研究を発展させてきた。この分析技術の確立と装置の開発（ハードウェアとソフトウェア）まで個人レベルで実現してきたので、この開発体制が研究対象に応じた迅速な改良を可能にし、新たな研究対象への柔軟な応用に結び付いてきた。本稿ではこの分析技術の開発過程と分析システムの紹介、そして水産分野への応用研究についての概要を解説する。

2 既存の分析法と得られる知見の限界

2.1 炭酸塩の安定同位体分析と分析可能なサンプル量

炭酸塩の安定同位体研究では、以下のリン酸反応によって得られた CO_2 ガスを磁場型の安定同位体比質量分析計（isotope ratio mass spectrometer : IRMS）に導入して $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ を定量する。



従来の IRMS では 100 μg 前後の炭酸塩量での分析が一般的である（2.2 参照）。一方、古環境解析の主要な役割を担ってきた有孔虫研究において、筆者らが扱う個体サイズは 63 μm 以上から 500 μm 程度の個体が多い。殻重量に換算すると、海洋表層に生息する浮遊性有孔虫では 1 個体あたり数 μg ～数十 μg 程度、海底に生息する底生有孔虫では 0.1 μg から 100 μg 程度である（図 3）。そのため、有孔虫があまり生息しない場所や小型の有孔虫のみの場所は研究対象になり得なかった。この分析可能なサンプル量の制約が、炭酸塩同位体研究における分析技術の壁となっていた。

2.2 これまでの炭酸塩の安定同位体分析原理

炭酸塩の安定同位体分析は、半世紀以上に渡り主として Dual Inlet 型安定同位体比質量分析法（DI-IRMS）が用いられてきた。これは同位体組成を定量しようとするサンプルガスと同位体組成が既知の標準ガスを交互に

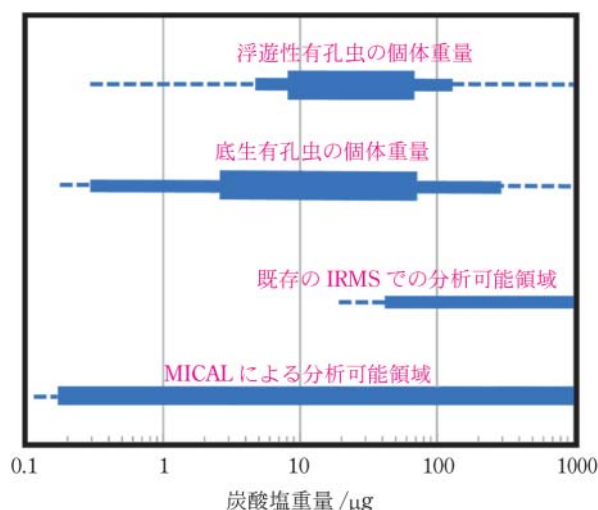


図3 有孔虫の個体重量と安定同位体分析での分析可能領域

質量分析計へ拡散導入し、複数回測定して検出値を平均化することで高精度での同位体分析を実現する手法である。この方法を用いた最新の商用システムでは数十 μg ～数百 μg 程度のサンプル量で分析が可能である。一方、高感度分析手法である連続フロー型安定同位体比質量分析法（CF-IRMS）が 1990 年代から普及し、従来の DI-IRMS 導入法に比べて 1/1000 程度のガス量で分析することが可能になった。これは DI-IRMS が拡散したガス試料を連続的に導入する方式であるのに対して、CF-IRMS はヘリウムなどのキャリアガスにのせたサンプルガスをガスクロマトグラフで分離精製し、質量分析計へパルス的に導入する方式であるため、分析に必要なガス量を劇的に低減させることができるという理由による。21 世紀に入ってから CF-IRMS を用いた分析技術の高度化研究が進み、 CH_4 、 CO 、 N_2O 、炭化水素などの高感度分析が実現されてきた³⁾。

炭酸塩の同位体分析に関しても原理的には CF-IRMS を用いることによって極微量の CO_2 を分析することが可能である。しかし、大気 CO_2 の混入や導入経路に存在するわずかな H_2O との同位体交換、リン酸反応から同位体値の定量にいたるまでの小さな同位体分別の積み重ねが測定結果に大きく影響し、分析の精度を環境解析に有用なレベル（ $\pm 0.1\text{‰}$ 以下）まで高めることは難しい。そのため、既存の商用 CF-IRMS システムでも分析に必要な炭酸塩量は数十 μg ～数百 μg と DI-IRMS と同程度で運用されている⁴⁾。一方で、世界中で分析手法の高度化によって微量分析の取り組みは報告されているが、10 μg 前後での分析例が限界であり⁵⁾、小型の有孔虫を 1 個体で分析できるまでの技術革新には至っていなかった（図 3）。

3 MICALによる微量炭酸塩の安定同位体分析の実現

3・1 微量炭酸塩安定同位体分析システム (MICAL)

筆者が開発した微量炭酸塩の安定同位体分析システム (microgram carbonate auto measurement line : MICAL) は、試料導入システムを独自に開発することによって前述の問題点を解決し、DI-IRMS レベルの分析精度を維持しつつ CF-IRMS の高感度分析の潜在能力を最大限に引き出した分析システムである⁶⁾。分析に必要な炭酸塩量は $0.2\text{ }\mu\text{g}$ (CO_2 量で 2 nmol) まで低減され、最新の商用分析システムと比べても $1/100$ 程度、測定精度は $\pm 0.1\text{ ‰}$ 以下であり、世界で唯一ナノグラムオーダーの炭酸塩の安定同位体組成を、環境解析に有用な精度で分析することが可能なシステムとなった (図 3)。また、分析システム制御機構 (ハードウェアとソフトウェア) も開発し、各バルブ操作や分析ガスの圧力調整、試料の導入を可視化した上で分析を自動化し、分析の安定性と汎用性を高めた⁷⁾。

3・2 MICAL の概要と分析手順

MICAL は CF-IRMS をベースに、サンプルガスを精製導入する真空精製ライン部と IRMS へ導入する連続フローライン部 (加圧ライン) の融合システムで構成される (図 4)。このシステムは、金属配管パーツで構築され、真空ライン部は複数の拡散経路からなり、真空ポンプを用いて 0.1 Pa 以下の真空到達度で運用している。分析は、以下の五つのステップで行う (図 4)。

- (1) 真空にした反応管内で試料を $25\text{ }^\circ\text{C}$ でリン酸反応
- (2) MICAL の真空ライン部で CO_2 を精製
- (3) 10 nmol 程度の CO_2 を MICAL の連続フロー部に導入し CO_2 の再精製

(4) ガスクロマトグラフを用いた最終的な CO_2 の分離濃集

(5) IRMS による同位体値の定量

分析を通じて大気由来の CO_2 のリークレベルはサンプルに対して $1/1000$ 以下であり、分析結果への影響は無視できるレベルである。1 サンプルの分析に必要な時間は約 30 分である。

3・3 MICAL による微量分析と優位性

これまでの安定同位体比分析と比較すると、(1) サンプル量が少なく同位体比分析が困難であった試料を研究対象とすることが可能で、貴重な測定対象の消失も最小限に抑えることができ、(2) 既存の分析法とは異なり、ガス量調整ユニットを用いた厳密な分取・導入をするため分析に用いる炭酸塩量を事前に秤量する必要が無く、試料サイズに対する自由度が高い ($0.1\sim 500\text{ }\mu\text{g}$ までの分析実績がある)、また (3) 反応した炭酸塩重量を高感度で簡単に定量でき、さらに (4) 質量分析計に導入しなかったガスを保持することが可能で、繰り返し測定による分析精度の向上や長期間保存後の定量値の検証も可能である、という特徴がある。

4 MICAL 開発の概要

4・1 試料導入システムと MICAL の開発コンセプト

安定同位体比分析では、IRMS に「試料導入システム」を接続した形で分析を行う。導入システムでは研究目的に応じて、炭酸塩であればリン酸反応と試料の精製、有機物であれば燃焼炉による CO_2 化などが行われる。一方で、近年の分析機器の自動化と電子化によって導入システムの分析プロセスがブラックボックス化された結果、機器や分析過程の不調を見逃してしまうことも増えている。さらにこの電子化の影響で、研究者自身によ

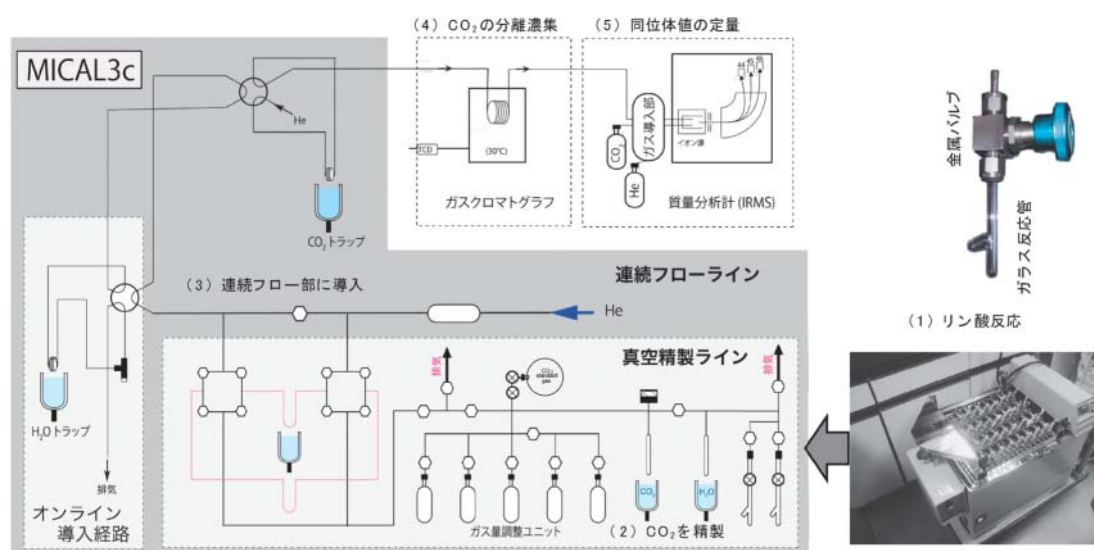


図 4 MICAL の概略図



図5 MICAL 開発の流れと総合分析体制

る機器の高度化や微調整が困難になってきた。このブラックボックス部分を可視化することによって、筆者らが求める高感度分析に対しての微調整と最適化が可能となる。

4・2 MICAL の開発の流れ

MICAL は、炭酸塩試料の処理過程を可能な限り可視化させた上で、分析精度を低下させる可能性がある要因を洗い出し、その影響を極力排除した「試料導入システム」を構築し、最適化を施したものである。これまでの MICAL の開発は大きく分けて三つのステージに分けられる (図 5a-c)。

(1) リン酸反応で発生した CO_2 を精製する過程と、微量の CO_2 を IRMS まで運び同位体値を定量するまでの過程、この二つの過程をアナログ化して微量試料の分析精度の向上を目指す「微量分析技術の確立ステージ」

(2) 確立した分析手法を汎用化するために、炭酸塩分

析に特化した試料導入システムを独自に構築し、検証作業を通じて分析の質と安定性を提示する「質の保証ステージ」

(3) アナログ化した分析プロセス (ガスの挙動など) の可視性を維持した上で操作をデジタル化し、半自動分析や炭酸塩以外の CO_2 分析にも柔軟に対応するシステムを構築する「高度汎用化ステージ」

である。これらの高度化開発と並行して多分野への応用研究も試行することによって、新たな研究応用に対して必要な機能を加えていった。一連の MICAL の基礎実験から機器開発に至るまで高度な専門知識を必要とするプロセスは限られ、次項で解説するように、技術の集積と工夫の積み重ね、そして徹底的な機器のチューニングを重ねることによって同位体分析の高感度化と高精度化を実現した。

4・3 高感度・高精度分析実現の鍵

微量分析に際しては、安定条件下で炭酸塩から発生させた CO₂ ガスを IRMS まで運ぶプロセスが最重要ポイントとなる。定量値に大きな影響を与える可能性がある要因として、試料導入過程での「大気のリーク」、[拡散経路と移動過程での同位体分別と同位体交換]、「導入過程でのメモリー効果」、[各プロセスでの温度変化]などが挙げられる。これらの検証プロセスは多岐にわたるため詳細については割愛するが、検証の基本は、故意に同位体分別や同位体交換を起こさせるような「失敗実験」を繰り返すことである。例えば、ライン中の移動経路の距離や内径、冷媒の温度変化、キャリアガスの圧力、水や大気の混入など、さまざまな要因の一つ一つを検証し、どうしたら同位体値を変化させられるか、そしてどの程度変化させられるのか、その要因を確認する作業を徹底的に行った。この過程で見いだした変化要因を極力排除することで、高感度・高精度分析の実現につながる。その知見は、普段は認識することのない同位体分別の特性や同位体交換比率の基準を把握することにも結び付いている。

4・4 分析システムの可視化と自動化

分析法の開発に際しては「誰にでも使える汎用性」と「分析精度の安定性」が確立されて初めて応用研究の加速が実現される。そのため、分析過程の可視性を担保した上で、自動制御システム（ハードウェア及びソフトウェア）を開発して、タッチパネルでのバルブ操作や分析ガスの圧力調整操作、試料の自動導入を実現し、PC 制御へと移行した（図 5c）。

開発した制御ソフトウェア（DODES）では、ガス精製経路でのガス圧をリアルタイムでグラフ化することによって、混入ガスの確認や精製時の質保証、CO₂ ガス量を高感度で定量することも可能にした（図 5d）。この分析過程において全行程の自動化も可能ではあるものの、分析の質保証のために CO₂ ガスの精製過程までは手動で操作し、目視での判断が必要ない（逆に自動分析が望ましい）段階から自動分析をするようにしている。このマニュアル操作とオート操作の境界設定が、分析過程における質保証と効率化のバランスの鍵を握る。

4・5 質の保証を担保する総合分析体勢の構築

MICAL 分析による分析値の保証には、他の分析システムによる分析値の相互検証も必要になる。また、炭酸塩の同位体研究、特に同位体温度換算式を元に水温復元をする場合には、周辺水（H₂O）の $\delta^{18}\text{O}$ と炭酸塩の同位体値を直接比較する必要がある。この質の保証に対して、信頼性の高い分析を実現するために三種類の省スペース前処理ライン（図 5d）を開発し、炭酸塩と海水の酸素炭素安定同位体比を一元管理下で分析・比較する

総合分析を前提とする研究体制を構築した。

これらの開発したシステムは金属パーツ製であり改造が容易で、従来のガラスライン式に比べてサイズは 1/10 程度であり作業効率も数倍の能力がある。加えて、自作の制御ソフトウェアを用いているため、分析過程の透明性を確保した上での全自動での運用も可能となっている。また、このシステム自体が可動式であるために分析機器との連結稼働・分離稼働の柔軟な取り扱いが可能であり、用途に応じたパーツ交換によって将来的には他のガス種の化学組成分析に対応することもできる。

5 MICAL の応用研究展開

5・1 安定同位体国際標準物質の均質性評価

MICAL を開発し応用研究を展開する中で、国際原子力機関（IAEA）から配付されている国際標準炭酸塩（NBS19）を一粒毎（数 μg ～ 100 μg 程度）で分析した際に、まれに定量値が安定しない（ばらつく）という問題に直面した。この NBS19 は CO₂ や炭酸塩の同位体値の絶対的な国際基準であり、同位体値がばらつくことは想定されていない。検証を進めた結果、色や質感などの見かけが異なる粒子を分析すると同位体値が特にばらつくことがわかってきた。最終的に国際標準物質 5 種について検証し、この「ばらつき」は粒子レベルでの同位体組成の不均質によるものであると結論づけ⁷⁾⁸⁾、鉱物学的な観点からも筆者らの結論を支持する検証報告を得ることができた⁹⁾。

近年 IAEA で新たな国際標準の選定評価を進める中で、筆者らの分析結果を基に検証を重ね、すべての主要な国際標準物質は粒子レベルでの同位体値の均質性を保証することはできないと結論づけ、微量分析もしくは大気 CO₂ などの高精度分析をする際の国際標準物質の取扱指針についても提言が示された¹⁰⁾。この国際標準物質の均質性評価により、MICAL 分析の質についても保証を与える結果となった。

5・2 多分野にまたがる応用研究

MICAL による高解像度同位体分析は「分析技術の限界」を打破した一方で、得られる成果はすべて世界で初めての研究成果である。初出データであるが故に解釈に苦労するデータも多いが、そのデータの積み重ねが後の新たな研究展開につながった事例も生まれ始めている。現在までに、試行錯誤を重ねつつも地球科学、水産学、生物学など、分野横断的複数の萌芽的な研究成果へと結びついてきた。この分析技術は当初有孔虫の安定同位体組成を個体レベルで分析することを目的に開発を開始したものであったが、結果的に「同位体分析技術の壁」を越えてほぼすべての有孔虫を同位体研究の対象とし¹¹⁾、有孔虫殻の部位ごとの分析も可能になった¹²⁾。さらには、異分野の技術融合によって、有孔虫の同一個

体から遺伝子情報、マイクロ X 線 CT による形態解析、そして同位体組成の 3 要素を得られるまでに至った¹³⁾。これらの技術革新は、地球環境解析の高度化に直結する成果を次々に生み出している。さらに近年は、次章で解説する「水産資源分野における魚類の回遊履歴解析」への応用が劇的に進歩を遂げている。

6 魚類の高解像度回遊履歴解析への応用

6・1 水産分野での資源保全研究の課題

水産資源を保全する上で、魚類の生態や回遊履歴を理解していることが前提条件となる。しかし各魚種がどのような水温帯を回遊しているかについては、漁獲情報に基づく断片的な情報しかなく、実際に魚類が経験した水温の変化（経験水温履歴）を詳細に解明する手段は確立されていない。一方、数値モデルの技術革新によって、回遊経路を超高時間解像度（数時間～数日）で推定することが可能となってきた。しかしながら、同じ時間解像度での天然個体の実証データが絶対的に不足していたため、モデルと現場データの比較ができていない¹⁴⁾。この数値モデルと比較しうる高解像度の実証データの獲得が可能になれば、魚類の回遊経路の推定技術は飛躍的に発展を遂げ、資源保全の具体策の提示へと結び付く。

6・2 魚類の経験水温履歴の高解像度解析

魚類の水温履歴を解析する手法として、魚類の頭部に存在する「耳石」の安定同位体組成が注目されてきた（図 2）。炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の耳石は個体の成長

とともに成長輪（日周輪）を付加形成し、各成長輪の $\delta^{18}\text{O}$ は日々の生息環境の水温（経験水温）を反映し、 $\delta^{13}\text{C}$ は餌や代謝といった生体情報を記録している¹⁵⁾。この成長輪の同位体組成を高時間分解能で解明できれば経験環境や回遊履歴の推定が可能となるはずであるが、従来の同位体分析技術では 1 か月程度の解像度でしか分析が出来ず、高精度での回遊履歴の特定には至っていなかった。

そこで筆者らは MICAL と微小領域切削技術（GEOMILL326）¹⁶⁾の融合によって、孵化直後から成魚にいたるまでの経験水温の履歴を高時間解像度で復元する方法を確立してきた。その結果、耳石の成長輪に沿った切削は、幅 7～30 μm 前後、最大深度 50 μm 、サンプル量は 1 μg 以下での分析を実現し、耳石 $\delta^{18}\text{O}$ 分析から得られる経験水温履歴の時間解像度は従来法に比べて 10 倍以上向上（1 日～数日ごとの履歴）し、経験水温履歴の詳細を解明することが可能になった（図 6）。

MICAL を用いた耳石研究は微小領域の耳石同位体解析技術の確立による回遊海域の簡易判別¹⁷⁾から始まり、魚種ごとの $\delta^{18}\text{O}$ —水温換算式の構築（マゴロ¹⁸⁾、マイワシ¹⁹⁾、マサバ²⁰⁾）、¹⁾ 稚魚期（孵化後～数か月）の経験水温履歴の復元と生息環境の推定（マゴロ²¹⁾、シラス²²⁾）、回遊経路の解析と海洋モデルとの融合による個体レベルの回遊経路の推定（マイワシ²³⁾）、個体の初期成長と水温の関係解明（マサバ²⁴⁾）など、これまで未知であった魚類生態の理解につながる多数の成果をもたらし、新たな研究領域を創造するに至っている。

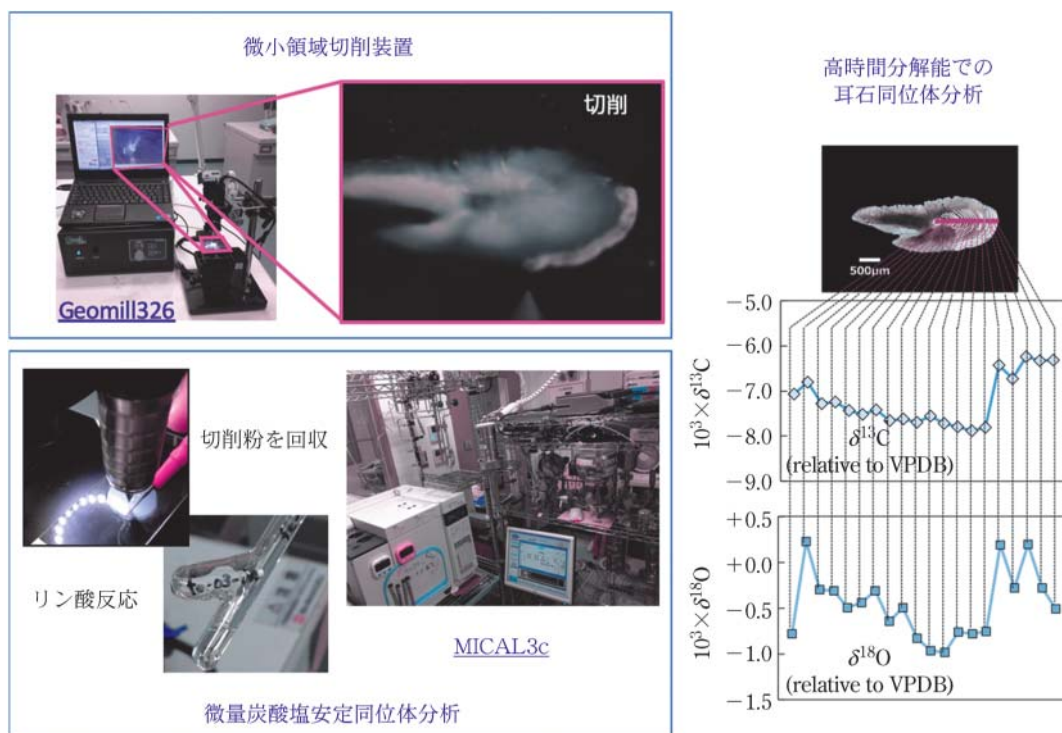


図 6 耳石の高解像度安定同位体分析の流れ

6・3 海洋数値モデルとの融合による個体の回遊経路解析

耳石の $\delta^{18}\text{O}$ から復元できるのは水温履歴であり、海洋環境と照らし合わせることによってどの等水温帯に生息していたかが推定される。その結果、時系列に沿った南北方向の個体の移動の詳細については把握できても、東西に分布する等水温帯のどこを回遊していたかは不明なままである（図 7a）。Sakamoto ら²³⁾は、MICAL 分析で復元した個体の経験水温履歴を、海流・水温・個体の遊泳能力などを加味した海洋数値モデルと融合することによって、従来不可能であった外洋における小型魚種の「個体ごとの回遊経路の復元」まで昇華させた（図 7b）。これは、世界で初めて小型魚種の回遊履歴を高解像度で解析した成果であるとともに、今後他魚種に応用可能な生息履歴の解明手法として世界に先駆けたブレイクスルーとなる研究である。現在、共同研究者らとこの解析手法の高度化をすすめつつ、水産資源の動態解析と資源保全に向けて多魚種への応用展開をはじめている。

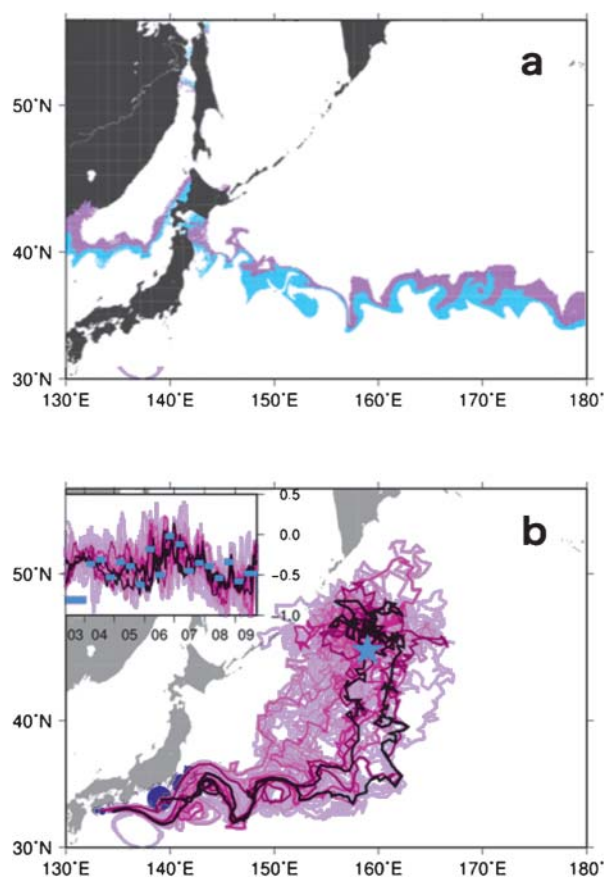


図 7 魚類耳石の $\delta^{18}\text{O}$ から復元した回遊履歴の例
(a) 耳石 $\delta^{18}\text{O}$ から復元された経験水温のみで推定したある日の推定分布域の例（坂本達也博士提供）。(b) 耳石の $\delta^{18}\text{O}$ と海洋数値モデルを融合して計算されたある個体の回遊履歴の推定ルート。孵化後から漁獲日までの回遊経路が復元されている（Sakamoto *et al.*, 2019）。

7 おわりに

本稿では、微量炭酸塩分析技術の開発過程と応用研究展開についての概要を解説した。筆者は古生物学を専門とし、素人ながら分析技術開発の道に深入りした異端な経緯がある。しかしながら、研究対象を知っているからこそ最適化された分析技術の開発に結び付いてきた部分がある。その結果、新たな研究対象への分析技術の柔軟な応用にも結びつき、水産資源学にまで応用研究を広げることができた。地球科学・水産学分野への応用研究はまだ始まって 10 年ほどであるが、共同研究者らと複数のプロジェクトを始動しており、特に水産分野においては今後の研究展開に期待が寄せられている。本稿で紹介した分析技術は CO_2 であれば微量での分析が可能であるため、今後は脊椎動物の骨組織中の微量炭酸塩分析による生態学的研究や、微少量の農産物の同位体分析など、新たな複合分野への応用研究展開も目指している。

謝辞

本稿で紹介した分析技術の基礎研究は北海道大学で推進し、角皆潤博士と小松大祐博士に御指導と多くの有益なアドバイスをいただいた。MICAL の基礎研究は角皆研究室の分析ライン（図 5a）を基盤になされたものである。また、研究基盤の確立と応用研究を展開した茨城工業高等専門学校では、共同研究者の皆さまと高専スタッフ・学生各位、そして高木悠花博士、坂本達也博士、坂井三郎博士、西田梢博士には多大なる御協力をいただいた。他、関係諸氏に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) J. Imbrie, E. A. Boyle, S. C. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, G. Kukla, J. Kutzbach, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, B. Molino : *Paleoceanography*, **7**, 701 (1992).
- 2) S. T. Kim, J. R. O'Neil : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3461 (1997).
- 3) 角皆 潤 : 地球化学, **52**, 107 (2018).
- 4) K. M. Révész, J. M. Landwehr : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16**, 2102 (2002).
- 5) H. B. Vonhof, S. De Graaf, H. J. Spero, R. Schiebel, S. J. Verdegaa, B. Metcalfe, G. H. Haug : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **34**, e8878 (2020).
- 6) T. Ishimura, U. Tsunogai, T. Gamo : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**, 2883 (2004).
- 7) T. Ishimura, U. Tsunogai, F. Nakagawa : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22**, 1925 (2008).
- 8) K. Nishida, T. Ishimura : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **31**, 1875 (2017).
- 9) S. F. Crowley : *Geostand. Geoanal. Res.*, **34**, 193 (2010).
- 10) A. Assonov, M. Groening, A. Fajgelj, J. F. Hélie, C. Hillaire-Marcel : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **34**, e8867 (2020).
- 11) T. Ishimura, U. Tsunogai, S. Hasegawa, F. Nakagawa, T. Oi, H. Kitazato, H. Suga, T. Toyofuku : *Biogeosciences*, **9**, 4353 (2012).
- 12) H. Takagi, K. Moriya, T. Ishimura, A. Suzuki, H.

- Kawahata, H. Hirano : *Paleobiology*, **41**, 108 (2015).
- 13) Y. Ujiie, K. Kimoto, T. Ishimura : *PLoS One*, **14**, e0213282. (2019).
- 14) 伊藤進一, 船本鉄一郎, 志田 修, 上村泰洋, 高橋素光, 白井厚太郎, 樋口富彦, 小松幸生, 横井孝暁, 坂本達也, 郭 晨穎, 石村豊穂 : 海の研究, **2**, 59 (2018).
- 15) 横内一樹, 天野洋典, 石村豊穂, 白井厚太郎 : 水産海洋研究, **81**, 189 (2017).
- 16) 坂井三郎 : *JAMSTEC rep. res. dev.*, IFREE Special Issue, **35** (2009).
- 17) 尾田昌紀, 鐵 智美, 坂井三郎, 石村豊穂 : 水産海洋研究, **80**, 48 (2016).
- 18) T. Kitagawa, T. Ishimura, R. Uozato, K. Shirai, Y. Amano, A. Shinoda, T. Otake, U. Tsunogai, S. Kimura : *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **481**, 199 (2013).
- 19) T. Sakamoto, K. Komatsu, M. Yoneda, T. Ishimura, T. Higuchi, K. Shirai, Y. Kamimura, C. Watanabe, A. Kawabata : *Fish. Res.*, **194**, 55 (2017).
- 20) M. Nakamura, M. Yoneda, T. Ishimura, K. Shirai, M. Tamamura, K. Nishida : *Mar. Freshw. Res.*, **71**, 1384 (2020).

- 21) Y. Hane, S. Kimura, Y. Yokoyama, Y. Miyairi, T. Ushikubo, T. Ishimura, N. Ogawa, T. Aono, K. Nishida : *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **649**, 175 (2020).
- 22) K. Nishida, A. Yasu, N. Nanjo, M. Takahashi, S. Kitajima, T. Ishimura : *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **2020**, 106946.
- 23) T. Sakamoto, K. Komatsu, K. Shirai, T. Higuchi, T. Ishimura, T. Setou, Y. Kamimura, C. Watanabe, A. Kawabata : *Methods Ecol. Evol.*, **10**, 59. (2019).
- 24) T. Higuchi, S. Ito, T. Ishimura, Y. Kamimura, K. Shirai, H. Shindo, K. Nishida, K. Komatsu : *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, **169**, 104660. (2019).



石村豊穂 (Toyoho ISHIMURA)

京都大学大学院人間・環境学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町)。
北海道大学。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》微量安定同位体分析を用いた地球化学・微生物学・水産資源学。《趣味》散歩, もの作り, 人。
E-mail : ishimura.toyoho.8r@kyoto-u.ac.jp

新刊紹介

分析化学実技シリーズ機器分析編 6 蛍光 X 線分析

河合 潤 著

本書は、「分析化学実技シリーズ」の機器分析編 6 に該当する。このシリーズでは全編を通して、「わかりやすい」「役に立つ」「おもしろい」を基本方針として編集されているが、本書を読んでそれを実感できる。本書は 4 章から構成されており、まず 1 章だけ読めば、化学の予備知識がなくても、蛍光 X 線分析装置の原理がわかるように平易に解説されている。2 章では 1 章の内容を高度なレベルまで説明しており、試料と試験片 (検体) の違い、分光方式や光学系の違う装置の特徴、X 線スペクトルに現れる弱いピークの意味、化学状態分析への応用など、専門家でも知らないような内容まで解説している。3 章では定性・定量分析について述べており、蛍光 X 線分析装置のコンピュータの中でどのような計算がなされているかを、数式を一切使わずに説明している。4 章は試料の前処理法に関する内容であるが、蛍光 X 線分析では通常省略できる操作であり、高精度、高感度な分析を目指す場合にのみ参照すればよいと述べている。初心者向けに書かれているが、本書を一冊読めば、自信を持って分析できるだけの蛍光 X 線分析の基本事項をすべてマスターすることができるであろう。

(本書は新刊ではなく、2012 年刊行の第 3 刷である。)

(ISBN 978-4-320-04396-1・A5 版・92 ページ・
2,500 円 + 税・2021 年刊・共立出版)

分析化学実技シリーズ機器分析編 9 イオンクロマトグラフィー

及川紀久雄・川田邦明・鈴木和将 著

イオンクロマトグラフィー (IC) は、環境試料をはじめ多分野においてイオン成分の定量に汎用されている実用的な分析手法である。本書では、IC を基礎から実技に至るまで平易に理解できるよう工夫されている。

1 章では、H. Small ら (1975) の報告に端を発した IC の歴史、日本における普及、今後の展望について紹介されている。2 章では、イオンクロマトグラフの特徴的な装置構成と、要素であるイオン交換体・溶離液・サプレッサ・検出器について概説されている。3 章では、IC のパフォーマンスを評価および最適化するための理論と手法が紹介されている。クロマトグラフィーの基礎理論や、分離度・分離係数などクロマトグラムから読み取れる指標についても解説されている。4 章では、IC の適用範囲を広げるための発展的な技術が紹介されている。5 章および 6 章では、測定およびデータ処理をする上での実技について記載されている。最後の 7 章では、アプリケーションとして各種実試料の分析条件が例示されている。

当シリーズの編集方針である「わかりやすい」「役に立つ」「おもしろい」が体现されており、IC に携わる初学者から実務者にとって有用な 1 冊となるであろう。

(本書は新刊ではなく、2010 年刊行の第 4 刷である。)

(ISBN 978-4-320-04387-9・A5 版・122 ページ・
2,500 円 + 税・2021 年刊・共立出版)

NMR を用いた絹の構造解析と今後の展望

蚕やクモは、体内に蓄えた絹水溶液から常温・常圧下、短時間に高強力・高弾性の繊維を創出する。クモの命綱である牽引糸に至っては、同じ太さの鋼鉄線より強い。人類は、いまだ、このように環境に優しいプロセスによって高強力・高弾性の繊維を創出できていない。したがって、絹の優れた構造と繊維化の機構を徹底的に解明し、その知見を高強力・高弾性繊維の創出につなげることも大切であろう。本稿では、これまで筆者らが核磁気共鳴 (NMR) の特徴を最大限生かして解明してきた、家蚕やクモの絹の構造の詳細について紹介し、今後の NMR と材料研究の展望についても述べる。

朝 倉 哲 郎

1 はじめに

絹は、繊維の女王として良く知られており、人類とのかかわりは長く、数千年にわたる。また、近年、絹は衣料分野への用途にとどまらず、新たなバイオ素材として再生医療分野への応用など様々な用途の展開を見せている¹⁾。絹研究の歴史は長く、得られた構造の知見は、例えば、新たな合成高分子繊維の開発に絶えずフィードバックされてきた。しかしながら、その知見の多くはマクロな構造情報であり、原子座標レベルでのミクロな構造の解明はいまだ不十分であった。その構造情報を得るための分析手段の双璧は、X線解析とNMRであろう。従来のX線解析等を用いた原子座標レベルでの絹構造の解明は、絹が結晶化しないため限界があった。一方、固体NMRは、近年、原子座標レベルの構造解析を行うための様々な手法が開発され、結晶化しない繊維や粉末の原子座標レベルの構造解析に威力を発揮するようになってきた。

本稿では、家蚕絹の繊維化前後の構造および天然で最も強い繊維と言われるクモ牽引糸の精密構造を取り上げる。絹自身の安定同位体ラベル化ならびに選択的安定同位体ラベルモデル化合物の合成と各種NMR技術を駆使して行うことによって決定してきた絹構造について紹介する。

2 家蚕絹の蚕体内での構造

家蚕が創出する絹は、絹フィブロイン (SF) と絹セリシンと言う二種類のたんぱく質で構成される。主成分であるSFのアミノ酸配列は2001年にZhouらによって解明された²⁾。N-末端とC-末端を有し、中心部は、AlaGlySerGlyAlaGly (AGSGAG) の繰り返しから成る結晶領域とAla, Gly以外にTyr, Valや親水性のアミノ酸残基が混在した非晶領域が、交互に11回出現する。

蚕糸試験場の清水によってSFの固体構造が繊維化前後で大きく異なることが指摘され³⁾、Kratkyによって繊維化前の固体構造を「Silk I」、繊維化後の構造を「Silk II」と名付けられた⁴⁾。その後、Marshらによって、Silk IIの構造は、逆平行 β シートと提案されてきた⁵⁾が、Silk Iは、わずかな外力によって容易にSilk IIに変わってしまうこともあって、その構造解析は進まなかった⁶⁾。

蚕体内に蓄積されたSFを取り出すことなく、その構造の知見が得られれば、それに勝るものはない。そこで、外径1 cmの ^{13}C 核測定用NMR管に繭を吐く直前の5齢期の蚕を入れると、ぴたりと収まる。したがって、生きた蚕をNMR管に入れ、直接、 ^{13}C 溶液NMRの測定を開始した。もちろんスピニングは行わない。一晚の積算で、中部絹糸腺に蓄えられた液状絹の見事な高分解能スペクトルが得られた (図1)⁷⁾。比較のために野蚕の一種であるエリ蚕についても同様にNMR測定を行った。エリ蚕液状絹は、分子鎖中にAla連鎖と孤立したAlaが存在するため、対応する α -ヘリックスとランダムコイルの2本のAlaピークが出現する。家蚕体内の液状絹のAlaピークは、エリ蚕液状絹のランダムコイルのピーク位置と一致することから、ランダムコイルに近い構造を取ると結論できた。しかしながら、液状絹が全くランダムな構造であれば、延伸しても絡まってしまい、高強度繊維が得られるとは考えられない。すなわち、Silk Iはランダムコイルに近い、何らかの特殊な構造と考えるべきであろう。

3 家蚕絹のSilk I構造 (繊維化前の構造) の決定

では、Silk Iは、どのような構造であろうか。SFの結晶領域は、SF全体の56%を占め、AGSGAGの繰り返し主である²⁾。そこで、筆者らは、選択的に ^{13}C ラベル化されたSFに加え、各種 ^{13}C ラベルモデル化合物を合成し、様々な固体NMRの手法を組み合わせるSilk

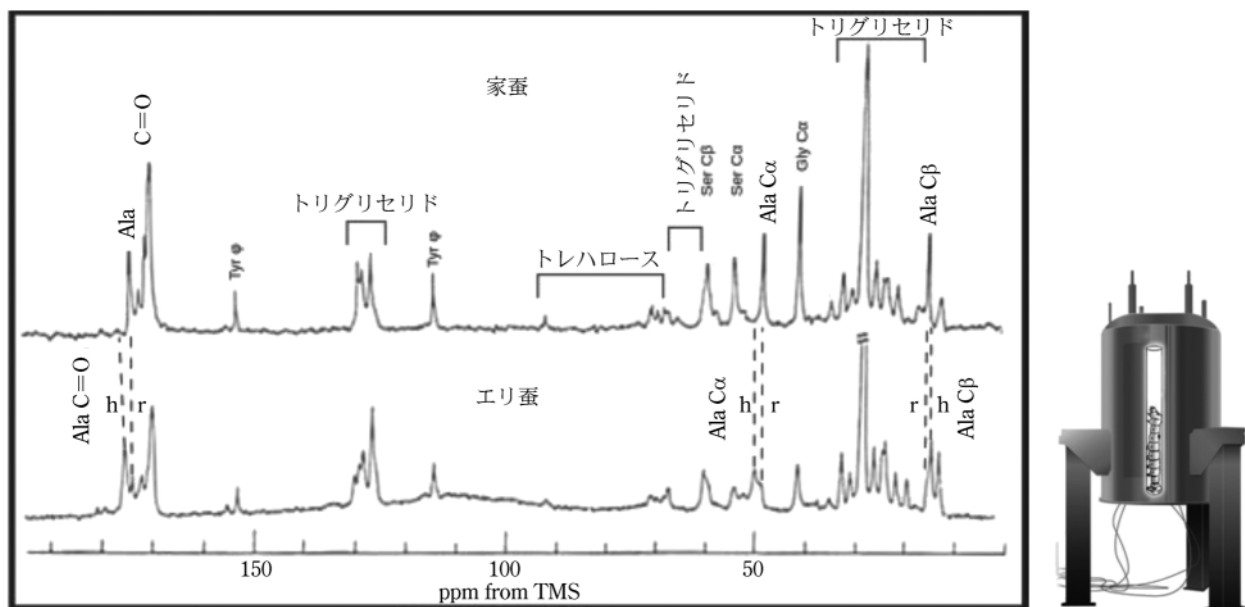


図1 繭を吐く直前の家蚕とエリ蚕を NMR 装置にセットし、一晩の積算後に得られた ^{13}C 溶液 NMR スペクトル。体内のトリグリセリドやトレハロースに混じって、中部絹糸腺に蓄えられた絹のピークが観測される。エリ蚕絹の Ala 残基の $\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$ および $\text{C}=\text{O}$ ピークにおいて、h は α -ヘリックス、r はランダムコイルピーク。家蚕絹のピーク位置は、エリ蚕絹の Ala 残基のランダムコイルと一致する。

I の精密構造を決定してきた。図 2(a) は、絹生産が盛んな 5 齢期の家蚕に $[3-^{13}\text{C}]\text{Ser}$ および $[3-^{13}\text{C}]\text{Tyr}$ を経口投与した後、得られた液状絹（乾燥後）の ^{13}C 固体 NMR スペクトルである。 ^{13}C ラベル化しない場合は図 2(b) となる⁸⁾。いずれも Silk I 構造であるが、図 2(a) では、Ser および Tyr の $\text{C}\beta$ ピークの強度が増加する。Ala の $\text{C}\beta$ ピークも $[3-^{13}\text{C}]\text{Ser}$ からの蚕体内アミノ基転移反応によって、 ^{13}C ラベル化される。一方、図 2(c) は、同様に ^{13}C ラベル化された家蚕絹繊維 (Silk II 構造) の ^{13}C 固体 NMR スペクトルである。各ピークの化学シフトが Silk I と Silk II の間で大きく異なることが分る。

蛋白質中のアミノ酸残基の $\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$ 化学シフトは、局所構造の違いによって異なることが経験的に知られている。そこで、化学シフトから絹のアミノ酸残基の内部回転角の取りうる範囲を決定することを試みた。精度の高い構造が決定されてきた 40 個の蛋白質を選び、プロテインデータベース (PDB) データベースから各アミノ酸残基について内部回転角を求めた。そして、対応する蛋白質のアミノ酸残基の $\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$ NMR 化学シフトを用いて化学シフトの等高線マップを作成した⁹⁾。一例として、Ala 残基の $\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$ 化学シフトの等高線マップを図 3 に示した。Silk I の Ala 残基の化学シフトの値から、このマップを用いて、内部回転角の範囲を $\phi = -80^\circ \sim -20^\circ$, $\psi = 90^\circ \sim 180^\circ$ と絞ることができた。同様にして、Ser, Gly, Tyr 残基の内部回転角の範囲も各残基ごとの化学シフトマップを用いて絞ることができた¹⁾。今後、蛋白質中の個々のアミノ酸残基の局所構造の推測に加えて、その内部回転角の取りうる範囲を絞る上で、NMR

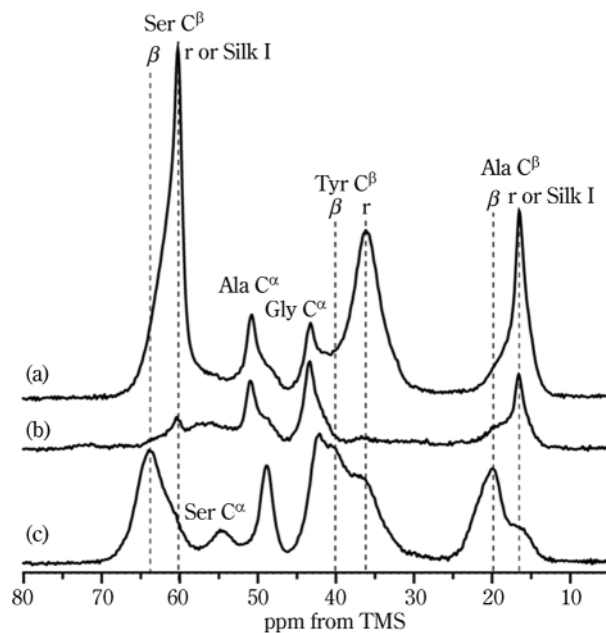


図2 Ser, Tyr, Ala 残基の $\text{C}\beta$ ピークが ^{13}C ラベル化された家蚕絹の (a) Silk I および (c) Silk II 構造の ^{13}C 固体 NMR スペクトル。r はランダムコイル、 β は β シートピーク。(b) は、 ^{13}C ラベル化されない場合の Silk I 構造の ^{13}C 固体 NMR スペクトル。

化学シフトの等高線マップは有効である⁹⁾。

さらに、固体 NMR の新たな手法を用いて、Silk I の Ala と Gly 残基の内部回転角の値を決定した¹⁰⁾。連続した 2 個のアミノ酸残基の各々の $\text{C}=\text{O}$ 核を ^{13}C ラベルし、その ^{13}C 核間のなす角度を決定する二次元スピン-

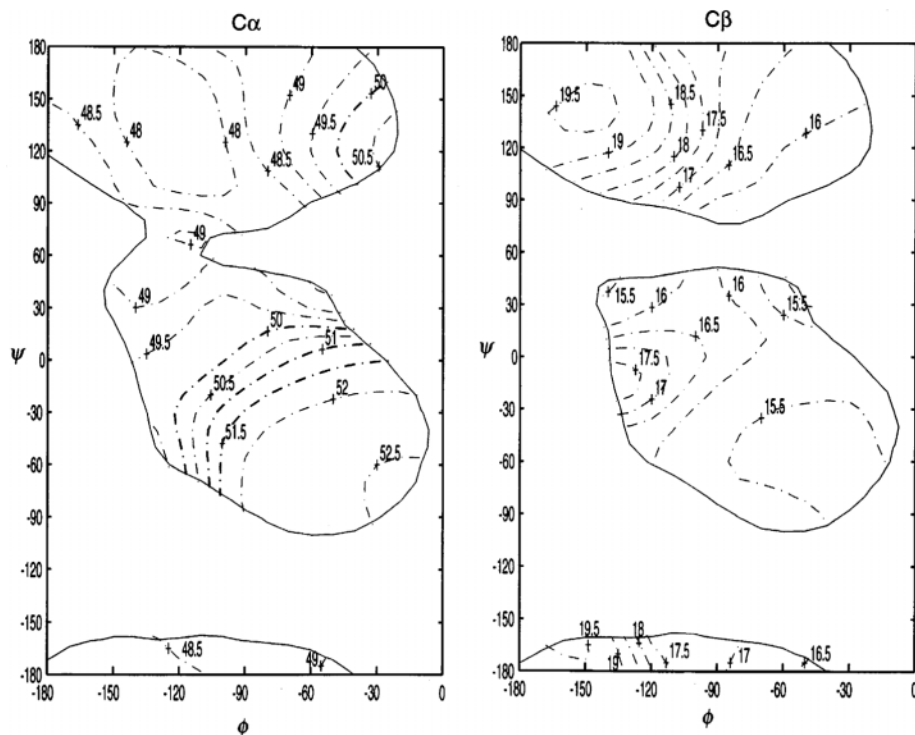


図3 40個の蛋白質中のAla残基について、Ala C α , C β NMR化学シフトを、対応するAla残基の内部回転角 ϕ , ψ の関数として表現した化学シフトの等高線マップ

ランダムコイルの化学シフトを、各々、50.0 ppm および 16.6 ppm としている。

拡散固体NMRの手法と、 ^{13}C と ^{15}N でラベルされた ^{13}C , ^{15}N 核間の原子間距離を決定する固体NMRのREDOR (Rotational Echo DOuble Resonance) 法を組み合わせて用いた¹⁰⁾。モデルペプチド、 $(\text{AG})_6\text{A} [1-^{13}\text{C}] \text{G}^{14} [1-^{13}\text{C}] \text{A}^{15}\text{G} (\text{AG})_7$ を合成、Silk Iとし、二次元スピナー拡散固体NMRを測定した。そのスペクトルシミュレーションから、中央のAla残基の内部回転角を $\phi = -60^\circ$, $\psi = 120^\circ$ と決定、同様に、 ^{13}C ラベル部位をずらした共重合体を用いて、Gly残基の内部回転角を $\phi = 70^\circ$, $\psi = 10^\circ$ と決定した(図4(a))。過去に提案されてきたSilk Iの構造モデルについて、そのAlaとGly残基の内部回転角を用いて、シミュレーションを行い、実測結果と比較するとどれも一致しない(図4(b))¹¹⁾。次に、REDOR法を用いた。 $(\text{AG})_6\text{A} [1-^{13}\text{C}] \text{G}^{14}\text{A} [^{15}\text{N}] \text{G}^{16} (\text{AG})_7$ を合成、 $[1-^{13}\text{C}] \text{G}^{14} \dots [^{15}\text{N}] \text{G}^{16}$ 核間の原子間距離を、また、 $(\text{AG})_7 [1-^{13}\text{C}] \text{A}^{15}\text{G} [^{15}\text{N}] \text{A}^{17}\text{G} (\text{AG})_6$ を合成、 $[1-^{13}\text{C}] \text{A}^{15} \dots [^{15}\text{N}] \text{A}^{17}$ 核間の原子間距離を決定した。それらの原子間距離は、Silk Iの分子鎖のAlaおよびGly残基の内部回転角から計算された原子間距離と良く一致した¹¹⁾。これらの固体NMRの手法は、今後、分子鎖の固体構造を角度と距離情報から原子座標レベルで決定することができる点、極めて有効である。

以上のようにして決定したSilk IのAlaとGly残基の内部回転角の値を用い、さらにX線回折のデータ¹¹⁾を加味して、分子間構造までも含むSilk I構造を提案す

ることができた(図5(a))¹¹⁾。さらに、密度汎関数理論に基づく量子力学プログラムのCASTEP法を用い、Silk Iの分子間構造の座標に基づいて、 ^1H , ^{13}C および ^{15}N 核の化学シフトを理論計算した所、実測結果との極めて良い一致を得ることができた¹⁴⁾。材料の構造-物性相関を得るには、分子鎖のみならず、分子間構造までも要求されるが、固体NMR化学シフトのCASTEP計算による検証は有用である。

このSilk I構造によって、SFの繊維化の機構が合理的に説明できる。二種類の水素結合(分子内と分子間)が、分子鎖に沿って交互に形成されていることがポイントである。分子内水素結合の様子を強調したのが図5(b), 90° 回転させて分子間水素結合の様子を強調したのが図5(c)である(緑の破線が水素結合)。家蚕は5齢期の熟蚕となると、繭を作ろうとする素材の端に絹繊維の一端をつけた後、頭部を8の字にふりながら、体内から絹を引き出し、延伸、繭を作っていく。その際、絹分子鎖は繊維軸方向に引き延ばされるので、交互に存在する分子内水素結合は切れる。ところが、分子間水素結合が維持されるため、隣に絹分子が残り、直ちに、分子内水素結合が切れたペプチド結合部分も新たに分子間水素結合を形成する。すなわち、繊維軸方向に引っ張るだけで、瞬時に、すべて分子間水素結合に替わり強い繊維が形成される、一種のマジックである。少しの力で高強度の繊維を作製するノウハウを内在する家蚕のSilk Iの構

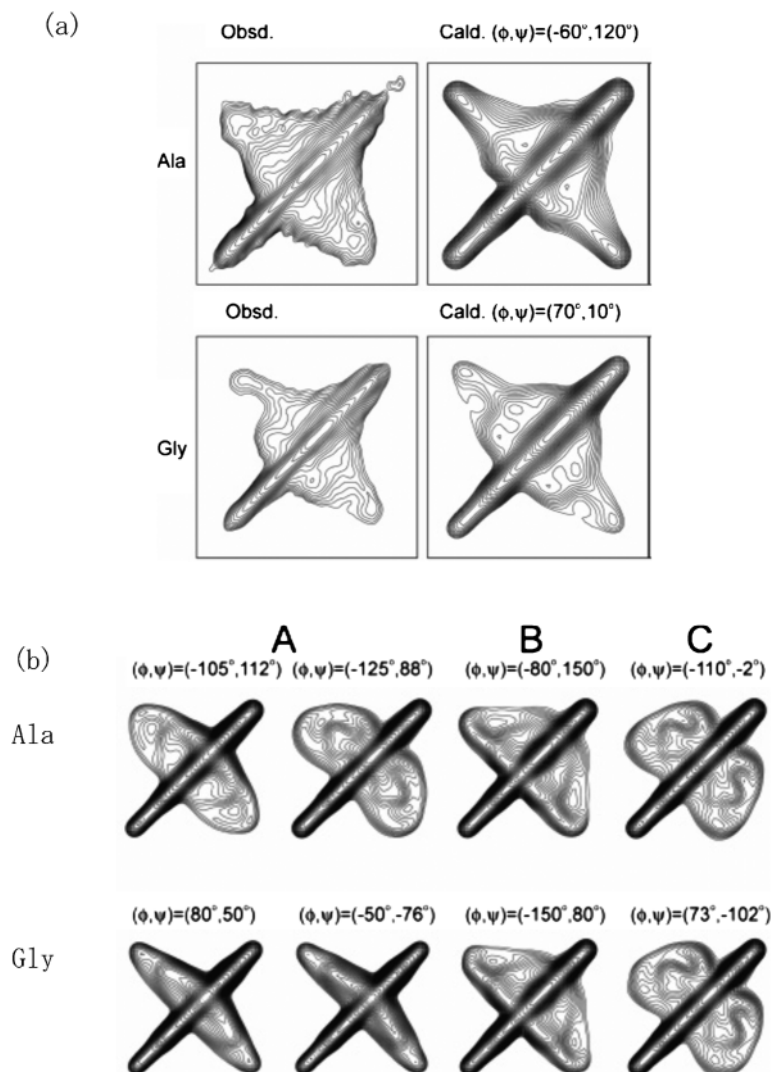


図 4 (a) Silk I 構造を有する ^{13}C ラベル家蚕絹モデル化合物の ^{13}C 二次元スピナー拡散固体 NMR スペクトルの実測結果 (Obsd.) と計算結果 (Cald.)

Ala および Gly 残基について、内部回転角の関数として一連のスペクトルパターンを計算し、最もよく一致する場合の内部回転角を選んだ。(b) これまで報告されてきた家蚕絹の Silk I 構造モデル、各々 (A) Ref.6), (B) Ref.12), (C) Ref.13) の内部回転角を用いて計算した場合のスペクトルパターン。いずれも実測結果との一致は悪い。

造は素晴らしい。また、この Silk I の β ターン構造では、Gly 残基の位置を、Gly 以外の側鎖を有するアミノ酸残基が占めると、分子鎖中の Ala 残基の C=O 基の酸素と立体障害を起こす。したがって、この β ターン構造が繰り返すためには、Gly 残基が分子鎖に沿って、一個おきに存在する必要がある。かくして、家蚕絹の一次構造が、何故、Gly の交互共重合体となっているかが、説明できる。

4 家蚕絹の Silk II 構造 (繊維化後の構造) の決定

一方、家蚕絹の繊維化後の構造は、半世紀以上前に Marsh らによって提案され、これまで、生化学の教科

書に必ずと言って良いほど引用されてきた⁵⁾。Ala と Gly の交互共重合体としてモデル化されており、分子鎖は伸びた β シート構造となり、それが分子間水素結合によって逆平行の分子間構造を形成する。その後、X 線解析の専門家によって、より不規則な構造が共存することが度々、指摘されてきた⁶⁾。そこで、Silk I 構造の決定に威力を発揮した固体 NMR の手法を用いて Silk II 構造の解明に着手した。

図 6 (a) は、家蚕絹繊維 (Silk II) の ^{13}C 固体 NMR スペクトルにおいて、Ala メチルピークの拡大図である。Silk II は Silk I と異なり、極めて不均一な構造であることがわかる。家蚕絹の 56 % を占める結晶部 (Cp fraction) をキモトリプシン処理沈殿部として取り出し、

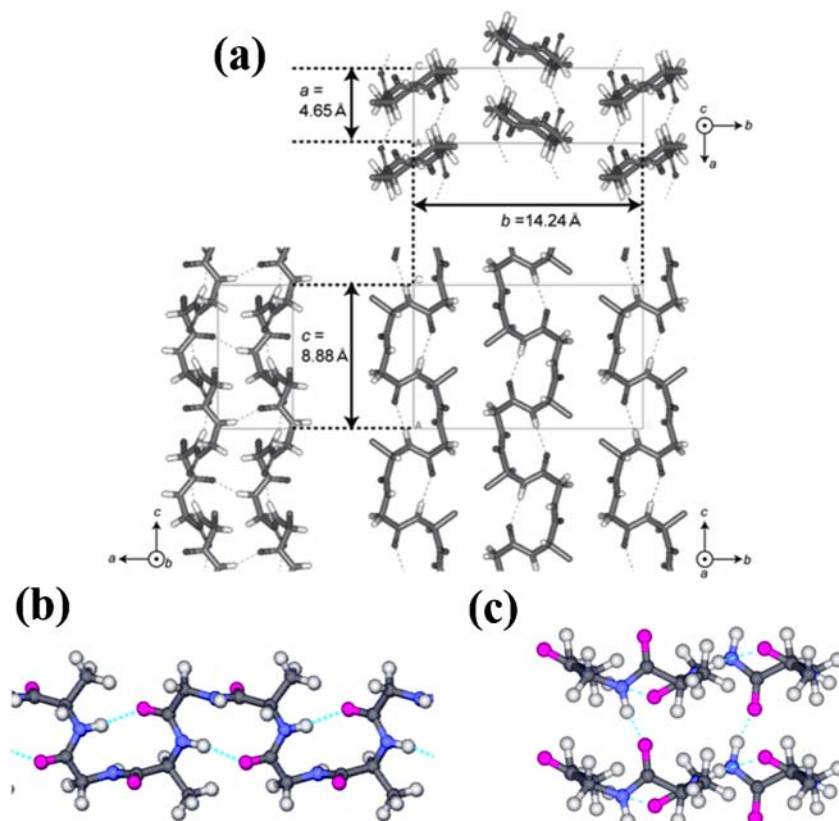


図5 家蚕絹の繊維化前の Silk I 構造 (a)：全体構造 (b)：横方向から見た分子鎖の拡大図 (c)：上方向から見た二本鎖の拡大図 (赤色：酸素 白色：水素 灰色：炭素 青色：窒素)
蚕体内で絹の構造を安定化させる水素結合（緑色破線）が、(b) 分子内と(c) 90°ねじれた分子間で交互に繰り返されている。

^{13}C 固体 NMR を測定すると、主に、三成分から構成されることが分かる (図 6(b))¹⁾。最も高磁場ピーク (t) は、ゆがんだ β ターン構造で繊維化前の Silk I 構造に由来し、その割合は SF 全体の 18 % である。残りの部分は逆平行 β シート構造であり、二種類の構造 (A) と (B) から構成される。B, A, t の比を求めると約 1:2:1 であった。また、AGSGAG の繰り返し数を、4, 5, 8 と変化させたモデル化合物を合成し、Silk II 構造とし、B, A, t の比を求めると、約 1:2:1 であり、ほとんど変わらないことが分かる (図 6(b))¹⁾。これは、結晶部が同一の局所構造単位で繰り返されることを意味し、ラメラ構造の形成によって説明できる。尚、SF の残りの 44 % を占めるピーク (図 6(a) の赤線) は、非晶部由来であり、ゆがんだ β シートと β ターン構造から成る。

次に、結晶部の構造をさらに解明するために、[3- ^{13}C] Ala 残基の導入部位を系統的に変えて合成した 10 種類の (AGSGAG)₆ について、その ^{13}C Ala メチルピークの B, A, t の比を部位ごとに決定した (図 7)¹⁵⁾。(AGSGAG)₆ 分子鎖の末端部分を除けば、B, A, t の比は、1:2:1 の前後で変化する。その結果、Ala 残基が 11 と 19 部位で t のピークの分率が極大となることがわかった。同様に [3- ^{13}C] Ala 残基の導入部位を系統的に

変えて合成した 15 種類の (AG)₁₅ について、B, A, t の比の決定を行ったが、やはり、Ala 残基が 11 と 19 部位で t のピークの分率が極大となることがわかった¹⁶⁾。これらの結果から、SF 繊維の結晶部の構造モデルとして、図 8 にまとめたラメラ構造を提案することができた。8 残基で繰り返されるラメラ構造であり、B, A, t の比は、1:2:1 となる^{15) 16)}。今後、家蚕絹繊維の優れた力学物性の原子座標レベルでの構造との相関研究については、そのラメラ構造をベースに進展すると期待される。

5 クモ牽引糸の結晶部（アラニン連鎖）の構造の決定

クモ牽引糸は、高強度、かつ、高弾性の優れた物性を有するタフで魅力的な絹繊維である。その特性を生かして実用化に向けた材料を創生しようという研究が世界中で始まっており、我国でも内閣府インパクトに採用され、大腸菌で生産したクモ糸を素材産業に応用しようとする研究が、活発に行われてきた¹⁷⁾。クモ牽引糸は、アラニン連鎖 (PolyAla) 領域と Gly-rich 領域が交互に繰り返されたアミノ酸配列をもつ。その高強度発現の源は β シート構造を取る PolyAla 領域に、また、高弾性

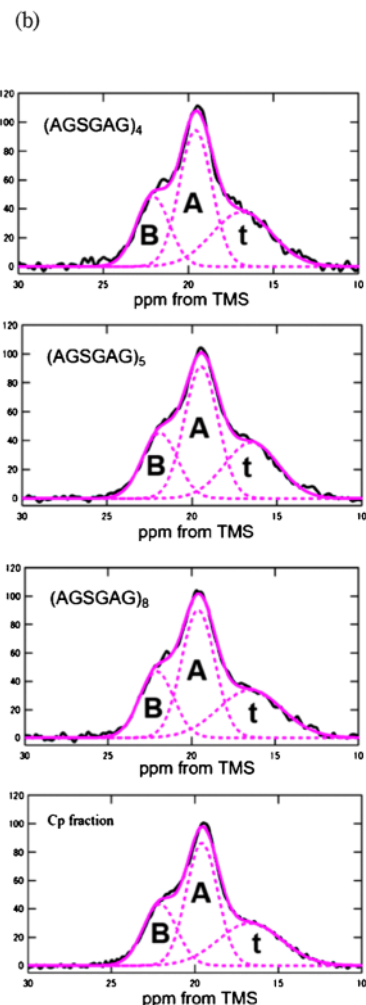
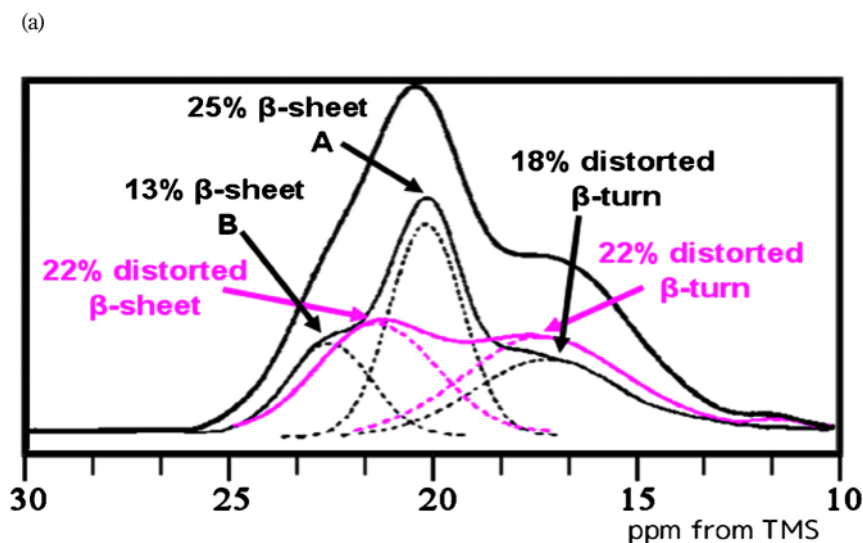


図 6 (a) 家蚕絹繊維の ^{13}C 固体 NMR スペクトル (Ala 残基のメチルピークを拡大)

家蚕絹の 56 % を占める結晶部の繰り返し領域 $(\text{AGSGAG})_n$ は、主に、三成分から構成される (実線)。最も高磁場側は、(t) distorted (ゆがんだ) β -turn 構造で繊維化前の Silk I 構造に由来し、その割合は 18 %。結晶部の他の部分は、逆平行 β -sheet 構造であり、A と B から構成される。残りの 44 % を占める非晶部 (赤線) は、distorted β -sheet 構造と distorted β -turn 構造が半々を占める。

(b) $(\text{AGSGAG})_{4,5,8}$ と結晶部 Cp fraction) の ^{13}C 固体 NMR スペクトル (Ala 残基のメチルピークを拡大)
B, A, t の強度比は、約 1:2:1 で、変わらない。

発現の源は非晶部の Gly-rich 領域に由来すると考えられてきた¹⁸⁾。しかしながら、クモ糸絹には非晶部が多く、例えば、X 線解析は十分に威力を発揮できないこともあって、分子レベルでの構造に関する知見は十分に得られていない。

図 9 は、女郎ゲモ (*N. clavata*) に $[3-^{13}\text{C}]$ Ala を経口投与し、得られた牽引糸の ^{13}C 固体 NMR スペクトルである¹⁸⁾。PolyAla 領域は主に β シート構造を取ることがわかるが、解析をさらにすすめるために、逆平行 β シート構造を有する一連の Ala オリゴペプチド ($(\text{Ala})_n$, $n=4\sim 8, 12$) を合成し、 ^{13}C 固体 NMR を測定した¹⁹⁾。図 10(a) に一連の $(\text{Ala})_n$ の Ala メチルピークの変化を示した。ピークパターンは、 $n=6$ までと 7 以上で著しく異なる。すなわち、 $n=6$ までは、中央の Ala 残基のメチル基はシングルピークであるが、 $n=7$ 以上では、両端にピークを持つ非対称なピークとなる。詳細な解析

を経て、前者は、Rectangular (R) Packing 構造、後者は Staggered (S) Packing 構造と結論された (図 10(b))¹⁹⁾。Packing 構造の違いは、PolyAla 領域の β シート構造のシート面の重なり具合の違いであり、シート面がずれない場合が R 構造、交互にずれた場合が S 構造である。そこで、 $[3-^{13}\text{C}]$ Ala クモ糸の PolyAla 領域のメチルピークについて、 $(\text{Ala})_6$ と $(\text{Ala})_7$ のピークパターンを用いてシミュレーションすると、乾燥状態では両方の Packing 構造が、半々混在していること (図 9 挿図)、含水状態では S 構造が、60 % と増加することが分った。クモ牽引糸は非晶の割合が多いために、X 線解析を用いた場合、これらの Packing 構造の情報は全く得られない。この実験結果は、分子動力学 (MD) 計算によって再現することができた²⁰⁾。

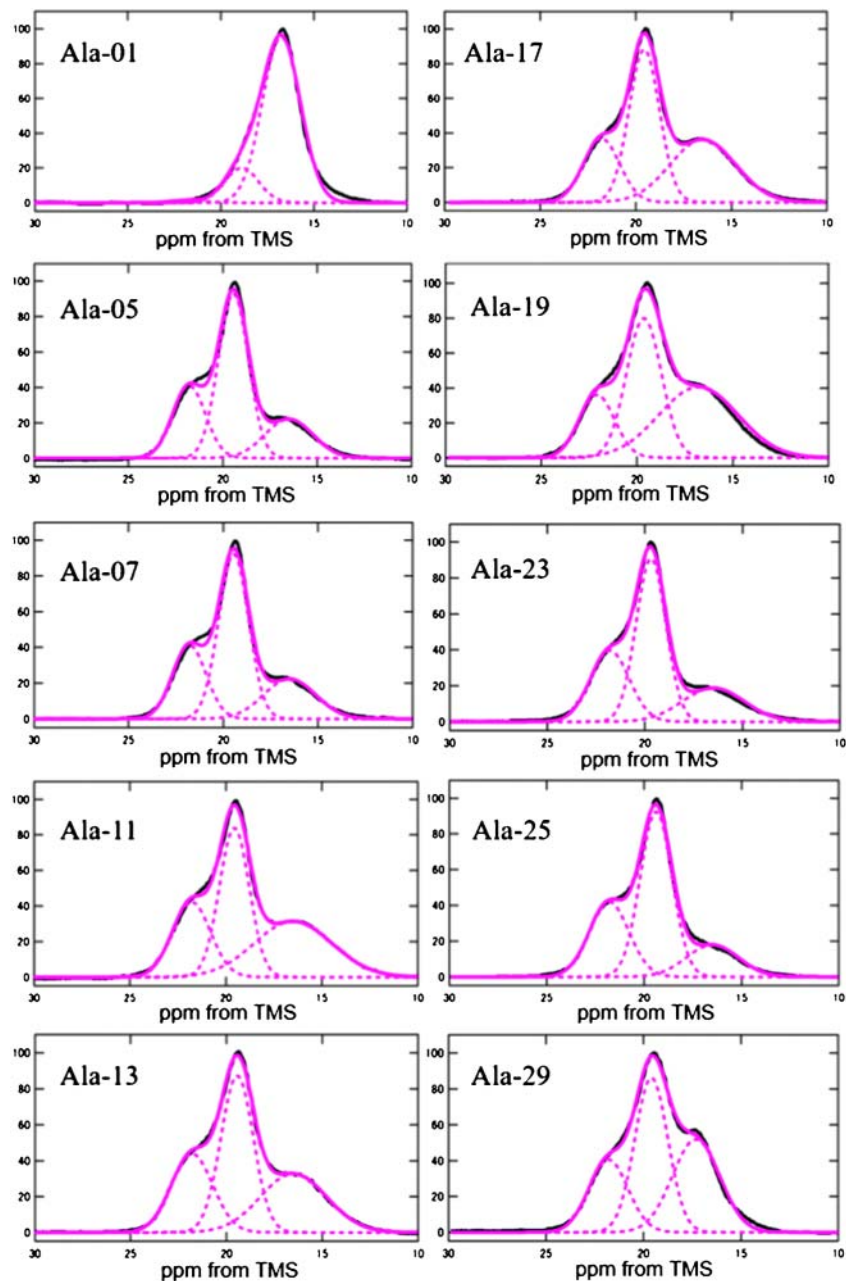


図7 $[3-^{13}\text{C}]$ Ala 残基の導入部位を系統的に変えて合成した 10 種類の $(\text{AGSGAG})_6$ の ^{13}C 固体 NMR スペクトル (Ala 残基のメチルピークを拡大)

ラベル部位は、各ピーク中の番号で表した、各 ^{13}C Ala メチルピークについて、B, A, t の比を決定した。

6 クモ牽引糸の非晶部 (グリシンリッチ領域) の構造の決定

クモ牽引糸の Gly-rich 領域の代表的な連鎖の一次構造を有する 47 量体ペプチド $(\text{E})_4(\text{A})_6\text{GGAGQGQYG-GLGSQGAGRGGLGGQGAG}(\text{A})_6(\text{E})_4$ を合成し、Glu 連鎖を両端に導入して水溶性とし、pH を 4 に下げて沈殿させ、両端の $(\text{E})_4(\text{A})_6$ 部分を β シート構造として固体 NMR 解析を進めた (クモ糸の構造形成の機構を模倣)¹⁸⁾²¹⁾。一例として $[1-^{13}\text{C}]$ Gly $[3-^{13}\text{C}]$ Ala $[2-^{13}\text{C}]$

Gly の連鎖単位を、Gly-rich 領域の異なる 3 か所に導入した 47 量体ペプチドを 3 種類合成、図 11 に、その ^{13}C 固体 NMR スペクトルを示した。 $[1-^{13}\text{C}]$ Gly $[3-^{13}\text{C}]$ Ala $[2-^{13}\text{C}]$ Gly の各 ^{13}C ラベルピークのパターンは、47 量体中の導入部位によって、かなり異なることが分る。さらに、 $[1-^{13}\text{C}]$ Gly を異なる位置に 7 か所に導入した 47 量体ペプチドのピークシミュレーションの結果を加え、Gly-rich 領域の ^{13}C ラベル残基について、部位ごとにコンフォメーション分率を決定した²¹⁾。図 12 (a)にまとめたように、概して β シート構造を有する

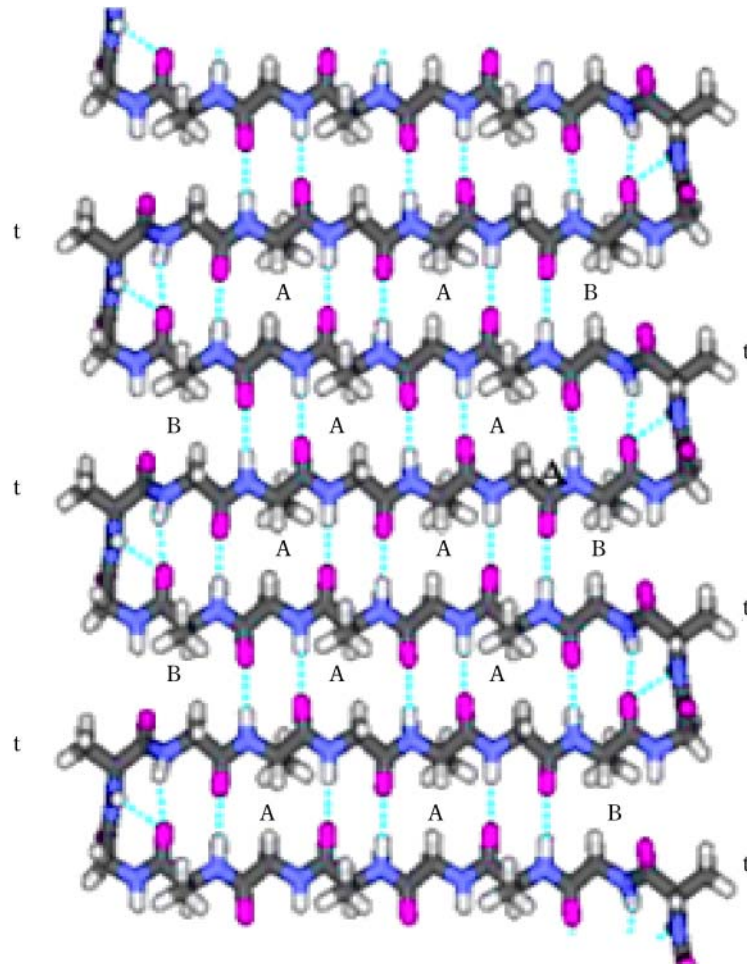


図8 家蚕絹結晶部の8残基周期のラメラ構造 (Silk II)
(t) は、ゆがんだ β ターン構造、(A)と(B)は2種類の逆平行 β シート構造。B, A, tの比は1:2:1となる。

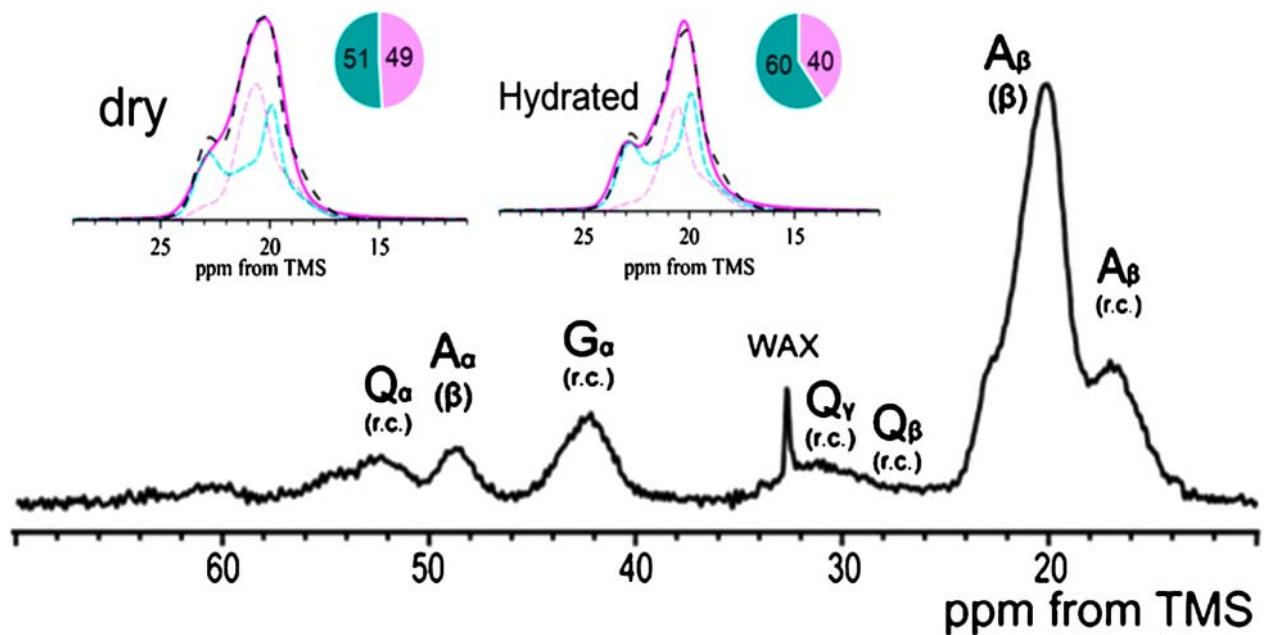


図9 $[3-^{13}\text{C}]\text{Ala}$ 女郎グモ糸牽引糸の ^{13}C 固体 NMR スペクトルとその帰属
r.c. はランダムコイル, β は β シートピーク。AlaC β ピークから, β シートの割合が多いことが分る。さらに, AlaC β ピークにおいて, 高磁場のランダムコイル部分を引いた後の β シートのピークを, Rectangular Packing (赤色) と Staggered Packing (青色) から成るとしてピーク分離し, 割合を決定した (挿図)。乾燥状態では, 各 Packing の割合は同程度であるが, 含水状態では後者の方が20%多い。

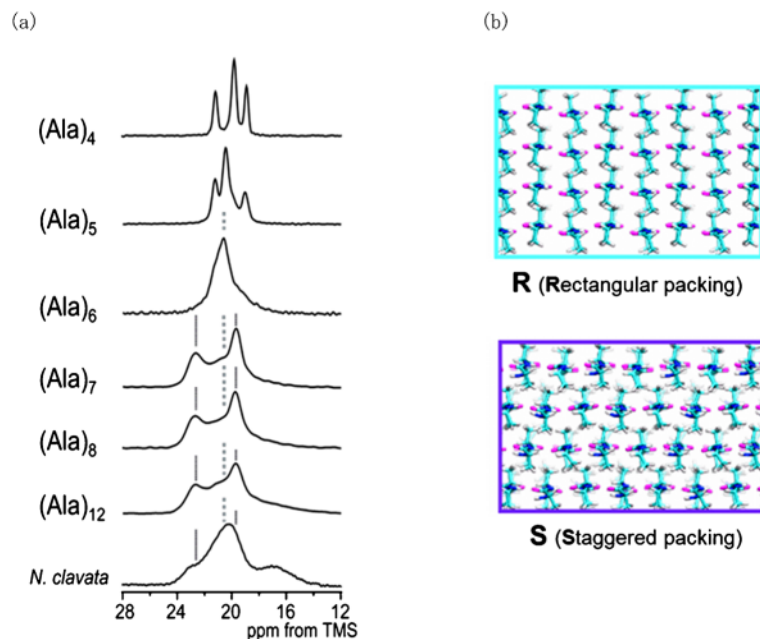


図 10 (a). $(\text{Ala})_n$ ($n=4-8, 12$) および $[3-^{13}\text{C}]$ 女郎グモ牽引糸の ^{13}C 固体 NMR スペクトル (Ala 残基のメチルピークを拡大)
(b). Rectangular Packing (上) と Staggered Packing (下) 構造

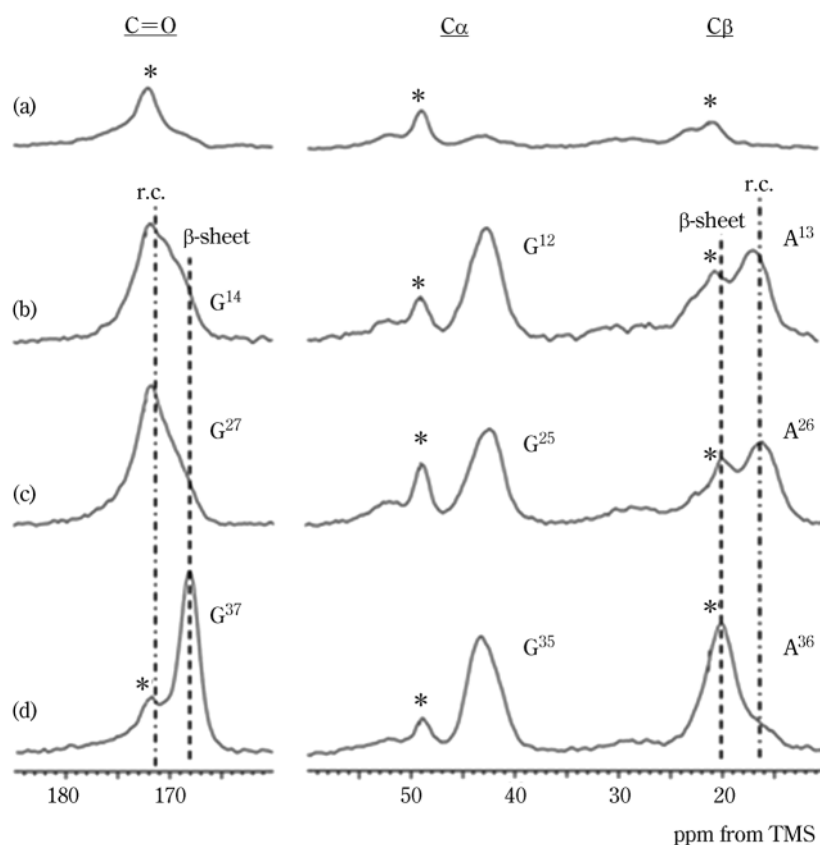


図 11 クモ牽引糸の Gly-rich 領域の代表的連鎖の一次構造を有する 47 量体ペプチド $(\text{E})_4(\text{A})_6\text{GGAGQGGYGGGLGSQGAGRGGLGGQGAG}(\text{A})_6(\text{E})_4$ の ^{13}C 固体 NMR スペクトル
(a) 47 量体ペプチドをラベルせず。
(b) $[2-^{13}\text{C}] \text{Gly}^{12} [3-^{13}\text{C}] \text{Ala}^{13} [1-^{13}\text{C}] \text{Gly}^{14}$ -47 量体ペプチド。
(c) $[2-^{13}\text{C}] \text{Gly}^{25} [3-^{13}\text{C}] \text{Ala}^{26} [1-^{13}\text{C}] \text{Gly}^{27}$ -47 量体ペプチド。
(d) $[2-^{13}\text{C}] \text{Gly}^{35} [3-^{13}\text{C}] \text{Ala}^{36} [1-^{13}\text{C}] \text{Gly}^{37}$ -47 量体ペプチド。
r.c. はランダムコイル, β は β シートピーク。* は、2 個の $(\text{Ala})_6$ 連鎖の $\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$ および $\text{C}=\text{O}$ ピーク。

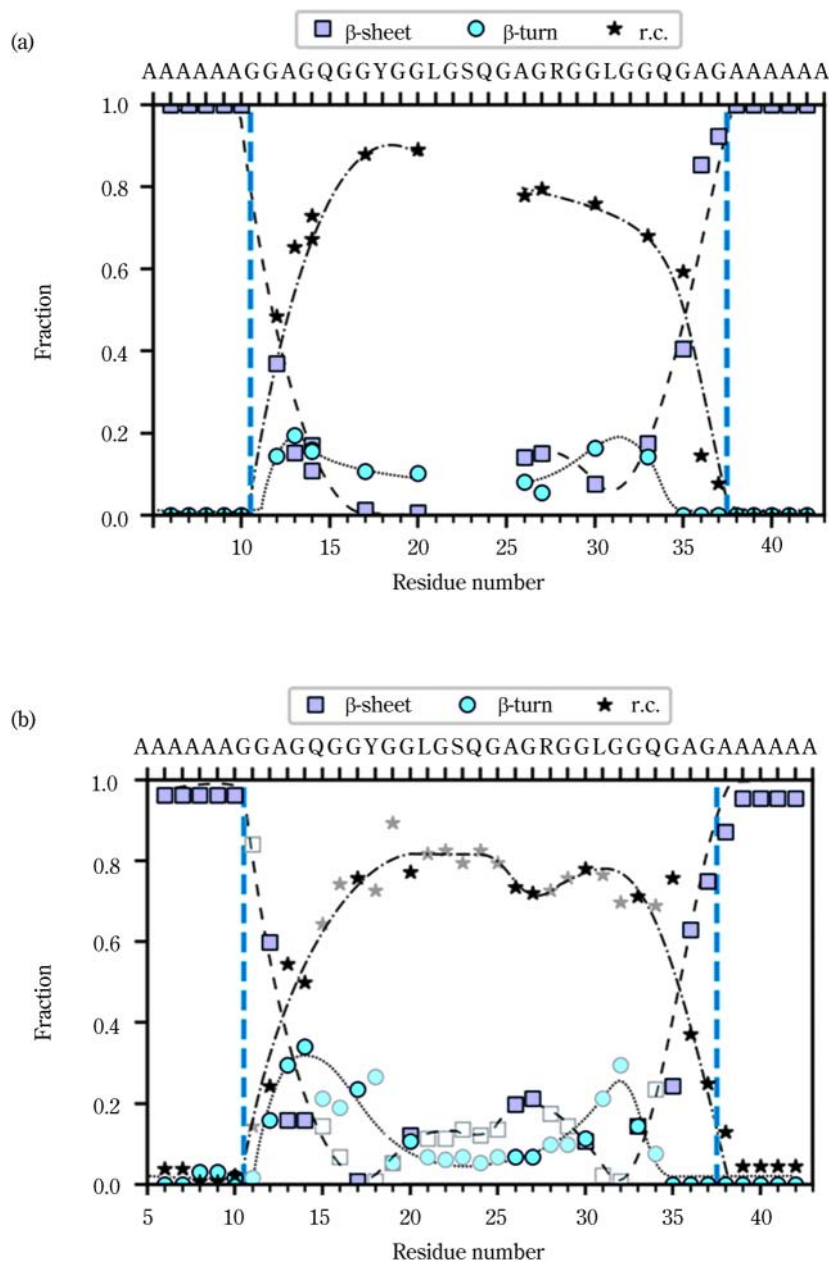


図 12 (a) クモ牽引糸の Gly-rich 領域の ^{13}C ラベル 47 量体ペプチド $(\text{E})_4(\text{A})_6\text{GGAGQGGYGGGLGSQGAGRGGLGGQGAG}(\text{A})_6(\text{E})_4$ の ^{13}C 固体 NMR スペクトルから決定した各残基部位毎のコンフォメーションの分率のプロット。(b) Gly-rich 領域の実験結果と同じ連鎖部位について、MD 計算によって決定した各残基部位ごとのコンフォメーションの分率のプロット
(b) の MD 計算によって、(a) のコンフォメーションの分率変化の実験結果が、よく再現されている。

PolyAla 領域の近傍の Gly 残基は、 β シートの割合が多く、中央の Gly 残基ほどランダムコイルの割合が多い。しかしながら、その割合の変化は一様ではなく、Gly-rich 領域のアミノ酸配列に依存して変化する。 β シートの割合も Gly-rich 域の N 端より C 端の方が明らかに多く、さらに β ターン構造も一定の割合で出現する。この実験結果の特徴は、MD 計算によって再現することができた (図 12(b))²¹⁾。

7 今後の展望

筆者が絹と NMR をキーワードに研究を開始してから、早や、40 年経とうとしている。生きた蚕の溶液 NMR 測定が本研究のスタートであった。一晩のロック無しの積算で、体内の絹のスペクトルが見事に得られた時には、超電導 NMR 装置の進歩と威力に驚かされた。現在、生体中で蛋白質が機能している状態で、直接、高

分解能の溶液 NMR スペクトルが得られ、蛋白質の機能と構造や動的挙動との相関が活発に研究されてきている²²⁾。これは NMR 法の利点であり、今後、益々、*in situ* (その場) での研究が盛んになると思われる。一方、固体 NMR においては、超高速固体 NMR プローブ¹⁴⁾を用いた微量構造解析や動的核偏極 (DNP) を用いる高感度解析法²³⁾が開発され、絹の構造解析にも用いられてきた。今後、絹を含む材料の開発において重要な表面分析等に威力を発揮すると期待される。

今日、コンピューターの発達が目覚ましい。MD 計算等のプログラムを用いて、新たな材料の分子設計や改良に生かそうとする研究が今後益々盛んになると予想される。しかしながら、そのような計算を開始する前に、どのような構造モデルを設定するかに計算結果は大きく依存する。また、計算結果が正しいかどうかを実験面から可能な限り検証することが必要である。今日用いられるほとんどの材料は、絹に限らず、結晶部と非晶部が共存する不均一構造である。固体 NMR 法は、そのような不均一構造を有する材料の構造や動的挙動の研究を原子座標レベルで行うことができ、計算結果の検証にも用いることができる。筆者らは、実際、クモ糸の構造に関する MD 計算と固体 NMR の解析結果がよく一致することを示し、それらを併用することの重要性を報告してきた^{19)~21)}。

また、このように分析化学から得られた情報を、いかに実用材料の創成に生かしていくかということが重要である。筆者らは、絹に関する構造解析の知見を生かして、小口径絹人工血管の開発を長年にわたって行っている²⁴⁾。特に、絹を含むバイオ材料は、一般に含水状態で用いられるので、含水状態での構造や動的挙動の知見は重要である。一般の分析手法は、乾燥状態での解析に限られることが多く、含水状態で原子レベルでの解析が可能な固体 NMR の手法は、バイオ材料の開発において貴重で重要な情報を与える。

文 献

- 1) T. Asakura, K. Okushita, M. P. Williamson : *Macromolecules*, **48**, 2345 (2015).
- 2) C.-Z. Zhou, F. Confalonieri, M. Jacquet, R. Perasso, Z.-G. Li, J. Janin : *Proteins*, **44**, 119 (2001).
- 3) 清水正徳 : 蚕試報, **10**, 475 (1941).
- 4) O. Kratky, E. Schauenstein : *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 171 (1951).

- 5) R. E. Marsh, R. B. Corey, L. Pauling : *Biochim. Biophys. Acta.*, **16**, 1 (1955).
- 6) B. Lotz, F. C. Cesari : *Biochimie*, **61**, 205 (1979).
- 7) T. Asakura, H. Suzuki, Y. Watanabe : *Macromolecules*, **16**, 1024 (1983).
- 8) T. Asakura, Y. Sato, A. Aoki : *Macromolecules*, **48**, 5761 (2015).
- 9) T. Asakura, M. Iwadate, M. Demura, M.P. Williamson : *Int. J. Biol. Macromol.*, **24**, 167 (1999).
- 10) T. Asakura, J. Ashida, T. Yamane, T. Kameda, Y. Nakazawa, K. Ohgo, K. Komatsu : *J. Mol. Biol.*, **306**, 291 (2001).
- 11) T. Asakura, K. Ohgo, K. Komatsu, M. Kanenari, K. Okuyama : *Macromolecules*, **38**, 7397 (2005).
- 12) S. A. Fossey, G. Némethy, K. D. Gibson, H. A. Scheraga : *Biopolymers*, **31**, 1529 (1991).
- 13) K. Okuyama, R. Somashekar, K. Noguchi, S. Ichimura : *Biopolymers*, **59**, 310 (2001).
- 14) T. Asakura, Y. Suzuki, K. Yazawa, A. Aoki, Y. Nishiyama, K. Nishimura, F. Suzuki, H. Kaji : *Macromolecules*, **46**, 8046 (2013).
- 15) T. Asakura, T. Ogawa, A. Naito, M.P. Williamson : *Int. J. Biol. Macromol.*, **164**, 3974 (2020).
- 16) T. Asakura, A. Aoki, K. Komatsu, C. Ito, I. Suzuki, A. Naito, H. Kaji : *Biomacromolecules*, **21**, 3102 (2020).
- 17) 鈴木隆領 : 高分子, **67**, 128 (2018).
- 18) Y. Tasei, A. Nishimura, Y.Y. Suzuki, T.K. Sato, J. Sugahara, T. Asakura : *Macromolecules*, **50**, 8117 (2017).
- 19) T. Asakura, Y. Tasei, A. Aoki, A. Nishimura : *Macromolecules*, **51**, 1058 (2018).
- 20) T. Asakura, A. Nishimura, A. Aoki, A. Naito : *Biomacromolecules*, **20**, 3884 (2019).
- 21) T. Asakura, A. Nishimura, Y. Tasei : *Macromolecules*, **51**, 3608 (2018).
- 22) 嶋田 一夫 : 第 59 回 NMR 討論会講演要旨集, p.24 (2020).
- 23) H. C. Craig, S. J. Blamires, M.-A. Sani, M. M. Kasumovic, A. Rawal, J. M. Hook : *Chem. Commun.*, **55**, 4687 (2019).
- 24) T. Asakura, T. Tanaka, R. Tanaka : *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **5**, 5561 (2019).



朝倉哲郎 (Tetsuo ASAKURA)

東京農工大学 (〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)。東京工業大学博士課程修了。工学博士。《現在の研究テーマ》絹の基礎と応用 (絹人工血管の開発)、高分子の NMR 構造解析。《主な著書》「広がる NMR の世界 : 40 人の研究者からの熱いメッセージ」(コロナ社)。《趣味》テニス、囲碁。

E-mail : asakura@cc.tuat.ac.jp

残留農薬一斉分析で培った食品の安全性を担保する技術

1 はじめに

「まず〜い、もう1杯!」のCMで知られるキューサイ、原料ケール100%、農薬・化学肥料を一切使用せず、徹底した自社管理体制のもと安全・安心な商品づくりにこだわってきました。当社は、キューサイのケール青汁の「農薬不使用」を担保するため1998年にキューサイの中央研究所として発足。残留農薬検査技術を基盤に、「世の中の食の安全・安心を守る」ことを理念とし、2003年に法人設立。2004年には、食品会社出資の民間機関で初めて、厚生労働省の登録検査機関に登録されました。現在、様々な食品の分析を行う総合的な食品分析機関となり、日々分析精度の向上、並びに新商品の開発に努めています。

2 残留農薬の一斉分析技術

キューサイのケール青汁（「ザ・ケール」シリーズ商品）は、原料となるケールを農薬不使用栽培しています。しかしながら、隣接する農地で使用した農薬が飛散するドリフト、さらには、園芸や家庭用殺虫剤が、雨により流入するリスクがあります。当社は、このような環境下で、キューサイのケール青汁が農薬不使用であることを担保するために、1998年以来、徹底した添加回収試験を用いた残留農薬一斉分析を実施。環境変化に合わせ、その検査項目を増やしてきました。2000年に外部受託としてリリースした際の一斉分析項目数は、110項目でした。当時、残留農薬検査は、1項目当たり2万円が検査市場の価格感でしたので、110項目では単純計算で220万円となり検査実施は高額でした。そこに登場した当社の110項目一斉分析は、10万円以下での価格設定もあり、近隣の企業様を中心に広がって参りました。さらに、2002年頃は輸入野菜残留農薬基準値超過の報道が相次ぎ、2006年には残留農薬等に関するポジティブリスト制の施行、2008年には中国産冷凍餃子への農薬混入事件と残留農薬への関心が高まる中、当社の残留農薬一斉分析検査が注目され、全国の多くの企業様にご依頼いただくようになりました。

当社の残留農薬一斉分析技術は、図1（一斉分析可能農薬数の推移）に示しましたように、その項目数を現在800項目まで高めています。

昨今では、世界の人口増加に応じて食料生産量の確保が必要とされる中、日進月歩で進む農薬開発により生産

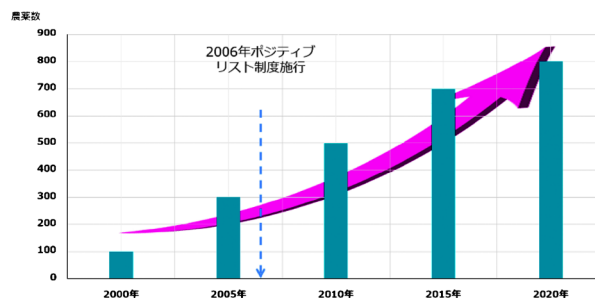


図1 一斉分析可能農薬数の推移

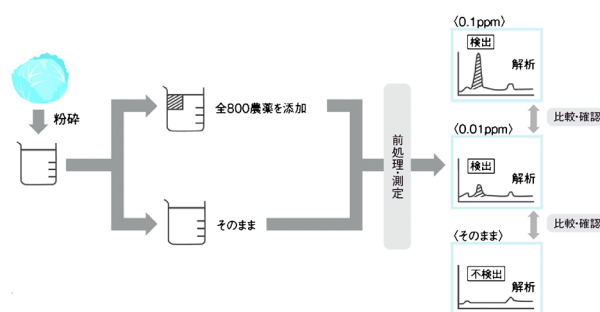


図2 添加回収試験

された新たな農薬成分を取込みつつ、更に拡大させていく予定です。

当社における残留農薬分析にあたっては検査対象の農薬成分について添加回収試験を実施し、検査の前処理（農薬成分の抽出および精製）から測定に至る工程で対象の農薬成分が損失していないか確認しています。図2（添加回収試験）に示すように、ご依頼の検体から等量でサンプルを2本用意し、一方はそのまま分析工程へ、もう一方には、検査対象の農薬成分を既知量加えて分析工程へ供します。この時、800項目一斉分析においては、全800項目の農薬成分の添加を行っております。この分析工程を経た場合、既知量が加えられたサンプルからは、その農薬成分が検出されます。添加試料における各農薬成分の検出量を既知量と比較することで欠損具合（回収率）を知ることができます。既知量を添加して、検出量が既知量通りであれば、回収率は100%、検査は正しく行われたと判断できます。一方で例えば検出量が既知量の10分の1であれば、回収率が10%となり、検査は欠損が多く正しく行われたとはみなされないため、検査方法を見直して再検査を行う必要があると判断できます。

食品の分析においては、検査対象以外の成分が多く含まれることが常です。例えば、コーヒーの残留農薬成分

を検査する際に、カフェインは検査対象以外の成分となります。こうした対象外の成分のうち、検査対象成分の検査結果に影響を与えてしまう邪魔をするものを夾雑物と呼んでいます。回収率算出の際には、この夾雑物の影響を除くことが重要です。

夾雑物があると、通知法¹⁾や検査指針²⁾に示される方法そのままでは十分に除去できない等、検査が困難な場合もあり、精製工程を追加するなどの工夫が重要になります。こうした検査工程の追加および変更の際しても添加回収試験によって、検査の担保を行うことができます。当社の残留農薬一斉分析では、同じ食品であっても種類・産地・収穫時期の異なることによる成分の違いに対しても、添加回収試験の実施を徹底し、精度を維持しています。

こうした特徴から当社の一斉分析法は、製菓、生薬原料、ミツロウ、茶葉、スパイス類、加工食品等の一般的に分析が難しいとされる夾雑成分の多い食品やどんな農薬が使用されているかわからない海外からの輸入食品全般を検査する上で有効です。

当社は、年間約2万件以上を検査。ビッグデータ数は、25万件以上になります。この経験により、最適な精製工程をデータ化し処理をスムーズに行うことにより安定した精度でのご報告を行っております。現在は、製菓メーカー様を含め、大手商社、食品メーカー、農協、自治体、学校法人など非常に多岐にわたる顧客からご依頼頂いています。一斉分析技術だけではなく、個別分析が求められる成分への対応、法的な基準値や検査対象成分の変更に対する対応、新規登録農薬についての迅速な検査準備を心掛け、分析サービスの向上に努めております。

3 九州の特産物の輸出向け検査

2019年度の食品輸出実績は、総額5878億円で、内訳は香港1175億円、中華人民共和国885億円、米国864億円、台湾699億円となっています。特に、中華人民共和国、米国への輸出が好調です。品目としては、アルコール飲料が661億円（昨年比6.9%増）畜産品708億円（昨年比7.4%増）となり、2014年/2019年比でアルコール飲料が294/661億円で2倍以上、畜産品が447/708億円で1.5倍以上の輸出額³⁾⁴⁾となっています。こうした輸出量が増える中で当社は、九州の特産物やお土産を輸出先の国での法規制に合わせた検査を行っています。

4 味分析

九州は、バラエティに富んだ農水畜産物と独自の食文

化を持っています。当社は、味と香りの分析機器を取りそろえ、食の安全はもとより、香り、味といったマーケティング面でのお手伝いをしています。今年、九州の焼酎メーカー様が複数社ご来社。当社では、各社の味分析を行い、各社さまの特徴を数値化。分析機器から数値化された組合せから、この焼酎にあった料理はこれ、というようなマリアージュのご提案、販売促進等をワンストップでサポートする体制を整えています。

意外な食べ合わせの発見や定番の食べ合わせの数値による見える化によって、消費者様やご提案先企業様に分かり易い資料の作成が可能となっております。この取り組みは、2020年1月のテレビ東京のWBS（ワールドビジネスサテライト）の“トレンドたまご”や同年2月のSMTS（スーパーマーケット・トレードショー）などで紹介されました。

5 GMO（遺伝子組換え）検査

新型コロナウイルスの感染拡大により、一部の国が導入している輸出規制の影響で、食品輸入原産国が変更となり、食品メーカー様や卸売業者様からの大豆のGMO検査依頼が急増しました。そこで当社は、大豆の検査依頼急増に対応すべく、イムノクロマト法（抗原抗体反応）によるGMO検査に加え、検査手法と原理の異なる3種類のGMO検査方法を追加しました。具体的には、多検体を定量的に測定可能なELISA法（抗原抗体反応）による大豆のGMO検査、PCR法（遺伝子解析）による大豆のGMOの定性試験、PCR法による大豆のGMOの定量試験となります。これにより、検査対象や検査目的に応じて適した方法が選択でき、より精度の高い結果が期待できます。対象は、おから、きな粉や豆腐、納豆など大豆の原料やその加工品となります。今後は検査対象にとうもろこしやじゃがいもを追加する予定で、サービス拡大を図り、食の安全・安心に寄与していきます。

文 献

- 1) “食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について”（平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知）。
- 2) “食品衛生検査指針”（残留農薬編）、（2003）、厚生労働省監修。
- 3) “令和元年農林水産物・食品の輸出実績（国・地域別）”農林水産省。
- 4) “令和元年農林水産物・食品の輸出実績（品目別）”農林水産省。

〔株式会社キューサイ分析研究所〕
取締役検査部長 栗原 龍

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

1 はじめに

光散乱測定は、ナノ-マイクロメートルスケールの物質(半導体・金属ナノ粒子, ナノカーボン, 生体高分子)のサイズを分析する手法として広く利用されている。代表的な測定法である静的光散乱法および動的光散乱法の計測対象は微粒子・高分子の分散溶液であり, 粒子の平均サイズ(およびおよそのサイズ分布)に関する情報を得ることができる。一方, 近年では Sandoghdar らによって顕微鏡下で個々の粒子の光散乱を測定する技術が進展し¹⁾, 特に散乱光を干渉計測する干渉散乱顕微鏡によって従来の方法では主要な成分に埋もれていた微量成分の解析が可能となった。さらに, Kukura らのグループは干渉計測における背景ノイズの抑制や画像データの解析方法を向上させることで, 単一の生体高分子の分子量を定量することに成功した²⁾。この単一分子の分子量を測定できる手法は分子量光度法(Mass photometry, MP)と呼ばれ, 非接触かつ無標識でタンパク質やその複合体を高感度に検出することが可能である。MPは生

体分子間相互作用を解析する新たな測定法として期待され, 本稿ではその基礎となる原理や適用例について紹介する。

2 MPの原理

MPの原理, 測定装置の概要を説明する。物質が光を散乱する効率は分極率で表され, その大きさは物質の体積に比例する。特に, アミノ酸から構成されるタンパク質の場合には分子分極率と分子量の間には非常に良い線形関係が成り立っており, そのため散乱光の大きさは各生体分子の分子量を反映したものとなる²⁾。また, 散乱光を直接検出するのではなく, より強い参照光と干渉させることで, 得られる信号(干渉成分)はより強く, 分極率, 即ち分子量に比例する大きさとなる。実際の干渉散乱顕微鏡では, カバーガラス表面の分子にレーザー光を照射し, 生じる散乱光をガラスからの反射光と干渉させて CMOS カメラで画像検出する。また, 散乱光に比べて数桁以上となる反射光の強度を減少させるために, 入射レーザー光は対物レンズ後方で集光した後に顕微鏡へ導入している。これにより, 反射光のビーム径は散乱光の大きさに比べて小さくなり, 反射光の通過する部分のみを減光することで, 背景ノイズを減らしている(図1(a))³⁾。検出される画像では, 分子が存在する場合, 図1(b)に示すように負の干渉コントラストが現れる。この値は様々な形状のタンパク質の分子量(50~1000 kDa)に対して直線的に増加し, その結果, 各分子量が計測できる。さらに, 画像検出により多数の分子量が同時に計測できるため, 一度の測定(測定時間2分程度)で分子量分布を得ることが可能である。MPの分子量分布からはタンパク質の分解や薬剤との結合に関する情報が得られ, 生体分子の純度計測や相互作用解析に適用することができる。また, 光散乱に基づくため, 既存の単一分子計測法で起こる接触や標識による問題が生じず,

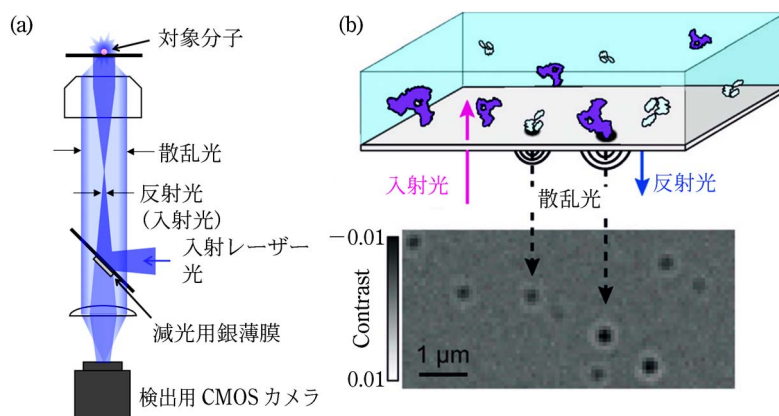


図1 MPの(a)測定装置および(b)原理の概略図

(a)は文献2)の図に変更を加えた。

必要な試料の濃度、容量は 100 nM, 10 μ L 以下と極微量である利点も備えている。MP の測定装置は Oxford 大学発のベンチャー企業 (Refeyn) より 2020 年から製品化されている⁴⁾。

3 生体分子間相互作用の解析

Kukura らは原理実証実験として MP を牛血清アルブミンに適用し、単量体とともに会合数 2~4 の多量体が形成されることを観測した²⁾。特に、個体数が単量体の 0.2 % しか存在しない 4 量体においても高感度で検出されており、微量成分を計測できる MP の特性が実証されている。

また、MP の主要な適用例として様々な抗原・抗体反応が挙げられ、結合の解離定数 (K_d) を定量する手段として用いられている²⁾⁵⁾⁶⁾。抗がん剤として使用される抗体医薬トラスツズマブ (TRA) に関しては、標的 (抗原) となる乳がんのマーカータンパク質である HER2 との結合が、TRA : HER2 = 1 : 1 および 1 : 2 で起こり、そのどちらも高い親和性をもつ ($K_{d1} = K_{d2} = 1.0$ nM) ことが明らかとなっている⁵⁾。また、免疫細胞に対する結合部位となる、Fc タンパク質 (Fc γ RIa) との結合も同様に研究されており、1 : 1 複合体の平衡定数 ($K_d = 26$ pM) だけでなく、速度論解析によって結合および解離の速度定数 ($k_b = 1.9 \times 10^7$ M⁻¹ s⁻¹, $k_d = 5.2 \times 10^{-4}$ s⁻¹) も定量されている。この結合の親和性は TRA の糖鎖の変性によって顕著に低下し、糖鎖部分が免疫細胞の認識に重要な役割を果たすことが報告されている。

4 おわりに

干渉散乱顕微鏡に基づく MP は、溶液中での生体分子間の相互作用を分子量の面から定量することが可能である。特に、極低濃度条件で接触、標識することなしに定量できることは従来の方法 (表面プラズモン共鳴, サ

イズ排除クロマトグラフィー等) にはない利点と言える。また、短時間で測定できるため、数分-数時間の現象に関しては速度論の解析も可能である。一方、MP では分子の構造に関して直接的な情報は得られないため、相互作用部位の特定など、分子間相互作用の詳細を明らかにする上では、NMR やクライオ電子顕微鏡といった測定法と併用することが重要になるだろう。また、ガラス基板への吸着が不可避となるため、現状では試料の濃度が 100 nM 以下に制限されている。今後この課題を解消することでより相互作用の弱い多くの生体分子間相互作用 ($K_d > 1$ μ M) に適用でき、より汎用的な分析機器として利用されると期待される。

文 献

- 1) K. Lindfors, T. Kalkbrenner, P. Stoller, V. Sandoghdar : *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 037401 (2004).
- 2) G. Young, N. Hundt, D. Cole, A. Fineberg, J. Andrecka, A. Tyler, A. Olerinyova, E. G. Marklund, M. P. Collier, S. A. Chandler, O. Tkachenko, J. Allen, M. Crispin, N. Billington, Y. Takagi, J. R. Sellers, C. Eichmann, P. Selenko, L. Frey, R. Riek, M. R. Galpin, W. B. Struwe, J. L. P. Benesch, P. Kukura : *Science*, **360**, 423 (2018).
- 3) D. Cole, G. Young, A. Weigei, A. Sebesta, P. Kukura : *ACS Photonics*, **4**, 211 (2017).
- 4) Refeyn, <https://www.refeyn.com/>.
- 5) F. Soltermann, E. D. B. Foley, V. Pagnoni, M. Galpin, J. L. P. Benesch, P. Kukura, W. B. Struwe : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 10774 (2020).
- 6) D. Wu, G. Piszczek : *Anal. Biochem.*, **592**, 113575 (2020).



西山嘉男 (Yoshio NISHIYAMA)
金沢大学理工研究域 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)。京都大学大学院理学研究科化学専攻修了。理学 (博士)。《現在の研究テーマ》時間分解分光分析法による金属ナノ粒子生成過程の解明。《趣味》子供とのキャッチボール。
E-mail : yosil166@se.kanazawa-u.ac.jp

アルキル基型逆相固定相の保持のメカニズムについて

長 江 徳 和, 塚 本 友 康, 小 山 隆 次

1 はじめに

現在は、クロマトグラフィーを最初に提唱したロシア人植物科学者 Tswett の 1903 年の論文発表から 100 年以上経過し、また 1969 年の Kirkland らによる HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) の発表から 50 年以上経過しており、分離分析の手法としてクロマトグラフィーは欠かすことのできないものとなった。クロマトグラフィーの分離モードの中でも逆相クロマトグラフィーは使用頻度が高く汎用性の高い分離分析技術である。1970 年代から 1980 年代は基礎的な固定相の保持機構など様々な角度からの研究が行われたが、その後は新規固定相や応用例など実用的な研究が盛んになった。逆相クロマトグラフィーにおいて現在は「固定相とはどのようなものでどのように作用するものなのか。」などの基礎的な事柄は等閑になり、装置の操作方法や分離分析の応用などの実務的な事柄が重要視され、一つの基礎的な事柄として、「C18 固定相 (カラム) は C8 固定相 (カラム) に比べ固定相の疎水性が高いので保持が大きい。」と多くのクロマトグラフィーは認識している。しかしこれは真実を正しく表現しておらず、「メタノール/水系移動相を用いた場合 C18 カラムは C8 カラムに比べ充填剤の炭素含有量が高いので保持が大きい。」、さらに「テトラヒドロフラン (THF)/水系移動相を用いた場合 C18 カラムは C8 カラムに比べアルキル鎖が長いので保持が大きい。」がより正確な表現である。

本稿では逆相カラムの保持について従来とは異なる視点から述べる。逆相クロマトグラフィーにおける保持は疎水性相互作用以外に残存シラノール基の影響やフェニル基などの固定相の π - π 相互作用などの 2 次的相互作用が働くが、疎水性相互作用のみについての議論をするために、固定相はアルキル基型とし、残存シラノール基の影響を受けない中性化合物の保持について記述する。

2 アルキル基固定相の状態

オクタデカン ($C_{18}H_{38}$) やオクタン (C_8H_{18}) のようなアルカンはメタノールに混ざり合わないことから、メタノール/水系移動相を通液した場合、固定相のアルキ

ル基はこの移動相との接触面積が最小になる様なコンフォメーションを取ると考えられる。またこれらのアルカンは THF とは混ざり合えるため、THF/水系移動相を通液すると塊状態になっているアルキル基の内部に THF は浸透し、THF 濃度が高くなれば、アルキル基とアルキル基の間に THF が十分浸透し、アルキル基はほぼ立ち上がった状態になると考えられる。図 1 には移動相中の有機溶媒濃度と固定相 (C18, C30) への有機溶媒の溶媒和量の関係¹⁾を示す。また図 2 にはメタノールと THF の固定相への溶媒和状態¹⁾を示す。カラムサイズ 150 mm×4.6 mm ID のカラム管には、炭素含有量が 16 % の C30 充填剤および C18 充填剤は約 1.5 g 充填されており、カラム内の固定相容量は C30 と C18 両充填剤とも約 0.35 mL と計算される。図 1 の C18 充填剤への溶媒和量はメタノールが約 0.06 mL に対し THF は 6 倍の約 0.36 mL であり、C18 固定相の容量とほぼ

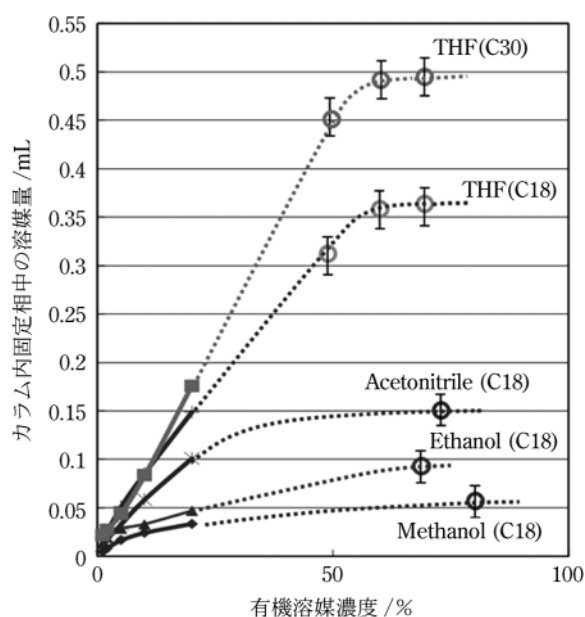


図 1 移動相中の有機溶媒濃度と固定相への有機溶媒の溶媒和量の関係

カラム, 150 mm×4.6 mm i.d., 5 μ m, C18 (% C=16 %), C30 (% C=16 %), 10-nm 細孔径; 移動相, 有機溶媒/水, 有機溶媒濃度は図の横軸に表示; カラム温度, 40 $^{\circ}$ C.

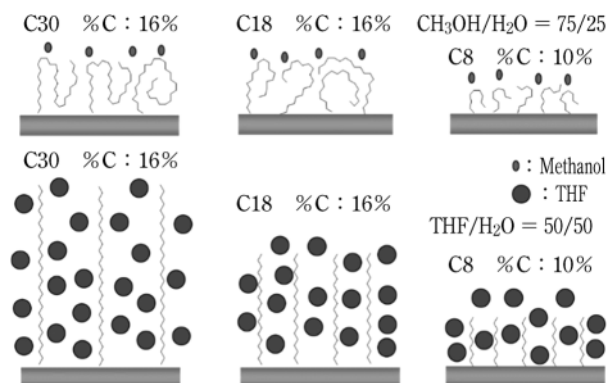


図2 メタノールとテトラヒドロフラン（THF）の固定相への溶媒和状態

同じ量の THF が溶媒和していることになる。また C30 充填剤への THF の溶媒和量は 0.49 mL と C18 充填剤の約 1.4 倍となり、アルキル鎖長の長い溶媒和量も増えたことになる。このようなことから、図 2 に示されたような固定相の状態が推察される。

3 メタノール/水系移動相を用いた時のアルキル基固定相の保持力

3・1 疎水性の比較的高い化合物の保持

逆相クロマトグラフィーで使用されるアルキル基固定相は C30, C18, C8, C1 (TMS, トリメチルシリル化) 等があり、それぞれのアルキル基の疎水性により保持力が決まると多くのクロマトグラファーが考えている。「C18 固定相は C8 固定相より疎水性が高いので、C18 カラムの方が C8 カラムより保持が大きい。」ともしばしば言われている。実際に同じ平均細孔径 12 nm, 比表面積 340 m²/g のシリカ基材から製造されエンドキャッピングを施した C18 カラムと C8 カラムをメタノール/水移動相を用いて比較すると、C18 カラムの方が C8 カラムよりも保持が大きくなる。しかし同様に C30 カラムと C18 カラムを比較すると、C30 トリアコンチル基は嵩高く、結合密度が上がらず、結果として C30 充填剤は C18 充填剤とほぼ同じ炭素含有量となり、C30 カラムと C18 カラムの保持はほぼ同じであった。それぞれの充填剤の炭素含有量を比較すると、C30 充填剤は 18 %, C18 充填剤も 18 %, C8 充填剤は 11 % であった。また、C18 オクタデシル基の結合密度を取って低くし、炭素含有量を 11 % とした C18 充填カラムは、炭素含有量 11 % の C8 カラムとほぼ同じ保持であった。以上のことから保持力はアルキル鎖長ではなく充填剤の炭素含有量でほぼ決まることが分かる。

表 1 にメタン、オクタン、オクタデカンおよびトリアコンタンの疎水性 (LogP) と水への溶解度を示す。LogP は n-オクタノールと水への分配濃度比の対数である。オクタンとオクタデカンの LogP の差は 4, オクタデカンとトリアコンタンの LogP の差は 4.91 であ

表 1 メタン、オクタン、オクタデカン、トリアコンタンの疎水性と水への溶解度

	Methane (C1)	Octane (C8)	Octadecane (C18)	Triacontane (C30)
疎水性 (Log P)	1.09	5.18	9.18	14.09
水への溶解度 (mg/L)	22.6	0.66	0.006	8.84×10^{-10}

る。これは n-オクタノールと水への分配濃度比が 10,000 倍以上異なることを示しており、非常に大きな疎水性の差になる。しかし水への溶解度がオクタデカンおよびトリアコンタンは極端に低いことから、この水への溶解度の低さが疎水性に大きく反映していると考えられる。実際の逆相クロマトグラフィーの保持はブチルベンゼンの様な溶質の移動相と固定相への分配量比により決まるのであって、オクタデシル基固定相自体の水への分配や溶解度は溶質の保持には無関係である。

固定相と移動相への溶質の分配が主な分離機構とされる逆相クロマトグラフィーにおける保持係数 k と溶質の固定相と移動相への分配比 K_D は以下の式で示される。

$$k = \frac{S}{M} = \frac{S_D \times V_S}{M_D \times V_M}$$

$$K_D = \frac{S_D}{M_D}$$

$$K = K_D \times \frac{V_S}{V_M}$$

S は固定相中の溶質の存在量, M は移動相中の溶質の存在量, S_D は固定相中の溶質の分配濃度, M_D は移動相中の溶質の分配濃度, V_S は固定相の体積 (容積), V_M は移動相の容積である。保持係数 k は分配比 K_D とは異なり、保持係数は固定相と移動相への溶質の分配量の比であるのに対し、分配比は固定相と移動相への溶質の分配濃度比である。したがって、上記の保持係数の式にある様に保持係数は分配比に固定相の体積 (容積) を乗じ、移動相の容積を除いたものである。異なる炭素含有量の C18 充填剤を製造した場合、同じ C18 固定相があるので、分配比は同じであると仮定すると、固定相と移動相の体積 (容積) 比が保持係数にかかわってくる。つまり固定相と移動相の体積比 (固定相体積/移動相体積) が 1/2 になると保持係数も 1/2 になる。表 2 に炭素含有量 18 % と 11 % の C18 充填剤と 11 % の C8 充填剤の結合密度、固定相体積および移動相体積を示す。これらの値から表 2 の 3 種の充填剤の保持係数と分配比の関係を以下に示す。

C18 と C8 固定相分配比 (K_D) は

$$K_{D_{C18}}, K_{D_{C8}}, K_D = \frac{S_D}{M_D}$$

表2 C18 カラムと C8 カラム物性値

固定相	炭素含有量	結合密度	固定相体積	移動相体積
C18(A)	18 %	2.3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	0.4 mL	1.6 mL
C18(B)	11 %	1.2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	0.23 mL	1.77 mL
C8	11 %	2.4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	0.23 mL	1.77 mL

C18(A) の場合

$$K_{\text{C18}} = \frac{S}{M} = \frac{S_D \times V_S}{M_D \times V_M} = \frac{S_D \times 0.4}{M_D \times 1.6} \\ = \frac{S_D}{M_D} \times 0.25 = 0.25 K_{\text{DC18}}$$

C18(B) の場合

$$K_{\text{C18}} = \frac{S}{M} = \frac{S_D \times V_S}{M_D \times V_M} = \frac{S_D \times 0.23}{M_D \times 1.77} \\ = \frac{S_D}{M_D} \times 0.13 = 0.13 K_{\text{DC18}}$$

C8 の場合

$$K_{\text{C8}} = \frac{S}{M} = \frac{S_D \times V_S}{M_D \times V_M} = \frac{S_D \times 0.23}{M_D \times 1.77} = \frac{S_D}{M_D} \times 0.13 \\ = 0.13 K_{\text{DC18}}$$

炭素含有量 18 % と 11 % の C18(A) と C18(B) の保持係数 k はそれぞれ $0.25K_{\text{DC18}}$ と $0.13K_{\text{DC18}}$ となり、同じ C18 固定相であれば炭素含有量が異なっても K_{DC18} 値は同じであるとする、保持係数については、C18(A) は C18(B) のほぼ 2 倍になり、これは実験結果と一致する。また、同じ炭素含有量 11 % の C18(B) と C8 を比較すると、保持係数はそれぞれ $0.13K_{\text{DC18}}$ と $0.13K_{\text{DC8}}$ となる。実験結果は両カラムでほぼ同じ保持係数を示したことから、C18 と C8 の分配比 K_{DC18} と K_{DC8} はほぼ同じ値となる。これは例えば溶質としてのベンゼンにペンチル基が結合したアミルベンゼンから見れば、メタノール/水移動相と C18 固定相への分配比率は、メタノール/水移動相と C8 固定相への分配比率と同じであり、オクタデカンとオクタンの疎水性を比較すれば、当然ながらオクタデカンの方が高いが、アミルベンゼンの分配比率から比較した場合には、C18 固定相と C8 固定相には大きな差がないことになる。同じ炭素含有量 18 % の C30 充填剤と C18 充填剤も保持がほぼ同じことから、同様に、C30 固定相と C18 固定相もアミルベンゼンの分配比率から比較した場合には、大きな差がないことになる。極端な例として、同じシリカ基材を用い炭素含有量が 11 % になる様に結合量を調整した C30 カラム、C18 カラム、C8 カラムは、すべてのカラムでアミルベンゼンはほぼ同じ保持を示すことになる。アルキル鎖長の異なる固定相は、炭素含有量が同じであ

表3 C30, C18, C8, C1 固定相の炭素含有量と疎水性

固定相	炭素含有量	分離係数 α (アミルベンゼン/ ブチルベンゼン)	保持係数 アミルベンゼン の保持係数
C30	18 %	1.72	18.9
C18	18 %	1.68	19.7
C8	11 %	1.55	9.4
C1	4.5 %	1.43	2.3

固定相：シリカ基材の細孔径、12 nm、一官能性試薬 + エンドキャッピング、移動相：メタノール/水=70/30、温度：30 °C

れば、アミルベンゼンの様な溶質の保持はほぼ等しくなる。しかし選択性は固定相により当然異なり、ある固定相が分離できる成分が他の固定相では分離できない場合や、溶出順序が逆になる場合もある。

3・2 アルキル基固定相の炭素一個分の差の認識力

逆相固定相(カラム)の疎水性を比較するパラメーターとして、アミルベンゼンの保持係数(保持時間)や炭素一個分の差の有るアミルベンゼンとブチルベンゼンの分離係数を用いて分離特性等の議論がされている。表3には同じシリカ基材に一官能性シリル化試薬を結合後、同じエンドキャッピングを施した C30, C18, C8 および C1 固定相の炭素含有量、疎水性としてアミルベンゼンとブチルベンゼンの分離係数、更にアミルベンゼンの保持係数を示す。前項で記述している様に C30 固定相と C18 固定相は炭素含有量が同じ 18 % であり、アミルベンゼンの保持係数もほぼ同じであった。C8 固定相は炭素含有量が 11 % でアミルベンゼンの保持係数は C18 固定相に比べ約半分であった。疎水性のもう一方の指標であるアミルベンゼンとブチルベンゼンの分離係数は、アルキル鎖長が短い程小さくなった。これはアルキル鎖長が長い程疎水性が高いことを示している様に見える。これはアミルベンゼンの保持係数が固定相ごとに異なっており、保持時間が大きく異なる条件でのアミルベンゼンとブチルベンゼンの分離係数を比較している。保持係数(k)と分離度(R)の関係を以下に示す。

$$R_S = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k}{k + 1} \right)$$

N は理論段数、 α は分離係数である。この式は保持係数 k の値により分離度が変わることを示している。そこで同じ移動相条件ではそれぞれの固定相で保持時間が大きく異なるので、移動相の有機溶媒濃度を変え、同じ保持時間で比較を行った。C30, C18, C8 および C1 カラムを用いエチルベンゼンの保持時間が約 8.2 分になる様に移動相中のメタノール濃度を調整した時の標準試料のクロマトグラムを図3に示す。炭素一個分の差であるエチルベンゼン(ピーク6)とトルエン(ピーク4)のピー

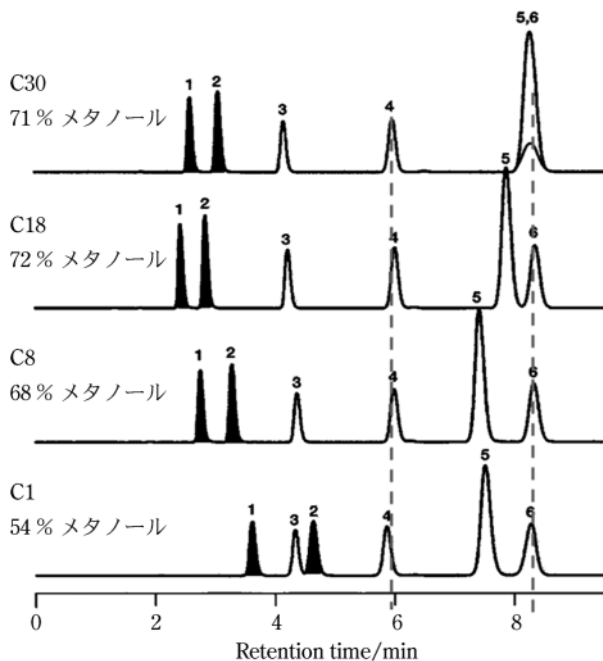


図3 エチルベンゼンの保持時間を合わせた場合の標準試料の分離

カラム, 固定相は図中に表示, 150×4.6 mm i.d.; 移動相, メタノール/水, 有機溶媒濃度は図中に表示; 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 30 °C; ピーク, 1=メチルパラベン, 2=エチルパラベン, 3=ベンゼン, 4=トルエン, 5=ナフタレン, 6=エチルベンゼン。

クを比較すると, すべてのカラムでほぼ同じ溶出時間であった。このことは同じ保持時間になる様に調整した条件下では, どの固定相でも炭素一個分の差をもつ化合物の分離係数は同じになり, 炭素一個分の差を認識する能力は同じであることを意味している。炭素一個分の差をもつ化合物の分離係数を疎水性のパラメーターとした場合, 同じ移動相条件では炭素含有量が高く保持時間が長くなる程, 疎水性が高い傾向があるが, 保持時間が一定になる様に移動相条件を調節すると, 炭素含有量やアルキル鎖長に関係なく, 疎水性はすべての固定相で同じであった。前項でも述べたが, それぞれの固定相で分離選択性は異なるため, 図3に示されている極性の高いメチルパラベンやエチルパラベンおよび二重結合の多いナフタレンの保持時間や溶出パターンは固定相間で異なっている。特にC1固定相ではエチルパラベンはベンゼンより長い保持時間であり, 溶出順序が逆転した。

3.3 極性の比較的高い化合物の保持

図4には標準試料の分離をメタノール濃度の異なる移動相を用いて比較した。前項で述べたように炭素含有量が同じC30カラムとC18カラムのアミルベンゼンの保持時間はほぼ同じであり, 炭素含有量の低いC8カラムのアミルベンゼンの保持時間はほぼ半分であった。3番のフェノールに着目すると, メタノール/水=75/25

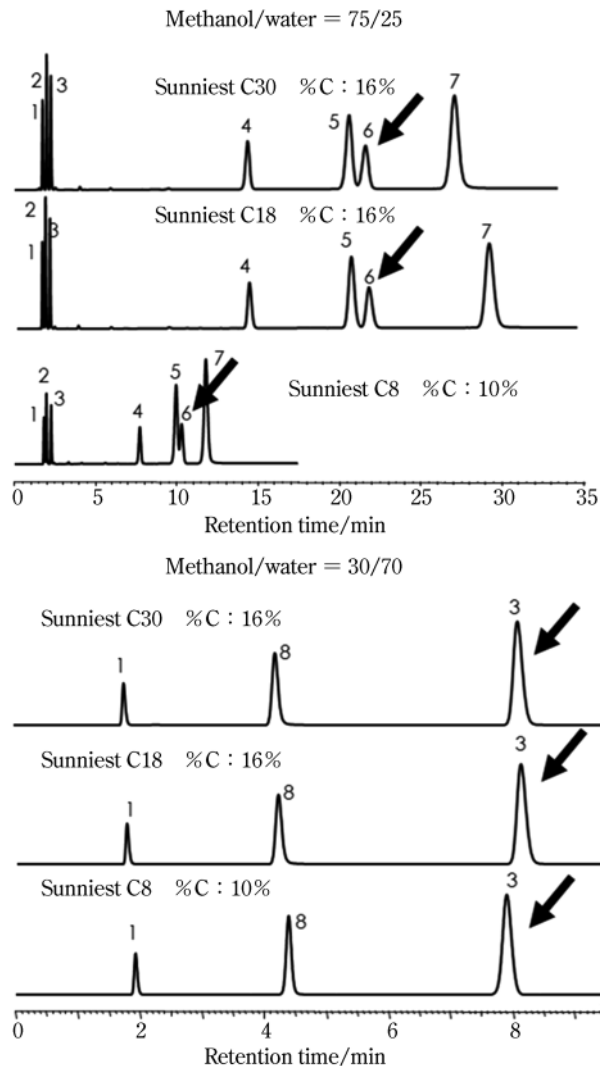


図4 アミルベンゼンとフェノールの保持の比較

カラム, カラム名は図中に表示, 150×4.6 mm i.d.; 移動相, メタノール/水, 有機溶媒濃度は図中に表示; 流速, 1.0 mL/min; カラム温度, 40 °C; ピーク, 1=ウルシル, 2=カフェイン, 3=フェノール, 4=プチルベンゼン, 5=o-ターフェニル, 6=アミルベンゼン, 7=トリフェニレン, 8=ピリジン。

移動相では保持時間が2分台で保持自体は非常に小さいが, 3種のカラムともほぼ同じ保持の見える。メタノール/水=30/70移動相を用いて, フェノールの保持時間を長くして比較すると, アミルベンゼンとは異なり, C30, C18およびC8カラムでほぼ同じ8分前後の保持時間を示した。このことはアミルベンゼンとフェノールでは固定相との相互作用が異なることを意味している。図5には溶質が相互作用する固定相の部位の模式図を示す。アミルベンゼンはオクタデカンやオクタンに可溶で, 固まった固定相内部に入り込むことができるが, 極性が高くなったフェノールの場合は, オクタデカンやオクタンに難溶になるため, 溶媒和している固定相の表面が主な相互作用場となる。したがって同じシリカ基剤を用いたC18カラムとC8カラムでは, 炭素含有量

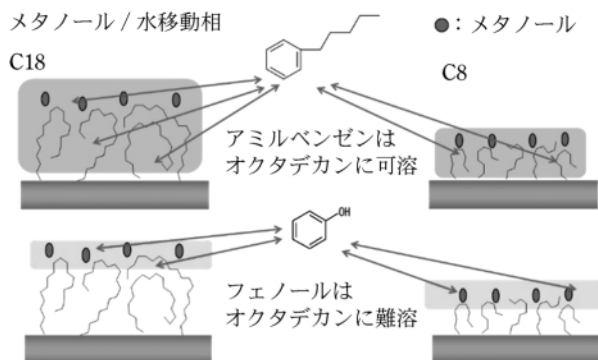


図5 溶質が相互作用する固定相の部位

が異なり、固定相全体で相互作用するアミルベンゼンの保持時間は異なるが、固定相表面の面積は大差ないため、フェノールの保持時間はほぼ同じであったと推察される。巨大分子のタンパク質は固定相の表面と相互作用すると考えられ、高極性化合物の分離挙動がタンパク質と同様になった実験結果²⁾からもフェノールのような極性化合物は固定相表面が主な相互作用場であることが肯定された。

4 THF/水系移動相を用いた時のアルキル基固定相の保持力

図6にはメタノール/水系およびTHF/水系移動相を用いた場合の分離を示す。炭素含有量が同じC30カラムとC18カラムのアミルベンゼンの保持の比較において、メタノール/水系移動相では今まで述べてきた様に保持の差はほとんどないが、THF/水系移動相ではC30カラムはC18カラムより大きな保持を示し、C8カラムは最も小さな保持であった。これは図2に示されている様にTHFは固定相内部に浸透し、THF濃度が50%になるとほぼアルキル基が立ち上がった状態になる。また保持しない溶質の溶出時間（ホールドアップタイム）がTHFの溶媒和量の増加量に伴い減少することから、溶媒和したTHFは移動相としてではなく、固定相として働いている事が示されている。溶媒和した溶媒とアルキル基全体が固定相として働くため、アルキル鎖長の最も長いC30固定相が最も固定相容量が大きくなり、固定相への溶質の分配量も多くなることから、保持がもっとも大きくなったと考えられる。またTHF/水系移動相はメタノール/水系移動相に比べ、溶出順序が大きく異なり、選択性の変化が大きい、これは移動相が変わっただけでなく、THFの溶媒和量がメタノールに比べ多いことと、固定内部に浸透していることから、固定相自体が変化したと考えられ、その結果分離選択性が大きく変化したと推察される。

5 まとめ

アルキル基型逆相カラムは固定相の種類ではなく、固

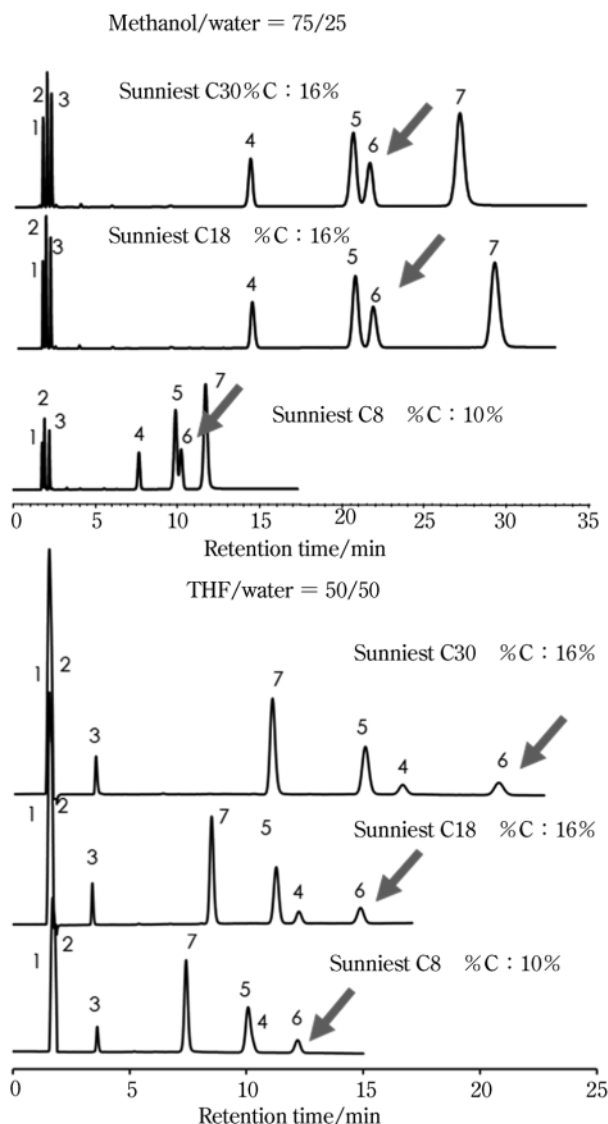


図6 メタノール/水系およびTHF/水系移動相を用いた分離
移動相は図中に表示、他の条件は図4と同じ。

定相の容量で保持がほぼ決まることを明らかにした。メタノール/水系移動相では充填剤の炭素含有量が、THF/水系移動相ではアルキル鎖長が保持の増減に大きくかわる事も明らかにした。炭素一個の差を認識する能力は保持を同じにすればアルキル鎖長に関係なくどの固定相も同じことや、溶質の極性の度合いにより相互作用が働く固定相の部位が異なることを認識する事が、今後の逆相モードの分離分析方法開発へのヒントにつながれば幸いである。

文 献

- 1) 長江徳和：LCとLC/MSの知恵，1，8（2020）。
- 2) 長江徳和：JASIS2020，クロマニックテクノロジーズ新技術説明会。
(http://chromanik.co.jp/info/wp-content/uploads/2020/12/jasis2020s_c.pdf)（2021年6月15日，最終確認）。



長江徳和 (Norikazu NAGAE)
株式会社クロマニックテクノロジー (〒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



小山隆次 (Ryuji KOYAMA)
株式会社クロマニックテクノロジー (〒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



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

会社のホームページURL :

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

関連製品ページURL :

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

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

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]

光透過式遠心沈降法による粒子径測定装置の開発

高分解能測定事例の紹介

山口 哲 司

1 はじめに

ナノテクノロジーにより生み出されたさまざまなナノ粒子材料、特に大きさが 100 nm 以下の粒子（いわゆるナノ粒子）が様々な用途で生成されている¹⁾。粉体工学の分野では、液中分散ナノ粒子のサイズ分布は、簡便に測定できる動的光散乱法²⁾ (Dynamic Light Scattering, 以下 DLS という) で測定されることが多い。この方法では、分布幅の狭い単分散サンプルの測定精度は優れているものの、分布幅の広いサンプルの場合、逆問題を解く粒子径算出演算の特性上、分布幅の測定精度が低い欠点がある。また、分布幅の広いサンプルでは、様々な粒子径の粒子が混在しているため、小粒子が大粒子の影に隠れてしまう現象や、大粒子の散乱光強度が小粒子のそれより粒子径比の 6 乗倍で大きいことから、小粒子の存在が過少評価されてしまう現象などにより粒子径分布を正確に測定できない場合がある。

一方、光透過式遠心沈降法³⁾ (Disc Centrifugal Photosedimentometry, 以下 DCP という) では、測定するサンプル中に様々な粒子径の粒子が混在していても、粒子の質量に依存した沈降速度で沈降するため、重い粒子は速く、軽い粒子は遅く沈降する。つまり、均一の密度を持つ粒子において、粒子径の大きい粒子から小さな粒子に並び直すように分級されながら沈降していく。この大きさ順で落ちてくる粒子の濃度を光の透過率を使って求めるため、先に述べた DLS のような問題は生じず、分布幅精度・分解能が高い粒子径分布を測定することが可能になる。今回開発した光透過式遠心沈降法の粒子径分布測定装置を用い、多峰性サンプルや分布幅の広いサンプルなどを測定し、結果を評価したので報告する。

2 実 験

2.1 サンプル

装置を評価するためのサンプルとして、Thermo Fisher Scientific (以下 TFS という。) 社製の単分散シリカ標準粒子と Sigma-Aldrich (以下 SA という。) 社製の単分散シリカ標準粒子、TFS 社製単分散ポリスチレンラテックス (Polystyrene latex, 以下 PSL という)

表 1 シリカ粒子 (TFS 社製) 情報

カタログ番号	8050	8070	8100	8150
公称径 (μm)	0.5	0.7	1.0	1.5
値付径 (μm)	0.48±0.02	0.73±0.02	0.99±0.02	1.57±0.02
粒子密度 (kg/m ³)	1830	1980	2010	2180
演算用粒子密度 (kg/m ³)	2000	2000	2000	2000
屈折率	1.45	1.45	1.45	1.45
濃度 (%)	2	2	2	2

表 2 シリカ粒子 (SA 社製) 情報

カタログ番号	56799	56796	56798	44054
公称径 (μm)	0.15	0.5	1.0	5.0
値付径 (μm)	0.15±0.01	0.49±0.02	1.04±0.04	4.83±0.19
粒子密度 (kg/m ³)	1800-2000	1800-2000	1800-2000	1800-2000
演算用粒子密度 (kg/m ³)	1900	1900	1900	1900
屈折率	1.45	1.45	1.45	1.45
濃度 (%)	5	5	5	5

標準粒子と TFS 社製で 3 種の単分散 PSL 粒子が、指数等間隔の粒子径を持つ粒子が等量比率で混合されている TFS 社製 Tri-Modal Picket Fence PSL (以下 TPF-PSL という。) 粒子、CMP スラリーとして市販されている分布幅を持つ Chemical Mechanical Polishing (以下 CMP という。) 用シリカ粒子を準備した。粒子密度は 1980 kg/m³、屈折率 1.45 である。表 1 に NIST トレーサブルの TFS 社製の 4 種類の単分散シリカ粒子の情報を示す。表 2 に NIST トレーサブルの SA 社製の 4 種類の単分散シリカ粒子の情報を示す。

表 3 に NIST トレーサブルの TFS 社製の 5 種類の PSL 粒子の情報を示す。表 4 に NIST トレーサブルの TFS 社製の ISO 評価サンプル TPF-PSL 粒子の情報を示す。

密度勾配水は、富士フイルム和光純薬製試薬特級スク

表 3 PSL 粒子 (TFS 社製) 情報

カタログ 番号	4011A	4013A	4016A	4018A	4202A
公称径 (μm)	1.1	1.3	1.6	1.8	2.0
値付径 (μm)	1.10 ± 0.02	1.36 ± 0.02	1.59 ± 0.02	1.75 ± 0.02	2.02 ± 0.02
粒子密度 (kg/m^3)	1050	1050	1050	1050	1050
屈折率	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
濃度 (%)	1	1	1	1	1

表 4 TPF-PSL 粒子 (TFS 社製) 情報

名 称	Tri-Modal Picket Fence Sample Log-Spaced, Monodisperse PSL		
値付径 (μm)	1.59	2.50	4.00
粒子密度 (kg/m^3)	1050	1050	1050
屈折率	1.58	1.58	1.58
粒子濃度 (%)	0.5		
濃度 (%)	33.3	33.3	33.3

コースを、純水装置 (ヤマト科学社製 WE21) にて得た純水 (比抵抗値 $263 \text{ k}\Omega\text{m}$) にて希釈した水溶液を作成した。シリカ粒子測定時は 8~24 % の密度勾配層を使用し、PSL 粒子測定時は 2~6 % の密度勾配層を使用した。演算時には粒子が沈降する範囲に存在するショ糖溶液の平均密度と平均粘度を使用し、密度・粘度・屈折率はすべて温調温度 30°C で校正された値を使用している。

2・2 光透過式遠心沈降法

使用した DCP 装置は、堀場製作所製遠心式ナノ粒子解析装置 Partica CENTRIFUGE で図 1 (左) である。図 1 (右) にオプションの密度勾配フラクショネータを示す。

光源には LED を搭載し、検出器はフォトダイオードを搭載している。ディスクロータは、アルミニウム製で外径約 200 mm 、リファレンス用セルとサンプル用セルをセットするポートを持ち、このセルポートに、セルとセルキャップとセルカップをセットにしたセルユニットを装着する構造である。セルは、角型のアルミニウム製で外径寸法は約 $15 (\text{D}) \times$ 約 $16 (\text{W}) \times$ 約 $35 (\text{H}) \text{ mm}$ 、光が透過する部分に窓を設けて、光学ガラス窓材をシールして使用している。セルキャップとセルカップはポリアセタール樹脂を使用している。セルキャップは、溶媒の漏れ防止と打ち込みサンプル用の格納部としての機能を両立している。また、セルカップは、セルを格納保護し、発生する遠心力に耐える緩衝材の機能を有する。セ



図 1 Partica CENTRIFUGE (左), 密度勾配フラクショネータ (右)

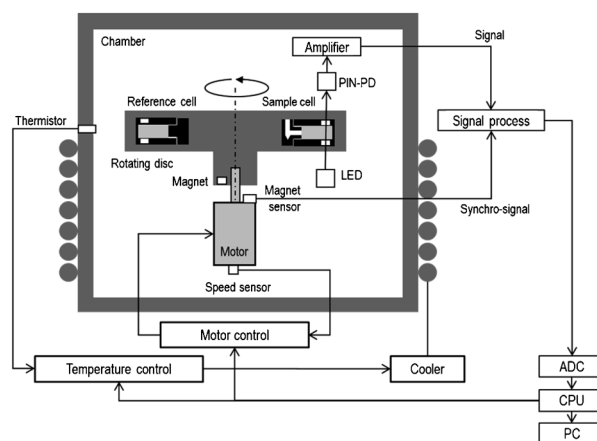


図 2 ブロックダイアグラム

ルのマド部中心が検出位置で、この検出位置の上下に光源と検出器の光軸が合致する構造となっている。測定方法は、一様沈降法とラインスタート法の両法を同じ光学系で、同じセルを使用して計測できるようになっている。ロータの回転制御は、停止状態から 18000 rpm までは定加速度制御、 18000 rpm に到達後は一定速で整定制御する。この最大回転数 18000 rpm での遠心力は $30000 \times g$ である。ロータの回転摩擦による温度上昇を抑えるため、ロータを囲むチャンバー外周を冷凍器からの冷却配管が巻き付けてあり、セル内の液温が 30°C 一定になるように温度調整を行っている。すべての制御はソフトウェアからの指示で行うとともに、検出器からの信号は、プリアンプで増幅され、AD 変換されたのち PC ヘデータを転送される。図 2 にブロックダイアグラムを示す。

ラインスタート法での測定時は、オプションの密度勾配フラクショネータを使用する。図 3 に密度勾配フラクショネータの前パネル部を示す。左側のボトルに低濃度側のショ糖水溶液を、右側のボトルに高濃度側のショ糖水溶液を入れて、吸入パイプを差し込み、ショ糖水溶液を吸入し、チュービングポンプを経由してミキシングユニットに導かれ、混合された水溶液はノズルから排出される。ノズルは、セルの底面に接地するようにセットされる。二つのチュービングポンプは、装置制御部で回転数制御を行う。左のポンプスピードは最大速度から徐

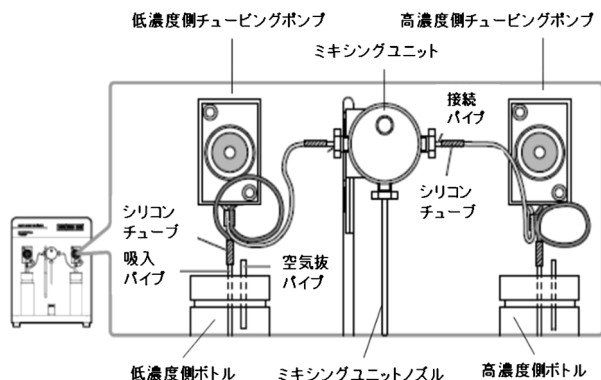


図3 密度勾配フラクショネータの前パネル部

々に減速し停止へ、右のポンプスピードは停止から徐々に加速する。速度設定は11段階で制御する。これにより、低濃度水溶液から順番に高濃度水溶液に切り替えて、セルの底へ注入することで、低濃度、すなわち低密度の液が上へ、高濃度、すなわち高密度の液が下へ層を作る。最後にノズルを抜くと、連続11層の密度勾配液ができあがる。

2.3 演算処理

本装置は液相沈降法を基本とし、光透過法による測定を行う。これは、Stokesの沈降式および吸光度と粒子濃度との比例関係を組み合わせた測定法である。詳細は、ISO 13318-2:2007³⁾に記載されている。密度 ρ_0 kg/m³、粘度係数 η_0 Pa・sをもつ溶媒中に存在する粒子径 D m、密度 ρ Pa・sの粒子は、沈降距離 h m、回転中心から測定点までの距離 r m、回転角速度 ω radians/sにより、Stokesの沈降式(1)に従って、速度 V m/sで沈降する。

$$V = \frac{1}{18} \times \frac{(\rho - \rho_0) h^2 \cdot \omega^2 \cdot r}{\eta_0} \times D^2 \dots\dots\dots (1)$$

本装置の測定方法は、一様沈降法とラインスタート法の2方法の選択が可能である。比較的希薄な分散液をそのまま測定する場合は、再現性精度の良い一様沈降法で測定することを推奨する。一様沈降法では、ブランク測定を行った後、サンプル測定を行う。一方、比較的高濃度の分散液をそのまま測定する場合は、高分解能測定が可能であるラインスタート法で測定することを推奨する。ラインスタート法では、校正測定を行った後、サンプル測定を行う。ラインスタート法用のセルキャップにはサンプル注入口があり、測定準備としてここに所定量である2~10 μ Lの校正サンプルや測定サンプルを注入する。ロータが回転を始めると同時に、サンプルは遠心力によって密度勾配液の最上層に打込まれる構造を持つ。ロータは反時計回りに回転し、両セルが交互にLED光源と検出器との光束を通過するように構成され

ている。リファレンスセルが通った時の光量を $I_r(t)$ 、サンプルセルが通った時の光量を $I_s(t)$ 、回転開始時間 $t=0$ から測定終了時 $t=end$ まで計測する。回転中心から液面までの距離を x_1 m、回転中心から検出面までの距離を x_2 m、 ω_0 radians/sは立ち上がり時の回転角速度、 α radians/s²は立ち上がり時の加速度を表す。測定後、得られた $I_s(t)$ と $I_r(t)$ から式(2)によって吸光度 $ABS(t)$ を求める。

$$ABS(t) = -\log \left(\frac{I_s(t)}{I_r(t)} \right) \dots\dots\dots (2)$$

2.4 粒子径分布演算

式(3)より、横軸の時刻 t に対応する粒子径 $D(t)$ に変換し、縦軸を $ABS(t)$ から頻度%に変換することで面積基準の粒子径分布が得られる。体積基準の粒子径分布への変換は、 $ABS(t) \times D(t)$ で算出される。ラインスタート法では、粒子が沈降する範囲に存在するショ糖溶液の平均密度と平均粘度を使用し、密度・粘度・屈折率はすべて温度で校正された値を使用している。

$$D(t) = \sqrt{\frac{18\eta_0 \ln(x_2/x_1)/1000}{(\rho - \rho_0) (1/3\alpha^2 t^3 + \omega_0 \alpha t^2 + 1/3\omega_0^2 t)}} \quad (0 \leq t \leq t')$$

$$= \sqrt{\frac{18\eta_0 \ln(x_2/x_1)/1000}{(\rho - \rho_0) (1/3\alpha^2 t'^3 + \omega_0 \alpha t'^2 + 1/3\omega_0^2 t' + \omega_{\max}^2 (t - t'))}} \quad (t' \leq t) \dots\dots (3)$$

演算処理の補正係数として、希釈効果を補正するKAMAC補正、粒子の屈折率と粒子径による消光係数を補正する吸光度補正、平滑化処理、演算範囲限定処理、乱流補正、粒子形状補正、空隙率補正などの補正処理が選択できるようになっている。

3 結果と考察

3.1 実験結果

DCP装置の評価のために、単分散標準粒子を使って分解能を評価し、分布の広いシリカスラリーを使って測定再現性・性能を評価した。

表1に示す4種類の粒子径を持つ単分散シリカ粒子を1滴ずつ試験管に滴下し、この混合液から10 μ Lサンプリングしてラインスタート法にて測定を行った結果が図4の体積基準分布である。校正は、カタログNo. 8100の1.0 μ m粒子にて行った。また、4種類のシリカの密度がそれぞれ異なるため、演算には、平均値2000 kg/m³を使用した。結果はグラフ内に記載している通りで、測定径はモード径で、(値付径)は平均径である。混合液を測定したにもかかわらず、4ピークに再度分離し、それぞれの測定径は値付径によく一致していることがわかる。

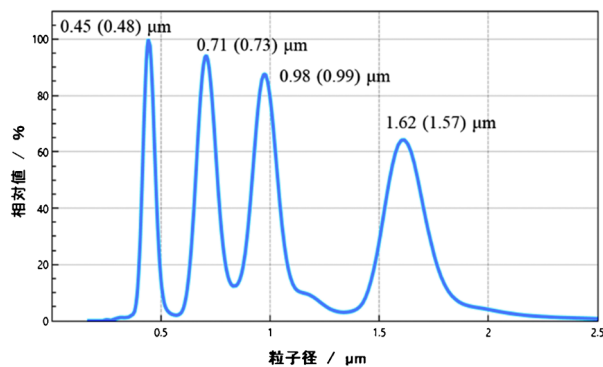


図4 4種混合シリカ粒子（TFS社製）体積基準分布
[データラベル値：測定径（値付径）]

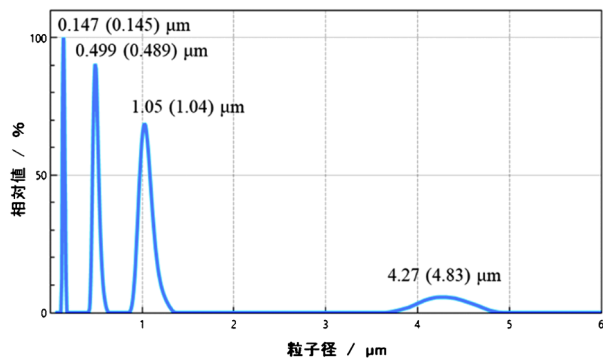


図5 4種混合シリカ粒子（SA社製）体積基準分布
[データラベル値：測定径（値付径）]

表2に示す4種類の粒子径を持つシリカ粒子を1滴ずつ試験管に滴下し、この混合液を10μLサンプリングして測定を行った結果が図5の体積基準分布である。校正は、カタログNo. 8100の1.0μm粒子にて行った。4種のシリカ粒子の密度が一定値でないため、演算には、粒子密度1900 kg/m³を使用した。結果はグラフ内に記載している通りである。測定径と（値付径）はともに平均径である。混合液を測定したにもかかわらず、4ピークに再度分離し、測定径は値付径によく一致していることがわかる。公称径5μm粒子の測定径がやや小さいが、密度値が不明であり絶対値の議論は避けたい。

表3に示す5種類の粒子径を持つ単分散PSL粒子を1滴ずつ試験管に滴下し、この混合液から10μLサンプリングしてラインスタート法にて測定を行った結果が図6の体積基準分布である。校正は、カタログNo. 4010Aの公称径1.0μm粒子にて行った。結果はグラフ内に記載している通りで、測定径はモード径で、（値付径）は平均径である。混合液を測定したにもかかわらず、1から2μmの間に5ピークが確認でき、分解能の高さを証明している。さらに、測定径は値付径によく一致していることがわかる。測定値の差異は、モード径と平均径の差に起因するものと考えられる。

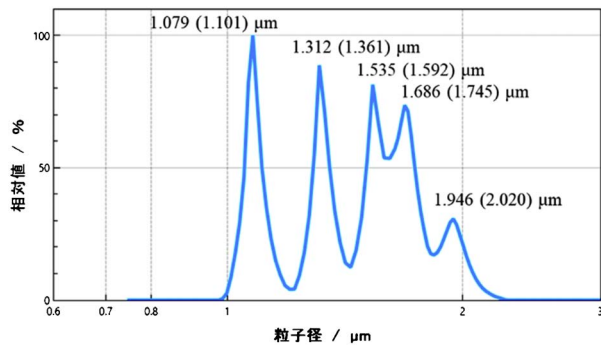


図6 5種混合PSL粒子（TFS社製）体積基準分布
[データラベル値：測定径（値付径）]

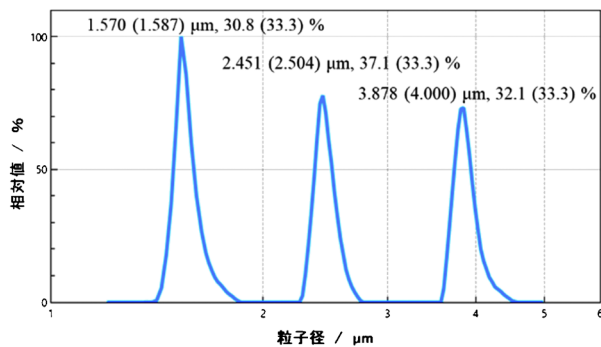


図7 TPF-PSL粒子（TFS社製）体積基準分布
[データラベル値：測定径（値付径）、測定濃度（値付濃度）]

表4に示す3種類の粒子径を持つTPF-PSL粒子を10μLサンプリングして測定を行った結果が、図7の体積基準分布である。校正は、カタログNo. 4010Aの1.0μm粒子にて行った。結果はグラフ内に記載している通りで、測定径と（値付径）はともに平均径である。本サンプルは、3種類の粒子を粒子濃度33.3%ずつの混合したものであり、測定結果から体積基準分布のピーク面積比から粒子濃度を算出すると、30.8/37.1/32.1%であった。混合液を測定したにもかかわらず、3ピークに再度分離し、それぞれの測定径は公称径にはほぼ一致しているとともに、混合比もかなり近い値を示していることがわかる。

CMP用シリカ分散液を純水で吸光度が約1となるように希釈し、一様沈降法にてサンプルを作り直しながら再現性確認試験（ $n=10$ ）測定を行った。表5に示す通り、平均粒子径の平均値は0.1127μmで、CV%は0.4%であった。図8は体積基準分布の10回測定結果の重ね書きを示す。

3・2 測定時の注意点

遠心沈降法で信頼性の高いデータを得るための注意点を列挙する。

- ① 測定可能粒子径（上限）：沈降時に乱流が発生しな

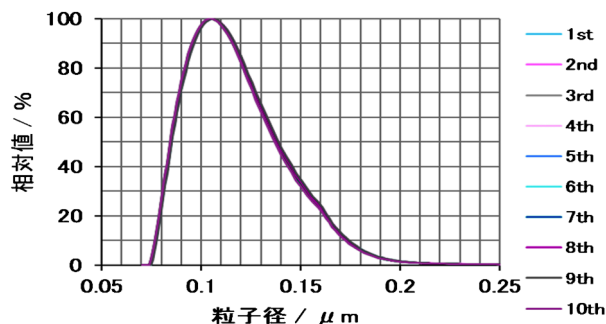


図8 CMP用シリカ粒子体積基準分布

表5 再現性確認試験 (n=10) 結果

測定番号	平均径 (μm)
1st	0.1125
2nd	0.1131
3rd	0.1123
4th	0.1129
5th	0.1125
6th	0.1131
7th	0.1123
8th	0.1130
9th	0.1135
10th	0.1119
平均径 (μm)	0.1127
標準偏差 (μm)	0.0005
相対標準偏差 (%)	0.4 %

い Stokes 域の粒子であること。

- ② 測定可能粒子径 (下限)：ブラウン運動による平均移動距離が、沈降距離の 10 % となる粒子径である。これ以下の粒子はいくら待っても沈降しない。
- ③ 溶媒粘度選択：粗い粒子を測定するときは、高粘度分散媒を、軽い粒子を測定するときは、低粘度分散媒を使うこと。粘度を上げるには、純水の代わりにポリエチレングリコール水溶液を使用すると良い。

- ④ 測定対象となる粒子だけでなく、使用する溶媒の密度も正確に把握しておく必要がある。また、異なる密度をもつ粒子の混合系は測定できない。
- ⑤ ゲル化 (一様沈降法)：高濃度サンプルを測定しようとする、濃縮効果によりゲル化することがある。
- ⑥ 校正測定 (ラインスタート法)：粒子径と密度が既知の粒子を使って、密度勾配液の濃度や液面高さのばらつきなどを校正するために使用する。校正粒子としては、高密度粒子を測定するときは表 1 の TFS 社製のシリカ粒子を、低密度粒子を測定するときは表の TFS 社製の PSL 粒子を推奨する。

4 結 言

DCP 装置を開発し、単分散の標準シリカ粒子や PSL 粒子を使って性能評価・分解能評価を行った。また、分布を持つシリカ粒子を測定し、その再現性精度の評価を行った。その結果、測定対象物が単分散であっても、広い分布幅を持つものであっても、高い分解能と再現性精度で測定評価可能であることが確認できた。今後の開発・商品化されるナノ材料の評価ツールとして期待できる。

文 献

- 1) 一村信吾, 飯島善時, 山口哲司, 叶井正樹, 白川部喜春, 伊藤和輝, 藤本俊幸: “分析化学実技シリーズ 分析編 8. ナノ粒子計測”, (2018), (共立出版)。
- 2) JIS Z 8828, 粒子径解析-動的光散乱法 (2017)。
- 3) JIS Z 8823-2, 液相遠心沈降法による粒子径分布の測定法-第 2 部: 光透過式遠心沈降法 (2016)。



山口哲司 (Tetsuji YAMAGUCHI)

株式会社堀場製作所科学・半導体製品開発センター (〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町 2)。広島大学大学院工学研究科博士課程後期修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》科学機器製品の研究開発, 特に, ナノ粒子計測装置の開発・設計。《主な著書》“分析化学実技シリーズ 分析編 8. ナノ粒子計測” (日本分析化学会編), (共立出版)。《趣味》山歩き。
E-mail : tetsuji.yamaguchi@horiba.com

会社ホームページURL :

<https://www.horiba.com/jpn/>

関連製品ページURL :

<https://www.horiba.com/jp/scientific/products-jp/particle-characterization/particle-size-analysis/details/cn-300-45781/>

TDNMR の基礎と応用例

原 英 之

1 はじめに

核磁気共鳴（NMR＝Nuclear Magnetic Resonance）は、強い磁場の中に試料を置き、核スピンの向きを揃えた分子にパルス状のラジオ波を照射し、スピンを反転させた後、分子が元の安定状態に戻る際に発生する信号を検知して、分子構造などを解析する装置である。化学、物理学、生物学、医学、農業、食品、バイオテクノロジー、医薬品、高分子など、さまざまな分野で使用されている。NMR には、高分解能 NMR と低分解能（低磁場）NMR の 2 種類がある。高分解能 NMR は、タンパク質や核酸などの小さな分子から大きな分子までの構造やダイナミクスの決定に威力を発揮する。装置には大きくて重い高磁場の超伝導マグネットが使われており、高価で、制御された環境に設置しなければならない。一方、低磁場 NMR は、時間領域核磁気共鳴（TDNMR＝Time domain NMR）と呼ばれるものがあり、構造解析の用途には使われないが、運動性の違いから、試料中の分子の物理的性質を評価するために用いられる。装置は小型軽量で、低磁場（0.4 T 以上）のため永久磁石をベースにしており、高分解能 NMR システムに比べてはるかに安価で、設置環境の要求も少ないため、研究所だけでなく工場でも使用できる。図 1 に卓上型 TDNMR の外観図を示す。TDNMR 法の主な利点は、測定の簡便さと速さ、最小限の試料準備、無溶媒・無化学廃棄物、非破壊、分析者への依存度の低さなどである。これらの利点を生かして、TDNMR 法は時間と労力のかかる湿式化学法の代替法として、産業界の品質管理に利用され注目を集めている。高分解能 NMR と TDNMR の違いを表 1 に示す。

2 TDNMR の基礎¹⁾

TDNMR では主にプロトン（水素原子）を観測する。観測対象であるプロトンはプラスの電荷をもっており回転運動をしている。電荷をもった粒子が回転すると、核スピン（磁気モーメント）を生じその大きさは角運動量と、磁気回転比の積で表され、磁気回転比は、核種について一定の値をとる。説明を簡単にするために、プロト



図 1 卓上型 TDNMR 装置（ブルカー社 minispec mq20）
左が磁石及びプローブを含むユニットであり、右が分光器ユニット。

表 1 高分解能 NMR と TDNMR の違い

	高分解能 NMR	TDNMR
周波数	例) 500 MHz	例) 20 MHz
磁 場	11.7 T (超伝導磁石)	0.47 T (永久磁石)
データ処理	FT	緩和曲線
観測対象	核 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ...	核 ^1H , ^{19}F
試料の形状	溶液 (固体)	気体以外
試料管	例) $\phi 5$ mm	例) $\phi 10$ mm
用 途	構造解析	物性評価

ンを小さな磁石、コンパスとみなして説明する。地磁気がない、すなわち外部磁場のない場所にコンパスを置くと、コンパスは一定の向き（北）を向かず、ランダムな方向を向くが、外部磁場、すなわち地磁気がある場所におかれたコンパスは一定方向（北）にコンパスが向く。この状態を平衡状態とする。平衡状態から向きを変えるには外部からエネルギーを加えなければならない。これが、共鳴による励起に相当する。受けたエネルギーは周辺に放出して、元の状態（北向き）、つまり平衡状態に戻ろうとする。これを緩和機構と定義する。つまり緩和機構とはまず磁場中の試料にラジオ波を照射して核スピンを反転させる。反転したスピンはもとの安定した状態へ戻ろうとし、この戻る時間を緩和時間と呼ぶ。

次に実際にどのようにして NMR の信号が観測されるのかを水素原子に戻って考える。水素原子は磁気モーメントを持っている。この磁気モーメントをもつ核が外部磁場中におかれると、ラーモアの歳差運動と呼ばれる、コマの首振り運動の様な動きをする。この時、磁気モーメントの向きは外部磁場に対して、エネルギー準位の異なる平行あるいは反平行の向きを取る。このエネルギー準位をゼーマン準位と呼ぶ。つまり、上向きの磁気モーメントをもつ回転と、下向きの磁気モーメントをもつ回転の 2 種類が存在する。磁気モーメントの向きが外部磁場に対して平行なものの方がエネルギー的には安定であり、これを α 状態。逆平行のものを β 状態と呼ぶ。この二つの準位間のエネルギー差をゼーマンエネルギー (ΔE) といい、原子核が持っている磁気モーメント (μ) と外部磁場 (B_0) の強さに比例し、式(1)で表される。

$$\Delta E = 2 \mu B_0 \dots\dots\dots (1)$$

図 2 は磁気モーメントをもつ水素原子が磁場中でどのような状態にあるかを外部磁場とエネルギーで示した図である。なぜ、エネルギー的に不安定な逆平行状態が存在するのか？ それは、我々の住む世界には熱エネルギーが存在するからである。絶対零度の世界ではスピンはすべて α 状態となるが、熱エネルギーのある場合、逆平行の状態も存在することになる。この時の存在比はボルツマン分布に依存する。ゼーマンエネルギーの分裂幅に相当する電磁波を照射すると低いエネルギー準位 (α 状態) にあるスピンはエネルギーを吸収して高いエネルギー準位 (β 状態) に遷移する。これを NMR 現象という。この時の共鳴周波数は、ラーモア周波数と等しくなる。核磁気共鳴装置の周波数は、その装置の磁場の中での水素原子核のラーモア周波数を指す。TDNMR では約 20 MHz のラジオ波を用いており、この周波数に対応する磁場は約 0.47 T となる。この水素原子のふるまいをベクトル表示で記載したものが図 3A になる。例えば上向きのスピンはラーモア歳差運動を行っていると座標軸で表すと図 3B の様に表現できる。実際には核スピンは一つではなく多くのスピンの観測される (図 3C)。よってそれらをベクトルの和として考えると、図 3D の様に外部磁場中のスピンは z 軸方向に向いた磁気モーメントをもつモデルとして考えることができる。そこで外部磁場中に置かれた試料の水素原子は z 軸方向の磁気モーメントを持った状態であるところをスタート地点として考える。外部磁場中に置かれた試料は熱的に平行な状態にあり、 z 軸方向を向いてる。そこにパルスラジオ波を印加するとスピンを反転させることが可能である。スピンを反転させることで磁気モーメントの向きを任意の向きに変えることが可能である。向きはラジオ波のパルス照射時間に依存する。パルスラジオ波の照射を終えると磁気モーメントは、最初の状態、つまり、 z 軸

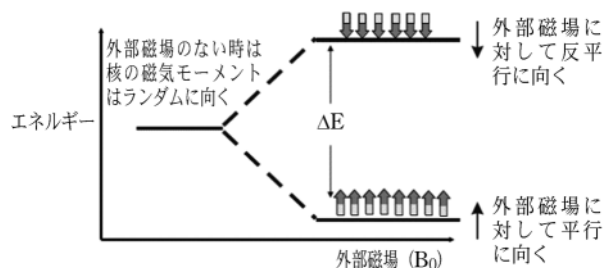


図 2 磁場中における核スピンのエネルギー状態
外部磁場中で核スピンの向きはゼーマン相互作用によって決定される。ゼーマン相互作用によってエネルギー準位が二つに分かれる。

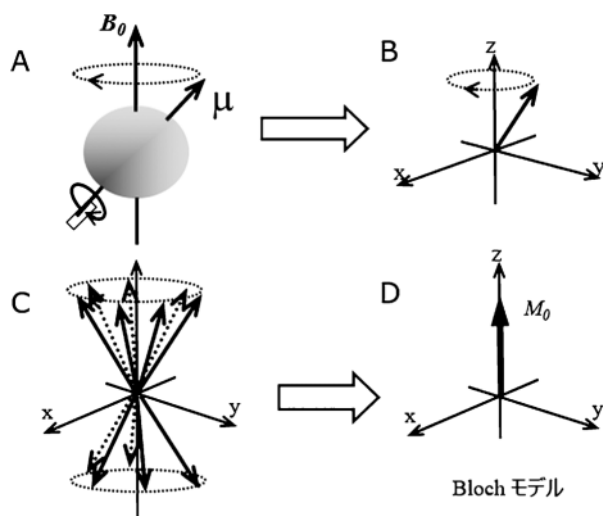


図 3 核スピンのベクトル表示
自転している核スピンは磁気モーメントをもつ。静磁場中では磁気モーメントの集まりは z 軸方向のベクトルとして表される

方向に戻っていく。この戻る機構を緩和といい、戻す時間を緩和時間と呼ぶ。

緩和機構には 2 種類の機構がある (図 4)。一つ目は横緩和あるいはスピンスピン緩和と呼ばれる緩和機構である (図 4A)。これは核スピンの xy 平面上で拡散していく様子を表す現象である。 x 軸方向から 90 度パルスが印加されると磁気モーメントは y 軸方向に向く。90 度倒されたスピンは原子・分子レベルの自然なスピン間の相互作用により xy 平面上で拡散していく。 y 方向の磁気モーメントの大きさをモニターすると次第に信号強度が減少していく様子が観測される。この現象を FID (自由誘導減衰) と呼ぶ。一般に減少の様子は指数関数であらわされ、この時の時定数を T_2 と定義する。しかし実際は、磁石自体の磁場の不均一性及び、磁場内に置かれた試料によって生じる磁化率による磁場の歪みなどによる磁場の不均一性の影響により予測されるよりもはるかに速く減衰する。この実際に観測される減衰を T_2^* で表し、“有効な” T_2 と定義する。よって観測される T_2^* は式(2)で示される。

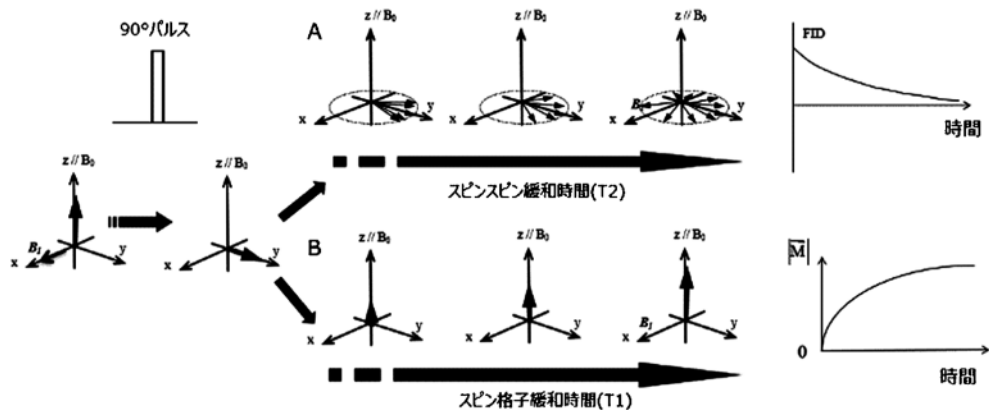


図4 緩和機構 (T_2 と T_1)

スピンスピン緩和時間 (T_2) は 90 度パルス印加後 xy 平面上でのスピンの広がりを示し、減衰する信号が観測される。スピン格子緩和 (T_1) は 90 度パルス印加後 z 軸上にスピンの回復する時間を示し、信号強度の回復が観測される。

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2} \gamma \Delta B \dots \dots \dots (2)$$

$\gamma \Delta B$ は磁場の不均一性を表す項である。この不均一性の影響は固体のような緩和時間の短い試料の場合はあまり問題とならない。しかし、FID 法は固体では緩和時間が極めて短く、パルス照射後の検出器を保護する際に生じる不感時間 (dead time) によって減衰初期のデータが得られないため、実際には 90 度パルスを二つ印加することで見かけ上不感時間をなくせる solid echo 法が多く用いられている。また、この不均一性の項は、90 度パルス印加後に、180 度パルスを印加し磁気モーメントを反転させることで、不均一性によるスピンの拡散を再収束させることができ、キャンセルできる。この再収束して観測される信号をエコー信号と呼び、信号強度は 90 度パルスと 180 度パルスの間隔 τ に対して、 2τ 時間後 ($90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$) に T_2 の時定数で減衰する。この手法をスピンエコー法 (あるいはハーンエコー法) と呼ぶ。しかしスピンエコー法も分子の自己拡散の影響を含む。すなわち、磁場勾配 (不均一磁場) が存在するとき、 τ 時間が長くなるほど自己拡散の影響は大きくなり、観測される信号強度 $M(2\tau)$ は式 (3) の様に表される。

$$M(2\tau) = M(0) \exp \left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D \tau^3 \right] \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 G は不均一な磁場の勾配、 D は自己拡散定数である。拡散の影響は τ の値が大きいほど顕著となるため、 T_2 が長いほどその影響を強く受け、その結果、真の T_2 よりも短く観測されることになる。しかしながらスピンエコー法は拡散係数を観測する有効な手法ともなりえる。この拡散の影響を排除するために $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ で観測されるエコー信号の後 τ 秒後に再度 180 度パルス

を印加しエコー信号を観測する方法がある。この操作を繰り返すことで、($90^\circ - \tau - (180^\circ - 2\tau)_n$) のパルス系列に対して n 個のエコー信号を同時に観測することが可能である。 n を増やすことで τ 時間を短いままに観測することが可能なため、自己拡散の影響を無視することができる。このとき観測されるエコー信号は正負順番に観測されるが、印加するパルスの位相を操作することで、すべて正の信号として観測される。この手法を CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 法と呼び、時間 $2n\tau$ における、エコー信号強度 $M(2n\tau)$ は

$$M(2n\tau) = M(0) \exp \left(-\frac{2n\tau}{T_2} \right) \dots \dots \dots (4)$$

となり、 T_2 を求めることが可能である。

二つ目の緩和機構は縦緩和あるいはスピン格子緩和と呼ばれる緩和機構である (図 4B)。これはパルスラジオ波によって 90 度倒れたスピンの、 z 軸上にベクトルを回復する機構である。 x 軸方向から 90 度パルスが印加されると 90 度倒されたスピンは前述のスピンスピン緩和により xy 平面上で緩和を起すが、同時に元の状態、すなわち z 軸上にスピンの回復していく。 τ 時間後に再度 90 度パルスを印加することで、この回復の様子が観測される。回復は指数関数を反転させた関数であらわされ時間 τ に対して式 (5) の様に表される。この時の時定数を T_1 と定義する。 T_1 と T_2 は必ず $T_1 \geq T_2$ であり、溶液系では $T_1 \sim T_2$ であり固体では $T_1 \gg T_2$ となる場合が多い。

$$M(\tau) = M(0) \left[1 - \exp \left(-\frac{\tau}{T_1} \right) \right] \dots \dots \dots (5)$$

この様にして求められる緩和時間から何が解るのであろうか? 緩和時間は磁場中に置かれた試料のプロトン同士の相互作用の大きさにより決まる。溶液など分子運

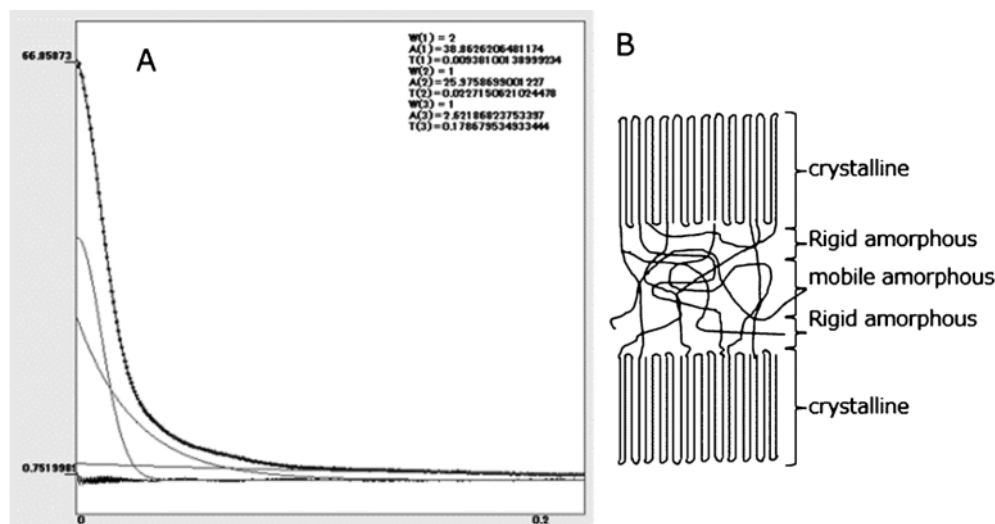


図5 Solid echo 法による高分子の T_2 観測例

例えば高分子に図右に示すような結晶相、アモルファス相 (Rigid, Mobile) がある場合、緩和時間は3成分で示される。結晶相は一般にガウシアンで表され、アモルファス相は指数減衰で観測される。

動性が高い場合、プロトン間の相互作用の影響が小さくなるため、緩和に時間がかかる。つまり緩和時間は長く観測される。逆に固体など分子運動性が低い場合、プロトン間の相互作用の影響は大きくなるため、速やかに緩和がおこる。つまり緩和時間は短く観測される。このように緩和時間は分子のブラウン運動や結合の回転などを反映する。つまり緩和時間から試料の状態 (堅さ、柔らかさ) や状態変化を観測することが可能となる。

次に解析例を示す。図5Aはポリマー試料の例である。ポリマー試料の場合、分子量も大きく、運動性も制限されるため緩和時間は短く観測される。ポリマーの中でも構造は一樣ではなく結晶相、アモルファス相が含まれるものが存在する (図5B)。そのような場合、結晶相では緩和時間がより短く、また、双極子相互作用のため指数減衰ではなく、ガウシアン減衰がみられる。アモルファス相ではモバイル成分はより長く緩和時間が観測される。緩和曲線の複数成分解析を行うことでそれぞれの比率や、緩和時間を求めることができる。

溶液の場合は、ポリマーに比べ長い緩和時間として観測される。容器試料の中でも例えば水と油では緩和時間は大きく異なる。水は分子量が小さいため緩和時間も長く、3秒ほどにもなる。油は分子量が大きいため数十msのオーダーで観測されるものが多い (図6)。この緩和時間の違いから、水分、油分などの定量も可能である。

3 TDNMR の活用例

TDNMRは試料調製、測定 of 簡便さから産業分野でのQA/QCに用いられることが多い。そのなかでも、食品分野、材料分野で多く用いられている。ここではTDNMRの応用例について紹介する。

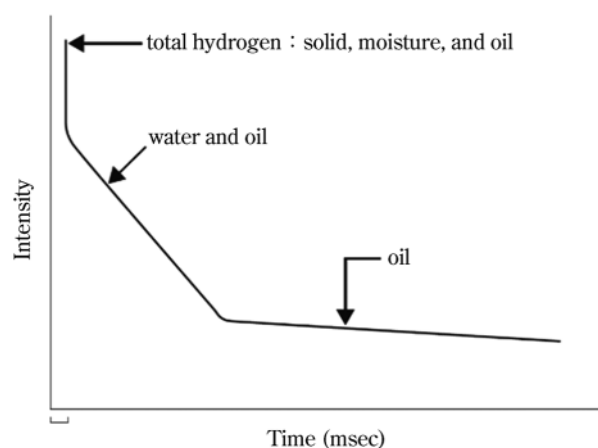


図6 水と油の緩和時間

3.1 SFC (固体脂肪含量)²⁾

産業界でTDNMRが最も多く用いられているアプリケーションは食用油脂のSFC (固体脂肪含量) の決定である。油脂のSFC測定は食品加工などの分野で品質管理、品質保証のために多く用いられており、国際標準測定法^{3)~5)}にも制定されている。TDNMRの T_2 緩和時間の測定法の一つであるFID信号の減衰成分のうち、速く減衰する成分 (固相) と遅く減衰する成分 (液相) の比から、試料の固相、液相の比を観測し、結果を含有量%で決定する (図7)。固相、液相比のわかった3本の標準試料で検量線を引くことでSFCの絶対値を数秒で求めることが可能である。測定時間及び測定精度の点からも、NMRによる測定は他の滴定法や膨張法よりも優れている。脂肪酸の固相比の温度変化からは固相油の結晶体の性質の情報を得ることができる。ココアバターやチョコレートなどの初期の結晶化、主な結晶化ステッ

ブ、最終的な固体脂含量がわずか2時間足らずで測定可能である⁶⁾。

3.2 水分・油分量の決定

食品分野において、SFC 測定に次いで重要な測定法は水分、油分決定である。油分は食品中では最も長い緩和成分として観測されることが多い。よって一定時間後に観測されるエコー信号の強度がそのまま油分量として評価可能である。一方水分量の測定は全水素量、すなわち最初の FID 信号強度から油分量を差し引いた大きさが水分量に比例する (図 8A)。図 8B は菜種中の油分量

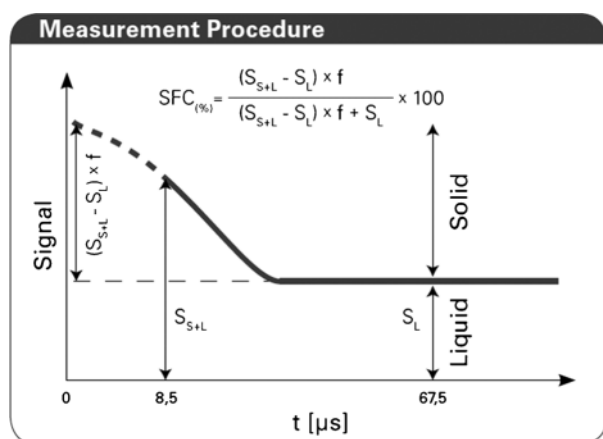


図 7 油脂固相比の緩和曲線と計算式

を求めた結果である。実際の油分量との相関係数は 0.9968 であり、非常に精度良く求められることがわかる。図 8C は菜種中の水分量を求めた結果である。実際の油分量との相関係数は 0.9804 であり、こちらも非常に精度良く求められることがわかる。ただし、水分量は油分との差分から求めるため油分よりはやや、相関係数は悪くなっている。

3.3 W/O 及び O/W の粒径分布

TDNMR に磁場勾配ユニットを組み合わせることで拡散係数を求めることが可能である。この拡散係数を応用したアプリケーションに W/O (油中水滴) あるいは O/W (水中油滴) での粒径分布の決定がある。この手法は Unilever によって開発されたアプリケーションであり、マーガリンやバターの W/O の粒径や、マヨネーズ、ドレッシングなどの O/W の粒径分布を求めることが可能である⁷⁾。これらの粒径分布は食品の品質保持期間だけでなく、味覚にも影響を与えると考えられており、特に水分量の多いスプレッドでは大きな水の粒子があると微生物の汚染源になりやすくなるとされている。よって小さな粒径であることを評価、確認することは品質管理の上で重要である。水エマルジョン中での油の粒径分布は、水の粒径分布同様エマルジョンの特性を理解するのに重要な知見となる。この分布は食品の味や、におい、見た目に関与すると報告されてる。図 9 に市販

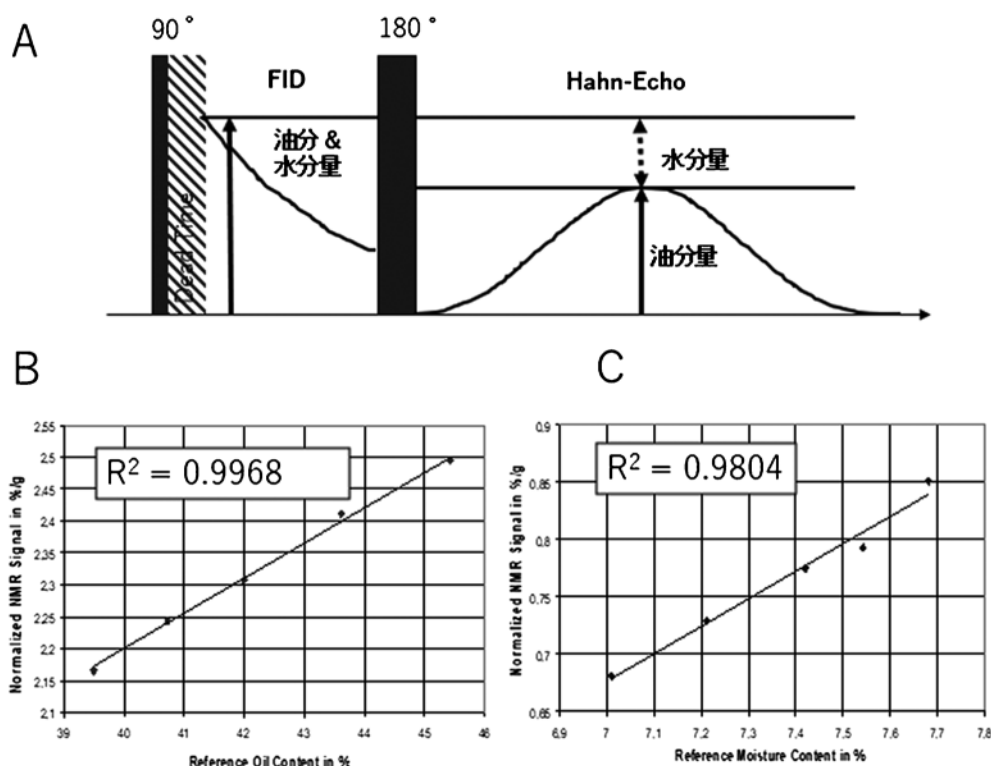


図 8 スピンエコー法による菜種中の水分・油分決定法

(A) 油分量はエコー強度に相関し、水分量は FID 強度からエコー強度を差し引いた部分に相当する

(B) 菜種中の油分量の検量線, (C) 菜種中の水分量の検量線

のマーガリンから得られた粒径分布の測定例を示す。

3・4 原薬の結晶性の評価 (FormCheck)

原薬などの比較的低分子の結晶性の評価では通常固体の測定で行われる solid echo 法では変化が小さく、正確な定量が困難な場合がある。しかしながら、 T_1 測定では結晶性の違いにより緩和時間の変化が大きくなるため、原薬などの混合比を決定することが可能となる。この方法では、2 種類の原薬に関して、それぞれの純粋な物質を用意するだけで、混合物の混合比を決定することが可能である⁸⁾。例えば、図 10 の様にサンプル 1 と 2 の混合物の T_1 は、サンプル 1 と 2 のそれぞれ純粋なサンプルの T_1 の間の値をとることから、混合物の T_1 をそれぞれの T_1 の値を掛け合わせたものとしてフィッティングさせ、その計算比が、混合比となる。

3・5 ポリプロピレンのキシレン可溶化成分の定量⁹⁾

従来ポリプロピレンの非重合成分の定量は、低分子量のものをキシレンで抽出して定量している。この方法では、測定に数時間を要し、また有害な有機溶媒を使用する。さらに、分析には熟練を要する。一方、TDNMR を用いた方法では、余熱時間を含めても測定はおおよそ 20 分で完了する。溶媒は使用せず、また熟練も要しないため、結果はオペレータに依存しない。ポリプロピレンの緩和曲線を測定すると、図 11A の様に運動性の低い硬い成分は T_2 緩和時間が短く、運動性の高い部分は緩和時間が長くなる。サンプルの FID の 2 か所を測定し、比を計算して、キシレン可溶成分との相関を取ると非常に良好な検量線 (図 11B) が得られる。

3・6 ポリマー中の添加剤 (HALS) の定量

ポリマーには機能向上のため様々な添加剤が加えられている。添加剤が加えられることでポリマーの運動性に変化が生じる。図 12A はポリスチレンに添加剤として

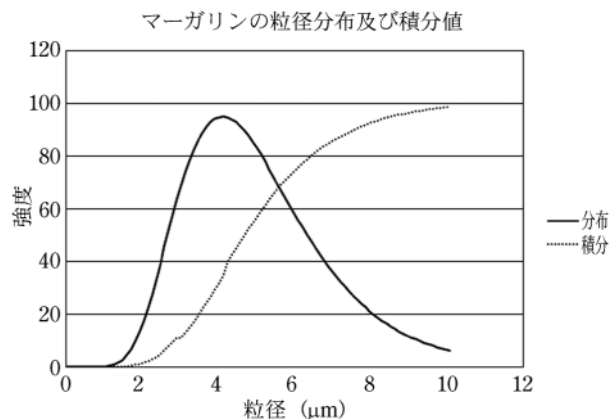


図 9 マーガリンを用いた W/O 系の粒径分布測定

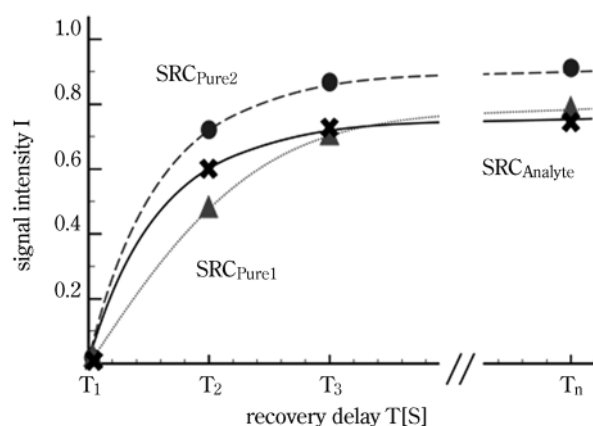


図 10 T_1 緩和時間測定による結晶性の差から混合物の混合率を決定する方法

サンプル 1 と 2 の混合物の T_1 は、サンプル 1 と 2 のそれぞれ純粋なサンプルの T_1 の間の値をとることから、混合物の T_1 をそれぞれの T_1 の値を掛け合わせたものとしてフィッティングさせ、その計算比が、混合比となる

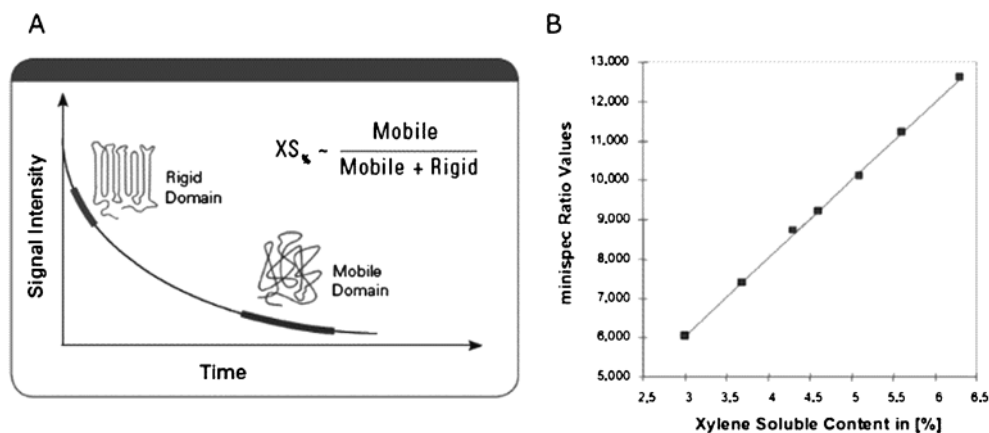


図 11 キシレン可溶化成分の決定

(A) 観測される緩和曲線。速い成分と遅い成分が観測され、遅い成分がキシレン可溶化成分と相関する。(B) キシレン可溶化成分と緩和曲線の遅い成分比との相関

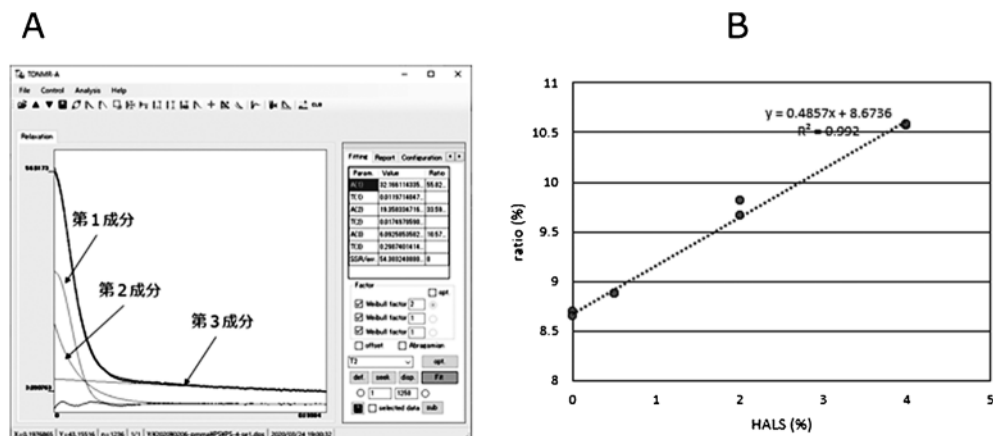


図 12 HALS 添加量の決定

(A)HALS の入ったポリスチレンの Solid Echo 信号(B)緩和時間を 3 成分分離したときの最も長い成分の成分比と HALS 量の関係

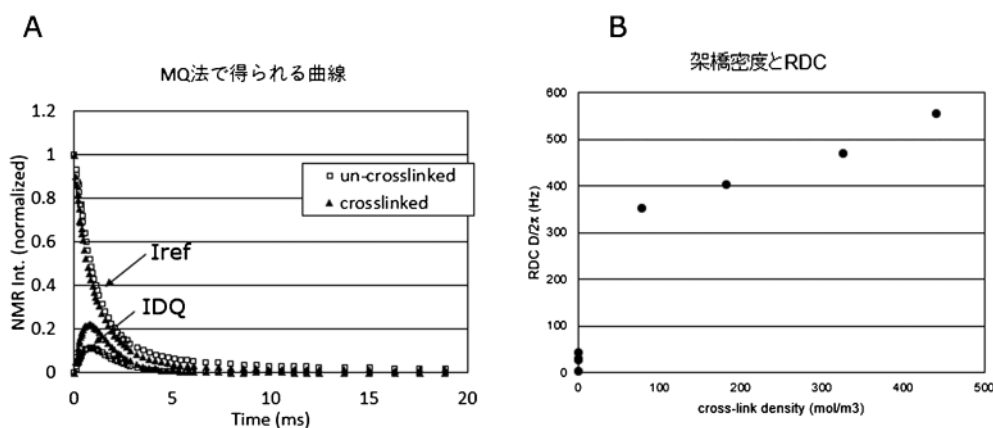


図 13 MQ 法による EPDM ゴムの観測

(A)MQ 法によって得られる曲線, I_{ref} 及び I_{DQ} の量曲線が得られる。(B)架橋密度と残余双極子相互作用 (RDC) の関係

HALS (ヒンダードアミン系光安定剤) を加えたときの緩和時間を 3 成分にフィッティングした図である。HALS が加えられると緩和時間の長い成分に影響があると思われる。そこで緩和時間の最も長い成分の成分比を HALS の添加量に対してプロットしたのが図 12B のグラフとなる。HALS の添加剤に比例して緩和時間の長い成分が増加していることが解る。0.99 以上の相関係数が得られた。このように TDNMR を用いると、ポリマー中の添加剤の定量を簡単に行うことができる。

3・7 MQ 法による架橋密度の評価¹⁰⁾

架橋密度の分析はゴム、ポリマーの評価に非常に重要である。緩和時間からも架橋密度の評価は可能であるが、緩和時間の評価は物性評価のため、ゴムの中の添加剤の比率が変わったり、架橋以外に物性に寄与する部分があった場合、正確に判断できない恐れがある。残余双極子相互作用 (RDC) を検出する MQ (Multi Quantum) 法を適用することで、架橋密度に依存した情報を

得ることができる。緩和時間測定は核スピンを反転させ、それが元に戻る時間に対応するが、もし二つのプロトンが空間的に近傍に存在するとそれぞれのスピ間に双極子相互作用が働く。高分子中で早いセグメントの運動は双極子相互作用の平均化を起こすが、架橋などによる運動の制限は双極子相互作用の平均化を妨げ、残余双極子相互作用が観測される。この残余双極子相互作用は架橋密度に依存した作用として観測される。図 13A が MQ 測定を行った、未架橋と架橋の EPDM の結果である。MQ 測定では I_{ref} と呼ばれる single coherence を中心とした信号および、 I_{DQ} と呼ばれる double coherence の遷移を中心とした信号が観測される。架橋密度が大きいと、double coherence の遷移が多くなるため I_{DQ} が大きくなる。図 13B が MQ 測定によって得られた RDC をまとめたものになる。架橋密度と共に、RDC の値が増加していることが解る。このように一般に TDNMR は物性評価を行う分析手法であるが、MQ 測定の様な、構造情報を引き出すような測定も可能である。

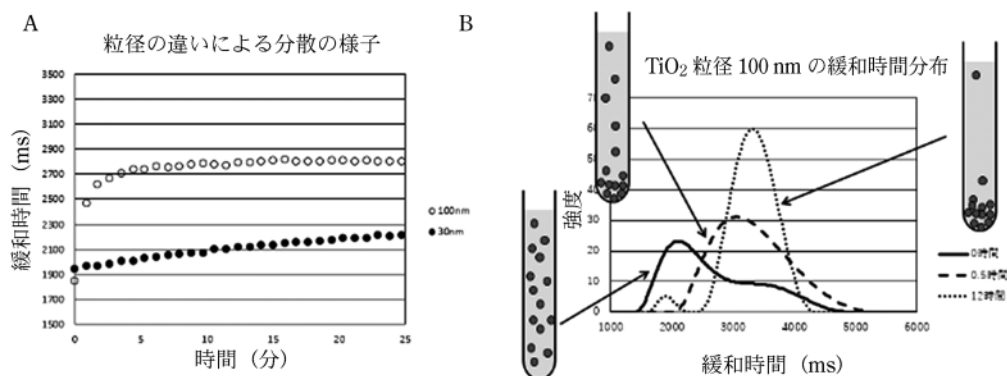


図 14 粒子の分散性の違いによる緩和時間の時間推移
(A) 粒径 30 nm と 100 nm の酸化チタン粒子を水中で分散させたときの緩和時間変化。(B) 粒径 100 nm の酸化チタン分散液の 0, 0.5, 12 時間後の緩和曲線を CONTIN 解析した結果

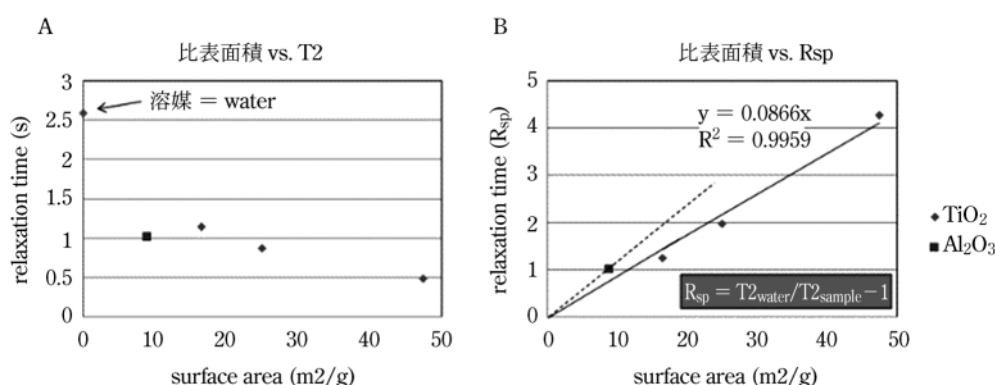


図 15 比表面積と緩和時間の関係
(A) 比表面積と緩和時間の関係。比表面積が大きくなるにつれて緩和時間が短くなる (B) 緩和時間の逆数を取り、溶媒（水）の緩和時間で規格化した結果。比表面積に対して比例関係が得られる

3・8 粒子の分散性、比表面積の評価

TDNMR を用いることで溶媒中に分散した粒子の分散性、比表面積の評価が可能である。溶媒中に粒子が分散している場合、溶媒の緩和時間は粒子と溶媒の相互作用のために、溶媒単体の緩和時間よりも短くなる。分散性がよい粒子では、この緩和時間の影響は長くつづくが、分散性が悪いと次第に沈降し、緩和時間は溶媒の緩和時間に近くなる。図 14A に粒径の違いによる分散の様子を観測した例を示す。粒径 30 nm と 100 nm の 2 種類の酸化チタン溶液を用いて分散性の違いを観測した。粒径が小さいほど、分散性がよいと思われるが、観測された結果も、それを裏付けており、粒径が小さい●で示されたものほど緩和時間が長く観測された。図 14B に逆ラプラス変換によってデータ処理を行う CONTIN 法を用いて解析を行った粒径 100 nm の緩和時間とその分布を求めた結果を示す。分散直後は、溶媒との相互作用のため緩和時間の短い成分から長い成分まで存在するが、時間が経つにつれて、緩和時間が長い成分に全体がシフトしているのが観測された。最終的には、ほぼ溶媒とおなじ緩和時間の分布関数が得られた。

比表面積に関しても同様の測定で評価可能である。同じ単位質量の粒子でも、粒径が小さいと比表面積は大きくなる。比表面積が大きいと、その分溶媒との接触面積が大きくなるため緩和時間は短く観測される。また、同じ粒径でも粒子の親和性の違いで緩和時間は異なる。溶媒との親和性の高い粒子ほど、粒子と、溶媒の相互作用を強く受けるため緩和時間は短くなる。これらの性質を利用して、比表面積、あるいは粒径、および粒子の親和性の測定が可能となる。図 15A に、比表面積と緩和時間の関係を示す。緩和時間の逆数を取り、溶媒の緩和時間で規格化してグラフを書くと図 15B のように緩和時間の比が比表面積に対して直線的にあらわされる。◆は酸化チタンの例を示すが、異なる粒子のアルミナで測定すると、■のように、異なった傾きの直線となる。これは、粒子によって親和性が異なるためと考えられる。

3・9 スピンフィニッシュ¹¹⁾

スピンフィニッシュ（あるいは OPU：オイルピックアップ）は、製造工程での繊維の下流部門での取り扱い性を向上させるために繊維に添加される。スピンフィ

ニッシュを適切に分散させた繊維は、紡糸機の中をよりスムーズに通過し、より速く、より信頼性の高い操業を可能にする。スピニフィニッシュは静電気を防ぎ、十分な潤滑性を保証し、フィラメントの凝集力を向上させる。このスピニフィニッシュのレベルを決定することは非常に重要であり、迅速かつ継続的に評価する必要がある。TDNMR を用いた方法は、従来の溶媒抽出法に比べ、非熟練者に適した簡単で直感的な方法である。溶剤やその他の媒体が不要であり、試料の前処理も不要で繊維を直接測定するために再現性にも優れ、低濃度でも正確な測定が可能である。図 16 に繊維試料の信号の例を示す。

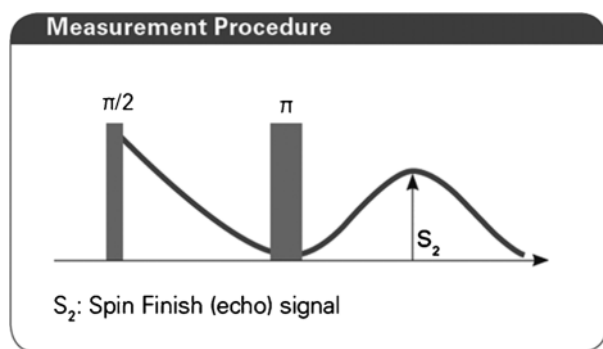


図 16 スピニフィニッシュの測定手順および信号
(A) スピニエコー法による信号強度 (S_2) がスピニフィニッシュ量に比例する。

す。繊維試料の TDNMR 信号は、繊維とスピニフィニッシュで異なる成分を示す。繊維、水分、スピニフィニッシュはそれぞれ典型的な減衰挙動を示す。スピニフィニッシュの NMR 信号は他の信号とよく分離されており、定量的に分析することができる。長い緩和成分を示す (S_2) はスピニフィニッシュ濃度と相関する。一般に観測できるスピニフィニッシュの濃度は 0.1 % から 5 % の範囲である。校正は、あらかじめ測定された基準値 (例：抽出によるスピニフィニッシュの結果) を使用するが、スピニフィニッシュを行っていない繊維に既知のスピニフィニッシュ量を添加し、それを校正値として用いることもできる。

3・10 体組成分析 (BCA)¹²⁾

体組成分析は緩和時間から生きているマウスやラットの脂肪、非脂肪肉、体液比率を正確に測定する手法である。TDNMR による体組成分析では、麻酔薬を使用せずに動物を扱うことができるため、長期的な研究など動物の負担を最小限にして観測可能である。測定は T_1 , T_2 両緩和時間を同時観測し、多変量解析を用いて、これらの成分組成を決定する。検量線はパームオイル、鳥の胸肉などを用いて行う。図 17 に観測スペクトルの例と検量線の例を示す。脂肪、非脂肪肉など高い相関係数の検量線を得ることができていることが解る。DEXA

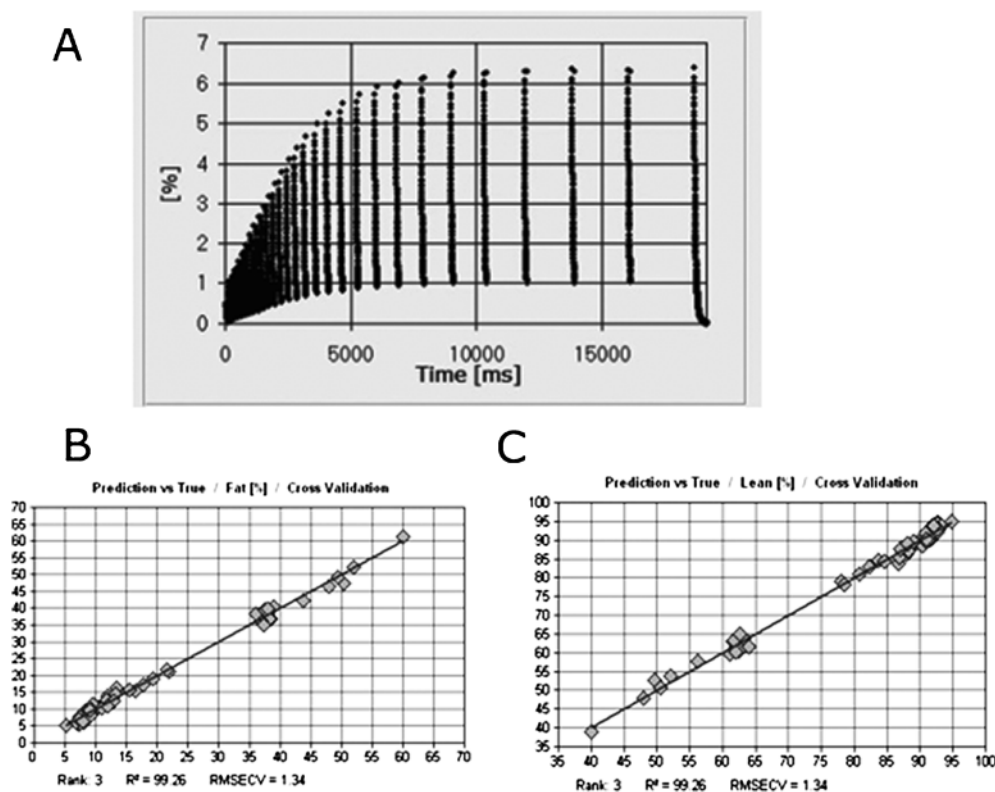


図 17 BCA スペクトルと検量線

(A) T_1 と T_2 の同時測定を行ったときの緩和曲線。 T_1 測定のそれぞれの点で同時に FID も観測する。(B) 多変量解析を行って得られた脂肪の検量線 (C) 非脂肪肉の検量線

(X線)法と比較して、精度と正確性が高く、小動物への負担が小さい。同様の方法で、肉などの脂肪分、タンパクの成分の分析が可能である。

4 さ い ご に

TDNMRは試料の前処理の必要がなく、非破壊で、簡便に測定できる分析手法である。食品分野では固体脂肪比の決定や、水分・油分量の定量に用いられている。材料分野では、試料の物性評価をもとに添加物、混合物などの定量評価や、分子の運動性などの評価が可能である。また、最近は架橋密度の評価や、体組成分析などにも広く用いられるようになっている。装置も卓上型であり、専用のユーティリティ等の必要がなく設置環境を選ばずに設置可能である。今後ますますTDNMRが様々な場面で活用されることを期待する。

文 献

- 1) E. Fukushima, S. Röder: "Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach", (1981), (Addison-Wesley Publishing Company).
- 2) Application Note 8, Determination of the Solid Phase Content in Fats using the BRUKER minispec (1996).
- 3) AOCS Official Method Cd 16b-93, Solid Fat Content (SFC) by Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Direct Method (2017).
- 4) ISO 8292-1, Animal and vegetable fats and oils—Determi-

nation of solid fat content by pulsed NMR— Part 1: Direct method (2008).

- 5) IUPAC 2.150, Solid content determination in fats by NMR (low resolution nuclear magnetic resonance) (1987).
- 6) S. Padar, S. A. K. Jeelani, E. J. Windhab: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **85**, 1115 (2008).
- 7) J. P. M. van Duynhoven, G. J. W. Goudappel, G. van Dalen, P. C. van Bruggen, J. C. G. Blonk, A. P. A. M. Eijkelenboom: *Magn. Reson. Chem.*, **40**, S51 (2002).
- 8) D. Stueber, S. Jehle: *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **106**, 1828 (2017).
- 9) Bruker Applications, information flyer No. 2, Xylene Soluble Content in Polypropylene & further Polymer (2003).
- 10) K. Saalwächter, M. Gottlieb, Liu, W. Oppermann: *Macromolecules*, **40**, 1555 (2007).
- 11) Bruker minispec Application Note 39, Rapid Determination of Finish-On-Fiber of Textile Products by Pulsed NMR (1996).
- 12) F. C. Tinsley, G. Z. Taicher, M. L. Heiman: *OBESITY RESEARCH* Vol. 12 No. 1 January (2004).



原 英之 (Hideyuki HARA)

ブルカージャパン株式会社 (〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9)。
《現在の研究テーマ》磁気共鳴法を用いたポリマーの評価。《趣味》ガーデニング、DIY。
E-mail: Hideyuki.hara@bruker.com

会社ホームページURL:

www.Bruker.com

関連製品ページURL:

<https://www.bruker.com/ja/products-and-solutions/mr/td-nmr-industrial-solutions/minispec-mq-series.html>

● LC-MS 分析での感度変化を内部標準物質で補正する

高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS) は、感度や選択性の高さから、生体試料の分析に不可欠である。LC-MS をはじめ、定量分析では試料の前処理や LC, MS で生じる誤差の補正のために内部標準物質 (IS) が用いられる。IS には分析対象との性質の類似性から、構造類似体や安定同位体 (SI) で標識した化合物が使われている。

MS のイオン化効率は同じ日内でも時間とともに変化し、感度の違いが生じるため、IS には MS の感度補正の役割も求められる。Jiang らは、MS の感度変化の IS での正確な補正法について報告している¹⁾。MS の感度変化には、(1) 化合物の構造、(2) 化合物の濃度 (ピーク強度) が大きく影響する。また、機器や時間により感度の変化は異なり、予測することは難しい。実際に構造類似体の感度変化は、多くの場合、分析対象と異なり、感度補正には有効でなかった。また、SI-IS での補正でも濃度によって感度変化が変わるため、分析対象の濃度が離れると正確に感度を補正できないことがわかった。つまり、従来の IS のように濃度の影響をほとんど考慮せず、すべての試料に同じ濃度で加える場合には、定量する濃度範囲が広いと正確な補正ができないことが示された。

そこで、新たな感度の補正法として疑似的内部標準法を検証した。これは、分析対象のピークの直後に分析対象の標準品を疑似的な IS としてピークが出るようにポストカラム法で自動インジェクションし、感度の補正を行う方法である。分析対象のピーク強度を元にインジェクション量を調整することで、IS の濃度が常に分析対象と近くなり、MS の感度補正に安定して有効であることが示された。また、本法は SI ではなく、通常の標準物質を IS として利用できることも大きなメリットである。しかし、疑似的内部標準法では、^{きょうざつ}夾雑物によるイオン化効率の変化や前処理での誤差の補正などはできず、すべてを補正できる万能な方法ではないと筆者らも述べている。

IS は広く利用されているが、MS の感度補正を見ても分かるように、正確な補正のためには、どの物質を使うかだけでなく、濃度などを含めてどのように使うかが重要である。現状、すべてを正確に補正できる方法はないため、定量に影響する要因を理解し、IS での補正の

妥当性を十分に検証してから利用することが肝要である。

1) F. Jiang, Q. Liu, Q. Li, S. Zhang, X. Qu, J. Zhu, G. Zhong, M. Huang : *Anal. Chem.*, **92**, 7690 (2020).

〔岐阜薬科大学 高須蒼生〕

● 半導体ポリマードットを利用したエクソソーム—粒子解析

近年、がん診断や再生医療の分野でエクソソームとよばれる直径 100 nm 程度の細胞外小胞が、RNA やタンパク質のキャリアとして注目を浴びつつある。エクソソームから標的細胞への内包物輸送には幾つかの膜タンパク質が重要であるが、その微小さゆえに一粒子ごとの発現プロファイルを精密に解析することは困難である。この課題に対して、光スイッチング型半導体ポリマードット (Pdots) を開発し、Stochastic Optical Reconstruction Microscopy (STORM) によるエクソソーム—粒子の膜タンパク質マッピングへと適用する研究が Jiang らによって行われたので紹介する¹⁾。

光スイッチ可能な蛍光色素を逐次活性化し、時間分解された位置情報から高解像度な画像を構築する STORM 顕微鏡は、最も広く用いられている超解像顕微技術の一つであるが、光退色や光スイッチング能の問題から適用可能な色素の種類は限定的である²⁾。Jiang らが開発した Pdots は、共役ポリマーに金属ポルフィリン誘導体 (MP) と、6,6-フェニル C61 酞酸メチル (PCBM) をドーブした直径 10 nm 程度のナノ粒子である。488 nm のレーザーにより共役ポリマー相が励起されると、電子は MP と PCBM の準位へと流れ込むことで Pdots は消光する。一方、405 nm のレーザーにより MP が励起されると、共役ポリマー相に電子が流れ込み Pdots の発光が活性化される。つまり、二つのレーザーを交互に照射することで Pdots の明滅周期を自在に調節可能であり、この仕組みを STORM 観察に適用した。

脂質膜結合色素 PKH26 により染色した精液由来エクソソームに、Alexa Fluor 647 で標識した抗 CD9 抗体と、異なる Pdot で標識した抗 CD63 抗体、抗 CD81 抗体を結合させた。最適化されたレーザー強度や明滅周期の下、わずか 5 分で数百のエクソソーム粒子の超解像画像を取得することに成功し、膜タンパク質の発現パターンが異なる様々なサブクラスの存在を確認することができた。定量的な解析の結果、一般にエクソソームの共通マーカーとされる CD9, CD63, CD81 について、少なくとも一つ以上発現しているのは全体の半数にも及ばず、エクソソーム表面の多様な性質を示唆する結果となった。今回 Jiang らが開発した Pdots による超解像観察は、エクソソームに限らず様々な微小粒子へと適用可能であり、多様な生体微小粒子の生物学的役割の解明や医薬応用が期待される。

- 1) Y. Jiang, L. A. Andronico, S.-R. Jung, H. Chen, B. Fujimoto, L. Vojtech, D. T. Chiu : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 13470 (2021).
- 2) G. T. Dempsey, J. C. Vaughan, K. H. Chen, M. Bate, X. Zhuang : *Nat. Methods*, **8**, 1027 (2011).
- 〔東北大学理学研究科 桑原和貴〕

~~~~~

## 原 稿 募 集

トピックス欄の原稿を募集しています

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

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

なお、執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

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

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

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

## このひと

日本分析化学会名誉会員になられる

尾崎 幸洋氏

(Yukihiko OZAKI  
関西学院大学名誉教授)

1978 年大阪大学大学院理学研究科博士課程修了，カナダ国立研究所，慈恵医大勤務を経て，1989 年に関西学院大学理学部助教授。1993 年同教授，2001 年に学部改編により，同大理工学部教授，2018 年より，名誉教授。現在，神戸大学，福井大学客員教授，理化学研究所主幹客員研究員，豊田理研客員フェロー。日本近畿支部支部長，副会長を歴任。主な受賞は 2002 年日本分析化学会賞，2012 年日本分析化学会先端分析技術賞（JAIMA 機器開発賞）受賞，2018 年紫綬褒章受章など。

尾崎先生がこの度名誉会員に推挙された旨の連絡を受け，長年にわたってご指導をいただいた一人として，心からお祝い申し上げます。

尾崎先生はご自分の幅広い研究を表現されるときに，いつも「分光領域の隙間を埋めること（Gap Spectroscopy）」，「基礎と応用に橋を架けること」，「分光学と量子化学に橋を架けること」とおっしゃいます。その特徴の一つは，新しい分析装置を各分光領域で開発され，それを用いて基礎研究から分析応用まで手掛けられたことです。減衰全反射遠紫外分光装置，コンパクト近赤外イメージング装置，超高真空，極低温 TERS 装置などを JST, NEDO などから支援を受け，産学共同で作られたことが，その特徴を表しています。遠紫外分光分析法の研究を例にとると，東，池羽田らと ATR-FUV 分光法を創始することから始め，私や田邊，分子研の江原先生とともに，基本的溶媒のスペクトルの帰属，電子遷移や電子状態について量子化学計算を駆使して研究を進められました。これを基礎に，水や水溶液の研究，高分子，無機半導体，イオン液体など材料研究への応用などを進められました。近赤外分光の研究では池羽田，二見，Bec らと，倍音，結合音，非調和性の研究で独創的な基礎研究や，近赤外域にも量子化学計算を積極的の取入れた革新的進歩をもたらされました。応用面では，近赤外イメージングを用いて高分子，生体物質への応用からプロセス分析への応用まで行いました。SERS/TERS 研究では，伊藤らと進めた電磁場増強理論による SERS のメカニズム研究から，分析応用では SERS の 3 次元イメージング，SERS によるエナンチオマーの区別，溶液 TERS などが有名です。テラヘルツ/低波数ラマン分光法の研究では，佐藤春，山本茂，保科らと強い水素結合形式の違う高分子のスペクトルを分子



断片化法を用いて帰属し，相互作用メカニズムの定性分析や結晶多形の分析を発展されました。

尾崎先生は 1989 年関西学院大学理学部に移られ，そこで主宰された研究室から，数多くの論文を発表されました。発表された論文数は 2021 年 9 月時点で合計およそ 1000 報，30000 回以上の被引用を受けています。私は尾崎先生が学部長や副学長・常任理事をしておられたときに尾崎研の博士研究員として勤めておりましたが，キャンパス間を行き来する分刻みのスケジュールから，学生との時間を大切に，議論をしておられたのが印象的でした。学生・研究員が論文を書いて渡せば，すぐさま適切なコメントが返ってくるので，素早く高いレベルに仕上がりました。これは，広い研究分野すべてにおいて深い知識と，それぞれにビジョンを持って進めてこられたことを示すものだと思います。また，世界中から様々な分野の研究者・学生が集まりました。尾崎研では，海外からの留学生や博士研究員，客員教授も多く，中国，韓国，台湾，タイ，インドネシア，インド，バングラデッシュ，ドイツ，オーストラリア，ポーランド，チェコ，ノルウェー，スペイン，セルビア，アメリカといろいろな人種，宗教が入り混じった多国籍研究室でした。一方で，社会人ドクターも多数輩出されました。最近お伺いしたところ，これまでに学士約 180 名，修士約 100 名，博士約 40 名，博士研究員等約 55 名が巣立ったとのことでした。狭い尾崎研はいつもやる気に満ちた学生，研究員で満員でした。

以上のように，幅広く大変ユニークな研究を絶え間なく発表され続け，多くの人・分野・国に橋を架けてきた尾崎先生の名誉会員就任を心からお喜びするとともに，今後のさらなるご活躍を祈念します。

〔近畿大学理工学部 森澤勇介〕

## このひと

日本分析化学会名誉会員になられる

脇田 久 伸 氏

(Hisanobu WAKITA)  
(福岡大学名誉教授)

1942年東京都に生まれる。1966年東京農工大学工学部工業化学科卒業、1969年東京教育大学大学院理学研究科修士課程修了、1972年同大学大学院理学研究科博士課程修了、同年4月福岡大学理学部講師、1975年同助教授、1982年ストックホルム王立工科大学博士研究員、1985年福岡大学理学部教授、分析化学担当、2013年同定年退職、福岡大学名誉教授、佐賀大学シンクロトン光研究センター特命教授、名古屋大学未来社会創造機構招聘教授。この間、2006年「新規X線分析装置の開発とこれを用いる溶存金属イオンの局所構造と電子状態の研究」に対し日本分析化学会学会賞受賞、2008-2009年日本分析化学会副会長、2010-2012年同監事、2021年春 瑞宝中綬章叙勲。

脇田久伸先生がこの度本会名誉会員に御推挙されましたこと、心よりお祝い申し上げますとともに、先生の今後のますますのご健勝とご活躍をお祈り申し上げます。また、先生のご元で長くご指導を受けたものとして、先生のご研究と人となりをご披露させていただけることは大変光栄に存じます。

筆者が初めて脇田先生に研究のご指導を受けたのは、分析化学研究室に4年生として配属された1988年で、それから現在に至るまで30年以上様々な事柄においてご指導を賜っています。先生のご専門は分析化学研究室に講師として着任されるまでは、主に鉱物中の希土類元素の分析でしたが、着任後はX線分析に関する研究を斬新な発想に基づき、活発に展開されました。

初めに、1970年代に先生は溶液内のイオンや分子の構造を解析する手法を確立するために、X線回折装置を自作されました。その後、当時はまだ国内では普及していなかった、スウェーデンの動径分布解析法のプログラムを改良し解析することで、従来では測定できなかった溶液中の陽イオンと陰イオンの結合における濃度、温度依存性を明らかにし、分析化学の発展に努められました。また、1980年代には、空素配位金属錯体中の金属イオンの局所構造や電子構造をX線吸収スペクトルによって解明する研究に取り組みました。従来、シンクロトン光施設でしか測定できなかったX線吸収スペクトルを研究室で測定可能とする自作のX線吸収スペクトル測定装置を開発することを始められました。その後、得られたX線吸収スペクトルを解析するためにDV-X $\alpha$ 分子軌道法を導入することで、空素配位金属錯体の溶液の持つ色や電気的・磁気的性質が溶液中のイオン・分子のナノレベルにおける構造に拠ることを初めて



明らかにされました。さらに、これらの研究に続き、生体試料や機能性物質中に含まれる軽金属の局所構造や電子構造を明らかにする研究を始められました。この研究ではまず、Liイオンの軟X線吸収スペクトルを実験室で測定可能な装置を開発されました。そしてこの装置が放射光施設で得られる軟X線吸収スペクトルと同程度の精度でスペクトルを与えることを明らかにされました。さらに、水溶液中のナトリウムイオンやマグネシウムイオンの軟X線吸収スペクトル測定を放射光施設で可能にする溶液セルの開発を行うなど、X線分析の分野で先駆的なさまざまな研究をされてきました。

先生は温厚で包容力があり、誰からも慕われるお人柄をされています。私と過ごした30数年の中で怒られているところを見たことはほとんどありません。また、細かなことに拘わられることはなく、研究や教育においても自由に活動できる環境を与えていただきました。先生は興味を持たれる分野がとても広く、分析化学の分野だけでなく歴史学や考古学などの文系研究者とも積極的に交流されており、かなり広い人間関係を構築されています。そのため、研究のアドバイスをいただくときには、先生の広い人脈がなせる技なのか様々な分野からのアイデアをお持ちで、私が全く考えもつかないような観点から意義深い提案をこれまで何度もいただくことができました。

脇田先生は福岡大学を定年退官後も、佐賀大学シンクロトン光研究センター特命教授、名古屋大学未来社会創造機構招聘教授として分析化学の研究に携わられる一方、考古学の分野にも造詣を深められており、この分野で科研費の獲得をされ、現在も活発に研究を行っておられます。この衰えない学問への探究心には頭が下がる思いがします。最後に、先生には奥様と一緒にますますお元気でありますようお願いいたしますとともに、さらなるご指導を賜りますようお願い申し上げます。

〔福岡大学理学部 栗崎 敏〕





## スマホとか分析装置とか父親とか

日本電子株式会社の白田さんからリレーエッセイを引き継ぎました、環境省 環境調査研修所の岩切と申します。白田さんとは研究室は異なりますが、大学時代の先輩（私）・後輩の関係で、現在では白田さんが所属される会社の装置ユーザーとして仲良くさせていただいております。私が所属する環境調査研修所は、本誌 2019 年 4 月号にてご紹介いただいておりますので、詳しくはそちらをご覧くださいと思います。

さて、私は職業柄様々な装置を使う機会が多く、新しい装置が納入された時や展示会で新製品を目にすると、そのようには見せませんが、子供の様に楽しんでいることがあります。

今年に入って実家に住んでいる父から「スマホが欲しい」との電話がありました。現在 90 歳の父ですが、欲しい理由を聞くと「災害情報がすぐにわかる手段が欲しい」との趣旨でした。確かに、実家のすぐ横には川が流れており、上流にダムができて治水状況も改善されたとはいえ、過去には床下浸水の経験もあり、更には高齢でとっさの避難も難しくなっているなど、父の言うこともなるほどと納得しました。

父はスマホを買うにあたり気になることがあったようで、中でも「ギガが、ギガが…」という単語が電話で飛び交っていました。父の「ギガ」も、装置の記憶容量なのか通信量のことなのか、とにかく「ギガ、ギガ」と数日おきの電話で尋ねてきます。結果、通信量のことになっていてと理解でき、若者の様に動画や音楽を見聞きすることもないので大丈夫と言って、ようやく納得してくれました。

電話会社のキャンペーンで安価に入手することができ、契約後にスマホを父へ送ることにしました。父も高齢で、目、耳がずいぶん弱っているため、A4 版で印刷したマニュアルやマイク付きイヤホン、設定済みのパスワード書いた紙などを入れ梱包しました。本来なら帰省をかねて持参したかったのですが、執筆時の 2021 年の 8 月は、状況が状況だけに宅配便にて送付することにしました。

数日後、実家からの電話で、「スマホが着いた」との連絡がありました。「初期設定は終わってすぐに使える状態になっているから、わからなかったらいつでも連絡して」と私は伝えました。しかしこの伝言は荷物と一緒に手紙で同封すべきだったことは後から気づくことになります。なぜなら、そのとき父は説明書を読みながら設定を元に戻してしまっている最中だったからです。これは私の想定外でした。

そんなこととは知らず、後日実家からかかってきた電話で、スマホを使っているかと尋ねてみたところ、「電話がかけられない、電話帳がわからないと言っている」とのことでした。父に様子を聞いてみましたが、画面の設定を変えたことを知らない私の説明は、当然父からすると全く通じません。そんな時は母の出番になります。父のスマホの操作を、兄のスマホのテレビ電話の前でこれまでスマホを持ったことのない母が操作をするという、想像するだけでもシュールな様子です。そのとき父はテレビを見ながらゴロゴロとしているとかで、なんとも悠長な父親だろうかと思いましたが、その横で操作をする母の口調は、父に対して子供へ叱るように何か言っているようで、対する父はおそらく耳が遠いことをいいことに聞こえないふりをしているような…。また別の日には、操作のわからないスマホを母に任せ、自分は鼻歌交じりでお風呂に入っていたとかで、私からすれば実に微笑ましいのですが、当の母はたまったものではないでしょう。

別の日に父のスマホに直接電話をかけてみると、いつまでもたっても電話に出ません。結局母の携帯に電話をかけて尋ねたところ、スマホを巾着袋に入れて壁のフックに掛けていたために、呼び出し音が全く聞こえず、いわゆる「不携帯電話」の状態でした。母は「一緒にもらったイヤホンマイクも箱に入れたままで、ほとんど使っていないのに、通話するときに、聞こえない、聞こえないと騒いでいるのよねえ」と。「でも、届いた日はニコニコしながら嬉しそうに箱を開けていた」との話を聞き、そんなところで親子を感じ、この苦労や手間も案外楽しく感じた今夏の出来事でした。

今回の話ですが、分析装置を購入する前後の説明や装置トラブル発生時に、私とメーカーさんが行うやり取りに似ていると思ったことが書くきっかけでした。いざ自分が対応する側になると、結構大変な作業なのだとつくづく感じたと同時に、お仕事とはいえ、改めて各装置メーカーの営業さんや電話サポートスタッフの皆様、無理難題の解決や適切なアドバイスをいつもありがとうございます、これからもよろしくお願いします、と思った次第でした。

さてリレーエッセイ、次は北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所の姉崎克典先生に 2022 年第 1 弾のリレーエッセイをお願いしたいと思います。どうぞよろしくお願いいたします。では来年も皆さまにとって良い年でありますように。

〔環境省環境調査研修所 岩切良次〕

# 日本分析化学会第70年会開催報告

## 1 はじめに

日本分析化学会第70年会は、2021年9月22日(水)～24日(金)の三日間、当初は神戸大学鶴甲第1キャンパスにおいて現地開催される予定だった。しかし、前年の第69年会をオンライン開催に迫りやった新型コロナウイルスは、年が明けても猛威を振るい、第70年会もオンライン開催にしてしまった。折しも、年会・討論会担当だった二人の事務職員が相次いで退職したため、年会実行委員会が主導的に年会の準備・運営を行わざるを得なくなった。しかし、第69年会の大谷 肇実行委員長、本年5月開催の第81回分析化学討論会の遠藤昌敏実行委員長、そして両実行委員会の委員の方々から、オンライン開催のノウハウをご教示いただき、そのお陰で特に大きなトラブルもなく成功裏に年会を終えることができた。まずは、この紙面をお借りし、ご支援いただいた皆様に深く感謝の意を表します。

本年会では、一般講演(口頭、ポスター)、若手ポスター、テクノレビュー講演(口頭、ポスター)、研究懇談会講演、および受賞講演が行われた。ただし、通常行われてきた特別シンポジウムは敢えて設定しなかった。これは、特別シンポジウムが一般講演を圧迫することを避けたかったからである。かつては特別シンポジウムが乱立し、同じ時間帯に催された一般講演の会場に閑古鳥が鳴いていたということもあった。そこで、年会が新しい研究成果の発表の場であるという原点に帰り、一般講演の会場が活気あるものになることを狙った。その目的は十分に達成できたと思う。

特別シンポジウムは行わなかったが、産官学連携の見地から、分析イノベーション交流会主催で本年会共催の「ものづくり技術交流会 2021 in 関西～分析に役立つ基礎技術」を、年会前日の21日の午後に開催した。全登録者166名で盛会であったとのことである。また、「産業界における研究開発と分析ソリューション」シンポジウム企画運営委員会主催の「産業界 R&D 紹介講演」(ポスター4件)も、一般公開(無料)で開催した。

昨年に引き続き今回もオンライン開催になったので、十分な数の講演申込や参加登録があるかと危惧したが、結局、受賞講演などを含む講演総数486件、有料の参加登録者数814名となり、いずれも初めてのオンライン開催の前年会を上回った。会員の皆さんがオンライン開催の学会に慣れてきたことが一因かと思われる。表1に、本年会の分類別講演数の一覧を示した。

表1 第70年会の分類別講演数の一覧表

| 分 類                    | 一般<br>口頭 | 一般<br>ポスター | 若手<br>ポスター |
|------------------------|----------|------------|------------|
| 01. 原子スペクトル分析          | 11       | 4          | 5          |
| 02. 分子スペクトル分析          | 12       | 4          | 12         |
| 03. レーザー分光分析           | 10       |            | 5          |
| 04. X線分析・電子分光分析        | 5        | 4          | 6          |
| 06. 磁場を利用した分析          | 1        |            |            |
| 07. 電気化学分析             | 18       | 3          | 14         |
| 08. センサー、センシングシステム     | 17       |            | 14         |
| 09. 熱分析                | 1        |            | 3          |
| 11. 質量分析               | 5        | 3          | 11         |
| 12. マイクロ分析系            | 4        | 1          | 4          |
| 13. フローインジェクション分析      | 5        | 1          | 4          |
| 14. 液体クロマトグラフィー        | 9        | 4          | 10         |
| 15. ガスクロマトグラフィー        | 2        | 2          | 5          |
| 16. 電気泳動分析             | 3        |            | 3          |
| 17. 溶媒抽出法、固相抽出法、イオン交換系 | 5        | 1          | 8          |
| 18. 分離・分析試薬の設計         | 8        | 2          | 8          |
| 19. 分析化学反応基礎論          | 9        |            | 6          |
| 20. データ処理理論            | 2        |            |            |
| 21. 標準試料               |          | 2          |            |
| 22. サンプルング、前処理         |          | 1          | 2          |
| 23. 界面分析               | 11       | 3          | 5          |
| 24. 微粒子分析および微粒子利用分析    | 8        | 1          | 4          |
| 25. 宇宙・地球に関する分析        | 5        | 2          | 4          |
| 26. 環境関連分析             | 16       | 6          | 9          |
| 27. 無機・金属材料分析          | 4        |            | 3          |
| 28. 電池・エネルギー材料         | 2        |            | 5          |
| 29. 有機・高分子材料分析         | 4        | 1          | 4          |
| 30. 食品・農作物・ヘルスケア等分析    | 2        | 2          | 4          |
| 31. バイオ分析              | 28       | 2          | 19         |
| 32. バイオイメージング          | 5        |            | 2          |
| 33. 医薬分析               |          | 2          |            |
| 34. 臨床分析               |          | 3          | 3          |
| 36. その他                |          | 1          | 2          |
| 計                      | 212      | 55         | 184        |

## 2 オンライン講演

口頭発表(一般講演212件、テクノレビュー講演1件、研究懇談会講演15件、学会賞を除く各賞の受賞講演11件)は、Webex上でのA～Iの9会場で行った。ポスター講演(若手ポスター184件、一般ポスター55件、テクノレビューポスター1件)はRemo上でのP、Yの2会場で行った。先行の年会・討論会で採用されたWebexとRemoを用いたのは、参加者の利便性を考慮したためである。



神戸大学内の本部の様子

年会当日は、現地開催予定地の神戸大学内の教室に「本部」を設け、そこに業者からレンタルした口頭発表会場用の PC 20 台（各会場 2 台＋予備・接続テスト用会場分）を有線 LAN で接続し、18 名の学生アルバイトが会場のモニター、講演番号の掲示、タイマー係を行った。本部には、学生アルバイトのほか、数名の実行委員が常駐し、トラブルの対処などにあたった。なお、各会場の責任者はそれぞれの所属先などからリモート接続して臨んだ。

オンライン講演でのトラブルを未然に防ぐため、発表者、聴講者、座長、会場責任者のためのマニュアルの充実を図った。その甲斐あってか、細かいトラブルはあったものの、致命的なトラブルは回避されたようだ。発表者の声が途切れ途切れになったりするトラブルは散見されたが、おそらく発表者の PC や通信環境の不良が原因であろう。

今回、特別シンポジウムを行わなかったため、講演件数が比較的多かったにもかかわらず、プログラムの構成には余裕が持てた。ポスター発表は、口頭発表と重複しないように、昼休みを挟んだ前後に実施した。若手ポスターは、4 つのセッションにそれぞれ 45 件程度の発表があり、ピーク時には約 300 名のアクセスがあった。一般のポスターは、2 つのセッションにあわせて 55 件の発表があり、それぞれのセッションでピーク時に約 190 名のアクセスがあった。いずれのポスターでも活発な討論が行われたようである。なお、今回もポスターには Remo を用いたが、Remo は発展途上のシステムであり、仕様がしばしば変更されることから、例えば、ホワイトボードに貼り付けた画像の消し方に戸惑うなどの支障があったようである。しかし、幸いにも大きなトラブルは起こらなかった。

なお、本年会で用いたオンライン講演の当日用の Web ホームページは、先行の討論会のものを踏襲したものであったが、一つ大きな改良を施した。それは、プログラムページから各講演の要旨に直接リンクできるようにしたことである。講演を聞きながら速やかに要旨を閲覧できるようになり、有効に活用していただけたと思

う。

### 3 受賞講演

本年は、学会賞を除く各賞の受賞講演は、関連する分野の講演会場で実施した。前年はコロナ禍の影響による賞の選考の遅れのため、一会場に集約して執り行われたが、今回は賞の選考が間に合った形だ。各賞の受賞者（連名の場合は講演者）は以下の通りである。技術功績賞の野呂純二氏、松田直樹氏、脇川憲吾氏、奨励賞の稲川有徳氏、岩井貴弘氏、坂口洋平氏、菅沼こと氏、福山真央氏、女性 Analyst 賞の石垣美歌氏、保倉明子氏、そして分析化学論文賞の稲川有徳氏の 11 名の方々である。

一方、石濱 泰氏、宗林由樹氏、民谷栄一氏による学会賞受賞講演は、例年通り年会 2 日目の 9 月 23 日午後に、他の講演等を並行して行うことなく単独で実施した。このため、受賞講演への参加者は 260 名超であった。今回、受賞講演用として Webex のアクセス上限に余裕を持たせて 1,000 人で契約（一般講演用は上限 200 人）したため、一部の講演で音声が届き取りにくいという支障はあったものの、大きな通信トラブルは起こらなかった。

### 4 オンライン付設展示会、ランチタイムオンラインセミナー

先行の年会・討論会にならって、オンライン付設展示会（5 社）、ランチタイムオンラインセミナー（企業セミナー）、バナー広告（10 社）を実施した。展示会は、会期中のみならず、その前後 1 ヶ月間も開設してアクセスできるようにした。期間中の総アクセス数は 566 件であった。

対面でのランチョンセミナーに代わる企業セミナーには 5 件の申し込みがあり、22 日に 4 件、24 日に 1 件のセミナーが開催された。ランチョンセミナーと違ってお弁当の提供がないため、聴講者が少ないことが心配されたが、実行委員会を中心に宣伝に努めたところ、1 会場当たり 30 名程度の比較的多数の聴講者があった。また、質問なども多く、概して活発なセミナーだったようである。

### 5 若手企画

今回は若手企画としてはポスター発表に対する審査と表彰を行った。この若手ポスターには、概ね 30 才以下の学生会員と若手研究者による 185 件の発表が申し込まれた。初日は昼休みを挟んだ前後のセッションにて、また 2 日目と 3 日目は昼休み前のセッションにて行われた。若手の会を中心とした一般会員の審査員 56 名による厳正な審査の結果、全 23 名を若手ポスター賞に選出し、年会終了後に実行委員長名で賞状を郵送した。受賞者は以下の通りである（敬称略）：齋藤暢顕（東洋大）、

高 磨央（金沢大）、木原香澄（九大）、田邊 壮（阪府大）、保田あさ陽（宇都宮大）、Hui Hsin Khoo（東大）、清水祐哉（東工大）、松浦匠真（富山大）、吉岡昌紀（明治大）、Ziwei Zheng（京大）、高尾隼空（阪府大）、中野克哉（京大）、中谷明日香（東葉大）、小宮未来（東北大）、片岡 駿（東工大）、小川真実（慶大）、鈴木理志（東北大）、箕浦千穂（群馬大）、中条 瞳（上智大）、川畑美佳（富山大）、小野原郁海（兵庫県大）、江口奈央（九工大）、太田瀬良（慶大）。

## 6 オンライン交流会

先行の年会・討論会では、Remo によるオンライン交流会（懇親会）が開催されたが、今回は趣向を変えて、SpatialChat というビデオチャットツールを使った。SpatialChat では、懇親会場を模した 2 次元の仮想空間（スペース）にアイコンが表示されており、会話したい人同士がアイコンを近づけることで、お互いの声が聞こえるようになる。逆にアイコン間の距離が遠くなると、声が聞こえなくなる。このように、実際の懇親会に近い雰囲気が味わえる。また、メガホンのボタンを押すと、スペースにいる参加者全員へ話しかけることができる。ステージも設けられており、ステージに登壇した人は全参加者に向けてスピーチすることもできる。山本雅博氏（甲南大）と吉田裕美氏（京工繊大）の共同司会で、山本氏の開会宣言の後、本会会長の早下隆士氏（上智大）と大塚実行委員長の挨拶があり、近畿支部長の村松康司氏（兵庫県大）が乾杯の音頭を取った。続いて 2022 年開催予定の第 82 回分析化学討論会の実行委員長である山本博之氏（量子科学技術研究開発機構）からスピーチがあった。この後に、司会の吉田氏が参加者を「誕生日の日を 7 で割った余り」の番号のルームへ誘導し、面識のない会員同士の懇親を深める機会を設けるという趣向もあった。そして、ルーム指定のない自由歓談の後、2022 年開催予定の第 71 年会の実行委員長である金田隆氏（岡山大）、ものづくり技術交流会の豊田太郎氏（東大）からスピーチをいただいた。最後に、前近畿支部長の茶山健二氏（甲南大）から締めの挨拶があり、盛



オンライン交流会での乾杯

会のうちに幕を閉じた。この交流会は、講演などが全て終了した最終日 17 時から開催したが、約 100 名の多数の方々のご参加をいただいた。

## 7 おわりに

最初に述べたように、本年会はコロナ禍のためオンライン開催となりました。本来、神戸というお洒落な街で神戸ビーフとワインを楽しみながら、分析化学談義をしていただくはずでしたが、誠に残念でなりません。

一方、オンライン開催になったものの、有料参加者数は 816 名と、2 年前に千葉大で対面で行われた第 68 年会の 1,119 名の 73 % となり、期待以上に多くの方々のご参加を頂きました。お陰様で、活発な議論が行われ、参加者の皆様にとって有意義な年会になったと思われます。

末筆となりましたが、本年会のとてもハードな準備・運営を一生懸命努めていただいた実行委員の皆様、また、実行委員会をサポートいただいた本部理事会や事務局の皆様、複雑なオンライン講演の準備をお助けいただいた会社の皆様、そして何より年会にご参加いただいた会員の皆様に、あらためて深く感謝の意を表したいと思います。

〔神戸大学 大塚利行〕





## 談 話 室

### 社会科学系単科大学における化学教育

はじめに、筆者の現所属である小樽商科大学について紹介する。本学は商学部のみを持つ国立単科大学であるが、社会科学系高等教育機関として、戦前の高等商業学校時代から文系全般の教育を担っている。また、高等商業学校時代は実践工場で石鹼を原料（ニシンの油）から製造、包装して商品となるまでの原価の割り出し、商品実験室や化学実験室で商品の顕微鏡的鑑定、化学的鑑定を行うなど「商品実験」の教育が行われていた。現在も文系単科大学にもかかわらず、教養科目として「化学」をはじめ自然科学系科目が選択科目として設置され、化学実験室などの実験室を備える珍しい大学である。本学学生の約20%は高等学校の文理選択における理系出身であり、「化学」を履修する学生の化学の知識は、理系大学をめざして受験勉強していたものから、文系出身で化学基礎の段階で挫折したものまで幅広い。

化学の講義は大人数教室で行われる。年によって変動するが、200~300名くらいの履修者数である。前述のように履修者の化学の知識が幅広いことに加え、1・2年次に主に履修する選択科目であるが、実際は1年生が多い年でも3分の1程度で、1年生から4年生まで混在している。そのため、低学年に多く見られる興味を持って履修している学生から、卒業するために単位が必要だから（仕方なく）という学生まで様々である。専門外の学生への授業は、教養として「化学」を学ぶ意義を理解してもらいたいのと同時に、少しでも化学に興味を持ってもらえるよう、実生活における化学に関連する話題を授業に取り入れるといった工夫をしている。昨年は授業内容（生化学の分野）に関係する話題として、「ぶんせき」から新型コロナウイルスの分析に関する記事を参考にさせてもらった。コロナ禍の影響でオンライン授業だったため学生の反応は把握できていないが、ここ1年でよく耳にするようになった「PCR検査」と化学の授業の関連性を理解してもらえたと考えている。また、昨年より分析化学に関連する範囲として、新たに有効数字の扱いを取り入れた。しかし、実測する機会がない学生たちにとって、有効数字という概念は理解しにくいようで、上手く説明することが次年度の筆者の課題となっている。

講義科目だけではなく3・4年次のゼミナールも担当し、卒業研究の指導も行っている。ゼミ生曰く、「商学部なのに化学

のゼミを選んだ個性的な学生」が数名配属される。ゼミでは筆者の専門である高分子材料・高分子化学の研究テーマで卒業研究を行っている。カリキュラムに学生実験科目が設置されていないため、学生はゼミではじめて機器分析に接することになる。最近の分析装置は技術の進歩もあり、文系学生ですぐに測定することができるようになる。一方で、装置の測定原理についても理解するべきであると思っているが、筆者自身『文系の学生なので』とどこかで考えてしまっていることもあり、原理を理解するということまで指導できていないというのが現状である。本原稿を書きながら研究指導を振り返り、反省している点である。これまで現所属ではゼミの卒業生を4回出している。卒業生は化学メーカーや食品メーカーの事務職、公務員として働いている者が多い。彼らからは商学部だったが化学のゼミを選択してよかったという声を多く聞く。化学メーカーに就職したある学生は事務の仕事の他に化粧品開発のプロジェクトに携わる機会に恵まれ、学生時代に学んだ会計やマーケティングの知識はもちろん、ゼミでの経験が役立ったと言っている。ゼミの満足度だけではなく、教育効果も実感してもらえると商学部で化学の卒業研究を指導した教員としては、非常に喜ばしいことである。他の多くの卒業生も商学部なのに化学のゼミを選んだことの教育効果を強く実感できるのは、今後理系分野の仕事に携わる機会だと考える。研究指導に関してはまだ試行錯誤の最中であるが、これからも化学教育や卒業研究を通して修得した知識やモノの考え方が、研究職や技術職ではない社会人にとっても役立つことを目標にしたいと思う。

〔小樽商科大学商学部 沼田ゆかり〕

## インフォメーション

### 第364回液体クロマトグラフィー研究懇談会

2021年10月21日にZoomオンライン形式にて、標記液体クロマトグラフィー研究懇談会が開催された。講演主題は、「LC, LC/MSにまつわる比較と選択のコツ」であり、総括を含めて7演題の講演が行われ、約40名の参加者があった。各講演の概要を以下に示す。

1. 昆 亮輔氏（富士フイルム和光純薬㈱）より、「LC, LC/MSにおける試薬選択のコツ」というタイトルで講演いただいた。HPLCやLC/MSで使用される溶媒や試薬の種類、特徴、使用上の注意点等について、また実際に選択する際のポイントについての説明があった。例えば、アセトニトリルには16種の規格品がラインアップされており、含量や不純物量に加え、吸光度やグラジエント試験、蛍光試験によって差別化し、各グレードの品質を保証している。また標準品・標準液については、いっしょくたにされがちだが、認証標準物質（CRM）、標準物質（RM）及び標準品の様にトレーサビリティの有無等によって大別されている旨の説明があった。最後に試薬の取り扱い方や保管方法についてのコツをお話いただき、HPLCユーザーとしては普段の業務を見直し、襟を正す必要があると感じた。

2. 小林宏資氏（信和化工㈱）より、「分離と速度，速度論から考えるカラム充填剤選択」というタイトルで講演いただいた。導入として，まず分離の指標となる分離度（ $R$ ）とピークキャパシティー（ $P_c$ ）について，それらがクロマトグラムのどのような特性から導き出されているかの解説があった。またカラム性能の速度論的理解をするため，van Deemter のプロットから Gidding の式，Knox の式の解説の後，Poppe のプロット，インピーダンスタイムといった概念について紹介いただいた。さらには，カラム速度論研究として，カラムのアウトプットである  $N$  や  $t_0$  だけではなく，分析のアウトプットである  $R$  や  $P_c$  への展開を試みた取り組みについても紹介いただいた。近年各メーカーより様々な充填剤が上市され，多様化している中，本講演の様な充填剤の特性や速度論的な内容は，目的に合ったカラム選択においてぜひとも知っておくべき内容であると思われる。

3. 大久保淳史氏（小林製薬㈱）より，「試験法開発における「最良」の選択」というタイトルで講演いただいた。大久保氏は，「最良」の分析手法を選択するための材料として，「正確性」「安全性」「コスト」「作業負担量」「分析時間」「普遍性・頑健性」及び「持続可能性」を挙げており，目的によって優先順位が異なる旨の説明がなされた。例えば制約が多く変更するために申請が必要となり，かつ長期で使用する「申請用分析」と，新製品用の素材探求や競合品分析等を目的とする「一般分析」ではそれぞれ重視すべき材料が異なるため，各分析にて「最良」の HPLC システムを選択することが求められる。分析において「大」は「小」を兼ねることはなく，目的に応じた最良の分析手法を選択することが重要である点を学んだ。またその選択材料は個々の業務・目的に応じて設計することも忘れてはならない。

4. 飯島里枝氏（日本分光㈱）より，「粒子径及びカラムサイズに対応した LC システムの選択のコツ」というタイトルで講演いただいた。この講演では，3  $\mu\text{m}$  充填剤のカラムに注目し，その性能・性質及び最適なシステムについての説明を，実例を交えながら紹介いただいた。3  $\mu\text{m}$  充填剤のカラムは流量を上げても理論段高が低いまま維持される傾向があり，またその際，Sub 2  $\mu\text{m}$  充填剤のカラムほど圧力損失が高くない。このようなカラムの性能を最大限引き出すためには，最適な流量と流路，ミキシング容量やデータ出力を選択する必要があるという説明がなされた。HPLC と UHPLC の中間領域は定義も難しく，システム選択も迷うところがある。初心者の方でも本講演によって注意すべき点が整理されたのではないと思われる。

5. 伊藤友紀氏（㈱島津製作所）より，「LC/MS/MS を用いた一次代謝物一斉分析メソッドの改良」というタイトルで講演いただいた。この講演では，逆相クロマトグラフィーで分離

係数を改善するために検討する項目として，カラム，グラジエントプログラム及びイオン対試薬の 3 つを挙げ，糖リン酸の分離を例に各条件を比較・選択した結果を紹介いただいた。イオン対試薬として，幾つかの炭素鎖が結合した 1~3 級アミンが利用されることがあるが，種類によっては国内で新たに毒物指定された試薬がある。それにより，従来利用していた試薬からの変更も余儀なくされる場合がある。メソッドの変更時には，複数の代用品の中から感度・分離等，優先すべき項目を満たす最適なものを選択する必要があることが示された。

6. 岡本千聖氏（味の素㈱）より，「食品分析における前処理法の選択と LC と SFC の使い分け」というタイトルで講演いただいた。不得意な脂質成分，揮発性成分の分析を行うため，超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）を導入したとのことであるが，GC 分析用のサンプル前処理としても SFC あるいは超臨界流体抽出（SFE）を利用しているとの紹介があった。実際にはフレーバー成分の SFE 適用例や，疎水性成分の SFC による粗分け例，SFC-MS による揮発性成分分析例にて，SFC/E の有用性を示されていた。更にはグリセリドの分析やノンターゲット分析への適用例についても紹介があり，LC や GC との使い分けについて理解を深めることができた。弊社は SFC のメーカーであるものの，SFC 利用法について食品分析のプロフェッショナルから学ぶことは非常に多く，大変勉強になった。

最後に，中村 洋委員長（東京理科大学）より総括「LC，LC/MS にまつわる比較と選択のコツ」というタイトルで，各講演に対しての質疑やアドバイスをいただいた。また，前処理，メソッド・システム，分離，手法の 4 項目に関し，本例会の全 6 講演で網羅できた部分についてまとめていただいた。

懇談会終了後には，講師を囲んでの情報交換会が行われ，10 名が参加した。Zoom での情報交換会も 7 回目（筆者個人としては 3 回目）ということで，だんだんと慣れてきてはいるものの，役員や講師以外の一般聴講者の参加は少ない。講演・質疑応答だけでは補えなかった部分についてフォローできることもあると思うので，ぜひ一度，参加いただければと思う。

今回の研究懇談会を通じて私たちクロマトグラファーは，意識的に，あるいは無意識であっても実験の装置や手法の一つ一つ，購入品の一つ一つを常に比較し，選択しながら仕事をしていると感じた。それと同時に，無意識に比較し，盲目的に選択しているものについては，後世のためにその基準やプロセスを残しておくことも重要なのではないかと思った。

最後に，本研究懇談会で講師を快く引き受けてくださった皆様，並びに運営にご協力いただいた役員の方々に深く感謝申し上げます。ありがとうございました。

〔日本分光㈱ 寺田明孝〕

# 分析化学

第 70 巻第 12 号  
2021 年 12 月

特集：活力ある分析化学～持続と発展～

## 目 次

|                                                                         |                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----|
| 「第 81 回討論会特集論文」特集号の刊行に当たって .....                                        | 押手茂克                                          | 659 |
| <b>分析化学総説</b>                                                           |                                               |     |
| 金ナノ粒子を用いるカロリメトリックバイオセンサー .....                                          | 武藤 悠・座古 保                                     | 661 |
| <b>総合論文</b>                                                             |                                               |     |
| キャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出法による放射性試料中ランタノイド及び<br>アクチノイドイオンの定量法 .....          | 原賀智子・齋藤伸吾                                     | 671 |
| 生体関連物質を蛍光検出するための機能性材料の創製 .....                                          | 鈴木祥夫                                          | 681 |
| 画像解析に基づいて定性・定量検出可能なオンサイトケモセンサアレイ<br>.....                               | 佐々木由比・Xiaojun LYU・Yousi YUAN・南 豪              | 691 |
| rRNA を標的とする蛍光プローブの分子設計：FID 法における蛍光インジケータと<br>生細胞核小体イメージング蛍光色素<br>.....  | 西澤精一・En Ting Tabitha LEE・芳野幸奈・矢島さやか・六川正文・佐藤雄介 | 703 |
| <b>報 文</b>                                                              |                                               |     |
| 大腸菌の呼吸に関する電気化学的評価法の開発 .....                                             | 田邊 壮・板垣賢広・陶国智史・椎木 弘                           | 715 |
| ジャングルジム型構造体を抗体固定化媒体とする簡易 ELISA システムの開発<br>.....                         | 熊谷直也・森岡和大・中村好花・千明大悟・北谷菜津美・加藤祐史・東海林 敦          | 721 |
| ICP-MS による固体材料のリアルタイム元素分析のための<br>連続液中レーザーアブレーション（CLAL）サンプリング技術の開発 ..... | 平田岳史                                          | 729 |
| <b>技術論文</b>                                                             |                                               |     |
| フリーソフトウェアを用いる簡易なアナログ-デジタル変換器の開発<br>.....                                | 鈴木保任・大嶋俊一・坂本宗明・藤永 薫・本水昌二                      | 737 |
| Analytical Sciences 注目論文：2021 年 37 巻 10 号 .....                         |                                               | 745 |
| 「分析化学」特集“高分子分析—この 10 年の進歩”の論文募集 .....                                   |                                               | 747 |
| 「分析化学」年間特集“省”の論文募集 .....                                                |                                               | 748 |
| “第 21 回若手研究者の初論文特集”募集のお知らせ .....                                        |                                               | 750 |
| テンプレートによる投稿要領 .....                                                     |                                               | 751 |
| 「分析化学」に投稿される皆様へ .....                                                   |                                               | 752 |
| Analytical Sciences（第 37 巻第 10 号、第 11 号）目次                              |                                               |     |

— CONTENTS —

## Highlights

- Quantitative NMR in Analytical Chemistry** H. MAKI 1485

## Rapid Communications

- Highly Sensitive Alkaline Phosphatase Biosensor Based on Internal Filtration Effect between G-Quadruplex/*N*-methylmesoporphyrin IX and *p*-Nitrophenol** L. MA, Y. XIAO, H. FANG, H. YANG, and Y. ZHOU 1487
- TLC-based MS Imaging Analysis of Glycosphingolipids and Glycerin Fatty Acid Esters after 1,2-Dichloroethane Washing** S. MATSUSHITA, T. HASEGAWA, M. HIRAOKA, A. HAYASHI, and Y. SUZUKI 1491

## Original Papers

- Pristine Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots for the Visualized Detection of Latent Fingerprints** H. LI, C. ZHANG, J. WANG, H. CHONG, T. ZHANG, and C. WANG 1497
- Visualization of the Orientation of Amphipathic Peptides at the Air-Water Interface by X-Ray Reflectometry** M. OKUNO, M. ITAGAKI, T. ISHIBASHI, and Y. F. YANO 1505
- Nylon Monofilament Mold Three-dimensional Microfluidic Chips for Size-exclusion Microchip Electrophoresis: Application to Specific Online Preconcentration of Proteins** S. YAMAMOTO, K. MAETANI, G. TATSUMI, F. OKADA, M. KINOSHITA, and S. SUZUKI 1511
- Optimization of Procedure for Determining Dissolved Oxygen in Surface Water and Seawater Exploiting the UV-vis Absorption of Mn(III) Species** T. DANG, Y. MAEDA, Y. FUJII, and N. TAKENAKA 1517
- A Sensitive Signal-on Supersandwich DNA Biosensor Based on the Enhancement of Poly(aniline-luminol) Nanowires Electrochemiluminescence by Ferrocene** Z. DING, Y. LI, Y. BAO, K. HAN, I. TUREPU, and G. LI 1525
- Development of a Polystyrene Reference Material for Raman Spectrometer (NMIJ RM 8158-a)** N. ITOH and N. HANARI 1533
- A Fast Dual-responsive OFF-ON Fluorescent Probe for Cysteine and Glutathione without Interference from Homocysteine** Q. FU, R. LIU, X. CUI, Y. ZHAO, H. CHI, Y. LU, Q. FEI, G. FENG, H. SHAN, and Y. HUAN 1541
- Magnetic Solid-Phase Extraction Based on Amino-functionalized Magnetic Starch for Analysis of Organochlorine Pesticides** D. A. MUSTOFA, J. GAMONCHUANG, and R. BURAKHAM 1547
- Simplification of Moment Analysis Procedure for Kinetic Study of Chromatographic Behavior of Core-shell Particles** K. MIYABE 1553
- Improvement of Extractive Alkylation Gas Chromatography of Short-chain Carboxylic Acids in Aqueous Solution** S. UEDA, N. TAKEMOTO, R. ONODERA, S. TSUNOI, and I. SHIBATA 1559
- Chemical State Analysis of Heavy Metals and Radioactive Cesium in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Contaminated with Radioactive Cesium Released by the FDNPP Accident** Y. KOIKE, K. FUJII, R. SAITO, N. OGAWA, and A. OHBUCHI 1565
- Comparative Evaluation of Natural Killer Cell-mediated Cell Killing Assay Based on the Leakage of an Endogenous Enzyme or a Pre-loaded Fluorophore** K. TANITO, Y. OSHIRO, H. TAGAWA, A. KISHIMURA, T. MORI, and Y. KATAYAMA 1571
- Quantification of Cathinone Analogues without Reference Standard Using <sup>1</sup>H Quantitative NMR** Y. ZHAO, B. WU, Z. HUA, P. XU, H. XU, W. SHEN, B. DI, Y. WANG, and M. SU 1577
- A Simple Colorimetric Analytical Assay for the Determination of Tetracyclines Based on *In-situ* Generation of Gold Nanoparticles Coupling with a Gold Staining Technique** N. YUE, D. LI, and A. FAN 1583
- Molten-salt-composite of Pyrite and Silver Nanoparticle as Electrocatalyst for Hydrogen Peroxide Sensing** J. ZHAO, Y. WANG, T. WANG, Y. HASEBE, and Z. ZHANG 1589
- Quantification of Enterohemorrhagic *Escherichia coli* via Optical Nanoantenna and Temperature-responsive Artificial Antibodies** S. TANABE, S. ITAGAKI, S. SUN, K. MATSUI, T. KINOSHITA, S. NISHII, Y. YAMAMOTO, Y. SADANAGA, and H. SHIIGI 1597
- Separation of Light and Middle Lanthanides Using Multistage Extraction with Diglycolamide Extractant** T. MATSUTANI, Y. SASAKI, and S. KATSUTA 1603
- Stable Formation of Aqueous/Organic Parallel Two-phase Flow in Nanochannels with Partial Surface Modification** H. SANO, Y. KAZOE, and T. KITAMORI 1611



## Relationship between Width and Height of $\pi^*$ Peak in C K-XANES of Graphitic Carbons

Y. MURAMATSU, K. MURAYAMA, T. OKADA, and T. OOE 1617

### Notes

#### Applicability of Superheated Water Extraction for the Quantification of Pesticide Residues in

##### Leafy Vegetables

T. YARITA, A. HASEGAWA, and H. TADA 1625

#### Characteristics of Electrospray-Ionization Detection of Synthetic Di- to Penta-Oligopeptides by

##### Amine Derivatizations

W. SHEN, K. ONO, M. TANAKA, and T. MATSUI 1629

#### How Feasible is Direct Determination of Rare Earth Elements in Seawater by ICP-MS?

O. V. KUZNETSOVA, N. V. DUSHENKO, and A. R. TIMERBAEV 1633

#### Size Analysis of Small Metal Nanoparticles Using Single Particle ICP Mass Spectrometry

S. YAMASHITA, M. NAKAZATO, and T. HIRATA 1637

#### Adsorption Behavior of Pu(IV), Am(III), Cm(III), and U(VI) on Desferrioxamine B-immobilized

##### Micropolymer and Its Applications in the Separation of Pu(IV)

J. AOKI, C. OONUMA, R. SUDOWE, and Y. TAKAGAI 1641

### Advancements in Instrumentation

#### Building a Scanning Probe Microscope Using Open Source Control Software and Systems

S. KISHIOKA 1645

### Announcements

1651

# X-ray Structure Analysis Online

Vol. 37 Part 11  
November 2021

## — CONTENTS —

### Crystal Structure of a Lantern-type Dirhodium(II) Complex with Axial Pyridine Molecules

#### *cis*-[Rh<sub>2</sub>(4-Me-pf)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>], 4-Me-pf<sup>-</sup> = *N,N'*-Di-*p*-tolylformamidinate Anion

Makoto HANDA, Makoto KANO, Natsumi YANO,  
Masahiro MIKURIYA, and Yusuke KATAOKA 69

### Dinuclear Praseodymium(III) Complex with *N,N'*-Bis(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-*N,N'*-

#### dimethyl-1,2-ethanediamine

Masahiro MIKURIYA, Chika KAWAI, Kana NAGAI, Akiko MORITA,  
Asuka KANEMORI, Daisuke YOSHIOKA, and Motohiro TSUBOI 73

### Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of 1-(4-Chlorophenyl)-5-{4-

#### [(2-methylphenyl)methoxy]phenyl)-1*H*-Pyrazole

Abdullah AYDIN, Mehmet AKKURT, Sumeyye TURANLI, Erden BANOGLU, and Nefise OZCELIK 77

## 執筆者のプロフィール

(とびら)

菅 寿美 (Hisami SUGA)

海洋研究開発機構生物地球化学研究センター  
(〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 2 番  
地 15)。北海道大学大学院地球環境科学研究  
科修士課程修了。修士(地球環境学)。《現在  
の研究テーマ》天然色素化合物の化合物レベ  
ル同位体比分析に向けた単離精製手法の改良。  
E-mail : hsuga@jamstec.go.jp

(ミニファイル)

栗原 龍 (Ryo KURIHARA)

株式会社キューサイ分析研究所 (〒811-3422  
福岡県宗像市王丸 411-1)。広島大学大学  
院。修士。

(トピックス)

高須蒼生 (Soo TAKASU)

岐阜薬科大学薬品分析化学研究室 (〒501-  
1196 岐阜県岐阜市大学西 1-25-4)。東北大  
学大学院農学研究科博士課程後期 3 年の課  
程修了。博士(農学)。《現在の研究テーマ》  
LC-MS/MS による生体試料中の微量成分の  
定量分析《趣味》走ること。  
E-mail : takasu-so@gifu-pu.ac.jp

桑原和貴 (Kazuki KUWAHARA)

東北大学理学研究科 (〒980-8578 宮城県仙  
台市青葉区荒巻字青葉 6-3)。東北大学理  
学研究科化学専攻修士課程修了。修士(理学)。  
《現在の研究テーマ》両親媒性  $\alpha$ -helix 型ペ  
プチドを基盤としたエクソソーム検出。《趣  
味》温泉。

(リレーエッセイ)

岩切良次 (Ryoji IWAKIRI)

環境省環境調査研究所 (〒359-0042 埼玉県  
所沢市並木 3-3)。愛媛大学大学院連合農学  
研究科博士後期課程修了。博士(学術)。《現  
在の研究テーマ》環境試料を対象とした残留  
性有機汚染物質の分析方法。  
E-mail : RYOJI\_IWAKIRI@env.go.jp

(ロータリー・談話室)

沼田ゆかり (Yukari NUMATA)

小樽商科大学商学部一般教育系 (〒047-8501  
北海道小樽市緑 3 丁目 5-21)。北海道大学  
大学院工学研究科分子化学専攻博士後期課程  
修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》バ  
クテリアセルロースを用いた材料開発。《主  
な著書》“新版 教養の現代化学 第 2 版”  
(三共出版)。《趣味》買い物。  
E-mail : numata@res.otaru-uc.ac.jp

- ◇ 本稿を執筆している 11 月中旬。職場の敷地内に紅葉した落ち葉が増えたことに気づき、秋の終わりと冬の到来を感じる一方、年内期限の大きな仕事と闘いながら、その完遂に奔走する日々です。皆様はどんな年末をお過ごしでしょうか？
- ◇ さて、本号の「とびら」では、日本分析化学会の会員数増加に向けた力強い提言が掲載されています。女性の理系進学への敬遠は大きな問題であり、それに寄与していると考えられる社会環境の改善が今後ますます重要になると痛感しました。
- ◇ 「リレーエッセイ」では、トラブルに直面した人へのアドバイスの難しさに関する軽妙なエッセイが掲載されています。確かに装置メーカーの方からの的確なアドバイスは、最短でのトラブル解消につながるため、大変ありがたいものと感じます。一方で、その恩恵に必要以上に頼りすぎると、装置を深く理解する機会を自ら手放してしまうことになりかねないとも感じます。多少遠回りになったとしても、装置についての理解を深めることで、自らの力で様々なトラブルを解消できる分析（実務）者でありたいものです。
- ◇ それでは皆様、良いお年をお迎えください。 [S. M.]

## ＜とびら＞

パンデミックの終息の後に……………早下隆士

## ＜入門講座＞ レーザーを用いる分析技術

レーザ技術の粒子分析への応用……………笹倉大督

## ＜講義＞

単独イオン活量は分析化学の対象たりえるか？……………垣内 隆

## ＜ミニファイル＞ 衛生と安全

感染症対策（総論）……………三隅将吾

## ＜話題＞

色彩情報が拓く比色分析の多様化……………稲川有徳

## ◇ 編 集 委 員 ◇

|                          |                  |                |
|--------------------------|------------------|----------------|
| ＜委員長＞ 勝 田 正 一 (千葉大院理)    |                  |                |
| ＜副委員長＞ 菅 寿 美 (海洋研究開発機構)  |                  |                |
| ＜理事＞ 津 越 敬 寿 (産業技術総合研究所) |                  |                |
| ＜幹事＞ 加 藤 大 (昭和大薬)        | 東海林 敦 (東京薬大薬)    | 菅 沼 こと (帝人 株)  |
| 富岡 賢一 (三菱マテリアル株)         |                  |                |
| ＜委員＞ 井 倉 則 之 (九大院農)      | 上原伸夫 (宇都宮大工)     | 江坂幸宏 (岐阜薬科大学)  |
| 岡村浩之 (日本原子力研究開発機構)       | 沖野晃俊 (東工大未来研)    | 齊藤和憲 (日本大学生産工) |
| 坂牧 寛 (化学物質評価研究機構)        | 佐藤 久 (北大院工)      | 高橋あかね (オルガノ 株) |
| 田中佑樹 (千葉大院薬)             | 谷合哲行 (千葉工業大先進工)  | 照井教文 (一関高専)    |
| 中原佳夫 (和歌山大システム工)         | 野本知理 (千葉大院工)     | 東 恭平 (東理大薬)    |
| 藤森英治 (環境調査研修所)           | 堀田弘樹 (神戸大院海事科学)  | 松神秀徳 (国立環境研究所) |
| 宮下振一 (産業技術総合研究所)         | 村居景太 (隣共立理化学研究所) | 村上良子 (山口大院創成)  |
| 森山孝男 (株リガク)              |                  |                |

## 回 複 写 さ れ る 方 へ

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

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

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

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

ぶんせき 2021 年第 12 号 (通巻 564)

2021 年 12 月 1 日印刷 定価 1,000 円

2021 年 12 月 5 日発行 送料 95 円

編集兼発行人 公益社団法人 日本分析化学会

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

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

公益社団法人 日本分析化学会

電話 総務・会員・会計 : 03-3490-3351

編集 : 03-3490-3537

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

© 2021, The Japan Society for Analytical Chemistry

購読料は会費に含まれています。

## 第 82 回分析化学討論会

講演募集要項等につきましては、本号お知らせ欄の末尾に掲載しました。ご参照いただきますようお願いいたします。

2021 年度液体クロマトグラフィー分析士  
三段認証試験実施のお知らせ

標記につきまして、下記要領で実施する予定ですので、お知らせいたします。

期日 2022 年 1 月 14 日 (金) 14.00~16.00

会場 五反田文化会館〔東京都品川区西五反田 1-32-2、交通：JR・都営地下鉄「五反田」駅より徒歩 3 分〕

三段資格のイメージ 各種分析士に共通するものとして、「新しい分析法を開発し、その妥当性確認 (Method validation) を計画し、実施できるレベル。当該分析・測定技術に関連する学術的知識に詳しく、経験が深い。」と規程されます。液体クロマトグラフィー分析士においては「HPLC を用いた試験に関連する前処理に関する知識が十分である。与えられた公定法や論文を正確に読みこなし、自らその試験を行うか SOP を作成することができる。」ことが求められます。なお、試験問題としては科学並びに分析化学一般に関する知識を問う内容が約 30% 含まれます。

受験料 7,700 円 (合格者は登録料 4,400 円を別途申し受けます)。入金確認後、受験番号をお知らせします。

受験資格 受験できる方はこれまでに行われた液体クロマトグラフィー分析士二段試験に合格し、登録された方に限ります。

申込方法 受験料の銀行振込後、専用ホームページ (<https://forms.gle/hycVo28vL824Bt8a7>) にアクセスして必要事項を入力してください。

申込締切 12 月 23 日 (木)

振込銀行口座 りそな銀行五反田支店普通預金 0802349 名義：公益社団法人日本分析化学会液体クロマトグラフィー研究懇談会 ((シヤ)ニホンブンセキカガクカイエキタイクロマトグラフィー)。複数名の受験料を一括で振込まれた場合は、その旨と受験者のお名前を専用ホームページ内に記入してお知らせください。一度お振り込みいただいた受験料は返却しません。万一、コロナ禍等で試験が中止された場合には、次回受験料を免除します。

問合先 (公社)日本分析化学会・LC 研究懇談会・分析士認証専門部会 [nakamura@jsac.or.jp]

2021 年度イオンクロマトグラフィー分析士  
(初段) 試験

期日 2022 年 1 月 24 日 (月) 午後 2.00~午後 3.30 分 (90 分)  
試験方式 リモートによる筆記試験 (50 問、1 問つき 4 つの選択肢から一つ選択)

受験料 9,900 円 (税込)

受験申込締切 12 月 24 日 (金) 午後 5.00

問合先 〒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]

2021 年度 LC/MS 分析士三段認証試験実施の  
お知らせ

標記につきまして、下記要領で実施する予定ですので、お知らせ

させていただきます。

期日 2022 年 1 月 20 日 (木) 14.00~16.00

会場 五反田文化会館〔東京都品川区西五反田 1-32-2、交通：JR・都営地下鉄「五反田」駅より徒歩 3 分〕

三段資格のイメージ 各種分析士に共通するものとして、「新しい分析法を開発し、その妥当性確認 (Method validation) を計画し、実施できるレベル。当該分析・測定技術に関連する学術的知識に詳しく、経験が深い。」と規程されます。LC/MS 分析士においては「LC/MS を用いた試験に関連する前処理に関する知識が十分である。与えられた公定法や論文を正確に読みこなし、自らその試験を行うか SOP を作成することができる。」ことが求められます。なお、試験問題としては科学並びに分析化学一般に関する知識を問う内容が約 30% 含まれます。

受験料 7,700 円 (合格者は登録料 4,400 円を別途申し受けます)。入金確認後、受験番号をお知らせします。

受験資格 受験できる方はこれまでに行われた LC/MS 分析士二段試験に合格し、登録された方に限ります。

申込方法 受験料の銀行振込後、専用ホームページ (<https://forms.gle/LC4sptcsabxhtJkw9>) にアクセスして必要事項を入力してください。

申込締切 12 月 28 日 (火)

振込銀行口座 りそな銀行五反田支店普通預金 0802349 名義：公益社団法人日本分析化学会液体クロマトグラフィー研究懇談会 ((シヤ)ニホンブンセキカガクカイエキタイクロマトグラフィー)。複数名の受験料を一括で振込まれた場合は、その旨と受験者のお名前を専用ホームページ内に記入してお知らせください。一度お振り込みいただいた受験料は返却しません。万一、コロナ禍等で試験が中止された場合には、次回受験料を免除します。

問合先 (公社)日本分析化学会・LC 研究懇談会・分析士認証専門部会 [nakamura@jsac.or.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)

期日 2022 年 2 月 4 日 (金) 9.30~17.15

Web ソフト Zoom

受講申込締切 2022 年 1 月 17 日 (月) (必着)

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)

申込・問合先 〒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]

令和 3 年度分析イノベーション交流会：  
テーマ「カーボンニュートラル」「前処理」  
～参加募集～

主催 分析イノベーション交流会

口頭発表、技術交流会 (ショートプレゼンテーション)、依頼講演を中心にした、オンライン開催の技術研究交流会です。日本分析化学会の従来の枠組みでは得られない、分野を越えたマッチング、セレンディピティ、俯瞰的思考、複眼的着想の場を提供します。

また、「分析化学」誌や若手の会、産業界シンポジウム実行委員会、関東支部事業の分析機器講習会、地区交流会と連携し、分析分野の活性化やステータスの向上、プレゼンスの拡大を図ります。

期日 2022 年 1 月 25 日 (火)・26 日 (水)

会場 オンライン開催 (Zoom)

ホームページ

<http://bunseki-innovation.net/index.html>

参加費 無料

募集する講演形式 ショートプレゼンテーション(オンライン、10分ほど)

スケジュール

講演・要旨提出締切: 2022年1月17日(金)

参加申込締切: 2022年1月21日(金)

講演申込・参加申込 上記ホームページからリンクしてある  
グーグルフォーム、もしくは電子メール (mail@bunseki-innovation.net) でお申込みください(お名前、ご所属、メールアドレス、連絡のとれる電話番号を記載ください)。

講演要旨要綱 上記ホームページにあるテンプレートファイル  
をご使用ください。

問合先 〒153-8902 東京都目黒区駒場3-8-1 東京大学  
大学院総合文化研究科 分析イノベーション交流会実行委員長  
豊田太郎 [電話: 03-5465-7634, Email: mail@bunseki-innovation.net]

## 第27回 LC & LC/MS テクノプラザ

～講演募集～

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 (LC 懇)

共催 (公社)日本分析化学会, (公社)日本化学会, (公社)日  
本薬学会, (公社)日本農芸化学会ほか

LC および LC/MS を日常的に利用しているオペレーター、  
技術者の方々の情報交換、問題解決・相互交流の場として、標  
記テクノプラザを開催します。本プラザの特色は、従来の一般  
講演や機器・カタログ展示に加え、現場の共通の悩みをその都  
度「集中テーマ」として取り上げ、実例を材料として具体的に  
議論することです。問題を解決できた例、問題提起の段階でと  
どまっている例、これから問題になりそうな事柄などが、いず  
れも「集中テーマ」の対象になります。この会の主要な目的の  
一つは、発表していただいた個々の問題を参加者全体の共通の  
認識にすることにあります。従って、未解決の問題や失敗例で  
も一向に構いません。役に立つ情報であれば、いわゆるオリジ  
ナリティーには必ずしもこだわりません。なお、本テクノプラ  
ザの講演者は、次年度の「液体クロマトグラフィー努力賞」の  
審査対象となります。

期日 2022年1月27日(木)・28日(金)

会場 Zoom ウェビナー (詳細は LC 懇ホームページ参照)

講演募集分類 ① 集中テーマ: (A) 前処理における諸問題、  
(B) 分離における諸問題、(C) 検出・データ解析における諸  
問題、(D) 未解決の諸問題、教訓の失敗例、② 一般テーマ。  
なお、以下の講演・表彰など(募集しません)も予定されて  
おります。企業ヒストリー講演、体験講演、CERI クロマト  
グラフィー分析賞受賞講演、LC 努力賞受賞講演、LC 科学  
遺産認定講演、LC/MS 技術講座、ベストオーガナイザー賞  
表彰、テクノプラザベストプレゼンテーション賞表彰。

発表形式 Zoom ウェビナー口頭発表

講演申込方法 講演申込は、LC 懇のホームページから(必要  
事項を明記)

講演申込締切 12月24日(金)

講演要旨締切 1月11日(火) 執筆要領に従って要旨を作成  
し、電子メールに添付。

講演要旨執筆要領

1. A4 判白紙を縦に使用し、横 17 cm、縦 25 cm の枠内  
(標準は 1 行 38 字、1 枚 38 行) にワープロで 1~2 枚作  
成してください。要旨集は A4 判で作製します。
2. 講演番号記入欄として、1 枚目の左上隅(左 8 字×4 行

分) は空白としてください。

3. 講演題目(拡大文字)を書き、1 行あけて発表者の所属  
と氏名を書く。所属は括弧内にまとめ、氏名にはふりがな  
を、また発表者の氏名の前には○印を付けてください。

4. 所属・氏名の下を 1 行あけて、目的、実験、結果、考察  
などに分けて本文を書いてください。

5. 2 枚目は最上段から書いてください。

講演申込先 <https://forms.gle/CvZxXxdvmaZYUjJQ9>

要旨提出先 E-mail: nakamura@jsac.or.jp

登録費 一般 4,000 円、学生 2,000 円。

技術情報交換会 1月27日(木) 18 時より(参加費 1,000 円)

参加申込および登録費等納入締切日 1月20日(木)(入金締  
切時刻: 15 時まで)

銀行送金先 りそな銀行五反田支店(普通) 0802349、口座名:  
シャ)ニホンブンセキカガクカイ [(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]

## 第 89 回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会 第 119 回計測自動制御学会力学量計測部会 第 39 回合同シンポジウム

主催 (公社)日本分析化学会有機微量分析研究懇談会

共催 (公社)計測自動制御学会力学量計測部会

協賛 (公社)日本分析化学会, (公社)日本化学会, (公社)日  
本薬学会

後援 北海道大学創成研究機構グローバルファシリティセン  
ター

期日 2022年6月23日(木)・24日(金)

会場 北海道大学 学術交流会館 他 [北海道札幌市北区北 8  
条西 5 丁目]

内容 特別講演・一般講演(口頭発表、ポスター発表)

発表申込締切 2022年2月10日(木) 必着

発表申込方法 ① 講演形式(口頭・ポスター発表)、② 申込区  
分(一般 or 若手(30 歳以下))、③ 申込者氏名、④ 会員番  
号(有機微量分析研究懇談会会員の場合)、⑤ 郵便番号・連  
絡先住所(所在地)、⑥ 電話番号、⑦ FAX 番号、⑧ メール  
アドレス、⑨ 所属機関(和文名および英文名)、⑩ 講演題目  
(和文題目および英文題目)、⑪ 発表者氏名(講演者の前に  
○印)、⑫ 発表者英文氏名、⑬ 講演の概要(和文 100 字程  
度)を、封書または E-mail(件名: 合同シンポジウム講演  
申込)にて下記の申込先宛にお送りください。

講演要旨原稿締切 2022年4月18日(月) 必着

事前参加登録締切 2022年5月20日(金) 必着

参加登録費 ① 主催・共催及び協賛学会会員: 4,000 円(5 月  
20 日(金)まで)、5,000 円(5 月 21 日(土)以降)、② 非  
会員: 6,000 円、③ 学生: 2,000 円

申込・問合先 〒001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 11  
丁目 シオノギ創薬イノベーションセンター 2 階 北海道  
大学創成研究機構グローバルファシリティセンター機器分析  
受託部門 武田希美 [電話: 011-706-9183, E-mail:  
symposium2022@gfc.hokudai.ac.jp]

詳細は、日本分析化学会有機微量分析研究懇談会の HP  
(<https://www.jsac.or.jp/~orgmicro/>) にも掲載予定です。

——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。

女子大学院生・ポスドクのための産総研所内  
紹介と在職女性研究者との懇談会

主催 産業技術総合研究所総務本部ダイバーシティ推進室  
期日 11月26日(金)～12月14日(火)  
会場 オンライン開催  
ホームページ  
[https://unit.aist.go.jp/innhr/diversity2020/ja/events/211126\\_event.html](https://unit.aist.go.jp/innhr/diversity2020/ja/events/211126_event.html)  
連絡先 〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第一  
情報棟 7F (国研)産業技術総合研究所 総務本部ダイバー  
シティ推進室 [E-mail: diversity-event-office-ml@aist.go.  
jp]

2021 石油製品討論会

主催 (公社)石油学会  
期日 12月8日(水)  
会場 国立オリンピック記念青少年総合センターおよびオンラ  
イン (Zoom Webinar)  
ホームページ <http://www.sekiyu-gakkai.or.jp/>  
連絡先 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町 1-8-4 陽  
友神田ビル (公社)石油学会 石油製品討論会係 [電話:  
03-6206-4301, FAX: 03-6206-4302, E-mail: events@  
sekiyu-gakkai.or.jp]

第18回材料セミナー

「産業用ボイラ設備の管理の基礎と技術動向」

主催 化学工学会化学装置材料部会  
期日 12月16日(木)  
会場 オンライン開催  
ホームページ <http://www.scej-kt.org>  
連絡先 〒112-0006 東京都文京区小日向 4-6-19 共立会館  
内 (公社)化学工学会関東支部 [電話: 03-3943-3527,  
FAX: 03-3943-3530, E-mail: info@scej-kt.org]

JST さきがけ「電子やイオンなどの能動的制御と  
反応」領域・オンライン公開シンポジウム

反応制御でエネルギーと環境の未来を拓く  
～さきがけ若手研究者たちの挑戦～

主催 (国研)科学技術振興機構  
期日 2022年1月8日(土)  
会場 オンライン  
ホームページ  
<https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/event/index.html>  
連絡先 〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 (国研)科学技  
術振興機構 戦略研究推進部 さきがけ「反応制御」領域担  
当 [E-mail: controlled-reaction@jst.go.jp]

第4回「マイクロプラスチック・シンポジウム」

主催 マテリアルライフ学会  
期日 2022年1月11日(火)  
会場 オンライン開催  
ホームページ <http://materials-life.org/>  
連絡先 〒116-0011 東京都荒川区西尾久 7-12-16 創文印  
刷工業株式会社 マテリアルライフ学会 [電話: 03-3893-0111,  
FAX: 03-3893-6611, E-mail: mls@kt.rim.or.jp]

第30回放射線利用総合シンポジウム

主催 (一社)大阪ニュークリアサイエンス協会  
期日 2022年1月17日(月)  
会場 ONSA Office 会議室  
ホームページ <http://onsa.g.dgdg.jp/>  
連絡先 〒542-0081 大阪府大阪市中央区南船場 3-3-27  
(一社)大阪ニュークリアサイエンス協会 [電話: 06-6282-  
3350, FAX: 06-6282-3351, E-mail: onsa-ofc@nifty.com]

第38回希土類討論会

主催 日本希土類学会  
期日 2022年5月11日(水)・12日(木)  
会場 熊本市国際交流会館  
ホームページ <http://www.kidorui.org/>  
連絡先 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1 大阪大学大  
学院工学研究科 応用化学専攻内 日本希土類学会事務局 [電  
話: 06-6879-7352, FAX: 06-6879-7354, E-mail:  
kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp]

「分析化学」特集「高分子分析—この10年の  
進歩」の論文募集

「分析化学」編集委員会  
「分析化学」編集委員会は、高分子分析研究懇談会と共同で  
「高分子分析—この10年の進歩」と題した特集を企画しまし  
た。高分子材料の特性や分子構造を精密に分析することは、材  
料特性の発現機構の解明、精密な分子設計、さらには耐久寿命  
の予測などを行うための重要な基盤となっています。最近の分  
析機器の進歩やコンピューター技術の発展には目を見張るもの  
があり、これらの技術の進歩を再認識するために、今回の特集  
号を企画しました。

本特集号では高分子材料を対象とする、実試料の前処理、組  
成、分子構造、高次構造、構造と物性との相関、物性発現機  
構、および重合機構等の解析に関する基本原理、手法開発や解  
析事例などについての論文の投稿をお待ちしています。奮って  
ご投稿ください。詳細は「分析化学」誌12号またはホームペ  
ージをご覧ください。

特集論文申込締切: 2022年2月15日(火)  
特集論文原稿締切: 2022年4月15日(金)

「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12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：2022年4月22日（金）（第3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。

## 『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。原稿の長さに制限はありませんが原稿締切日は掲載月の前々月25日（例：1月号掲載→11月25日締切）となっておりますのでご注意ください。

本会外から掲載をご希望の場合は以下をご参照ください。

- 1) 掲載できるものは本会が共催、協賛、後援するものに限られます。
- 2) 国際会議につきましては共催、協賛、後援申請に関する規程並びにフォームがありますので、ホームページをご覧ください。ただ、本会事務局長宛にお問い合わせください。
- 3) 国際会議以外の講演会等に関しては、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。

## 第 82 回分析化学討論会

## — 講演募集 —

標記討論会を以下の日程で開催いたします。講演申込及び講演要旨の提出にはオンライン登録システムを使用します。第 82 回分析化学討論会よりアトラス社、Confit による講演申込・参加登録システムに変更となります。郵送、FAX 及び電子メールでの受付は一切行いません。本討論会では、主題講演（口頭発表）、一般講演（口頭発表、ポスター発表）、若手講演（ポスター発表）、テクノレビュー講演（口頭発表、ポスター発表）、産業界 R&D 紹介講演（ポスター発表）及び高校生ポスター発表を設けましたので、以下の各事項をご参照のうえ、講演申込登録締切までにオンライン登録システムによりお申し込みください。講演要旨は 1 講演 A4 判 1 頁となります。なお、現在実行委員会では対面での開催を原則として計画を進めておりますが、開催形式等については新型コロナウイルス感染症の状況により、急遽変更となる場合も想定されます。最新の情報や講演申込等の詳細については第 82 回分析化学討論会ホームページ（以下、討論会 HP と略）を必ずご確認ください。

## 【第 82 回分析化学討論会 公式 Web サイト URL（講演申込）】

討論会 HP : <https://confit.atlas.jp/jsac82touron>

## 【第 82 回分析化学討論会 講演申込・講演要旨提出スケジュール】

・講演申込登録開始日時：2021 年 12 月 15 日（水）

ご注意ください：講演申込は会員登録がお済みの方に限られます。

非会員の方は必ず個人会員登録をお済ませの上お申し込みください。

・講演申込登録締切日時：2022 年 1 月 26 日（水）（厳守）

・要旨提出締切日時：2022 年 3 月 9 日（水）（厳守）

主催 （公社）日本分析化学会

後援 国立大学法人茨城大学

後援 （一社）水戸観光コンベンション協会

会期 2022 年 5 月 14 日（土）・15 日（日）

日程 5 月 14 日：主題講演（口頭）、一般講演（口頭、ポスター）、若手講演（ポスター）、テクノレビュー講演（口頭、ポスター）、産業界 R&D 紹介講演（ポスター）、依頼講演、ランチョンセミナー、交流会、機器展示会  
5 月 15 日：主題講演（口頭）、一般講演（口頭、ポスター）、テクノレビュー講演（口頭、ポスター）、高校生ポスター発表、依頼講演、ランチョンセミナー、機器展示会

※日程は変更する場合があります。

会場 茨城大学水戸キャンパス

交流会 5 月 14 日（土）18 時～20 時（予定）

発表形式 01：主題講演（口頭発表）、02：一般講演（口頭発表）、03：一般講演（ポスター発表）、04：若手講演（ポスター発表）、05：テクノレビュー講演（口頭発表）、06：テクノレビュー講演（ポスター発表）、07：産業界 R&D 紹介講演（ポスター発表）、08：高校生ポスター

討論主題（主題講演）

第 82 回討論会では 5 件の討論主題を設定します。

1. 環境における放射性物質と分析化学

オーガナイザー：島田亜佐子（原子力機構）

2. 量子ビームと分析化学

オーガナイザー：山本博之（量研）、山口 央（茨城大理）

3. 地域から世界へ発信する電気分析化学

オーガナイザー：前田耕治（京工繊大院工芸科学、電気分析化学研究懇談会委員長）

4. ヘルスケアと分析化学

オーガナイザー：池羽田晶文（農研機構）

5. 内山一美先生を偲ぶ

オーガナイザー：中釜達朗（日大生産工）、下坂琢哉（産総研）、森岡和大（東薬大）、中嶋 秀（都立大院都市環境）

※討論趣旨及び依頼講演は決定しましたら討論会 HP 上で公開します。

## 【講演分類一覧】

別記を参照ください。

## 【講演申込要項】

本討論会に講演申込を行うにあたり、下記の各事項をあらかじめご承諾のうえ、講演申込を行ってください。

1. 講演内容は、未発表のものに限ります。但し、主題講演には、既発表のものが一部含まれていても差し支えありません。

2. 講演時間は、一般講演（討論主題での口頭発表を含む）は 15 分（講演 12 分、討論 3 分）、依頼講演及びテクノレビュー講演（口頭発表）は 30 分（講演 25 分、討論 5 分）。ポスター発表（一般講

演、若手講演、テクノレビュー講演、産業界 R&D 紹介講演、高校生ポスター発表)は 60 分を予定。なお、口頭及びポスター発表の講演方法についての詳細は、討論会 HP に掲載予定です。若手講演(ポスター発表)、テクノレビュー講演(口頭・ポスター発表)、産業界 R&D 紹介講演(ポスター発表)及び高校生ポスター発表への応募の詳細は別記を参照ください。

3. すべての口頭発表会場にプロジェクター、アナログ RGB ケーブル、PC 切替器等を用意します。講演者は講演データの入ったノートパソコンを持参して講演発表を行ってください。
4. 講演者(登壇者)は、講演申込時点において日本分析化学会の個人会員(正会員、学生会員)であること(産業界ポスターは維持会員も可)、会員は 2022 年会費が納入済みであることが必要です。非会員で講演を希望する方は、学会ホームページ(以下、学会 HP と略)から入会手続きを済ませたうえで、講演申込をお願いします。なお、講演者(登壇者)は別途本討論会への参加申込登録をしないと講演発表ができません。
- ※高校生ポスター発表に応募する方は、入会不要です。詳細は討論会 HP を参照ください。
5. 同一演題で発表形式を変えて(口頭とポスター発表など)重複講演することはできません。
6. 関連ある複数の講演(口頭発表に限る)を連続して発表したい場合は、講演申込締切日までに発表順序を実行委員会に申し出てください。但し、発表形式と講演分類(主題講演の場合は討論主題分類)が一致している場合に限りま。講演日及び講演時間の指定はご容赦ください。なお、希望にそえない場合もありますので、最終決定は実行委員会に一任下さい。
7. 会場の都合等で、発表形式を変更する場合は、事前に実行委員会より連絡します。
8. 維持会員として講演申込をされる方は、討論会 HP をご確認ください。

**講演申込方法** Web 申込に限ります。討論会 HP および「要旨作成テンプレート」をご覧のうえ、講演申込登録、要旨作成及び提出をお願いいたします。郵送、FAX 及び電子メールでの申込はできません(講演申込登録締切日厳守のこと)。申込者のコンピュータ環境(ネットワーク環境を含む)が原因で講演申込の登録に不備をきたしても、実行委員会、学会事務局は一切責任を負いかねます。講演申込に関する緊急情報や変更点などのお知らせ、講演申込システム等の障害情報は速報性を考慮してすべて討論会 HP (または学会 HP) に掲載しますので、適宜ご覧ください。本誌発行後に登録システムを予告なく変更する場合もあります。最新情報等の詳細は討論会 HP を参照ください。

### 【若手講演(ポスター)募集】

主催 第 82 回分析化学討論会実行委員会

共催 全国若手交流会

期日 5 月 14 日(土)

会場 茨城大学水戸キャンパス

**趣旨** 分析化学の時代を担う大学院生や若手研究者・技術者による研究成果の発表と相互のさらなる発展を目的として若手講演(ポスター)を企画しました。分析化学は自然科学の基盤を支える重要な学問・研究分野として、また産業の技術革新を押し進める原動力として重要な役割を果たしています。本企画が、大学院生や若手研究者・技術者の研究成果のアピールや情報交換・交流によって分析化学の一層の活性化を促す機会となることを期待しています。このポスターセッションではポスター賞を選出いたします。奮ってご応募ください。

**発表形式** ポスター発表会場における 60 分のポスター発表形式。講演要旨は要旨集に掲載します。

**講演申込方法** 一般講演等に準じてオンライン(Web)上からお申し込みください。「発表形式」の欄で、“04: 若手講演(ポスター)”を選択してください。講演申込・講演要旨提出はすべて本討論会の諸規則に準じます。講演申込締切後の発表形式の変更はできません。

**講演申込登録締切** 一般講演等と同じ。

**募集対象** 本会学生・個人会員(概ね 30 歳まで)

※非会員は発表できません。

### 【高校生ポスター発表募集】

主催 第 82 回分析化学討論会実行委員会

期日 5 月 15 日(日)

会場 茨城大学水戸キャンパス

**発表形式** ポスター発表会場における 60 分のポスター発表形式。

**募集対象** 高校生

※高校生ポスター発表に応募する方は、本会への入会は不要です。

**講演申込方法** 実行委員会へ電子メールで氏名、氏名よみ、高校名等を記載してお申し込みください。折り返し討論会 HP からの申込方法などをお知らせいたします。

※応募要項の詳細は討論会 HP に掲載します。

### 【テクノレビュー講演募集】

主催 第 82 回分析化学討論会実行委員会

期日 5 月 14 日(土)・15 日(日)

会場 茨城大学水戸キャンパス

**発表形式** 口頭発表かポスター発表を選択できます。

口頭発表は一般講演口頭発表会場で、ポスター発表は一般講演ポスター会場で開催します。口頭発表は 30 分(講演 25 分、討論 5 分)、ポスター発

表は 60 分の予定です。講演要旨は要旨集に掲載します。

**講演料** 口頭発表、ポスター発表いずれも 1 件 50,000 円。講演料には発表者の参加登録料 1 名分が含まれます。

**講演申込方法** 一般講演等に準じて Web 上からお申し込みください。「発表形式」の欄で、“05: テクノレビュー講演 (口頭)” または “06: テクノレビュー講演 (ポスター)” を選択してください。講演申込・講演要旨提出はすべて本討論会の諸規則に準じます。

**講演申込登録締切** 一般講演等と同じ。

#### 【産業界 R&D 紹介講演 (ポスター) 募集】

**主催** (公社) 日本分析化学会・「産業界における研究開発と分析ソリューション」シンポジウム企画運営委員会

**趣旨** 産業界の分析部門間及び産学官の交流・情報収集・研究議論・技術発信/アピール・若手育成と、学生に向けた企業活動説明を目的とします。

**期日** 5 月 14 日 (土)・15 日 (日)

**会場** 茨城大学水戸キャンパス

**発表形式** ポスター発表会場における 60 分のポスター発表形式。講演要旨は要旨集に掲載します。

**募集対象** 産業界で活躍されている研究者、技術者 (本会維持会員または正会員に限りません)。ただし、維持会員企業の方のご発表は各企業 1 件に限ることとします。

**講演申込方法** 一般講演等に準じて Web 上からお申し込みください。「発表形式」の欄で、“07: 産業界ポスター” を選択してください。講演申込・講演要旨提出はすべて本討論会の諸規則に準じます。維持会員として講演申込をされる方は、討論会 HP をご確認ください。

**講演申込登録締切** 一般講演等と同じ。

#### 【展示会等出展のお願い】

**機器・カタログ出展および**

**ランチョンセミナー・バナー広告**

**主催** 第 82 回分析化学討論会実行委員会

分析・計測機器関連のメーカー・販売会社、分析技術提供会社との相互交流・情報交換の場として、展示会を開催いたします。また、期間中の昼休みを利用して企業セミナー (ランチョンセミナー) を開催いたします。

**〔機器・カタログ展示会〕**

**展示日時** 5 月 14 日 (土)・15 日 (日) (ただし、15 日は 14 時までの予定)

**会場** 茨城大学水戸キャンパス (ポスター会場)

**展示費用** 1 小間: 80,000 円 (税別)、カタログ展示 (A4 判サイズ基準) 1 点: 20,000 円、2 点: 30,000 円 (いずれも税別)

**募集締切日** 3 月 30 日 (水)

#### 【ランチョンセミナー】

**日時** 5 月 14 日 (土)・15 日 (日) 12 時 10 分～13 時

**会場** 茨城大学水戸キャンパス (口頭会場)

**開催費用** 150,000 円 (税別)

※セミナー運営に関する費用 (昼食用弁当など) は別途。

**募集締切日** 3 月 23 日 (水)

#### 【バナー広告】

**公開場所** 第 82 回分析化学討論会 HP

**掲載期間** 2022 年 1 月～5 月

**掲載料金** 1 枠: 1 月～5 月 50,000 円、3 月～5 月 30,000 円 (いずれも税別)

**問合せ・申込先** 〒104-0061 東京都中央区銀座 7-12-4 (友野本社ビル) ㈱明報社 (担当: 後藤) [電話: 03-3546-1337, FAX: 03-3546-6306, E-mail: info@meihosha.co.jp]

※展示会及びランチョンセミナーの内容は変更になる場合がございます。詳細は㈱明報社にお問い合わせください。

#### 【宿泊等についてのご注意】

実行委員会では宿泊先等にかかる幹旋は行いません。なお、皆さまの宿泊先についてのアンケートを実施予定ですので、参加受付時には是非ご協力の程、お願いいたします。

#### 【託児所開設について】

第 82 回分析化学討論会では、託児所を開設の予定です。詳細は討論会 HP をご参照ください。

#### 【Web 版講演要旨集の発行日について】

第 82 回分析化学討論会 Web 版講演要旨集の発行日は、2022 年 5 月 2 日の予定です。特許出願の際は、下記の特許庁ホームページを参照ください。

<https://www.jpo.go.jp/index.html>

本要旨集に掲載されたものについての著作権は、(公社) 日本分析化学会に帰属します。

#### 【その他事項】

講演プログラム速報版は討論会 HP に 3 月下旬までに掲載予定です。

#### 【その他の会合】

**〔公開シンポジウム〕**

**食の安全と分析化学**

**主催** 第 82 回分析化学討論会実行委員会

**オーガナイザー:** 宮下 隆 (キュービー)

**日時** 5 月 15 日 (日)

**会場** 茨城大学水戸キャンパス

**〔ものづくり技術交流会 2022 in 関東〕**

**主催** 分析イノベーション交流会実行委員会、(公社) 日本分析化学会関東支部

日時 5月13日(金)  
会場 茨城大学水戸キャンパス他

## 【講演分類一覧】

- 01: 原子スペクトル分析 (ICP-MS を含む)
- 02: 分子スペクトル分析 (吸光分析法, 蛍光・リン光分析法, 赤外・ラマン分析法, 表面プラズモン共鳴など)
- 03: レーザー分光分析 (顕微分光, レーザー励起発光, 光熱変換分光, 非線形分光など)
- 04: X線分析・電子分光分析・量子ビーム分析
- 05: 放射線計測による分析
- 06: NMR (ESR などを含む)
- 07: 電気化学分析
- 08: センサー, センシングシステム
- 09: 熱分析
- 10: 有機微量分析 (元素分析を含む)
- 11: 質量分析 (イオン化法を含む)
- 12: マイクロ分析系 (マイクロチップ, マイクロ分離システム, 一分子検出系など)
- 13: フローインジェクション分析
- 14: 液体クロマトグラフィー (LC/MS を含む)
- 15: ガスクロマトグラフィー (GC/MS を含む)
- 16: 電気泳動分析 (キャピラリー電気泳動など)
- 17: 溶媒抽出法, 固相抽出法, イオン交換系
- 18: 分離・分析試薬の設計
- 19: 分析化学反応基礎論 (平衡論, 速度論など)
- 20: データ処理理論 (AI, ケモメトリックスなど)
- 21: 標準物質
- 22: サンプリング, 前処理
- 23: 界面分析 (液液系, 固液系, 気液系, 気固系, 液滴など)
- 24: 微粒子分析および微粒子利用分析 (ナノ粒子など)
- 25: 宇宙・地球に関する分析化学 (天体, 大気, 河川・湖水・海洋, 土壌など)
- 26: 環境関連分析 (環境汚染物質, 環境放射能, 粉じん, SPM, 生体影響物質など)
- 27: 無機・金属材料分析
- 28: 電池・エネルギー材料 (電池材料, 燃料電池材料, バイオマスなど)
- 29: 有機・高分子材料分析 (有機・無機複合体材料を含む)
- 30: 食品・農作物・ヘルスケア等分析 (野菜, 畜産, 食品添加物など, 遺伝子組換え, 農薬, 香粧品, サプリメントを含む)
- 31: バイオ分析 (プロテオーム解析, メタボローム解析, 再生医療にかかわる分析 (細胞, 培地, 足場材, 医療用材料) を含む)
- 32: バイオイメーjing
- 33: 医薬分析 (不純物, ドーピング, 代謝物 (ADME), バイオ医薬など)

- 34: 臨床分析 (法科学分析, POCT, 医療用センサー, in vivo 計測, バイオマーカーを含む)
- 35: 企業における分析解析活用と課題解決への適用
- 36: その他

## 【各種お問い合わせ先】

主題講演, 高校生ポスター及び会場などに関するご質問は実行委員会までお問い合わせください。なお今般, 討論会・年会にかかる運営が大幅に変更となった関係で回答までに相応の日数を要する場合がございますことご容赦ください。

第82回分析化学討論会実行委員会事務局

E-mail: ml-82turon2022@qst.go.jp

## 【重要】講演要旨について

1 講演あたりの講演要旨のサイズはA4判1頁とし, PDFファイルによる提出となります。概略は以下の通りです。詳細は討論会HPを参照ください。

- ・1 講演あたりの講演要旨のサイズはA4判1頁。(図表, 画像等を含みます。)
- ・カラー図表, 画像も可。

記載内容, 形式等については討論会HP内に要旨作成テンプレートを置く予定ですので, そちらをご参照ください。

## 【第82回分析化学討論会参加登録料について】

本討論会に参加予定の方は, 登壇者を含めて全員参加登録をお願いいたします。登壇者(依頼講演者の一部, 高校生を除く)は討論会への参加申込登録を行わないと講演発表ができませんので, 必ず参加登録をしてください。参加予約登録(オンライン登録)の申込方法の概要は「ぶんせき」誌2月号及び討論会HPに掲載いたします。参加予約登録料等は以下の通りです。

### 参加登録料

予約: 会員 9,000 円, 学生会員 4,000 円, 非会員 18,000 円, 非会員学生 8,500 円

通常: 会員 12,000 円, 学生会員 5,000 円, 非会員 21,000 円, 非会員学生 9,500 円

高校生およびその指導者は無料です。

※会員, 学生会員の予約・通常登録料は不課税扱いです。非会員, 非会員学生の参加登録料は予約, 当日ともに税込金額です。

## 【参加登録料の領収書の発行について】

参加登録のサイトからダウンロードできます。



【ア行】

アジレント・テクノロジー(株)……………表紙2  
(株)エス・ティ・ジャパン……………A7

【サ行】

(株)島津製作所……………表紙3  
(株)センシュ科学……………A9

【タ行】

(株)デジタルデータマネジメント……………A2

東亜ディーケーケー(株)……………A3

【ナ行】

日本ウォーターズ(株)……………表紙4  
日本分光(株)……………A5

【ヒ行】

(株)日立ハイテク……………A4  
フロンティア・ラボ(株)……………A14

【マ行】

室町ケミカル(株)……………A8

【ラ行】

(株)リガク……………A1

製品紹介ガイド……………A10~11

図書案内……………A12~13

## 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トラムを貫通し、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。 **センシュ科学** **検索** をクリック。

一歩進んだ仕事したい

**SSC 株式会社 センシュ科学**  
<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)

## 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@ceri.jp

## ポータブルガス分析装置 XG-100 シリーズ

新コスモス電機(株)

電話 06-6308-2111 インダストリ営業本部

[www.new-cosmos.co.jp](http://www.new-cosmos.co.jp)ビュッヒの UV と ELSD を内蔵した一体型ダブルトリ  
ガー分取装置。取りこぼしのない分取を！

日本ビュッヒ(株) 電話 03-3821-4777

<https://www.buchi.com/jp-ja> E-mail: nihon@buchi.com

## 高速液体クロマトグラフ Chromaster

## 5610 質量検出器 (MS Detector)

(株)日立ハイテクサイエンス

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

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>標準物質は当社にお任せください！<br/>海外 (NIST, IRMM, BAS, MBH, Brammer, Alcoa 等)<br/>国内 (日本分析化学会, 産総研, 日環協等)<br/>各種標準物質を幅広く、また、分析関連消耗品も各種取り<br/>扱っております。是非、ご相談ください！<br/>西進商事㈱ <a href="http://www.seishin-syoji.co.jp">http://www.seishin-syoji.co.jp</a></p>                                 |
| <p>RESEARCH POLYMERS<br/>㈱ゼネラルサイエンスコーポレーション<br/>電話 03-5927-8356(代) FAX 03-5927-8357<br/><a href="https://www.shibayama.co.jp">https://www.shibayama.co.jp</a><br/>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<br/>パニーとして最高レベルの品質と豊富な担体・サイ<br/>ズ・支持体のプレートをご用意しています。<br/>メルク㈱ テクニカルサービス<br/>電話 03-4531-1140 E-mail: jpts@merckgroup.com</p>                                                                                                                       |
| <p><b>書籍</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <p>LC/MS, LC/MS/MS におけるスペクトル解析<br/>中村洋企画・監修, 公益社団法人日本分析化学会液体<br/>クロマトグラフィー研究懇談会編<br/>A5 判・280 頁・定価 (本体 3,400 円 + 税)<br/>㈱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―<br/>北条正司, 一色健司 編著<br/>B5 判 260 頁 本体 3,200 円 + 税<br/>三共出版㈱ 電話 03-3264-5711<br/><a href="http://www.sankyoshuppan.co.jp/">www.sankyoshuppan.co.jp/</a></p>                                                                                              |
| <p>Professional Engineer Library 化学<br/>PEL 編集委員会 監修 小林淳哉 編著<br/>B5 判/328 頁/本文 2 色・口絵 8 頁カラー/本体 2,800 円 (税別)<br/>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。<br/>実教出版 Web にリンクし解説や画像も見られる。<br/>実教出版㈱ 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<br/>合成高分子の熱分解 GC/MS ハンドブック<br/>Tsuge, Ohtani, Watanabe 著 定価 26,000 円 (税別)<br/>163 種の合成高分子の熱分解 GC/MS, また 33 種の縮合系高<br/>分子には反応熱分解 GC/MS も測定したデータ集。<br/>㈱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<br/>John C. Vickerman and David Briggs 著 B5・定価 47,000 円 (税別)<br/>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<br/>形成のメカニズム, データ解析アプリケーション例など<br/>㈱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<br/>David Briggs and John T. Grant 著 B5・定価 47,000 円 (税別)<br/>表面分析に欠かせない AES と XPS 法の原理, 装置, 試料の<br/>扱い, 電子移動と表面感度, 数量化, イメージング, スペク<br/>トルの解釈など。(Surface Spectra, Ltd.)<br/>㈱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<br/>日本分析化学会編 B5 判 880 頁 定価 (本体 38,000 円 + 税)<br/>丸善出版㈱ 電話 03-3512-3256<br/><a href="https://www.maruzen-publishing.co.jp">https://www.maruzen-publishing.co.jp</a></p>                                                                                            |
| <p><b>不確かさセミナー</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <p>演習盛り沢山で人気の(公社)日本分析化学会との共催<br/>セミナーの他, 実習付き温度セミナーも開催。受講者<br/>には不確かさ小冊子無料贈呈中！<br/>日本電気計器検定所 電話 03-3451-1205<br/><a href="https://www.jemic.go.jp">https://www.jemic.go.jp</a> E-mail: kosyukai-tyk@jemic.go.jp</p>                                                              |

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                |                                                                                                                                                                                                                        |                                |                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 化学分析・化学実験                                                                                                                                                                                                                                                               |                                | Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy<br>David Briggs and John T. Grant 編 B5 51,700 円(税込)<br>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.).      |                                | マデ<br>ネジ<br>タメ<br>ルデ<br>ン<br>ト |
| 図説 表面分析ハンドブック<br>日本表面真空学会編<br>B5 576 頁 定価 19,800 円 (税込)<br>約 120 の手法を見開き形式で解説。実際の適用例を複数紹介し、その手法の特徴や主な適用先などをまとめ、一目で概要がわかるよう工夫。試料の種類や性質、目的により適切な手法を選択するためのリファレンス。                                                                                                         | 朝<br>倉<br>書<br>店               | ToF-SIMS: Surface Analysis<br>by Mass Spectrometry 2 <sup>nd</sup> edition<br>John C. Vickerman and David Briggs 著<br>B5 51,700 円 (税込)<br>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 (Surface Spectra, Ltd.). | マデ<br>ネジ<br>タメ<br>ルデ<br>ン<br>ト |                                |
| 粉末 X 線解析の実験 第 3 版<br>中井 泉・泉 富士夫編著<br>B5 308 頁 定価 6,490 円 (税込)<br>粉末回折法の全容を実践的に理解できる。〔内容〕原理/データ測定・読み方・活用/特殊な測定法と試料/リートベルト法/RIETAN-FP の使い方/MEM・MPF 解析/未知結晶構造解析/先端材料への応用/他                                                                                                 | 朝<br>倉<br>書<br>店               | 生化学・農芸化学                                                                                                                                                                                                               |                                |                                |
| 蛍光 X 線分析の実験 第 2 版<br>中井 泉編/日本分析化学会 X 線分析研究懇談会監修<br>B5 280 頁 定価 6,490 円 (税込)<br>試料調製、標準物質、蛍光 X 線装置スペクトル、定量分析などの基礎項目を平易に解説し、食品中の有害元素分析、放射性大気粉塵の解析、文化財への非破壊分析など豊富な応用事例を掲載した実務家必携のマニュアル。                                                                                    | 朝<br>倉<br>書<br>店               | 食品分野におけるメタボリックプロファイリング<br>～成分、産地、品質評価・向上～<br>福岡英一郎監修 B5 326 頁 44,000 円 (税込)<br>食の安全・安心・機能向上に繋がる分析技術として注目のメタボロミクスを実践的に解説。品質評価に活用され始めているフードメタボロミクス、その基盤技術とプロファイリングへの実践事例を詳解。                                             | エヌ・<br>テイ・<br>！・<br>エス         |                                |
| アロマプロフィール解析による香りの科学<br>～商品開発に向けたニオイ受容のしくみが導く香気複合臭解析～<br>長谷川登志夫著 B5 約 250 頁 39,600 円 (税込)<br>長年香り分子解析を専門としてきた著者が、自身の研究の細部にわたって詳解。未公表の香料ごとの香気特性データも多数掲載。実験でのトラブルや疑問点などの解決策も多く掲載し、ニオイ分析、香り商品開発者にとって多くのヒントとなる実務者向けの 1 冊。                                                    | エヌ・<br>テイ・<br>！・<br>エス         | DNA origami 入門基礎から学ぶ DNA ナノ構造体の設計技法<br>川又生吹、鈴木勇輝、村田 智共著<br>B5 変 264 頁 定価 4,730 円 (税込)<br>従来のものづくりの方法論を根底から変革する DNA origami について、一から解説した入門書。“caDNAno”による設計方法も解説。                                                        | オ<br>！<br>ム<br>社               |                                |
| 機器分析                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                | 化学一般・その他                                                                                                                                                                                                               |                                |                                |
| 生体ひかりイメージング 基礎と応用<br>星 詳子、山田幸生監修<br>B5 約 450 頁 59,400 円 (税込)<br>光は生体に影響を及ぼさない安全なセンシング技術と言われる。本書は、光センシングに関する最先端の研究開発および臨床応用に関し、それらの基礎と応用としてのイメージング技術について、エキスパートの執筆陣が初学者および専門家を対象として体系的に纏めた書。                                                                             | エヌ・<br>テイ・<br>！・<br>エス         | “未来予測”による研究開発テーマ創出の仕方<br>宗像基浩、羽田昭裕ほか 63 名 A4 約 500 頁<br>本体価格 88,000 円 (税込)<br>アカデミック割引価格 33,000 円 (税込)<br>いかに変化の予測が難しくとも、変化には必ず“予兆”がある!!独自の視点で未来を読み、次なるヒットを見つけ出す!その着眼点と思考術に迫る!!                                        | 技<br>術<br>情<br>報<br>協<br>会     |                                |
| Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers<br>合成高分子の熱分解 GC/MS ハンドブック<br>Tsuge, Ohtani, Watanabe 著 エルゼビア 2011 刊 28,600 円(税込)<br>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。パイログラム、生成物の帰属、相対生成率、保持指標、質量スペクトルと構造式など。昇温過程での生成物のサーモグラムとその平均質量スペクトルも収録。 | マデ<br>ネジ<br>タメ<br>ルデ<br>ン<br>ト | 自動車室内の静粛性向上と、防音、防振技術、材料の開発<br>近藤 隆、鷲巣雄洋ほか 60 名 A4 646 頁<br>本体価格 88,000 円 (税込)<br>アカデミック割引価格 33,000 円 (税込)<br>次世代自動車に対応する振動騒音制御技術。吸音・遮音特性、軽量性、耐久性、成形加工性との両立。自動車室内の音質、音響快適性評価、サウンドデザイン                                   | 技<br>術<br>情<br>報<br>協<br>会     |                                |
| Mass Spec: Desk Reference, 2 <sup>nd</sup> edition<br>4,400 円 (税込)<br>質量分析に使われる用語の解説と誤用される用語例。質量分析の書誌情報の集積。(Global View Publisher)                                                                                                                                      | マデ<br>ネジ<br>タメ<br>ルデ<br>ン<br>ト | 【水】と機能性ポリマーに関する材料設計、最新応用<br>田中 賢、金子達雄ほか 82 名 A4 927 頁<br>本体価格 88,000 円 (税込)<br>アカデミック割引価格 33,000 円 (税込)<br>水に溶かす、水に溶けないようにする、水を弾く、水に濡らす等の樹脂機能を得るためのポイント。海洋プラスチック問題への対応や樹脂の水劣化機構にも言及。                                   | 技<br>術<br>情<br>報<br>協<br>会     |                                |



# GUIDE ガイド GUIDE

図書案内

※価格はすべて税込です

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                 |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--|
| 第2巻 永久磁石の着磁と安定性<br>山本日登志, 大橋 健<br>B5 117頁 定価 2,670 円 (税込・送料込)<br>第1巻「永久磁石の基礎と永久磁石測定方法」に引き続き<br>第2巻の出版販売開始中。第2巻は山本日登志, 大橋健の共<br>著。永久磁石の応用上重要な着磁特性や温度特性, 熱減磁な<br>どの磁気特性の安定性を詳しく解説。目次と内容の確認や御<br>購入の申し込みは弊社ホームページからお願いします。<br>ネオジコンサル; <a href="http://hitoshiad26.sakura.ne.jp">http://hitoshiad26.sakura.ne.jp</a> | ネ<br>オ<br>ジ<br>コ<br>ン<br>サ<br>ル |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--|

## ◆掲載図書発行所◆

図書購入・問い合わせなどは, 下記発行所に直接ご連絡ください。

※価格はすべて税込です

|                   |           |                                |                  |
|-------------------|-----------|--------------------------------|------------------|
| (株) 朝 倉 書 店       | 〒162-8707 | 東京都新宿区新小川町 6-29                | ☎03 (3260) 7631  |
| (株) エヌ・ティ・エス      | 〒102-0091 | 東京都千代田区北の丸公園 2-1 科学技術館 2 階     | ☎03 (5224) 5430  |
| (株) オ ー ム 社       | 〒101-8460 | 東京都千代田区神田錦町 3-1                | ☎03 (3233) 0853  |
| (株) 技 術 情 報 協 会   | 〒141-0031 | 東京都品川区西五反田 2-29-5 日幸五反田ビル      | ☎03 (5436) 7744  |
| (株) デジタルデータマネジメント | 〒103-0025 | 東京都中央区日本橋茅場町 1-11-8 紅萌ビル       | ☎03 (5641) 1771  |
| ネ オ ジ コ ン サ ル 社   | 〒604-8127 | 京都府京都市中京区菊屋町 524 アビーロードハウス 604 | ☎080 (2442) 9009 |

次回の図書案内は 2022 年 6 月号に掲載します。





# 迅速凍結粉碎装置 IQ MILL-2070

機器分析の試料前処理に最適 ~ 高分子材料などの粉碎・攪拌・分散に特化 ~

## IQ MILL-2070 の特長

### ● 使いやすいシンプル操作

- ✓ 簡単な操作でサンプルの粉碎が可能

設定項目は、粉碎速度、粉碎時間、サイクル数、待ち時間のみです。回転ノブとタッチパネルで簡単に設定が可能です。

### ● 短時間で効率的な粉碎

- ✓ 同一プログラムで最大3サンプルの同時粉碎が可能

最大3本の試料容器が収納可能なホルダーを搭載しており、より効率的な粉碎が可能です。

- ✓ パワフルな衝撃と剪断の粉碎力で 粉碎時間を大幅短縮

高速立体 8の字運動による粉碎方式を採用しており、短時間の試料粉碎が可能です。

### ● 液体窒素での予冷用キットが付属

- ✓ 粉碎前に冷媒（液体窒素等）を用いる試料容器の予冷方式

液体窒素の消費量は500 mL程度と省エネです。

- ✓ 冷媒を使わずに室温でも粉碎可能



IQ MILL-2070

## 主な仕様

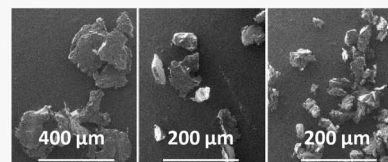
|               |                                      |                      |
|---------------|--------------------------------------|----------------------|
| 粉碎温度          | 室温あるいは冷媒（液体窒素等）を用いる試料冷却              |                      |
| 粉碎設定          | 回転数 (rpm)                            | 50 から 最大 3000（無段階設定） |
|               | 回転時間 (sec)                           | 1 から 60（1 sec毎）      |
|               | 回転サイクル間の待ち時間 (sec)                   | 10 から 600（10 sec毎）   |
|               | 回転サイクル数                              | 1 から 10（1サイクル毎）      |
| 安全装置          | 2つのマイクロスイッチと手動ロックの組合せ                |                      |
| 本体寸法、重量       | 幅 270 x 奥行 350 x 高さ 300 (mm)、約 12 kg |                      |
| 電源 (50/60 Hz) | AC 100/120V あるいは 200/240 V (400 VA)  |                      |

ポリスチレン（20 ペレット, 約 500 mg）

2000 rpm x 60 sec x 1 サイクル

前処理温度

25 °C      0 °C      -196 °C



粉碎温度 25 °C

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

## 2021 年 目次

### <と び ら>

|                                    |         |               |
|------------------------------------|---------|---------------|
| 巻頭言：年頭のご挨拶                         | 〔金澤秀子〕  | 2021 (1) 1    |
| 10 年後の学会の姿                         | 〔藤浪眞紀〕  | 2021 (2) 39   |
| 北海道支部と冰雪セミナー                       | 〔蠣崎悌司〕  | 2021 (3) 85   |
| 材料開発における分析技術への期待                   | 〔石切山一彦〕 | 2021 (4) 141  |
| 強みを活かす                             | 〔火原彰秀〕  | 2021 (5) 191  |
| 2020 年度の話から考える分析化学誌                | 〔丹羽 修〕  | 2021 (6) 253  |
| 学会行事のオンライン開催の利点と課題                 | 〔栗原 誠〕  | 2021 (7) 299  |
| 読者、著者、学会が三方良しの Analytical Sciences | 〔薮谷智規〕  | 2021 (8) 363  |
| JASIS 2021 の開催に向けて                 | 〔杉田隆通〕  | 2021 (9) 439  |
| 変容のときに思う                           | 〔中山雅晴〕  | 2021 (10) 503 |
| 分析科学は社会の偏見に向き合えるのか                 | 〔井原敏博〕  | 2021 (11) 603 |
| 女性会員の皆様がた、ぜひ、一歩前へ！                 | 〔菅 寿美〕  | 2021 (12) 695 |

### <入門講座>

|                   |             |               |
|-------------------|-------------|---------------|
| 分析試料の正しい取り扱いかた    |             |               |
| 環境（陸水）            | 〔望月陽人〕      | 2021 (1) 2    |
| 温泉付随ガス            | 〔滝沢英夫〕      | 2021 (2) 40   |
| 透過電子顕微鏡観察の試料調製    | 〔長迫 実〕      | 2021 (3) 86   |
| 環境（ダイオキシン類）       | 〔谷村俊史〕      | 2021 (4) 142  |
| 高分子材料             | 〔佐藤信之〕      | 2021 (5) 192  |
| 沈降粒子              | 〔本多牧生〕      | 2021 (6) 254  |
| レーザーを用いる分析技術      |             |               |
| テラヘルツ分光           | 〔丹野剛紀〕      | 2021 (7) 300  |
| 非線形分光による表面・界面分光分析 | 〔宮前孝行〕      | 2021 (8) 364  |
| 超解像蛍光顕微鏡法         | 〔堀田純一・羽鳥晋由〕 | 2021 (9) 440  |
| ラマン分光             | 〔武安伸幸・熊本康昭〕 | 2021 (10) 504 |
| キャビティリングダウン分光法    | 〔橋口幸治〕      | 2021 (11) 604 |
| 光ピンセットの分析化学への展開   | 〔東海林竜也〕     | 2021 (12) 696 |

### <緊急連載>

|                                              |        |              |
|----------------------------------------------|--------|--------------|
| 新型コロナウイルスと分析化学                               |        |              |
| SARS-CoV-2 感染症の流行と数理疫学                       | 〔尾又一実〕 | 2021 (1) 8   |
| 新型コロナウイルス検査試薬と東京都における検査<br>対応（2020 年 1～10 月） | 〔貞升健志〕 | 2021 (2) 46  |
| 新型コロナウイルス（SARS-CoV-2）の抗原検査                   | 〔青柳克己〕 | 2021 (5) 198 |

### <解 説>

|                                                   |             |               |
|---------------------------------------------------|-------------|---------------|
| 高精度ホルムアルデヒド標準ガスの調製法                               | 〔青木伸行〕      | 2021 (2) 57   |
| 陽電子消滅寿命測定による高分子材料の自由体積空隙<br>サイズ解析                 | 〔萩原英昭〕      | 2021 (3) 93   |
| JIS 法における金属材料の ICP-OES 分析のための前<br>処理法             | 〔岩撫暁生〕      | 2021 (4) 149  |
| マイクロ化学分析システム（ $\mu$ TAS）                          | 〔森岡和大・中嶋 秀〕 | 2021 (5) 208  |
| フードミクス：「食の安全・安心」への展開                              | 〔井之上浩一〕     | 2021 (7) 310  |
| 空気—水の界面で起こる化学反応を研究する                              | 〔江波進一〕      | 2021 (8) 380  |
| 分析化学における実験手順や物質概念の視覚化を志<br>向した簡易教材                | 〔中釜達朗〕      | 2021 (9) 446  |
| 極微量炭酸塩の高精度安定同位体比分析の実現と応用<br>研究の展開：環境解析から魚類の資源保全まで | 〔石村豊穂〕      | 2021 (12) 703 |

### <展 望>

|                      |        |               |
|----------------------|--------|---------------|
| NMR を用いた絹の構造解析と今後の展望 | 〔朝倉哲郎〕 | 2021 (12) 711 |
|----------------------|--------|---------------|

### <講 義>

|                         |             |              |
|-------------------------|-------------|--------------|
| 化学分析の手段としての放射光メスbauer分光 | 〔筒井智嗣・世木 隆〕 | 2021 (1) 14  |
| 地球外物質の無機元素分析及び同位体分析     | 〔岡林識起〕      | 2021 (6) 259 |

### <ミニファイル>

|                               |             |               |
|-------------------------------|-------------|---------------|
| 地域発の分析化学                      |             |               |
| 水俣発の水銀分析法                     | 〔山元 恵・丸本幸治〕 | 2021 (1) 21   |
| 先端的分析技術による環日本海域の環境解析          | 〔長尾誠也・唐 寧〕  | 2021 (2) 64   |
| メタンハイドレート                     | 〔木田真人〕      | 2021 (3) 100  |
| 福島第一原子力発電所事故を契機に進展する分析化<br>学  | 〔松枝 誠・高貝慶隆〕 | 2021 (4) 160  |
| 紙に関わる分析技術                     | 〔薮谷智規・西田典由〕 | 2021 (5) 215  |
| ヨウ素資源                         | 〔長嶋 潜・荒井孝義〕 | 2021 (6) 266  |
| 琉球の美術工芸品                      | 〔早川泰弘〕      | 2021 (7) 318  |
| 蛍光 XAFS による瀬戸染付の成分分析          | 〔太田公典〕      | 2021 (8) 387  |
| 近赤外分光法による茶葉の成分分析技術            | 〔藤井 拓〕      | 2021 (9) 453  |
| 世界一のリンゴ「ふじ」の特性解析              | 〔田中福代〕      | 2021 (11) 652 |
| 残留農薬一斉分析で培った食品の安全性を担保する<br>技術 | 〔栗原 龍〕      | 2021 (12) 722 |

### <進歩総説>

|                         |        |             |
|-------------------------|--------|-------------|
| 光ピンセットを用いたエアロゾル研究の最近の進歩 | 〔石坂昌司〕 | 2021 (1) 23 |
|-------------------------|--------|-------------|

|                                                                   |  |
|-------------------------------------------------------------------|--|
| 向流クロマトグラフィー …… [四宮一総] 2021 (2) 66                                 |  |
| イオンクロマトグラフィー —分析技術の基礎と応用— …… [竹内政樹] 2021 (3) 102                  |  |
| 核酸の動的構造のプログラミングを利用した標的分子の高感度検出 …… [北村裕介・井原敏博] 2021 (5) 217        |  |
| リアクションセラータンデム四重極型 ICP 質量分析法 …… [朱彦北・有賀智子・中野かずみ・鹿籠康行] 2021 (6) 268 |  |
| 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] 2021 (11) 654              |  |

## ＜話 題＞

|                                                             |  |
|-------------------------------------------------------------|--|
| 高エネルギー X 線回折を用いた非晶質構造解析 …… [尾原幸治] 2021 (1) 28               |  |
| マイクロチップ電気泳動におけるイオン濃度分極効果によるオンライン試料濃縮 …… [山本佐知雄] 2021 (2) 72 |  |
| 進化する赤外イメージング技術 …… [川口俊一] 2021 (3) 108                       |  |
| 細胞のメカノバイオロジーと足場材料物性 …… [土戸優志] 2021 (4) 162                  |  |
| 細胞スフェロイドを用いた生物学的研究の動向 …… [荒川哲大] 2021 (5) 226                |  |
| 「構造色」のセンサーへの利用 …… [菅野 憲・遠田浩司] 2021 (6) 276                  |  |
| セルロースナノファイバーを利用した分析技術 …… [藪谷智規] 2021 (7) 320                |  |
| 有機ニトロキシラジカル触媒を利用した電気化学分析 …… [小野哲也] 2021 (8) 389             |  |
| イオン液体の“研究ブーム”に学ぶ「検索キーワード」の重要性 …… [岩月聡史] 2021 (9) 455        |  |
| 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] 2020 (11) 664          |  |
| 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] 2021 (12) 724         |  |

## ＜創案と開発＞

|                                                                                                     |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| 炭酸塩の安定同位体レーザー吸収分光法の開拓 …… [坂井三郎] 2021 (2) 52                                                         |  |
| 二重収束型高分解能 ICP 質量分析装置の開発と今後の展望 …… [Lothar Rottmann・Joachim Hinrichs 著・Tomoko Vincent 訳] 2021 (7) 305 |  |
| 二重収束型高分解能 ICP 質量分析装置 (ELEMENT®) —我が国のファーストユーザーとして— …… [上本道久] 2021 (8) 372                           |  |

## ＜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～ …… 2021 (10) 511, 2021 (11) 610 |  |
| スタートアップ入門：量子ビーム入門 …… [寺田靖子] 2021 (10) 512                   |  |
| 放射光（播磨）：放射光 X 線の利用技術の開発—量子科学技術研究開発機構の取り組みから— …… [片山芳則・稲見俊哉・ |  |

|                                                                                                   |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| 石井賢司・三井隆也] 2021 (10) 514                                                                          |  |
| 基礎化学：軟 X 線発光分光による水溶液中の酢酸の電子状態の解析 …… [堀川裕加] 2021 (10) 519                                          |  |
| 材料：放射光を駆使した高性能材料の設計 …… [堀 彰宏] 2021 (10) 527                                                       |  |
| 文化財：量子ビームを用いた非破壊分析の最新動向 …… [田中真奈子] 2021 (10) 533                                                  |  |
| 分子地球化学：放射光 X 線吸収微細構造法を用いた宇宙地球化学・環境化学研究の新展開—高エネルギー分解能蛍光 X 線検出の利用— …… [高橋嘉夫] 2021 (10) 540          |  |
| 法科学：科学捜査における放射光分析の活用 …… [瀬戸康雄] 2021 (10) 547                                                      |  |
| 医学：シンクロトロン蛍光 X 線の生物医学応用 …… [松山智至・志村まり] 2021 (10) 552                                              |  |
| 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] 2021 (11) 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] 2021 (11) 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] 2021 (11) 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] 2021 (11) 629                                            |  |
| 中性子回折実験：中性子回折実験のすすめ …… [星川晃範] 2021 (11) 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] 2021 (11) 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] 2021 (11) 646                                           |  |

## ＜このひと＞

|                                                |  |
|------------------------------------------------|--|
| 日本分析化学会会長に就任される 早下隆士氏 …… [岡田哲男] 2021 (8) 404   |  |
| 日本分析化学会名誉会員になられる 尾崎幸洋氏 …… [森澤勇介] 2021 (12) 749 |  |
| 日本分析化学会名誉会員になられる 脇田久伸氏 …… [栗崎 敏] 2021 (12) 750 |  |

## ＜会長就任の言葉＞

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| 会長就任にあたりまして …… [早下隆士] 2021 (8) 405 |  |
|------------------------------------|--|

## ＜こんにちは＞

|                                                                                     |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--|
| 北海道大学大学院理学研究院錯体化学研究室を訪ねて …… [佐藤 久] 2021 (5) 240                                     |  |
| 鶴岡工業高等専門学校 KOSEN-Applied science Research Center (K-ARC)を訪ねて …… [佐藤勝彦] 2021 (6) 285 |  |
| 湘南ヘルスイノベーションパークを訪ねて …… [菅 寿美・東海林敦] 2021 (8) 406                                     |  |
| 九州大学大学院農学研究院松井研究室を訪ねて …… [森 健・井倉則之] 2021 (9) 476                                    |  |

## ＜トピックス＞

|                                                |                      |
|------------------------------------------------|----------------------|
| 酵素を用いない電気化学センサー                                | 〔杉山恭子〕 2021 (1) 30   |
| ケモメトリックスが決着をつけた BTB の色と分子構造の関係                 | 〔下赤卓史〕 2021 (1) 30   |
| 水中で高速で反応する高輝度化学発光試薬                            | 〔山田幸司〕 2021 (2) 74   |
| アミノ酸が LC/MS 測定におけるシグナルサプレッションを改善する             | 〔巴山 忠〕 2021 (2) 74   |
| 溶液中に分散した単一ナノ粒子のキラル測定                           | 〔武智英明〕 2021 (3) 130  |
| 分子インプリントシリカナノ粒子を用いる蛍光センシング                     | 〔中原佳夫〕 2021 (3) 130  |
| 生体内ジスルフィド基の還元電位とその役割                           | 〔山本拓平〕 2021 (4) 177  |
| 食品中の残留物質分析における QuEChERS 法の新展開                  | 〔南谷臣昭〕 2021 (4) 177  |
| メタン分子レベル放射性炭素同位体測定法：地球生命科学と深部炭素の新しい描像          | 〔高野淑識〕 2021 (5) 243  |
| ローダミンベースの蛍光色素を用いた高感度水銀検出                       | 〔小崎大輔〕 2021 (5) 243  |
| バイオマーカー応用へ向けたエクソソームの高感度評価法                     | 〔金尾英佑〕 2021 (6) 288  |
| イオン液体マトリックスを用いた MALDI-TOF-MS による高分子量ポリロタキサンの解析 | 〔押村美幸〕 2021 (6) 288  |
| 抽出および高感度検出剤としてのナノ液滴 in マイクロ液滴の可能性              | 〔岡本行広〕 2021 (7) 353  |
| 高感度な動的核偏極 NMR 法を利用した材料解析                       | 〔片平律子〕 2021 (7) 353  |
| 水銀標準ガス発生装置の校正システムとレーザー吸収分光法による直接定量             | 〔松本信洋〕 2021 (8) 403  |
| 二光子蛍光イメージングプローブで迫るうつ病の生化学的メカニズム                | 〔祁 松〕 2021 (8) 403   |
| AFM-IR による毛髪内の脂質分布と保湿性の関係性調査                   | 〔佐藤聡太郎〕 2021 (9) 474 |
| 地質試料に含まれる有機分子の高空間分解能イメージング分析                   | 〔伊左治雄太〕 2021 (9) 474 |
| 糖鎖の高感度分析を目的としたマルチカチオン性タグの開発                    | 〔小松祥子〕 2021 (10) 588 |
| プラスチック中 POPs 様臭素系難燃剤の迅速スクリーニングの現状              | 〔江口哲史〕 2021 (10) 588 |
| “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〕 2021 (11) 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〕 2021 (11) 682 |
| LC-MS 分析での感度変化を内部標準物質で補正する                     | 〔高須蒼生〕 2021 (12) 747 |
| 半導体ポリマードットを利用したエクソソーム一粒子解析                     | 〔桑原和貴〕 2021 (12) 747 |

## ＜技術紹介＞

|                                           |                          |
|-------------------------------------------|--------------------------|
| 有機溶媒中微量陰イオンの定量 インラインマトリックス除去-イオンクロマトグラフィー | 〔小林泰之・山本喬久〕 2021 (3) 110 |
|-------------------------------------------|--------------------------|

|                                                           |                                              |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いる食品添加物中の鉛の分析                              | 〔坂元秀之〕 2021 (3) 115                          |
| 多目的 FT-IR・ラマン分光光度計の開発と応用事例の紹介                             | 〔田村耕平〕 2021 (3) 119                          |
| フーリエ変換赤外分光光度計プラスチック分析システム「Plastic Analyzer」による劣化プラスチックの分析 | 〔藤 里砂〕 2021 (3) 125                          |
| 微量分析における質量分析計の感度指標                                        | 〔芹野 武〕 2021 (4) 164                          |
| 組織透明化サンプル用の 3D 高速分子ラベリング技術                                | 〔西尾将人〕 2021 (4) 168                          |
| 簡易水質検査キットによる微量ヒ素のオンサイト比色定量                                | 〔村居景太〕 2021 (4) 173                          |
| LC移動相汚染に対する新たなアプローチ 移動相クリーニング機能付き LC, LC/MS 用サクションフィルタの紹介 | 〔宮嶋晃輔・山口 努・福澤興祐・佐藤友紀〕 2021 (5) 228           |
| イオン分析への透析法の適用 インラインダイアリシス-イオンクロマトグラフィー                    | 〔小林泰之・山本喬久〕 2021 (5) 231                     |
| 分光蛍光高度計による反射・蛍光画像分離と分光スペクトルの画内分布の推定                       | 〔堀込 純・佐藤いまり・鄭 銀強〕 2021 (5) 236               |
| 超純水を高感度分析に用いる際の注意点 超純水装置の問題                               | 〔黒木祥文〕 2021 (6) 278                          |
| 試料観察熱分析による樹脂ガラス素材の黄変挙動の評価                                 | 〔大久保信明〕 2021 (6) 282                         |
| コアシェルカラム：コアシェル充填剤による高性能化                                  | 〔長江徳和・塚本友康〕 2021 (7) 322                     |
| 微弱発光測定法を用いた高感度分析—材料の微量酸化劣化を捉える—                           | 〔山田理恵〕 2021 (7) 329                          |
| 電子スピン共鳴法の基礎と応用例—卓上型の装置でもここまでできる！—                         | 〔原 英之〕 2021 (7) 337                          |
| 自動抽出装置を使った血漿、尿、糞便サンプルの胆汁酸39種類の迅速プロファイリング                  | 〔Aurore Jaffuel・國澤研大・堀江征司・渡辺 淳〕 2021 (7) 346 |
| シリカ系逆相カラムにおける残存シラノール基の影響および新規エンドキャッピング                    | 〔長江徳和・塚本友康・小山隆次〕 2021 (8) 391                |
| ナノ赤外分光分析 AFM-IR                                           | 〔横川雅俊〕 2021 (8) 397                          |
| ナノインデンターを用いた機械的特性評価手法 ナノスケールの硬さ・弾性率・スクラッチ・DNA 評価手法の紹介     | 〔二軒谷 亮〕 2021 (9) 457                         |
| 環境 DNA 分析の「い・ろ・は」サンプリングから分析・解析まで、実践のための技術                 | 〔玉田 貴・芝田直樹〕 2021 (9) 462                     |
| 逆相クロマトグラフィーにおける 100 % 水系移動相の使用時の問題点について                   | 〔長江徳和・塚本友康・小山隆次〕 2021 (9) 469                |
| 核磁気共鳴法 化合物の同定、定量分析、構造やダイナミクスの解析                           | 〔佐藤 一〕 2021 (10) 560                         |
| SialoCapper-ID Kit の開発と応用—質量分析を用いた糖鎖解析のための新しい誘導体化ツール—     | 〔西風隆司・犬塚ま子〕 2021 (10) 570                    |
| 貯水池水質観測技術の開発                                              | 〔鮎川和泰〕 2021 (10) 577                         |
| 逆相クロマトグラフィー用 C30 固定相の分離特性                                 | 〔長江徳和・塚本友康・小山隆次〕 2021 (10) 581               |

|                                         |                                           |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| 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] 2021 (11) 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] 2021 (11) 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] 2021 (11) 676      |
| アルキル基型逆相固定相の保持のメカニズムについて                | … [長江徳和, 塚本友康, 小山隆次] 2021 (12) 726        |
| 光透過式遠心沈降法による粒子径測定装置の開発 高分解能測定事例の紹介      | … [山口哲司] 2021 (12) 732                    |
| TDNMRの基礎と応用例                            | …………… [原 英之] 2021 (12) 737                |

#### <学 会 賞>

|                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| 2021年度日本分析化学会学会賞受賞者 |                           |
| 石濱 泰氏               | …………… [馬場嘉信] 2021 (9) 480 |
| 宗林由樹氏               | …………… [千葉光一] 2021 (9) 481 |
| 民谷栄一氏               | …………… [竹中繁織] 2021 (9) 482 |

#### <学会功労賞>

|                       |                           |
|-----------------------|---------------------------|
| 2021年度日本分析化学会学会功労賞受賞者 |                           |
| 肥後盛秀                  | …………… [丹羽 修] 2021 (9) 483 |

#### <技術功績賞>

|                       |                           |
|-----------------------|---------------------------|
| 2021年度日本分析化学会技術功績賞受賞者 |                           |
| 松田直樹氏                 | …………… [丹羽 修] 2021 (9) 484 |
| 脇川憲吾氏                 | …………… [川原正博] 2021 (9) 485 |
| 野呂純二氏                 | …………… [津越敬寿] 2021 (9) 486 |

#### <奨 励 賞>

|                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| 2021年度日本分析化学会奨励賞受賞者 |                           |
| 岩井貴弘氏               | …………… [岡田哲男] 2021 (9) 487 |
| 福山真央氏               | …………… [長谷川健] 2021 (9) 488 |
| 稲川有徳氏               | …………… [小澤岳昌] 2021 (9) 489 |
| 坂口洋平氏               | …………… [東 達也] 2021 (9) 490 |
| 菅沼こと氏               | …………… [宮野 博] 2021 (9) 491 |

#### <女性 Analyst 賞>

|                              |                           |
|------------------------------|---------------------------|
| 2021年度日本分析化学会女性 Analyst 賞受賞者 |                           |
| 保倉明子氏                        | …………… [藤浪真紀] 2021 (9) 492 |
| 石垣美歌氏                        | …………… [吉田裕美] 2021 (9) 493 |

#### <リレーエッセイ>

|                             |                           |
|-----------------------------|---------------------------|
| HACCP をご存知ですか? …            | [三宅司郎] 2021 (1) 32        |
| コロナ禍での大学生活                  | …………… [白井 理] 2021 (2) 76  |
| サイエンスの余白                    | …………… [中山雅晴] 2021 (3) 132 |
| 2020 年の年末に思う~無くしてわかった大切なこと~ | …………… [富永昌人] 2021 (4) 179 |
| 自分にとって科学・研究とは?              | …………… [植松宏平] 2021 (5) 245 |
| Merah Putih                 | …………… [巽 広輔] 2021 (6) 290 |
| 縁                           | …………… [高橋史樹] 2021 (7) 355 |

|                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 超音波との出会い—分析化学との融合を目指して— | …………… [金 継業] 2021 (8) 409  |
| コーヒー始めました               | …………… [植田郁生] 2021 (9) 479  |
| 愛犬の歯周病に気をつけてください        | …………… [杉田和俊] 2020 (10) 590 |
| におい分析と巡り合えて             | …………… [白田志保] 2021 (11) 684 |
| スマホとか分析装置とか父親とか         | …………… [岩切良次] 2021 (12) 751 |

#### <報 告>

|                                                      |                                |
|------------------------------------------------------|--------------------------------|
| JASIS 2020 見聞録                                       | …………… [高橋あかね・津越敬寿] 2020 (2) 77 |
| 第 81 回分析化学討論会 (山形, 2021, オンライン開催)—地球と人間の未来を見つめる分析化学— | …………… [遠藤昌敏] 2021 (10) 591     |
| 日本分析化学会第 70 年会開催報告                                   | …………… [大塚利行] 2021 (12) 752     |

#### <ロータリー>

#### 談話室

|                          |                             |
|--------------------------|-----------------------------|
| 生涯分析談話会に寄せて (その 3)—リスク余話 | …………… [木村 優] 2021 (2) 79    |
| 環境, 化学, 分析               | …………… [鈴木規之] 2021 (3) 133   |
| ポストコロナの時代に向けて            | …………… [竹中繁織] 2021 (4) 183   |
| 課題だらけの微量分析               | …………… [井上嘉則] 2021 (5) 246   |
| 師に学ぶ分析化学                 | …………… [四宮一総] 2021 (6) 292   |
| リモート学会を経験して感じる           | …………… [早川慎二郎] 2021 (7) 356  |
| 機器分析と異分野                 | …………… [金子 聡] 2021 (8) 410   |
| 企業で働く分析技術者に向けて           | …………… [中田 靖] 2021 (9) 494   |
| 分離科学, 分光学, 計算科学          | …………… [渋川雅美] 2021 (10) 594  |
| 化学紀行—兵庫県三田市—             | …………… [千葉光一] 2021 (11) 685  |
| 社会科学系単科大学における化学教育        | …………… [沼田ゆかり] 2021 (12) 755 |

#### インフォメーション

|                                             |                           |
|---------------------------------------------|---------------------------|
| 分析化学技術者教育企画委員会                              |                           |
| 第 34 回分析化学における不確かさ研修プログラム                   | …………… [長谷川幸子] 2021 (1) 33 |
| 第 10 回分析化学の基本と安全セミナー                        | …………… [敷野 修] 2021 (3) 133 |
| 第 39 回分析化学基礎セミナー (無機分析編) ~現場で役立つ化学分析の基礎の習得~ | …………… [吉川裕泰] 2021 (7) 356 |
| 第 39 回分析化学基礎セミナー (無機分析編) ~現場で役立つ化学分析の基礎の習得~ | …………… [吉川裕泰] 2021 (8) 411 |
| 第 40 回分析化学基礎セミナー (無機分析編)                    | …………… [小熊幸一] 2021 (9) 495 |
| 支部だより                                       |                           |
| 九州支部だより                                     | …………… [黒田直敬] 2021 (3) 134 |
| 研究懇談会                                       |                           |
| 第 25 回高分子分析討論会                              | …………… [橋本知美] 2021 (1) 33  |



|                                                       |                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 高分子分析研究懇談会 第403回例会<br>..... [黒岩智佳子] 2021 (4)184       | 2021年度第1回, 第2回<br>..... [茶山健二] 2021 (9)496                                                             |
| 第372回ガスクロマトグラフィー研究懇談会研究<br>会 ..... [川上 肇] 2021 (5)247 | 2021年度第3回 ..... [中山雅晴] 2021(11)688                                                                     |
| 第357回液体クロマトグラフィー研究懇談会<br>..... [澤田 豊] 2021 (6)293     | 2020年度第4回 ..... [蠣崎悌司] 2020(12)509                                                                     |
| 第359回液体クロマトグラフィー研究懇談会<br>..... [嶋口 翔] 2021 (7)357     | 編集委員会だより<br>2021年の表紙デザインについて「時の流れに時<br>を刻む」 .....2021 (1) 34                                           |
| 高分子分析研究懇談会 第404回例会・総会<br>..... [小池 亮] 2021 (7)358     | その他<br>第88回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会<br>第116回計測自動制御学会力学量計測部会<br>第38回合同シンポジウム<br>..... [桑野良一・平野雄一] 2021 (9)494 |
| 第360回液体クロマトグラフィー研究懇談会<br>..... [中村和雄] 2021 (8)410     |                                                                                                        |
| X線分析研究懇談会「第16回浅田榮一賞」<br>..... [吉田朋子] 2020 (9)497      | ＜そ の 他＞                                                                                                |
| 第361回液体クロマトグラフィー研究懇談会<br>..... [中村 洋] 2021(10)595     | 2020年「分析化学」若手初論文賞受賞者<br>.....2021 (4)180                                                               |
| 第358回液体クロマトグラフィー研究懇談会<br>..... [戸谷昭善] 2021(10)596     | 2020年「分析化学」産業技術論文賞受賞論文<br>.....2021 (4)181                                                             |
| 高分子分析研究懇談会 第405回例会報告<br>..... [本多貴之] 2021(10)597      | 2020年「分析化学」産業技術論文賞受賞論文<br>.....2021 (4)182                                                             |
| 2021年液体クロマトグラフィー科学遺産認定<br>..... [中村 洋] 2021(11)686    | 2020年「分析化学」論文賞受賞論文 .....2021 (6)291                                                                    |
| 2021年液体CERIクロマトグラフィー分析賞<br>..... [中村 洋] 2021(11)686   | ＜新刊紹介＞                                                                                                 |
| 第362回液体クロマトグラフィー研究懇談会<br>..... [中村 洋] 2021(11)687     | 物質科学を学ぶ人の空間群練習帳 .....2021 (1) 13                                                                       |
| 第363回液体クロマトグラフィー研究懇談会<br>..... [伊藤誠治] 2021(11)687     | 基礎コース物理化学 III 分子動力学 .....2021 (1) 13                                                                   |
| 第364回液体クロマトグラフィー研究懇談会<br>..... [寺田明孝] 2021(12)755     | 現代化学・増刊46 相分離生物学の全貌<br>.....2021 (4)159                                                                |
| 理事会だより                                                | 基礎コース物理化学 IV 化学熱力学 .....2021 (8)371                                                                    |
| 2020年度第5回 ..... [藤浪真紀] 2021 (2) 80                    | 分析化学実技シリーズ機器分析編6 蛍光 X線分析<br>.....2021(12)710                                                           |
| 2020年度第6回 ..... [石田康行] 2021 (5)247                    | 分析化学実技シリーズ機器分析編9 イオンクロマト<br>グラフィー .....2021(12)710                                                     |

# 「ぶんせき」 広告掲載会社 (50 音順) 2021 年 1 月～12 月

(株)朝倉書店 .....6・12  
 アジレント・テクノロジー(株) .....3・4・6・8・10・12  
 アナログ・デバイセス(株) .....3  
 (株)アmenaテック .....2・5・7・8・11  
 (株)エス・ティ・ジャパン  
 .....1・2・3・4・5・6・7・8・9・10・11・12  
 (株)エヌ・ティー・エス .....6・12  
 エルガ・ラボウォーター .....5・9  
 (株)オーム社 .....6・12  
 オルガノ(株) .....2・7・10  
 (一社)化学情報協会 .....2・7  
 環境システム(株) .....10  
 関東化学(株) .....11  
 (株)技術情報協会 .....6・12  
 (株)クロマニックテクノロジーズ .....11  
 ゲステル(株) .....7  
 (公財)高輝度光科学研究センター .....1・10  
 小宮山印刷工業(株) .....1  
 サーモフィッシャーサイエンティフィック(株) .....3・10  
 JASIS2021 .....10  
 JFEテクノリサーチ(株) .....7  
 (株)島津製作所 .....1・2・3・4・5・6・7・8・9・10・11・12  
 ジャパンハイテック(株) .....2・4・6・7・8  
 新コスモス電機(株) .....1・10  
 西進商事(株) .....1・3・5・7・9・11

(株)ゼネラルサイエンスコーポレーション  
 .....1・3・5・7・9・11  
 (株)センシュア科学 .....3・5・11・12  
 田中科学機器製作(株) .....10  
 (株)ディジタルデータマネジメント .....2・3・6・7・10・12  
 東亜ディーケーケー(株) .....2・4・6・8・10・12  
 東ソー(株) .....3  
 日本ウォーターズ(株) .....3・6・9・12  
 日本電気計器検定所 .....5・11  
 日本分光(株) .....1・2・3・4・5・6・7・8・9・10・11・12  
 日本分析工業(株) .....4・5・6  
 ネオジコンサル社 .....6・7・12  
 パーク・システムズ・ジャパン(株) .....7・10  
 伯東(株) .....10  
 ビー・エー・エス(株) .....1・3・5・7・9・11  
 (株)日立ハイテク  
 .....1・2・3・4・5・6・7・8・9・10・11・12  
 富士フイルム和光純薬(株) .....4・6・11  
 フリッチュ・ジャパン(株) .....2・7  
 フロンティア・ラボ(株)  
 .....1・2・3・4・5・6・7・8・9・10・11・12  
 ミッシェルジャパン(株) .....10  
 室町ケミカル(株) .....5・8・10・12  
 安井器械(株) .....2  
 (株)リガク .....2・3・6・7・8・10・12

「進歩総説」掲載項目一覧(A)

| 項 目                  | 掲 載 年 ・ 号 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                      | 2012      | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 |
| 電気分析                 |           | ③    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 電解分析（電量分析）           |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| ボルタンメトリー             |           |      | ②    | ⑥    |      |      |      |      |      |      |
| センサー                 | ⑧         | ⑦    | ①⑧   |      |      | ②⑤   |      | ⑦    |      |      |
| 分離                   |           | ①    |      |      | ④    |      |      | ③⑧   |      |      |
| 溶媒抽出                 | ⑤         |      | ④    | ⑫    | ⑫    |      |      |      |      |      |
| イオン交換                |           | ②    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 起泡分離                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| クロマトグラフィー            |           |      |      |      |      |      |      | ②    |      |      |
| ガスクロマトグラフィー          | ⑨         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 液体クロマトグラフィー          |           | ③    | ⑨    |      |      |      | ②③④⑧ |      |      | ②    |
| サイズ排除クロマトグラフィー       |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 超臨界流体クロマトグラフィー       |           |      |      |      |      |      |      | ⑧    |      |      |
| イオンクロマトグラフィー         |           |      | ④    |      |      |      |      |      |      | ③    |
| 電気泳動                 |           |      | ⑦    |      |      |      |      |      |      |      |
| 薄層クロマトグラフィー          |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| スペクトル分析              |           | ④    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 原子吸光                 |           |      |      |      | ⑧    |      |      |      |      |      |
| 原子蛍光                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 原子発光                 |           |      | ⑪    |      |      |      |      |      |      |      |
| X線分光                 |           |      |      |      |      |      | ⑨    |      | ①    | ⑪    |
| レーザー分光               | ③         | ⑨    |      |      |      |      |      |      | ②    |      |
| 吸光                   |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 蛍光・りん光・化学発光          | ①         | ⑤    |      |      | ⑦    |      |      |      |      |      |
| 旋光・光散乱（MCD・ORD・CD）   |           | ③    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 赤外・ラマン               | ⑦         |      | ⑫    |      |      |      |      | ①    |      |      |
| NMR                  |           |      |      | ④    | ⑪    |      | ③    |      |      |      |
| ESR                  |           |      |      | ②    |      |      |      |      |      |      |
| 光熱変換法                |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 表面分析                 |           | ⑥    |      |      |      |      |      |      |      | ⑪    |
| 電子分光（AES・XPS・EELS）   |           | ⑪    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| イオン分光（ISS・MEIS・HEIS） |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 顕微鏡（STM・AFM・STS）     |           |      | ⑥    |      |      |      |      |      |      |      |
| 放射化(学)分析             |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 熱分析                  | ⑨⑪        |      | ⑫    |      |      |      |      |      |      |      |
| 質量分析                 |           | ⑥⑦⑫⑫ |      |      |      |      | ⑦    |      |      |      |
| 有機                   |           | ③    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 無機（ICP-MS・SIMS・GDMS） |           |      | ⑪    |      | ⑨    | ③    |      |      | ①    | ⑥    |
| 電子顕微鏡                |           | ④    |      |      |      |      |      | ⑨    |      |      |
| 反応速度を用いる分析           |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| イムノアッセイ              |           | ⑪    | ⑫    |      |      |      |      |      |      |      |
| フローインジェクション分析        |           |      |      |      |      |      |      | ⑪    |      |      |
| コンピュータの利用            |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| ケモメトリックス             | ④         | ④    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| その他                  |           | ⑨    |      |      |      |      |      |      |      | ①⑤   |
| 有機試薬・分析用試薬           |           |      |      | ⑫    |      |      |      |      |      |      |
| 非水溶媒滴定               |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 有機元素分析               |           |      |      | ③    |      |      |      |      |      |      |

## 「進歩総説」掲載項目一覧(B)

| 項 目                | 掲 載 年 ・ 号 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                    | 2012      | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 |
| 環境・地球・宇宙           | ⑨         |      | ⑨⑪   |      |      |      | ⑪    |      |      | ⑥⑪   |
| 宇宙物質               |           |      |      |      |      | ①    |      |      |      |      |
| 岩石・鉱物              |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 底質土壌               |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 水                  |           | ②    | ②③   |      |      |      |      |      |      |      |
| 大気                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      | ①    |
| 高分子                | ⑥⑨        | ⑥    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 素材                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 製品                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 添加剤・副資材            |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 材料                 |           | ⑦    |      |      |      |      |      |      |      | ③⑥   |
| 電子材料               |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 鉄鋼                 |           |      |      |      | ⑧    |      |      |      |      |      |
| 非鉄金属               |           |      |      |      |      |      |      | ⑫    |      |      |
| セラミックス             | ②         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 塗料・接着剤             |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 精油・香料              |           | ⑧    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 油脂                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 燃料（石油・石炭・ガスなど）     |           |      | ①    |      |      |      |      |      |      |      |
| 界面活性剤・洗剤           |           |      |      | ⑨    |      |      |      |      |      |      |
| 特殊な対象              | ⑤         |      | ⑪    |      |      |      | ⑪    | ③⑦   |      |      |
| 核燃料・原子炉材料          | ⑦         | ⑨    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 古文化財               |           |      |      | ⑧    |      |      |      |      |      |      |
| 鑑識                 |           |      |      |      |      |      |      |      | ①    |      |
| 生体成分               |           | ③    |      |      |      |      |      |      | ②    | ③⑥⑪  |
| 生体高分子              | ⑪         |      |      |      |      | ⑦    |      |      |      | ⑤    |
| 無機物                |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| その他の生体成分（低分子有機物）   |           | ⑦    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 臨床試料               | ⑥⑫        | ⑪    | ⑨    | ⑦⑪   |      | ⑧⑨⑫  | ①⑤⑫  |      |      |      |
| 医薬品等               |           |      | ⑧    | ⑦    |      |      | ⑫    | ①    |      | ⑥⑪   |
| 医薬品・毒物             |           |      |      | ⑤    | ⑦    |      |      |      |      |      |
| 生薬                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 食品                 | ⑦         |      | ⑪    |      |      | ⑥    |      | ④    |      | ②③⑥⑪ |
| 一般成分               |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 微量成分               |           | ⑧    | ⑦    |      |      |      |      |      |      |      |
| 食品添加物              |           |      |      |      | ①    |      |      |      |      | ③    |
| 農林水産               |           |      |      |      |      |      |      |      |      | ②    |
| 土壌                 |           |      |      | ①    |      |      |      |      |      |      |
| 肥料                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 飼料                 |           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 農薬（殺虫剤・除草剤・植物ホルモン） |           |      | ⑦    |      |      |      |      |      |      | ③    |

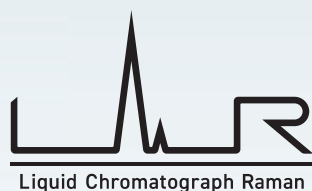
表の見方と利用法：最近の機器分析の進歩，応用面での多様化が各研究領域で認められるが，それらが本誌のどこに掲載されたかを調べる人々のために，過去10年のものについて掲載年と号数を表示した。分類は，通常の実験書の表題となるものを大項目とし，それに総括される各項目を小項目としてまとめた。たいへん大雑把なまとめ方ではあるが，一応現在の社会的ニーズを充足していると思う。

なお，分類の際多少無理な項目もあったので，今後読者の御意見なども入れて改訂していくつもりである。

# 「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





変化し続ける世界の中で  
**常に信頼できる定量を**