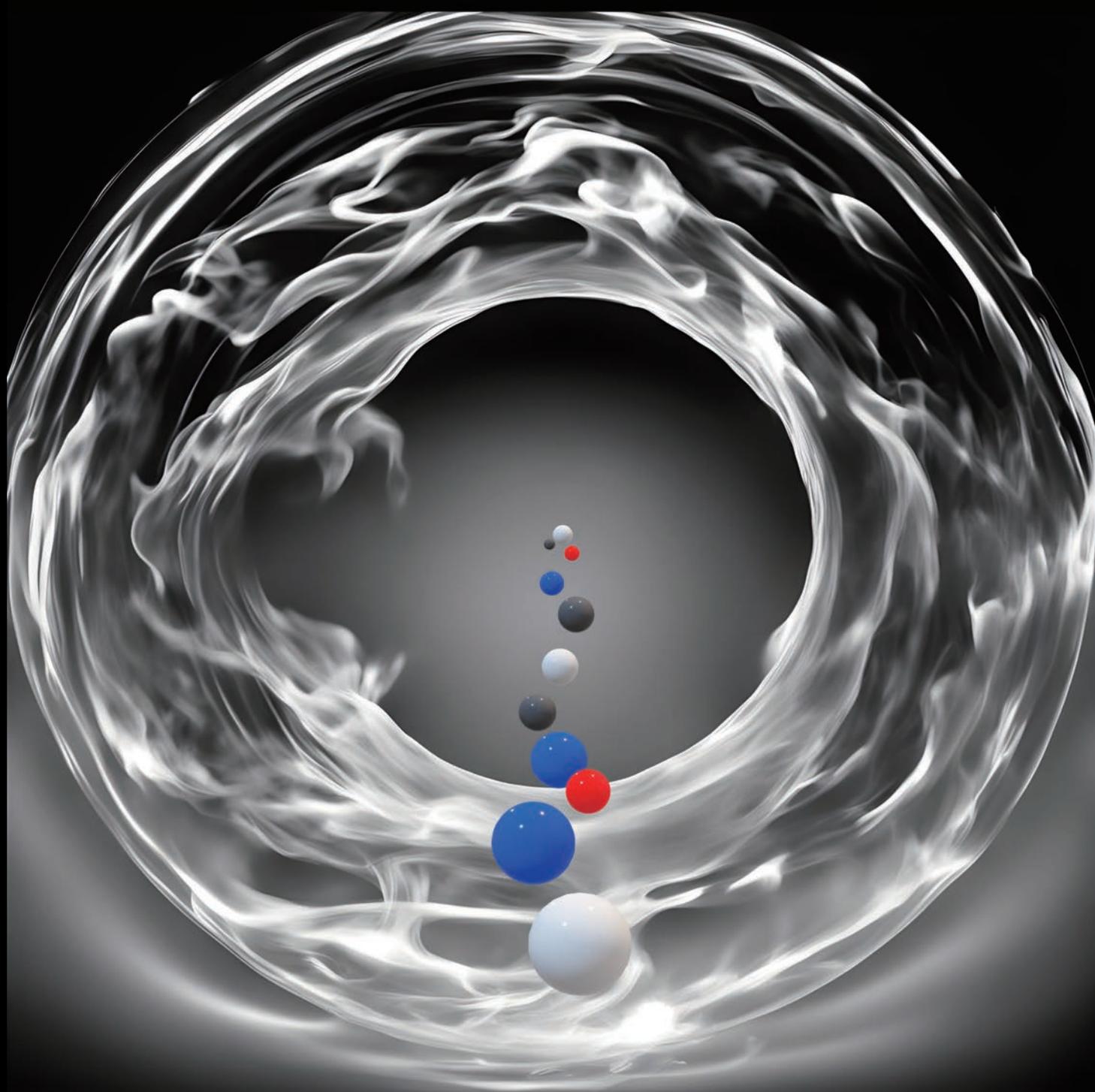


# ぶんせき ②

**Bunseki 2024**

The Japan Society for Analytical Chemistry



日本分析化学会

<https://www.jsac.jp>

ムロマックミニカラムの使用例(公開論文・文献より)

1. 環境分野：海水、雨水など環境試料の分析用途
2. 鉱業分野：岩石、鉱物、石英などの組成分析
3. 農業分野：植物などの分析
4. 生化学分野：タンパク質、生体などの精製研究
5. 原子力分野：高レベル廃棄物の処理法研究(詳細はお問い合わせください)

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。

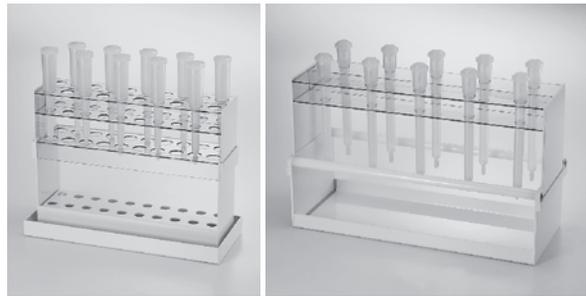


種類	内径(mm)	長さ(mm)	容量(mL)	液溜槽容量(mL)
S	5.0~5.5	50	1.0	8.0
M	6.5~8.5	5.8	2.5	10.0
L	10.0~11.0	118	10.0	5.0*1

\*1. 連結キャップを使って50ml注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]

ムロマック®分液ロートはガラス製で耐薬品性に優れ、ムロマック®ガラスカラム(S・M・ロング各種)に互換性のあるすり合わせ規格を有しています。



種類	容量(mL)
S	500
M	1000

お問合せ先

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

[東京] TEL. 03-3525-4792 [大阪] TEL. 06-6393-0007 [本社] TEL. 0944-41-2131

# ぶんせき Bunseki 2024 Contents 2

## 目次

とびら	「半導体」と「食料基地」と「分析化学」と「教育」と… ／木村-須田 廣美 43
入門講座	データ解析：定量・定性からビッグデータの解析まで 化学分析における不確かさの評価／鈴木 俊宏 44
講義	分析化学における行列の活用と先端計測への応用／稲川 有徳 50
ミニファイル	非破壊・固体分析 X線光電子分光法／山本 博之 60
話題	土壤中の多成分 PFAS 暫定分析法の開発／殷 熙洙 62
技術紹介	分析精度向上のための試料前処理粉碎 —信頼性の高い分析結果を得るための最初の一步—／二宮 苗央 64
トピックス	IC-MS 利用による有機物分析とその展開／山田 信明 70 次世代シーケンサーを用いた食品中の生存微生物の定量分析 ／庵原 瑠夏 70
こんにちは	キューピー株式会社を訪ねて／久保田 哲央・坂 真智子 72
リレーエッセイ	多糖類周辺の分析化学／武政 誠 75
勲章を受章して	瑞宝中綬章を受章して／小熊 幸一 76 瑞宝中綬章を受章して／尾崎 幸洋 76
ロータリー	77 談話室：研究の評価／インフォメーション：第 28 回液体クロマトグラフィー研究懇 談会特別講演会・見学会；2023 年液体クロマトグラフィー研修会 LC- & LC/MS- DAYs 2023；第 2 回 LC シニアクラブ；第 390 回液体クロマトグラフィー研究懇 談会；第 59 回 X 線分析討論会／執筆者のプロフィール

〔論文誌目次〕	83	〔カレンダー〕	iii
〔お知らせ〕	M1	〔広告索引〕	A7



# 日本分析化学会 第84回分析化学討論会

2024年5月18日(土)~19日(日)

京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス

主催:公益社団法人日本分析化学会

協賛:国立大学京都工芸繊維大学

本討論会では、下記の協賛メニューを募集しております。

- 講演プログラム集 (冊子) 広告掲載料
  - 白黒1頁 ￥ 70,000 (税別)
  - 白黒1/2頁 ￥ 40,000 (税別)
- 大会ホームページ バナー広告掲載料
  - 1枠 ￥ 30,000 (税別) ~
- 付設展示会 出展料
  - 1小間 ￥ 80,000 (税別)
  - 書籍販売1小間 ￥ 50,000 (税別)
- ランチョンセミナー 開催料
  - 1枠 ￥ 150,000 (税別) ※お弁当等の経費は別途

## ■お問合せ・お申込み

公益社団法人日本分析化学会 指定広告代理店

**株式会社 明報社**

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

TEL: 03-3546-1337 FAX: 03-3546-6306 E-mail: info@meihosha.co.jp <http://www.meihosha.co.jp>

## カレンダー

### 2024年

2月	15日	KISTEC 教育講座「高分子材料を進化させる表面・界面制御の基礎」〔オンライン〕……………(M 2)
	21日	23-2 高分子学会講演会 主題=構造と物性を解き明かす ～ポリマー分析技術の最先端～ 〔オンライン〕……………(11号 M3)
	27日	第392回液体クロマトグラフィー研究懇談会 〔島津製作所殿町事業所/Shimadzu Tokyo Innovation Plaza〕……………(M 1)
3月	6日	2024年度液体クロマトグラフィー分析士五段認証試験〔日本分析化学会会議室〕……………(10号 M3)
	7・8日	第41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〕……………(1号 M4)
	13日	2024年度液体クロマトグラフィー分析士四段認証試験〔日本分析化学会会議室〕……………(10号 M3)
	18日	第73回プラスチックフィルム研究会講座 主題=脱炭素社会・循環型経済実現に貢献するプラスチックフィルム材料 〔東京工業大学大岡山キャンパス西9号館コラボレーションルームおよびオンライン〕……………(M 2)
	13日	プラズマ分光分析研究会第121回講演会 材料開発や生体・環境動態解析に資するプラズマ分光分析 〔東京電機大学東京千住キャンパスおよびオンライン〕……………(1号 M7)
4月	5日	2024年度第1回近畿支部講演会〔大阪科学技術センター7階700号室〕……………(M 1)
5月	16・17日	第40回希土類討論会〔松山市立子規記念博物館〕……………(12号 M1)
	18・19日	第84回分析化学討論会〔京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス〕……………(M 3)
	30日	2024年度液体クロマトグラフィー(LC)分析士二段認証試験 〔①東京会場：島津製作所東京支社；②京都会場：島津製作所本社研修センター〕……………(1号 M5)
6月	13～15日	みる・はかる・未来につなぐ科学機器展東海サイエンスパーク2024〔名古屋国際会議場〕……………(1号 M7)
	18日	2024年度液体クロマトグラフィー(LC)分析士初段認証試験 〔①東京会場：島津製作所東京支社；②京都会場：島津製作所本社研修センター〕……………(M 2)
7月	11～13日	有機微量分析研究懇談会・創立70周年記念大会シンポジウム・ 第91回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会・ 第125回計測自動制御学会力学量計測部会・ 第41回合同シンポジウム〔岐阜大学講堂・工学部他〕……………(1号 M6)
11月	17～22日	第9回実用表面分析国際シンポジウム 9th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-24) 〔Paradise Hotel Busan パラダイスホテル釜山〕……………(1号 M7)

## 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
$^{134}\text{Cs}$ 放射能濃度 (Bq/kg) :	37.1 ± 2.6	190 ± 11
$^{137}\text{Cs}$ 放射能濃度 (Bq/kg) :	68.2 ± 4.6	345 ± 19
$^{40}\text{K}$ 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

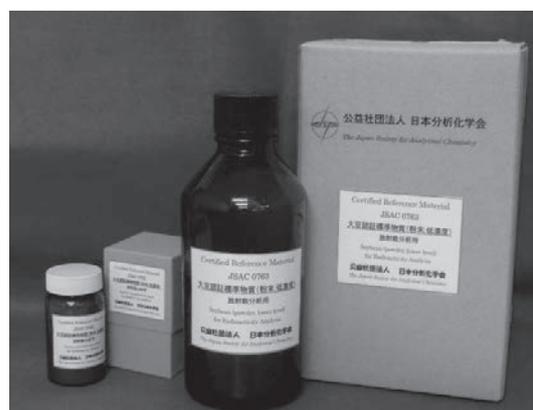
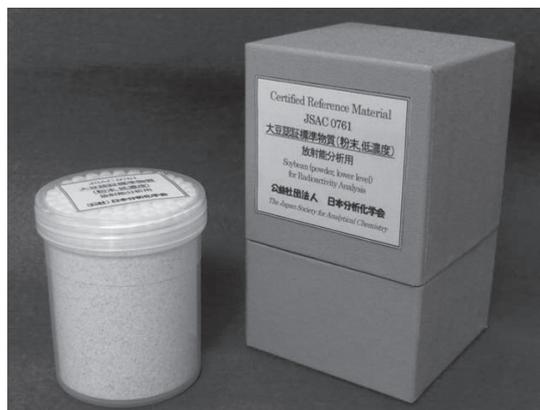
	低濃度	高濃度
$^{134}\text{Cs}$ 放射能濃度 (Bq/kg) :	99 ± 9	225 ± 15
$^{137}\text{Cs}$ 放射能濃度 (Bq/kg) :	233 ± 20	533 ± 34
$^{40}\text{K}$ 放射能濃度 (Bq/kg) :	707 ± 53	633 ± 50

#### ○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](mailto: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](mailto: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

# EXTREMA

HPLC System

## 高速液体クロマトグラフィーシステム



### EXTREMA 高速液体クロマトグラフ

- 広い流量範囲で安定した送液が可能なポンプ群
- UHPLC/RHPLCによる高速分析に対応した100Hzの高速データ出力の検出器群
- SFC・イナート・分取・LC-MSシステムも構築できる拡張性が高いモジュールタイプ
- 前面から作業ができてメンテナンスが容易なフロントアクセス



### EXTREMA 4500 Model

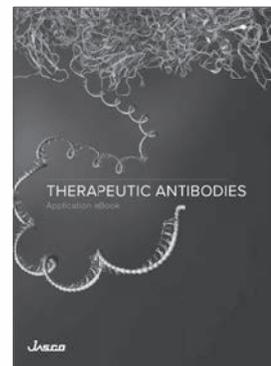
- コンベンショナルHPLCに最適
- 幅15cmのコンパクトモジュール
- グラジエント送液やプレカラム誘導体化が可能で多様な測定に対応
- テンキー付操作パネルにより単体操作が容易



### 抗体医薬品 eBook のご紹介

抗体医薬品は共有結合に加え多数の非共有結合を駆動力として高次構造 (Higher Order Structure : HOS) を形成することで活性を発現します。そのため、安全性や有効性に影響を及ぼす重要品質特性として HOS を総合的に評価することが必要です。本 eBook では、円二色性分散計、フーリエ変換赤外分光光度計、レーザラマン分光光度計、高速液体クロマトグラフィーを用いて抗体医薬品の HOS を評価したソリューションを紹介いたします。

右のQRコードよりダウンロードできます。



光と技術で未来を見つめる

# 日本分光

日本分光株式会社

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

日本分光の最新情報はこちらから

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

日本分光HP



# JASCO

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



新製品

## 迅速凍結粉碎装置 IQ MILL-2070

機器分析の試料前処理に最適 - 各種試料の粉碎・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、サイクル間の停止時間です。回転ノブとタッチパネルで簡単に設定できます。

## ● 短時間で効率的に微粉碎

- ✓ パワフルな衝撃と剪断力で粉碎時間を数秒へ大幅短縮  
高弾性ベルトを用いた\* 高速上下ねじれ運動による粉碎方式を採用しており、試料の迅速粉碎が可能です。 \*特許第7064786号
- ✓ 粉碎時の静かな作動音  
粉碎時に発生する音は55 dB程度で通常会話を妨げません。
- ✓ 同一プログラムで最大3試料の同時粉碎が可能  
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。

## ● 省エネの試料冷却キット付属

- ✓ 液体窒素の消費量は300 mL程度 (試料と粉砕子入りの試料容器1個の場合)  
標準付属の試料冷却キットには冷媒容器、トング、試料冷却ホルダーが含まれます。
- ✓ 冷媒を使わない室温粉碎も可能

通常会話を妨げない  
静音設計

## 仕様

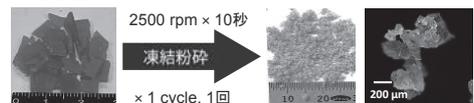
粉碎温度	室温あるいは冷媒（液体窒素等）を用いる試料冷却	
粉碎設定	回転数 (rpm)	50 から 最大 3000 (無段階設定)
	回転時間 (秒)	10 から 60 (10 秒毎)
	回転サイクル間の待ち時間 (秒)	10 から 600 (10 秒毎)
	回転サイクル数	1 から 10 (1サイクル毎)
安全装置	マイクロスイッチと手動ロック方式による誤動作防止	
本体寸法、重量	幅 270 × 奥行 340 × 高さ 300 (mm), 約 12 kg	
電源 (50/60 Hz)	AC 100/120 V あるいは 200/240 V (450 VA)	

## 高速上下ねじれ運動



試料容器内における粉砕子の高速上下ねじれ運動により、試料を短時間で効率的に粉砕します。

## 粉砕例：ポリイソブレン (0.53 g)



40種以上の粉砕応用例をウェブサイトから閲覧可能！

フロンティア・ラボ 株式会社

ご購入検討時にテスト粉砕を承ります。お気軽にお問い合わせください。  
www.frontier-lab.com/jp info@frontier-lab.com

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

# LC-CollectIR

LC-CollectIRは、高い効率にGPCで分離された成分から移動相溶媒を蒸発させ溶質成分のみをFTIR用の「Geディスク」、PyroGC/MS用の「熱分解試料カップ」またはMALDI-MS用「ステンレスディスク」に捕集するシステムです。GPCにより分離された混合物の各成分についてオフラインでの測定が可能になります。FT-IR分光測定やMALDI-MSにより簡単に迅速な分子量分布における共重合体の組成変化解析や、PGC/MSによる構造解析の研究に最適です。さらに簡易分取装置として使用できるため、従来の分取法と比べ、大幅な時間短縮とコストの削減が可能になります。

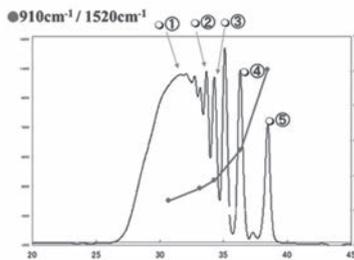


## 応用例

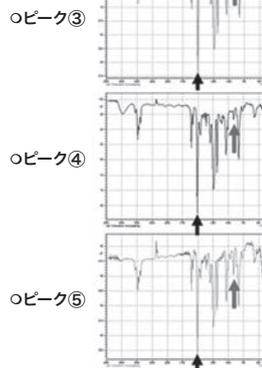
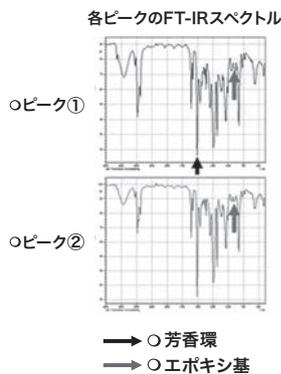
- 混合物の分離と各成分の簡単に迅速な構造解析
- 樹脂の末端や内部構造の推定
- 分子量分布における、共重合体の組成変化
- 分子量が近似した物質の分子構造の区別
- 微細構造解析および樹脂の混合系の判別
- 簡易分取装置としての利用

### GPC-IR測定

#### BPA型エポキシ樹脂のFTIRによる組成分析



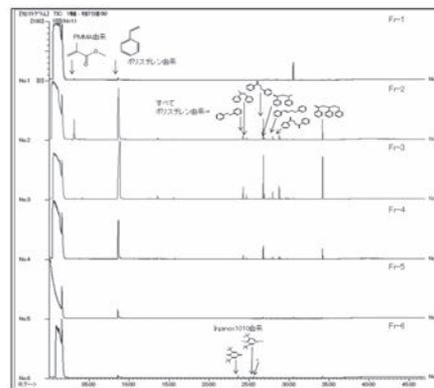
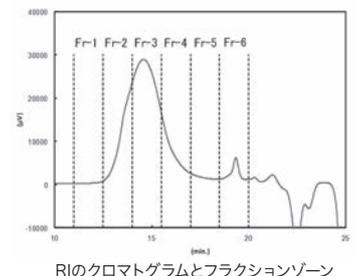
本システムでは、GPCフラクション毎の赤外スペクトルを測定可能です。得られたスペクトルから官能基の比等をクロマトグラムにオーバーラップさせた解析も可能です。



### GPC-PyroGC/MS測定

#### ポリマーブレンドと添加剤の測定

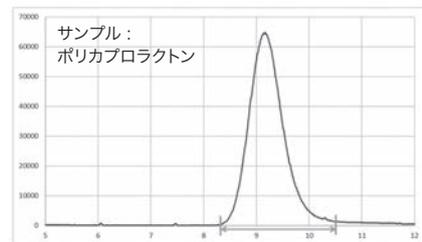
GPCからのフラクションを熱分解装置用試料カップにトラップする事で、GPCの溶出時間ゾーン毎にPyroGC/MS測定が可能となります。得られたスペクトルの解析により、使用されているポリマーの種類や割合が解ります。また、数%程しか使用されていない添加剤の特定も可能です。



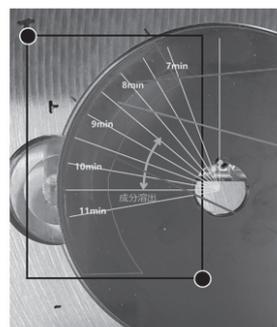
各分取フラクションの熱分解GC/MS結果

### GPC-MALDI-MS測定

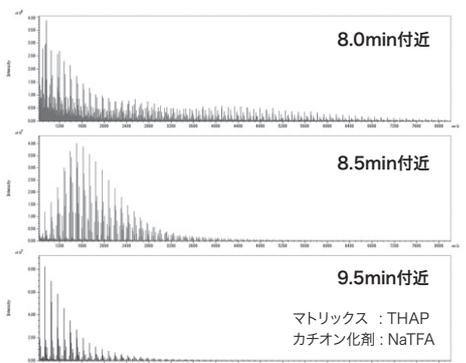
#### MALDI-MSイメージング測定



GPCからステンレスプレートに直接サンプリングした上からマトリックス溶液とカチオン化剤溶液を混合してスプレーし、MALDI-TOFMSによりマスマイミメージング測定を実施しました。



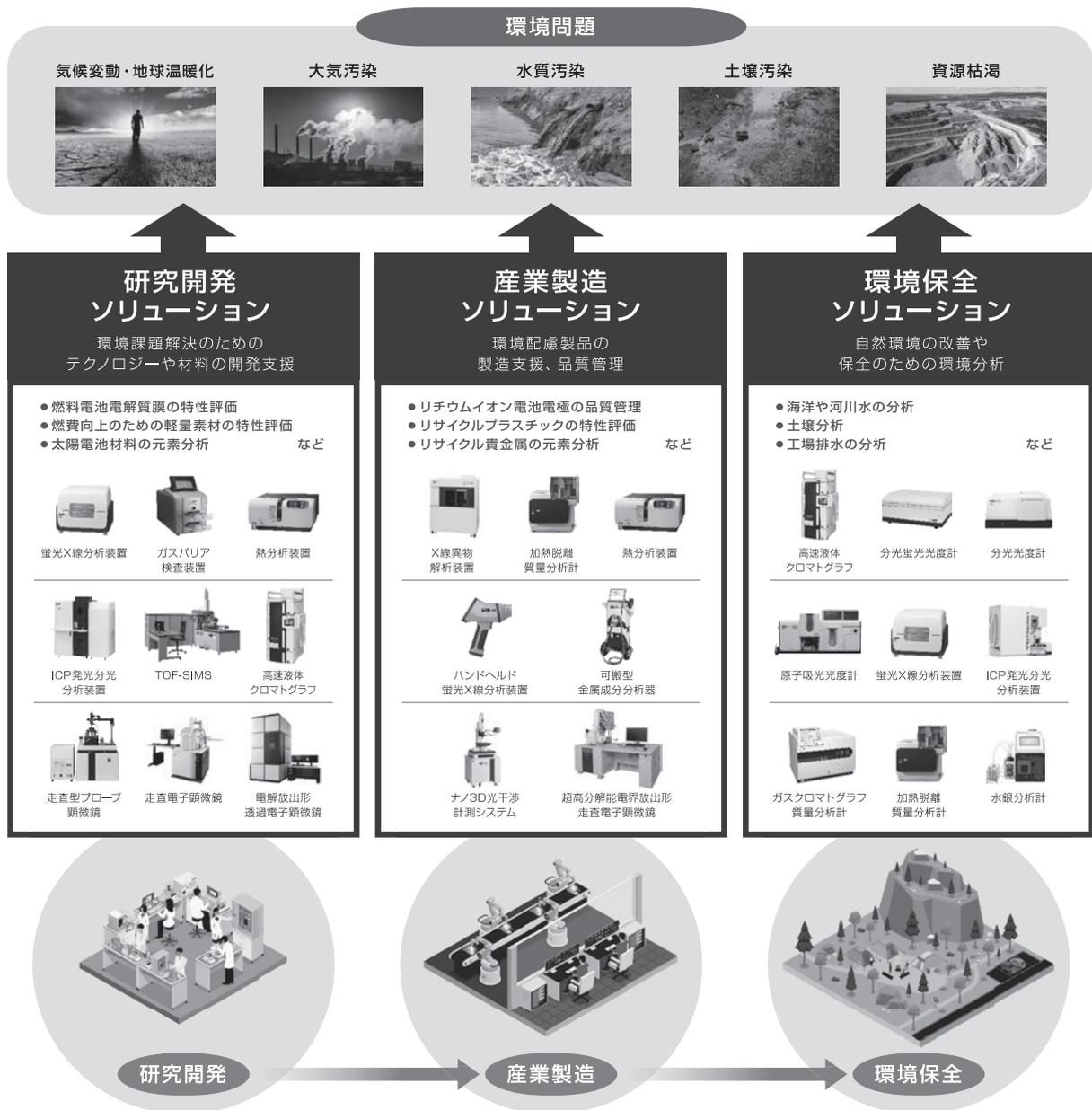
データは日本電子製JMS-S3000にて取得



# 持続可能な将来を支える日立ハイテクの先端機器

HITACHI High-Tech's advanced instruments support sustainable future.

自然環境と社会発展が共存するサステナブル社会の構築を目指し、  
私たち日立ハイテクは、機器分析で、  
“研究開発”、“産業製造”、“環境保全”を支援します。



◎ 株式会社 日立ハイテク    ◎ 株式会社 日立ハイテクサイエンス

本社 〒105-6409 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門ヒルズ ビジネスタワー 電話03-3504-6111

インターネットでも製品紹介しております。

URL [www.hitachi-hightech.com/jp/science/](http://www.hitachi-hightech.com/jp/science/)



## 多彩な機能で品質管理や 研究開発をサポート

NEW

自動滴定装置

**AUT-801**



2系列同時滴定に対応

デュアルシステム



7インチカラー液晶採用  
2系列の滴定画面を同時に表示に対応

シングルシステム時は、  
600データを本体にメモリー可能

各種滴定法に合わせた電極類をご用意



## 広範な分野での分析ニーズにお応えします

食品分野

化学・分析分野

メッキ分野

電気・鉄鋼・金属分野

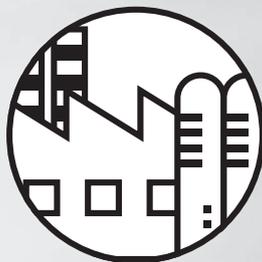
環境分野

石油分野

薬品・化粧品・香料分野



食品



石油



薬品・化粧品・香料

東亜ディーケーケー株式会社

<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)0219

●東京:03(3202)0226 ●大阪:06(6312)5100 ●札幌:011(726)9859 ●仙台:022(353)6591 ●千葉:0436(23)7531  
●名古屋:052(485)8175 ●広島:082(568)5860 ●四国:087(831)3450 ●九州:093(551)2727



# 分析業界のコストカッター ディスポチューブでらくらく粉砕!!

## 立体8の字<sup>®</sup>原理による **秒速粉砕機** **マルチビーズショッカー<sup>®</sup>**

「マルチビーズショッカー」「立体8の字」は、安井器械株式会社の登録商標です。



**卓上型・省スペース** **極静音** **MB3000シリーズ**

### 豊富な種類の粉砕容器

2ml ~ 最大 100ml チューブまでラインナップ!!

粉砕チューブ一例

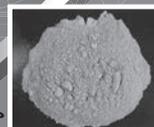


各サンプル量に合わせた最適粉砕を実現!  
タングステンカーバイド、チタン、メノウ、酸化ジルコニウム、  
PTFE など豊富なラインナップ!

硬化コンクリート



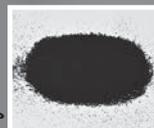
粉砕時間  
**60秒**  
常温



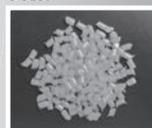
ゴム



粉砕時間  
**10秒**  
液体窒素  
条件下



樹脂



粉砕時間  
**10秒**  
液体窒素  
条件下



植物生葉



粉砕時間  
**10秒**  
液体窒素  
条件下



ヨーロッパ安全基準適合



## アプリケーションラボ完成!

テスト粉砕とデモは無料で実施します。  
遠慮なくお問合せ下さい!



SINCE1953:お陰様で創業70周年

製造発売元 **安井器械株式会社** 本社・工場 〒534-0027 大阪市都島区中野町2-2-8

TEL.06-4801-4831 FAX.06-6353-0217  
E-mail:s@yasuikikai.co.jp https://www.yasuikikai.co.jp

©2023 Yasui Kikai Corporation, all rights reserved

230612



## 「半導体」と「食料基地」と 「分析化学」と「教育」と…

木村-須田 廣美

皆さん、いかがお過ごしですか？ 卒業式、そして大学院への進学、あるいは会社の上社式のシーズンを迎え、新天地に向けて胸躍らせている頃でしょうか？ 私は、昨年9月に参加した日本分析化学会第72年会（熊本城ホール、熊本県）で感じた「半導体」ビジネスの勢い、そしてそれを生かそうとする熊本県の熱量に刺激を受け、これから北海道で展開される「半導体」ビジネスに向けて、いかに研究や教育を進めていくかワクワクしています。熊本県にもたらされた「半導体」ビジネスは、同じ九州地区の福岡市で行われている博多や天神の大規模再開発と同時進行しているため、とても眩しく感じます。春までコロナ禍（2023年10月に原稿を執筆）で活動を制限されていたとは思えないくらい活気があります。さて、北海道では、次世代半導体の製造拠点である Rapidus（ラピダス）株式会社が、私の所属する公立千歳科学技術大学のすぐ近くに來ます。本学は原生林に囲まれ、学内でシカやキツネを見かけることも珍しくありません。最近では森林の隙間からクレーンが見えます。工事関係の車も増えました。そのためか、学生の間でもラピダスの話題が増え、大学の近くで「半導体」ビジネスが展開されることに期待を寄せています。通学で使われる千歳線沿線の北広島には新球場が開業（2023年3月）し、新名所として観光客で賑わっています。2030年度末には新幹線が札幌まで延伸される予定で、それに伴い札幌の中心地区でも再開発が行われています。この状況は、熊本や福岡とよく似ています。

北海道は農林水産業の国内供給量の約2割を占める、言わずと知れた日本が誇る食料基地です。北海道の食料自給率はカロリーベース、生産額ベース共に220%を超えています（2023年北海道農政部による調査）。広い大地ときれいな水がもたらす恵みは本学周辺でも見られ、日本有数の透明度を誇る支笏湖（全国1位を20回）、夏から秋にかけてベニザケが遡上する美々川、シロザケが遡上する千歳川が流れています。冬の千歳川には白鳥が休憩にやって來ます。また、野菜の生産や畜産業も盛んに行われています。一方、どの産業にも言えることかもしれませんが、農業の労働者確保の問題が顕在化しています。「半導体」は様々な企業がかかわることから人も集まり、熊本で感じたような勢いで道央地区を活性化してくれるでしょう。このような背景の中、「半導体基地」>>「食料基地」という図式にならないよう、日本の食料基地を守るために、今更ながら「工業」と「農業」が上手く共存できるよう切実に願っています。この願いをいかに具現化させればよいのか？ そのために「分析化学」で何ができるのか？

「計測」とデータに基づいた「分析・評価」は、「半導体」の質や「食」の安全・安心を保証します。農業のスマート化が進めば、よりいっそう計測や分析を専門とする人材が必要になるでしょう。学生の皆さんには、このような背景を理解し、ワクワクしながら「分析化学」を学んでほしいと願っています。

〔KIMURA-SUDA Hiroshi 公立千歳科学技術大学、北海道支部副支部長〕

# 化学分析における不確かさの評価

鈴木 俊 宏

## 1 はじめに

不確かさは、測定値の信頼性の程度を表す指標として広く用いられるようになっており、不確かさの評価を求められる機会も増えていることと思われる。測定値の不確かさを評価する場合には、まず、その測定値についてどのような不確かさの要因があるかを考え、それら要因による不確かさを評価し合成するのが基本的な流れとなる。考慮すべき不確かさの要因は、個別のケースに応じて様々だが、日本産業規格で近年に改定された各分析法の通則 JIS では、その分析法に応じた典型的な不確かさの見積もり例が、附属書等に記載されるようになってきている<sup>1)~4)</sup>。こうした個別のケースに応じた不確かさの評価事例は、不確かさの評価をこれからはじめる方には、特に参考になるものと思われるが、それらは機器分析における検量線法による定量での例が多いように思われる。本稿では、一般的な化学分析として滴定法で定量した場合を例に、不確かさの評価について解説したい。

## 2 塩酸の標定を例とした不確かさの評価

アミド硫酸の標準物質を基準に、中和滴定によって約 100 mmol/L の塩酸を標定した場合について、不確かさの評価例を示す。測定操作の一例として以下のような手順を考える。

- (1) アミド硫酸 0.2 g を電子天秤<sup>てんびん</sup>を用いてビーカーに量り取り、純水を加えて溶解させる。
- (2) 約 0.15 mol/L の水酸化ナトリウム溶液を用いて (1) の溶液を滴定する (滴定終点：約 13.7 mL)。
- (3) 全量ピペットを用いて塩酸 20 mL をビーカーに量り取る。
- (4) (2) と同じ水酸化ナトリウム溶液を用いて (3) で量り取った塩酸を滴定する (滴定終点：約 13.3 mL)。

このとき、アミド硫酸の純度 (質量分率) を  $P_{\text{STD}}$ 、アミド硫酸の採取量を  $m_{\text{STD}}$  (g)、アミド硫酸のモル質量を  $M_{\text{STD}}$  (g/mol)、アミド硫酸を滴定したときの滴定終点

までの滴定量を  $v_{\text{STD}}$  (mL)、塩酸の採取量を  $V_{\text{HCl}}$  (mL)、塩酸を滴定したときの滴定終点までの滴定量を  $v_{\text{HCl}}$  (mL) とすると、塩酸の濃度  $C_{\text{HCl}}$  (mmol/L) は次式で表される。

$$C_{\text{HCl}} = \frac{P_{\text{STD}} m_{\text{STD}} v_{\text{HCl}}}{M_{\text{STD}} V_{\text{HCl}} v_{\text{STD}}} \times 10^6 \dots\dots\dots (1)$$

このように測定対象の量 (出力量) を算出する式が記述できたならば、その式に含まれる各入力量について標準偏差ベースで表した標準不確かさを評価し、それら各入力量の標準不確かさが出力量にどの程度影響するかを考慮して合成するのが不確かさ評価の基本的な流れとなる。各要因の不確かさ評価について考え方の一例を以下に解説する。

### 2.1 基準とした標準物質の不確かさ

この例では、純度 ( $P_{\text{STD}}$ ) が決定されたアミド硫酸の標準物質を基準として用いているが、それが認証標準物質であれば付属する認証書に認証値の不確かさが記載されているはずである。例えば、計量標準総合センター (NMIJ) が頒布する NMIJ 認証標準物質のアミド硫酸であれば、アミド硫酸の純度 ( $P_{\text{STD}}$ ) として質量分率 99.986 %、拡張不確かさ 0.013 % ( $k=2$ ) と記載されている。このように拡張不確かさと包含係数 ( $k$ ) が与えられている場合、標準不確かさは、拡張不確かさを包含係数で除して算出される。ゆえにアミド硫酸の純度の標準不確かさ ( $u_{P_{\text{STD}}}$ ) とその相対値 (以後、相対標準不確かさ) は以下のように算出される。

$$u_{P_{\text{STD}}} = \frac{0.013 \%}{2} = 0.0065 \% \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{u_{P_{\text{STD}}}}{P_{\text{STD}}} = \frac{0.0065 \%}{99.986 \%} \times 100 = 0.0065 \% \dots\dots\dots (3)$$

一方、値付けの基準として、不確かさの記載された標準物質を利用できない場合などに、純度などの特性値がある範囲内にあることのみがわかった試薬等を基準として使用せざるを得ないこともある。例えば、純度 99 %

以上という情報のみが与えられた試薬を用いた場合、純度 99.5 % ± 0.5 % の範囲の矩形分布を仮定して、0.5 % /  $\sqrt{3}$  = 0.29 % のように標準不確かさを算出することができる。

## 2.2 秤量による試料採取量の不確かさ

この例では、アミド硫酸の約 0.2 g を秤量しているが、このように秤量によって試料を採取した場合の試料採取量の標準不確かさは、使用した天秤の校正証明書などから見積もることができる。評価の一例として、校正証明書に表 1-1 に示す校正結果が記されている天秤で約 0.2 g を秤量した場合の秤量値の不確かさの考え方を紹介する。

まず、天秤の校正に由来する不確かさについて、天秤の校正証明書に記載されている不確かさは、各校正点におけるものであるが、校正点間では感度の非直線性も考慮して狭き範囲の校正点のうち大きい方の不確かさを採用すると安全と思われる。よって、約 0.2 g を秤量した場合には、5 g の校正点における拡張不確かさ 0.026 mg ( $k=2$ ) を採用し、約 0.2 g の秤量値に対して  $0.026/2 = 0.013$  mg を天秤の校正に由来する標準不確かさとして採用する。なお、このように不確かさを見積もるとき採用する校正点は、容器等も含めた天秤に載せた総質量で考えるべきである。

また、天秤の校正が定期的に行われている場合、前回校正からの偏差の情報が与えられている場合がある。表 1-2 では 20 g の校正点において調整前偏差として 0.016 mg と記載されている。このことは定期的に行われる校正期間において、最大で 0.016 mg の偏差が生じ得ると考えることができる。ゆえに定期的な校正の間の時期に天秤を使用したとき、0 から ± 0.016 mg の偏差が生じ

表 1-1 天秤の校正証明書に記載されている校正結果の例

協定質量値	指示値	偏差	拡張不確かさ	$k$
0.000000 g*	0.000000 g	0.000 mg	0.002 mg	2
5.000019 g	5.000007 g	-0.012 mg	0.026 mg	2
10.000011 g	10.000010 g	-0.001 mg	0.040 mg	2
15.000030 g	15.000020 g	-0.01 mg	0.11 mg	2
20.000013 g	20.000018 g	0.005 mg	0.054 mg	2

\* 認定範囲外の校正点のため、不確かさの評価には使用しない。

表 1-2 天秤の校正証明書に記載されている前負荷（調整前偏差）の例

協定質量値	指示値	偏差	拡張不確かさ	$k$
0.000000 g*	0.000000 g	0.000 mg	N/A	N/A
20.000013 g	20.000029 g	0.016 mg	N/A	N/A

\* 認定範囲外の校正点のため、不確かさの評価には使用しない。

得ると考え、片側幅 0.016 mg の矩形分布を仮定して  $0.016 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.009 \text{ mg}$  を天秤の安定性に関する標準不確かさとして見積ることができる。

以上、二つの要因に関する標準不確かさを以下のように合成して、アミド硫酸 約 0.2 g の秤量値 ( $m_{\text{STD}}$ ) の標準不確かさ ( $u_{m_{\text{STD}}}$ ) と相対標準不確かさを算出した。

$$u_{m_{\text{STD}}} = \sqrt{\left(\frac{0.026}{2}\right)^2 + \left(\frac{0.016}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.016 \text{ [mg]} \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{u_{m_{\text{STD}}}}{m_{\text{STD}}} = \frac{0.016 \text{ [mg]}}{200 \text{ [mg]}} \times 100 = 0.008 \% \dots\dots\dots (5)$$

このように天秤の校正結果から不確かさを見積もったとき、天秤は（一般的な化学分析における他の不確かさ要因に比較して）極めて小さな相対標準不確かさで校正されていることが多いため、試料採取量の相対標準不確かさが 0.01 % 以下のような小さな値になることも少なくない。しかしながら、空気中で秤量した場合、電子天秤による秤量値は空気による浮力の影響を受けているため、そのような小さな不確かさの試料採取量を実現するためには、浮力の補正が必要である。空気よりも十分に大きな密度を持つ物体を秤量したときの浮力補正係数  $f$  は、以下の近似式で与えられる。

$$f = 1 + \frac{0.001295}{1 + 0.004 \times t} \times \frac{p}{1013.25} \times \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{8}\right) \dots\dots\dots (6)$$

式 (6) で、 $t$ 、 $p$ 、 $d$  はそれぞれ気温 (°C)、気圧 (hPa)、秤量対象の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) であり、括弧内の分母にある“8”の値は、一般的な校正用分銅の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) である。この浮力補正係数  $f$  を天秤の表示値に掛けることで浮力補正後の質量が得られる（厳密には湿度や二酸化炭素濃度などにも依存するが寄与が小さいので一般的な条件下ではおおむね無視できる）。例えば、密度  $2.15 \text{ g}/\text{cm}^3$  のアミド硫酸を  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1013 \text{ hPa}$  の環境下で秤量した場合には、浮力補正係数は 1.0004 となり、仮に天秤表示値が  $0.20000 \text{ g}$  であったならば、浮力補正後の質量は  $0.20000 \times 1.0004 = 0.20008 \text{ g}$  となる。これは空気中での浮力によって天秤表示値に約  $0.08 \text{ mg}$  の偏差が生じていたことを意味し、その偏差は前述の天秤の校正結果から見積もった秤量値の標準不確かさ ( $0.016 \text{ mg}$ ) よりもはるかに大きい。このように天秤の校正結果から試料採取量の不確かさを見積もると極めて小さな不確かさの値が算出されることがあるが、浮力などの補正を適切に行わなければ、その不確かさで試料採取量を保証することはできないので注意が必要である。また、式 (6) に示されるとおり、浮力補正係数は気温、気圧及び密度に依存するため、厳密にはそれらの不確かさも秤量値の不確かさに影響する。しかしながら、一般的な化学分析における試料採取での秤量であれば、気温、気圧及び密度の

不確かさの影響は無視できることが多い。また、吸湿等により秤量値の変動がある場合などには、補正やそれによる不確かさの評価なども必要となる。

### 2.3 モル質量の不確かさ

モル質量の不確かさは、IUPAC Technical Report “Standard atomic weights of the elements 2021”<sup>5)</sup>の原子量の値から見積もることができる。考え方の一例として、IUPAC Technical Reportには Abridged standard atomic weight として原子量の値と “+/-” (範囲幅) が記載されているが、その範囲幅での矩形分布を仮定すれば、範囲幅の値を $\sqrt{3}$ で除することで標準不確かさを算出することができる。表2に、アミド硫酸 ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ) を構成する元素についての標準不確かさと相対標準不確かさを示す。表2の値を用いて、アミド硫酸のモル質量 ( $M_{\text{STD}}$ ) とその標準不確かさ ( $u_{M_{\text{STD}}}$ ) 及び相対標準不確かさは以下のように算出される。

$$M_{\text{STD}} = 1.0080 \times 3 + 14.007 + 32.06 + 15.999 \times 3 \quad \dots\dots (7)$$

$$= 97.088 \text{ [g/mol]}$$

$$u_{M_{\text{STD}}} = \frac{\sqrt{3 \times 0.00012^2 + 0.00058^2 + 0.012^2 + 3}}{\times 0.00058^2} \quad \dots\dots (8)$$

$$= 0.012_1 \text{ [g/mol]}$$

$$\frac{u_{M_{\text{STD}}}}{M_{\text{STD}}} = \frac{0.012_1 \text{ [g/mol]}}{97.088 \text{ [g/mol]}} \times 100 = 0.012 \% \quad \dots\dots (9)$$

純度 (質量分率) が認証された容量分析用標準物質を物質質量ベースでの比較 (滴定等) で使用する場合には、一般に上記のように式量の不確かさを評価して合成する必要があるが、今回、例として示した NMIJ 認証標準物質のアミド硫酸の場合には、認証書に記載されているアミド硫酸の式量の値を計算に用いれば、式量の不確かさを加える必要はなくなる。これは、NMIJ CRM のアミド硫酸が電量滴定法により単位質量あたりに含まれる物質質量 (mol) の測定によって値付けされており、認証値である質量分率の値は、認証書に記載されている式量の値を用いて二次的に算出された値であるためである。このように考慮すべき不確かさの要因は、使用した標準物質の認証値がどのように算出されたものであるによって

表2 原子量の不確かさの例

元素	Abridged standard atomic weight <sup>5)</sup>		矩形分布を仮定して算出した標準不確かさ	相対標準不確かさ
	原子量の値	+/-		
水素	1.0080	0.0002	0.00012	0.011 %
窒素	14.007	0.001	0.00058	0.004 %
酸素	15.999	0.001	0.00058	0.004 %
硫黄	32.06	0.02	0.012	0.036 %

も変わる場合があり複雑である。

また、余談になるが、表2に示した H, N, O, S の原子量の相対標準不確かさは、最も大きい S でも 0.036 % となっており、この程度の相対値であれば一般的な化学分析による定量値の不確かさに対して無視できることも多い。しかしながら、IUPAC の原子量表から同様に原子量の標準不確かさを算出したとき、相対標準不確かさが特に大きくなる元素として、Li (約 0.5 %) と Pb (約 0.3 %) がある。滴定法のように物質質量ベースで定量が行われる分析法はもちろんだが、例えば発色試薬を用いた吸光光度法などのように、表面的には質量濃度 (g/L) で表した標準液で検量線を作成して定量していても、測定しているシグナル (吸光度) が物質質量に依存する分析法では、測定結果に原子量の不確かさを合成すべきものもあるため、注意が必要である。

### 2.4 ガラス製体積計による採取体積の不確かさ

この例では、塩酸の採取に全量ピペットを使用しているが、ガラス製体積計による採取体積の不確かさは、JIS R 3505<sup>6)</sup>に記載されている体積の許容誤差の値から見積もることができる。例えば、呼び容量 20 mL の全量ピペット (クラス A) の場合、体積の許容誤差は  $\pm 0.03$  mL と記載されている。この  $\pm 0.03$  mL の範囲での矩形分布を仮定するならば、呼び容量 20 mL の全量ピペットから排出した塩酸体積 ( $V_{\text{HCl}}$ ) の標準不確かさ ( $u_{V_{\text{HCl}}}$ ) と相対標準不確かさを以下のように算出することができる。

$$u_{V_{\text{HCl}}} = \frac{0.03 \text{ [mL]}}{\sqrt{3}} = 0.017_3 \text{ [mL]} \quad \dots\dots (10)$$

$$\frac{u_{V_{\text{HCl}}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0.017_3 \text{ [mL]}}{20 \text{ [mL]}} \times 100 = 0.087 \% \quad \dots\dots (11)$$

なお、一般に市販されているガラス製体積計の実際の呼び容量は、JIS で規定されている許容誤差に比較して、より中心値に近い範囲で分布していると言われており、許容誤差の範囲に三角分布を仮定して標準不確かさを見積もることもある。そのように考える場合には、許容誤差の値を $\sqrt{6}$ で除することで標準不確かさが算出される。参考として表3及び表4にJIS R 3505に記載されている許容誤差の値から見積もった相対標準不確かさを示す。呼び容量の小さなガラス製体積計では、一般的な化学分析でも無視できない大きさの不確かさを有する可能性がある。例えば、全量ピペットと全量フラスコを用いて10倍に希釈する場合でも、使用する体積計の組み合わせによって、その不確かさは大きく変わるので、その希釈の不確かさが、最終的な分析値の不確かさに対してどの程度影響するかを考慮して、使用する体積計のサイズを選択すべきである (表5)。

表3 全量ピペットの呼び容量の相対標準不確かさ

呼び容量 (mL)	許容誤差 <sup>6)</sup> (mL)	矩形分布を仮定して評価した相対標準不確かさ	三角分布を仮定して評価した相対標準不確かさ
0.5	±0.005	0.58 %	0.41 %
1	±0.01	0.58 %	0.41 %
2	±0.01	0.29 %	0.20 %
5	±0.015	0.17 %	0.12 %
10	±0.02	0.12 %	0.08 %
20	±0.03	0.09 %	0.06 %
50	±0.05	0.06 %	0.04 %
100	±0.08	0.05 %	0.03 %

表4 全量フラスコの呼び容量の相対標準不確かさ

呼び容量 (mL)	許容誤差 <sup>6)</sup> (mL)	矩形分布を仮定して評価した相対標準不確かさ	三角分布を仮定して評価した相対標準不確かさ
5	±0.025	0.29 %	0.20 %
10	±0.025	0.14 %	0.10 %
20	±0.04	0.12 %	0.08 %
50	±0.06	0.07 %	0.05 %
100	±0.1	0.06 %	0.04 %
200	±0.15	0.04 %	0.03 %
500	±0.25	0.03 %	0.02 %
1000	±0.4	0.02 %	0.02 %

表5 全量ピペット及び全量フラスコを用いて10倍に希釈したときの相対標準不確かさ

全量ピペットの呼び容量 (mL)	全量フラスコの呼び容量 (mL)	矩形分布を仮定して評価した相対標準不確かさ	三角分布を仮定して評価した相対標準不確かさ
0.5	5	0.65 %	0.46 %
1	10	0.60 %	0.42 %
2	20	0.31 %	0.22 %
5	50	0.19 %	0.13 %
10	100	0.13 %	0.09 %
20	200	0.10 %	0.07 %
50	500	0.06 %	0.05 %
100	1000	0.05 %	0.04 %

2.5 滴定終点までの滴定量の不確かさ

滴定終点までの滴定量について、不確かさの要因の一つとして、使用したビュレットの体積目盛りがある。この要因の不確かさは、前節のガラス製体積計の呼び容量と同様に JIS R 3505 に記載されている許容誤差から見積もることができるが、ビュレットから排出される水の質量をはかることで自前で校正することも可能であり、その手順は、JIS K 0050<sup>7)</sup> の付属書 I などに記載されてい

る。二つ目の要因として滴定の当量点がある。滴定終点は、測定対象物質と滴定剤とが過不足なく反応した点(当量点)を検出しなければならないが、例えば、指示薬の色の変化を目視で確認して終点を決定する場合には、正確な当量点を判断することは困難であり、また、個人差も大きい。電位差滴定や光度滴定を行えば、電位差(pHも含む)や吸光度の測定から滴定曲線を作成して、客観的に終点を決定することができる。しかしながら、そのように滴定終点を決定する場合には、滴定曲線の変曲点を計算して用いることが多く、変曲点は必ずしも当量点に一致しているとは限らないため、変曲点と当量点との差も不確かさとして評価する必要がある。この変曲点と当量点との差は、系によっては相対値で数パーセントにも及ぶ場合があり、極めて大きな不確かさ要因と成り得る。

このように滴定終点には考慮すべき不確かさ要因があるが、測定の構成によってはこれらの要因による不確かさを無視することが可能になる。この例の塩酸の標定において、アミド硫酸と塩酸とをそれぞれ滴定したときの滴定終点までの滴定量( $v_{STD}$ 及び $v_{HCl}$ )は、塩酸濃度を算出する式(1)中に両者の比として含まれるため、アミド硫酸と塩酸とを同一のビュレットで滴定し、且つ、両者の終点までの滴定量がほぼ等しくなるように試料量を調整することで、それぞれの滴定量の偏差が等しくなるようにすれば、両者の偏差が式(1)中でキャンセルされることになり、滴定量の不確かさは無視することができる。

2.6 測定の繰り返し精度

測定を  $n$  回繰り返し、その平均値を結果として採用した場合、実験標準偏差を $\sqrt{n}$ で除した値を平均値の標準不確かさとして採用する。例えば、アミド硫酸と塩酸をそれぞれ5回ずつ滴定したとき、それぞれの実験相対標準偏差が0.022%及び0.012%であったならば、それぞれ平均値の相対標準不確かさは、以下のとおりとなる。

$$\frac{RSD_{STD}}{\sqrt{n_{STD}}} = \frac{0.022\%}{\sqrt{5}} = 0.0098\% \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{RSD_{HCl}}{\sqrt{n_{HCl}}} = \frac{0.012\%}{\sqrt{5}} = 0.0054\% \dots\dots\dots (13)$$

3 不確かさの合成とバジェット表

塩酸の標定結果について、各要因の不確かさをまとめたバジェット表を表6に示す。

各要因の標準不確かさは、それぞれの要因の量の単位で表されたものであるため、最終的な出力値(塩酸濃度)の単位に変換する必要がある。そのための係数とな

表 6 塩酸の標定結果についての不確かさのバジェット表

要因	典型値 (X)	標準不確かさ ( $u_x$ )	相対標準不確かさ ( $\frac{u_x}{X}$ )	感度係数*2 $\left  \frac{\partial C_{HCl}}{\partial X} \right $	塩酸濃度の単位に変換した標準不確かさ $\left  \frac{\partial C_{HCl}}{\partial X} \right  u_x$	寄与率*3 $\left( \frac{u_x}{X} \right)^2 / \left( \frac{u_c}{C_{HCl}} \right)^2$
アミド硫酸の純度 ( $P_{STD}$ )	99.986 %	0.0065 %	0.0065 %	$1.0 \times 10^2$ mmol/L	0.0065 mmol/L	0.5 %
アミド硫酸の採取質量 ( $m_{STD}$ )	0.2 g	0.000016 g	0.0080 %	$5.0 \times 10^2$ mmol/(g L)	0.0080 mmol/L	0.8 %
アミド硫酸のモル質量 ( $M_{STD}$ )	97.088 g/mol	0.012 g/mol	0.012 %	1.0 mmol <sup>2</sup> /(g mL)	0.012 mmol/L	1.8 %
塩酸の採取体積 ( $V_{HCl}$ )	20 mL	0.017 mL	0.087 %	5.0 mol/L <sup>2</sup>	0.087 mmol/L	95.2 %
アミド硫酸の滴定の繰返し精度	—	0.0098 mmol/L	0.0098 %	1.0	0.0098 mmol/L	1.2 %
塩酸の滴定の繰返し精度	—	0.0054 mmol/L	0.0054 %	1.0	0.0054 mmol/L	0.4 %
塩酸濃度 ( $C_{HCl}$ )	100 mmol/L		0.089 %*1		0.089 mmol/L	

\*1 塩酸濃度の合成相対標準不確かさ ( $u_c/C_{HCl}$ ) は、本文の式 (15) に従い次のように算出される。

$$\left( \frac{u_c}{C_{HCl}} \right) = \sqrt{(0.0065 \%)^2 + (0.0080 \%)^2 + (0.012 \%)^2 + (0.087 \%)^2 + (0.0098 \%)^2 + (0.0054 \%)^2} = 0.089 \%$$

\*2 一例として、アミド硫酸の純度の感度係数であれば、本文の式 (1) を  $P_{STD}$  で偏微分することにより次のように算出される。

$$\frac{\partial C_{HCl}}{\partial P_{STD}} = \frac{10^6 m_{STD} v_{HCl}}{M_{STD} V_{HCl} v_{STD}} = \frac{10^6 \times 0.2 \times 13.3}{97.088 \times 20 \times 13.7} = 1.0 \times 10^2 \text{ mmol/L}$$

\*3 寄与率は、合成標準不確かさの二乗に対する各要因の塩酸濃度の単位に変換した標準不確かさの二乗の比、又は式 (15) で合成相対標準不確かさが算出できる場合には、合成相対標準不確かさの二乗に対する各要因の相対標準不確かさの二乗の比として算出される。

$$\left( \frac{\partial C_{HCl}}{\partial X} u_x \right)^2 / u_c^2 \text{ 又は } (u_x/X)^2 / (u_c/C_{HCl})^2$$

一例として、アミド硫酸の純度の寄与率であれば次のように算出される。

$$(0.0065 \%)^2 / (0.089 \%)^2 \times 100 = 0.5 \%$$

るのが感度係数であり、式 (1) をそれぞれの入力量で偏微分することで求めることができる。

このようにして算出した出力量 (塩酸濃度) の単位に換算した各要因の標準不確かさを以下のように合成することで出力量 (塩酸濃度) の標準不確かさが算出される。

$$u_c = \sqrt{\left( \frac{\partial C_{HCl}}{\partial P_{STD}} \right)^2 u_{P_{STD}}^2 + \left( \frac{\partial C_{HCl}}{\partial m_{STD}} \right)^2 u_{m_{STD}}^2 + \left( \frac{\partial C_{HCl}}{\partial V_{HCl}} \right)^2 u_{V_{HCl}}^2 + \left( \frac{\partial C_{HCl}}{\partial M_{STD}} \right)^2 u_{M_{STD}}^2 + C_{HCl}^2 \left( \frac{RSD_{STD}}{\sqrt{n_{STD}}} \right)^2 + C_{HCl}^2 \left( \frac{RSD_{HCl}}{\sqrt{n_{HCl}}} \right)^2} \quad \dots (14)$$

また、式 (1) のように出力量 (塩酸濃度) が、入力量の積と商のみで表される場合には、各入力量の相対標準不確かさを以下のように合成することで、合成相対標準不確かさが算出される。

$$\frac{u_c}{C_{HCl}} = \sqrt{\left( \frac{u_{P_{STD}}}{P_{STD}} \right)^2 + \left( \frac{u_{m_{STD}}}{m_{STD}} \right)^2 + \left( \frac{u_{V_{HCl}}}{V_{HCl}} \right)^2 + \left( \frac{u_{M_{STD}}}{M_{STD}} \right)^2 + \left( \frac{RSD_{STD}}{\sqrt{n_{STD}}} \right)^2 + \left( \frac{RSD_{HCl}}{\sqrt{n_{HCl}}} \right)^2} \quad \dots (15)$$

表 6 に示すような不確かさのバジェット表の作成は、出力量の不確かさを計算するためだけでなく、各要因の不確かさが出力量の不確かさにどの程度影響しているかを整理するのにも役立つ。例えば、表 6 のバジェット表では塩酸の採取体積の相対標準不確かさが他の要因に比較して特に大きな値となっている。この場合の不確かさの合成では、式 (15) に示すとおり、各要因の相対標準不確かさを二乗して和を取るため、相対標準不確かさの値が 3 倍異なると合成後の不確かさに対して 1 割程度の寄与にしかならず、10 倍異なれば 1 % 程度しか寄与しないことになる。実際、表 6 のバジェット表において、塩酸の採取体積の不確かさの寄与率は 95 % 程もあり、この不確かさが、出力量 (塩酸濃度) の不確かさをほぼ決定している。そしてそれは、塩酸の採取方

表7 塩酸を秤量によって採取した場合の不確かさのバジェット表

要因	典型値 (X)	標準 不確かさ ( $u_x$ )	相対標準 不確かさ $\left(\frac{u_x}{X}\right)$	感度係数 $\left \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial X}\right $	塩酸濃度の 単位に変換した 標準不確かさ $\left \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial X}\right u_x$	寄与率 $\left(\frac{u_x}{X}\right)^2 / \left(\frac{u_c}{C_{\text{HCl}}}\right)^2$
アミド硫酸の純度 ( $P_{\text{STD}}$ )	99.986 %	0.0065 %	0.0065 %	$1.0 \times 10^2$ mmol/L	0.0065 mmol/L	8.9 %
アミド硫酸の採取質量 ( $m_{\text{STD}}$ )	0.2 g	0.000016 g	0.0080 %	$5.0 \times 10^2$ mmol/(g L)	0.0080 mmol/L	13.4 %
アミド硫酸のモル質量 ( $M_{\text{STD}}$ )	97.088 g/mol	0.012 g/mol	0.012 %	$1.0$ mmol <sup>2</sup> /(g mL)	0.012 mmol/L	30.1 %
塩酸の採取質量 ( $m_{\text{HCl}}$ )	20 g	0.00010 g	0.0005 %	5.0 mmol/(g L)	0.0005 mmol/L	0.1 %
塩酸の密度 ( $d_{\text{HCl}}$ )	0.9990 g/mL	0.0001 g/mL	0.010 %	$1.0 \times 10^2$ mmol/kg	0.010 mmol/L	21.1 %
アミド硫酸の滴定の繰 返し精度	—	0.0098 mmol/L	0.0098 %	1.0	0.0098 mmol/L	20.4 %
塩酸の滴定の繰返し精 度	—	0.0054 mmol/L	0.0054 %	1.0	0.0054 mmol/L	6.1 %
塩酸濃度 ( $C_{\text{HCl}}$ )	100 mmol/L		0.022 %		0.022 mmol/L	

法を改善して、その不確かさを低減することができれば、塩酸濃度の不確かさを大幅に小さくすることができることを意味している。

そこで、塩酸の採取を天秤による秤量で行い、別途測定した塩酸の密度を用いて、塩酸の採取質量を採取体積に変換して用いるように手順を改めた場合について、試算したバジェット表を表7に示す。このとき、塩酸の採取質量及び塩酸の密度の不確かさは、それぞれ使用した電子天秤及び密度比重計の校正の不確かさから見積もっている。表7のバジェット表では、塩酸の採取質量及び塩酸の密度の相対標準不確かさは、いずれも表6における塩酸の採取体積の相対標準不確かさよりも大幅に低減されており、塩酸の試料採取がより小さな不確かさで行えていることがわかる。その結果として、塩酸濃度の不確かさも表6に比較して大幅に低減されている。一方、表7のバジェット表では、特定の要因が支配的となっていることは無く、各要因の寄与率が比較的同程度で分布しているため、ここから特定の要因のみを改善しても、塩酸濃度の不確かさは大きくは変わらないことになる。

#### 4 おわりに

滴定法による塩酸の標定を例に、化学分析において不確かさの要因となることの多い、秤量による試料採取、ガラス製体積計での試料採取、モル質量などに関する不確かさの評価例を解説した。

分析値の不確かさを評価するとき、分析値に影響を与える要因は多数あり得るが、分析値の不確かさへの寄与

の大きな要因を適切に評価することが重要で、逆に寄与の小さな要因の評価に手間をかけることはあまり意味がない。不確かさのバジェット表を作成し、各要因の寄与などを評価して、その測定に関わる要因の影響の程度を把握しておくことは、効率よく不確かさ評価を行えるだけでなく、実際の分析操作で注意を払うべき点を理解することにも有益と思われる。

#### 文 献

- 1) JIS K 0115, 吸光光度分析通則 (2020).
- 2) JIS K 0123, ガスクロマトグラフィー質量分析通則 (2018).
- 3) JIS K 0126, 流れ分析通則 (2019).
- 4) JIS K 0138, 定量核磁気共鳴分光法通則 (qNMR 通則) (2018).
- 5) T. Prohaska, J. Irrgeher, J. Benefield, J. K. Böhlke, L. A. Chesson, T. B. Coplen, T. Ding, P. J. H. Dunn, M. Gröning, N. E. Holden, H. A. J. Meijer, H. Moossen, A. Possolo, Y. Takahashi, J. Vogl, T. Walczyk, J. Wang, M. E. Wieser, S. Yoneda, X. K. Zhu, J. Meija : *Pure Appl. Chem.*, **94**, 573 (2022).
- 6) JIS R 3505, ガラス製体積計 (1994).
- 7) JIS K 0050, 化学分析方法通則 (2019).



鈴木 俊宏 (SUZUKI Toshihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター物質計測標準研究部門標準物質評価研究グループ (〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央 3-9). 千葉大学大学院自然科学研究科修士 (工学). 《現在の研究テーマ》SI トレサブルな金属・非金属イオン標準液の開発. 《趣味》マラソン.

## 分析化学における行列の活用と先端計測への応用

一時期高校数学から行列がなくなったものの、2022年には学習指導要領の改訂により復活した。そのため、学生諸氏にとって大学入学後に初めて行列に触れるということはなくなった。定量において線形性が問われる分析化学においては、行列の利用価値は非常に大きい。本稿では、学生諸氏が読者であると想定し、行列の意義と基礎的内容を復習と、線形代数を巧みに利用した定量・分析手法の紹介をする。

稲川 有徳

## 1 はじめに

「数学が苦手だから」という理由で化学志望にした学生がいるということをよく耳にする。しかし、専門課程に進み、物理化学や化学工学の授業が始まれば厭でも「全微分・偏微分」や「微分方程式」などといった数学的知識を使わざるを得ない。このことを踏まえると、化学の学生に対して「数式を用いて化学的現象を説明できる」という心構えを持つように指導することは重要であると考え、筆者も学生時代はあまり数学が得意ではなく、実際に数学を使うようになる研究を始める際も重い腰を上げるのに苦慮した。

分析化学の大きな柱の一つである「定量性」は基本的には物質の量と信号の間に「線形性」が成り立つことに依拠している。このことを考えると「線形代数」という学問は分析化学と非常に大きなつながりを持つと考えられる。しかし、分析化学の典型的な教科書においてはこのような視点で書かれているものは限られている<sup>1)</sup>。特に、線形代数のツールを代表する「行列」は非常に有用であり、この考えを拡張することは信号の線形性を多用する分析化学にとっては大きな利点となる。

本稿では、特に学部生向けの講義において行列をいかにして使うのか、そして研究としてもその行列の活用が見込まれる分野の紹介をしたい。さらにその先にどのような利用方法があるのか、先端計測手法の代表例を紹介する。

## 2 行列の基礎

ここでは数学が苦手な学生が読者であることも想定し、行列の基礎的な知識を復習したい。詳細は線形代数の教科書等を参照されたい<sup>2)</sup>。

## 2・1 行列の定義と行列式

行列は線形代数における数学的表現方法の一つである。その定義は「 $m \times n$ 個の自然数を縦  $m$  行、横  $n$  列の長方形に並べたものを  $m$  行  $n$  列の行列とする」である。ただの数字の羅列のようであるが、どうしてわざわざ行列として表現するのだろうか。

もっとも行列の概念は多元1次方程式と密接な関わりを持つ。例えば、以下のような2元1次連立方程式(未知数は  $x$  と  $y$ ) があるとすると、

$$ax + by = c \dots\dots\dots (1)$$

$$dx + ey = f \dots\dots\dots (2)$$

通常はこれらの式の加算により片方の未知数を消去して解を導く。これを行列によって表すと、

$$\begin{pmatrix} a & b \\ d & e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ f \end{pmatrix} \dots\dots\dots (3)$$

となる。こうすれば2回書かれていた  $x$  と  $y$  は一つの共通項として括り出すことができる。未知数である変数と、すでに明らかに数値として取り扱えることができる定数に分離できる。

さて、この2元1次方程式が有限な解を得るため必要な条件は以下の二つに集約される。

- (a) 式 (1) と式 (2) の左辺が同じではないこと
- (b) 式 (1) と式 (2) の1次関数の傾きが同じではないこと

すなわち、 $d, e$  は、それぞれ  $a, b$  の等倍となっていること。これを満たす条件は

$$ae - bd \neq 0 \dots\dots\dots (4)$$

である。この判定式を2次正方行列の行列式と等しい定義する。一般的には  $a_{i,j}$  ( $i, j = 1, 2, 3, \dots, n$ ) の成分からなる行列について、行列式は  $j$  の順列の偶奇をそれぞれ  $\text{sgn}(\sigma)$  とすると

$$\sum \text{sgn}(\sigma) \cdot a_{1,\sigma(1)} \cdot a_{2,\sigma(2)} \cdot a_{3,\sigma(3)} \cdots a_{n,\sigma(n)} \cdots \quad (5)$$

と表される。ここで、 $\sigma$  は置換行列を表す。  $n$  個の要素  $1, 2, \dots, n$  を任意の順番で並び替えた要素  $\sigma(i)$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) を行列表現にしたものである。

$$\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ \sigma(1) & \sigma(2) & \cdots & \sigma(n) \end{pmatrix}$$

このとき、 $\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(n)$  は  $1, 2, \dots, n$  の並び替えであるから  $n!$  通りの置換が存在する。それらについて偶置換（すなわち順列の入れ替えが偶数回）の時は  $\text{sgn}(\sigma)$  は  $1$  となり、奇置換（順列の入れ替えが奇数回）の時は  $-1$  となる。例えば、 $2 \times 2$  の行列の場合、 $\sigma$  は  $(\sigma(1), \sigma(2)) = (1, 2)$  または  $(2, 1)$  の  $2$  通りある。前者は偶置換であり、後者は奇置換である。よって、 $\text{sgn}(\sigma)$  はそれぞれ  $1$  と  $-1$  になるから、式 (5) の定義に従って行列式を求めると

$$1 \times a_{11}a_{22} + (-1) a_{12}a_{21} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

となり、よく知られた  $2 \times 2$  行列の行列式が得られる。

## 2.2 逆行列と擬似逆行列

では、式 (3) からどのようにして  $x$  と  $y$  を求めるのか。ここで逆行列という概念を利用する。行列  $A$  に対する逆行列  $A^{-1}$  は以下のような条件を満たす。このとき  $A$  は正則であるという。すなわち

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

ここで  $E$  は単位行列である。単位行列にいかなる行列を作用させても元の行列になる。そのため、式 (3) の両辺に  $A^{-1}$  を作用すれば  $x$  と  $y$  を求めることができる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a & b \\ d & e \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} a & b \\ d & e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a & b \\ d & e \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} c \\ f \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (6) \end{aligned}$$

逆行列の定義は、 $A$  の余因子行列  $\bar{A}$  に行列式の逆数を乗じたものが逆行列となる。ここで、余因子行列とは式 (7) のように余因子  $\bar{a}_{ij}$  を以下のように並べ替えたものである。

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} \bar{a}_{11} & \cdots & \bar{a}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{a}_{nj} & \cdots & \bar{a}_{nn} \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (7)$$

$\bar{a}_{ij}$  は行列  $A$  において  $i$  行と  $j$  列を除いた成分で成り立つ  $(i-1)$  行  $(j-1)$  列の行列式に  $(-1)^{i+j}$  を乗じたものと定義される。このことを利用すれば、 $2$  行  $2$  列の

正方行列の逆行列が以下のように導出される。

$$A^{-1} = \frac{1}{ad-bc} \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (8)$$

さて、正方行列の場合は正則であれば逆行列を作用させることで単位行列が得られることは理解できる。しかし、正方行列ではない場合、どのようにすればよいだろうか。その際には「擬似逆行列」という概念が用いられる。

例えば  $m \times n$  ( $m \neq n$ ) の行列において、 $n$  元  $1$  次方程式を解くことを考える。 $x_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots, n$ ) を未知数とすると

$$\begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m,1} & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (9)$$

しかしながら、左辺の係数の行列は正方行列ではないため、余因子行列を求めることはできない。そこで、いったん左辺の係数行列の行と列を入れ替えた転置行列を式の左側に作用させる。すると

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{m,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1,n} & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m,1} & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{m,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1,n} & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (10) \end{aligned}$$

となる。左辺の二つの行列はそれぞれ  $n \times m$  と  $m \times n$  行になるため、その積により得られる行列は  $n \times n$  行列となり、正方行列が得られる。このようにして作られた  $n \times n$  行列の逆行列を作用させれば  $x_i$  が「擬似的」に求めることができる。一般的に行列  $A$  の転置行列は  $A^t$  と表現されるため、未知数のベクトル  $x$  は

$$x = (A^t A)^{-1} A^t c \cdots \cdots \cdots \quad (11)$$

のようにして求めることができる。ただし、これは最小二乗法による解法と同じ結果になることを付記しておく。すなわち、得られた  $x$  は  $C$  を最もよく再現する  $Ax$  を与える。このようにして求められた解は最適解（または妥協解）と呼ばれる。

## 2.3 固有値と固有ベクトル

例えば行列  $A$  をベクトル  $x$  (ただしゼロベクトルを除く) に作用させるとき、以下のような関係が成り立つとする。

$$Ax = \lambda x \cdots \cdots \cdots \quad (12)$$

これを満たすベクトル  $x$  を固有ベクトル、 $\lambda$  を固有値と

定義する。すなわち、 $A$  という行列を作用させて  $x$  を線形変換したとしても、その結果は  $x$  の  $\lambda$  倍、すなわちスカラー倍であるような関係を表している。2行2列行列の成分を用いて表現すると

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \dots\dots\dots (13)$$

であり、得られる方程式は

$$(a-\lambda)x + by = 0 \dots\dots\dots (14)$$

$$cx + (d-\lambda)y = 0 \dots\dots\dots (15)$$

となる。固有ベクトルを求めるということは、結局のところ上記の方程式の解が  $x \neq 0$  かつ  $y \neq 0$  を満たすものを求め、固有値とはその条件を満たす  $\lambda$  を求める作業に等しい。すなわち、式 (4) を利用し  $(a-\lambda)(d-\lambda) - bc = 0$  から  $\lambda$  を求めていることになる。しかし、基本的には連立方程式を解くための技術的な用途の面が強く、それによって得られる固有値および固有ベクトルが何を示すのか分かりにくい。具体的な例を当てはめて解いたときに、初めて分かることが多い。例えば、多数の基底を有するシュレディンガー方程式の固有値および固有ベクトルをエネルギー変分法と組み合わせて解くと、量子エネルギーおよび固有関数を求めることができる。

### 2.4 対角化

行列の固有値と固有ベクトルを解くことができれば、目的の行列を対角化することができる。式 (12) に対して得られた固有値および固有ベクトルの集合行列をそれぞれ  $X$  (ただし  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ ) と  $\Lambda$  とすると、

$$AX = X\Lambda$$

が成り立つ。ここで、 $\Lambda$  は

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 \dots & 0 \\ 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} \dots\dots\dots (16)$$

である。ここで、両辺に  $X$  の逆行列を作用させると、

$$\Lambda = X^{-1}AX \dots\dots\dots (17)$$

となる。すなわち、固有ベクトルの集合行列を用いることで行列  $A$  を対角化することができる。これを利用すると

$$A^n = (X^{-1}AX)(X^{-1}AX)\dots(X^{-1}AX) = X^{-1}A^nX \dots\dots (18)$$

すなわち

$$A^n = X\Lambda^nX^{-1}$$

となり、 $A^n$  の計算が容易になることが理解できる。こ

のことは、行列の対角化は行列の固有値問題を解くということと同じ意味合いを有することが分かる。

ここまで、行列の基礎についてその概観を述べた。これらの内容は大学の線形代数の講義にてよく説明されるが、化学との接点については「化学数学」と称する講義がない限り触れられることはない。次節以降では、実際に分析化学で用いられている手法と関連させて行列の有用性について論じる。

## 3 ケモメトリクスの基礎と行列

分析機器を用いる定量分析において、アウトプットとして得られるシグナルは基本的には物質の量に応じて増減する。例えば、蛍光光度計においては、物質から発せられる蛍光の光子を光電子増倍管により増幅しその電流値を計測しており、この電流値が光子量、すなわち物質質量に対して比例する。また吸収分光測定においては、物質質量に応じて減少した透過光強度を電流値にて計測し、Beer-Lambert 則に従って吸光度に換算することで、物質質量に比例したシグナルを得る。よって、様々な物質によるシグナルが理論的に加算されることでアウトプットとして得られる場合、その理論に基づいて線形的に解析をすることで、個別の情報を得ることができる。

分析化学の講義においてもその一般的な考え方は教授されている。例えば以下のような演習問題は、大学院入試問題の基礎問題として頻出である。

「A と B の混合溶液の吸収スペクトルを光路長 1 cm のキュベットを用いて測定した時、波長  $\lambda_1$  において吸光度は  $A_1$  であった。また  $\lambda_2$  において吸光度は  $A_2$  であった。この時、A と B の濃度  $C_A, C_B$  をそれぞれ求めよ。ただし  $\lambda_1$  におけるそれぞれのモル吸光係数は  $\epsilon_{A,\lambda_1}, \epsilon_{B,\lambda_1}$ 、 $\lambda_2$  におけるそれぞれのモル吸光係数は  $\epsilon_{A,\lambda_2}, \epsilon_{B,\lambda_2}$  とする。」

解説書において、この問題の多くは基本的には 2 元 1 次連立方程式として解かれる。すなわち、Beer-Lambert 則に基づいて以下のような連立方程式が立てられる。

$$\epsilon_{A,\lambda_1}C_A + \epsilon_{B,\lambda_1}C_B = A_1$$

$$\epsilon_{A,\lambda_2}C_A + \epsilon_{B,\lambda_2}C_B = A_2$$

しかしながら、この解法を行列であえて解くことは、ケモメトリクスへの 1 歩となり得る。これを、行列に置き換えると、以下のような形式で書くことができる。

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{A,\lambda_1} & \epsilon_{B,\lambda_1} \\ \epsilon_{A,\lambda_2} & \epsilon_{B,\lambda_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (19)$$

この式から、個々の濃度を求めるには、吸光度に対してモル吸光係数の行列の逆行列を作用すればよい。すなわち

$$\begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{A,\lambda 1} & \varepsilon_{B,\lambda 1} \\ \varepsilon_{A,\lambda 2} & \varepsilon_{B,\lambda 2} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\varepsilon_{A,\lambda 1}\varepsilon_{B,\lambda 2} - \varepsilon_{A,\lambda 2}\varepsilon_{B,\lambda 1}} \begin{pmatrix} \varepsilon_{B,\lambda 2} & -\varepsilon_{B,\lambda 1} \\ -\varepsilon_{A,\lambda 2} & \varepsilon_{A,\lambda 1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \dots (20)$$

となる。

#### 4 主成分分析と行列—固有値問題の活用—

上記の例では、吸光度に係る物質が A と B の 2 種類であることが分かっていた。しかし、成分数が未知の時はどのようにしたらよいだろうか。そのためには、まず成分の数を知ることが重要である。ここで用いられるのが主成分分析 (principal component analysis, PCA) である。ここで、主成分分析がどのようなものか、図示することを試みる。図 1 (A) は変数  $(x, y)$  の集合を示している。座標軸は  $x$ - $y$  二次元座標であるが、図中の赤線に沿った軸を設定し直すと、集合の分散状態をよく表現できることは直感的に理解できる。ここで、新たに引き直す軸をベクトルとして捉える。すなわちスカラー量が 1 のベクトル  $(u, t)$  (ただし  $u = \cos \theta, t = \sin \theta$ ) を新たに引き直す軸に平行なベクトルとし、このベクトルに沿った (これを正射影と呼ぶ) ベクトル  $v$  のスカラー量

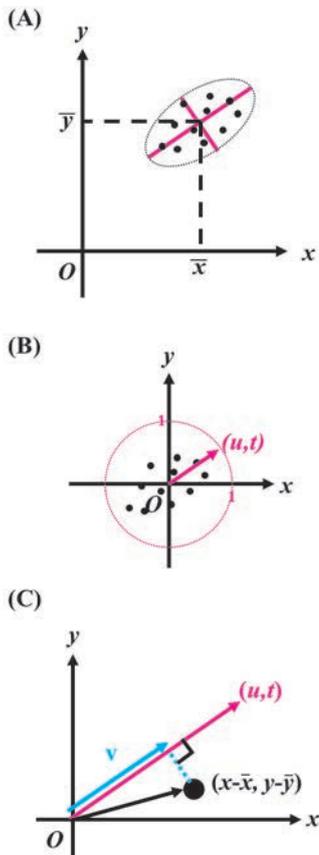


図 1 主成分分析の数学的背景  
(A) サンプル分布 (B) 平均中心化後の分布 (C) 正射影による分散の計算

の 2 乗値 (すなわち分散) が最も大きくなる  $u$  および  $t$  を求める。この時、すべての情報を中心平均化、すなわちそれぞれの成分の平均値を差し引き、原点が各成分の平均値となるように座標移動させる操作を行う (図 1 (B))。ここで、単位円を表すベクトルのスカラー量は 1 であるから、各点の正射影  $|v|$  は内積によって表される。すなわち、

$$|v| = (x_i - \bar{x})u + (y_i - \bar{y})t \dots (21)$$

である (図 1 (C))。ここで、 $\bar{x}$  と  $\bar{y}$  はそれぞれ  $x$  成分と  $y$  成分の平均値である。そこで、すべての点における正射影に対する分散  $V$  は中心平均化されていることを考慮すると

$$V = \frac{1}{N} \sum \{(x_i - \bar{x})u + (y_i - \bar{y})t\}^2 = \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 u^2 + \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})ut + \frac{1}{N} \sum (y_i - \bar{y})^2 t^2 \dots (22)$$

これが最大になるような値を求める。ここで、Lagrange の未定乗数法を用いる。ここでベクトル  $(u, t)$  は単位円状に存在するから、条件は

$$u^2 + t^2 = 1$$

となる。未定乗数  $\lambda$  を用いて

$$f(u, t, \lambda) = \frac{1}{N} \sum \{(x_i - \bar{x})u + (y_i - \bar{y})t\}^2 = \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 u^2 + \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})ut + \frac{1}{N} \sum (y_i - \bar{y})^2 t^2 + \lambda(1 - u^2 - t^2) \dots (23)$$

の極値問題を解くことで、 $u, t, \lambda$  を求めることができる。式 (3) をそれぞれの変数で偏微分すると

$$\frac{\partial f}{\partial u} = \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 u + \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})t - 2\lambda u \dots (24)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})u + \frac{2}{N} \sum (y_i - \bar{y})^2 t - 2\lambda t \dots (25)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = 1 - u^2 - t^2 \dots (26)$$

となる。極値問題であるから式 (24) と (25) が 0 と等しい時、

$$\frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 u + \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})t = \lambda u \dots (27)$$

$$\frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})u + \frac{1}{N}\sum(y_i - \bar{y})^2 t = \lambda t \dots\dots\dots (28)$$

である。これを行列に書き直すと

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})^2 & \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \\ \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) & \frac{1}{N}\sum(y_i - \bar{y})^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ t \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} u \\ t \end{pmatrix} \dots\dots\dots (29)$$

となり、結局のところ左辺の2×2の行列の固有値問題を解くことで、 $u, t, \lambda$ が得られる。これにより、ベクトル( $u, t$ )を主成分として求めることができる。特に、この2×2の行列は $x$ と $y$ のそれぞれの分散および共分散からなっており、興味深いことに、この行列(分散共分散行列と呼ばれる)はデータセット行列とその転置行列の積によって表される。すなわち

$$\frac{1}{N} \begin{pmatrix} x_1 - \bar{x} & \dots & x_N - \bar{x} \\ y_1 - \bar{y} & \dots & y_N - \bar{y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 - \bar{x} & y_1 - \bar{y} \\ \vdots & \vdots \\ x_N - \bar{x} & y_N - \bar{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})^2 & \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \\ \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) & \frac{1}{N}\sum(y_i - \bar{y})^2 \end{pmatrix} \dots (30)$$

となる。結局分散 $V$ が大きくなる時、 $\lambda$ も大きくなるから最も大きい固有値をとる固有ベクトルがそのデータ集合をよく表している新しい基準軸であると言える。逆に、明らかに固有値が小さい場合はその主成分による寄与は小さくなり、そのような軸で表される成分はノイズなどによる寄与と判断できる。

ここで図2に示されるスペクトルを例題にとって計算を試みる。簡素化のために、100 nm 間隔で取得した吸光度を表1に示す。一般的な分光光度計を用いるとより短い間隔で波長と吸光度をプロットしたものになることを付記する。この場合、波長の点数が5点である

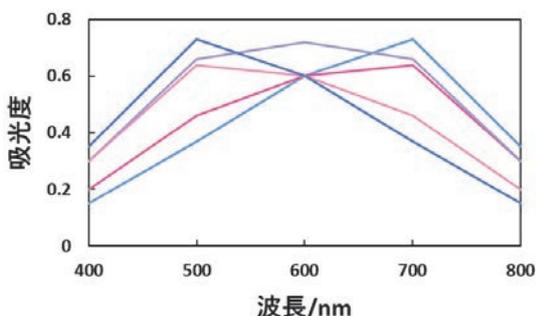


図2 主成分分析を行う吸収スペクトル

表1 サンプルとなる吸光度

サンプル番号	吸光度				
	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm
I	0.15	0.37	0.60	0.73	0.35
II	0.20	0.46	0.60	0.64	0.30
III	0.30	0.66	0.72	0.66	0.30
IV	0.30	0.64	0.60	0.46	0.20
V	0.35	0.73	0.60	0.37	0.15
平均値 (I~V)	0.26	0.57	0.62	0.57	0.26

表2 中心平均化された各波長における吸光度

サンプル	中心平均化された吸光度				
	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm
I	-0.11	-0.20	-0.02	0.16	0.09
II	-0.06	-0.11	-0.02	0.07	0.04
III	0.04	0.09	0.10	0.09	0.04
IV	0.04	0.07	-0.02	-0.11	-0.06
V	0.09	0.16	-0.02	-0.20	-0.11

から、上述の議論を5次元空間に拡張して議論を進める。まず、各波長における吸光度の平均値をとり、各点から平均値を差し引く。中心平均化された吸光度を表2に示す。その後、式に基づいて分散共分散行列を求めると、以下ようになる。

$$\begin{pmatrix} -0.11 & \dots & 0.09 \\ -0.20 & \dots & 0.16 \\ -0.02 & \dots & -0.02 \\ 0.16 & \dots & -0.20 \\ 0.09 & \dots & -0.20 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0.11 & -0.20 & -0.02 & 0.16 & 0.09 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0.090 & 0.16 & -0.02 & -0.20 & -0.11 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.027 & 0.049 & 0.0048 & -0.041 & -0.023 \\ 0.049 & 0.091 & 0.011 & -0.071 & -0.041 \\ 0.048 & 0.011 & 0.012 & 0.011 & 0.0048 \\ -0.041 & -0.071 & 0.011 & 0.091 & 0.049 \\ -0.023 & -0.041 & 0.0048 & 0.049 & 0.027 \end{pmatrix} \dots\dots (31)$$

この分散共分散行列の固有値問題を解くことで、固有ベクトルと固有値を得ることができる。行列の固有値はMatlabなどの数値計算ソフトウェアを用いることで得られる。フリーソフトウェアも充実しており、その例としてScilabやOctaveなどが挙げられる。ここでは、Matlabを用いることを仮定する。上記の分散共分散行列をAとすると

$$[V,D] = \text{eig}(A)$$

というスクリプトを利用することで行列Vに固有ベクトル、行列Dに固有値が出力される。実際に計算してみると固有値の大きい順番に

$$0.212, 0.0349, 7.85 \times 10^{-18}, 6.23 \times 10^{-18}, -4.02 \times 10^{-17}$$

という値が得られる。ソフトウェアによっては固有値が

あまりにも小さい場合、0とみなされることがある。ここで2番目と3番目の間に大きな差がある。これは2番目まではスペクトルの変動を表すのに必要な固有ベクトルであることを示しており、3番目以降はその成分が無くても十分にデータの集合を説明することができる。この数はこのスペクトルを構成している成分の数を表している。すなわち、図のスペクトルは二つの成分のスペクトルの和によって表されるということが推定できる。このようにして固有値の変動からスペクトルを構成する成分数を推定することができるものの、他の成分よりも寄与が小さな成分に係る固有値は小さくなる傾向があるため、この点は留意されたい。

この手法を分光スペクトルに適用することで、溶液構造や分子の会合状態などが解明されてきた。Shimoakaらは水とエチレングリコールの混合溶媒の赤外分光スペクトルを取得し、これを主成分分析することで、2成分の混合溶媒であるにもかかわらず、スペクトルが3成分からなることを明らかにし、交互最小二乗 (alternative least square, ALS) 法を用いて第3の成分が水とエチレングリコールが1:4の物質比で構成される複合体であることを報告した<sup>3)</sup>。また、Adachiらはグリシンの核生成過程をラマン分光測定し、得られたスペクトルを主成分分析することで、グリシンが生成する前に数珠上につながった結晶胚前駆体が生成することを明らかにした<sup>4)</sup>。このように、スペクトルの集合を主成分分析することにより、新たに生成した成分の特定につながり、さらにALS回帰法や非負値行列分解によりその新たな成分のスペクトルを見つけ出すことをアシストする。そのために用いられる主成分分析は結局のところ各波長点における中心平均化されたスペクトルの固有値問題を解くことのできるという、行列の真骨頂である解析法であると考えることができる。すなわち、行列 (線形代数) は現代のケモメトリクスの根幹を成しているといっても過言ではない。

## 5 「仮想光」を行列の力で実現する — MAIRS 法 —

行列がいかにして最先端計測の現場で用いられているかを紹介したい。まずは、分光法の代表例である、多角入射分解分光 (multiple-angle incidence resolution spectrometry, MAIRS) 法は2002年にHasegawaにより提唱された手法であり、現在では機能性薄膜の分子集合構造を分子配向解析の観点から解明するための強力なツールとして用いられている<sup>5)</sup>。その大きな特徴は入射光の進行方向に対して薄膜試料を垂直に配置するのではなく、幾分か傾けて配置することで現実世界ではありえない「縦波の光」を数学的に作り出すことにある。これにより、従来の偏光測定では面内振動しか計測できなかったものが、面外振動の情報も取得できるようになった。この原

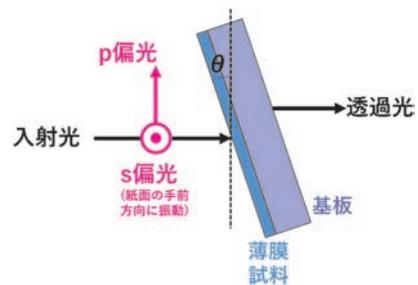


図3 MAIRS法の試料設置の概略図

理はまさに、「仮想光」と「現実光」の線形代数を行列により解明するという、行列のパワーを最大限に生かした手法であると考えられる。

実験においては、図3のように非偏光の入射光の進行方向に対してθだけ傾けて薄膜試料を配置する。この光が試料を透過する際にはs偏光は面内振動に対して相互作用を起こす。p偏光についてはθだけ試料が傾いているため、試料の傾きに対してベクトル分解することで面内振動と面外振動方向に分解することができる。この時、試料を透過した光は面内振動に関する情報と面外振動に関する情報を有している。これを透過スペクトルSとして表現すると、

$$S = \begin{pmatrix} s_{\theta_1, \lambda 1} & \cdots & s_{\theta_1, \lambda N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{\theta_M, \lambda 1} & \cdots & s_{\theta_M, \lambda N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{IP, \theta_1} & r_{OP, \theta_1} \\ \vdots & \vdots \\ r_{IP, \theta_M} & r_{OP, \theta_M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{IP, \lambda 1} & \cdots & S_{IP, \lambda N} \\ S_{OP, \lambda 1} & \cdots & S_{OP, \lambda N} \end{pmatrix} \cdots \quad (32)$$

のように記述できる。このrベクトルは、面外および面内スペクトルを重ね合わせるときの重み係数である。この重み係数は偏光の電場振幅を考えて得られる。入射角を考慮したp偏光の電場の面外および面内方向への寄与の導出はあまり簡単ではないが、以下のような行列で書けることがわかっている。

$$R = \begin{pmatrix} r_{IP, \theta_1} & r_{OP, \theta_1} \\ \vdots & \vdots \\ r_{IP, \theta_M} & r_{OP, \theta_M} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 1 + \cos^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_1 \tan^2 \theta_1 & \tan^2 \theta_1 \\ \vdots & \vdots \\ 1 + \cos^2 \theta_M + \sin^2 \theta_M \tan^2 \theta_M & \tan^2 \theta_M \end{pmatrix} \cdots \quad (33)$$

すなわち、入射角が分かればどのような割合で面内振動によるスペクトルと面外振動のスペクトルが加算されているか推察できる。よって、いくつかの角度で透過スペクトルを取得し、そのスペクトルの束に対して重み係数

行列を用いた最小二乗解を計算すると、面内方向の振動スペクトルと面外方向のスペクトルを取得することができるのである。すなわち、

$$\begin{pmatrix} S_{IP,\lambda 1} & \cdots & S_{IP,\lambda N} \\ S_{OP,\lambda 1} & \cdots & S_{OP,\lambda N} \end{pmatrix} = (R^+R)^{-1}R^+S \dots\dots\dots (34)$$

を計算することでそれぞれのスペクトルを取得できる。入射光に対して透過性を有する基板上的のいかなる薄膜試料に対しても適用できる堅牢な手法である。

初めて報告された MAIRS を用いた測定はゲルマニウム基板上のステアリン酸カドミウムの Langmuir-Blodgett 膜である。実際のスペクトル解析の様子を図 4 に示す<sup>5)6)</sup>。試料の角度を変えて測定した赤外吸収スペクトルを図 4 (A) に示す。これからバックグラウンドを差し引き、式 (34) を用いて得られた面内振動と面外振動のシングルビームスペクトルを図 4 (B) に示す。これを吸光度スペクトルに変換したものが図 4 (C) である。面内振動においては、高波数領域において CH<sub>2</sub> の非対称および対称伸縮振動、CH<sub>2</sub> の対称変角振動、および COO<sup>-</sup> の非対称伸縮振動によるピークが観測された。一方で面外振動においてはこれらの振動は減衰される代わりに、COO<sup>-</sup> の対称伸縮振動が現れている。これらの様子は、どのような官能基が膜に存在しているか、どの官能基が基板と接触しているかだけでなく、分子がどの向きを向いてそろって配向しているのかという 2 次元的な情報を与えてくれる。これにより、非金属基板上の芳香族化合物や有機エレクトロルミネッセンス素子の配向性の解析が可能になった<sup>7)</sup>。また、X 線回折法では解析できなかった非晶の薄膜の解析を可能にし、MAIRS

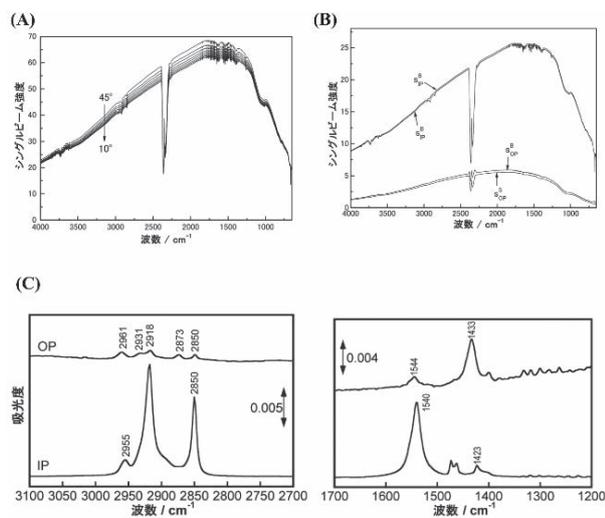


図 4 MAIRS による Ge 基板上のステアリン酸カドミウム LB 膜の測定  
(A) 様々な入射角で測定したシングルビーム赤外スペクトル  
(B) 式 (34) を用いて解析して得られた面外および面内振動スペクトル  
(C) 面外および面内方向の赤外吸収スペクトル。  
Ref. 6 より転載。

が相補的な解析法に位置づけられることは非常に意義深いと考えられる。さらに、現在は偏光角を制御する第 2 世代 MAIRS (MAIRS2) も登場し、赤外分光法の長年の課題であった水蒸気ピークの高度な除去や、試料由来の光学フリッジも大きく減らすことを可能にした<sup>8)</sup>。実験上のトリックと行列操作を組み合わせた MAIRS 法は有機薄膜を多用する半導体技術や電池の開発における基礎解析法として重要な位置を占めている。

## 6 行列の数学的性質をアルゴリズムに反映させる—アダマール行列を用いた分析手法—

行列を用いることで、理論的に線形性を有する事象を推定できることがわかった。例えば、物理的なシグナルの線形性のみならず、行列の数学的性質を実験操作のアルゴリズムに反映させることで実現される分析手法もこれまでに報告されてきた。その一つとして、アダマール行列を用いた分析手法が挙げられる。とりわけアダマール変換分光法はその発端となった分光分析手法である<sup>9)10)</sup>。この手法は分光強度の小さなスペクトルをいかに精度良く得るかという問題を主眼において開発された。その根底には「いくつかの波長データをまとめて計測することで検出器に入る信号強度を増やし、ノイズの影響を少なくする」という考えがあり、フーリエ変換分光とは異なるアプローチではあるものの、目的とするところは同じである。実験の概要を図 5 に示す。簡単に説明すると、エネルギー分散型分光およびイメージング分光器において、アダマール行列が示すアルゴリズムに基づくマスクを作成し、そのマスクを通して検出器で測光する。得られた一連の信号強度をアダマール行列の逆行列を作用させることで、元のスペクトルを推定するという手法である。

ここで、アダマール行列とは以下のような条件を満たす行列である。すなわち

- 1) 行列の成分が +1 と -1 から成り、かつ
- 2) 行列式が  $n^{n/2}$  となる行列

の条件を満たす  $n \times n$  の正方行列である。このような条

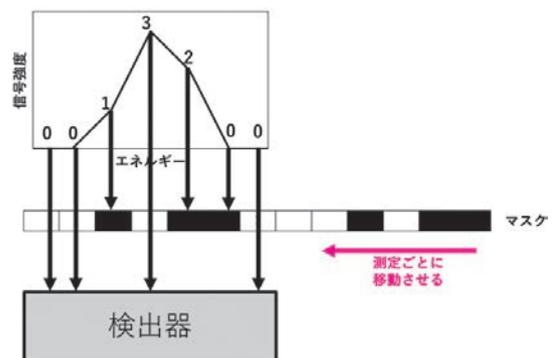


図 5 アダマール変換分光の実験概要

件を満たす行列として、 $n=8$ の時は

$$H_8 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \dots\dots (35)$$

が挙げられる。特筆すべきは、1行目および1列目を除く7×7の正方行列は巡回行列になっていることである。

ここで、アダマール行列を分光分析へ適用するための数学的処理を記す。このアダマール行列を成分がすべて1の8×8の正方行列 $B_8$ から減算して2で割ると以下のような行列 $M$ が得られる。

$$M = \frac{1}{2}(B_8 - H_8) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots (36)$$

という行列が得られる。ここでも、1行目および1列目を除く7×7の行列は巡回行列になっていることが分かる。ここで、ある1×8のベクトル $x^+ = (x_0, x_1, \dots, x_7)$ を $M$ 行列に作用させてみる。ただし、ここで $x_0 = -(x_1 + x_2 + \dots + x_7)$ とする。すると、 $Bx = 0$ になることは自明であり、

$$Mx = \frac{1}{2}(Bx - Hx) = -\frac{1}{2}Hx \dots\dots (37)$$

となる。ここで、 $Mx = y$ とし、 $y$ から $x$ を求めることを考える。

アダマール行列の性質から $H^+H = (N+1)E$ となることから、

$$H^+y = -\frac{1}{2}H^+Hx = -\frac{(N+1)}{2}x \dots\dots (38)$$

より

$$x = -\frac{2}{N+1}H^+y \dots\dots (39)$$

となることが分かる。

このことを分光スペクトルに置き換えてみる。その時の実験的操作を図6に表した。例えば、 $x$ ベクトルというスペクトルが存在し、そのスペクトルが $M$ という行列を作用されて、 $y$ というシグナルが得られたとする。 $x$ に $M$ を作用するという事は、 $x^+$ と $M$ の各行ベクトルとの内積のベクトルが $y$ ということに等しい。この時、イメージング分光器などを想定すれば、ある波長の光を透過するかしないかを $M$ に基づいて作製されたマスクが決める。マスクを通過した光の強度の総和が $y$ となる。さらに、 $M$ が巡回行列であることを考えれば、マスクを少しずつ横にずらしながら測定して、それごとに信号強度の総和を測定することで計算の通りの測定が可能になる。その得られた強度を成分に持つベクトルに $H$ の転置行列を作用させ、 $2/(N+1)$ を乗ずることで、強度の総和からスペクトルを推算することができる。これは、 $M$ が1と0から成り、巡回行列であること、また $H$ とその転置行列の積が単位行列となること、などアダマール行列の特性を利用することで、アウトプットからインプットの情報を容易に得ることができる。

さて、このアダマール行列は分光手法のみならず、分離計測にも用いられている例を紹介したい。Kanetaらにより考案されたアダマール変換キャピラリー電気泳動が代表例である<sup>11)~13)</sup>。これは、ノイズに埋もれるような微量の試料であってもアダマール行列に従ったシー

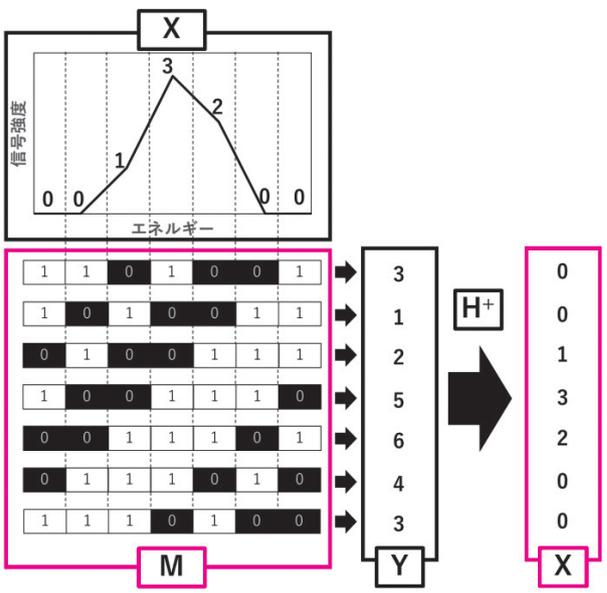


図6 アダマール変換分光の数学的処理

ケンスに基づき試料をキャピラリー電気泳動に導入し、得られたエレクトロフェログラムに対してアダマール逆行列を作用させることで、行列の直交性を利用してノイズをキャンセルし、高感度に検出することができるようになる。

その原理図を図7に示す。Kanetaらは試料中のアルゴリズムをレーザーによる光スイッチにより実現している(図7(A))。図7(B)に示すような $S/N$ 比の小さなエレクトロフェログラムがある。例えば、モル吸光係数や量子収率が小さい、あるいは濃度が低いサンプルを電気泳動するとこのようなエレクトロフェログラムが得られる。この条件で試料をマスク行列に従って注入する。すなわち、マスク行列の1は1秒間注入、0は1秒間注入しないというアルゴリズムに従って試料注入を行う。すると、得られるエレクトロフェログラムは図7(C)のようになる。このエレクトロフェログラムに対してアダマール行列の逆行列を作用させることで、図7(D)のような $S/N$ 比のよいエレクトロフェログラムが得られる。アダマール行列を用いることで $S/N$ は $(N+1)/(2N^{0.5})$ 倍になることが理論的に示されている。試料注入の方法として光スイッチ以外にもマイクロ流体デバイスやマイクロコンピュータなどと組み合わせることで、より簡易的な手法で連続的な試料注入が実現されるものと考えられる。

ノイズとの戦いは微量分析などにおいては永遠の課題であり、物理的および化学的なアプローチや信号処理が一般的に展開されている。しかし、それに伴い試料のグレードや装置の高性能化の要求が懸念されることがあ

る。一方で、アダマール変換やフーリエ変換のような数学的手法は得られたシグナルの処理により $S/N$ 比を向上することから装置の簡略化が見込める。Pythonなどのライブラリーが充実したプログラミング言語の普及により、これらの数学的な処理は容易に自動化もできるようになった。今後、このように多様な演算を駆使した分析手法はより一般的に普及される可能性がある。その一方で、これらの原理をブラックボックス化せず、利用者がその原理を的確に理解する必要がある。そのことはデータの質を担保することにつながると考える。

## 5 おわりに

以上のように、分析化学において行列は非常に有用であるということが分かる。特に、アウトプットされたデータが理論式あるいは経験式に基づく線形結合で表されるのであれば、その項を打ち消すように行列を作用させることで、埋もれた情報を正しく取り出すことができる。この考え方は、データの加算性が成り立つデータであれば様々な系に適用できることを意味している。著者らの研究グループでも、色彩情報であるRGB値と分光スペクトルの線形結合性を利用し、カラー画像の画像処理と行列処理によりスペクトルを再現し、比色分析に適用した研究例を報告している<sup>14)~16)</sup>。本稿が議論のきっかけとなり、また分析化学の講義において行列を積極的に利用するための教材となれば幸いである。

**謝辞** 本稿の執筆にあたり、京都大学化学研究所長谷川健教授にご助言いただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 例えば 齋藤正彦著：“線形代数入門”，第1版，(1966)，(東京大学出版会)。
- 2) 例えば D. Harris：“Quantitative Chemical Analysis” (2019)，(W. H. Freeman & Co Ltd)。
- 3) T. Shimoaka, T. Hasegawa：*J. Mol. Liq.*, **223**, 621 (2016)。
- 4) O. Urquidi, J. Brazard, N. LeMessurier, L. Simine, T. B. M. Adachi：*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **119**, 1 (2022)。
- 5) T. Hasegawa：*J. Phys. Chem. B*, **106**, 4112 (2002)。
- 6) 長谷川健：光学, **36**, 531 (2007)。
- 7) T. Hasegawa, N. Shioya：*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (2020)。
- 8) N. Shioya, K. Tomita, T. Shimoaka, T. Hasegawa：*J. Phys. Chem. A*, **123**, 7177 (2019)。
- 9) 蟻川達男：日本物理学会誌, **39**, 835 (1984)。
- 10) 杉本伸夫：分光研究, **35**, 225 (1986)。
- 11) T. Kaneta, Y. Yamaguchi, T. Imasaka：*Anal. Chem.*, **71**, 5444 (1999)。
- 12) T. Kaneta, K. Kosai, T. Imasaka：*Anal. Chem.*, **74**, 2257 (2002)。
- 13) K. Hata, Y. Kichise, T. Kaneta, T. Imasaka：*Anal. Chem.*, **75**, 1765 (2003)。
- 14) A. Inagawa, A. Sasaki, N. Uehara：*Talanta*, **216**, 120952 (2020)。
- 15) A. Inagawa, K. Saito, M. Fukuyama, M. Numata, N. Uehara：*Anal. Chim. Acta*, **1182**, 338952 (2021)。

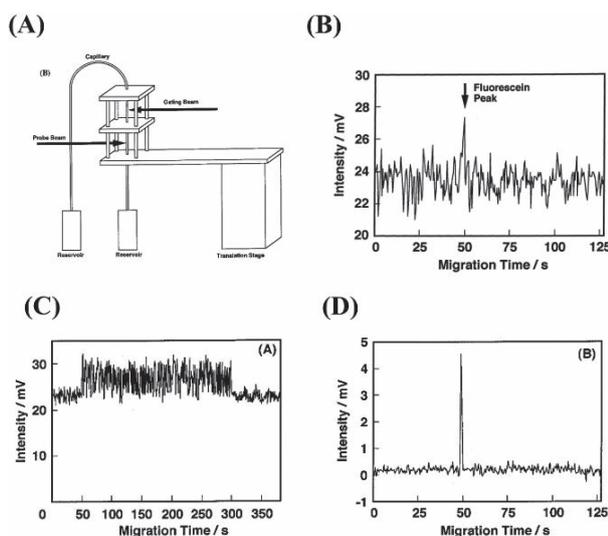


図7 アダマール変換キャピラリー電気泳動の概念図

(A) 試料注入装置；(B) 通常のキャピラリー電気泳動で得られるエレクトロフェログラム；(C) (D) マスク行列 (M) に従って注入して得られたエレクトロフェログラム；(D) (C) のエレクトロフェログラムをアダマール変換して得られたエレクトロフェログラム。 Reprinted from Ref. 11 with permission from the American Chemical Society.



稲川 有徳 (INAGAWA Arinori)  
宇都宮大学工学部 (〒321-0912 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2). 東京工業大学理工学研究科化学専攻博士後期課程修了. 博士(理学). 《現在の研究テーマ》マイクロ空間での相分離を利用した分析計測法の確立. 《主な著書》Ice Microfluidics (Springer Nature). 《趣味》ハーモニカ, 譜面探し.  
E-mail : ainagawa@cc.utsunomiya-u.ac.jp

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 2 が出版されました！ 初学者必見！ 正しく分析するための 241 ページです。

本書は書籍化の第二弾として、「入門講座」から分析試料の取り扱いや前処理に関する記事、合計 36 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

本書は下記の二章だてとなっています。

#### 〈1 章 分析における試料前処理の基礎知識〉

- |                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. 土壌中重金属分析のための前処理法              | 11. 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理          |
| 2. 岩石試料の分析のための前処理法               | 12. 放射性核種分析のための前処理法               |
| 3. プラスチック試料の分析のための前処理法           | 13. 脂質分析のための前処理法                  |
| 4. 金属試料分析のための前処理                 | 14. 糖鎖分析のための試料前処理                 |
| 5. 分析試料としての水産生物の特徴と取り扱い          | 15. イムノアッセイのための前処理法               |
| 6. 食品分析のための前処理法                  | 16. 加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法 |
| 7. Dried blood spot 法による血液試料の前処理 | 17. 生元素安定同位体比分析のための試料前処理法         |
| 8. 生体試料のための前処理法 (液-液抽出)          | 18. セラミックス試料分析のための前処理法            |
| 9. 生体試料のための前処理法 (固相抽出)           |                                   |
| 10. 環境水試料の分析のための前処理法             |                                   |

#### 〈2 章 分析試料の正しい取り扱いかた〉

- |                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 生体 (血液)                | 10. 岩石             |
| 2. 生体 (毛髪)                | 11. 食品 (農産物の残留農薬)  |
| 3. 金属 (非鉄金属)              | 12. ガラス            |
| 4. 金属 (鉄鋼)                | 13. 環境 (陸水)        |
| 5. 食品 (酒類)                | 14. 温泉付随ガス         |
| 6. 医薬品 (原薬・中間体・原料)        | 15. 透過電子顕微鏡観察の試料調整 |
| 7. 海水 (微量金属)              | 16. 環境 (ダイオキシン類)   |
| 8. 考古資料                   | 17. 高分子材料          |
| 9. 海底下の試料 (地球深部の堆積物および岩石) | 18. 沈降粒子           |

なお、『ぶんせき』掲載時から数年が経過しているため、記事の中には執筆者の所属も含め、部分的に現在の状況とは異なる内容を含むものがあるかもしれません。本書では、各記事の『ぶんせき』掲載年を明記することで、再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。本シリーズが化学分析の虎の巻として多くの方に活用されることを願ってやみません。

## X線光電子分光法

### 1 はじめに

物質の性質は、多くの場合その電子が支配している、と言っても過言ではない。X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)とは、固体表面にX線を照射し、光電効果によって放出される光電子の運動エネルギーを測定する分析法である。この電子のエネルギーを測定することで、組成だけでなく「化学状態」をとらえることでその物性を解析することも可能となる。固体を非破壊で分析する手法の一つであるが、多くの場合「表面分析法」の一つとして捉えられることが多いものと思う。このため、先に表面分析法全般を俯瞰することがXPSの分析法としての位置づけを理解する助けとなる。

### 2 表面分析と量子ビーム<sup>1)</sup>

半導体をはじめとする材料は既に原子レベルの制御、さらには「量子機能」に基づく物性の発現に至りつつあり、これらに対応した分析法が必然的に求められている。励起源としてX線だけでなく電子線、荷電粒子、レーザー等が(例外的に中性子も)試料表面に照射され、試料原子等との相互作用を経て信号が放出される。多くの場合、どのような励起源を用いてもいくつかの信号が同時に得られるが、この中で最も分析として知りたい情報を得るのに適切な励起源と信号や、それらのエネルギー範囲などを選択する。これが感度や分析領域の判断につながる。この際、信号として表面からの脱離粒子を観測する場合には非破壊とはならないことに留意する必要がある。

なお、通常のラボにおけるX線や電子線源も幅広く用いられているが、近年では放射光X線などのように加速器等を用いた量子ビーム源が用いられることも多い。輝度の高さやエネルギーの可変性、パルス特性、収束性を利用した極限の分析を行うには量子ビーム利用が極めて有効である。

### 3 XPSの原理と基礎

ある一定の光子エネルギー( $h\nu$ )を持つX線が試料表面に照射された場合、内殻軌道の電子が励起され光電効果により光電子として真空中に放出される場合がある<sup>2)</sup>。この時の光電子の運動エネルギー( $E_k$ )は各軌道の持つ束縛エネルギー( $E_b$ )を“振り切って”放出されるため、X線の光子エネルギー( $h\nu$ )との間に下式のような関係が成り立つ。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \dots\dots\dots (1)$$

なお、 $\phi$ は仕事関数である。これは表面から電子を取り出すのに必要なエネルギーであり、真空準位とフェルミ準位の差に相当する物質固有の値である。 $h\nu$ が既知であれば $E_k$ を測定することによって $E_b$ (正確には $E_b - \phi$ )を知ることができる。各元素のそれぞれの軌道における $E_b$ は各種データベース等に収録されており、これによりどの元素から放出された光電子であるかを特定することが可能となる。

XPSの大きな特徴は各元素の化学状態を容易に知ることができることであろう。前述の $E_b$ は元素と軌道により決まるが、他元素との化学結合や吸着等、着目する元素周囲の変化によって内殻軌道も影響を受け、 $E_b$ がわずかに変化する。この変化はケミカルシフトと呼ばれる。基本的には電気陰性度の高い元素との相互作用に伴いより大きなシフトが生じるが、どのような化学結合によってどの程度のシフトが生じるかは多くのデータベースがあり、これを参照することが解析の助けとなる。最終的には測定結果に基づく他元素の存在や強度比などを総合的に判断して解析を行う。典型的なスペクトル例(放射光X線利用)を図1に示した。

実験室でのXPSは励起源としてAl K $\alpha$ (1486.6 eV)やMg K $\alpha$ (1253.6 eV)などの特性X線が用いられることが多い。これはX線のエネルギー幅(自然幅)が比較的小さいため、ケミカルシフトのより詳細な解析が可能となるためである。これとともに、前述の通り近年では放射光X線の利用も幅広く行われている。また光電子の運動エネルギー測定には通常、静電半球型エネルギー分光器<sup>2)</sup>が用いられる。なお、一般的にXPSは非破壊分析法として理解されているが、深さ方向分析を行うためにスパッタリング法を用いれば破壊分析となる。これとともに過塩素酸塩や一部の有機物のようにX線照射により分解する物質も存在することには留意が必要である。

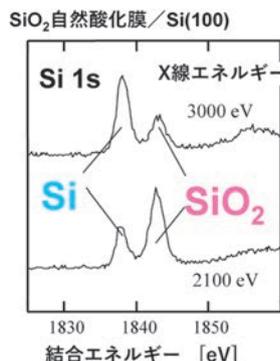


図1 ケミカルシフトの例および励起エネルギーによるXPSスペクトルの変化(放射光X線利用)

## 4 発展的利用

### 4.1 高エネルギー X 線 (～10 keV 程度) の利用<sup>3)</sup>

XPS の分析深さは光電子の脱出深さに依存している。これは前述の  $E_k$  に大きく依存しており、 $E_k$  が大きくなるほどその脱出深さも深くなるが知られている (図 2)<sup>4)</sup>。この性質を利用して放射光のようなエネルギー可変の励起源を用いて同じ軌道を測定した場合、式 (1) の関係から  $h\nu$  を変化させることで分析深さを制御することが可能となる。さらに各分析深さでの情報を合わせることで、非破壊で化学状態の深さプロファイリングを得ることができる (～数十 nm 程度)。スパッタリングによる深さ方向分析では、数 keV のイオン照射に伴う化学結合の破壊が避けられないが、この方法であれば化学状態の変化はほぼ避けられる。また、分析深さが深い分、最表面層の汚染の影響が少なくなるため、特に表面クリーニング等を行わずにバルク物性に相当する電子状態を得ることが可能となる点も大きな利点である。最近では Cr K $\alpha$  (5414.9 eV) や Ga K $\alpha$  (9251.7 eV) などの特性 X 線を用いた実験室型の高エネルギー XPS も稼働している。

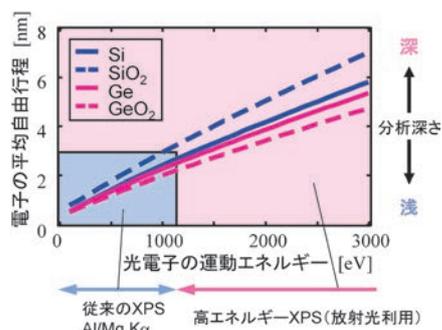


図 2 XPS 分析深さの変化  
(文献 1)<sup>3)</sup> より転載

### 4.2 実環境下での利用

材料を実際の動作環境下で測定し、その変化を解析したい、といういわゆるオペランド測定の希望は長年のものである。本来、電子分光分析は放出された光電子の散乱等を防ぎ運動エネルギーを正しく計測するため超高真空下での測定が通常であった。これに対し、超高真空下での測定が実際に生じる現象について正しい解釈を与えるのか、といった議論は常に行われていた。近年、試料近傍での多段の差動排気や、精緻なガス導入の技術等により、試料からの水分蒸発が抑えられるような水蒸気圧の湿潤環境での燃料電池電極のオペランド測定<sup>5)</sup>や、ほぼ大気圧下での測定<sup>6)</sup>などが行われている。ここでも前述の高エネルギー X 線によって放出された光電子の平均自由行程を長くすることで非弾性散乱を抑え、測定可能な範囲を広げる工夫がなされている。

### 4.3 角度分解光電子分光法 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)、顕微分光法などの利用

一般的な XPS は光電子のエネルギーを測定するが、

ARPES はこの際に光電子の放出される角度分布も同時に計測する手法である。結晶など一定の周期性を持つ物質では原子間の相互作用によって電子のエネルギーと運動量の関係が帯状に広がる (バンド分散) ことが知られている。これらは物質の電氣的、磁氣的性質を知る上で大きな手掛かりであり、本法はその元となる情報を直接的に知る方法として広く用いられている。近年これを用いた研究が大変数多く行われているが、現状では誰もが「ものさし、はかり」として用いる一般的な分析手法としてよりも物性研究・解析のための貴重なツールとしての性格が強いように感じられる。

また、位置分解能を追求する顕微分光については励起源である X 線自体をナノビーム化する方法と、光電子分布を電子顕微鏡のようにレンズにより拡大して写す方法があり、いずれも数十 nm 領域の化学状態の分布まで解析可能である<sup>7)</sup>。さらには時間分解 (数十 ps)<sup>8)</sup>、スピン分解<sup>9)</sup>など多様な要素の分解による計測も行われており、物性発現の本質に迫る成果が得られることが期待される。これらの手法についての多くは放射光 X 線を用いた解析が行われている。

## 5 おわりに

XPS の概略と最近の状況について述べた。装置とともに光源の開発は日々進化している。折しも現在、宮城県仙台市に建設中の次世代放射光施設 NanoTerasu が 2023 年度中の運用開始を目指して準備が進められている。ここでは XPS に最適な軟 X 線領域がカバーされており、輝度や空間分解能が優れるだけでなくオペランド測定など様々な測定環境が整えられつつある。また、国内では初めてとなる放射光施設実験ホールの実験室区域化についても研究の新たな発想を支える環境として注目される。これまで想定されてこなかったような新たな分析技術へと展開することを大いに期待したい。

## 文 献

- 1) 山本博之, 江坂文孝, 松江秀明, 笹瀬雅人: *ぶんせき (Bunseki)*, **2009**, 612.
- 2) 島政英: *J. Surf. Anal.*, **26**, 41 (2019).
- 3) 山本博之: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **69**, 399 (2020).
- 4) S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn: *Surf. Interf. Anal.*, **17**, 911 (1991).
- 5) 高木康多, 横山利彦, 岩澤康裕: *表面と真空*, **62**, 33 (2019).
- 6) Y. Takagi, T. Nakamura, L. Yu, S. Chaveanghong, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, T. Yokoyama: *Appl. Phys. Express*, **10**, 076603 (2017).
- 7) 小嗣真人, 大河原拓雄: *表面科学*, **37**, 3 (2016).
- 8) K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, Sh. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama, I. Matsuda: *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1953 (2014).
- 9) K. Kawaguchi, K. Kuroda, Z. Zhao, S. Tani, A. Harasawa, Y. Fukushima, H. Tanaka, R. Noguchi, T. Iimori, K. Yaji, M. Fujisawa, S. Shin, F. Komori, Y. Kobayashi, T. Kondo: *Rev. Sci. Instrum.*, **94**, 083902 (2023).

[量子科学技術研究開発機構 山本 博之]

## 土壌中の多成分 PFAS 暫定分析法の開発



殷 熙 洙

### 1 はじめに

1938年にロイJ. プランケット博士<sup>1)</sup>によってテフロンが偶然発見されて以来、テフロンおよび関連化学物質は、その化学的安定性と優れた特性からあらゆる分野へ多目的で使われてきた。しかし、科学の進歩に伴い、化学物質の超微量分析が可能となり、有機フッ素化合物の負の影響が明らかになった。近年、米国では、ペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) が「永遠に残る化学物質 (フォーエバー・ケミカル)」と呼ばれるほど、一般的な言葉になり、今後 PFAS とどのように付き合いながら、生きて行くのがこれから課題である。現在、水中の PFAS 問題に世界が直面しており、それゆえに EU の欧州食品安全機関 (EFSA)<sup>2)</sup> は食品による PFAS の人体への影響解明への取組みにいち早く着手し、リスクの評価及び耐容週間摂取量 (TWI) の設定を終えている。つまり、PFAS に対する懸念は水から食品まで拡大される状況の中、土壌中の PFAS の実態把握のための分析需要は世界的に急増している。

しかし、水中の PFAS 分析法に比べて、土壌の場合はその性質が非常に複雑かつ多様であることから多成分、微量 PFAS 分析法の開発は極めて難しいと言われてきた。そこで、国内外から分析ニーズが増加している土壌中 PFAS の調査のための多成分の PFAS の分析法の開発に挑んだ。

### 2 土壌中の多成分 PFAS 分析法について

#### 2.1 開発に考慮すべき点

水中の PFAS 分析法では抽出効率を求める必要がなく、サロゲートはクリンナップスパイクとしての役割である。一方、多様な土性や分析夾雑物きょうざつが多い土壌の場合、分析対象 PFAS の良好かつ安定な抽出回収率や精製

効率が求められる。さらに、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) だけではなく、今後も残留性有機汚染物質 (POPs) 指定化合物として次から次へと様々な PFAS がノミネートされているため、多成分 PFAS の分析方法が必要である。実際、近年の米国や EU の PFAS 対策の動きから多成分 PFAS 一斉分析が必然である。このような状況の中、日本だけでも 381 種類の土壌があると言われ、その中でも国内の一般的な土壌である「黒ボク土」は土壌中の炭素含量が豊富な性質からある種の PFAS が強く吸着され、このような試料から良好かつ安定な抽出回収率や精製効率の確保は難しい。特に、農耕地は有機肥料や農薬等の農業資材を常に投入することから分析夾雑物が多い。これらの課題を克服して、さらに、分析現場では、多数試料のルーチン分析の安定化、分析実施者の化学薬品からの暴露負担の軽減、分析工程の簡便さ、分析時間の短縮、低分析コスト等を含めて考慮すると土壌中の多成分 PFAS の一斉暫定分析法開発は極めて難しいチャレンジである。

また、現在 PFAS 分析に要求される定量下限は ppt~ppb レベルであり、分析に対する精度管理までも必要になる。そのため、多成分 PFAS 分析を実施するためには、サロゲートやネイティブの標準物質の試薬を確保し、希釈する場合、多成分 PFAS を個別の化合物を希釈した場合とあらかじめ多成分 PFAS の混合標準試薬を希釈する場合に発生しうるピペットやシリンジ操作による人為的誤差も軽視できない点である。

そのため、国際標準化機構 (ISO)<sup>3)</sup>、日本産業規格 (JIS)<sup>4)</sup>、アメリカ合衆国環境保護庁 (US EPA)<sup>5)</sup>、欧州連合 (EU)<sup>6)</sup> によって開発または提案された PFAS の分析方法を参考にして作成することは先行のメソッドの多成分 PFAS の混合標準試薬が入手しやすことからスタートアップが容易であることに着目した。特に、ISO 21675<sup>3)</sup> は PFOS、PFOA、PFHxS、パーフルオロノナン酸 (PFNA) のような現在調査のニーズが高い化合物から、EFSA のリスク評価に対象になったすべての化合物、また注目度が高い総 30 種の化合物を網羅しており、混合標準品が入手容易であり、現在まで水質、大気など様々な環境中の PFAS のデータが蓄積されている。そのため、土壌中の PFAS もこの化合物と同様に設定することは総合的な環境動態の把握に役立つ。

#### 2.2 土壌試料の採集と前処理

土壌採集と PFAS 分析を複数の作業で分担して実施する場合であっても、得られる分析結果を評価する際には、土壌採取から PFAS 分析までの全工程の詳細を把握することで、より正確に分析結果を評価することが可能になる。しかし、PFAS 調査に特化した土壌採集や前処理について、定められた方法はなく、各自の経験と目的

Development of a Draft Method for Multicomponent PFAS Analysis in Soil.

に応じて行われることが多い。特に、PFASのような物理化学特性が幅広い化学物質群に対し、一般化された方法が不在のため、初めてPFASの土壤調査を行う際に悩ましい点であると考えられる。そこで、土壤採取や試料の前処理を統一された方法で行うことで、異なる多数の土壤試料に対して、作業の効率化が図れるし、得られる分析結果の比較や評価がし易くなる。その際、土壤調査の目的、現場の状況、実施者の安全を十分考慮し、実施者の目的に応じて柔軟に対応しながら、実施することが望ましい。但し、土壤採取時の採集に関する情報、例えばGPSデータ、写真、ビデオなど、可能な限りの記録を詳細に残すことで、調査後に結果を評価する際、または土壤試料を再採集の際に非常に役立つ。様々なレイアウトを有する試料採集現場において、事前に土壤採集のシミュレーションを行い、試料の数、採集試料間の距離、深さ、必要な道具などを検討し、適した方法を選び、実施することで円滑に試料採集ができる。試料採集後は、10メッシュ(2mm)のふるいに試料を通すことで土壤粒子のサイズを規定、また、風乾することで土壤水分含量を測り、乾燥重量で算出するようにすることや土壤中総炭素含量など土壤の特性が必要な場合はその情報もPFAS分析前に収集できれば、抽出や精製回収率が良好ではなかった場合に大いに参考になる。

### 2.3 土壤試料からのPFAS抽出と精製工程

土壤から多成分PFASに対して安定的かつ良好な回収率で抽出し、精製することは容易ではない。特に、炭素含量が豊富な「黒ボク土」からはさらに難しいと言われてきた。実際、従来提案されたメソッドの様々な溶媒条件からは良好な結果が得られていない。0.5%アンモニアメタノール溶液の使用によってこの問題が解決でき、黒ボク土や褐色低地土の実農地土壤、3種混合土壤、砂における多成分PFASが安定的かつ良好な回収率で分析できることが確認されている。また振とう抽出と超音波抽出<sup>7)</sup>の組み合わせ、デカンテーション、抽出液から土壤粒子除去法などを詳細に加えることによって、分析現場において多数試料のルーチン分析が安定的にでき、分析実施者の化学薬品からの暴露負担の軽減、分析工程の簡便さ、分析時間の短縮、低分析コスト等を含めて考慮した全く新しい方法として提案ができた。また、すべての工程をイラストで分かりやすい説明をつけているので、PFAS分析へ初めて挑む実施者の手助けになる。

### 2.4 土壤中のPFAS測定

「土壤中の多成分PFASの一斉暫定分析法」では3社の装置メーカー(Agilent社、Waters社、島津製作所)の協力から本分析法の測定メソッドファイルを無償提供、配布している。そのため、液体クロマトグラフィータンデム質量分析(LC-MS/MS)を行う際には、エレク

トロスプレーでのネガティブイオンモードでの動作条件を各装置の実例を参照して即ちPFAS測定が可能である。また、LCカラムとしてBetaSilTM C18、ZORBAX Eclipse Plus C18、ACQUITY UPLC BEH C18、Shim-pack GIST-HP C18や各種ディレーカラムが検証済みであり、分析実施者の選択幅や利便さを設けている。今後さらに、多様なLCカラムの検討が予定されており、より現場のニーズに応じる。

## 3 おわりに

時間や予算等の制限により、すべての土壤種について検証することは困難であった。また、イオン性や中性のもの、炭素鎖の長さの短いもの(C4)から長いもの(C18)まで多様なPFASを含む30種を対象としたため、多様な土壤中の多数の分析妨害物質により、30種類のPFASすべてについては望ましい分析結果が得られない可能性もある。したがって、国内外のPFAS分析機関の協力を得ながら、この土壤中のPFAS暫定分析法の適用性の確認と改良を続けている。フォーエバー・ケミカルであるPFASに対する国内外の懸念を解消するため、土壤中PFASの分子種及び濃度の実態把握の基盤分析技術の社会実装に、微力ながら貢献したい。

## 文 献

- 1) S. Ebnesajjad: "Introduction to Fluoropolymers: Materials, Technology and Applications", PDL Handbook Series, p.17-35 (2019), (William Andrew Publishing, Elsevier Inc.).
- 2) EFSA: 2020, Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food, doi: 10.2903/j.efsa.2020.6223:2020.
- 3) ISO 21675, Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) (2019).
- 4) JIS K 0450-70-10:2011, 工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタノ酸試験方法 (2011).
- 5) EPA Draft Method 1633:2021, Analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous, solid, biosolids, and tissue samples by LC-MS/MS.
- 6) EURL: 2022, Guidance document on analytical parameters for the determination of per- and polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in food and feed.
- 7) M. J. Strynar, A. B. Lindstrom, S. F. Nakayama, P. P. Egeghy, L. J. Helfant: *Chemosphere*, **86**, 252 (2012).



殷 熙洙 (EUN Heesoo)

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構基盤技術研究本部高度分析研究センター環境化学物質分析ユニット(〒305-8605茨城県つくば市観音台3-1-3)。東京大学大学院理学系研究科化学専攻分析化学講座博士課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》環境化学物質微量分析法の高度化。《主な著書》「排水汚水処理技術集成 vol.2」, (分担執筆), (エヌ・ティー・エス)。「先端の分析法」, (分担執筆), (エヌ・ティー・エス)。《趣味》テニス。

E-mail: eun@affrc.go.jp

## 分析精度向上のための試料前処理粉碎

—信頼性の高い分析結果を得るための最初の一步—

二宮 苗 央

### 1 はじめに

信頼性のある正確な分析結果は、いかにして試料前処理を適切に行うかにかかっている。分析に供試する少量試料に信頼性がなければ、高度化された分析機器、分析技術をもってしても正しい分析は行えない。対象試料が不均質である場合、または大きすぎる場合には、抽出、ろ過、吸収面積、材料表面の化学状態、熱分析等に直接影響を与える。これらの効率を上げるためには粉碎を行い、均質で代表性のある試料、あるいは目的に適した粒度の試料を作製する必要がある。粉碎を円滑に行うために大切なのは、まず試料の性質を把握することにある。大きさ、形状、硬さ、均質性、耐熱性、粘弾性、水分、脂肪分、摩耗性、腐食性など、その性質は多岐に渡る。例えば、「硬い」という性質を一つ取っても、岩石やスラグの様な脆性<sup>ぜいせい</sup>試料もあれば、金属の様な延伸性試料もある。「柔らかい」という性質も、植物の様に繊維が強いものもあれば種実類の様に油分の多いものからゴム、プラスチックの様に粘弾性を有したものもある。この様に試料の性質は時として複合的であり、しかも一義的ではない。この様な対象物を効率よく粉碎するためには、それらに適した粉碎機を選択することが必要である。また、熱に弱い試料や凝集しやすい試料など、粉碎が困難なものに対して、どの様な対策を講ずるか、経験則と知見を付け加えることにより、試料作製を必要最低限の労力で行える。本項では分析用試料を適切に調製するための、代表性と再現性を有して、分析結果に影響を与えない粉碎方法について解説する。

### 2 前 処 理

鉱物試料や食品中のカビ毒の様に成分が偏在する試料の分析を行う際には、多量に粉碎し、最終的な分析のための必要量を分取する必要がある。この操作を「縮分」と言う。また、そのままの状態では適切な粉碎ができない試料に対しては前処理が必要となる。例えば、粘弾性のある試料や揮発成分を含む試料には「凍結」、チョコレートの油脂分測定、メカノケミカル反応には「加熱」、含水率の高い試料には「乾燥」、凝集性のある試料には

「粉碎助剤」、金属など粉碎が困難な試料の「異物除去」などの前処理がある。但し分析の内容によっては、これらの前処理で試料が変質したり、不純物になり得ることもあるので、併せて、使用の可否を確認する必要がある。

#### 2・1 縮分

電子部品の破砕品などの混合試料はもちろん、単一試料であっても試料は不均質であることが多い。これは粒度、比重、形状等、物性の違いにより偏析してしまう場合があるからである(図1)。

縮分とは、元の試料から化学分析に使用する代表性のある試料を分取することである<sup>1)</sup>。鉱石などの資源系試料の場合、一次粉碎(粗粉碎)品から、2次粉碎(微粉碎)用の代表試料をサンプリングする際に必要な工程となる。分析の第1歩は正確な縮分から始まる。代表的な縮分法には二分法、貴金属の分析など標準偏差の少ない精度の高い縮分が求められる場合は、回転分割式縮分法(図2)などがある。適度な流動性と付着性のある試料に対してはインクリメント縮分法などがある。縮分は成分分析、元素分析、ふるい分け(粒子径測定)など様々な分析の前処理として使われている。



図1 試料の偏析



図2 回転式縮分機

#### 2・2 凍結粉碎

試料は冷却・凍結することで崩壊性が高まり、粉碎効果が向上する。試料の凍結には液体窒素、ドライアイスが広く使われている。常温で粉碎可能な試料でも凍結により、粉碎効果が向上することは知られているが、プラスチックの様な粘弾性試料に対しては常温粉碎では塑性変形で留まることが多い。しかし、液体窒素でプラスチックを予備凍結することで材料基質ストレスがピーク



写真1 玩具の凍結粉碎



写真2 クライオミル



写真3 ファン対流式オーブン



図3 流動層乾燥機

に達して脆性破壊を起こし、試料を粉碎することが可能になる(写真1)。また、ベンゼン、トルエン、PCBなど揮発性の高い成分を含む感熱材料の粉碎にも凍結粉碎が有効である。液体窒素を用いた粉碎には試料を直接冷やす方法と間接的に冷やす方法がある。ロータミルなど開放型の粉碎機の場合は前者で、少量(約20 mL)~大量(約4 L)の粉碎が可能である。ボールミル(例:凍結粉碎機クライオミル)などの密閉型の粉碎機の場合は後者で、微量(約1 mL)から少量(20 mL)粉碎が可能である。クライオミル(写真2)は試料の飛散もなく微量試料を粉碎できるので、手乳鉢、回転刃式ホモジナイザーの代替としても使用できる。また、液体窒素に直接触れずに粉碎作業を行えるので、昨今求められている安全性にも対応している。ドライアイスを試料に混合して粉碎することもできる。食品分析などに広く採用されている手法で、カカオ豆やコーヒー生豆の様に油脂が多い試料やドライフルーツなどの様な試料の粉碎に効果を発揮する。ミキサー型の粉碎機で併用されることが多い。

### 2.3 加熱粉碎

カカオニブは多くの油脂分を含んでいるので粉碎すると固着する。このような場合は試料、及び乳棒、乳鉢を乾燥機で50℃に加熱しておく、粉碎時に油脂分の粘性が抑制され、粉碎が促進され分析用に代表性の高い試料を採取できる。

有機合成の分野では、ボールミルを使って常温下で固体反応剤同士を機械混合して反応させるメカノケミカル反応が注目されている。一方で熱を加えることにより反応がより促進される手法もある。

### 2.4 乾燥

水分が多い試料の粉碎は多くの場合、困難を要する。乾燥されていない土壌を加圧粉碎のジョークラッシャーで粉碎すると、試料が押し固められる。含水量の多い穀類を衝撃粉碎のロータミルで粉碎すると、スクリーンの目詰まりがおきてしまう。結果として、試料の粉碎、回収もままならないばかりか、多くの時間を清掃に費やすことになってしまう。したがって多くの場合、水分の多い試料は乾燥させてから、粉碎作業に取り掛かることが賢明である。ファン対流式オーブン(写真3)は自然対流

式に比べて良好な温度均一性を保てる。流動層乾燥機(図3)は試料を温風で吹き上げながら乾燥させるため、局所的な乾燥が少ないといわれている<sup>2)</sup>。但し微粉末の乾燥には適していない。乾燥方法を選択するにあたっては、測定する試料の性質がこの工程により、変質しないか、留意する必要がある。

### 2.5 粉碎助剤

試料の性質によっては粉碎された試料が粉碎室内に固着、又は凝集する場合がある。このような場合には粉碎助剤を併用することで軽減できる。但し粉碎前には、これらの助剤が分析に支障をきたす不純物とならないことを確認する必要がある。助剤は粉末、顆粒、ペレットなどの「固体」、水、アルコール、ベンゼンなどの「液体」に大別される。XRF分析のための試料を作製する場合、固形錠剤のスペクトロメルト<sup>®</sup>(主成分はセルロース)などがボールミルや振動ディスクミルの粉碎助剤として使用される。このような助剤を適量加えることで、粉碎時における粉碎容器、ボールへの試料の固結を低減し、粉碎を促進させる。後にプレス機でペレットを作製する際も、この粉碎助剤が結合剤の役割をも果たす。ゴムやゼラチン質の様な粘着性のある試料はタルクをまぶして、粉碎すると試料同士の付着を低減できる。

ガラス、セメント供試体の様な付着性のある試料には粉碎時にメタノール、イソプロパノールなどを数滴、粉碎物に滴下することで、乾式粉碎でもケーキング(固結)を和らげることができる。

### 2.6 異物の除去

リサイクル廃棄物などの試料は金属片を含んでいることがある。延伸性のある金属は機械的粉碎手法では粉碎できない。ネジやくぎの様な金属部位が混入した試料を粉碎すると、刃などが破損するばかりでなく、過負荷により、機器そのものが損傷する。粉碎前に金属部位は除去し、それらは王水による溶解などの手法で別に処理することを推奨する。

## 3 粉 碎

### 3.1 粉碎方式・粉碎機の選定

様々な粉碎方式があり、どの粉碎方式を選択するかは対象試料の性質と崩壊性を考えることが必要である。

表1に示した様に、硬く、脆い<sup>もろ</sup>試料は、一般的に衝撃力、加圧力、摩擦力による粉砕が効果的で、柔らかく、弾性のある試料は切断力、<sup>せん断</sup>剪断力がうまく作用する。但し、実際はこれらの力が複合的に作用する場合が多い。最も一般的な粉砕方式と試料別粉砕機選択ガイドを表2に示す。選択に際しては最低以下の五つを確認する。①粉砕する試料の性状②粉砕する試料の大きさ③粉砕する試料の量④目標とする粉砕後の粒度⑤分析の目的（コンタミネーションが生じた場合を想定して、粉砕セットの

表1 試料の性質と粉砕方法

粉 碎 機	硬質, 脆い試料	軟質, 弾力, 繊維質の 試料	粉砕方式
ジョークラッシャ	■		加圧
超遠心粉砕機		●	
クロスビータミル	■		
ロータビータミル	●	●■	衝撃, 剪断
ナイフミル (ミキサー)		●	切断
カッティングミル		■	衝撃, 切断
自動乳鉢	●		加圧, 摩擦
ディスクミル	●		加圧, 摩擦
ボールミル	●	●	衝撃, 摩擦

■ 予備粉砕  
● 微粉砕

材質を選択する。)

【加圧】<sup>3)</sup>

二つの硬い物体の間で、直接または試料どうしをはさんで押しつぶす方法。

(例：ジョークラッシャ、自動乳鉢、プレス機、ローラーミル)

【衝撃】<sup>3)</sup>

硬い物体に衝突させる方法。粉砕容器やボールだけでなく、試料どうしでの衝突でも粉砕される方法。

(例：ボールミル、超遠心粉砕機、ロータミル、ジェットミル)

【摩擦】<sup>3)</sup>

硬い物体をすり合わせて粉砕する方法。

(例：自動乳鉢、振動ディスクミル、ディスクミル、乳鉢)

【剪断】<sup>3)</sup>

反対方向に動く複数の硬い物体（少なくとも一つは固定されている）の間で剪断する方法。

(例：超遠心粉砕機、ロータミル)

【切断】<sup>3)</sup>

反対方向に動く複数の鋭利な刃（少なくとも一つは固定されている）の間で切断する方法。

(例：カッティングミル、ナイフミル、シュレッダー)

表2 試料別粉砕機選択ガイド

	ジョークラッシャ	ロータミル	ナイフミル	カッティングミル	振動ディスクミル	自動乳鉢	ボールミル
粉砕区分	粗粉砕	中粉砕	中粉砕	中粉砕	微粉砕	微粉砕	微粉砕～超微粉砕
処理量	中～大	小～大	小～中	小～大	小	小～大	小～大
投入粒径 (mm)	130～35	15	130～10	80	20	8	10
最少粉砕粒度 (mm)	5～0.5	0.05	0.3	20～0.25	0.1	0.01	0.001
建築材料	○				○	○	○
鉱物・鉱石・岩石	○	△			○	○	○
ガラス・セラミックス	○				○	○	○
石炭・コークス	○	○		△	○	○	○
土壌・汚泥	△		△		○	○	○
化学製品	△	○	△	△	△	○	○
電子材スクラップ				○	△		○
二次燃料				○			△
木材、骨、紙				○	△	△	○
プラスチック、ゴム				○			
飼料		○	○	○			△
食品		○	○	○		○	△
医薬品			○	○	○	○	○
革製品、布地				○			△
植物		△	△	○	○	△	○

### 3.2 粉碎部材の選択

粉碎機に使用される材質は大きく下記に分けられる。

#### ■金属

ステンレス、クロム鋼、スチール、タングステンカーバイド、鋳鉄、チタン

#### ■セラミックス

酸化ジルコニウム、焼結酸化アルミナ、硬質磁器

#### ■自然石

メノウ

#### ■プラスチック

テフロン

試料の化学的物性的特性により、適切な粉碎部材（材質）を選定する必要がある<sup>4)</sup>。ステンレスは多くの粉碎方式に採用されている部材である。ステンレスよりも比重が大きいタングステンカーバイドは、投入エネルギーが大きく作用し、ボールミルや振動ミルなどで硬質な試料の粉碎に用いられることが多く、粉碎効果も高い。適切な材質を選択するためには、試料の硬度やどのような崩壊性を有したもののなかを確かめる必要がある。後述する、コンタミネーションについても、もちろん考えなければいけない。

### 3.3 コンタミネーション（汚染）

試料作製において、元の試料に不純物や異物が混入するのは避けたい。コンタミネーション（汚染）の定義は二つに分けられる。一つは異なる試料を続けて同一の粉碎機で粉碎する際に生じ得る、試料間の汚染を指す、クロスコンタミネーション（相互汚染）そしてもう一つは、粉碎機部材からのコンタミネーション（機械汚染）がある。後者に関しては不可避なものであるため、対応法を講ずる必要がある。

#### 3.3.1 試料間のコンタミネーション

粉碎機の種類、構造により、清掃方法が異なる。ジョークラッシュャに類する粉碎機の場合は基本的に水洗いが行えない。この場合は次の試料を粉碎する前に、その試料を少量、洗い用として、粉碎し、廃棄する。一般的に「とも洗い」と言われている手法である。つまり、粉碎機部材に付着している前の試料を粉碎により、洗い落とすという考え方に基づいたものである。ミキサーや一部ロータミルは水洗いが可能である。滅菌が可能なタイプもある。ボールミルは密閉した容器内で粉碎を行うので、比較的このクロスコンタミネーションの程度が低い種類の粉碎機と言える。

#### 3.3.2 粉碎機からのコンタミネーション

まず、材質は部材からの摩耗を考えて、粉碎する試料よりも硬いものでなければならない。耐摩耗性もまた、重要な制限要因である。タングステンカーバイドとジル

コニアは耐摩耗性に優れた材質である。しかし、摩耗は粉碎する試料の特性、及び粉碎方式により、その程度や具合が変わってくる。まず、機械的に粉碎する以上、摩耗は避けられないということを前提におくべきである。摩耗により「粉碎能力の低下」と「粉碎物へのコンタミネーション」が生じることを念頭に、適切な粉碎機部材を選択する必要がある。有効手段として、もうひとつあげられるのは、必要最低限の粒度に粉碎することである。なぜなら細かく粉碎すればするほど、大きな粉碎エネルギーが必要となり、粉碎機の磨耗が大きくなるからである。試料の形状、性質をしっかりと見極めた上で、いかにして粉碎時の負荷を低減し、均一な代表試料を作製するかを考えることが大切である。

粗粉碎（一次粉碎）、微粉碎（二次粉碎）といった段階的な粉碎手順をとることで、粉碎エネルギーが分散され、無用なコンタミネーションの低減につながる。

もうひとつの考え方は、その後の分析内容を考えて、その分析の妨げにならない材質の部材をあらかじめ選択することである。重金属分析を行うための試料作製をするのであれば、クロム、ニッケルが含まれるステンレスは適当ではない材質であることが分かる。したがって、クロムを含まないチタン、タングステンカーバイド、スチールなどの部材を選ぶことで、コンタミネーションを回避できる。

## 4 ケーススタディ（ボールミル粉碎）

これまで述べてきた内容を総括するため、例として稲わらをテスト試料として説明する。まず下記の項目を確認する。粉碎結果は表3に示す。

- ①試料の性状＝繊維質、乾燥（乾燥機で水分除去）
- ②試料の大きさ＝長さ 最大＝200 mm、幅＝約 8 mm
- ③分析に必要な試料量＝1 g
- ④希望の粉碎粒度＝150 μm
- ⑤分析＝クロムのコンタミを避けたい

稲わらは長尺であるため、一工程では希望の粉碎粒度を求めることはできない。試料は繊維質であることを考え、切断式のカッティングミル（カッティングミル SM300 レッチェ製）（写真4）で1次粉碎を行う。回転刃はクロムのコンタミを考慮してスチール製を用いる。目詰まりによる回収率の低下と微粉発生の抑制（清掃）を考慮し、この段階では必要以上に細かくせず、4 mm のスクリーンを装着し、8 mm 程度の粉碎物を回収するのが賢明である。次に希望粒度である 150 μm の粉体を作製するためにボールミル（ミキサーミル MM400 レッチェ製）（写真5）を用いて2次粉碎を行う。粉碎時間は3分、振とうは28 HZ に設定した。コンタミ対策として粉碎容器とボールはジルコニア製を使用する。この際再び試料の性状に留意する。粗粉碎されても稲わらは高張<sup>かさ</sup>のため、投入する試料量を例外的に調整する必要が

表3 稲わらの粉碎

	
粉碎前：稲わら	粉碎後：稲わら(SM300で粉碎)
	
ボールミル ミキサーミル MM400 による粉碎	
①粉碎前 ②粉碎後 ③粉碎後 (③=助剤あり イソプノパノール滴下)	
試料を 2/3 投入した場合	回収率=99 % d90=100 μm
試料を 1/3 投入した場合	回収率=59.6 % 凝集物が多い
	
1次粉碎物 2g	2次粉碎物 1.98g



写真4 カuttingミル SM300

ある。通常ボールミル粉碎の場合、容器容量に対し、1/3がボール、1/3が試料、残りの1/3が空間と言う目安があるが、高張る試料の場合は粉碎後に嵩が大きく減



写真5 ミキサーミル MM400

ることを想定し2/3程度を試料で満たすことが望ましい。投入量が少ないと試料の凝集などが起こり、回収率が顕著に低下、及び部材からコンタミが助長される、又は破損する場合がある。容器やボールへの試料の付着を極力低減したい場合は助剤を用いる。

## 5 まとめ

試料調製は料理に置き換えると良く分かる。材料選び(=サンプルの性質の見極め)から始まり、適切な器具、道具(=粉碎機の種類)を使い、必要に応じて下ごしらえ(=粉碎前の前処理)を行い、レシピを参考に(=粉碎条件)にひと皿(=分析試料)作り上げる。最後は器具などをきれいに洗って後片付け(=試料へのコンタミ防止)を行う。この一連の工程が粉碎作業に相当する。

一方、この料理にはしばしば失敗が伴う。分量や火加減(=試料投入量、粉碎力の調整)を誤ると、鍋底への焦げ付きなど(=試料の付着による回収率・代表性の低下、部材からのコンタミ、試料の変質)が起こる。

レシピは多様なので限られた本紙面での説明は出来ないが、一言にまとめると「出来るだけ細かく」ではなく、「必要な限り細かく」することが肝要である。重要なのは分析で要求される粒度である。分析手法などにもよるが、一般的な理化学分析において、求められる粒度は20 μmから、2 mmの範囲である。加えて、試料に適合した粉碎機を選択すること、また機器の能力だけにすべてを頼るのではなく、それぞれの経験やノウハウも駆使して、粉碎と言う作業を複合的に組み立てることにより、代表性と再現性を有し、分析結果に影響を与えない試料を有効に作製して頂ければ、なによりも幸いである。

## 文 献

- 1) 粉体工学会編：“粉体工学用語辞典”，第2版，p.147 (2000)，(日刊工業新聞社)。
- 2) 味の素㈱：“粉の技術便利帳”，林恒美編著，p.138 (2005)，(工業調査会)。
- 3) Retsch gmbH：The Art of milling, p.12-p.13 (2017)。
- 4) 伊藤光弘：粉体と工業，37，43 (2005)。



二宮 苗央 (NINOMIYA Nao)  
ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社  
(レッツェ) (〒151-0061 東京都渋谷区初台1丁目46番3号). 《主な著書》“ケムシエルパ”を活かした規制化学物質のリスク管理, 第5章 (日刊工業新聞社). 《趣味》水泳, 落語.

E-mail : ninomiya@verder-scientific.co.jp

会社ホームページ URL :

<https://www.retschi.jp/>

## 原稿募集

「技術紹介」の原稿を募集しています

**対象：**以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

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

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]

## ● IC-MS 利用による有機物分析とその展開

近年 LC-MS の普及にもかかわらず様々な夾雑成分が共存する生体試料等の極性化合物に対して、逆相分配や親水性相互作用によるクロマトグラフィーに優る分析精度の要求が増している。

生体試料分析では、主幹代謝である解糖系、ペントースリン酸経路、クエン酸回路、核酸代謝において、中間代謝物はほとんどが高極性の陰イオン性代謝物であり、中でも補酵素類の代謝物は高極性物質であり金属配位性が高く従来法では配管など装置接液部への金属吸着が起こり、ピークテーリングおよび感度と再現性の低下につながる。

一方、IC-MS では補酵素類など高極性の陰イオン性代謝物が、「イオン交換体とイオン種（イオン価数、イオン半径、イオンの疎水性）の相互作用によって分離される」という IC の分離特性に適した化合物であり、IC 装置のすべての流路は金属未使用であることで、リン酸基を含む化合物の金属吸着が起こらないため、ピーク形状を保った分離分析が可能となる。

IC-MS システムは陰イオン性有機化合物にはアルカリ性溶離液を使用するが、カラム分離後に電解再生サブレッサーを接続することによるイオン交換樹脂およびイオン交換膜の作用により、カリウムイオンやナトリウムイオンを除去することで測定が可能である。この原理により細胞洗浄液に含まれるナトリウムイオンがサブレッサーによって除去されるという利点も得られる。

さらに異性体は通常、質量分析計では判別ができないため、クロマトグラフィーによる分離が必要となる。主幹代謝経路で代表的な異性体には糖の種類とリン酸基の結合位置によって各種の構造異性体が存在するが、IC-MS は従来手法よりも再現性および分離性能が高く、高感度の分析系であることが文献で発表されている。例えば Tickle らは、IC-MS を用いて、431 種類の代謝物を分析できる再現性が高く堅牢なアンターゲット法の開発と検証を行い、中心炭素代謝を詳細にカバーしている<sup>1)</sup>。なお糖質分析では誘導体化が不要といった特長もある。Tian らは誘導体化を行うことなく、低分子中性オリゴ糖の分離能を維持しながら、荷電異性体の分離が得られている<sup>2)</sup>。

これからも IC-MS による分析技術がますます発展し、代謝研究や臨床研究に活用され、医療、創薬につながる解析手法となることを期待している。

1) J. Walsby-Tickle, J. Gannon, I. Hvinden, C. Bardella, M. I.

Abboud, A. Nazeer, D. Hauton, E. Pires, T. Cadoux-Hudson, C. J. Schofield, J. S. O. McCullagh : *Commun. Biol.*, **3**, 247 (2020).

2) T. Tian, N. Rumachik, A. J. G. Sinrod, D. Barile, Y. Liu : *J. Chromatogr. B*, **1214**, 123540 (2023).

〔サーモフィッシャー

サイエンティフィック株式会社 山田 信明〕

## ● 次世代シーケンサーを用いた食品中の生存微生物の定量分析

生存微生物に関する定量的データやその信頼性は、食品に限らず多岐の分野で極めて重要である。現在、生存微生物の定量には主に平板培養法が用いられる。本法は安価で簡便であるが、全微生物を培養し、定量することは事実上不可能であり、結果の取得に長期間を要する欠点もある。分子生物学的手法である PCR、イノムアッセイは既知微生物の検出のみにしか適用できない。

食品中の細菌叢の網羅的解析を可能にする方法に次世代シーケンシング (NGS) を用いた 16S rRNA 遺伝子アンプリコン解析 (16S アンプリコン NGS) がある。16S アンプリコン NGS で食品中の細菌を同定した後、定量的リアルタイム PCR (qPCR) やスパイクインコントロールを使用して定量化するのが一般的である。しかし、得られる細菌叢には死んだ菌 (死菌) も含む場合があり、実際の微生物環境は不明である<sup>1)</sup>。蛍光色素 PMAxx<sup>TM</sup> は、生存微生物の細胞膜は透過できないが、死細胞内には透過し、強可視光への曝露によって DNA を修飾する光反応性色素である。修飾された死細胞の DNA は増幅ができないため、生細胞を選択的に検出できる。そこで Kallastu らは、16S アンプリコン NGS に蛍光色素 PMAxx<sup>TM</sup> を適用し、生存微生物の絶対定量を試みた<sup>2)</sup>。

実験には、濃度既知の 20 種の菌株の混合物を用いた。細胞を洗浄し、PMAxx<sup>TM</sup> 処理を行った。次にスパイクインコントロールとして濃度既知の *Imtechella halotolerans* と *Allobacillus halotolerans* を添加後、ゲノム DNA を抽出した。16S アンプリコンライブラリーを調製後、NGS を実施し、微生物の相対存在量を得た。相対存在量とスパイクインコントロール量の比較から、菌数を算出した。また、結果を、qPCR およびフローサイトメトリー (FC) で評価した相対存在量と比較した。その結果、NGS で得られた生菌数は、FC および qPCR と互換可能な程度に一致した。

続いて、食品 (キムチ、ザワークラウト) での実証実験も行った。その結果、食品中では、スパイクイン、FC、qPCR で得られた生菌数に有意差はなかった。また、いずれにおいても PMAxx<sup>TM</sup> を使用した解析では、不使用の場合に見られた菌が検出されず、生菌のみが検出された。

以上より、蛍光色素 PMAxx<sup>TM</sup> を適用した NGS に基

づく食品中の生菌数定量化の有効性が明らかとなった。また、発酵食品には死菌が含まれ、通常 NGS で得られる相対存在量以外に、生菌の絶対数も評価する必要性が提示された。今後は様々な食品中の生菌数評価の高精度化のため、適切なスパイクインコントロールの選定と DNA 回収率の向上が必要である。

- 1) R. Chitong, C. Katharine, B. Wayne, G. Raif, C. Martin, R. Seth : *Nature*, **591**, 633 (2021).
- 2) A. Kallastu, E. Malv, V. Aro, M. Vendelin, A. Kattel, R. Nahku, J. Kazantseva : *Current Research in Food Science*, **6**, (2023). DOI:10.1016/j.crfs.2023.100443.

〔佐賀大学 庵原 瑠夏〕

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 3 が出版されました！ 初学者必見！ 質量分析・同位体分析の基礎が詰まった 293 ページです。

本書は書籍化の第三弾として、「入門講座」から、質量分析・同位体分析の基礎となる記事、合計 42 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

〈2003 年掲載 1 章 質量分析の基礎知識〉

- |                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| 1. 総論              | 7. 無機材料の質量分析            |
| 2. 装置              | 8. 生体高分子の質量分析           |
| 3. 無機物質のイオン化法      | 9. 医学、薬学分野における質量分析法     |
| 4. 有機化合物のイオン化法     | 10. 食品分野における質量分析法       |
| 5. ハイフェネーテッド質量分析 I | 11. 薬毒物検査、鑑識分野における質量分析法 |
| 6. タンデムマススペクトロメトリー | 12. 環境化学分野における質量分析法     |

〈2009 年掲載 2 章 質量分析装置のためのイオン化法〉

- |                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| 1. 総論                 | 7. レーザー脱離イオン化       |
| 2. GC/MS のためのイオン化法    | 8. イオン付着質量分析        |
| 3. エレクトロスプレーイオン化—原理編— | 9. リアルタイム直接質量分析     |
| 4. エレクトロスプレーイオン化—応用編— | 10. 誘導結合プラズマによるイオン化 |
| 5. 大気圧化学イオン化          | 11. スタティック SIMS     |
| 6. 大気圧光イオン化           | 12. 次世代を担う新たなイオン化法  |

〈2002 年掲載 3 章 同位体比分析〉

- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| 1. 同位体比の定義と標準    | 4. 同位体比を測るための分析法 |
| 2. 同位体比測定の精度と確度  | 5. 生元素の同位体比と環境化学 |
| 3. 同位体比を測るための前処理 | 6. 重元素の同位体比      |

〈2016 年掲載 4 章 精密同位体分析〉

- |                                    |                                       |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. 同位体分析の基本的原理                     | 8. 小型加速器質量分析装置の進歩と環境・地球化学研究への応用       |
| 2. 表面電離型質量分析計の原理                   | 9. 二次イオン質量分析装置の原理                     |
| 3. 表面電離型質量分析計の特性とその応用              | 10. 二次イオン質量分析計を用いた高精度局所同位体比分析手法の開発と応用 |
| 4. ICP 質量分析法による高精度同位体分析の測定原理       | 11. 精密同位体分析のための標準物質                   |
| 5. マルチコレクター ICP 質量分析装置による金属安定同位体分析 | 12. 質量分析を用いた化合物同定における同位体情報の活用         |
| 6. 加速器質量分析装置の原理                    |                                       |
| 7. 加速器質量分析の応用                      |                                       |

なお『ぶんせき』掲載時から古いものでは 20 年が経過しており、執筆者の所属も含め現在の状況とは異なる内容を含む記事もありますが、『ぶんせき』掲載年を明記することで再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。

こんにちは



## キューピー株式会社を 訪ねて

### 〈はじめに〉

例年にも増して猛暑となった2023年7月下旬、東京都調布市にあるキューピー株式会社の複合型オフィス「仙川キューポート」を訪問しました。京王線仙川駅を下車して5分歩くと、キューピーマヨネーズのシンボルデザインである網目模様がイメージされた大きなオフィスが見えてきます（図1）。

今回は品質保証本部 食品安全科学センターの宮下 隆センター長と、須永 幸恵チームリーダーに、オフィスと研究施設をご案内いただきながら、仙川キューポートの設立にいたるまでのお話を伺いました。



図1 仙川キューポート正門から



図2 守衛室も卵形にデザインされている



図3 写真右から宮下さん、須永さん、久保田委員、坂委員

### 〈キューピーの歴史〉

キューピーの創業は1919年、創始者である中島 董一郎氏がアメリカ留学中にマヨネーズと出会って、そのおいしさに感動し新しい商品の開発・生産のために食品工業株式会社（現在のキューピーの前身）を創立されたのに端を発します。日本人の体格と健康の向上を願って、外国商品に比べ2倍の卵黄を使った栄養豊富なマヨネーズ（瓶入りのマヨネーズ）を日本で初めて製造・販売したのが1925年。創業100周年を超え、マヨネーズ販売も100周年を迎えようとしているところです。現在では食品はもとより、化粧品・医薬品用素材まで幅広い商品を販売しており、卵の殻や卵殻膜なども原料として再生利用されているそうです。

### 〈仙川キューポート設立までの歩み〉

キューピーが仙川に工場を建設したのは1951年のことです。繁忙期に近隣住民にお手伝いをお願いしたり、調布市の小学生の社会科見学の一環として工場見学を受け入れたり、当時から地域と良好な関係を築いてきました。2013年、旧仙川工場跡地となっていた当敷地に、首都圏に点在していた17の事業所を集めた複合拠点として仙川キューポートが設立されました。ワンフロアの広さ（建築面積約6,400 m<sup>2</sup>）は都内最大級で、地下1階から地上5階までの建物に研究・開発用のフロアが2層あります。

宮下さんのお話によると、すべての研究員で新しい研究所のありたい姿を出し合い、設計コンセプトを“Open Dining Kitchen”としてイノベーションが展開できるように進めてきたとのこと。研究所内では部署同士のダイナミックな交流を促進するために、全グループの実験台がフロアの中心部に集まっています。多くの技術者や専門家同士で技術の融合と連携強化を図り、研究開発のスピードアップと付加価値創出力の向上、そして品質保証力の強化を目指しているとのこと。

研究所内のみならず、品質保証や生産、営業、知財部門も隣接したフロアに居を構えており、商品を囲んで発

想を膨らませるプラットフォームとして技術開発シナジーを高めています。オフィス内には大小様々なミーティングスペースが設けられていましたが、特筆すべきはレストランの一角を想起させるようなデザインの会議スペースがあちこちに見受けられたことです。実際の食事シーンに近い環境に身を置いて社員同士のコミュニケーションを図る点に、食卓を彩る様々な商品を開発されているキュービー株式会社ならではの工夫を感じました。

### 〈研究開発・品質保証の業務〉

仙川キューポートの技術系業務は、お客様の価値を実現する基礎的な技術ソリューション研究、商品開発を通じてお客様の食の創造を役割とする食創造研究、安全性と品質の向上に寄与する品質保証に分類されます。

分析機器の中で最初に目を惹くのは、商品の味や匂いを構成する化合物、食品成分、残留農薬等の汚染物質（食品業界では「危害物質」という）を測定するため、GC/MS/MS（図4）やLC/MS/MS（図5）が数多く並んでいることです。これらを使って風味の数値化も行われているそうです。ほかにも、品質管理のために用いるPCR、RT-PCR、キャピラリーシーケンサー、次世代シーケンサーといった遺伝子検査用の分析装置、さらには微生物同定に用いるMALDI-MSなども導入されていて、広いラボに何列も分析装置が並ぶ様子は壮観です。



図4 GC/MS/MSをはじめ、様々な分析機器がずらりと並ぶ



図5 LC/MS/MSを操作する須永さん

もう一点、研究設備の中で興味を惹かれたのは試薬庫の防犯セキュリティです。試薬庫の一つひとつに従業員の社員証を認識するロックがかけられていて、自分の業務と関係のない試薬庫にアクセスして試薬が持ち出されるのを防ぐ措置が施されていました。

### 〈マヨテラス〉

仙川キューポートの1階には一般客が見学できる施設「マヨテラス」が併設されており、こちらはマヨテラス運営チーム田窪 均 さんに案内していただきました。マヨネーズの歴史や製法を学んだり（図6）、マヨネーズ作りが体験出来たりする他、マヨネーズ工場を模したファクトリーウォークで疑似的な工場見学もできます。子供から大人まで楽しめる施設です。

仙川工場時代から実施されてきた工場見学のノウハウが積み重ねられているのでしょうか。マヨネーズの容器をイメージした内装（図7）や、見学者と双方向のコミュニケーションを図りながら解説されるコンテンツはどれも非常に洗練されていて、まるでマヨネーズのテーマパークのようです。数多くの商品を開発し、国内外で様々な挑戦を続けるキュービー株式会社ならではのエピソードが紹介されており、楽しみながらマヨネーズのことを学べるひと時でした。



図6 海外製品のエピソードを語る田窪さん



図7 後列左からセンター長 宮下さん、高橋委員、坂委員、久保田委員、津越理事



図8 キューポート最上階のカフェテリア



図9 少人数で作業できる Chotto Booth

### 〈おわりに〉

キューピー株式会社、仙川キューポートをひと通り取材させていただいて印象に残ったのは、“Open Dining Kitchen”というコンセプトを忠実に再現したオフィスの機能性の高さです。研究所の設備として幅広い分析装置が揃っていたのはもちろんのこと、人と人との交流を活性化させる開放的なスペース（図8）と、少人数での打合せやWeb会議ができるスペース（図9）が随所にあります。またオフィスや研究所の通路を歩いていると、筆者たち以外にも複数の見学グループがいました。

日常に見学者の目にさらされながらも集中して業務を行う社員の方々のお姿は、いつも孤独に実験をしている筆者にとって、たいへんまぶしく映りました。オフィス全体の清潔感を維持する上でも見学者の存在は効果が大きいように思います。

最後に、お忙しい中で本誌の取材を快く引き受けていただきました宮下 隆 さん、須永 幸恵 さん、田窪 均 さんに、この場を借りて心からお礼申し上げます。

アジレント・テクノロジー・  
インターナショナル株式会社 久保田 哲央  
株式会社エスコ 坂 真智子

### 会員の拡充に御協力を !!

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

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

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号（公社）日本分析化学会会員係

〔電話：03-3490-3351, FAX：03-3490-3572, E-mail：memb@jsac.or.jp〕



## 多糖類周辺の分析化学

立教大学の佐々木直樹先生からご紹介いただきました。東京電機大学理工学部生命科学系所属の武政誠です。佐々木先生とは、理化学研究所前田バイオ工学研究室でポスドク仲間でした。新参者の私が、皆様に自己紹介の機会をいただいたと解釈してバトンをお引受け致しました。

私は高分子物性分野で早稲田大学にてゲル形成の分析で学位を取得後、大阪市立大学の西成勝好先生の研究室でお世話になりました。多くの多糖類を対象に、各種レオロジー特性や熱物性、また NMR など、多くの分析手法で格闘し、高分子分析の高難易度も思い知らされる日々でした。学振 PD の途中で、西成先生が定年退官となり、残り 2 年はお隣の大阪府立大学、北村進一先生の研究室でお世話になりました。オリゴ糖から多糖まで、試料精製技術を 1 から学び、さらに精密な熱分析や、NMR などを中心に、今思えば糖の分析化学といえる分野で研究しました。

環状グルコースの（重合度 DP6~8 個）のシクロデキストリンの包接化合物が食品分野では多用されています。分子量 1 万を超える、DP62 と 63 のシクロデキストリンを当時分離精製していました。相対的に低感度の分析手法である NMR や等温滴定型カロリメトリ (ITC) が実施可能な量を分取して分析したところ、DP62 は DP63 全く異なる性質を有しており系をゲル化するか否か支配する！ など驚きの連続でした。今思い起こしても難易度の高い分取でした。分析対象の試料や精製度について考えさせられる貴重な機会で、精製も分析も、糖鎖ならではの分析化学の要素が満載でした。

その後、NTNU（ノルウェー）の物理学科、Bjørn Stokke 先生のもとで 1 分子計測、特に多糖類間の 2 分子間相互作用力の評価に取り組みました。1 分子レベルでの分析が可能なおことに興奮するとともに、巨視的なスケールでの現象を結びつけることの難しさを思い知る日々でした。

その後、理化学研究所の基礎科学特別研究員として、多糖類の 1 分子計測技術開発というテーマで自由に取り組ませていただけることになったのが、前田瑞夫先生の研究室でした。全く畑違いで、突拍子もないテーマを提案した私を、基礎特別科学研究員として受け入れてくださり前田先生には大変感謝しております。

前田バイオ工学研究室では、さまざまな分野の方が全く異なるテーマで日夜切磋琢磨しており、それぞれ最先端を走っておられました。大学では教授、准教授クラスの研究業績をお持ちの研究員の方々や、JST さきがけ研究者、他にもポスドク多数、総勢 30 名を超えるビッグラボでした。当時 3 人在籍しておられた JST さきがけ研究員の方や、佐々木先生や私のような基礎特別研究員は自分で提案した挑戦的な、不可能を可能にするようなテーマで皆取り組んでいました。毎週の進捗セミナーでは、鳥肌が立つような斬新なアイデアを披露し、それでいてアイデア段階に留まらず、毎週キッチリアイデアを具現化、成功させる方も多々おられ、刺激に満ちたセミナーが毎週継続しておりました。任期付研究員、パーマネント、それぞれ異なる立場ながら、みなさん一定の緊張感を持って、お互い刺激を与えたり受けたりしながら切磋琢磨する環境だったかと思います。今思い返せば、全員の根底には分析化学の基礎があった研究室でした。自信に満ちた個性の強い、また面白い人材が集結する時期に、いろいろと学ばせて頂き、私の人生にはかけがえのない貴重な経験となりました。

その後、独立した研究室を運営するにあたり、可能な限り以前得られた良い経験を、自分が指導する学生にも与えたいと思ったものでした。その域には全く到達できておりませんが…。現在の所属である東京電機大学では、新しいテーマとして、フード 3D プリンタによる食感設計/製造と、食感分析のテーマに取り組んでおります。これまで培った多糖物性の知見と、所属する生命科学系学生の興味の方角、また東京電機大学という名前、イメージと合いそうなテーマを探しました。食品の食感が複雑な原因は、高分子、特に多くの場合では多糖類の力学物性に起因しており、回りまわってこれまでの経験、また分析化学を活用できているのかな、と信じたいです。笑

次のバトンは、愛媛大学の座古保先生にお渡しさせていただきます。理化学研究所バイオ工学研究室で、お世話になりました。理研に移ってから翌日？ に座古先生には花見に連れて行って頂きました。たまたま訪問されていた方が、前述の NTNU 所属の方で、しかも同じ学科！ 世の中の狭さと、分析化学界隈での繋がりを感ずきました。  
〔東京電機大学 武政 誠〕

## “勲章を受章して”

2023年春の叙勲において、日本分析化学会では、次の4名もの先生が瑞宝中綬章を受章されました。まことに喜ばしい限りです。

小熊幸一先生（千葉大学名誉教授）

尾崎幸洋先生（関西学院大学名誉教授）

酒井忠雄先生（愛知工業大学名誉教授）

舟橋重信先生（名古屋大学名誉教授）

そこで、編集委員会では受章のご感想や近況についてのご執筆をお願いすることとし、過日ご依頼申し上げましたところ、小熊幸一先生と尾崎幸洋先生から原稿を頂戴することができました。先生方のご高配に感謝すると共に今後の益々のご健勝をお祈り申し上げる次第です。

「ぶんせき」編集委員会

### 瑞宝中綬章を受章して

千葉大学名誉教授 小熊 幸一

瑞宝章は国及び地方公共団体の公務などに長年にわたり従事して功労を積み重ね、成果を挙げた人を対象としている。筆者の場合は、通産省工業技術院東京工業試験所（東工試）に1年半、及び千葉大学に39年半勤務したが、在職中はこのような榮譽に浴する日の到来を夢にも思わなかった。

東京教育大学の3年生までは高校教師を目指して教職科目を履修していたが、4年生になるとともに研究職を目指すことに気が変わり、修士課程修了のち東工試に就職した。しかし、配属された部署は試験所の名残をとどめており、研究的雰囲気はやや欠けていた。そのような折、卒業研究のご指導を頂き、千葉大学工学部へ教授として転出されていた黒田六郎先生から「助手として採用したい」とのお誘いを受け、二つ返事で千葉大学へ転任した。

教育面では、ことある度に恩師をモデルとして学生に接するように心がけた。研究面では、多様な分離法を駆使した分析法を開発し、実試料への適用を試みた。去る7月29日には、研究室の卒業生及び知人の方々に受章祝賀会を開催して頂き、数十年の歳月の経過を超えてもなお元学生・知人の皆さんと親しく会話を楽しめる幸せをかみしめた。恩師および先輩の方々、学会でお世話になった皆様、卒業生諸君に厚く御礼申し上げます。



### 瑞宝中綬章を受章して

関西学院大学 尾崎 幸洋

令和5年春の叙勲に際しまして瑞宝中綬章の栄を賜りました。これも長年にわたって分析化学会の皆様よりいただきましたご指導ご厚情のおかげです。なぜ私がということは正直よくわかりませんが、いろいろな場所、分野を渡り歩きながらも“分光少年”を貫けたのがよかったと思います。私は大阪大学蛋白質研究所で博士課程を終えた後、カナダ国立研究機構（日本の理研に相当）で2年半勤め、そのあと東京慈恵医科大学に8年間勤務しました（共同利用研究部分析機器室）。さらに39歳で関西学院大学に移り、29年間そこで過ごしました。理学部系から出発し、医学部、理学部系と移りました。私は30歳代を過ごした慈恵医大での8年間は、私のその後の研究に非常に大きなプラスであったと思っています。医学の世界にどっぷり浸り、何もかも新しい経験でした。何より重要なことは、元々物理化学が専門であった私が分析機器室に属し、分析化学を学ぶとともに大学院生に分析化学を教えたということです。以後今日に至るまで分析化学/物理化学ハイブリッドを貫いています。この点がもともとはたいして独創性のなかった私にいくばくかの独創性を与えたと思います。近赤外分光法と出会ったのも慈恵医大時代です。関学に移ってからは、“Top among the Top”をモットーに学生や研究員と楽しく研究を進めました。おかげで研究室には外国人も含め多くのモチベーションの高い仲間が集まり、遠紫外-紫外可視-近赤外-赤外-遠赤外/テラヘルツ（+ラマン）とシームレスに分子分光学的分野をつなげることができました。このギャップのないつながりは次々と新しいアイデアを生み出しました。

これまで実にいろいろな方々にお世話になりました。恩師、先生方、共同研究者、尾崎研メンバー、学生諸君に深く御礼申し上げます。





## 談 話 室

### 研究の評価

#### 1 研究を評価することは難しい

ちょうど学生の研究室訪問が始まった。教員にいろいろと質問することで、学生はどの研究室がいいかを選択する。その質問の一つに「先生、この研究室は1年間にどれだけ外部資金を獲得していますか」というものがあった。研究内容のすばらしさは、外部資金の獲得額で評価できるのだという。なかなかインパクトのある質問で、教員の間で苦笑しながら話題となった。研究をしたこともない学生が、研究の良し悪しを評価することは難しいだろう。しかしこれは学生だけに限ったことではない。

近年、数値化によって研究（研究者）を評価することがトレンドとなっている。まずは、①論文数、②論文雑誌のレベル（インパクトファクターIFなど）、それに加えて③受賞歴、④外部資金獲得状況（獲得額）などである。しかし、数値化による評価は、数値を上げることが研究目的化する状況を引き起こす。論文数を稼ぐために内容の薄い論文が大量生産される、reviewを連載することによってIFを上げる、次から次へと賞が増設される、このようなことが起きた結果、IFも論文数も受賞歴も今やインフレ状態にある。外部資金獲得についても、国家戦略にかかわる研究テーマほど大型予算を獲得している。しかし、それから外れた研究テーマが予算を獲得していないからといって、そのレベルが低いわけではない。つまり、単純に数値の比較だけでは研究を評価することはできない。

#### 2 研究で最も大事なこと

2016年にG. M. Whitesides（ハーバード大）の研究室に滞在した際、Whitesides先生と研究で最も大事なことはなにかと議論したことがあった。私は、「研究の新規性・創造性」と答えたが、Whitesides先生は「誰の役にたつのか」と言った。研究の新規性・創造性があったとしても、誰かの役に立たなければ意味がないと言われた。それよりも、自分の研究によって「どれだけ社会にインパクトを与えるか」、つまり普通の人々の生活を変容させ、利益も生み出せるかということだという。その頃の私の研究内容は、「誰の役に立つのか」と問われると、せいでい電気分析化学でイオンセンサを作っている研究者、脂質二分子膜を研究している生物物理の研究者としか答えられなかった。これでは、非常に狭い範囲の研究者にしか評価しても

られない。分析化学では、方法の開発が大きな命題の一つであるが、自分の分野外のユーザー、できれば普通の一般ユーザーが簡単に測定をしたい・できると思える分析法でなければ、社会にインパクトを与えることができない。「世界の中で私たちのグループだけが測定できる」という高価で複雑な方法は、よほど測定結果にインパクトがない限り、誰も使わない方法になってしまう。Whitesides研にいたときは、「新規性・創造性」が大事だと主張していたが、後に「新規性・創造性」は研究過程で自然発生的に生まれるのであって、研究目的とするのは「社会へのインパクト」であるべきかもしれないと考え方が変わった。

#### 3 基礎的研究から新しい展開を作り出す

分析化学では、方法の開発だけでなく、測定することによって現象を解析することも研究内容に含まれる。すぐには社会実装されない基本的な理論や技術を開発している研究者が、その研究の価値を他人に訴えることは非常に難しい。何かの「問い」を解決することが研究目的となっているが、おなじ問いを共有する人でしか、その研究成果を評価できない。さらに、それが従来の考え方と異なる場合は、多くの場合、新しい概念に対してよほどのメリットを感じない限り、狭い研究分野においても受け入れられることはない。私が、「脂質二分子膜のような薄膜でもイオン対抽出と同様のイオン分配平衡が生じている」ことを発表したとき、その論文はほとんど引用されなかった<sup>1)</sup>。従来と異なる概念であったために真偽が疑われていることに加え、その概念を使うことのメリットを感じてもらえなかったのだろう。

基礎的研究の価値をいち早く他の人に分かってもらう方法は、基礎的研究で分かった概念に基づいて、新しい現象や物質を予測し、作り出すことである。新しい概念に基づけば、系統的な実験をしなくても、これまで認識されてなかった役に立つ現象を予測することができる。そのように考えた私は、上述の論文の概念に基づいて、リボソーム製剤の新規作成法を考案した<sup>2)</sup>。リボソームの周りに塩を添加するだけで、抗がん剤が自動的にリボソーム内部に濃縮されていく様子を動画で示すと、分野外の人にも少しは興味を持ってもらえるようになった。なぜこのようなことが生じるのかと疑問を持ってもらえると上述の基礎的研究の論文にもそのうち興味を持ってもらえるかもしれない。

#### 4 まとめ

子供が成長するとき、「自分はどのような人間なのか」というのは、周りの人間からの声掛けを参考にして理解していくと聞いたことがある。研究者が自身の研究を評価する場合も同じである。他の人に対してどれだけのインパクトを与えたか、つまり、他の人が自分の研究成果を利用するかどうか、これが研究評価の指標である。「他の人」に当たる部分が、同分野の研究・技術者から、科学技術全般、一般ユーザーへと広がるにしたがい、研究価値は大きくなると考えている。

- 1) *Langmuir*, **32** (41), 10678 (2016); *Analyst*, **145**, 3839 (2020); *Biochim. Biophys. Acta-Biomembr.*, **1863**, 183724 (2021).
- 2) *Langmuir*, **38** (46), 14208 (2022); 特願 2020-082512; 特願 2023-136044.

[京都工芸繊維大学 吉田 裕美]

第28回液体クロマトグラフィー研究懇談会  
特別講演会・見学会

2023年11月29日(水)に、液体クロマトグラフィー研究懇談会主催の特別講演会・見学会が、(公社)日本化学会、(公社)日本薬学会、(公社)日本農芸化学会、(公社)日本分析化学会、LCシニアクラブの後援を得て、(株)東レリサーチセンター 滋賀地区(滋賀県大津市)において開催された。本見学会は、液体クロマトグラフィー研究懇談会会員が企業や大学、官公庁を見学することにより、液体クロマトグラフィーの将来像を模索していくこと、特に見学先との情報交換等を通じて液体クロマトグラフィーに限らず幅広い分野の知見を得ることを目的としている。参加者は講師を含め17名であった。

中村 洋委員長(東京理科大学)のご挨拶の後、山根常幸氏(株)東レリサーチセンター 取締役・研究副部門長)より、東レリサーチセンターの紹介があった。(株)東レリサーチセンターは、東レ(株)の研究開発部門から、1978年6月に独立して発足し、「高度な技術で社会に貢献する」という基本理念に基づき、研究開発や生産技術における「新製品・新機能の創出」、「原因解析」や「課題解決」の要請に対して、分析や物性解析による技術支援を行っている受託分析会社である。創業以来一貫して、皆様のお役に立ち、信頼を得ることを第一の目標として、「信頼性の高い技術を提供させていただくこと」(Technology)、「機密保持を厳守すること」(Trust)をモットーに努力を続けているとの説明があった。エレクトロニクスから半導体、材料・環境、ライフサイエンスまで、幅広い分野を対象とした受託分析を展開しているとの説明があった。2022年11月には、新社屋を滋賀地区にオープンし、その中に、社外機関との連携拠点として先端分析プラットフォーム(オープンラボ)を開設し、これまでにない最先端分析・解析技術の開発に取り組んでいるとの講演であった。

講演後、(株)東レリサーチセンター 滋賀地区の新社屋の見学会を実施した。有機分析エリアでのクロマトグラフィーシステムや質量分析装置から始まり、構造解析・表面分析エリアでは、各種分光装置や二次イオン質量分析計を紹介、最後は形態観察エリアで最先端 TEM/STEM(透過型電子顕微鏡/走査透過型電子顕微鏡)システムを見学した。見学時間は80分を確保していたものの、ご参加の皆様から想定以上のご質問をいただいたため、時間が足りなくなる事態となったが、その分、十分に満足していただいた見学会であった。

見学会後、特別講演として小野田資氏(株)東レリサーチセンター 有機分析化学研究部)より「有機構造化学で用いられる分離・分析技術」と題した講演がなされた。有機分析で用いる高分解能質量分析計の分析事例として、多段階 MS を用いた LC/MS 解析や窒素リン検出器(nitrogen-phosphorus detector, NPD)や炎光光度検出器(flame photometric detector, FPD)を併用した熱脱離 GC/MS 分析が紹介された。また、応用例として局所表面溶媒溶出ロボットイオン源(liquid extract structure

analysis, LESA) 搭載 NanoESI-MS を用いた錯体の構造解析・表面高感度分析、GC×GC を用いたリサイクル材の分析評価例に加え、最近の技術トピックスとして、反応追跡型 NMR を用いた反応解析やマイクロ重臨界分解の紹介もなされ、前処理・測定・解析での深化への取り組みが垣間見られた。

次に松田和大氏(株)東レリサーチセンター 表面科学研究部)より「ライフサイエンス分野におけるイメージング技術」と題して講演がなされた。超高分解能質量顕微鏡(NanoSIMS)の分析事例として、近年、注目度が高い核酸医薬の単一細胞内の局在を可視化した事例が示された他、フェムト秒レーザーを備えたレーザーアブレーション ICP-MS(fsLA-ICP-MS)の分析事例として、生体組織中の金属元素の定量化への試みについて紹介された。また、新型コロナウイルスのスパイクタンパク質とその受容体タンパク質の結合・解離状態のダイナミクスを高速原子間力顕微鏡を用いて可視化した事例についても紹介された。(株)東レリサーチセンターでは NanoSIMS や fsLA-ICP-MS、高速原子間力顕微鏡といった最先端の装置の導入・用途開拓を、大学や装置メーカー等との共同研究を通じて積極的に進めているとの説明がなされた。

見学会終了後、場所を変更して情報交換会を開催した。液体クロマトグラフィーに加え、さまざまな分野の話題で、活況な情報交換が行われた。最後になりましたが、今回の見学会の準備、運営をご支援いただいた皆様に深く感謝いたします。



〔現地世話人 (株)東レリサーチセンター 竹澤 正明〕

2023年液体クロマトグラフィー研修会  
LC- & LC/MS-DAYS 2023~人財育成~

2023年11月30日~12月1日の2日間、液体クロマトグラフィー研究懇談会主催の標記研修会が、4年ぶりに琵琶湖オーツカ(滋賀県大津市)において開催された。会場は琵琶湖畔に隣接した風光明媚な場所であり、2日間ともに天候に恵まれたため、琵琶湖や周辺の日々がきれいに見えた。

本研修会の第1回目の開催は2001年12月3日・4日に(財)大学セミナーハウス(東京都八王子市)で、それ以来、2019年まで毎年この時期に開かれていたが、新型コロナウイルスの出現により、4年ぶりの開催で今年20回目を迎えた。HPLCやLC/MS及び関連技術に関する基礎知識の習得と情報交換を目的として、技術者・研究者・メーカー・ユーザーが一体となり、基礎から最前線までを泊り込みで勉強を行うものである。

今回は「人財育成」をメインテーマとして掲げ、41名の参加のもと、2日間に渡って、中村委員長の基調講演と六つのセッション、計40テーマの講義が行われたので以下紹介する。

(1日目)

基調講演として、“人財育成の本質～高度な専門性と魅力ある人財の醸成”と題して冒頭、中村委員長から発表があり研修会がスタートした。内容は、人材育成の目的・手段・成否、専門性とは何か、専門性の獲得、専門性の獲得における環境の重要性、魅力ある人財の醸成・魅力ある人柄、如何にして魅力ある人柄を醸成するか等で、貴重な講演であった。

・第1部 専門家の分離技術：分離に関する総論の後に、逆相、HILIC、イオン交換、マルチモード、イオンクロ、サイズ排除、キラルクロマトグラフィーに関する各分離モードに関する講演が行われた。

1日目の講演終了後、夕食・情報交換会が開催され、参加者同士の交流が図られ、業種を超えた情報交換が活発に行われた。恒例のじゃんけん大会では、各企業から提供された景品の争奪戦が繰り広げられた。続く、オーバーナイトセッションでは、①前処理&生体試料、②分離&カラム、③検出&LC/MS、④ヒューマンネットワークの四つのグループに分かれて、参加している方々から日頃悩んでいる課題に対して白熱した討論が行われた。有志によって深夜3時まで討議が行われたところもあった。

(2日目)

・第2部 専門家の前処理技術：前処理に関する総論の後に、水、試薬、溶媒抽出、固相抽出、除タンパク、超臨界流体抽出、カラムスイッチングに関する講演が行われた。

・第3部 専門家の検出技術：検出技術に関する総論の後に、示唆屈折率検出、吸光度検出、蛍光検出、電気伝導度検出、蒸発光散乱検出、ICP検出に関する講演が行われた。

・第4部 専門家のLC/MS：LC/MSに関する総論の後に、ESI、APCI、QMS、TOF-MS、MS/MSに関する講演が行われた。

・第5部 専門家の実試料分析技術：生体成分分析、環境分析、食品分析、医薬品分析、化粧品分析、高分子分析に関する講演が行われた。

・第6部 専門家の関連知識：法令遵守、統計処理に関する講演が行われた。

講演終了後、希望者に対し、①2023年度LC分析士初段認証試験筆記試験免除試験、②2023年度LC/MS分析士初段認証試験筆記試験免除試験が実施され、19名が受験した。試験時間は30分で、10問に解答する形式で行われ、合格者は各々の試験の筆記試験が免除される。

本研修会は、HPLCやLC/MS並びに関連する技術を基礎から応用まで習得することができ、またそれ以上に素晴らしいヒューマンネットワークを築く機会として有効な場である。2024年も開催する予定であり、有益な情報を参加者に提供できる内容での開催が期待される。今回の研修会に当たり、参加賞や景品をご提供いただきました日本分光(株)、関東化学(株)、Restek(株)、アジレント・テクノロジー(株)、(株)日立ハイテクサイエンス、(株)クロマニックテクノロジーズ、(株)島津製作所、東

ソー(株)、エムエス・ソリューションズ(株)、(株)東レリサーチセンター各社に御礼を申し上げます。また、研修会の運営にあたりご協力いただきました実行委員会の皆様に感謝申し上げます。



〔現地世話人 (株)東レリサーチセンター 竹澤 正明〕

## 第2回 LC シニアクラブ

標記第2回 LC シニアクラブ(主催:LC シニアクラブ(略称 LCSC), 後援:LC 研究懇談会)が、12月1日~2日に琵琶レイクオーツカ(滋賀県大津市)で開催された。LCSCは、(公社)日本分析化学会・LC 研究懇談会のシニア役員を中核とし、LCやLC/MSをはじめ、さまざまな技術や手法の開発・改良、技術を継承する人財の発掘・育成・組織化などのストラテジーを自由な発想に基づいて俯瞰的な立場から提案するための頭脳集団で、今回、LC 研究懇談会が主催する LC- & LC/MS-DAYS 2023 にリンクし、その終了直後から同じホテルで第2回会合を開いた。今回は、竹澤正明氏(株)東レリサーチセンター)が現地世話人となり、1日目は情報交換会、2日目は2023年度総会が行われたので、その様子を紹介する。

LC- & LC/MS-DAYS 2023 が幕を閉じた夕方から第1部として中村 洋氏(LC シニアクラブ会長、東京理科大学名誉教授)のご挨拶によって情報交換会が開始された。全参加者による自己紹介と歓談を行い、さまざまな四方山話に花を咲かせ、意見交換をした後に解散した。翌日朝10時から、第2部として2023年度の総会を開催し、2022年度の事業報告としてLCSC設立総会の開催報告、新規事業案(LCSCのホームページの充実化や、定款や担当役員の検討等)、会員と新規入会希望者の入会許可、2023年度役員と分担等に関する意見交換を行った。第3部は、三上博久氏(株)島津総合サービス)が座長を務め、筆者から触発講演として「LC シニアクラブの継続発展に向けた提案」と題して講演した。この講演では、LCSCの継続的な発展にとっての課題として、①LC 懇会員数の拡大、②LC 懇活動の活性化、③LC 懇の発信力強化が必要であることを指摘した。協議した結果、LCSCの発展にはLC 懇の活性化が不可欠であり、今後LC 懇において例会開催による関西地区の活性化、QRコードの活用などを検討することとした。第4部ではアルコール・ランチ付き放談会「テーマ:新技術開発、LC 研究懇談会、人財育成など」を行い、①LC- & LC/MS-DAYS 2023の情報交換会などから、ツイッター閲覧者が本研修会に複数参加していることが判明したので、LC 懇にツイッター小委員会を新設すること、②LC- & LC/MS-DAYS 2024の

開催に関し、東レ総合研修センター（静岡県三島市）が会場候補地に挙げられ、筆者が予約などを調査すること、③2025年1月に予定される第29回LC & LC/MSテクノプラザの世話人の提案があったこと等を検討していくこととなった。「LCシニアクラブ」はLCやLC/MSの分野で意欲ある方々が定年後や離職後も引き続き活躍されるプラットフォームとしての役割が期待される。

〔株東レリサーチセンター 竹澤 正明〕

### 第390回液体クロマトグラフィー研究懇談会

2023年12月18日（月）に株島津製作所殿町事業所において、「HPLCの分析法開発と改良」を講演主題とした標記研究懇談会が開催された（オーガナイザー：筆者）。

堅牢なHPLCの分析法開発あるいは改良のためにはパラメーターの設定が重要である。パラメーターの組み合わせは無数にあるため効率的に分析条件を決定するためにはメカニズムの理解が必要であり、さらに効率化するなら自動化が有効である。本例会では、カラム、スクリーニング、AQbD、自動化、2D-LC、分取をキーワードにご講演いただいた。

1 演題目は、ジエールサイエンス株の太田茂徳氏より「分析法開発・改良に役立つカラムの選択方法、特性について」という演題で、タンパク質とペプチドを例に固定相の仕様による違いが分離に与える影響等が紹介された。

2 演題目は、日本ウォーターズ株の島崎裕紀氏より「AQbDソフトウェアを用いたHPLC分析法開発の事例」という演題で、AQbDの説明やAQbDに基づく分析法開発の事例等が紹介された。

3 演題目は、株島津製作所の細井千尋氏より「AQbDアプローチに基づく分析法開発ワークフローの効率化」という演題で、ソフトウェアを活用した効率的な分析法開発やデザインスペースによる堅牢性の評価法等が紹介された。

4 演題目は、アジレント・テクノロジー株の熊谷浩樹氏より「2D-LCにおける分析法開発の考え方」という演題で、2D-LC特徴や有用性、効果的な2D-LC分析条件を開発するためのポイント等が紹介された。

5 演題目は、日本分光株の寺田明孝氏より「LC、SFCの分取精製を目的とした、条件&システムの最適化」という演題で、分析スケールから分取スケールへのスケールアップにおけるポイントや発生し得る現象と対策等が紹介された。

6 演題目は、LC研究懇談会の委員長である中村 洋先生（東京理科大学）より総括が行われ、各講演者に補足や質問をされ、全体についてまとめていただき、HPLCの分析法開発と改良についての理解をより深めることができた。

最後に、ご多忙にもかかわらずご講演いただいた講師の皆様には厚く御礼申し上げます。また、運営にご協力いただいた役員の方々に御礼申し上げます。

〔味の素株 大貫 隆史〕

### 第59回X線分析討論会

2023年10月21日・22日の2日間、東京都世田谷区の東京都都市大学で第59回X線分析討論会を開催した。本討論会は（公社）日本分析化学会X線分析研究懇談会が毎年の秋主催している会議であり、東京都内での開催は5年ぶりとなった。その間にはコロナ禍によるオンライン開催もあり従来の細やかな討論がしばらく続いたが、昨年度の第58回は姫路にて上原康実行委員長（高輝度光科学研究センター）のもと対面開催を再開いただき、そして本年は、完全に従来の形での討論会を開催することができた。（公社）日本化学会、（公社）応用物理学会ほか全24学協会による協賛と、X線分析研究と装置・機器周辺にかかわる全20企業・団体による協賛をいただき、要旨集への広告出稿や会場内での展示紹介により賑わいを加えていただいた。しばらくの間われわれを縮こまらせていたコロナは完全に影を潜め、計160名の参加者を得て盛会裏に終えることができた。まずは、参加者の皆さま、関係者の皆さまに深くお礼申し上げる。

本年の討論会では六つの討論主題—1. 実験室系X線源・小型X線源による迅速分析、2. X線分析と各種分析技術の融合による先端科学への応用、3. X線要素機器の開発とX線分析への展開、4. X線イメージングおよび顕微解析、5. X線吸収分光と電子分光（XAFS、EELS）、6. 表面分析（XPS、TXRF等）、その他—を設けて講演募集を行った。発表申込が最も多かった主題（重複選択あり）は、5（分光）であり、僅差で2（先端科学）、そして4（画像）が続いた。さまざまな物質や材料の分析、科学的計測にX線が活用され、特に分光法による状態分析・構造解析や画像による情報表現や観察が威力を発揮し、先端的科学研究に役立てられていることが伺える。一方で、実験室系での精緻な装置開発やオンサイト分析（1）、要素技術の開発（3）、表面分析（6）にも複数のグループが取り組んでおり、いかに高度なX線分析を実行するか、次元の異なる詳細なデータ、価値のある情報を取得するかといった工夫・開発が随所に見られ、この討論会の特徴が表れている。

発表件数は、口頭発表25件（うち学生による発表10件）、ポスター発表48件（同33件）であり、これらに依頼講演2件および浅田賞受賞講演（授与式を含む）1件を加え、2日間の合計で76件の研究報告がなされた。依頼講演1は、リガクホールディングス株のフェローである虎谷秀穂先生に、粉末X線回折法による新しい定量法に関する講演をしていただいた。さまざまな材料や、合成実験の生成物のような実試料は、複数の結晶相が混じり合った混合物であることも多く各成分の量や割合を知るために定量分析が望まれるが、虎谷先生が新たに開発されたDD法（Direct Derivation法）によるX線回折パターンフィッティングを用いると高精度の定量分析が可能となることを紹介いただいた。依頼講演2は、東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センターの教授である矢代航先生から、ミリ秒オーダー4DX線CTの開発について講演いただいた。X線CTによる3次元構造解析に時間軸を加えた4次元領域の解析を、ミリ秒オーダーの時間分解能で実現されてお

り、シンクロトン放射光のマルチビーム化による試料回転不要のCTにより生きた生物の運動を観察した動画などが紹介された。

X線分析研究懇談会ではX線分析分野で優秀な業績をあげた若手に「浅田栄一賞」を授与している。本年は第17回となり、(株)堀場テクノサービスの中野ひとみ氏に、討論会の場を借りて賞状と盾が授与された。受賞タイトルは「微小部蛍光X線分析装置におけるX線光学系の最適化と内部非破壊分析への応用」であり、浅田賞受賞講演として、微小部の元素分析および元素イメージングを行うためX線集光素子などの光学系の改良を行ったことや、それによって分析感度の向上を実現し、実試料の分析に利用した例などが詳細に説明された。

この討論会では、早川慎二郎先生の追悼の時間も設けられた。広島大学大学院先進理工系科学研究科の教授でいらっしゃった早川先生は、X線分析研究懇談会運営委員会の委員長として尽力くださっていたが、4月に逝去され、X線分析分野に大きな悲しみと喪失感をもたらしていた。追悼講演として、兵庫県立大学の村松康司先生からは、早川先生が学生時代から放射光施設で取り組まれたマイクロビーム技術と蛍光X線分析法等による微小領域分析の研究や、国際会議でのご活躍などが写真とともに紹介された。東京理科大学名誉教授の宮村一夫先生からは、東大の研究室時代の思い出として、研究面以外での活動も含む早川先生の人となりや偲ばれるエピソードが写真とともに紹介された。宮村先生と早川先生は昨年、日本化学会の理事に同時に就任され、倒れられる直前まで親交をもたれていたとのことであった。改めて皆に愛されつつ、X線分析分野を牽引されていたその最中の早川先生の早世が惜しまれた。

討論会恒例のミキサーは今年も1日目の講演終了後に開催された。この懇親会の中での一つの企画として、昨年度好評だった協賛企業によるPRの時間を設け、プロジェクタを使用しているの製品紹介や、X線分析に関する取り組みなど、思い思いにプレゼンいただいた。なお学食でのパーティということで、参加者側の食事に対する事前の期待値はあまり高くなかったものと予想するが、まずまずの高評価をいただいた。学食業者が努力してくれたということもあるが、協賛企業からの広告料金によって多くを賄えたことが大きく、改めて感謝申し上げたい。討論後のお疲れの時間に、学生を含む研究者や出展企業からも多く参加していただき、交流が深まる様子が拝見できた。大学施設のため終了時刻が早く、短時間の交流になってしまったことはお詫びしたい。

本討論会では優秀な発表(口頭・ポスター)を行った学生に対して「学生奨励賞」を授与している。2年連続の発表という学生も多くおり、研究発表が目標となり研究のモチベーションアップにつながっていると思われ、よく勉強し、熱意をもって取り組んでいる学生が多い。参加者から構成された審査員による投票の結果、得票数で複数人が並び順位に差をつけられなかったため、例年よりもやや多い口頭発表2件とポスター発表4件が選ばれ、全発表の終了後に表彰が行われた。受賞者と発表タイトルは懇談会ホームページに掲載済みである。

この夏の異常な暑さは10月に入ってから衰えなかったが、ようやく気温が下がってきたところで、結果的によい時期に開催できた。それでも休憩時やポスターセッション時の飲料の売れ

行きがよく途中で買い足したほどであり、特にポスター会場の熱気が高く、冷房を使用することになった。今年は土日に開催したためご迷惑をおかけした部分があるが、充実した時間を過ごしていただけたように思われる。なお、この時点で次回(第60回)のX線分析討論会の会場は決まっていなかったが、「南国」で開催される予定である。近々正式にアナウンスされるので楽しみにしていただけたいら幸いである。

〔第59回X線分析討論会実行委員長、

東京都市大学理工学部 江場 宏美〕

## 執筆者のプロフィール

(とびら)

木村-須田 廣美 (KIMURA-SUDA Hiromi)  
公立千歳科学技術大学 (〒066-8655 北海道千歳市美々 758 番地 65). 東京水産大学大学院水産学研究所食品生産学専攻博士後期課程修了. 博士 (水産学). 《現在の研究テーマ》赤外・ラマンイメージングによる骨ミネラル代謝の可視解析法の開発. 《趣味》インドアからアウトドアまで (写生・手芸・園芸・工作などのものづくり, 金魚飼育, 運動など).  
E-mail : kimurasu@photon.chitose.ac.jp

(ミニファイル)

山本 博之 (YAMAMOTO Hiroyuki)  
量子科学技術研究開発機構量子技術基盤研究部門高崎量子応用研究所 (〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233). 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了. 理学博

士. 《現在の研究テーマ》量子ビームを用いた分析技術の開発. 《趣味》クラシック音楽, 旅行, お酒とともに漫然と過ごす時間.  
E-mail : yamamoto.hiroyuki@qst.go.jp

(トビックス)

山田 信明 (YAMADA Nobuaki)  
サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社イオンクロマトグラフィー事業部 (〒532-0011 大阪市淀川区西中島 6 丁目 3-14 DNX 新大阪ビル). 京都薬科大学製薬化学科卒業. 《趣味》テニス.  
E-mail:nobuaki.yamada@thermofisher.com

庵原 瑠夏 (IOHARA Runa)  
佐賀大学農学研究科 (〒840-0027 佐賀市本庄町 1). 佐賀大学農学部生物資源科学科生命機能科学コース. 学士 (農学).

(リレーエッセイ)

武政 誠 (TAKEMASA Makoto)

東京電機大学 (〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂). 早稲田大学大学院理工学研究科物理学及応用物理学専攻後期博士課程満期退学. 博士 (理学). 《現在の研究テーマ》多糖類フードインク開発, フード 3D プリンタ, 食感 AI 分析. 《趣味》珈琲 (コーヒーを育てる, 焙煎する, エスプレッソをいれる, 飲む, ラテアートを描く).

E-mail : takemasa@physics.soft-matter.org

(ロータリー・談話室)

吉田 裕美 (YOSHIDA Yumi)  
京都工芸繊維大学分子化学系 (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町 1 番地). 京都大学大学院理学研究科博士後期課程化学専攻. 博士 (理学). 《現在の研究テーマ》電量測定型イオンセンサの開発と臨床・環境分野への応用, イオン性薬物の膜透過とリポソーム製剤作製法への応用. 《趣味》最近始めた“40 歳から 60 歳までの”ヒップホップダンス.  
E-mail : yyoshida@kit.ac.jp

## 原稿募集

ロータリー欄の原稿を募集しています

内容

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

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

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

執筆上の注意

1) 原稿量は 1200~2400 字 (但し, 掲示板は 400

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

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

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

# 分析化学

第73巻第1・2号  
2024年1月

## 目 次

### 年間特集「分」：総合論文

微量金属イオンの簡易目視検出を支援する化学システムと関連技術 ..... 水口仁志 1

### 年間特集「分」：ノ ー ト（若手初論文）

前処理用カラムによりバックグラウンドノイズを低減した高速液体クロマトグラフィー/  
質量分析法による陰イオン界面活性剤の定量 ..... 石井恭子・小黑かく・佐々木和実 11

### 年間特集「分」：アナリティカルレポート

SDS-PAGEによる白餡の原料豆判別に向けた予備的検討  
..... 鈴木彌生子・佐藤里絵・澤田桂子・高嶋康晴 17

### 報 文

酸化グラフェン被覆膜を利用する金蒸着ガラス棒 SPR センサーによる  
カフェインの高感度検出 ..... 満塩 勝・吉留俊史 23

### 技術論文

液状活性炭注入による黒ボク土中 PFAS 安定化技術の ISO21675 を用いた評価  
..... 山崎絵理子・谷保佐知・羽成修康・三木芳恵・金子蒼平・山下信義 31

### ノ ー ト

表面を粗くした銀箔を用いる表面増強ラマン散乱法による微量フェルラ酸分析  
..... 野口穂乃花・国村伸祐 39

### アナリティカルレポート

最近の国内市販植物油に含まれるトランス脂肪酸組成の調査  
..... 飯田泰浩・高木繁行・深澤 透・重松康彦・板橋 豊 45

「分析化学」特集“流れ分析—40年の歩みとこれから”の論文募集 ..... 53

「分析化学」年間特集“分”の論文募集 ..... 54

“第23回若手研究者の初論文特集”募集のお知らせ ..... 56

テンプレートによる投稿要領 ..... 57

「分析化学」に投稿される皆様へ ..... 58

「分析化学」誌ホームページ URL=<https://www.jsac.jp/~wabnsk/index.html>

Ⓔ 〈学術著作権協会委託〉 本誌からの複写許諾は、(公社)日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員以外は、一般社団法人学術著作権協会(〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3階, FAX: 03-3475-5619, E-mail: info@jaacc.jp)から受けてください。

- ◇暦の上では春を迎え、成果のとりまとめや新しい出発への準備など、皆さまお忙しくされていることと思います。
- ◇「とびら」では、北海道支部副支部長の木村-須田廣美先生が『「半導体」と「食料基地」と「分析化学」と「教育」と…』と題し、熊本県で開催された年会において受けた刺激を北海道での研究や教育、産業の活性化のために展開すべくワクワクされている様子が伝わってきました。また、先生の『「分析化学」で何ができるのか?』という問いは、日本各地の様々な分野に分析化学が貢献できる種子が眠っていることに気づかされました。
- ◇「リレーエッセイ」では、東京電機大学の武政誠先生が「多糖類周辺の分析化学」と題し、大学時代から独立して研究室運営に至るまでの刺激的な出会いや研究環境、挑戦的な研究テーマについてご紹介いただいています。「日夜切磋琢磨」されている様子が生き生きと伝わってきて、研究を進める上で、人との「繋がり」の大切さを改めて感じました。

(H. T.)

- 〈とびら〉  
学会の活用法……………安田 純子
- 〈入門講座〉 データ解析：定量・定性からビッグデータの解析まで  
分析法バリデーション  
……………斎藤 嘉朗・柴田 寛子・石井 明子
- 〈解 説〉  
透過電子顕微鏡による固体触媒材料の高分解能観察  
……………日吉 範人
- 〈ミニファイル〉 非破壊・固体分析  
走査電子顕微鏡法……………熊谷 和博
- 〈話 題〉  
海洋試料のアルギン酸分析に向けて  
……………大木 淳之・藤田 雅紀

◇ 編 集 委 員 ◇

〈委員長〉 四宮 一 総 (日 大 薬)		
〈副委員長〉 東海林 敦 (東京薬科大薬)		
〈理 事〉 津越 敬 寿 (産業技術総合研究所)		
〈幹 事〉 市場 有 子 (ライオン(株))	稲川 有 徳 (宇都宮大院地域創生科学)	坂 牧 寛 (化学物質評価研究機構)
	村居 景 太 (株共立理化学研究所)	
〈委 員〉 岩井 貴 弘 (株日立製作所)	糟野 潤 (龍谷大先端理工)	久保田 哲央 (アジレント・テクノロジー)
	坂 真 智子 (株エスコ)	島田 健 吾 (石福金属興業(株))
	古賀 舞 都 (農 研 機 構)	谷 合 哲 行 (千葉工業大先進工)
	末吉 健 志 (大阪公立大院工)	橋 本 剛 (上智大理工)
	永谷 広 久 (金沢大院自然科学)	野 間 誠 司 (佐 賀 大 農)
	原 賀 智 子 (日本原子力研究開発機構)	福 島 健 (東 邦 大 薬)
	三 浦 篤 志 (北 大 院 理)	宮 下 振 一 (産業技術総合研究所)
	盛 田 伸 一 (東 北 大 院 理)	森 山 孝 男 (株リガク)
		山 崎 由 貴 (国立医薬品食品衛生研)

☑ 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 2024年 第2号 (通巻590)

2024年2月1日印刷

2024年2月5日発行

定価1,000円

編集兼発行人 公益社団法人 日本分析化学会

印刷所 〒173-0025 東京都板橋区熊野町13-11

株式会社 双文社印刷

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

© 2024, The Japan Society for Analytical Chemistry

購読料は会費に含まれています。

## 第392回液体クロマトグラフィー研究懇談会

主催 (公社)日本分析化学会液体クロマトグラフィー (LC) 研究懇談会

後援 (公社)日本薬学会, (公社)日本化学会, (公社)日本農芸化学会, (公社)日本分析化学会

分析法の性能は、前処理法や測定条件の最適化に大きく依存します。迅速かつ簡便な分析法の導入は、効率的な分析業務において不可欠です。昨今のDX (デジタルトランスフォーメーション) の波に乗り、分析法開発、分析実務の両方において、AI技術を活用した自動化が進展しています。この例会では、食品分析を中心に、最適化と効率化を実現するための具体的な事例を紹介し、最先端の技術を駆使した分析法の開発から、AIによる革新的な自動化アプローチ、分析法開発の戦略まで、実務に直結する実践的な事例についてご講演いただきます。

期日 2024年2月27日(火) 13.00~16.55

会場 (株)島津製作所殿町事業所/Shimadzu Tokyo Innovation Plaza [神奈川県川崎市川崎区殿町3-25-40, 交通: ①京急大師線「小島新田」駅より徒歩12分。②京浜急行電鉄・東京モノレール「天空橋」駅よりバス/タクシー10分, バス: 大109大師橋駅前行「殿町三丁目」下車。③JR「川崎」駅よりタクシー約20分。

<https://www.shimadzu.co.jp/aboutus/company/access/tonomachi.html>

講演主題 食品分析法の最適化と効率化

講演

講演主題概説 (オーガナイザー) (13.00~13.10)

((一財)日本食品検査) 橋田 規  
(LC分析士二段, LC/MS分析士四段)

1. ミネラルウォーター類分析へのLC/MSの適用 (13.10~13.40)

(東ソー(株) 伊藤誠治

(LC分析士五段, LC/MS分析士二段)

2. 食品分析における2DLC分析の事例紹介 (13.40~14.10)

(サーモフィッシュサイエンティフィック(株))

米本龍太 (LC分析士初段)

3. 食品サンプル分析のための前処理法最適化 (14.10~14.40)

(日本ウォーターズ(株) 島崎裕紀

(LC分析士三段, LC/MS分析士二段)

4. LC-MSを用いた食品中残留農薬分析の効率化と食品添加物分析の紹介 (14.40~15.10)

(アジレント・テクノロジー(株))

滝埜昌彦 (LC/MS分析士二段)

休憩 (15.10~15.25)

5. AIアルゴリズムによるグラジエント条件の自動最適化—お茶中機能性成分一斉分析メソッド開発への応用 (15.25~15.55)

(株)島津製作所) 野村文子 (LC分析士二段)

((一財)日本食品検査) 橋田 規

(LC分析士二段, LC/MS分析士四段)

7. 総括「食品分析法の最適化と効率化」(16.25~16.55)

(東京理科大学) 中村 洋

(LCマイスター, LC/MSマイスター)

情報交換会 (17.00~19.00) 申込者のみ

参加費 ①LC研究懇談会・個人会員, 学生: 1,000円, ②LC研究懇談会・団体会員: 2,000円, ③後援学会・個人会員: 3,000円, ④後援学会・団体会員: 4,000円, ⑤その他: 5,000円。参加申込締切後の受付はできませんので、ご了承ください。

ください。

情報交換会 終了後、講師を囲んで情報交換会を開催します (会費5,000円)。参加申込締切後のご参加はできませんので、ご了承ください。

申込締切日 2月20日(火) (入金締切時刻: 15時まで)

申込方法

- 参加希望者は、下記申込先にアクセスし、氏名、勤務先 (電話番号)、LC研究懇談会・個人会員、協賛学会・個人会員、その他の別及び情報交換会参加の有無を明記のうえ、お申込みください。なお、参加者名と振込者名が違う場合は、参加申込書の連絡事項欄に振込者名を明記してください。
- お申込みが完了した場合には、登録されたアドレスに「第392回液体クロマトグラフィー研究懇談会申込み受付 (自動返信)」のメールが届きます。メールが届かない場合は、世話人までお問い合わせください。
- 申込み受付のメールを受領後、必ず期限内に研究懇談会参加費、情報交換会費の納入を行ってください。期限内に納入が確認できない場合、お申込みを無効とし参加URLを発行しませんので、十分ご注意ください。当日払いは受け付けません。なお、一旦納入された参加費は、返金いたしません。
- 参加費の納入が確認できた方には、2024年2月21日以降に要旨集をメールにてお送りいたします。必要に応じてプリントアウトしてご参加ください。なお、請求書の発行はいたしておりません。

液体クロマトグラフィー研究懇談会 (例会) 参加費送金時のご注意

例会参加費、情報交換会費を送金される場合、下記を禁止しておりますので、ご理解のほどよろしくお願いいたします。

- 複数例会の参加費の同時振込 (→例会ごとに振り込んでください)
- 複数参加者の参加費の同時振込 (→参加者ごとに振り込んでください)
- 年会費や他の費用との合算振込 (→費目ごとに振り込んでください)

申込先 <https://forms.gle/HAD5gXCBhLMxbv778>

(学生申込者は、所属欄に大学名、学部、学年を記載)

銀行送金先 りそな銀行五反田支店 (普通) 1754341, 口座名義: シヤ) ニホンブンセキカガクカイ [公益社団法人日本分析化学会・液体クロマトグラフィー研究懇談会]

問合せ先 (公社)日本分析化学会液体クロマトグラフィー研究懇談会 世話人 ((一財)日本食品検査 橋田 規 [E-mail: t\_kitta@jfic.or.jp])

## 2024年度第1回近畿支部講演会

主催 (公社)日本分析化学会近畿支部, 近畿分析技術研究懇談会

期日 2024年4月5日(金) 15.00~17.00

会場 大阪科学技術センター7階700号室 [大阪市西区鞆本町1-8-4, 電話: 06-6443-5324, 交通: 地下鉄四つ橋線「本町」駅下車, 北へ徒歩約7分。うつぼ公園北詰]

講演

- 回顧: 分離分析40年 (15.00~16.00) (京都大学) 大塚浩二
- 化学分析のためのX線分光に関するアイデア (16.00~17.00) (京都大学) 河合 潤

参加費 無料

参加申込 標記行事名を題記し、(1)氏名、(2)勤務先(所

属), (3) 連絡先を記入のうえ, 下記申込先へ FAX または E-mail にてお申し込みください。なお, 参加証は発行いたしませんので, 当日は直接会場にお越しください。

申込先 〒550-0004 大阪市西区靱本町 1-8-4 (公社)日本分析化学会近畿支部〔電話: 06-6441-5531, FAX: 06-6443-6685, E-mail: mail@bunkin.org〕

※新型コロナウイルスの影響により, 延期やオンライン開催等に変更する可能性があります。変更などの詳細は, 近畿支部ホームページ (<http://www.bunkin.org/>) にてご確認ください。

## 2024 年度液体クロマトグラフィー (LC) 分析士初段 認証試験実施のお知らせ

標記につき, 下記要領で実施する予定ですのでお知らせいたします。各会場へのお問い合わせは, ご注意ください。

期日 2024 年 6 月 18 日 (火) 14 時~16 時

会場

①東京会場: (株)島津製作所東京支社〔東京都千代田区神田錦町 1-3, 交通: 都営新宿線「小川町」駅, 東京メトロ千代田線「新御茶ノ水」駅, 東京メトロ丸の内線「淡路町」駅の B7 出口より徒歩 6 分, 東京メトロ銀座線「神田」駅より徒歩 10 分, JR「神田」駅西口より徒歩 10 分。〕

<https://www.shimadzu.co.jp/aboutus/company/access/tokyo.html>

②京都会場: (株)島津製作所本社研修センター〔京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1, 交通: (地下鉄) 京都市営地下鉄烏丸線「京都」駅より国際会館方面に乘車, 「烏丸御池」駅にて下車し, 京都市営地下鉄東西線「太秦天神川」方面に乗り換え, 「西大路御池」駅下車, 4 番出口より南へ徒歩 3 分。(市バス) 京都駅烏丸中央口北側のバス乗り場より「205 系統: 西ノ京円町・金閣寺道ゆき」または「26 系統: 宇多野・山越ゆき」に乘車, 「西大路三条」で下車後, 三条通りを西へ徒歩 3 分 (北側) 京都駅からの所要時間約 35 分。

<https://www.shimadzu.co.jp/aboutus/company/access/sanjo.html>

**初段資格のイメージ** 各種分析士に共通するものとして, 「指示をすれば一人で分析できるレベル。当該分析・測定技術に関する基礎的知識および関連する法令に関する知識を有する。」と規定されます。液体クロマトグラフィー分析士においては「クロマトグラフィーや HPLC に関する基礎的知識と原理に対する理解が十分ある」ことが求められます。なお, 試験問題としては科学の各分野並びに化学・分析化学一般に関する知識を問う内容が約 50% 含まれます。

**受験料** 5,500 円 (合格者は登録料 2,200 円を別途申し受けます)。請求書の発行はいたしません。入金確認後, 受験番号をお知らせします。

**申込方法** 受験料の銀行振込後, 専用ホームページ (<https://forms.gle/bt5dH7qWcmGw9BrH7>) にアクセスして必要事項を入力してください。

**申込締切** 6 月 8 日 (月) 15 時。会場に定員制限がありますので, 入金順に受験番号を発行します。

**振込銀行口座** りそな銀行五反田支店普通預金 0802349, 口座名義: 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。一度お振り込みいただいた受験料は返却しません。万一, 当方の判断で試験が中止された場合には, 次回の受験料を免除します。

**問合せ先** (公社)日本分析化学会・LC 研究懇談会・分析士認証専門部会〔E-mail: nakamura@jsac.or.jp〕

—以下の各件は本会が共催・協賛・後援等をする行事です—

◎詳細は主催者のホームページ等でご確認ください。

### KISTEC 教育講座

#### 「高分子材料を進化させる表面・界面制御の基礎」

主催 (地独)神奈川県立産業技術総合研究所

期日 2024 年 2 月 15 日 (木)

会場 オンライン開催

ホームページ

<https://www.kistec.jp/learn/koubunshi/>

連絡先 213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 東棟 1F (地独)神奈川県立産業技術総合研究所 人材育成部教育研修グループ

〔電話: 044-819-2033, E-mail: manabi@kistec.jp〕

### 第 73 回プラスチックフィルム研究会講座

主題=脱炭素社会・循環型経済実現に  
貢献するプラスチックフィルム材料

主催 (公社)高分子学会プラスチックフィルム研究会

期日 2024 年 3 月 18 日 (月)

会場 東京工業大学大岡山キャンパス西 9 号館コラボレーションルームおよびオンライン

ホームページ

<https://member.spsj.or.jp/event/>

連絡先 104-0042 東京都中央区入船 3-10-9 新富町ビル 6F (公社)高分子学会 第 73 回プラスチックフィルム研究会講座係〔電話: 03-5540-3771〕

## 第 84 回分析化学討論会

## —参加登録方法—

本討論会に参加される方（講演発表される個人会員の登壇者を含みます）は、全員参加登録をお願いします。当日は専用受付を設けますので、そちらで参加登録ください。なお、市民公開講演会については一般公開となります。

討論会当日、参加証を提示されない方の入場はご遠慮いただきます。参加登録については、郵送、FAX および電子メールでの受付は一切行いませんので、必ずアトラス社 Confit による参加登録システムをご利用ください。最新の情報や参加登録等の詳細については第 84 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。また、講演要旨集は討論会 HP 上で電子配布いたします。

## 【第 84 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/jsac84touron>

## 【第 84 回分析化学討論会 参加登録スケジュール】

事前参加登録期間：2023 年 12 月 13 日（水）～2024 年 4 月 17 日（水）

主催 (公社)日本分析化学会  
協賛 国立大学法人京都工芸繊維大学  
会期 2024 年 5 月 18 日（土）・19 日（日）  
日程 5 月 18 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）、市民公開講演会、ランチョンセミナー、機器展示会  
5 月 19 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）、市民公開講演会、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 京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス〔京都市左京区松ヶ崎橋上町 1〕  
懇親会 5 月 18 日（土）18 時～20 時（予定）ホテルオークラ 京都

## 【参加登録方法】

参加登録は、すべて討論会 web サイトに入って、Confit による参加登録システムにて受け付けます。

1. 参加登録料などの諸費用は、一切返金できません。
2. 見積書、納品書、請求書は原則として発行いたしません。必要な方は、申込者において書類作成のうえ、返信用封筒（切手貼付）を同封して討論会事務局までお送りください。記名、捺印のみ行い返送します。送付先はメールにてお問い合わせください。

## 事前参加登録申込締切日

- 4 月 17 日（水）厳守（支払方法によらず同じです）。  
4 月 18 日以降はすべて通常登録扱いになります。  
※会期中でも参加登録は可能ですが、御自身のパソコン・タブレット等の端末から登録いただくことになります。

## 参加登録料、懇親会参加料

## 1. 参加登録料

事前：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  
※参加登録料はすべて税込金額です。

## 2. 懇親会参加料

事前：一般 12,000 円、学生 4,000 円  
通常：一般 15,000 円、学生 6,000 円  
※懇親会参加料はすべて税込金額です。

## 各種料金お支払方法

事前：クレジットカードまたは銀行振込

通常：クレジットカードのみ

※オンライン決済の開始は 3 月 1 日を予定しています。お支払方法の詳細については討論会 HP をご参照ください。（ご注意）

※会員には団体会員に所属する方を含みます。維持会員は会員扱いとなります。他の団体会員の場合は、1 名に限り会員扱いとなります。

※名誉会員につきましては参加、懇親会ともご招待とさせていただきますが、ご参加の場合は参加登録手続きを行ってください。

## 【討論会参加登録料等領収書について】

参加登録料等の領収書は、PDF による発行となります。決済完了後に参加登録システムよりダウンロードできます。

## 【Web 版講演要旨集の閲覧方法】

- ・講演要旨集の閲覧については討論会 HP をご参照ください。
- ・スマートフォン等の機器では正しく表示されない場合があります。予めご了承ください。

## 【講演申込登録をされた皆さまへ】

講演要旨提出締切日は 3 月 6 日（水）です。講演申込登録をされた方は、締切日までに必ず講演要旨ファイル（A4 版 1 ページ、PDF ファイル）のアップロードをお願いいたします。詳細は討論会 HP をご参照ください。締切日以降のアップロード・差替えはできません。

## 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、画像も可とします。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。

## 【口頭発表者の皆さまへ】

すべての口頭発表会場にプロジェクター、HDMI ケーブルを用意します。HDMI 以外の PC 接続については適切なアダプ

## お知らせ

タを講演者にてご準備ください。

講演者は講演データのあ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。詳細は討論会 HP をご参照ください。

### 【ポスター発表者の皆さまへ】

ポスターボードの大きさ、形状などの案内は、討論会 HP でのお知らせをお待ちください。

### 【Web 版講演要旨集の発行日について】

第 84 回分析化学討論会 Web 版講演要旨集の発行日は、5 月 2 日（木）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。いかなる事情があっても、プログラム確定後の変更は受け付けません。

### 【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。お早めの確保をお願いいたします。

### 【託児所開設について】

第 84 回分析化学討論会では、託児所を開設の予定です。事前予約制とします。詳細は討論会 HP をご参照ください。

### 【各種お問い合わせ先】

講演およ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 84 回分析化学討論会実行委員会事務局

E-mail : 84touron@jsac.jp

## 「分析化学」年間特集“分”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、節目の 15 年目に当たる 2024 年は「分」をテーマとすることと致しました。

本特集では「分」をキーワードとして、基礎・応用を含めた分析化学の“最新の知見”はもちろん、総合論文や分析化学総説といった形で現在の分析化学の“研究の背景”についても広く募集し、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。本特集に関わる論文はすべての論文種目で年間を通じてご投稿いただくことが可能で、審査を通過した論文は単行の特集号を除く「分析化学」第 73 巻（2024 年）合併号の冒頭に掲載する予定です。国内外、産学官を問わず、「分」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 10・11 号及びホームページをご参照ください。

**特集論文の対象**：「分」に関連した分析化学的な基礎・応用研究に関する論文。例を以下に示します。

- 1) 環境水や体液といった液体試料を分析するための前処理分離に関する研究、2) さまざまな物質中から測定対象

物質を分離抽出する技術に関する研究、3) 環境からの有害物質の除去・有用物質の回収に関する研究、4) クロマトグラフィーに関する基礎・応用研究、5) 分離のシミュレーションを活用した分析化学的研究、6) 生体サンプル中のバイオマーカー検出に関する研究。

特集論文原稿締切：2024 年 4 月 26 日（金）（第 3 期）

## 「分析化学」特集 “流れ分析—40 年の歩みとこれから”の論文募集

「分析化学」編集委員会

「分析化学」編集委員会は、フローインジェクション分析研究懇談会と共同で「流れ分析—40 年の歩みとこれから」と題した特集を企画しました。フローインジェクション分析研究懇談会は、1984 年に設立され、2024 年に 40 周年を迎えます。この間、様々な流れ分析のプラットフォームが開発され、発展してきました。また、JIS において規格化され、臨床、産業、環境をはじめとする様々な分野で活用されるようになりました。本特集号では、流れ分析のこれまでの発展に関する総合論文、流れ分析法の未来を切り開く新しいプラットフォームの開発、新しい検出法や流れの特性を活かした検出反応、溶液のハンドリングを自動化し様々な測定器への直接導入を可能とした前処理法などの分析法をはじめ、流れ分析の迅速かつ高感度である特徴を活かしたアプリケーションの展開などについて報文などの投稿をお待ちしております。奮ってご投稿ください。詳細はホームページをご確認ください。

特集論文申込締切：2024 年 2 月 20 日（火）

特集論文原稿締切：2024 年 4 月 12 日（金）

## 初めて書く論文は母語の日本語で！ “第 23 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、2024 年（第 73 巻）に第 23 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。

## 【ア行】

ヴァーダー・サイエンティフィック(株)  
……………表紙 4  
(株)エス・ティ・ジャパン…………… A3

## 【サ行】

(株)島津製作所……………表紙 3

## 【タ行】

東亜ディーケーケー(株)…………… A5

## 【ナ行】

日本分光(株)…………… A1  
(株)日立ハイテクサイエンス…………… A4

## 【ハ行】

フロンティア・ラボ(株)…………… A2

## 【マ行】

室町ケミカル(株)……………表紙 2  
安井器械(株)…………… A6

製品紹介ガイド…………… A8~9

製品ガイド…………… A11~16

# 新規会員募集中!!

日本分析化学会は、研究者・技術者が一体となって組織化された分析化学分野では世界最大級の学会です。今後ますますハイテク化していく生活・産業活動を支えるため、本学会ではその技術力の進歩・発展に活発に貢献しております。この度、さらに幅広く事業を拡大していくため広く会員拡充を図ることになりました。この好機に多数特典のある本会会員への入会をお知り合いにぜひお勧め下さい。

公益社団法人 **日本分析化学会** 会員係

〒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  
E-MAIL : memb@jsac.or.jp

## 原子スペクトル分析

## 各種水銀測定装置

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

## 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

複数の手法で同一試料を測定できる「複合分析」が手軽に  
フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-4X+  
パームトップラマン分光光度計PR-1  
日本分光(株) <https://www.jasco.co.jp>

紫外可視近赤外分光光度計 UH4150 AD+  
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

## 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 03-3355-7645 E-mail: LA-LIBS@hakuto.co.jp  
<https://www.process.hakuto.co.jp/product/2562/>

## 質量分析

様々な分析ニーズに応える、  
質量分析計 (GC-MS, MALDI-TOFMS, LC-MS) を  
使用したソリューションをご提案いたします。  
日本電子(株) 電話 03-6262-3575  
<https://www.jeol.co.jp/>

MALDI-TOF (/TOF), 迅速微生物同定, 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 <https://www.tokyoinst.co.jp>

## クロマトグラフィー

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

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

ムロマックミニカラム 精度の高いクロマトグラフィー  
ムロマックガラスカラム イオン交換反応を可視化  
室町ケミカル(株) 電話 03-3525-4792  
<https://www.muro-chem.co.jp/>

## 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.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>

XRF分析用ガラスビードの作製及びICP分析のアルカリ融  
解処理には、高周波溶融装置ビード&フューズサンブラ  
(株)アmenaテック  
<http://www.amena.co.jp>

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

高性能 HPLC/GPC-FTIR インターフェースシステム  
新型 LC-CollectIR  
(株)エス・ティ・ジャパン  
東京 03-3666-2561 大阪 072-835-1881  
<https://www.stjapan.co.jp/>

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

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

<p>高品質・高精度・高耐圧 NSプランジャーポンプシリーズ 日本精密科学(株) 電話 03-3964-1198 <a href="https://nihon-exa-sci.com">https://nihon-exa-sci.com</a></p>
<p>オンライン・プロセス分析計 滴定・水分・イオンクロマト・近赤外・VA/CVS メトロームジャパン(株) ※デモ機あります。 <a href="https://www.metrohm.jp">https://www.metrohm.jp</a></p>
<p>秒速粉碎機 マルチビーズショッカー® ディスク容器で岩石・樹脂・生体等の凍結粉碎も可能。 分析感度UP, 時間短縮, 経費節減に貢献。 安井器械(株) 商品開発部 <a href="https://www.yasuikikai.co.jp/">https://www.yasuikikai.co.jp/</a></p>
<h2>研究室用設備機器</h2>
<p>分析用超純水のことなら何でもエルガにご相談ください 世界第2位のラボ用超純水装置メーカー エルガラボウォーター ヴェオリア・ジェネッツ(株) エルガ・ラボウォーター事業部 e-mail: <a href="mailto:jp.elga.all.groups@veolia.com">jp.elga.all.groups@veolia.com</a> <a href="https://www.elgalabwater.com">https://www.elgalabwater.com</a></p>
<p>グローブボックスシステム MBRAUN 社製 有機溶媒精製装置 MBRAUN 社製 (株)ブライト 本社 048-450-5770 大阪 072-861-0881 <a href="https://www.bright-jp.com">https://www.bright-jp.com</a> E-mail: <a href="mailto:info@bright-jp.com">info@bright-jp.com</a></p>
<h2>試薬・標準試料</h2>
<p>認証標準物質 (CRM), HPLC・LC/MS 関連 超高純度試薬 (Ultrapur, Primepure®) 関東化学(株) 電話 03-6214-1090 <a href="https://www.kanto.co.jp">https://www.kanto.co.jp</a></p>
<p>研究・産業用の金属/合金/ポリマー/ガラス等 8 万点 取扱サプライヤー GOODFELLOW CAMBRIDGE LTD 日本代表事務所 電話 03-5579-9285 E-mail: <a href="mailto:info-jp@goodfellow.com">info-jp@goodfellow.com</a> <a href="https://www.goodfellow-japan.jp">https://www.goodfellow-japan.jp</a></p>
<p>X線/中性子解析向けタンパク質結晶作成をあなたのラボで 『C-Kit Ground Pro』XRD:¥50,400 (税抜), ND:¥151,200 (税抜) (株)コンフォーカルサイエンス 電話 03-5809-1561 <a href="http://www.confsci.co.jp">http://www.confsci.co.jp</a></p>
<p>標準物質は当社にお任せください! 海外 (NIST, IRMM, BAS, MBH, Brammer, Alcoa 等) 国内 (日本分析化学会, 産総研, 日環協等) 各種標準物質を幅広く, また, 分析関連消耗品も各種取り 扱っております。是非, ご相談ください! 西進商事(株) <a href="https://www.seishin-syoji.co.jp">https://www.seishin-syoji.co.jp</a></p>
<p>RESEARCH POLYMERS (株)ゼネラルサイエンス コーポレーション 電話 03-5927-8356(代) FAX 03-5927-8357 <a href="https://www.shibayama.co.jp">https://www.shibayama.co.jp</a> E-mail: <a href="mailto:gsc@shibayama.co.jp">gsc@shibayama.co.jp</a></p>
<p>お求めの混合標準液を混合成分から検索できる! 農薬・動物用医薬品 混合標準液検索 WEBページで「和光 農薬 検索」で検索! 試薬でお困りの際は当社HPをご覧ください。 富士フイルム和光純薬(株)</p>

<h2>書籍</h2>
<p>Pythonで始める 機器分析データの解析とケモメトリックス 森田成昭 著 A5判 216頁 定価3,300円 (税込) (株)オーム社 <a href="https://www.ohmsha.co.jp">https://www.ohmsha.co.jp</a></p>
<p>基本分析化学 —イオン平衡から機器分析法まで— 北条正司, 一色健司 編著 B5判 260頁 定価3,520円 (税込) 三共出版(株) 電話 03-3264-5711 <a href="https://www.sankyoshuppan.co.jp/">https://www.sankyoshuppan.co.jp/</a></p>
<p>Primary大学テキスト これだけはおさえたい化学 改訂版 大野公一・村田滋・齊藤幸一 他著 B5判 248頁 フルカラー 定価2,530円 (税込) 大学初年次での化学を想定。高校の復習から大学に必要な知識へのテキスト。 実教出版(株) 電話03-3238-7766 <a href="https://www.jikkyo.co.jp/">https://www.jikkyo.co.jp/</a></p>
<p>Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers 合成高分子の熱分解 GC/MS ハンドブック Tsuge, Ohtani, Watanabe 著 定価31,900円 (税込) 163種の合成高分子の熱分解 GC/MS, また33種の縮合系 高分子には反応熱分解 GC/MSも測定したデータ集。 (株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771</p>
<p>TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry John C. Vickerman and David Briggs 著 B5・定価51,700円 (税込) 二次イオン質量分析法の装置と試料の取扱い, 二次イオン 形成のメカニズム, データ解析アプリケーション例など (株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771</p>
<p>Surface Analysis by Auger and X Ray Photoelectron Spectroscopy David Briggs and John T. Grant 著 B5・定価51,700円 (税込) 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, 数値化, イメージング, スペクトルの解釈な ど。(SurfaceSpectra, Ltd.) (株)デジタルデータマネジメント 電話 03-5641-1771</p>
<p>第3巻「永久磁石の保磁力と関連する技術課題」 徳永雅亮, 山本日登志 著 B5判・118頁, 定価: ¥2,300+送料 ネオジコンサル 電話 090-2204-7294 <a href="https://hitoshiad26.sakura.ne.jp">https://hitoshiad26.sakura.ne.jp</a></p>
<p>改訂6版 分析化学データブック 日本分析化学会編 ポケット判 260頁 定価1,980円(税込) 丸善出版(株) 電話 03-3512-3256 <a href="https://www.maruzen-publishing.co.jp">https://www.maruzen-publishing.co.jp</a></p>
<h2>セミナー・試験</h2>
<p>海外技能試験の輸入代行サービス 西進商事(株) 神戸 078-303-3810 東京 03-3459-7491 <a href="https://www.seishin-syoji.co.jp/">https://www.seishin-syoji.co.jp/</a></p>
<p>演習中心で解り易いと評判の「不確かさ」セミナー開催。 オンラインでの参加も可能になりました! 日本電気計器検定所 (JEMIC) 電話 03-3451-1205 <a href="https://www.jemic.go.jp">https://www.jemic.go.jp</a> E-Mail: <a href="mailto:kosyukai-tky@jemic.go.jp">kosyukai-tky@jemic.go.jp</a></p>
<p>「本ガイド欄」への掲載については下記にお問合せください。 (株)明報社 電話 03-3546-1337 E-mail: <a href="mailto:info@meihosha.co.jp">info@meihosha.co.jp</a></p>

# 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  |                  |



[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  
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 |



[2巻] 高速液体クロマトグラフィーとは？



[2巻] HPLC装置

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    |



[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

# 製品ガイド

■本製品ガイドに掲載の製品に関するカタログ・資料請求は…

直接広告掲載会社へご連絡いただくか、下の資料請求用紙にご記入の上、広告取扱会社(株)明報社まで FAX にてお送りください。

(株)明報社『ぶんせき』係行 ぶんせき 2024 年 2 月号

FAX.03-3546-6306

## 資料請求用紙

年 月 日

ご 請 求 者	住所	□□□-□□□□
	会社名	
	所属	
	フリガナ	
	氏名	
	TEL (      )      -      FAX (      )      - E-mail:	

資料ご希望の節は下記請求番号(製品横の数字)に○印をお付けください。

No.		No.		No.		No.	
1		5		9		13	
2		6		10		14	
3		7		11		15	
4		8		12			

1 X線分析・電子分光分析

デスクトップX線回折装置 MiniFlex



粗大粒子や配向の影響を低減して  
同定が可能に

特長

- 高速1次元・2次元検出器により、従来比約100倍の検出効率を実現
- 2次元検出器を用いることで、粗大粒子や配向の影響を低減して同定が可能
- 強力な600Wの出力を保持しながら、冷却装置を内蔵（外置きも選択可）

価格はお問い合わせください

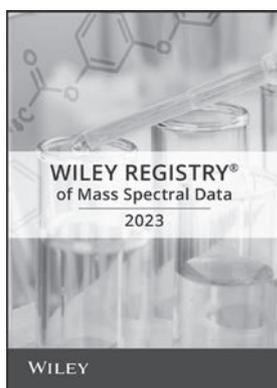
- 高速検出器と試料自動交換装置のコンビネーションによる高速連続測定
- 検出器モノクロメーターによる試料の構成元素を選ばない測定
- 充実のアクセサリ：電池材料の測定にも対応

株式会社リガク

TEL:03-5312-7077 FAX:03-5312-7078  
URL: <https://www.rigaku.com>

2 コンピュータ・データ処理

Wiley Registry 質量スペクトルデータベース【新発売】



Wiley Registry 2023

約74万個の化合物について、約87万件のEIスペクトルを収録したGC-MS用質量スペクトルデータベース。

価格(税込)

1,872,200円(新規)  
1,310,100円(旧版からのアップグレード)

※両製品とも、3月15日まで特別割引あり。詳細は、お問い合わせください。

仕様(各製品共通)

USB(買取、1インストール)  
Windows 10/11対応PC  
主要メーカーの質量分析ソフトに対応。

Wiley Registry/NIST 2023

Wiley Registry 2023とNIST23のデータを統合した、世界最大級の網羅性を誇る質量スペクトルデータベース。

価格(税込)

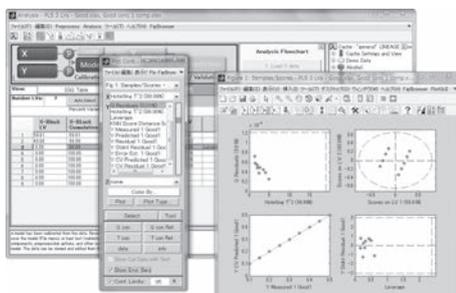
2,517,900円(新規)  
1,695,100円(旧版からのアップグレード)

化学情報協会

科学データ情報室 担当:江田  
TEL: 03-5978-3622 FAX: 03-5978-3600  
E-mail: [crystal@jaici.or.jp](mailto:crystal@jaici.or.jp)

3 コンピュータ・データ処理

PLS\_Toolbox, 9.x/MIA\_Toolbox 3.x(ケモメトリックスソフトウェア)



特長

データの管理と分析、モデルの作成と結果の解釈用のグラフィックインターフェイスを提供します。いろいろなデータソースからデータをインポートし、データセットのオブジェクトを組み立てることができます。

- ★データの探求とパターン認識(主成分分析、PARAFAC、MCR、純度)
- ★分類(SIMCA、PLS判別分析、クラスター解析、デンドグラムを持つクラスター解析)
- ★回帰モデリング(PLS、主成分回帰、重回帰)
- ★高度なグラフィックによるデータセットの編集と視覚化ツール

PLS\_Toolbox (MATLAB用アドイン)  
定価(税込): 423,500円/157,300円(一般/教育)  
MIA\_Toolbox (MATLAB用アドイン)  
定価(税込): 229,900円/102,850円(一般/教育)  
Solo (スタンドアロン)  
定価(税込): 592,900円/242,000円(一般/教育)

- ★netCDF (Mass) のインポート
- ★高度な前処理(中央化、スケーリング、スムージング、微分)  
(製作元: Eigenvector Research Inc.)

株式会社 デジタルデータマネジメント

TEL:03-5641-1771 FAX:03-5641-1772  
URL: <http://www.ddmcorp.com>

4 熱分析

顕微鏡用大型試料冷却加熱ステージ(電圧印加可能) 10084/10084L



特長

相転移挙動の観察に最適な冷却加熱ステージです。  
スライド式の上蓋は試料交換と観察中の作業を軽減させる操作性で高い評価を頂いています。  
電圧印加用のリモコネクターを備えていますので、温度制御された試験セルに電圧をかけ、温度と電圧印加した時の変化を観察する事ができます。

本体価格: お問い合わせください

仕様

- ・温度範囲: 10084型/室温~+420℃  
10084L型/-100℃~+420℃
- ・試料サイズ(MAX):  
42mm×53mm×厚さ3mm
- ・備考: 液晶等の電圧印加に最適  
(リモコネクター付)
- 詳しくは当社HPよりご覧下さい

ジャパンハイテック株式会社

TEL:043-226-3012 FAX:043-226-3013  
URL: <https://www.jht.co.jp>

5

熱分析

顕微鏡用加熱ステージ 10016/10042D



## 特長

大気、不活性ガス雰囲気（10042Dは真空も可）で使用出来るこのステージは1000℃以上の高温域においてもハレーションの影響を受ける事無くクリアな観察が可能です。

## 仕様

- ・温度範囲：室温～+1500℃
- ・試料サイズ(MAX)：直径5mm×厚さ1mm
- ・温度精度：±1℃
- ・雰囲気：10016型/大気、不活性ガス  
10042D型/真空、大気、不活性ガス
- 詳しくは当社HPよりご覧下さい

本体価格：お問い合わせください

ジャパンハイテック株式会社

TEL.043-226-3012 FAX.043-226-3013

URL: <https://www.jht.co.jp>

6

熱分析

TRIDENT



## 特長

熱伝導率 (0.01-500W/mK) を画期的な手法で簡単にそして迅速に測定できる装置です。

改良された非定常平面熱源 (modified transient plane source) を用いている TRIDENT/MTPSは、センサー表面を絶縁処理することにより、粉末・液体・固体・ペースト試料の熱伝導率を3秒以内に測定できます。

この画期的な測定手法は、熱物性特性の知見を必要とする幅広い分野 (研究開発やQC) に貢献します。

価格はお問い合わせください

## 仕様

- センサー：MTPS (改良非定常平面熱源) センサー
- 熱伝導率範囲：0.01～500 W/mK
- センサー形状：φ17.8mm
- 温度範囲：-50～200℃
- 加熱サイクル時間：0.8～3秒以内
- サンプル形状：固体、粒状物質、粉末、スラリー、ゲル、ペースト

株式会社リガク

TEL.03-5312-7077 FAX.03-5312-7078

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

7

熱分析

示差走査熱量計 Thermo plus EVO2 DSCvesta



## 特長

炉体構造を一新し、業界最高クラスの測定温度範囲を実現。微小なピークも見逃さない低ノイズ・高感度性能を有し、冷却や試料観察の各ユニットの付け外しも簡単に拡張性に優れています。

## 仕様

- 測定温度範囲：-170～725℃
- 電気冷却DSCでは-90～725℃までの連続測定が可能

価格はお問い合わせください

- 測定レンジ：±400 mW
- 柔軟なシステム拡張性：試料観察ユニット、ダイナミックDSC、オートサンプルチェンジャー
- 多彩な冷却ユニット：電気冷却、液体窒素自動供給/サイフォン冷却、サーキュレーター冷却

株式会社リガク

TEL.03-5312-7077 FAX.03-5312-7078

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

8

分析装置・関連機器

ビード&amp;フェーズサンプラ AT-5000



## 特長

従来のTK-4100とプロコンを一体化し、操作パネルをタッチパネル化してリニューアル!

高周波を利用した蛍光X線分析用ガラスビード作成やICP/AA分析のアルカリ融解処理を行う無機試料の前処理装置です。

電気炉とは違い、熔融温度のコントロールを簡単に行うことができます。

価格：お問い合わせください。

## 仕様

- 高周波出力：2kW
- 電源：単相 200V, 3kVA, NFB30A, 要アース
- サイズ：幅600×奥行700×高さ350
- 重量：約50kg
- 登録プログラム数：8

株式会社アメナテック

TEL.045-548-6049 FAX.045-548-6179

URL: <http://www.amena.co.jp>

9 分析装置・関連機器

迅速凍結粉碎装置 IQ MILL-2070



機器分析の試料前処理に最適。各種試料の粉碎・攪拌・分散に特化した卓上可搬型、且つ静音性に優れた粉碎装置です。

特長

1. 使いやすいシンプルな操作性：粉碎速度、粉碎時間、サイクル数、サイクル間の待ち時間を、回転ノブとタッチパネルで簡単設定。
2. 短時間で効率的に微粉碎：同一プログラムで最大3試料を同時粉碎。高弾性ベルトを用いた高速上下ねじれ運動による粉碎方式で短時間でパワフルに粉碎（特許取得）。
3. 液体窒素消費量が少なく省エネ：液体窒素の最小消費量は300 mL程度。予冷キットも付属。冷媒を使わずに室温でも粉碎可能。

価格：お問い合わせください。

仕様

粉碎温度：室温または冷媒を用いる試料冷却  
 回転数 (rpm)：50～最大3000（無段階設定）  
 回転時間 (秒)：10～60（10秒毎）  
 回転サイクル間の待ち時間 (秒)：10～600（10秒毎）  
 回転サイクル数：1～10（1サイクル毎）  
 本体サイズ：270 (W)×340 (D)×300 (H) mm、  
 約12 kg

フロンティア・ラボ株式会社

TEL.024-935-5100 FAX.024-935-5102  
 URL: <https://www.frontier-lab.com/jp>  
 E-mail: [info@frontier-lab.com](mailto:info@frontier-lab.com)

10 研究室用設備器具

超純水装置 ピューリック ω (オメガ) II



オルガノのフラッグシップモデルが  
 待望のリニューアル!

用途

ICP-MSMS、LC-MSMS等の極微量分析

特長

- 最高水準の処理水質※  
 メタル ≤ 0.01ppt、シリカ ≤ 50ppt、  
 ホウ素 ≤ 1ppt、微粒子 (50nm) ≤ 1個/mL
- 徹底したコンタミ対策  
 アクセル型フットコントローラーにより手作業を削減。

価格：お問い合わせください

仕様

採水量：1滴～2L/min  
 （専用ディスペンサー使用時）  
 寸法：W435×D742×H1248 mm（本体）  
 W210×D245×H537 mm（ディスペンサー）  
 質量：約160kg（運転時）  
 原水：水道水  
 ※オプションカートリッジを使用し、弊社分析部門における評価。  
 ※保証水質ではありません。

オルガノ株式会社

TEL.03-5635-5193 FAX.03-3699-7220  
 URL: <https://puric.organo.co.jp/>

11 研究室用設備器具

純水・超純水装置 ピューリック・ピュアライトα (アルファ) シリーズ



コンパクトで操作性に優れた、  
 オルガノの決定版!

国産ならではの品質・水質・サービス

特長

- 純水/超純水セパレート型・水道水直結  
 ワンパッケージ型から選択可能
- バイオ・微量分析・一般分析用途の3種類を  
 ラインアップ
- 菌対策用新型UV採用により低ランニング  
 コスト化を実現（ディスペンサー、タンク）

価格：お問い合わせください

仕様

採水量：1滴～2L/min  
 （専用ディスペンサー使用時）  
 寸法：W354×D335×H448 mm（純水装置のみ）  
 運転質量：約26kg（純水装置のみ）  
 オプション品：専用ディスペンサー（最大3台）、  
 専用タンク（20L/30L/60L/100L）

オルガノ株式会社

TEL.03-5635-5193 FAX.03-3699-7220  
 URL: <https://puric.organo.co.jp/>

12 研究室用設備器具

超純水装置 ピューリックμ (ミュー) シリーズ



機能をシンプル化し、  
 高コストパフォーマンスを実現!

高いメンテナンス性と操作性で  
 研究・実験をサポート

特長

- カートリッジホルダーの開閉のみで  
 簡単・安全に消耗品の脱着が完了
- 必要最小限のボタン配置により、直感的に  
 採水可能
- 漏水センサー標準装備

価格：お問い合わせください

仕様

採水量：1L/min  
 寸法：W290×D428×H598 mm  
 運転質量：約24kg  
 ラインアップ  
 UVランプ搭載型/非搭載型（全2機種）

オルガノ株式会社

TEL.03-5635-5193 FAX.03-3699-7220  
 URL: <https://puric.organo.co.jp/>

## 13 研究室用設備器具

## フリッチュジャパン NANO対応粉砕機 “Premium Line P-7”

本体価格(税別)：2,350,000円



遊星型のパイオニアであるドイツフリッチュ社が、時代が要求するNANO領域の粉末を作成する目的で新たにご紹介する遊星型ボールミルです。従来の弊社製品と比べても2.5倍のパワーを有しており、94Gのパワーが皆様をNANOの世界にご案内いたします。加えて容器は本体に内蔵されておりますので皆様方の安全な作業に十分配慮してございます。容器の多様性も大きな特色かと思えます。加えて卓上タイプであることは研究室のスペースの問題を解消します。

## 仕様

台盤回転数(最大)：1,100rpm  
 容器回転数：2,200rpm  
 容器の材質：メノウ、アルミナ、チッカ珪素、ジルコニア、ステンレス、クローム等  
 粉碎例示：試料。SIO2。  
 粉碎時間：90分。  
 結果 平均粒度：0.026 $\mu$ m

フリッチュ・ジャパン株式会社  
 TEL.045-641-8550 FAX.045-641-8364  
 URL: <http://www.fritsch.co.jp>  
 E-mail: [info@fritsch.co.jp](mailto:info@fritsch.co.jp)

## 14 各種実験ガラス容器

## 石英ネジロバイアル

価格：お問い合わせください



## 特長

世界初の石英ガラス製のネジロバイアルを発売致します。(特許取得済み)

- SiO<sub>2</sub>99.99%の電気溶融石英製で、アルカリ溶出の問題がほとんどありません。
- 熱膨張係数0だから、ホウケイ酸ガラスよりも急速冷凍・急速加熱に対応します。
- 透過率が高く、サンプル充填後の紫外線殺菌が可能です。(放射線滅菌も可能ですが、変色する場合があります)

## 仕様

- 容量：5ml、10ml
- ※特注サイズの対応も可能ですのでお問い合わせください
- 本体耐熱温度：-196～1000℃
- キャップ：フェノール樹脂
- パッキン：フッ素樹脂、シリコン

## ネクサス株式会社

TEL.075-803-6025 FAX.075-822-2194  
 URL: <https://www.kyoto-nexus.com>

## 15 分析機器消耗品

## 石英オートサンプラーバイアル

価格：お問い合わせください



## 特長

世界初の石英ガラス製のネジロバイアルを発売致します。(特許取得済み)

- SiO<sub>2</sub>99.99%の電気溶融石英製で、アルカリ溶出の問題がほとんどありません。
- 熱膨張係数0だから、ホウケイ酸ガラスよりも急速冷凍・急速加熱に対応します。
- 透過率が高く、サンプル充填後の紫外線殺菌が可能です。(放射線滅菌も可能ですが、変色する場合があります)

## 仕様

- 容量：1.5ml
- ※特注サイズの対応も可能ですのでお問い合わせください
- 本体耐熱温度：-196～1000℃
- キャップ：ポリプロピレン
- パッキン：フッ素樹脂、シリコン

## ネクサス株式会社

TEL.075-803-6025 FAX.075-822-2194  
 URL: <https://www.kyoto-nexus.com>

掲載会社 所在地

アmenaテック(株)	〒224-0003	神奈川県横浜市都筑区中川中央2-5-13	メルヴューサガノ401
オルガノ(株)	〒136-8631	東京都江東区新砂1-2-8	
(一社)化学情報協会	〒113-0021	東京都文京区本駒込6-25-4	中居ビル
ジャパンハイテック(株)	〒260-0001	千葉県千葉市中央区都町3-14-2-405	
(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
ネクサス(株)	〒604-8812	京都府京都市中京区壬生相合町32-206	
フリッチュ・ジャパン(株)	〒231-0023	神奈川県横浜市中区山下町252	グランベル横浜ビル
フロンティア・ラボ(株)	〒963-8862	福島県郡山市葉根4-16-20	
(株)リガク	〒151-0051	東京都渋谷区千駄ヶ谷4-14-4	SKビル千駄ヶ谷

ぶんせき 2024年7月号・予告

2025年度・ラボラトリーガイド

本年7月号にて、2025年度 科学研究費補助金申請のための製品ガイド「ラボラトリーガイド」を  
 予定しております。予算対策の絶好のPR機会としてご期待ください。

MEIHOSSHA  
 ADVERTISING AGENCY

株式会社 明報社

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

ガスクロマトグラフ  
Gas Chromatograph

# Brevis GC-2050



## Small but Mighty



「より小さく、よりシンプルで使いやすく、しかし、分析性能は落とすことなくラボ分析が確実にこなせれば…」  
そんなニーズから生まれた島津のGC Brevisは、ラテン語でスリム/コンパクトを意味します。省スペースながら  
妥協のない分析性能を実現し、フラッグシップのNexis™シリーズと共に、多岐にわたるラボの分析ニーズに応えます。

### 01 Compact without Compromise

妥協のないコンパクト設計

### 03 Best-in-Class Performance

クラス最高レベルの性能

### 02 Built-in Analytical Intelligence

最新のユーザー支援技術

詳しい製品情報はこちら



# レッチェ製品一覧

## 粉碎機・ふるい振とう機・周辺機器

粉碎機



ジョークラッシャー  
BB50/BB200/BB250/BB300  
BB400/BB500/BB600



超速心粉碎機  
ZM300



ロータピータミル  
SR300



クロスピータミル  
SK300



サイクロンミル  
ツイスター



スイングハンマーミル  
HM200



グラインドミックス  
GM200/GM300



カッティングミル  
SM100/SM200/SM300



モルターグラインダ  
RM200



ディスクミル  
DM200



振動ディスクミル  
RS200/RS300



ミキサーミル  
MM400



ミキサーミル  
MM500 NANO/VARIO/CONTROL



遊星ボールミル  
PM100/PM200/PM300/PM400



高エネルギーボールミル  
Emax



凍結粉碎機  
クライオミル



電磁式ふるい振とう機  
AS200/AS300/AS450



水平回転式ふるい振とう機  
AS 400 コントロール



タップ式ふるい振とう機  
AS200タップ



エアジェットシープ  
AS200ジェット

ふるい振とう機

周辺機器



縮分機  
PT100/PT200/PT300



試料供給機  
DR100



試料迅速乾燥機  
TG200



超音波洗浄器  
UR1/UR2/UR3



ペレットプレス  
PP40

**Retsch**<sup>®</sup>  
MILLING SIEVING ASSISTING  
part of **VERDER**  
scientific

ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社

本社：〒151-0061 東京都渋谷区初台1丁目46番3号 シモモビル10階  
TEL：03-6276-0073 FAX：03-6276-0076 E-mail:info@verder-scientific.co.jp

大阪営業所：〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号  
TEL：06-6655-0003



ぶんせき  
二〇二四年第二号  
(通巻第五九〇号)

令和六年二月五日発行(毎月一回五日発行)

発行所 公益社団法人 日本分析化学会

〒141-0031 東京都品川区西五反田一丁目二十六番二号  
電話 (0)三三四九〇三三五一  
FAX (0)三三四九〇三三七二

振替口座 〇〇一〇八一八〇五二  
定価 千円

ぶんせき・分析化学  
広告掲載のお問い合わせは

取扱社 (株) 明 報 社 へ

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