

## 談 話 室

## 合成屋にとっての「ぶんせき」談

私は、無機（固体）系の新規物質や材料の合成と、それらの結晶構造や材料特性の評価を日々細々と行っております「一介の合成屋」です。この度、歴史ある分析学会の機関誌への執筆を依頼いただいたことは、思いもよらぬことで、大変光栄なことではあるものの、専門外の私には分不相応であろうと一旦は尻込みをいたしました。しかし一方で、合成以外が不得手な私は、これまでに試料の分析や評価に関して多くの方々にお世話になっていることに改めて気付かされました。そうした方々への感謝の気持ちを込めて、合成を主な生業とする門外漢の視点より、自身の研究における分析に関して、エピソードや思うところを交えて紹介させていただきます。

私が研究の対象としている物質群の一つは、電気陰性度の差が比較的大きな元素の組み合わせで構成される金属間化合物で、「極性金属間化合物」や「ジントル相」と呼ばれています。一般的な合金や金属間化合物とは異なり、イオン結合と共有結合が共存した多彩な結晶構造を有する物質が多く存在します。また、電子構造は構成元素の電気陰性度差から生じる極性や結晶構造と密接に関連し、超伝導性を含む金属から半金属、さらに半導体までの広範な電子物性を示し、近年は熱電材料やトポロジカル物質の候補物質群としても注目されています。

例として、筆者らが近年取り扱っている極性金属間化合物にNaMgBi（狭ギャップ半導体）やNaAlSi（超伝導体）があります。化合物の化学組成よりお気づきになられるかもしれませんが、これらの化合物は大気中では容易に酸化され、水分とも反応します。実際、NaMgBiの細かな粉末は大気にさらすと反応熱で赤熱する場合があります。NaAlSiの数ミリ角の単結晶は水に浸けると激しく反応し、パチパチと音を立てながらナトリウムの輝線である黄色の火花をあげて激しく燃えます。

つまり、こうした活性なアルカリ金属元素を含む極性金属間化合物の多くは大気中で不安定で、合成だけでなく、その後の分析や評価も難しいため、研究者人口は少なく、無機化学の分野でもマイナーな物質群です。そのため、本機関誌の読者の多くもお聞き馴染みがないものと存じます。

さて、ようやく分析に関するお話となります。上述のように、私が合成する化合物は大気中で取り扱えないものが多いた

め、試料の分析と評価にはいつも苦労しています。結晶構造の解析は、自分で不活性雰囲気下のグローブボックス内でガラスキャピラリーに結晶を密封し、ガラス越しにX線回折測定を行うのですが、その化合物の化学組成は通常のX線構造解析とは異なる分析手法からも得る必要があります。化合物の組成は、結晶構造のみならず、電子状態や物性、材料特性を理解する上で最も重要な情報の一つなので、合成系の論文であっても、試料や化合物の化学組成の正確な分析値を提示することが強く求められます。

大気中で不安定な化合物の化学組成を決定する際に、筆者らが活用させていただいているのが蛍光X線分析装置です。この分析装置は走査電子顕微鏡（SEM）に付設されることが多く、 $10\mu\text{m}$ 程度の結晶粒に対しても元素組成の分析が形態観察とともに行えるため、試料が少量である場合や単相試料が得られない場合に特に重宝です。蛍光X線を検出する方法はエネルギー分散方式（EDX）と波長分散方式（WDX）との2種類があり、後者のWDX測定は前者のEDXより分解能や分析精度が高いのですが、装置の取り扱いを含め、私のような素人には敷居が高いため、専門的な技術をお持ちの共用装置の担当者（技術職員さん）をお願いしております。

実は、当研究所に既設の共用の分析装置（SEM-WDX）は、試料を大気暴露させずに測定室へ搬入するには設計されておらず、そのままでは大気中で不安定な試料の組成分析は叶いません。10年以上も前になりますが、自身の大気不安定な試料の組成分析について装置を担当されていた技術職員さんに相談した際、メーカーに装置の改造を依頼すると数百万円はかかると言われ、大変がっかりしたことを今でも覚えています。

私の落胆ぶりをみて、よほど可哀想だと思ってくださったのか、後日、技術職員さんが小指の先ほどの大きさの直方体状のプラスチックを手に、それにより分析測定を試みることを提案してくださいました。手の中にあったのはパソコンとモニターを接続する（VGA）ケーブルのコネクタ部分を保護していたカバーキャップで、その高さがポイントであるとのことでした。

このカバーキャップの活用法を私の文才でお伝えすることは難しいのですが、不活性雰囲気中でキャップを試料台に被せて試料を密封し、それを分析装置内の試料室で真空引きした後、測定室へ搬入する際にキャップ上部がその間口に引っかかり、試料台から外れるという仕掛けでした。これが見事に功を奏し、費用をかけずに大気不安定な試料の組成分析を行うことが可能になりました（最近のモニター接続ケーブルの規格はHDMIやUSBが主流ですから、相談した時期も味方してくれたと思います）。

その後も、この技術職員さんからは、分析測定に同席した際に、試料を持ち込む側は強い思い入れや思い込みがあるため分析値が予想と異なった場合、それを受け入れない傾向があるという（合成屋には耳が痛い）お話や、分析には技術と経験が必要とされる場面（元素の組み合わせによる測定の設定値の変更等々）が多々あることをうかがいました。

以上が私の分析にまつわるエピソードですが、ありがたいことに試料の特性評価や理論計算に関しても、高い専門性をもつ優しくも気骨のある研究者や技術者の方々に手を差し伸べてい

ただき、自身の研究を進め、多くのことを学ばせていただく機会を得ております。こうした人との出会いと、思いもしない工夫や助言により研究が進化した経験から、専門外分野にも積極的に人脈を広げ、人とのコミュニケーションを大切にしながら研究を継続することの重要性を実感しています。

〔東北大学 多元物質科学研究所 山田 高広〕

## インフォメーション

### 中部支部だより

#### —第41回分析化学中部夏期セミナーの報告—

日本分析化学会中部支部主催の標記セミナーが、8月29日(木)と30日(金)の両日にわたり富山市の「神通峡春日温泉ゆ〜とりあ越中」で開催された。本セミナーは、分析化学および関連分野に携わる産学官の研究者交流と親睦を図るとともに、若手研究者を育成することを目的に、中部各県の持ち回りで1982年から毎年この時期に開催されているもので、招待講演、若手依頼講演、ポスドク・プレドク依頼講演、新製品紹介講演、ポスター発表、そして、親睦会を執り行う中部支部の一大イベントのひとつである。今回は、講演者を含め73名(一般37名、学生36名)の参加があった。実行委員は倉光英樹(富山大(理))、佐澤和人(富山大(理))、細木 藍(秋田大(理工))、波多宣子(富山大(理))、加賀谷重浩(富山大(工))、遠田浩司(富山大(工))、菅野 憲(富山大(工))、袋布昌幹(富山高専)、間中 淳(富山高専)、健名智子(富山衛研)、山下智富(富山衛研)、遊道 梓(富山衛研)、高山信幸(富山薬研)、四津佳伸の各氏の計14名で、倉光が委員長を、佐澤が庶務担当を務めた。

本セミナーは、1日目の13時より、倉光が支部長、実行委員長として挨拶し、開会した。はじめに2件の招待講演が行われた。曾澤宣一氏(富山大副学長)に「基礎的な溶媒交換反応の研究からわかってきたこと〜基礎は応用の礎〜」という演題でご講演いただいた。分析化学で用いられる錯形成反応や配位子置換反応の基礎となる溶媒交換反応に関して、教科書や参考書に記載されている解釈に疑問を投じた先生の若かりし頃の研究をご紹介いただき、研究開発に携わる者として時には批判的に考えることが大切であることを分かりやすく説明いただいた。続いて、長尾誠也氏(金沢大環日本海域研究センター長)より、「地球温暖化の水環境への影響：冬季赤城大沼での観測結果」という演題でご講演いただいた。温暖化による湖沼環境への影響評価研究の一環として、結氷の程度に起因する冬季の成層化の変化が湖水における有機物の分解や窒素・リン再生等の化学成分に大きな影響を与えることを証明する非常に新鮮な講演内容であった。若手依頼講演では、松山嗣史氏(岐阜大工)に「蛍光X線分析法における定量精度・測定感度の向上及び情報処理技術を用いた測定時間の短縮」という演題でご講演いただいた。2014年の夏期セミナーから実施している、ポスドク・プレドク依頼講演では、越後拓亮氏(金沢大医薬)「がんの包括的診断・治療を目指した放射性標識ペプチドの開

発研究」、吉岡翔司氏(金沢大自然)「フッ素含有汚染物に対する新規な化学的修復技術の開発」、Ayu Rahayu Anggraeni(岐阜大工)「Development of Lignin-Bonded Monolithic Stationary Phases for Capillary Liquid Chromatography」、Lia Anngresani(岐阜大工)「Sustainable adsorbent: Calcite Seashell Waste for Dye Removal」4名の演者にご講演いただいた。また、2日目のポスター発表について学生から1分間のショートプレゼンテーションが行われた。こちらは昨年度から実施されており、学生たちにとって限られた時間で研究内容を簡潔に説明する力を養う良い機会になっていると感じた。その後、参加者一同が広間に集まり夕食会を行った。途中、参加者から差し入れていただいた地元のお酒やお土産の紹介があり、会場は大いに盛り上がった。



写真1 講演中の様子

セミナーの2日目は、9時からのポスター講演で始まった。コアタイムを前半と後半の2回に分け、36件の講演(学生)が行われ、活発な議論が交わされていた(写真2)。その後、3件の新製品紹介講演に移り、日本分光株の中村拓世氏から「紫外可視分光法 水平置き積分球を用いた特殊形状試料の測定法」と題して、(株)島津製作所の星 大海氏から「最新 LC-MS システムによる PFAS 分析のご紹介」と題して、(株)共立理化学研究所の上田 実氏、大森寛子氏から「手のひらサイズの水質測定器 パックテスト〜新製品と製品改良に向けた取り組みの紹介〜」と題したご紹介をいただいた。続いてポスター講演の優秀ポスター発表賞(10件)の表彰が行われ、閉会式後、恒例の記念撮影(写真3)を行い散会となった。



写真2 ポスター発表の様子



写真3 集合写真

今回の夏期セミナーを開催するにあたり、過去に利用したことのある宿泊施設がコロナ禍に閉鎖したり、アフターコロナで宿泊費用が高騰したりと、開催場所の確保に大変苦労した。さらに、予約していた施設も1月の能登半島地震の影響で浄化槽が破損し、休業。再営業の見込みは不明とのことで、開催施設探しからの再スタートとなった。加賀谷先生からのご助言で、富山県コンベンションビューロに相談することとなり、ご協力いただいた職員のご尽力のおかげで今回の会場を確保することができた。富山の9月1日前後の日程は「おわら風の盆」が開催されるため、市内のすべての宿泊施設が埋まる。また、慣例に従って、金・土曜日で開催すると宿泊費用が高く付くために赤字になってしまう。そのため今回は、木・金曜日の開催となった。平日に参加者が集まるかどうかが不安であったが、定員の80名の参加登録があった。不運にも大型台風の上陸と同日の開催となり、数人がキャンセル、新製品紹介も1件はオンラインでの発表となったが、大きな混乱もなく、会期2日目は天候も持ち直し、朝方には部屋から立山を仰ぐこともできた。招待講演では、極めて多忙な先生お二人からの貴重なご講演を拝聴することができ、学生はもちろん、筆者らも大いに刺激を受けた。遠田先生が発案し、最近の夏期セミナーでは定着してきたポストク・ブレドク依頼講演も盛況で、国際色豊かな研究発表に参加者一同が熱心に耳を傾けていた。「ゆーとりあ越中」の小西弘晃氏と山本欣史氏のお心遣いのおかげで、参加者の皆様に格安で富山の地の料理を振舞うことができ、さらに、夏期セミナーの裏のメインイベントとも言える2次会も深夜まで盛大に開催され、世代を超えた産学官の研究者間の親睦を大いに深めることができたことと思う。温泉の休憩室で屯していた参加学生らが「去年から学会に参加しておけば良かった」などと話しているのが耳に入り、筆者らも仕事名利を感じた。2日目のポスター発表でも、やはり施設側のご厚意により会場を無料で提供していただき、リラックスしながらも活発な議論の場となった。初めての学会発表となった学生も多くいたかと推測するが、畳の部屋での思い出深いポスター発表になったのではないだろうか。来年は静岡、翌年は愛知、翌々年は福井での開催が予定されており、中部支部の高いアクティビティを象徴するイベントのひとつとして盛会となることを期待している。最後に、広告と新製品説明の提供いただいた17社の企業様、ご参加していただいた先生・学生の皆様、実行委員としてご協力いただいた先生方とアルバイトの学生諸君に心

から感謝の意を申し上げたい。

〔実行委員：富山大学 倉光 英樹、佐澤 和人〕



### 2024年度CERIクロマトグラフィー分析賞 授賞者

本賞は、(公社)日本分析化学会・液体クロマトグラフィー研究懇談会(LC懇)が「液体クロマトグラフィーを利用した研究分野で優秀な研究成果を挙げた者に授与する」と規定する褒賞であり、(一財)化学物質評価研究機構(Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, CERI)の協力を得て2018年度より運用を開始している。2024年度は、本年8月末日を期限として候補者の推薦公募を行った。期日までに提出された候補者の推薦理由書、研究業績などをもとに、選考委員会で審議した結果、LCシニアクラブ所属の西岡亮太氏(推薦者:三上博久氏)を授賞候補者として選出した。2024年度LC懇第6回拡大運営委員会(9月20日)において、選考委員長より上申された上記結果を協議した結果、西岡氏への授賞が正式に承認された。西岡氏の研究業績名は、「HPLC用新規キラル固定相の開発とそのエナンチオ分離特性の評価」である。以下、授賞の対象となった研究業績等の概要を紹介する。

#### 研究業績の概要

本研究業績は、医薬品の開発、製造などで重要な役割を果たすキラル固定相開発に関するものである。理論的考察によって、キラル固定相の選択法や新規キラル固定相開発の指標となる有益な知見を得ている。本研究で開発した固定相の多くが市販されており、医薬分野を始め広範な分野での貢献が期待される。以下に研究業績の概要をまとめる。

1. キラル擬18-クラウン-6-エーテル誘導体を、アミド結合を介してシリカゲルに共有結合させた新規キラル固定相を設計した。共有結合とすることで耐久性を高め、移動相組成の選択に自由度を与えた。クラウンエーテル化学結合形のキラル固定相として、当時、世界で初めて製品化に成功した。
2. キラル固定相のエナンチオ選択能発現におけるスペーサーの効果を考察し、シクロデキストリン形固定相に糖鎖構造スペーサーを導入すると、分離性能が向上することを見いだした。その結果、特にフラボン類に対する顕

著なキラル選択能を獲得した。

3. シクロデキストリン形固定相において、水酸基の化学修飾がエナンチオ分離特性に大きく影響することを考察し、水酸基をアセチル化したキラル固定相が、多くのキラルアミンに対して優れたエナンチオ分離能を有することを示した。医薬中間体や生理活性物質など、重要な芳香族キラル化合物のアプリケーションデータを多数公表した。
4. キラル第一級アミンの分離において、クラウンエーテル形キラル固定相とアセチル化シクロデキストリン形キラル固定相が、ゲスト化合物の置換基の違いに対して相補的なエナンチオ分離能を有することを見だし、その要因をホストゲスト相互作用様式の差に着眼して説明した。
5. らせん状ポリフェニルアセチレン誘導体を新規キラル固定相に導入し、芳香族キラルアルコールに対して汎用的に優れたエナンチオ分離能を発揮することを明らかにした。また、表面多孔性シリカ担体が適用できることを示した。
6. キラル固定相のエナンチオ分離特性の考察をもとに、キラル分析種の官能基依存的キラル固定相選択法を提示した。

上記の西岡亮太氏の業績は、(株)住化分析センターに勤務した後半の1995年から20数年間の成果であるが、2002年に液体クロマトグラフィー研究懇談会の役員に就任して以来の長きに渡る貢献は特筆に値する。たとえば、例会オーガナイザー、研修会講師、書籍の分担執筆・査読、専門委員(2022年)、運営委員(2023年～)、電子ジャーナルの編集委員(2024年～)への就任など、枚挙にいとまがない。

以上のように、西岡亮太氏のキラルクロマトグラフィー分野の発展に寄与する技術的・学術的貢献、ならびに本研究懇談会を中心とする学会活動を通じた社会的貢献は高く評価され、CERIクロマトグラフィー分析賞授賞に相応しい人物と評価された。

なお、西岡氏の業績に関する詳細は、LC研究懇談会の電子ジャーナル「LCとLC/MSの知恵」第9号(2024年12月15日発行予定)に掲載し、受賞講演と表彰・副賞の授与は第30回LC & LC/MSテクノプラザの初日(2025年1月15日、大田区産業プラザPiO)に行う予定である。

[液体クロマトグラフィー研究懇談会・委員長 中村 洋]



## 2024年液体クロマトグラフィー科学遺産認定

(公社)日本分析化学会・液体クロマトグラフィー研究懇談会(LC懇)は、2018年度より「液体クロマトグラフィー科学遺産」の認定事業を開始し、7年目の本年は8月末日を期限として推薦公募を行った。期日までに提出された複数の推薦書につき、2024年液体クロマトグラフィー科学遺産認定委員会(9月17日)で審議した結果、坂本和則氏(LC懇個人会員番号: LC1A22002、関東化学(株)推薦の「HPLC用及びLC/MS用高純度溶媒・試薬群」(所有者: 関東化学(株))を液体クロマトグ

ラフィー科学遺産第7号候補として選出した。2024年度LC懇第6回拡大運営委員会(9月20日)において、認定委員会委員長より上申された上記結果を審議し、これを承認した。「液体クロマトグラフィー科学遺産」とは、その認定に関する規定第2条に、「日本における液体クロマトグラフィーの発展にとって、歴史的な観点から顕著な貢献があったと認められるものを指す」と定義されている。認定第7号となった「HPLC用及びLC/MS用高純度溶媒・試薬群」の認定理由の概要を以下に示す。

1944年(昭和19年)に創立された関東化学(株)は、溶離液、標準品、前処理用試薬など、分析に用いる試薬を長年継続して安定供給している国内有数の総合試薬メーカーとして知られる。今回、科学遺産認定となった主な製品群とその特徴は以下のとおりである。

- ① **HPLC用溶媒(HLC-SOL)**: 1978年に「HLC-SOL」を発売し、一部製品は長年培った独自の製造技術と厳しい品質管理により、パーティクル(微粒子)の数値的な保証を実現し、日本薬局方および海外薬局方の規格にも適合している。
- ② **LC/MS用溶媒**: 2003年には「LC/MS用溶媒」を発売し、近年、水道法における水質管目標設定項目として有機フッ素化合物(PFOS・PFOA)が設定されたことに伴い、PFAS試験適合性の保証を追加し、水質検査に適応可能なLC/MS用溶媒として提供している。さらに、2024年8月には、水道法要検討項目に設定されているPFHxS保証を追加した。
- ③ **プレミックス溶媒(調製済溶離液)**: LC/MSの普及に伴い、イオン化促進剤として酸を添加した溶離液の要望を受けたことを背景に「0.1vol% ぎ酸-アセトニトリル」「0.1vol% ぎ酸-蒸留水」などの酸があらかじめ添加されたプレミックス溶媒の提供も行っている。
- ④ **HPLC用(医薬品試験用)試薬**: 医薬分野では、「HPLC用(医薬品試験用)」規格は、日本薬局方(JP)の試薬規格をベースにした弊社独自の規格、米薬局方(USP)および欧州薬局方(EP)の液体クロマトグラフィー用規格を保証した医薬品試験をグローバルに対応できる製品もある。2023年には、製薬業界からの要望に応じて、HPLC用(医薬品試験用)にJIS特級の規格項目を追加している。JIS特級と液体クロマトグラフィー用の双方の用途で使用できるようになり、プレミックス溶媒と同様に試薬管理、廃棄試薬、受入検査など、ユーザーの負担軽減に繋がる製品となっている。
- ⑤ **残留農業試験用・PCB試験用溶媒/ダイオキシン類分析用溶媒**: 食品・環境分野では、食品衛生法における残留農薬基準、ポジティブリスト制度の設定や、水道水質基準の施行など、農薬類の測定が重要性を増し、これまで以上に極微量測定が求められる状況下で、2002年に国内唯一の精密蒸留塔を設備とする試薬溶剤工場を設立し、残留農業試験用・PCB試用溶媒、ダイオキシン類分析用溶媒など前処理に用いる溶媒も幅広く取り扱っている。
- ⑥ **2 mol/L TEAA 溶液, pH 7.0**: 新規モダリティとして注目される核酸医薬分野では、オリゴヌクレオチドの分析・

精製に使用される逆相クロマトグラフィーで、イオン対試薬と有機溶媒を混合した溶離液が用いられる。その中でもトリエチルアミン酢酸塩 (TEAA) は、凍結乾燥中に昇華して除去しやすく分取精製用として汎用的に用いられていることから、調製済みの「2 mol/L TEAA 溶液、pH 7.0」の供給を開始した。

以上のとおり、関東化学㈱は総合試薬メーカーとして溶離液、標準品、前処理用試薬など分析の根幹のひとつである試薬の提供を通じて貢献してきた。また、同社は1994年に品質マネジメントシステム「ISO 9001」の認証を取得することで品質保証体制の強化を図り、2000年に試験所の能力に関する国際規格である「ISO/IEC 17025」に基づく認定を取得することで国際的に通用する化学分析機関として、信頼性の高い試験結果を提供している。これらは、国内試薬メーカーとして初めての取得である。

昨年、液体クロマトグラフィー科学遺産認定に関する規程の第2条第5項に、「無形遺産については、当該分野の維持・発展において顕著な社会的あるいは歴史的貢献と認定されるもの。」が追加された。上述した関東化学㈱による長年に渡る高品質維持に関する取り組みと製品提供は、「科学の母である試薬・溶媒」の提供であり、顕著な社会的貢献そのものである。また、LC懇の創立50周年記念会(2024年12月3日)における永年団体表彰(30年)の対象企業であること、分析士会・協賛団体への率先加入などの学会支援態勢と共通するものであり、その企業姿勢と社会的・歴史的な企業価値の大きさは、正しく液体クロマトグラフィー科学遺産に値するものと認定された。

なお、認定第7号に関する詳細は、LC研究懇談会の電子ジャーナル「LCとLC/MSの知恵」第9号(2024年12月15日発行予定)に掲載し、認定講演と表彰は第30回LC & LC/MSテクノプラザの初日(2025年1月15日、大田区産業プラザPiO)に行う予定である。また、2024年の認定委員会委員は11名であるが、認定作業にあたったのは以下の10名である(◎印:委員長):伊藤誠治(東ソー)、井上剛史(北浜製作所)、榎本幹司(栗田工業)、岡橋美貴子(臨床検査基準測定機構)、熊谷浩樹(LCシニアクラブ)、神山和夫(ハウス食品グループ本社)、清水克敏(日立ハイテクサイエンス)、◎中村洋(東京理科大学)、西岡亮太(LCシニアクラブ)、三上博久(島津総合サービス)。

[LC研究懇談会・委員長 中村 洋]

## 2024年 POTY 賞授賞者

(公社)日本分析化学会(JSAC)・液体クロマトグラフィー(LC)研究懇談会のPOTY(Person Of The Year)賞は、非研究面からLC研究懇談会の運営に大きな貢献があった人物に与えられる褒賞である<sup>1)</sup>。

2024年POTY賞受賞候補者の推薦に関する会告は、JSACの機関誌「ぶんせき」誌3号(2024, M3)とLC研究懇談会のホームページに掲載され(推薦締め切り8月31日)、9月17日に選考委員会がMicrosoft Teamsにより開催された。その結

果、三上博久氏(株島津総合サービス)により推薦された榎本幹司氏(栗田工業㈱)が、9名の参加選考委員(欠席委員1名)により満場一致で受賞候補者として選考された。この選考結果は対面式で9月20日に開催された2024年度第6回拡大運営委員会で協議され、昨年度に続き榎本氏への連続授賞が正式に承認された。授賞題目は「インボイス制度導入に対する迅速且つスムーズな対応への貢献」である。以下、授賞対象となった榎本氏の業績を概説する。

榎本幹司氏は、LC研究懇談会において長年運営委員を務めており、取り分け環境分野の専門家として活躍している。2023年10月より始まったインボイス制度に対応するため、インボイス制度対応小委員長として基盤整備に取り組み、その運用の根幹となるインボイス制度準拠の領収書発行実務を行うとともに、業務の効率化および発行手順の構築、確立に注力した。具体的には、毎月の例会をはじめ、講習会やテクノプラザなどの参加者に対する領収書の発行にあたって、参加者名簿より参加者の希望に応じた宛名(社名、氏名等)を記した領収書のPDFファイルを一括発行するエクセルシートを作成し、メールによる領収書の送付等の業務を担った。さらに、領収書発行および発送の効率化を模索し、領収書のダウンロードサイトのURLを記載したメールを参加者に送付する外部システムを採用することにより、発行手順を構築および確立し、領収書関連業務の大幅な効率化をなした。

以上のように榎本幹司氏は、インボイス制度導入に対するLC研究懇談会の迅速かつスムーズな対応に多大な成果を挙げ、LC研究懇談会の活動に多大な貢献を果たした。榎本氏のこの業績は、今後のLC研究懇談会の発展にも大きく寄与するものであり、2024年度POTY賞に相応しいものと評価された。

なお、榎本氏の業績に関する詳細は、LC研究懇談会の電子ジャーナル「LCとLC/MSの知恵」第9号(2024年12月15日発行予定)に掲載し、受賞講演並びに表彰・副賞の授与は第30回LC & LC/MSテクノプラザの初日(2025年1月15日、大田区産業プラザPiO)に行う予定である。

1) 中村 洋:ぶんせき, 130 (2022).

[LC研究懇談会・委員長 中村 洋]

## 2025年液体クロマトグラフィー努力賞

標記努力賞は1995年、液体クロマトグラフィー研究懇談会に制定された若手・中堅会員に対する褒賞制度であり、「液体クロマトグラフィーに関する研究・技術が独創的であり、将来を期待される研究者・技術者が受賞の対象」とされている。今回は2024年8月末日を期日として推薦を募った。2024年9月17日より開催された標記受賞候補者選考委員会において協議した結果、アジレント・テクノロジー㈱所属の林 慶子氏(推薦者:熊谷浩樹氏, LCシニアクラブ)を授賞候補者に決定した。この結果を運営委員会(9月20日)に上申し協議した結果、林氏への授賞を正式に決定した。研究業績名は「HPLC分析の高度化を目指した前処理及び分離、検出手法の開発と応用」である。林氏への授賞対象となった研究業績の概要を、以下に紹介する。

林慶子氏は、アジレント・テクノロジー㈱に入社後、一貫して HPLC、LC/MS 分析のアプリケーション開発に従事してきた。この間、HPLC 分析の基本要素である試料前処理および分離、検出に関して、省力化、効率化に極めて有効な手法を多数開発し、それらを応用することによって、ワークフローの効率化や分析精度の向上を実現し、HPLC および LC/MS 分析の高度化を図ってきた。以下に、その概要を記す。

#### 1) 試料の前処理

①試料の前処理では、濃縮や精製、希釈などの処理が一般的に行われている。多くの分析ラボでは、手作業による精製と濃縮工程が一般的であり、前処理が完了したサンプルをバイアルに封入し HPLC 分析が実施されている。このプロセスは、手間がかかるだけでなく、処理中の誤操作など分析精度に影響を及ぼすことが少なくない。そこで、林氏はバルブを用いた多段階の分離および濃縮工程を組み込んだ分取精製システムを用いて、精製と濃縮工程を自動化して試料中の分析種だけを選択的に捕集する手法を開発した。この手法を応用して、微量不純物の高純度かつ高収量での前処理を可能とした。

②簡易の前処理をオートサンプラー内で注入前に実施するインジェクタープログラムを活用することにより、希釈や内標準添加及び誘導体化を自動化し、分析精度の向上やラボの生産性向上を図った。

③近年 Process Analytical Technology (PAT) が実用化され、医薬品、工業製品の生産における合成反応や培養過程の理解促進および重要品質パラメーターの把握を目的に、生産過程の経時変化を可視化するニーズが高まっている。HPLC は分離や定量性の面で優れているが、一般的な HPLC システムでは、ユーザーがサンプルをマニュアルでオートサンプラーにセットする必要がある。そこで、林氏は新規開発のバルブ開発を用いて、リアクターから反応液、培養液を直接オートサンプラー内の計量シリンジで吸引し、カラムに注入できるシステムを開発した。この注入システムを用いたオンライン LC では、サンプリングのタイミングを設定しておくだけで、反応液や培養液の経時変化を全自動でモニタリングすることが可能となった。このシステムは、クエンチや希釈といった前処理を自動で実施してから注入することも可能である。

#### 2) 分離

①逆相分配では、試料溶媒は移動相組成と同一、あるいは類似していることが理想とされる。ただし、スループットが求められる場合や化合物の安定性に問題がある場合には、強溶媒を試料溶媒とせざるを得ない場合がある。そこで、強溶媒で調製した試料の注入では、移動相と固定相との相互作用の他に、試料溶媒が溶質の分配に寄与してしまう結果、ピーク形状の悪化やブレイクスルー（非保持）が引き起こされる場合がある。たとえば、PFAS は高感度検出が必要とされる分析種であるが、メタノール中では安定して測定できる。その一方で、水溶液中では回収率の低下を引き起こすことが知られている。アジレント・テクノロジー社が新規に開発した Feed 注入は、サンプル注入時に移動相を用いて試料溶媒の溶出強度を下げる機能がある。林氏

は、この機能を利用することにより、強溶媒中の溶質をカラムの先端に保持させ、試料溶媒によるピーク形状異常を防ぐ手法の開発に成功した。この手法は、グラジエント分離において特に有効であることが示された。

②高効率なサブ 2  $\mu\text{m}$  カラムの進化によって、逆相分配の分離効率は飛躍的に向上してきた。しかしながら、複雑な混合物サンプルや複数の分離手法を組み合わせる必要がある化合物など、一般的な HPLC では分離が困難な場合がある。このような場合、多次元 LC が有効であることは知られていたが、装置構成の複雑さやデータ解析の煩雑さから、実用的な手法とはなり難い状況であった。そこで、林氏は新たに開発された多次元 LC 用バルブを用い、1 次元目の分離カラムからの溶出液の一部もしくはすべてを 2 次元目に移送し、多次元分離をオンラインで実現できるシステムを開発した。このシステムは、食品中の多成分一斉分離や、不純物ピークのより詳細な検出、複数の分離手法を組み合わせたサンプルの特性の評価等に有効であった。

#### 3) 検出

①主成分と不純物の濃度が大きく異なる不純物分析などにおいては、一度の分析で両方の定量結果を得ることが困難である。これは、検出器のダイナミックレンジに限界があるためであるので、主成分の定量と不純物の定量の分析を希釈倍率の異なるサンプルを用意したうえで、各々実施していた。そこで林氏は、光路長が異なる二つのセルを用いてダイナミックレンジを拡大したハイダイナミックレンジ (HDR) ダイオードアレイ検出器を、微量不純物の分析に応用した。HDR ダイオードアレイ検出器は、従来の紫外可視吸光度検出器のダイナミックレンジが 2000 mAU 前後であるのに対し、6000 mAU 超までの非常に広いダイナミックレンジを有している。この手法を用いることで、従来 2 回注入して得ていた定量結果を 1 度の注入で得ることが可能になった。

② HPLC では、移動相にリン酸塩緩衝液が多用されてきた。リン酸塩緩衝液は、緩衝能の強さや UV 透過限界の低さなどの利点がある一方で、不揮発性であるため LC/MS にはそのまま適用することができない。リン酸塩緩衝液を利用した HPLC 分析を LC/MS に適用するため、ギ酸や酢酸などの揮発性添加剤に変更すると分離の選択性が変化してしまうことがあり、分離と検出を両立する条件の設定が困難である場合が多い。そこで、林氏は多次元 LC を応用し、リン酸塩緩衝液を用いた 1 次元目の分離において、MS で検出したいピーク部分をループに貯留し、2 次元目でリン酸塩を脱塩した後 MS で検出する手法を開発した。これによってリン酸塩緩衝液等の不揮発性移動相を用いた分離と LC/MS 検出を両立することが可能になった。

③ UV 検出が困難な化合物には、示差屈折率検出器 (RID) や蒸発光散乱検出器 (ELSD) が一般的に用いられている。しかしながら、RID ではグラジエント分離が困難なことや、ELSD では検量線のリニアリティとダイナミックレンジに課題があることなどの理由で、LC/MS による検出

が必要とされる場合がある。一方、LC/MSはHPLC用の他の検出器と比較した場合、設定するパラメーターが多く、設定次第では良好な結果が得られないこともある。そこで林氏は、新たに開発された四重極MSの自動測定モードを使用する測定を試みた。自動測定モードは、測定したいモード(ScanかSIM)、極性、レンジやm/zを入力するだけで四重極MSの測定が可能である。UV検出が困難な化合物の例として、二重結合を有しないグリコール類や脂肪酸類について自動測定モードの評価をしたところ、良好な結果が得られた。

- ④ LC/MSで多用されているエレクトロスプレーイオン化(ESI)は、液滴の噴霧と乾燥ガスによる脱溶媒過程で、揮発性の高い化合物は移動相と共に揮発してしまうことが多く、高揮発性化合物への適応事例は多くはない。高揮発性化合物の分析には一般にGCが用いられてきたが、近年、ヘリウムの供給不安が起り代替分析法のニーズが高まっている。そこで、林氏は移動相組成や乾燥ガス温度の最適化によって、高揮発性化合物のLC/MS分析を検討した結果、カンフルやメントールを検出する事が出来た。ヘリウムの供給不安が続く中で、高揮発化合物の分析法の一つとして有用であると考えられる。

林 慶子氏の上記研究業績は、LC研究懇談会例会やLC & LC/MSテクノプラザにおける講演のみならず、LC研究懇談会の電子ジャーナル「LCとLC/MSの知恵」誌上でも広く公開されたものである。林 慶子氏のこのような実用的な業績は、氏の将来性とLC研究懇談会活動への積極的な参加もあいまって、2025年液体クロマトグラフィー努力賞授賞に値するものと高く評価された。

なお、林 慶子氏の受賞業績に関する詳細は、「LCとLC/MSの知恵」第9号(2024年12月15日発行予定)に掲載し、受賞講演と表彰・副賞の授与は第30回LC & LC/MSテクノプラザの初日(2025年1月15日、大田区産業プラザPiO)に行う予定である。

[LC研究懇談会・委員長 中村 洋]



### 第398回液体クロマトグラフィー研究懇談会

標記LC研究懇談会が日本分析化学会第73年会(名古屋工業大学、2024年9月21日~23日)の初日、F会場の16.00~16.30の枠で開かれた。参加者は約50名であった。講師は神山和夫氏(ハウス食品グループ本社株)、講演題目は「機能性食品の開発におけるLC定量分析」であり、座長は筆者が務めた。神山氏が勤務される中央研究所では、食品の着色料、香辛料、肝機能改善・抗炎症作用を持つ生薬として知られるウコンの肝機能改善作用に着目し、新規機能性成分の同定、機能性の生化学的試験などを行ってきた。これらの各種試験には、ウコンに含有される各種の低分子成分の正確な定量が必要である。従来法は逆相HPLCで分離後に吸光光度検出器で測定するものであるが、悩みは各成分の標準物質が高価であったり、入手が困難であったりする点であった。この点を解決すべく神山氏

が取り上げたのが相対モル感度(relative molar sensitivity, RMS)法である。ここで、日本薬局方の一般試験法 3. 液体クロマトグラフィーに記載されたRMSに対する定義・注釈を紹介すると以下のとおりである。

~~~~~  
相対モル感度: 基準とする物質の単位モルあたりのピーク面積またはピーク高さに対する被検成分の単位モルあたりのピーク面積またはピーク高さの比である。各機器分析の相対モル感度法では、得られたクロマトグラムから、基準物質に対する被検成分のピーク面積またはピーク高さの比を求め、この比を別に規定する相対モル感度で除して、基準物質に対する被検成分のモル比を求める。次に、このモル比に対して基準物質に対する被検成分の分子量比を乗じることで質量比を求めることができる。したがって、基準物質を定量用内標準物質として検液に加えた場合、次の式により試料中の被検成分量を求めることができる。ただし、純度(P)の代数表記がない場合は、定量用基準物質試薬の純度を100%として用いる。

$$\text{被検成分量 (\%)} = (M_S/M_T) \times (A_a/A_s) \times (M_{W_a}/M_{W_s}) \times (1/\text{RMS}) \times P$$

ただし、 $M_S$ : 定量用基準物質試薬の採取量または濃度

$M_T$ : 試料の採取量または濃度

$A_a$ : 被検成分のピーク面積

$A_s$ : 基準物質のピーク面積

$M_{W_a}$ : 被検成分の分子量

$M_{W_s}$ : 基準物質の分子量

RMS: 被検成分の基準物質に対する相対モル感度

P: 定量用基準物質試薬の純度(%)

なお、 $M_S$ 、 $M_T$ は同じ単位を用いる。

~~~~~  
神山らは4-ヒドロキシ安息香酸エチル(HBE)を基準物質、ビスクロン(BC)とデヒドロジネロン(DZ)を被検成分に用い、それらの混合液をIH-NMRと逆相HPLCで測定した。その結果、RMSはBC/HBEでは0.69、DZ/HBEであった。次に、ウコン含有の14種類の製品にHBEを添加し、逆相HPLCでBCとDZの含量を測定した。その結果、「RMS法による含量」/「絶対検量線法による含量」は、BCでは0.995、DZでは1.016であり、いずれの方法でも同等の含量となった。さらに、ウコン含有の飲料1製品と錠剤1製品につき、4試験室間での逆相HPLC測定における再現性の確認を行ったところ、試験室内の相対標準偏差RSD<sub>r</sub>は0.7~1.7%、試験室間の相対標準偏差RSD<sub>R</sub>は2.0~7.3%であった。また、「RMS法による含量」/「絶対検量線法による含量」は、BCについては飲料製品で1.00、常時製品で0.973、DZについては飲料製品1.00、錠剤製品0.968であり、両方法で同等の含量となった。以上の結果は、RMS法を用いれば、安価な基準物質を用いて正確なHPLC定量が可能となることを示しており、天然物由来の多くの機能性成分の定量への展開が期待される。

[LC研究懇談会・委員長 中村 洋]



## 第 22 回生涯分析談話会

標記生涯分析談話会講演会が、(公社)日本分析化学会 (JSAC) 第 73 年会の初日、1 時間枠 (16.30~17.30) で名古屋工業大学 (名工大) 2 号館 3 階の K 会場で開催された (主催: 生涯分析談話会, 協賛: LC 研究懇談会)。名工大は、JR 鶴舞駅または隣接する地下鉄鶴舞駅から駅前に広がる鶴舞公園を通ると、徒歩 7~10 分程度の距離にある。鶴舞公園は、園内に名古屋市公会堂、八幡山古墳、噴水塔などもある総合公園である。年会 2 日目の 18 時から名古屋市公会堂の 4 階で開催された JSAC の懇親会で歓迎の挨拶をされた小畑 誠・名工大学長によれば、鶴舞公園は NHK の朝ドラ「虎に翼」で日比谷公園を想定したシーンに使用されたとのことである。

さて、生涯分析談話会の講演者は、年会や討論会の開催地区の重鎮をお願いするのが恒例であるが、今回は名古屋地区ゆかりの重鎮の体調やご都合で事前の調整が難航していた。ところが、第 74 回分析化学討論会 (5 月 18 日・19 日、京都工芸繊維大学) のポスター発表会場でたまたま齋藤 徹教授 (北見工業大学) に遭遇し、氏が来年定年になったら奥様の実家である名古屋に住まわれるとの話をうかがい、名工大大会時の生涯分析談話会での講演をお願いし、その場で快諾を得た。さっそく、田端正明前幹事を引き継いで新しく幹事になられた伊藤一明氏に講師が決まったことを連絡し、生涯分析談話会のメンバーへの開催のご案内をお願いした。

生涯分析談話会講演会の当日、会場には講師の齋藤教授や常連 (下記参照) に加えて、本会のメンバーである尾崎幸洋氏、渋川雅美氏、などとともに、一般の学会参加者も合わせて約 40 名が聴講に集まった。齋藤 徹教授の講演題目は、『研究指導における「問い」の設定力』であった。齋藤教授は、1986 年東北大学工学研究科博士後期課程 (四ツ柳隆夫研究室) を中退後、同年北海道大学工学部化学系共通助手 (渡辺寛人研究室)、1995 年東京薬科大学生命科学部講師 (松原チヨ研究室)、1999 年名古屋大学大学院工学研究科助教授 (平出正孝研究室) を経て、2014 年 4 月に北見工業大学工学部教授に就任された。

齋藤教授の講演の大半は、北見工業大学の教授に就任されてからの研究・教育指導の方法論とその成果に関するものであった。赴任当時の北見工業大の偏差値は、他の国立大学に比べ決していばれるものではなかったが、齋藤教授は学生・院生の意識を変えることに努め、いくつも受賞にあずかる研究成果を取めた。従来、業務管理の改善方法として 1950 年代に提唱された PDCA サイクル【Plan (計画) → Do (実行) → Check (評価) → Act (改善)】が知られるが、最近では、これに代わるフレームワークとして OODA サイクル【Observe (観察) → Orient (方向付け) → Decide (意思決定) → Act (行動)】に注目が集まっている。

齋藤教授は研究室員に研究目的を達成するため、「どうすればよいか」「何をすればよいか」を考える課題解決型の姿勢を教え、「失敗も視点を変えれば成功」と教え、「自分の頭で考え行動する」自律性が備わった学生・院生を育てあげたのである。齋藤教授に講演をお願いした時点では、2024 年度学会功労賞 (「水系分離化学の設計と応用技術の開拓および分析化学

教育への貢献」が研究業績)のご受賞を存じ上げなかったが、講演をうかがった参加者にとっては、栄えあるご受賞もむべなるかなと得心した次第である。



齋藤教授の講演会が終了後、参加者の有志で記念写真を撮り、常連 (木村 優、長谷川佑子、寺部 茂、小熊幸一、田端正明、本水昌二、中村 洋、奥村 稔、渡會 仁、田中俊逸、伊藤一明の各氏、推定年齢順) に加えて、講師の齋藤教授、懇親会から参加された水谷晶代氏を加えた 13 名で鶴舞駅近隣の「ほんのり家」で情報交換会を行った。旬魚と地酒を味わいながら、全員の近況報告や思い出話をうかがい、2 時間余り愉快的な時間を過ごした。翌日は年会 2 日目、名古屋市公会堂の 4 階で行われた年会の懇親会に参加し、2 日続けて大勢の方々と再会と互いの無事を祝した。なお、来年の北海道年会 (2025 年 9 月 24 日~26 日、北海道大学工学部) 時に予定する第 24 回生涯分析談話会は、田中俊逸氏に現地世話人をお願いすることとなった。



年会懇親会

(右から渡會 仁先生、木村 優先生、山本博之会長、筆者)

〔生涯分析談話会・会長 中村 洋〕



## 執筆者のプロフィール

(とびら)

四宮 一総 (SHINOMIYA Kazufusa)

(元)日本大学薬学部、千葉大学大学院薬学研究科博士後期課程修了。薬学博士。《主な著書》“Encyclopedia of Chromatography”, (共著), (Marcel Dekker, Inc.). 《趣味》史跡巡り。

E-mail: shinomiya.kazufusa@outlook.jp

(ミニファイル)

長尾 圭悟 (NAGAO Keigo)

株式会社リガク プロダクト本部アプリケーションラボ (〒196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12)。中央大学大学院理工学研究科応用化学専攻。

(トピックス)

中神 光喜 (NAKAGAMI Koki)

豊橋技術科学大学大学院工学研究科応用化

学・生命工学系 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)。豊橋技術科学大学大学院工学研究科応用化学・生命工学専攻博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》合成高分子材料のクロマトグラフィー関連技術への応用。

E-mail: nakagami@chem.tut.ac.jp

上田 忠治 (UEDA Tadaharu)

高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 (〒783-8502 高知県南国市物部乙 200)。神戸大学大学院博士後期課程・中退。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》新規ポリオキシメタレート合成および電気化学的酸化還元反応解析。《趣味》旅行, スポーツ。

E-mail: chuji@kochi-u.ac.jp

(リレーエッセイ)

唐島田 龍之介

(KARASHIMADA Ryunosuke)

東北大学大学院環境科学研究科 (〒980-

8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1)。東北大学大学院環境科学研究科博士課程後期 3 年の課程修了。博士 (学術)。《現在の研究テーマ》金属錯体の機能創発と分離分析法の開発。《趣味》弓道。

E-mail: karashimada@tohoku.ac.jp

(ロータリー・談話室)

山田 高広 (YAMADA Takahiro)

東北大学多元物質科学研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)。京都大学大学院理学研究科博士後期課程。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》新しい無機化合物・機能性材料の開拓と新規合成法の開発。《主な著書》“次世代熱電変換材料・モジュールの開発-熱電発電の黎明-”, 第 1 章 3 節, 編纂: 日本熱電学会, (分担執筆), (エムシーエム出版), 46-53 (2020)。《趣味》手抜き料理。

E-mail: yamataka@tohoku.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。