

# ぶんせき 5

**Bunseki 2025**

The Japan Society for Analytical Chemistry





走査型プローブ顕微鏡  
Scanning Probe Microscope

# SPM-9700HT Plus

ナノの世界を身近に



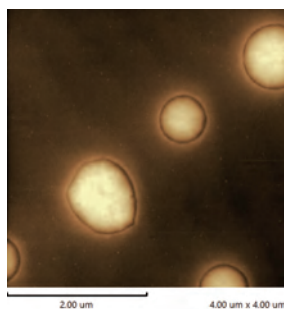
最新のユーザー支援技術「Analytical Intelligence」を備えたシステムとソフトウェアが、分析から解析までのワークフロー全体を最大限サポートします。

## NEW ナノ 3D マッピング Fast (オプション)

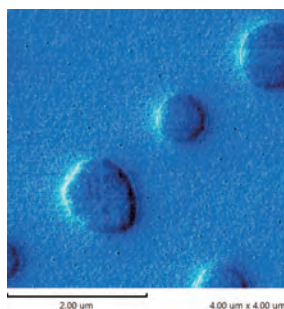
従来機 (SPM-9700HT) より、物性マッピングの時間を大幅に短縮。マッピング時間が短くなったことにより、安定した物性評価が実施できます。

ブレンドポリマー

観察時間 約 **27分**



形状像

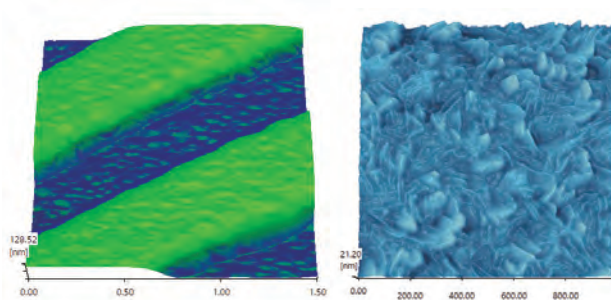


吸着力像

## NEW 観察条件の最適化 NanoAssist

設定するのは観察範囲のみ。そのほかの観察条件設定を自動で行います。オペレーターに依存しない観察を実現します。

NanoAssistで取得した形状像



回折格子

ニオブ (Nb) 薄膜



# 発表の場をつくる



珠 玖 仁

毎年東北支部で主催・共催してきた行事の中には、何十年も続けて開催されてきた伝統ある学会から、若手を中心に企画されたもの、関東支部と合同のものや他学会とのコラボで開催されているものなど実に多岐わたります。年ごとに、参加するメンバーもトピックスも特色があり、私個人に限っても20年の歳月の積み重ねであり、実に感慨深いものがあります。東北支部の活動を通して、全国の日本分析化学会会員の皆様とお会いし、分析化学とかかわりをもった方々、さらにその関係者との交流の輪を深めることができることに対し、大変ありがたく感じております。

発表の場は、研究室内のセミナーで行われる論文紹介や中間報告から、地方の学会、全国大会、国際大会など様々あります。聴き手の反応、交わされた質疑応答のコメントにより、発表者だけでなく、その場を共有した全員に何かしらの気づきがあることでしょう。発表の場で、極めて重要な何かの結果が示されたときに、見逃してしまうのか、それに気が付いて掘り下げてみよう、と思うかは本人次第のところもあるでしょうし、同じ個人であってもその時その時により異なるリアクションをし、個々人のなかに知識や経験が蓄積されていくものです。

論文を発表するときに、私たちは誰に向かって情報を発信していくのか？ そもそも、なぜ、私はこの論文を書いているのか？ 一方で、過去の偉大な科学者の中には、まるで日記でも書くように、誰に見せるあてもなく、歴史に残る定理や法則を書き遺した方々もいます。本当のところ、何かを発表する理由は一つではないのではないか、と思ったりもいたします。

つれづれと書きつらねてまいりましたが、少しでも有意義な発表の場を提供できるよう心掛けながら、また東北支部の皆さんのご協力を仰ぎながら、支部長の責を果たしてまいりたいと思います。

[SHIKU Hitoshi, 東北大学, 東北支部長]

# イオンクロマトグラフィーにおける 測定上の注意点

小林 泰之

## 1 はじめに

イオンクロマトグラフィー (ion chromatography, IC) は、1975年に Hamish Small らにより発表されて以来、50年を迎える。この間、ICの進歩は著しく、無機イオンの定量法としてなくてはならないものとなった。主に水質試験方法として多くの公定試験法<sup>1)~5)</sup>に採用されているが、その応用範囲は水質関連にとどまることなく拡大している。IC技術の進展に関しては、本誌に掲載されている進歩総説<sup>6)~12)</sup>を参考にしてほしい。

ICの特長は、試料水中の微量イオンを短時間に、かつ化学形態別/価数別に一斉分析が可能などところにある。測定対象イオンの種類や測定条件にもよるが、10~15 minで8~15成分のイオンを分離でき、数 $\mu\text{g/L}$  (ppb) ~ $\text{mg/L}$  (ppm)の定量が可能である(注入力: 20~50  $\mu\text{L}$ )。また、濃縮カラムと呼ばれるミニカラムを用いて測定対象イオンをインライン濃縮した後、分離・検出する方法(濃縮カラム法)を用いれば、 $\text{ng/L}$  (ppt)レベルの定量も可能である<sup>4)~5)</sup>。

しかしながら、測定対象イオン間の濃度差が極めて大きい試料も多く、期待する分離や測定精度が得られないことがある。例えば、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオンは、一般的な水環境中に数十~数百 $\text{mg/L}$ で存在し、ときには、%オーダーものこれらイオンが含まれている試料もICの測定対象となる。これに対して、健康影響が問題とされる亜硝酸イオンやアンモニウムイオンは数十 $\mu\text{g/L}$ 以下での測定・管理が必要とされている。

技術が進歩したとはいえ、一回の測定で濃度差が極端に大きい成分を一斉かつ高精度に定量することはできない。そのため、希釈や共存成分の除去などの前処理が必要不可欠となるが、ICの測定対象は我々の身近に存在しているイオンである。溶液調製や希釈に用いる水に含まれていたり、使用する器具類や前処理ツールなどに付着したりしていたら、汚染/コンタミネーションに気付かずに測定してしまうことになる。揮発性を有するイオ

ンであれば室内大気も汚染原因となりうるし、人の存在そのものも汚染原因となるかもしれない。このように、ICにおいては汚染対策が最優先課題であり、避けて通ることのできない永遠の課題である。

著者らは、夾雑成分(マトリックス)の除去とともに汚染の低減を目的に、インライン中和、インラインダイアリシス、インラインマトリックス除去などのインライン前処理手法の開発を行ってきた<sup>13)</sup>。また、超純水直接供給型ICシステムの開発も行った<sup>14)</sup>。これらの手法・技術の採用により、測定精度の向上とともに、自動化・省力化といった恩恵を得ることができる。しかしながら、実験者が試料や溶液の調製、器具の準備・管理から解放されるわけではなく、汚染の根本原因を完全に解消・払拭することはできない。

上述の通り、ICにおける測定精度・信頼性の向上は、汚染対策の質や達成度にかかっている。本稿では、著者らの経験やデータを基に、ICにおける汚染の実態と基本的な対策について解説する。

## 2 ICに用いられる水

通常、ICでは超純水製造装置で精製された純水を用いる。超純水製造装置で得られる水は、従来からの精製法により得られる純水と比較して高品質であるため「超純水」と呼ばれる。純水の製造方法および分析への影響に関しては、「分析化学」誌に掲載されている分析化学総説<sup>15)16)</sup>を参考にするとよい。

一般に、超純水製造装置で精製される純水の全有機炭素量(TOC)は $0.05 \text{ mg C/L}$ 以下、比抵抗は $18.2 \text{ M}\Omega$ 以上とされる。たとえば、比抵抗 $17.5 \text{ M}\Omega$ の水に含まれるイオン量はNaCl換算で $0.9 \mu\text{g/L}$ であるとされ<sup>15)</sup>、極限モル伝導度<sup>17)</sup>を $\text{Na}^+ = 50.11 \times 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$ 、 $\text{Cl}^- = 76.31 \times 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$ として計算すると $1.01 \mu\text{g/L}$ のNaClが含まれている水となる。溶離液の調製に用いる純水中にNaClが含まれていると、陰イオン分析では塩化物イオンの溶出位置に汚染量に相当する負ピーク(ベイクアウトピーク)が現れて、塩化物イオンの定量性が損なわれてしまう(負誤差の発生)<sup>18)</sup>。

超純水製造装置で精製された純水の採取には十分な注

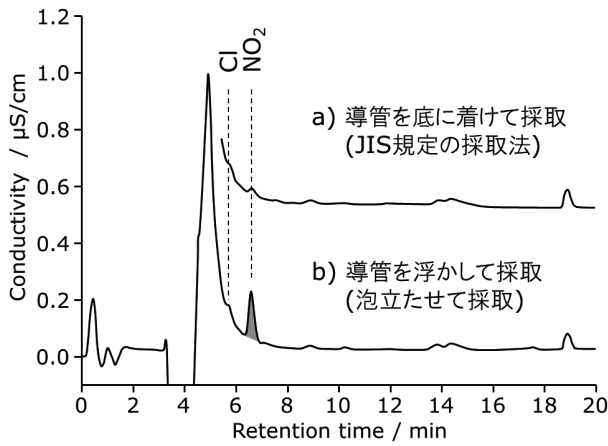


図1 超純水採取方法の違いによる汚染度合いの比較<sup>15)</sup>  
著者の許可を得て加筆。

意が必要である。JIS K 055<sup>4)</sup>およびJIS K 0556<sup>5)</sup>には、超純水製造装置の出口に採取用導管を接続し、その先端を採取瓶の底に付けて採取する、と記述されている。採取用導管が採取瓶の底から浮いていると、空気巻き込みが生じて空気中の成分が溶解してしまう。誤った方法で純水を採取した場合、塩化物イオンの汚染量は数 µg/L 以上、亜硝酸イオンは数十 µg/L にもなるとされる (図1)<sup>15)</sup>。この対策として、採取瓶を何らかのケース/覆いの中に入れて採取すれば、外気との接触が制限されて汚染を低減できるとされる<sup>16)</sup>。

「超純水」は有機物も無機物もまったく含んでいない水であるので、水溶性成分は速やかに溶け込んでしまう。採取された「超純水」を空気に触れた状態で放置しておくと、短時間で品質が低下して「超純水」ではなくなってしまう。採取時に TOC が 0.03 mg C/L であった純水を貯留すると、翌日には 0.11 mg C/L、3 日後には 0.54 mg C/L、さらに 7 日後には 1.10 mg C/L と 40 倍近くにもなってしまうとされている<sup>19)</sup>。

b) 混合標準溶液調製後1週間経過後

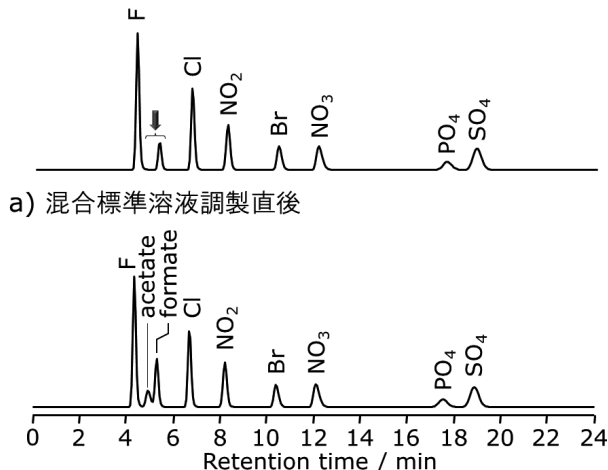


図2 タンク貯留水で調製した混合標準液クロマトグラム<sup>20)</sup>

TOCの増加は有機物の増加であるが、同時に微生物の増加も意味する。TOCの高い純水を用いて試料溶液を調製すると、溶液保管中にイオン濃度が変化してしまうことがある。図2に、長期間に亘ってタンク貯留された純水を用いて調製した陰イオン混合標準液のクロマトグラムを示す<sup>20)</sup>。図2b)は調製後約1週間冷蔵庫内で保管した溶液のクロマトグラムで、ギ酸イオンの減少、酢酸イオンの喪失が観察される。また、微小であるが塩化物イオンの増加もみられ、溶液保管中に変質してしまったことがわかる。

### 3 溶液調製に用いる器具・容器

溶離液の調製に始まり、検量線用標準液の調製、試料溶液の前処理、測定用溶液の調製などで、多種多様な器具・容器が使用される。身近なイオンを測定対象とするICにおいて、器具・容器が汚染の原因となることが多い。一般的な器具・容器の分析への影響に関しては成書<sup>21)</sup>に記述されているが、ここではIC固有の課題に絞って記述する。なお、体積計や計量器の精度は直接定量精度に影響する要因であるが、これらに関してはそれぞれの規格<sup>22)23)</sup>を参照してほしい。

#### 3.1 材質：ガラスか、樹脂か

溶液調製に用いる器具・容器の材質はガラスと樹脂に大別されるが、それぞれの特性を理解したうえで選択する必要がある。

図3に、ガラス製およびポリプロピレン (PP) 製バイアルに 1 mg/L のアンモニウムイオン溶液を封入し、一晩放置後に測定したクロマトグラムを示す。PP 製バイアルのアンモニウムイオンはまったく変化していないが、ガラス製-Bでは 8 % も減少している。一方、ナトリウムイオンはPP 製バイアルでは検出されていないが、ガラス製-Bでは 3.45 mg/L ものナトリウムイオンが検出されている。この結果は、ガラスからはナトリウムイ

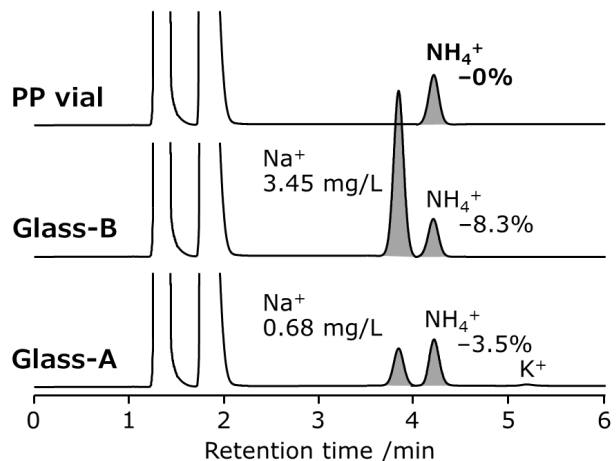


図3 ガラス製およびPP製バイアルからのイオンの溶出<sup>20)</sup>

オンが溶出し、アンモニウムイオンはガラスに吸着することを示している。

ガラスからは、その主成分であるナトリウムイオン、カリウムイオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオンのほか、微量の金属イオンが溶出するとされる<sup>21)24)</sup>。多くのガラス器具はホウケイ酸ガラス製であるため、ソーダ石灰ガラスに比べると溶出量は少ないが、微量イオン溶液の保存容器には適さない。なお、ガラス成分の溶出量はホウケイ酸ガラスのタイプにより異なり、Type I（記号JR-1）のほうがイオンの溶出が少ない<sup>25)</sup>。

一方、陰イオン分析で測定対象となる塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどがガラスから溶出することはない。そのため、陰イオン分析用の溶液調製では、陽イオン分析ほどの深刻な問題は生じない。しかし、金属含量の高いガラスには、リン酸イオンや多価有機酸イオンが吸着して減少してしまうことがある。

これらを考慮すると、樹脂製の器具・容器が好ましいということになるが、樹脂固有の問題もある。PPや高密度ポリエチレン（HDPE）などの汎用プラスチックには可塑剤や紫外線吸収剤などの添加剤が含まれているほか、成形時に使用される滑剤、帯電防止のための表面活性剤などが残存している<sup>21)</sup>。これらの成分に起因する未知ピークの発生や、測定対象成分の減少・消失が起こることがある。

一般に、フッ素樹脂は不活性で安定であるとされているが、成形時に熱分解してフッ素およびその構造に由来する化合物が発生する<sup>21)</sup>。著者らも、フッ素樹脂からのフッ化物イオンや酢酸イオンの溶出を確認しており、一般的な陰イオン分析にはフッ素樹脂製の器具・容器を使用しないようにしている。

### 3.2 用途に応じた使い分け

ガラス、樹脂ともに長所・短所があり、微量分析を行う場合には両者の使い分けが重要となる。

ガラスからナトリウムイオンが溶出するといっても、溶離液調製や mg/L レベルの標準液調製にガラス体積計を使用しても問題は生じない。しかし、 $\mu\text{g/L}$  レベルの標準液調製となると、陰イオン、陽イオンともに溶出や吸着が問題となることがあるため、PP製やHDPE製の体積計を用いる必要がある。ただし、樹脂の熱膨張率はガラスの約10倍も大きいため、質量を基に標線補正を行っておく必要がある。

もっとも注意すべき点は、溶液調製に用いる体積計は、陰イオン分析用と陽イオン分析用とをそれぞれ用意し、絶対に混用しないことである。当然、溶離液用と標準液用とを混用してはならない。また、溶離液用ボトルも陰イオン分析用と陽イオン分析用とを分けて使用しなければならない。

後述するが、溶液調製用の体積計は、汚染を避けた

め純水を封入した状態で保管する。この方法を励行していれば、体積計内部は常に清浄に保たれているので、濃度レベルの異なる標準液や試料溶液の調製に用いても問題はない。しかし、数十  $\mu\text{g/L}$  以下の低濃度試料溶液の調製には汚染が心配であるので、著者らは、低濃度専用の体積計（PP製またはHDPE製）を用意し、一般用途の体積計と混用しないようにしている。

### 3.3 試料溶液用樹脂製容器からのイオンの溶出

通常、標準液や測定用試料溶液の容器としてはPP製またはHDPE製のねじ口瓶を用いる。PPは、汎用樹脂の中でも添加剤量が少なく、イオン性成分の溶出・吸着も少ないため試料容器の材質として好適である。試料容器は、調製する標準液や試料溶液の容量に見合った容積（上部空気層が少なくなる容積）で、密閉性の高いものを選択する。なお、これらの容器は後述する方法で洗浄し、純水を封入して保管しておく。

未使用の樹脂容器からは高分子添加剤、滑剤、表面活性剤などが溶出する可能性がある<sup>21)</sup>。また、製造時あるいは保管時における汚染も危惧されるため、樹脂製容器からの溶出成分や溶出量、汚染状態を事前に評価しておく必要がある。材質の異なる樹脂容器に6時間封入した純水を測定した結果を表1に示すが、PP製容器が好適であることがわかる<sup>16)</sup>。著者らも同様の評価を行っており、蓋がセットされて納入されたPP製容器からの塩化物イオンおよびナトリウムイオンの溶出量は数  $\mu\text{g/L}$  であった<sup>20)</sup>。同様に、ポリエチレン（PE）製容器からの溶出量は十数  $\mu\text{g/L}$  であったが、蓋がセットされずに納品されたPE製容器では60  $\mu\text{g/L}$  もの塩化物イオンとナトリウムイオンが検出された。

低濃度標準液や高度に希釈した試料溶液は用事調製であり、残溶液は保管・再使用しないのが基本である。特に、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、有機酸イオン、アミン類などは比較的短期間に濃度が変化してしまう。溶液中の溶存酸素が原因の一つであるが、樹脂には微細な細孔がありガス（空気）が透過する。また、蓋の開閉が繰り返されると、空気との接触が繰り返されることによる汚染や微生物の混入も危惧される。

オートサンプラー用バイアルも同様に、樹脂製のものを用いるのが基本である。オートサンプラー用バイアル

表1 試料溶液用樹脂製容器からのイオンの溶出<sup>16)</sup>

bottle material	Cl	NO <sub>2</sub>	Br	NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>
blank	<1	ND	ND	ND	ND	ND
polypropylene (PP)	2.1	17	ND	8.2	ND	3.1
fluorocarbon polymer	3.5	23	ND	19	ND	17
polystyrene (PS)	9.2	73	ND	69	ND	16

純水を6時間封入後濃縮カラム法で測定。

単位： $\mu\text{g/L}$ ；ND：不検出。

からの溶出および吸着の評価結果は図3に示した通りである。なお、オートサンプラー用バイアルは小容量で精密洗浄が難しいため、基本使い捨てである。

### 3.4 器具・容器の洗浄

ガラス製の器具・容器の洗浄法に関しては既に報告<sup>21)26)</sup>があるので、ガラス体積計やガラス容器の洗浄法の参考となる。しかし、ICに用いる樹脂製試料容器の洗浄法としては適正とは思われないところもある。前述の通り、樹脂容器からは種々の添加剤やイオンが溶出する。したがって、測定精度を確保するには十分に洗浄された「枯れた」ものを用いなければならない。

以下に、著者らが行っている樹脂製試料容器の洗浄手順を示す。

- ① 未使用容器は、水道水の流水で十分洗った後、中性無リンタイプの器具用洗剤で表面および内部の汚れを洗う。外蓋や内蓋も同様に洗浄する。
- ② 中性無リンタイプの器具用洗剤を入れた大型容器中に1~2日浸漬する。
- ③ 水道水の流水で洗剤を洗い流した後、純水で洗浄する。
- ④ 純水を満たした蓋付保管容器に入れて浸漬する。
- ⑤ 2~4日浸漬後、容器および蓋を取り出し、純水で綺麗にすすぐ。
- ⑥ 蓋付保管容器の純水を入れ替え、再度容器・蓋を浸漬する。
- ⑦ 約1週間浸漬した後、純水ですすぎ、容器内に純水を満たし、純水を溢れさせながら蓋をする。
- ⑧ 純水を封入した状態で保管する。好ましくは、純水封入状態で蓋付保管容器中に浸漬する。

使用時には、封入しておいた純水を捨て、採取したての純水で十分すすいだ後、使用する。使用後の容器を再使用する場合には、溶液を捨てて純水で十分洗浄した後、上記④の工程から洗浄して保管する。

なお、ガラス体積計に関しても上記と同様の方法で洗浄し、純水封入状態で保管する。ただし、ガラスはガス透過性ではないので浸漬保管する必要はない。

## 4 測定環境からの汚染

μg/Lレベルの低濃度試料は、純水と比べてよいくらいきれいな水である。そのため、器具・容器に付着した汚染物質を溶かし込んでしまうだけでなく、開封放置していると実験室内大気中の揮発性物質を吸収して、思いもかけないトラブルを引き起こしてしまうことがある。したがって、測定環境からの汚染や人的な汚染などについて定期的な評価を行い、適正な対応を施しておくべきである。

### 4.1 室内環境からの汚染

通常、ガス状物質や粉塵の評価にはフィルタ捕集法やインピンジャ法が用いられるが、室内数箇所純水を入れたビーカーを一定時間放置しておくという方法で簡便的に実験室内の汚染状況を評価可能である。

純水 100 mL を入れた容器を実験室内数か所に一晚開封放置し、純水中の陰イオンを測定した結果を図4に示す<sup>20)</sup>。吸収液中からは、塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンが検出された。塩化物イオンは入口では 8.0 μg/L、実験室-1 および-2 では 2 μg/L 以下と、奥に行くにしたがって低い値となった。硝酸イオンおよび硫酸イオンも同様の傾向を示した。一方、亜硝酸イオンは 15~20 μg/L が検出され、部屋ごとの差は認められなかった。また、4分弱のところに溶出している有機酸イオンと思われるピークも変化はなかった。この原因は不明であるが、東京都内の比較的交通量の多い道路に面する実験室であるため、排ガスの影響があるのかもしれない。

陽イオンは、実験室入口で 10 μg/L レベルのナトリウムイオンとカリウムイオンが検出された。実験室の奥に行くにしたがって低い値となったことから、原因は外部の粉塵の持ち込みではないかと推定された。

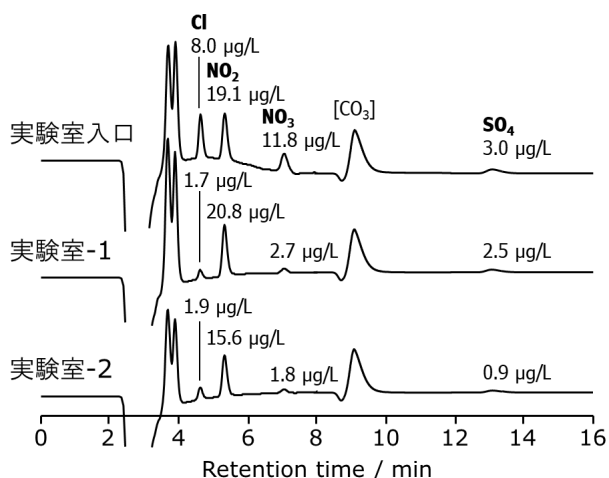


図4 室内環境からの汚染の評価<sup>20)</sup>

### 4.2 揮発性試薬による汚染

無機分析室では日常的に酸やアルカリを使用しているが、揮発性の試薬は深刻な汚染を引き起こす。

試験管立の両端に揮発性の酸（塩酸、ギ酸、酢酸）を置き、純水を入れたオートサンプラー用スピッツを中央に置いた。図5に、2時間経過後に測定した純水のクロマトグラムを示す<sup>20)</sup>。キャップを付けたものは一桁 μg/L であり、揮発性試薬の影響はほとんど受けていないと判断できる。一方、キャップ無しでは mg/L レベルの塩化物イオン、サブ mg/L レベルの有機酸イオンが検出され、高度な汚染が生じていることがわかる。

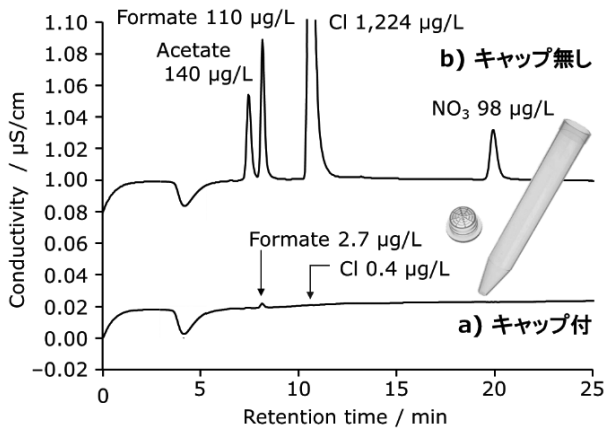


図5 揮発性を有する酸による汚染<sup>20)</sup>

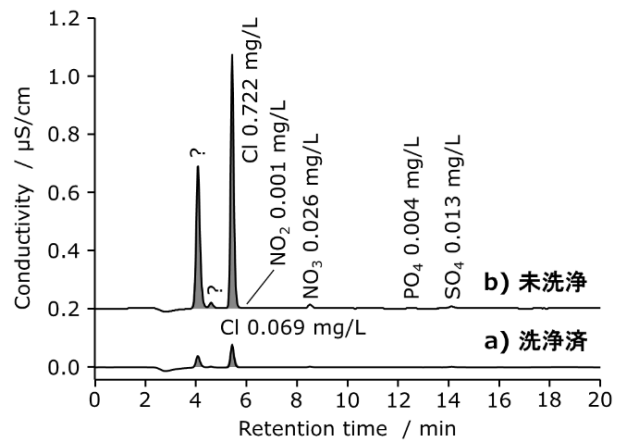


図7 指先が接触した純水のクロマトグラム<sup>20)</sup>

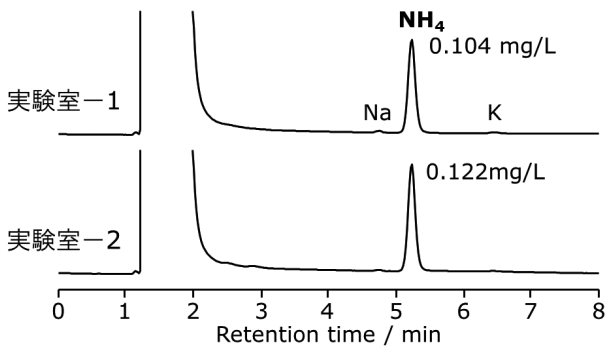


図6 アンモニア水使用後の実験室内空気汚染状況<sup>20)</sup>

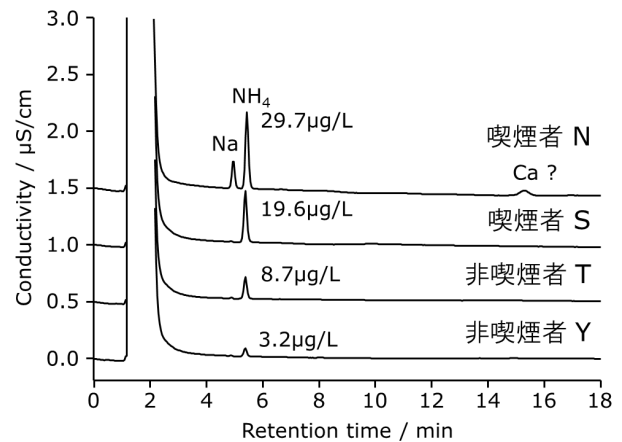


図8 呼気が吹き付けられた純水のクロマトグラム<sup>20)</sup>

アンモニアやアミンも蒸気圧が高いので注意が必要である。アンモニア水を使用した翌日の室内大気を、図4と同様の方法で調べた結果を図6に示す<sup>20)</sup>。二つの実験室からはほぼ同程度のアンモニウムイオン（サブ mg/L）が検出され、壁などへの吸着が疑われた。

濃厚な酸やアルカリはドラフト内での取り扱いが必須であり、一方、測定溶液の調製は専用のクリーンベンチなどの中で行うべきである。

#### 4.3 人が原因である汚染

純水や試料溶液に直接指を漬ける人はいないと思うが、指が触れてしまうだけでも深刻な汚染が生じる。汗中には、ナトリウムイオンが700~2800 mg/L、塩化物イオンが340~3600 mg/L含まれ、他にもアンモニウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、有機酸イオンなどが含まれている。

図7に、指先を接触させた純水のクロマトグラムを示す<sup>20)</sup>。洗剤で十分に洗浄した後、流水できれいにすすぎ、さらに超純水製造装置の超純水ですすいだ指先を付けた場合でも約70 µg/Lの塩化物イオンが検出された(図7a)。一方、特に洗浄していない指先を接触させたとき(図7b)には約10倍もの塩化物イオンが検出された。塩化物イオン以外にも種々のイオンが検出され、有

機酸イオンと思われる大きなピークも検出された。このピークは、酢酸イオンの可能性が疑われたが、溶出位置が異なり定性はできなかった。

呼気や唾液からの汚染も発生する恐れがある。図8に、純水を満たしたビーカーに呼気を吹き付けたときの汚染度合いを調べた結果を示す<sup>20)</sup>。喫煙者の場合には、20~30 µg/Lのアンモニウムイオンが検出された。実

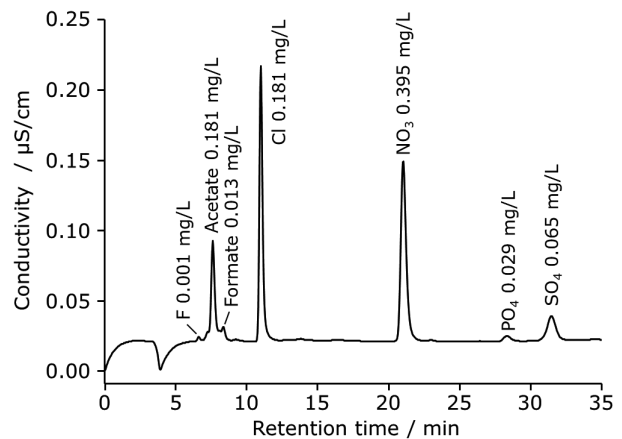


図9 ラテックス手袋からの陰イオンの溶出<sup>20)</sup>

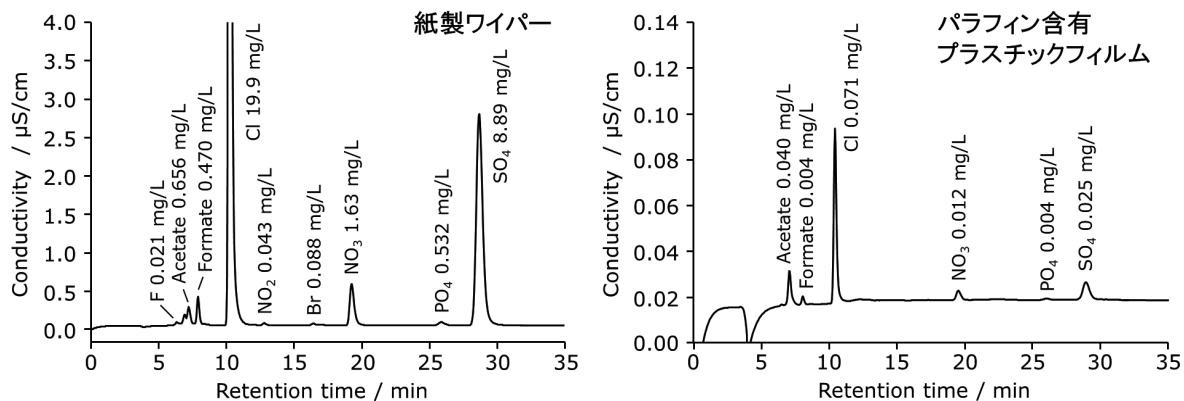


図10 紙製ワイパー（左）およびパラフィン含有プラスチックフィルム（右）からの陰イオンの溶出<sup>20)</sup>

験・試料調製前の喫煙は厳禁ということである。

実験室内では手袋やマスクの着用が必須であるが、溶液と接触する可能性のある手袋からの汚染も不安である。そこで、実験用のラテックス手袋の指一本を切り落として、先端から半分の長さの表面だけが接触するように純水に2時間浸漬して、浸漬液中の陰イオンを測定した<sup>20)</sup>。結果を図9に示すが、サブ mg/L レベルの陰イオンが検出され、指による汚染を避けるために着用する手袋そのものが汚染源となりうる事が示された。しかし、手袋の着用は必須であるため、表面を純水で洗ってから作業を始める必要がある。なお、実験用手袋は種々の材質のものが市販されているので、ここで示したような方法で事前評価を行い、目的に見合ったものを選択するべきである。

#### 4.4 実験用消耗品からの汚染

最後に、実験用消耗品からの汚染について記述する。容器や器具が濡れているとき、紙製ワイパー（紙製ウエス）を多用するだろう。また、容器やビーカーの蓋代わりにパラフィン含有プラスチックフィルムを使うこともあると思う。ともに便利な実験用消耗品であるが、これらが汚染源とならないとも限らない。

薄手の紙製ワイパー1枚（120 mm × 215 mm）を50 mLの純水に漬け込んだときのクロマトグラムを図10左に示す<sup>20)</sup>。塩化物イオンが20 mg/Lも溶出し、硝酸イオンや硫酸イオンも mg/L レベルの量が検出された。一方、パラフィン含有プラスチックフィルム（50 mm × 5 mm に切断して使用）を浸漬したときのクロマトグラムを図10右に示すが、溶出イオン量は数十 μg/L レベルと微量であった<sup>20)</sup>。しかし、試料溶液の蓋に使用するのは好ましくない。これらの他にも種々の備品・消耗品があると思うが、定期的な評価を行うと共に、用途を規定しておくべきである。

## 5 おわりに

本稿では、著者らの経験を基に、ICにおける汚染の

発生要因、汚染の実態、そしてその基本的対策に関して概説した。分析機器の進歩につれ検出下限や測定精度は大幅に改善されたが、溶液調製や試料前処理が不要になったわけではなく、汚染の問題は依然として存在している。むしろ、以前にも増して深刻になったように思われる。「測定対象が身の回りのイオン」というICの宿命が続く限り、汚染とは縁を切ることができないだろう。ICにおける汚染対策は経験則に頼らざるを得ない部分が多く、この見えない技術の伝承が測定精度確保における重要な鍵を握っていると思う。本稿が、皆様の問題解決の一助にでもなれば幸いである。

## 文 献

- 1) 厚生省生活環境局水道環境部監修：“上水試験方法”，（2020），（日本水道協会）。
- 2) JIS K 0101, 工業用水試験方法（2017）。
- 3) JIS K 0102, 工場排水試験方法（2019）。
- 4) JIS K 0553, 超純水中の金属元素試験方法（2002）。
- 5) JIS K 0556, 超純水中の陰イオン試験方法（1995）。
- 6) 及川紀久雄, 小泉範子, 野々村誠：ぶんせき（*Bunseki*）, **1994**, 111.
- 7) 井上嘉則, 熊谷浩樹, 鈴木義仁：ぶんせき（*Bunseki*）, **1997**, 302.
- 8) 野々村誠：ぶんせき（*Bunseki*）, **1998**, 856.
- 9) 古月文志：ぶんせき（*Bunseki*）, **2004**, 153.
- 10) 野々村誠, 竹内豊英：ぶんせき（*Bunseki*）, **2007**, 192.
- 11) 竹内豊英：ぶんせき（*Bunseki*）, **2014**, 169.
- 12) 竹内政樹：ぶんせき（*Bunseki*）, **2021**, 102.
- 13) 鈴木清一, 山本喬久, 小林泰之, 井上嘉則：分析化学（*Bunseki Kagaku*）, **68**, 163（2019）。
- 14) 黒木祥文, 山本喬久：分析化学（*Bunseki Kagaku*）, **68**, 259（2019）。
- 15) 黒木祥文：分析化学（*Bunseki Kagaku*）, **59**, 85（2010）。
- 16) 石井直恵：分析化学（*Bunseki Kagaku*）, **60**, 103（2011）。
- 17) 日本化学会編：“化学便覧 基礎編 改訂5版”，（2004），（丸善）。
- 18) 岡田哲男, 山本 敦, 井上嘉則編：“クロマトグラフィーによるイオン性化学種の分離分析”，（2010），（エヌティーエス）。
- 19) エルガ・ラボウォーター技術資料：日本分析化学会第66年会, ランチョンセミナー配布資料,（2017.9.10）。
- 20) メトロームジャパン(株)：技術資料“*Ion Chromatography for Beginners*, 改訂版”，（2023）。

- 21) 中村洋監修：“分析試料前処理ハンドブック”，2.4 実験器具の選び方（材質、吸着、汚染），（2003），（丸善）。
- 22) JIS R 3505，ガラス製体積計（1994）。
- 23) JIS K 0970，ピストン式ピペット（2013）。
- 24) 土屋博之：ぶんせき（*Bunseki*），2011，32。
- 25) JIS R 3503，化学分析用ガラス器具（1994）。
- 26) 鈴木憲子：ぶんせき（*Bunseki*），2020，51。



小林 泰之 (KOBAYASHI Yasuyuki)  
メトロームジャパン株式会社（〒143-0006 東京都大田区平和島 6-1-1 東京流通センター アネックス 9F）. 《趣味》料理、旅行.  
E-mail : yasuyuki.kobayashi@metrohm.jp

## 新刊紹介

### 分析化学の基本操作 器具選び・試料処理・データ整理

上本道久

本書は、化学分析の一連の手順をわかりやすく解説したガイドブックである。

第1章「分析化学で扱う器具」では、ホールピペットや指示薬、高圧ガスなど、分析化学で使用する基本的な用具の種類とその使い方を紹介している。その中で、目的や用途に応じた適切な用具の選び方についても説明している。第2章「分析化学

における単位操作（基本操作）」では、減圧ろ過や湿式分解など、試料のサンプリングから前処理手順までを詳細に解説している。第3章「分析値の信頼性確保」では、検出限界や定量下限、検定などを取り挙げて、測定値の不確かさ解析の基礎を説明している。これらの章を通じて、分析値を提示するまでの一連の手順である器具の選定及び使用、試料の前処理、データ整理の基礎を身につけることができる。

本書の特徴は、写真やイラストが多く掲載されており視覚的に理解しやすい点である。これにより、実際の分析経験が少ない読者でも内容を容易に把握できる。コラムには実務経験がないと気づきにくい注意点や、それに対する助言が書かれており、学生や新人研究者、実務者にとって非常に役立つ内容となっている。分析化学の正しく‘はかる’基礎技術を身につけるための必携書である。

[ISBN 978-4-621-30998-8・A5版・202ページ・3,200円+税・2024年刊・丸善]

## 相対モル感度法を利用した クロマトグラフィーによる定量分析

クロマトグラフィー分析において、分析対象物質の標準物質を入手できないことがある。このような場合、入手しやすく、分析対象物質とは別の物質を基準物質とし、基準物質に対する分析対象物質の相対モル感度（値）を求める。日常的には、未知試料に基準物質を添加してクロマトグラフィー分析することで、分析対象物質を定量することが可能である。同一の分析条件であれば試験室間でも利用可能であり、品質管理などでも活用が期待される。本項では相対モル感度法の利用方法を解説する。

神山 和夫

### 1 はじめに

クロマトグラフィーで有機化合物の分析対象物質を定量するためには、正しい純度が値付けされた標準物質が必要である。しかしながら、標準物質を入手できないことも多い。本稿では、ある程度の純度の分析対象物質と入手しやすい基準物質のモル濃度を紐づけすることで、日常的には基準物質により分析対象物質をクロマトグラフィーで定量する分析法について解説する。

### 2 相対モル感度法

#### 2.1 既存法の課題

膨大な数の既知の物質に対して、試薬が市販されている物質は数十万種あるが、このうち、正しい純度が値付けされた標準物質や、不確かさおよび計量トレーサビリティの認証書が付随する認証標準物質は限られる。このような状況下で、クロマトグラフィーによる定量分析の際に標準物質を入手できない場合はどうするか？特級などのグレードの試薬を入手できる場合は、これを標準物質と見なすことが実務的には多い。試薬を入手できない場合は、試料から分析対象物質を抽出し、分取 HPLC などで精製を繰返して純度を高めて、標準物質と見なすことがある。いずれの場合も、標準と見なしている物質の純度を確認していない場合は、真値からの偏りを否定できない。

物質の純度の測定法には、凝固点降下法や滴定法などの一次標準測定法、不純物の含有率を求めて 100 から差し引く差数法、または、水素核定量 NMR（以下、 $^1\text{H-qNMR}$  とする）法がある。これらの方法は、不確かさを評価することで国際単位系への計量トレーサビリティを確保することができる。ほとんどの有機化合物は

水素を有しているため、 $^1\text{H-qNMR}$  法は、クロマトグラフィーで測定する有機化合物に広く対応できると考えられる。 $^1\text{H-qNMR}$  のスペクトルは、異なる物質間でも、水素数当たりのシグナル強度とモル濃度に比例関係が成り立つ。よって、 $^1\text{H-qNMR}$  用の認証標準物質を内標準とし、入手した分析対象物質の純度を得ることができ。ただし、その物質が希少である場合、分析により使い切ってしまうこともある。

クロマトグラフィーの分野では、相対感度係数 (Relative Response Factor, RRF) を用いた定量分析法がある。RRF とは、「任意の検出器における、単位質量当たりの基準物質に対する分析対象物質の感度比」と定義された値である。紫外可視吸光 (UV-VIS) 検出器の様な濃度と応答に比例関係が成り立つ検出器を伴うクロマトグラフィー条件下で、基準物質 A と分析対象物質 B が同一クロマトグラムにある場合、A と B のピーク面積比は濃度比に比例する。基準物質 A の検量線の傾き (感度係数) と分析対象物質 B の検量線の傾き (同) の比が相対感度係数 RRF となり、物質間に固有の値となる。RRF を求めておくと、日常的には、未知試料に基準物質 A を内標準として添加した検液をクロマトグラフィー測定することで、分析対象物質 B の濃度を算出することができる。本法は、日常的には分析対象物質を使用しないため、分析対象物質が希少な場合にも有効である。一方、分析対象物質および基準物質について正しい純度が値付けされていない場合が多いため、計量トレーサビリティが確保された RRF が得られないことから、試験所を越えての RRF を用いた定量法の普及は困難であった。そこで、分析対象物質の濃度に計量トレーサビリティをもたらす方法として、RRF に  $^1\text{H-qNMR}$  法を組み合わせた相対モル感度 (Relative Molar Sensitivity, RMS) 法が、国立医薬品食品衛生研究所の杉本らにより提唱された<sup>1)</sup>。

Quantitative Analysis by Chromatography Using Relative Molar Sensitivity.

## 2.2 相対モル感度の原理

溶液中の物質のモル濃度  $M$  とクロマトグラフィーにおける検出部の応答  $Z$  が比例するとき、その関係は式 (1) で表される。ここで  $a$  はモル感度係数である。

$$Z = aM \dots\dots\dots (1)$$

ある物質  $X$  および  $Y$  のそれぞれのモル感度係数は式 (2) および式 (3) で表される。

$$a_X = \frac{Z_X}{M_X} \dots\dots\dots (2)$$

$$a_Y = \frac{Z_Y}{M_Y} \dots\dots\dots (3)$$

物質  $X$  を RMS 用基準物質 (下付き添え字  $rr$ ) とし、物質  $Y$  を分析対象物質 (同  $an$ ) とするとき、両者のモル濃度比  $R_m$  は式 (4)、検出部の応答比  $R_z$  は式 (5) で表される。

$$R_m = \frac{M_{an}}{M_{rr}} \dots\dots\dots (4)$$

$$R_z = \frac{Z_{an}}{Z_{rr}} = \frac{a_{an}M_{an}}{a_{rr}M_{rr}} \dots\dots\dots (5)$$

RMS ( $V_{rms}$ ) は単位物質質量当たりの検出部の応答比であるので式 (6) で表される。

$$V_{rms} = \frac{R_z}{R_m} = \frac{Z_{an}/Z_{rr}}{M_{an}/M_{rr}} = \frac{Z_{an}/M_{an}}{Z_{rr}/M_{rr}} = \frac{a_{an}}{a_{rr}} \dots\dots\dots (6)$$

$V_{rms}$  が既に求められている場合、 $V_{rms}$  と基準物質のモル濃度  $M_{rr}$  を使い、 $V_{rms}$  を求めたときと同一クロマトグラフィー条件下で測定することで、未知試料溶液中の分析対象物のモル濃度  $M_{an}$  を式 (7) で求めることができる。

$$M_{an} = \frac{Z_{an}}{Z_{rr}} \times \frac{M_{rr}}{V_{rms}} \dots\dots\dots (7)$$

すなわち、RMS があれば、分析対象物質の標準物質を用いずに、未知試料中の分析対象物質を定量することができる利点がある。

式 (6) を振り返ると、RMS の導出には分析対象物質と RMS 用基準物質のモル濃度比 (式 (4) の  $R_m$ ) の導出が必要である。分析対象物質の標準物質を有しない状況で  $M_{an}/M_{rr}$  を導出するための実務的な手順を以下に述べる。

## 2.3 RMS の導出手順

$^1\text{H-qNMR}$  とクロマトグラフィーから RMS を導出するための概念を図 1 に示す。用意する物質は、認証標準物質、RMS 用基準物質、分析対象物質である。認証標準物質は、市販の  $^1\text{H-qNMR}$  用認証標準物質を実質的

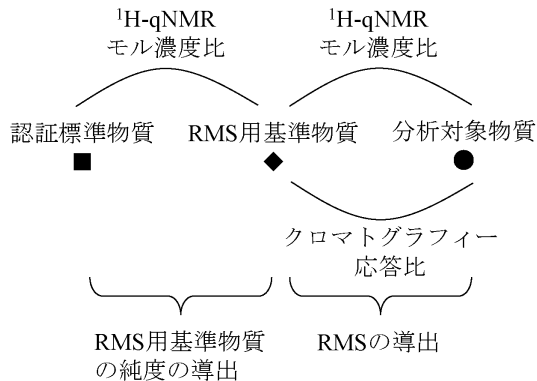


図 1 RMS 導出の概念

に用いる。RMS 用基準物質は、分析対象物質と同一クロマトグラムでピーク分離することが必要であり、物性やコストの面で扱い易い物質がよい。分析対象物質は、高純度である必要はなく、一般試薬や天然物質からの粗精製物質などを用いてもよい。

図 2 に示す様に、 $^1\text{H-qNMR}$  法により認証標準物質と RMS 用基準物質の混合溶液を測定して RMS 用基準物質の純度を導出する。 $^1\text{H-qNMR}$  法は後述する公定法に従う。

図 3 に示す様に、純度を導出した RMS 用基準物質と分析対象物質の混合溶液を  $^1\text{H-qNMR}$  測定する。同混合液またはこの希釈液をクロマトグラフィー測定する。式 (6) またはこれを実務的に変換した式 (8) より RMS を得る。

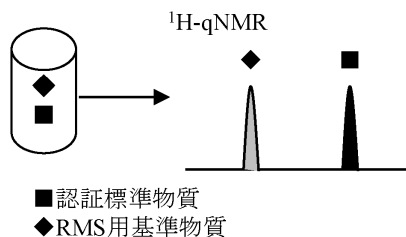


図 2 RMS 用基準物質の純度の導出

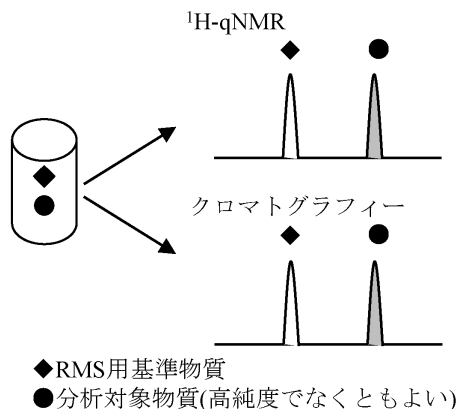


図 3 RMS の導出

$$V_{rms} = \left( \frac{\text{クロマトグラフ面積}_{an}}{\text{クロマトグラフ面積}_{rr}} \right) \left( \frac{\text{水素当たりの NMR 面積}_{rr}}{\text{水素当たりの NMR 面積}_{an}} \right) \dots\dots\dots (8)$$

この場合の分析対象物質は、<sup>1</sup>H-qNMR 測定およびクロマトグラフィー測定において、RMS 用基準物質とピーク分離することが必要であり、両者のピーク強度は同桁であることが望ましい。クロマトグラフィーは、濃度と応答に比例関係が成立した検出器を備えた装置を用いることが必要であり、HPLC では UV-VIS 検出器や示差屈折率 (RI) 検出器、GC では水素炎イオン化検出器 (FID) が代表である。他の検出器での適用は、今後の研究で明らかになることが期待される。

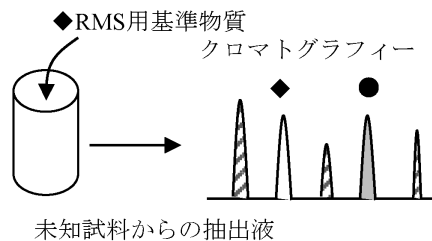


図4 未知試料の定量

図4に示す様に、未知試料中の分析対象物質の定量は、未知試料からの抽出液にRMS用基準物質を正確に添加した溶液をクロマトグラフィー測定する。式(7)またはこれをモル濃度から重量濃度に変換した式(9)より試料液中の分析対象物質の濃度を得る。ここでRMS用基準物質の(濃度<sub>rr</sub>)は、<sup>1</sup>H-qNMR測定により導出した純度を反映していることが必要である。

$$\text{濃度}_{an} = \left( \frac{\text{クロマトグラフ面積}_{an}}{\text{クロマトグラフ面積}_{rr}} \right) \left( \frac{1}{V_{rms}} \right) \left( \frac{\text{分子量}_{an}}{\text{分子量}_{rr}} \right) (\text{濃度}_{rr}) \dots\dots\dots (9)$$

本法により、認証標準物質およびRMS用基準物質を介して、計量トレーサビリティのある分析対象物質の濃度を得ることができる。

#### 2.4 NMR を使用しない RMS の導出

NMR 装置の保有はハードルが高い、または NMR では正確なモル比が得られない場合は、RMS 用基準物質および分析対象物質の混合溶液中の物質質量比を計算によって求めてもよい。具体的には、他の試験室などにより<sup>1</sup>H-qNMRで純度が導出されたRMS用基準物質および分析対象物質を使用する、または差数法などによってそれぞれの純度を決定してもよい。

### 3 食品分野の利用

食品中の有機化合物の定量分析には、クロマトグラフィーを利用することが多いが、前述の通り、市販されている標準物質が少ないことが現状である。

食品の製造過程または食品の加工・保存の目的で使用される食品添加物は、消費者庁により成分規格や使用基準などが定められている。食品添加物の中でも既存添加物は、天然物質からの抽出物や分解物が大半を占める。既存添加物の定量分析法は、吸光光度法や滴定法などから、より特異的なクロマトグラフィーへの代替が進んでいるが、標準物質の入手が困難であることから、RMS法の活用が推進されている。

容器包装に入れられた食品は、栄養成分表に加えて、機能性関与成分を記載することができる保健機能食品がある。なかでも機能性表示食品は、一定のルールに基づき、事業者が食品の安全性と機能性に関する科学的根拠などの必要な事項を、販売前に消費者庁長官に届け出ることによって、食品の容器包装に機能性を表示することができる。機能性表示食品は、生鮮食品から加工食品までの多様な食品が対象となり、天然由来の物質を機能性関与成分とすることが多い。やはり定量分析の際に標準物質の入手が困難なこともあり、RMS法の活用が合理的であると思われる。

食品分野でRMS法を用いた論文は、2015年以降に見られる。西崎らは、既存添加物であるジャマイカカシア抽出物中のクアシンおよびネオクアシンのHPLC定量分析法を報告した<sup>2)</sup>。水本らは、機能性関与成分として、ヒハツ抽出物中のピペリン類のHPLC定量分析法を報告した<sup>3)</sup>。医薬品(生薬)分野では、増本らによるソヨウ中の指標成分であるペリルアルデヒドのHPLC定量分析法<sup>4)</sup>、内山らはブシの指標成分であるブシモノエステルアルカロイド類のHPLC定量分析法を報告した<sup>5)</sup>。

### 4 ウコン含有食品

#### 4.1 背景

ウコン (*Curcuma longa*, L) の根茎を粉砕した黄色粉末は、インドを始め古くから香辛料、生薬や染料として使用されてきた。国内ではカレーの風味および黄色みを及ぼす香辛料として利用されている。欧米では着色料やサプリメントとして利用されている。筆者の所属するグループは、2004年にウコンを含む飲料製品を発売し、顆粒製品や錠剤製品を含めてウコン含有食品の市場開発を続けている。

ウコン含有食品の機能性関与成分は、クルクミン (curcumin) が知られているが<sup>6)</sup>、当グループではビスアクロン (bisacron, BC) およびデヒドロジンゲロン (dehydrozingerone, DZ) にも注目した<sup>7)</sup>。これらの成分

の摂取が、健康な人の肝機能酵素値の改善に役立つ機能があるとして機能性表示食品の届出をしている<sup>8)</sup>。

ウコンに含まれる疎水性の各種成分は、一般に UV-VIS 検出器を用いた逆相 HPLC による分析例が報告されている<sup>6)</sup>。しかし、これらの分析対象物質は、試薬として入手できるが、正確な純度が不明であるまたは高価である。そこで、RMS 法を用いた HPLC 定量分析法を開発したので以下に紹介する<sup>9)</sup>。

#### 4.2 ウコン含有飲料への応用

分析対象物質である BC および DZ を正確に定量するための RMS 用基準物質、この RMS 用基準物質の純度を導出するための認証標準物質を選定した (図 1 に相当)。RMS 用基準物質は、BC および DZ と分配定数が近くて同一クロマトグラフィー条件で溶出し、安価で扱いやすい *p*-ヒドロキシ安息香酸エチル (HBE) (>99 %, GC) を選定した。HBE の純度を導出するため、同一溶媒に溶解する認証標準物質として 1,4-ビス (トリメチルシリル) ベンゼン-*d*<sub>4</sub> (1,4-BTMSB-*d*<sub>4</sub>) を選定した。

RMS 用基準物質の純度の導出 (図 2 に相当) : 市販の <sup>1</sup>H-qNMR 用認証標準物質である 1,4-BTMSB-*d*<sub>4</sub>、特級グレードの HBE をメタノール-*d*<sub>4</sub> に溶解して NMR 検液とした。これを <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz) で 3 回繰返し測定し、HBE の純度を導出した。

RMS の導出 (図 3 に相当) : BC は、食品のウコンエキスから液-液分配で抽出し、分取 HPLC による粗精製物 (純度約 80 %) を用いた。DZ は市販の試薬 (>98 %, GC) を用いた。BC 粗精製物と HBE の混合溶液は、4 点のモル濃度比となる様に 1~11 mg を採取し、メタノール-*d*<sub>4</sub> に溶解して NMR 検液とした。これを <sup>1</sup>H-qNMR 測定し (図 5a), BC および HBE それぞれの水素当たりのスペクトルのピーク面積比を得た。<sup>1</sup>H-qNMR 測定後の検液をアセトニトリル/水 (3/7) で

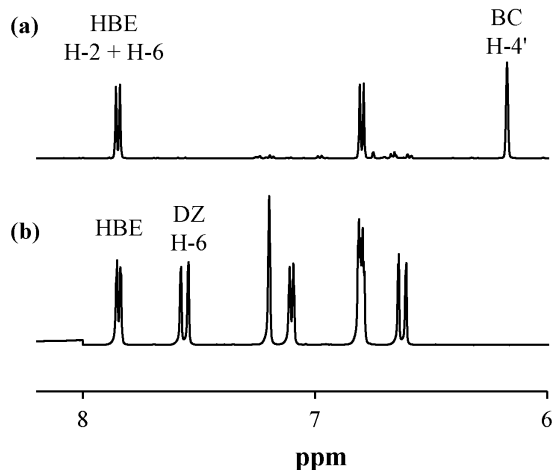


図 5 <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

(a) BC および HBE の混合溶液。 (b) DZ および HBE の混合溶液。

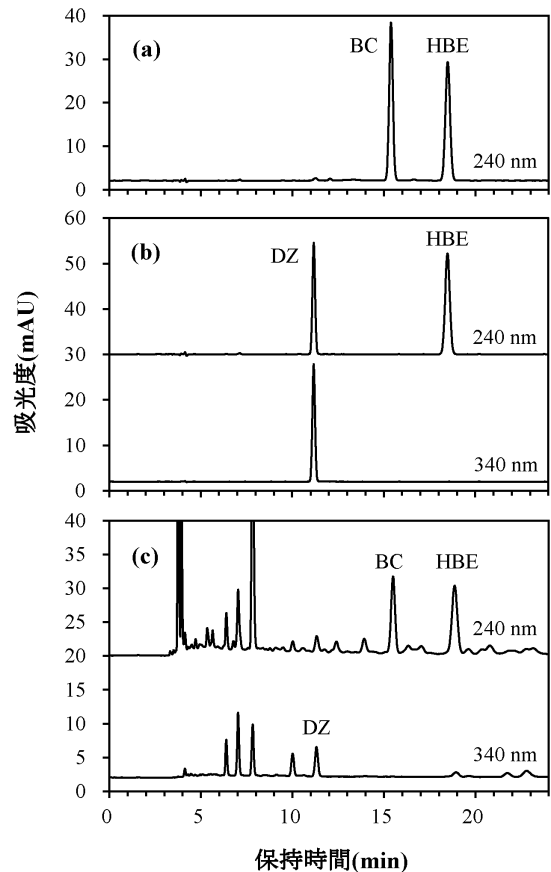


図 6 HPLC クロマトグラフ

(a) BC および HBE 混合溶液。 (b) DZ および HBE 混合溶液。 (c) ウコン含有飲料に HBE 添加したもの。

希釈し、BC および HBE を 240 nm で HPLC 測定した (図 6a)。クロマトグラムのピークから面積比を得た。式 (8) により得た BC/HBE の RMS ( $V_{rms}$ ) は、4 点の混合溶液とも同値で 1.66 であった。同様に DZ および HBE の混合溶液を調製し、<sup>1</sup>H-qNMR 測定した (図 5b)。この希釈液を DZ は 340nm, HBE は 240 nm で HPLC 測定した (図 6b)。DZ/HBE の RMS ( $V_{rms}$ ) は 1.31 であった。これらの RMS 値は、今回のクロマトグラフィー条件で固有の値となる。

未知試料の定量 (図 4 に相当) : 当グループを含む市販のウコン含有飲料 14 製品を試料とした。試料液に 2 倍量の酢酸エチルを加えて振とう、遠心分離後の上清を別容器に移し、減圧遠心濃縮器で溶媒を除去した。この残渣に HBE 含有アセトニトリル/水 (3/7) を加えて溶解し、ろ過して HPLC 検液とした。HPLC 測定後のクロマトグラムから BC/HBE, DZ/HBE の各ピーク面積比を得て、式 (9) により、検液の BC および DZ の濃度を算出した。これに希釈率を乗じて試料中の BC および DZ の含量 (mg/kg) を算出した。比較のため、市販の試薬の BC および DZ の純度を <sup>1</sup>H-qNMR で導出しておき、前述と同日に絶対検量線溶液を HPLC 測定した。図 7 に RMS 法および絶対検量線法での飲料製品中の BC 含量および DZ 含量を示す。飲料 14 製品のうち、

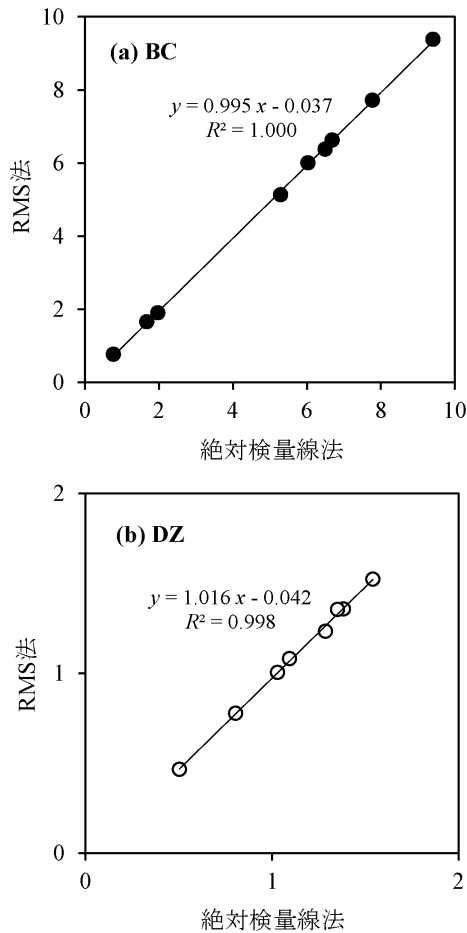


図7 ウコン含有飲料中の含量

RMS法および絶対検量線法による (a) BC および (b) DZ の含量 (mg/kg)。

HPLC 用の検液で前述の定量下限以上の含量の製品は、BC では9製品、DZ では8製品であった。BC、DZ ともに、RMS法による含量と絶対検量線法による含量の比 (RMS法/絶対検量線法) は、傾き1.0、切片0に近かったことから、両法で同等の含量を得ることができた。定量下限未満の飲料製品が存在した理由は、処方されたウコンの品種や製造法などによると考えられた。

#### 4.3 室間再現性

RMS法は、RMS ( $V_{rms}$ ) の導出に手間を要するが、その後の日常的な分析では分析対象物質の標準物質を必要としないため、複数の試験室での利用に適している。食品メーカーでは、一製品について、原料の調達、製品の設計、および品質の管理に至るまで複数の試験室がかかわることがある。今回、ウコン含有飲料中のBCおよびDZの定量分析法について、当グループの4試験室にて室間再現試験を実施した。室間再現性に関する国際的なガイドラインで定める試験室数 (8試験室以上) には不足するが、ガイドラインに準じて解析した (表1)。

ウコン含有飲料1製品中のBC含量およびDZ含量についての室内の相対標準偏差  $RSD_i$  は0.8~1.3%、室間

表1 ウコン含有飲料の室間再現性

分析対象物質	BC		DZ	
	RMS	Cal.*	RMS	Cal.*
方法	RMS	Cal.*	RMS	Cal.*
試験室数	4	4	4	4
繰返し測定数	3	3	3	3
平均含有量 (mg/kg)	8.13	8.12	1.16	1.17
室内再現性				
標準偏差 $SD_i$ (mg/kg)	0.06	0.07	0.01	0.01
相対標準偏差 $RSD_i$ (%)	0.8	0.9	1.3	1.0
室間再現性				
標準偏差 $SD_R$ (mg/kg)	0.40	0.34	0.07	0.07
相対標準偏差 $RSD_R$ (%)	4.9	4.2	6.4	6.0
平均含量比				
RMS法/絶対検量線法	1.00		1.00	

\* 絶対検量線法

の相対標準偏差  $RSD_R$  は4.2~6.4%であった。これらの相対標準偏差はガイドラインよりも小さかった。RMS法による含量と絶対検量線法による含量の比 (RMS法/絶対検量線法) は、BC、DZともに1.00であり、両法は未知試料に対して同等の含量を得ることができる定量分析法と言えた。未記載であるが、錠剤タイプのウコン含有食品でも同様の結果であった。

RMS法は、分析対象物質とRMS用基準物質のクロマトグラムのピーク面積比を用いるため、両物質の波長が異なる場合にHPLCの検出器の装置間差が表れやすいのではと懸念した。4試験室の検出器の内訳はUV-VIS、フォトダイオードアレイ (PDA) が各2試験室であった。DZとHBEで異なる波長を用いたが (図6)、RMS法と絶対検量線法でのDZの平均含量比や室間の相対標準偏差に特段の差異は見られなかった。

#### 5 RMS法の公定法の収載

RMS法は、標準物質の入手が難しい分析対象物質を定量する場合に有効な分析法である。杉本らは、RMS法を広く普及するため、公定法への登録の活動を行っており<sup>1)</sup>、以下に紹介する。

RMS法の前提となる<sup>1</sup>H-qNMR法は、まず2011年に告示された第9版食品添加物公定書には一般試験法として収載された。日本薬局方では、2012年に告示された第16改正に参考情報として収載され、2016年の第17改正では一般試験法として収載された。そして日本産業規格JIS K0138: 2018「定量核磁気共鳴分光法通則 (qNMR通則)」に収載され、国内では一般的な定量分析法として認知されるようになった。国際標準化の活動も実施し、2018年にISO/TC34食品部門に提案、2019年にWG24が設置された。3年間の協議を経て、2022年にISO 24583: 2022「定量核磁気共鳴分光法-食品に利用される有機化合物の純度評価-<sup>1</sup>H NMR内標準法のた

めの一般的要求事項」が発行された。

RMS 法についても公定法への登録が進められている。2021年に告示された第18改正日本薬局方には、生薬のソヨウの成分規格としてペリラルデヒドの定量試験法が記載された。2024年に告示された第10版食品添加物公定書では、一般試験法、および天然由来の既存添加物8品目の成分規格の各条に記載された。具体的には、カラシ（イソチオシアン酸アリル）、セイヨウワサビ（同）、カワラヨモギ（カピリン）、クエルセチン（クエルセチン）、コチニール（カルミン酸）、ジャマイカカссия（クアシンおよびネオクアシン）、ラカンカ（モグロシドV）、ローズマリー（カルノシン酸およびカルノソール）である。多くの分析対象物質ではHPLCを用いるRMSであるが、イソチオシアン酸アリルではGC/FIDを用いるRMSが導入された。

2022年9月、農林水産省の事業として「RMS技術に関する標準開発委員会」が設置され、筆者も参加している。りんごジュース中のクロロゲン酸定量法についての室間共同試験が実施された。2024年3月、農林水産省に日本農林規格（JAS）原案の申出を行い、その後のJAS案について通商弘報及びパブリックコメントなどを経て、11月にはJAS調査会で審議がなされた。2025年1月、JAS 0031: 2025「食品における相対モル感度を利用した定量法に関する一般要求事項」として告示された。併行して、同省の事業として「RMS国際標準開発プロジェクトチーム」が設置された。2024年1月、農林水産消費安全技術センター（FAMIC）さいたま本部で開催されたISO/TC34/WG24にて、RMS法の規格案の提案がなされた。同年5月には室間共同試験が実施された。7月には規格案への投票、12月にはWG24の会議が開催され、投票コメントに対する修正案の説明がなされた。2025年には規格文書について各国の専門家により議論が開始され、順調に進めば2027年にはRMS法の一般要求事項が国際標準化される予定となっている。

## 6 今後の展望

RMS法が公定法に一般試験法や個別試験法として収載されつつある現在、同法の活用が益々期待される。

分析対象物質の標準物質が市販され難い理由として、製造販売のコスト高であると聞き及ぶ。試薬メーカーにとっては、高純度な物質でなくとも、RMS法により正しい純度を値付けた標準物質を供給する手段が増えることになる。また、<sup>1</sup>H-q NMR用認証標準物質の販売数

が増加すると思われる。

天然物質の公的な個別試験法は、吸光度法や滴定法などが依然として多い。定量分析のための標準物質が入手し難いことが障壁の一つであるが、RMS法を用いた、より選択性のあるクロマトグラフィーへの代替が進むことが期待される。

受託分析機関には、RMS ( $V_{rms}$ ) の導出やRMSを用いた定量分析の受託を期待したい。<sup>1</sup>H-qNMRを扱う機関は既に多数あることから、RMS法を扱うことも可能と推測する。NMR装置を保有しない試験室がRMS法を導入する場合にも有効である。

クロマトグラフィーを使用する分析者にとって、RMS法を使用する機会が増加していくと推測される。一つ目は、公定法のある物質の個別試験法でRMS ( $V_{rms}$ ) が記載されている場合、自らRMSを導出することなく、試験法の手順に従うことでRMSを利用することになる。二つ目は、本稿で解説した様に、自らRMSを導出する場合である。RMSは複数の試験室間でも利用可能である。様々な分野の品質管理などでの利用が期待される。

## 文 献

- 1) 杉本直樹: *Yakugaku Zasshi*, **144**, 353 (2024).
- 2) 西崎雄三, 多田敦子, 石附京子, 伊藤裕才, 小野田絢, 杉本直樹, 穂山 浩: *食品衛生学会誌*, **56**, 185 (2015).
- 3) 水本俊行, 中野扶佐子, 西崎雄三, 増本直子, 杉本直樹: *食品衛生学会誌*, **60**, 134 (2019).
- 4) N. Masumoto, Y. Nishizaki, T. Maruyama, Y. Igarashi, K. Nakajima, T. Yamazaki, M. Kuroe, M. Numata, T. Ihara, N. Sugimoto, K. Sato: *J. Nat. Med.*, **73**, 566 (2019).
- 5) 内山奈穂子, 細江潤子, 石附京子, 新井玲子, 杉本直樹, 鈴木 梓, 浅野龍二, 五十嵐靖, 三浦 亨, 武藤康弘, 末松孝子, 小松功典, 日向野太郎, 古川茶勲, 嶋田典基, 合田幸広: *Yakugaku Zasshi*, **143**, 951 (2023).
- 6) P. N. Ravindran, K. Nirmal Babu, K. Sivaraman: "Turmeric", p.7 (2007), (Taylor, Boca Raton).
- 7) C. Megumi, K. Muroyama, H. Sasako, N. Tsuge: *Food Sci. Technol. Res.*, **23**, 275 (2017).
- 8) K. Kawasaki, K. Muroyama, N. Yamamoto, S. Murosaki: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **79**, 1654 (2015).
- 9) 神山和夫, 笹子浩史, 東 洋平, 市川博野, 名兒耶文子, 平尾宜司, *食品衛生学会誌*, **63**, 202 (2022).



神山 和夫 (KOYAMA Kazuo)

ハウス食品グループ本社株式会社 (〒284-0033 千葉県四街道市鷹の台1-4)。金沢大学大学院視線科学研究科修了。博士(薬学)。LC分析士三段。《現在の研究テーマ》機能性関与成分及び物性の分析。《趣味》城めぐり。

### シクロデキストリン超分子分析試薬

#### 1 はじめに

アミノ酸の一つ一つには優れた機能はないが、これらが集合したペプチドやタンパク質には新しい生体機能が現れる。この様に複数の分子が集まることによって、それぞれの分子のもつ機能の和を越えた新しい機能が生まれ、これらの概念を「超分子」と呼ぶ研究領域が誕生している。本稿では、これら超分子の概念を分析試薬の設計に導入した超分子分析試薬として、特に天然由来の包接化合物であるシクロデキストリンと分子認識プローブを組み合わせた超分子シクロデキストリン複合体を用いる超分子分析試薬について、筆者らの研究を中心に解説する<sup>1)~3)</sup>。

#### 2 シクロデキストリンを用いる超分子分析試薬

##### 2.1 シクロデキストリンの機能

シクロデキストリン (CD) は、グルコースが $\alpha$ -1, 4結合で繋がった環状オリゴ糖であり、環を構成するグルコースの数により、6個の $\alpha$ -CD、7個の $\beta$ -CD、8個の $\gamma$ -CDが知られている。図1に示すように、外側が親水的な水酸基からなり水に可溶で内側に炭化水素からなる疎水空洞を有しているために、様々な有機化合物を疎水性相互作用で空洞内に取り込み、水に可溶化する機能を有している。筆者らはこの包接機能に着目し、CDが包接可能な様々な分子認識プローブを開発し、CD空洞内での分子認識プローブの包接構造変化や修飾CDとの多点認識、天然由来のCD空洞が有するキラル環境に基づく新規な超分子分析試薬の開発を行っている。

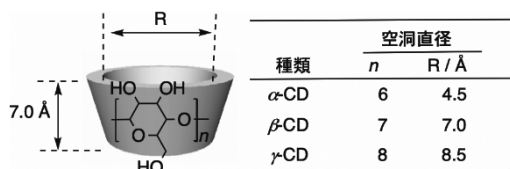
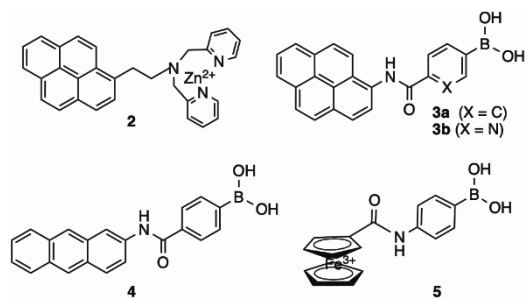
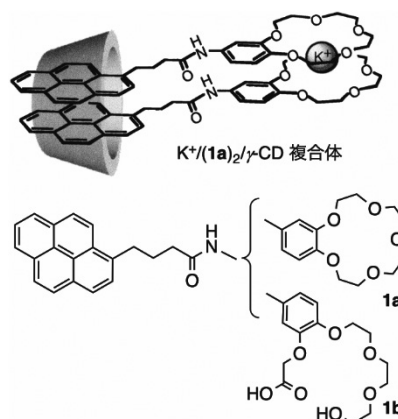


図1 シクロデキストリンの種類

##### 2.2 二量体形成に基づく分析試薬

空洞の最も大きな $\gamma$ -CDと分子認識プローブの複合体では、情報変換部位にピレンやアントラセンなどの蛍光団を用いることにより、分子認識反応に基づく $\gamma$ -CD内でのプローブの二量体形成により蛍光色の異なる二量体発光(エキシマー)に情報変換できる。例えば、ベンゾ-15-クラウン-5エーテル(B15C5)は $K^+$ イオンとサンドイッチ錯体を形成することから、認識部位に

B15C5を用いたピレン型プローブ(1a)と $\gamma$ -CDの複合体では、水中で $K^+$ イオン選択的なダイマー発光を示す分析試薬となる(図2)。同様に認識部位をポダンド骨格(1b)にすると、 $Pb^{2+}$ イオン選択的な蛍光応答が得られる。金属錯体の未配座を用いると、水中でのリン酸誘導体との相互作用が期待できる。認識部位をジピコリルアミン(dpa)の $Zn^{2+}$ 錯体(2)にすることで、リン酸誘導体であるピロリン酸やトリリン酸に選択的なダイマー発光が得られる(図3)。フェニルボロン酸は、シスジオールを有する有機化合物と水中でエステルを形成する。したがって認識部位にフェニルボロン酸を有するピレン型プローブ(3a)では、単糖類の中でも分子内で2か所にフェニルボロン酸が結合できるD-グルコースに対して、選択的な蛍光応答を示す分析試薬となる。興味深いことに、蛍光団をピレンからよりスリムな骨格のアントラセンに代えたプローブ(4)では、D-ガラクトースに選択的な応答を示す。またピリジルボロン酸を有するピレン型プローブ(3b)との複合体では、 $\gamma$ -CD空洞のキラリティーに基づき、グルコースのD体とL体を識別し、D-グルコースのみに応答するキラルな糖の識別にも成功している。これらの選択性は、 $\gamma$ -CD空洞内での二量体構造の安定性に強く依存した機能と言える。



### 2.3 多点認識に基づく分析試薬

シクロデキストリンの二級水酸基側に分子認識部位を導入した修飾 CD と分子認識プローブとの複合体では、多点認識に基づく分析試薬の開発が可能となる。例えば、クマリン型の蛍光部位を有する dpa-Cu<sup>2+</sup> 錯体を β-CD に化学修飾したプローブ **6** では、CD の空洞でアデニン部位を認識し、錯体部分でリン酸部位を認識する多点認識により、アデノシン三リン酸 (ATP) の選択的認識が可能になる (図 4a)。プローブ **6** の ATP に対する 1:1 型の結合定数は、 $3.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  であった。一方、3-フルオロフェニルボロン酸を化学修飾した修飾 γ-CD (**7**) と dpa-Zn<sup>2+</sup> 錯体を認識部位に有するピレン型蛍光プローブ (**8**) の複合体では、より高度な多点認識により、ATP に対する 1:1 型の結合定数は、さらに 2000 倍増加し、 $6.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  に達する (図 4b)。

修飾 β-CD (**7** の β-CD 体) とアントラセン型蛍光プローブ (**4**) の複合体では、D-グルコースに対する 2 点認識が可能となり、D-グルコース認識時に複合体構造が剛直になる。このため蛍光団の無輻射失活が減少し、D-グルコース選択的な発蛍光型の分析試薬を得ることができる。同様に、電気化学応答を示すフェロセン部位を有するフェニルボロン酸型プローブ (**5**) とフェニルボロン酸修飾 β-CD との複合体を用いることで、D-グルコース選択的な電気化学応答を示す分析試薬の設計も可能である<sup>2)</sup>。

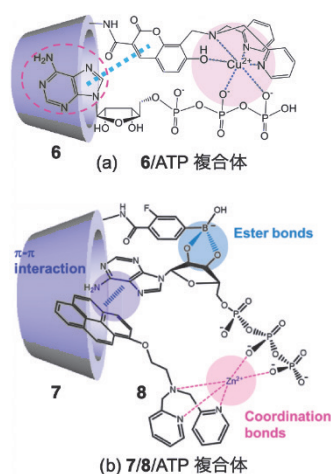


図 4 多点認識に基づく分析試薬

### 2.4 超分子キラリティーを用いる分析試薬

超分子の特徴として、異なる複数の要素がそろった時にのみ、分子間相互作用が強まり特異的な複合体が得られる場合がある。例えば筆者らは、クラウンエーテル部位とジピコリルアミン部位の二つの認識部位を持つジトピック型アゾプローブ (**9**) を設計している。水中でアゾプローブ **9** を大きな空洞を有する γ-CD に二分子包接させることで、誘起円二色性スペクトル (ICD), および紫外・可視吸収 (UV-Vis) スペクトル測定により各カ

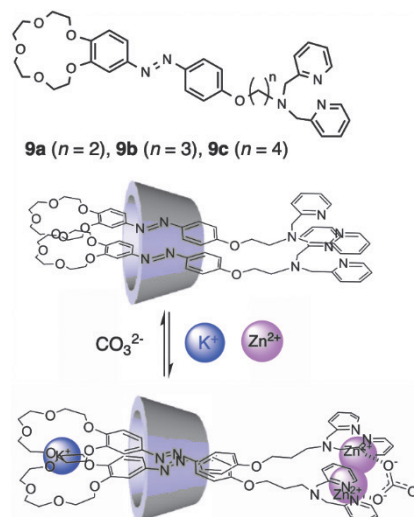


図 5 超分子キラリティーを用いる分析試薬

チオン種、各アニオン種存在下における超分子複合体の特異な応答挙動を明らかにしている。**9a**/γ-CD 複合体では、B15C5 部位とサンドイッチ錯体を形成する K<sup>+</sup> イオン、dpa と結合する Zn<sup>2+</sup> イオン、そして 2 か所の dpa-Zn<sup>2+</sup> 錯体を架橋する CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンが存在するときのみ、アゾプローブ二量体が CD 空洞内で時計回りにねじれる。このため ICD スペクトルが特異的なスプリット型のコットン効果を示し、UV-Vis スペクトルが顕著な短波長シフトを示すことを確認している (図 5)。興味深いことに、スパーサーをブチレン鎖にした **9c**/γ-CD 複合体は、水中において重金属イオン選択性が Zn<sup>2+</sup> から Cu<sup>2+</sup> へ変化し、アニオン選択性も CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> から OH<sup>-</sup> へ変化する。中間のプロピレン鎖の **9b**/γ-CD 複合体では、Zn<sup>2+</sup> および Cu<sup>2+</sup> の両方に応答するが、そのねじれ方向が反転することも明らかとなっている。このように超分子キラリティーを示す分析試薬では、同じ認識部位であっても複合体構造の安定性により、全く異なる応答選択性が得られる。超分子ならではの機能と言える。

### 3 おわりに

以上のように、本稿では分子認識プローブと CD の複合体による新しい超分子分析試薬の機能を解説した。超分子形成を用いることにより、1:1 型の分子認識反応では予想のできない応答機能を創発できる。1:n 型の分子認識反応では、カスケード反応のような生体認識に類似した応答の増幅効果が期待できる。超分子形成の活用は、高性能な分析試薬の開発に不可欠な要素となることが予見できる。

### 文 献

- 1) 早下隆士: *Glycoforum*, **27**, A14 (2024).
- 2) 鈴木陽太, 橋本 剛, 早下隆士: *オレオサイエンス*, **23**, 367 (2023).
- 3) T. Hayashita: *J. Ion Exchange*, **34**, 34 (2023).

[上智大学理工学部 早下 隆士]

# PFAS 分析用の超純水装置とその精製技術

黒木 祥文

## 1 はじめに

PFAS (per- and polyfluoroalkyl substances) とは、人工的に合成された有機フッ素化合物であるペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物の総称である。PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸)、PFOA (ペルフルオロオクタン酸) は既によく知られており、その代替物質である PFHxS (ペルフルオロヘキサンスルホン酸) や PFHxA (ペルフルオロヘキサン酸)、あるいは GenX (ヘキサフルオロプロピレンオキシド・ダイマー酸およびそのアンモニウム塩) など、多くの化合物が存在し、その種類は 1 万種類以上ともいわれている。非常に安定性が高いため「Forever Chemicals (永遠に残る化学物質)」と呼ばれることもある。

PFAS は高撥水性、高撥油性であることから、撥水・撥油加工や汚れ防止コーティング剤として様々な生活用品に使用されてきた。そのため、日常生活で使用する電化製品、衣類、日用品に多く含まれている。また、その耐熱性、安定性から消火剤にも添加されてきた。そのため、工場や産廃処理場、飛行場などからの排水などにより、土壌、表層水、地下水、公共用水、水道水などに汚染が広がり、生体内残留性が高いため野生生物や人の血液中からも検出されるなど、環境、生物への汚染が広がっていると考えられる。現在では人への様々な毒性が明らかになり、世界中で急速に規制が広がっている。

日本においては、2010 年の「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(以下、化審法) の改正で、PFAS のうち PFOS が第一種特定化学物質に指定され、製造および輸入が許可制となった。2018 年には化審法の政令改正により PFOS はすべての用途で製造・輸入などが原則禁止となった。2021 年には PFOA が化審法の第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入などが禁止となった。また、PFHxS についても、化審法の第一種特定化学物質に指定する案が検討されている。

「水道法」においては、PFOS と PFOA が 2020 年に水質管理目標設定項目に指定され、暫定規制値が合計で 50 ng/L とされた。2023 年には PFHxS が要検討項目とされ、水質管理目標設定項目への変更も検討されること

になった。2024 年 12 月、環境省は PFOS と PFOA を水道法の水質基準の対象とすることを発表し、基準値は現在示されている暫定値と同じ合計 50 ng/L とした。この改定は 2026 年 4 月より施行予定であり、これ以降、地方自治体と水道事業者は 3 か月ごとの分析が義務付けられることになる。

米国環境保護庁 (EPA) は 2023 年に、「安全飲料水法」(Safe Drinking Water Act, SDWA) を改定し、環境水の環境基準の PFOS および PFOA の規制値を合計で 70 ng/L から 4 ng/L に引き下げた。EU は 2021 年に飲料水指令の規制値を特定 PFAS 20 物質 (PFOS, PFOA および PFHxS を含む) の合計で 100 ng/L、全 PFAS で 500 ng/L と定めた。今後も米国、EU に続き、日本あるいは WHO などより厳しい基準値への変更が予想される。

今後、多項目の規制が検討されており、既に 50 種近い PFAS が検討されている。今後は、1 万種にもなるといわれる PFAS 類の網羅的な規制へと進む方向性が示されている<sup>1)~3)</sup>。

## 2 水中の PFAS 除去のための要素技術

PFAS は非常に安定した物質であり、環境中や生体内では分解されにくい。水道水や環境水、土壌、食品中からの除去は、イオン交換樹脂と活性炭による吸着除去が主流となっている。PFAS 分析に必要な超純水の精製にも、イオン交換樹脂と活性炭が用いられているが、それに加えて、逆浸透 (RO) 膜や紫外線照射も重要な除去技術である。以下、各技術について詳述する。

### 2.1 イオン交換樹脂

イオン交換樹脂の基質はスチレンとジビニルベンゼンの共重合体を基質とし、これに陽イオン交換基 (スルホ基など) や陰イオン交換基 (トリメチルアンモニウム基など) を修飾することで、イオン交換能力を有する。水中の電荷を持つイオン種がイオン交換基とイオン結合し、吸着除去される。そのため無機イオンの精製用として捉えられがちであるが、イオン性の有機物の除去にも非常に有効である。多くの PFAS は PFOS や PFOA のよ

うにスルホン酸およびオクタン酸であり、負に帯電している。そのため、陰イオン交換樹脂により吸着除去が可能である。非常に稀ではあるものの、正に帯電するPFAS、例えばフルオロアルキル四級アンモニウム化合物などは陽イオン交換樹脂により吸着除去が期待できる。なお、一部の帯電していないPFAS、例えばペルフルオロアルカンやペルフルオロアルキルエーテルなどは、イオン交換基とのイオン結合による吸着除去が期待できないため、イオン交換樹脂表面もしくは基材内部での物理吸着による除去となる。これは副次的なものであり、この作用は次項の活性炭が主となる。

## 2・2 活性炭

活性炭は非常に大きな表面積を有しており、脱臭剤としてよく利用されているヤシ殻活性炭は1グラムで500 m<sup>2</sup>もの表面積があるとされている。この表面積の巨大さは、活性炭の持つ構造、特に内部にまで及ぶ細孔（マイクロポア）によるものである。これにより、水中の残存分子は活性炭の表面及び細孔内でファンデルワールス力による物理吸着により除去される。物理吸着はその吸着対象物と活性炭の表面積が大きければ大きいほど、その距離が短ければ短いほど強くなる。活性炭の表面積が大きいほど、細孔の孔径が小さいほどその吸着性能は高くなる。実際にヤシ殻活性炭と比べて表面積が約10倍程度大きい合成活性炭は非常に高い有機物除去性能を維持することができる<sup>4)</sup>。

図1はTOC値1.1 ppmのメチルエチルケトン溶液の有機物除去性能の変化をヤシ殻活性炭と合成活性炭と比較した結果を示している。合成活性炭は99%以上の除去性能をヤシ殻活性炭に比べて10倍以上もの長期間維持できていることがわかる。

また、活性炭表面は非極性状態なので、水のような極性分子よりも非極性分子をより強く吸着する。PFASは疎水性で非極性分子であるため、活性炭の物理吸着により効果的に除去される。これらのことから、PFASの除去に活性炭は非常に有効であり、PFASに汚染された水道水の供給原水の処理には主に活性炭が使用されている。

超純水中の極微量PFASの除去においては、細孔の物

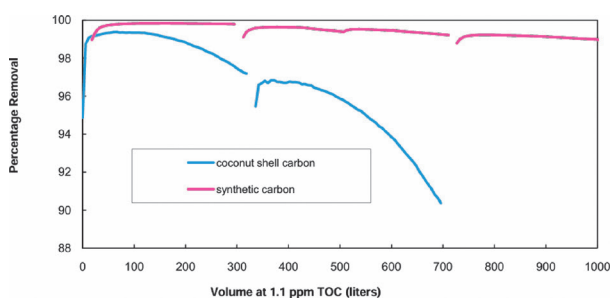


図1 ヤシ殻活性炭と合成活性炭の有機物除去性能比較<sup>4)</sup>

理吸着能をいかに高く持続させるかが重要なポイントとなるため、活性炭の精製の前に高濃度、高分子の有機物を除去する必要がある。そのために前段に99%以上の有機物除去が可能な逆浸透（RO）膜を配置する

## 2・3 逆浸透（RO）膜

RO膜は0.0001~0.001 μm程度の孔径を持つろ過膜である。しかし、RO膜でのろ過は単純なふるい効果だけではなく、濃度の異なる水溶液を膜の両面に配置し、高濃度側からその溶液の浸透圧以上の高圧をかけることで、溶媒（通常は水）のみを透過させる逆浸透効果を利用している。これにより、95~99%の不純物を除去し、透過した純水（RO水）を得ることができる。そのため、精密ろ過膜（micro filtration membrane, MF膜）や限外ろ過膜（ultra filtration membrane, UF膜）よりも小孔径という意味のナノろ過膜（nano filtration membrane, NF膜）よりも逆浸透膜（reverse osmosis membrane, RO膜）と呼称される方が一般的である。このRO膜は分子量が数百ダルトン程度以上の有機物であれば99%以上除去する能力があり、PFASも同程度の除去が期待できる。ただし、除去された不純物は吸着や分解されず、そのまま排水されてしまう。環境水中のPFAS除去には吸着や分解が求められるため、分解されずにそのまま排水されてしまうRO膜による処理は、環境水中からのPFAS除去には適していない。

しかし、高感度分析用の超純水システムにおいては、水道水中の有機物を99%以上除去できるRO膜は非常に有効な精製手段である。この除去率ではHPLCなどの高感度な有機物分析にはそのまま使えない場合もあるが、前項で述べた活性炭処理の前工程として非常に適している。また、無機イオンも95%以上の除去能力を持つため、イオン交換樹脂の長期間性能維持にもつながる。市販されている超純水システムにはほぼ間違いなく前処理としてRO膜が使われている。以上のことからRO膜はPFAS除去においても重要な構成要素である。

## 2・4 紫外線

有機物分析用の超純水装置では、殺菌用ではなく有機物低減用として短波長の紫外線ランプが使用されている。これに用いる水銀ランプからは254 nmと、より短波長の185 nmのUVが照射され、殺菌だけでなく有機物分解作用がある。185 nmのUVのエネルギーは647 kJ/molであり、このエネルギーは多くの有機物の共有結合エネルギーを切ることができる。結合エネルギーは、C-Oでは358 kJ/mol、O-Hでは467 kJ/mol、F-Cでは485 kJ/mol、C=Cの2重結合でも614 kJ/molである。UVのエネルギーは結合エネルギーより高いため、切断が起こりうる。

また、254 nmと185 nmの2波長のUVは超純水中

の水分子や溶存酸素の酸素分子を解離させ、OH ラジカル、O ラジカルを生成させる。このラジカルが超純水中の残存有機物を分解する。UV の照射前では TOC 値が 20~30 ppb 程度残存している場合があるが、照射後は 1/10 の 3 ppb 以下にまで低減させることができる<sup>5)</sup>。これらのことから、紫外線は PFAS の分解除去に有効な技術であることが示唆される。

### 3 PFAS 分析用の超純水の概要

高感度な機器分析には、非常に高純度な超純水が必要である。もちろん PFAS 分析においても、使用する水の水質は重要であり、PFAS フリーであることが求められる。PFAS は既に環境中に広く拡散・浸透しており、その化学的性質上、PFAS フリーの水を得ることは非常に難しい。しかし、最新の超純水装置ではさまざまな処理過程を組み合わせることで、PFAS をはじめとする水中に微量に残存する不純物を確実に除去できる。一般に高感度分析用の超純水装置とされている機種から得られた超純水であれば、高感度な LC/MS/MS による PFAS 分析において、PFAS 類の検出下限まで確実に除去されていると考えられる。

エルガ・ラボウォーターでは、設計段階より PFAS など極微量有機物の高感度分析を対象とした超純水装置 (PURELAB Ultra Analytic, 英国 ELGA LabWater 社製) を、20 年以上前から製造しており、既に 2007 年の段階で PFOS および PFOA を未検出 (検出下限 0.1 ng/L) となる超純水装置を提供している<sup>5)</sup>。以下に示す分析結果は、その装置で採水した超純水の分析結果である。

超純水装置 PURELAB Ultra Analytic は、まず逆浸透によるろ過を行い、次に活性炭、イオン交換、および 185 nm の紫外線酸化による繰り返し再循環を行う。この PURELAB Ultra Analytic から採水した直後の超純水 1 L を、固相抽出 (Presep-Agri, 富士フィルム和光純薬製) により濃縮し、メタノール 10 mL で溶出後、窒素気流下で 1 mL まで濃縮 (1000 倍) した。これを測定用サンプルとして分析する。環境からのコンタミネーションを最小限に抑えるため、この水は採水直後に分析された。性能確認のため、超純水装置が接続されている純水タンクを意図的に PFOS および PFOA で 5 ng/L の濃度で汚染させた上で、採水し分析に供した。結果、PFOS および PFOA は共に未検出 (検出下限 0.1 ng/L) であった<sup>5)</sup>。

エルガ・ラボウォーターの最新超純水装置 (PURELAB Chorus1 Analytical Research, 英国 ELGA LabWater 社製) より採水した超純水を PFOS, PFOA, PFHxS の分析に供した。Chorus 1 Analytical Research からの超純水は 1000 倍に濃縮され、SCIEX Triple Quad<sup>TM</sup> 3500 LC/MS/MS システムでの検出結果は、表 1 に示すように、すべて 0.02 ng/L 未満であった<sup>6)</sup>。

表 1 超純水中の PFOS, PFOA, PFHxS の分析例<sup>6)</sup>

	PURELAB Chorus1 水
PFOS	<DL (0.02 ng/L)
PFOA	<DL (0.02 ng/L)
PFHxS	<DL (0.02 ng/L)

試験方法:

PFOS, PFOA: 令和 2 年環境省水質管理課大臣官房水道課発 (環水大水発) 第 2005281 号/環境省水・大気環境局土壌環境課発 (環水大土発) 第 2005282 号 付表 1 固相抽出 LC/MS/MS 法

PFHxS: 令和 2 年環水大水発第 2005281 号付表 1 準用

また市原らは PFAS 類 30 物質の分析を ISO21675 に基づいて実施するにあたり、超純水のブランク試験を行っているが、エルガ・ラボウォーターの汎用型超純水装置 (PURELAB flex3, 英国 ELGA LabWater 社製) を用いて 30 成分すべて不検出 (DL: 0.2 ng/L もしくは 0.5 ng/L) と報告しており、PFAS 分析用として十分な実績を有している<sup>7)</sup>。

ただし、超純水装置や試薬としての PFAS 分析用超純水においても、採水時や開封後の水質維持は保証されない。超純水の水質を維持したまま分析に供することは容易ではなく、装置の管理不備や不用意な操作、保管、使用などによる水質劣化やコンタミネーションの可能性がある<sup>8)9)</sup>。超純水装置から採水した水から PFAS 類が検出されたという事例も報告されている。PFAS 分析用の超純水では、装置の管理方法や採水後の保管・使用時の注意が特に重要となる。

### 4 PFAS 分析用の超純水の精製方法

前段で示した超純水装置も含め、現在、PFAS 分析用あるいは PFAS 分析に適用される超純水装置や試薬として販売されている超純水も、特別な PFAS 分析専用の精製方法や処理が施されているわけではない。微量有機物分析用として位置づけられた装置や試薬としての超純水は、PFOS と PFOA の 2 項目、あるいはさらに PFHxS を加えて 3 項目の PFAS が検出されないことを確認しており<sup>6)</sup>、試薬であればこれを保証している。

一般的に超純水は、水道水などを一次処理した逆浸透水を原水として、活性炭、イオン交換樹脂およびフィルターの組み合わせによって精製される。さらに微量有機物分析に対応するために 185 nm 以下の短波長の紫外線の照射が可能な UV ランプを採用している。この精製過程を経た超純水中に残存する有機物濃度は TOC 3ppb 未満にまで低減され<sup>10)</sup>、PFAS 類も検出下限未満にまで除去されていると考えられる。この精製過程は試薬として販売されているボトル入りの超純水も同じと考えて差し支えない。特に PFAS 類の除去に影響する処理法を具体的に示していく。

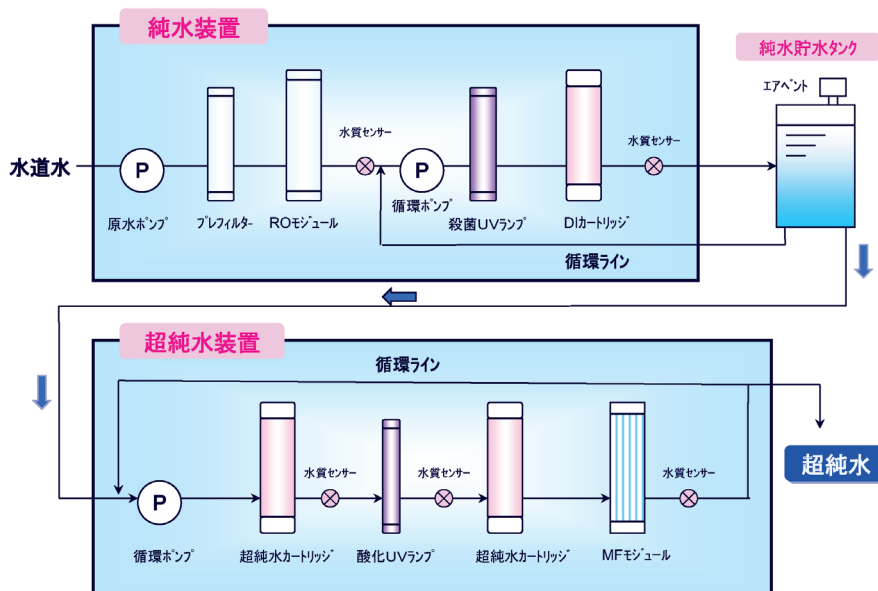


図2 超純水システム（純水装置+純水貯水タンク+超純水装置）の構成例とフロー<sup>11)</sup>

#### 4.1 ラボ用超純水システムの概要

一般的な研究室用の超純水システムの概要とそのフローを図2に示す。このフローは前述したPFAS分析に用いた超純水装置 PURELAB Chorus1 Analytical Research と、PFAS除去の前処理として有効だと述べたRO膜を採用した純水装置 PURELAB Chorus2+ RO/DI/UVを組み合わせた超純水システムを示したものである。

プレフィルタには水道水中の遊離塩素を除去するための活性炭と、水道配管や貯水タンクからもたらされる様々な粒子を捕捉するためのフィルターなどが装着されている。その後、RO処理によって有機物の99%程度が除去される。処理水はタンクに貯水されるが、少しでも水質を高めてから貯水するためにUV殺菌、イオン交換が行われる場合が多い。さらに、貯水タンクに貯留した純水は必要に応じて超純水装置でさらに精製される。超純水装置内には活性炭とイオン交換樹脂を封入した超純水カートリッジ、254 nmと185 nmの2波長のUVを照射する有機物酸化分解用UVランプ、そして精密ろ過膜(MF)を通して後、超純水を採水する<sup>10)</sup>。

微量有機物分析用の超純水装置にはRO膜、イオン交換樹脂、高性能活性炭および短波長UVランプは必須の要素であり、これらの効果によって、はじめてPFAS類の分析に用いることができる。

#### 4.2 PFAS分析用の超純水装置の設計上のポイント

高感度分析用の超純水システムを示したが、では実際にPFAS分析にも適用可能な超純水を設計あるいは選定するにあたって、まず前提として超純水装置の配管・チューブ、タンクといった接液部にはフッ素系の樹脂を使用しないことが求められる<sup>6)</sup>。従来、超純水装置には最高水質を得るためにPFAなどのテフロン系のチュー

ブが使用されることがあり、注意が必要である。また、精密ろ過フィルターには親水性テフロンやPVDFなどの親水性のフッ素系樹脂製のフィルターを使用しているものもあり、十分な確認が必要である。

これにより後述する装置の抱える問題点に留意して使用することで、装置が通常の性能を維持している限り、問題なくPFASフリーの超純水が得られるであろう。その上で、微量であれば広く環境中に存在すると考えられるPFASを、いかにコンタミさせないかが重要である。その観点から超純水装置のシステム設計は、常にPFASを除去し続けるという発想が必要となる。そのためには超純水をタンク内や採水口であっても滞留させないことが重要なポイントとなる<sup>6)</sup>(図2)。

#### 4.3 超純水装置内で生じる滞留と水質劣化

一般的な研究室用の超純水システムには、装置内にあるか、装置とは別に設置するかの違いはあっても純水貯水タンクを用いる。タンクでは純水が滞留するため、環境からの汚染にさらされ水質は徐々に劣化する。滞留する純水やタンクの表面は雰囲気中のPFAS類に曝される。そのため、タンク水を循環させて常に水質を維持する(常にPFAS類を除去し続ける)必要がある。同様に採水口フィルターは常に雰囲気からのPFAS類のコンタミネーションの危険性がある。

これらは通常はほとんど問題にされることが無いため、PFAS分析用途での使用に際して、表面化せず見過ごされてしまっていることが多い。

##### 4.3.1 採水口フィルターによる水質劣化

超純水装置に精密ろ過、限外ろ過などのフィルター類や、活性炭、C18などの充填材を封入したカートリッジ

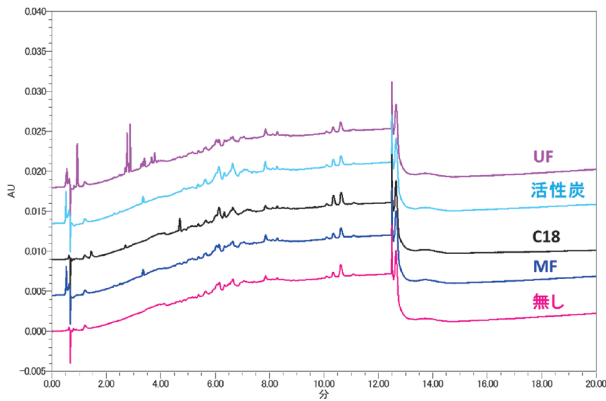


図3 採水口フィルターの装着による水質への影響<sup>12)</sup>

を採水口に装着して（以下、採水口フィルター）使用する場合があります。これら採水口フィルターは水質の維持が可能な超純水装置内の循環ラインから外れ、採水直前に使用されるため、フィルター自体からの溶出は直ちに採水した超純水の水質低下につながる。そこで、4種類の採水口フィルターを装着した場合と採水口にフィルターを付けなかった場合での採水水質をHPLCにて比較した（図3）。フィルターを装着した場合、装着しなかった場合には見られなかったピークが検出され、バックグラウンドも高くなった。明らかに採水口フィルターを使用しないほうが、水質が良いことが示された<sup>11)</sup>。

さらに注意すべき点は、新しいフィルターに交換した直後にはTOCが著しく高くなることである。フィルターの充填剤によりその初期溶出にも差があるが、一般的にどの採水口フィルターでも装着初期にはTOC 1000 ppb以上の残存有機物が含まれた水が採水されており、このTOCを低減させるためには100 L以上の排水が必要である（図4）。

このように採水口フィルターを装着しなければならない場合は、フィルターからの溶出傾向など、その特性を知り、分析内容によって適切なフィルター選定とともに、使用開始時には十分な量の排水を行うことが求めら

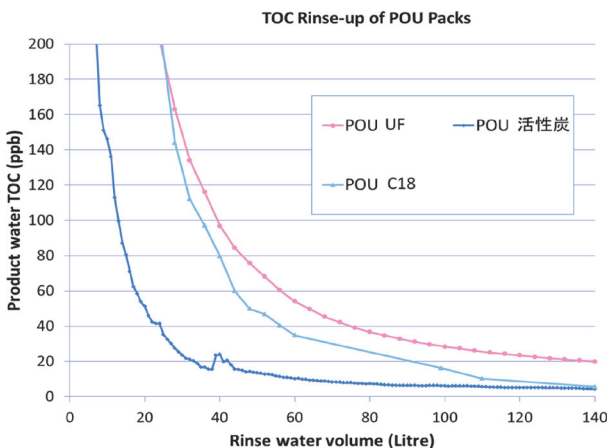


図4 採水口フィルター3種類の交換直後のTOC値の推移<sup>12)</sup>

れる。新しい採水口フィルターを装着した場合には、約200 L程度の初期排水を行うことが望ましい。

#### 4・4 モニタリングできない採水口での水質劣化

採水口フィルターの使用が問題なのは、超純水が既に採水時に水質低下を起こしていることだけではない。超純水装置の水質センサーは本体内にあるため、実際に採水している超純水の水質が採水口フィルター通過後に変化しても、水質表示に反映されないことに注意が必要である。水質が低下しても、装置の水質表示に変化は現れないのである。図4で示したフィルター交換後の採水水質の例で言えば、採水された超純水のTOCが1000 ppbを超えて上昇しようと、本体もしくは採水ディスプレイのディスプレイには水質の変化は見られない。図3では100 L排水しても5 ppbまで低減できておらず、安定していないことがわかる。しかし、超純水の水質表示はずっと5 ppb以下を示していた。もし、この間に採水した超純水を用いて高感度分析を行っていたら、その高濃度の残存有機物が分析に影響を与えていた可能性が高い。もちろん採水口フィルターを用いなければ水質変化や水質表示の問題は生じないので、可能であれば採水口フィルターを使用しない方がよい<sup>12)</sup>。

#### 5 まとめ

本研究により、PFAS分析における超純水装置の選定と運用において、特にコンタミネーション対策が重要であることが示された。特に、採水口フィルターの使用は水質劣化のリスクを高めるため、可能な限り避けるべきであることが明らかになった。

PFAS分析に用いる超純水を得るため、超純水のシステム選定においては、高感度分析用・微量有機物分析用として認められている超純水装置を組み込むことが前提である。PFASが既に環境中に広く浸透していることを考慮し、前処理工程に該当する純水装置や純水貯水タンクも含めて最適なシステムを選定する必要がある。常に環境や水道供給によるPFAS汚染を排除し続ける装置が望ましい。具体的には、貯水タンク内の純水が循環して有機物を除去し続けること、超純水装置の採水口フィルターを廃して汚染蓄積を避けること、採水時にリアルタイムでTOC値をモニタリングして有機物汚染を検知することが求められる。これらを満たすことで、PFAS分析に適したPFASフリーの超純水が期待できる。

一般的に水道水にはイオン類や有機物など様々な不純物が10 mg/L (10 ppm)以上溶解しているが、超純水中には1 µg/L (1 ppb)程度しか残存していない。そのため、超純水は非常に高い溶解力を持っており、容易に汚染（不純物の溶解）が起こりやすい。このため、超純水からPFASが検出された場合、その原因は多くの場合コンタミネーションによるものと推測できる<sup>11)</sup>。

超純水装置で得られた PFAS 分析に適した水は、さらに超純水装置の管理、使用する容器・実験器具の管理、採水時、採水後の超純水の保管、使用中のコンタミネーションの防止にも留意しなければならない。

#### 文 献

- 1) U.S. EPA, PFAS Website : <<https://www.epa.gov/pfas>>, (accessed 2025-2-14).
- 2) 環境省, 有機フッ素化合物 (PFAS) について, <<https://www.env.go.jp/water/pfas.html>>, (accessed 2025-2-14).
- 3) 井上知也, 後藤嘉孝, 大野浩一: リスク学研究, **2025**, 1.
- 4) Whitehead: "ELGA LabWater Application Note", (2009), (ELGA LabWater, Lane End, High Wycombe UK).
- 5) 島田哲治, 川口 修, 岩森智之, 黒木祥文: 環境化学討論会講演要旨集, **16**, 504 (2007).
- 6) 黒木祥文: "高感度分析に用いる超純水その管理・使用方法とノウハウ エルガ・ラボウォーター技術資料" 2023・2024 年版, (2023), (ヴェオリア・ジェネッツ).

- 7) 市原真紀子, 浅川大地, 東篠俊樹, 谷保佐知, 山下信義: 環境化学, **34**, 48 (2024).
- 8) 黒木祥文: *Chromatography*, **27**, 125 (2006).
- 9) 黒木祥文: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 85 (2010).
- 10) 黒木祥文: *Chromatography*, **33**, 75 (2012).
- 11) 黒木祥文: 化学と教育, **70**, 294 (2022).
- 12) 黒木祥文: ぶんせき (*Bunseki*), **2021**, 278.



黒木 祥文 (KUROKI Yoshifumi)

セナーアンドバーンズ株式会社 (〒145-0041 東京都大田区羽田空港 1-6-6). 東京水産大学水産学部海洋環境工学科 (環境化学). 水産学士, 経営学修士, 公害防止管理者水質 1 種. 超純水システムの応用開発, Using Technology 研究. 《主な著書》“超純水超入門”, (日本ミリポア), (共著). 《趣味》読書, 映画鑑賞.

E-mail : kurokiy@s-vans.com

会社ホームページ URL :

<https://www.s-vans.com/index.html>

関連製品ページ URL :

**PURELAB Chorus1 Analytical Research**

<https://jp.elgalabwater.com/products/purelab-chorus-1-analytical-research>

**PURELAB flex3**

<https://jp.elgalabwater.com/products/purelab-flex-3>

#### 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]

## ●—— 固体試料を直接導入する原子吸光光度法

土壌や食品等の固体試料中に含まれている微量重金属は、強酸等で溶解し、ろ過や希釈等といった前処理を行った後に、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)、電熱気化原子吸光光度法 (ETV-AAS)、黒鉛炉原子吸光光度法 (GF-AAS) 等<sup>1)2)</sup>によって分析される<sup>3)</sup>。

最近では、分析の高効率化を図るため、固体試料を原子吸光光度計 (AAS) に直接導入して重金属を分析する試みが行われている。これは、粉碎した固体試料を液体試料と同じようにオートサンプラーのテーブル上に載せ、電熱炉や黒鉛炉に導入し、その炉内で試料を乾燥、灰化、原子化を行い、AASによって分析対象の重金属元素を分析するものである<sup>4)5)</sup>。

Zhang らは、CaCO<sub>3</sub> を豊富に含む堆積岩を電熱炉で気化させ、カドミウム (Cd) を分析した。具体的には、堆積岩試料とエチレンジアミン四酢酸塩 (EDTA-2Na) を 1 : 2 の比率で混合し、5 分間乳鉢で粉碎したものを、サンプルポートに載せて ETV-AAS に導入した。導入された試料中の Cd は、原子化工程 (乾燥 : 400 °C 70 秒、灰化 : ~750 °C 70 秒、原子化および検出 : H<sub>2</sub> 雰囲気 750 °C 75 秒) を経て測定される。この方法によって、堆積岩中の Cd を、高回収率 (80~85 %) で分析できることを示した (検出限界 : 0.17 ng/g)<sup>4)</sup>。

Jia らは、穀物や肉などの食品中の Cd と水銀 (Hg) の定量において、固体試料直接導入法を用いている。まず、-2 °C で凍結させた食品を粉碎し、サンプルポートに乗せて ETV-AAS に導入した。導入された試料中の Hg は、400 °C 付近で気化させ、Hg 検出部に設置された捕集材に捕集させた。さらに、Cd は 400~800 °C で気化させ Cd 検出部に捕集させた。その後、Cd を N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 炎によって原子化させながら AAS に導入した。この時、Hg 検出部では 5 秒で 800 °C まで加熱することで Hg を捕集材から放出・原子化させて測定した。この方法による Cd の検出限界は 0.02 ng/g、Hg は 0.04 ng/g であった<sup>5)</sup>。

これらの方法は、ICP-MS と比較しても遜色ない検出限界を示し、前処理に要する時間を大幅に短縮することができ、前処理に要する試薬量の消費を軽減できるメリットもある。今後、固体試料を直接導入する AAS は、試料の適応範囲の拡大、さらなる感度向上、自動化などが期待される。

- 1) D. Sun, J. Liu, C. Fan, L. Zhao, X. Zhan, M. Hu : *Geostand. Geoanal. Res.*, **47**, 7 (2022).
- 2) Y. Ling, F. Luo, S. Zhu : *LWT*, **142**, 111077 (2021).
- 3) D. He, Z. Zhu, X. Miao, H. Zheng, X. Li, N.S. Belshaw : *Microchem. J.*, **148**, 561 (2019).
- 4) Z. Zhang, J. Dong, L. Feng, L. Chen, P. Xing, Y. Du, S. Li, R. Qian, H. Zheng, X. Liu, Z. Zhu : *Microchem. J.*, **201**,

110612 (2024).

- 5) H. Jia, G. Lan, X. Li, L. Chen, L. Feng, X. Mao : *Food Chem.*, **457**, 140087 (2024).

[高知大学大学院総合人間自然科学研究科 野川 桜寿]

## ●—— メタボローム解析技術と機械学習による胃がんの診断と予後予測

胃がんは、世界的にも致死率の極めて高い疾患の一つである。胃がんは、早期発見により内視鏡手術や部分的な胃切除などの比較的侵襲の少ない治療で完治が期待できる一方で、ステージが進むことで化学療法や放射線療法が必要となる場合がある。さらに、その進行に伴い、5年生存率は10%未満に低下することが知られている。それ故、胃がんの早期発見は、治療効果の向上や生存率の改善、生活の質の維持、転移リスクの低減に直結する極めて重要な課題であり、定期的な内視鏡検査が推奨されている。しかし、内視鏡検査は侵襲的でコストが高く、臨床応用が限られていることから、感度及び特異性の高い非侵襲的な胃がん診断法を開発することが喫緊の課題となっている。また、患者の予後の予測は臨床的兆候に基づく外科医の判断に大きく依存し、その精度に課題があるため、患者を様々なリスク群に層別化し、アウトカムを正確に予測する方法が求められている。

Chen らは、胃がんの早期診断と患者のリスク層別化のための非侵襲バイオマーカーの同定を目的に、多施設参加者の血漿 702 サンプルを対象にメタボローム解析を実施した<sup>1)</sup>。LASSO 回帰アルゴリズムを用いた機械学習により、コハク酸やウリジン等の 10 代謝物の血漿中濃度から胃がんを診断する診断モデルを開発した。外部テストデータでモデルの性能を検証した結果、感度 0.905 を示し、タンパク質マーカーを用いた従来の方法 (感度 < 0.40) と比較して優れた感度であった。また、チミンやヒドロキシプロリン等の 28 代謝物の血漿中濃度を基に予後予測モデルを開発した結果、予測力の評価指数である c-index 値は 0.83 となり、胃がん患者のアウトカムを高い精度で予測できることを実証した。以上の研究より、これらの機械学習モデルを実臨床に適用するにあたり、品質管理サンプルの確保等の課題はあるものの、胃がんの診断から予後予測および臨床的意思決定に資するモデル駆動型アプローチが日常の診療に導入される日もそう遠くないと考えられる。

以上の研究事例のように、メタボローム解析技術と機械学習を組み合わせることで、高次元データを効果的に解析し、生命現象における複雑な相関関係の発見のみならず、臨床現場における診断や予後予測に資するモデル開発を通じ、病気の理解や治療法の開発に重要な貢献をすることが期待される。

- 1) Y. Chen, B. Wang, Y. Zhao, X. Shao, M. Wang, F. Ma, L. Yang, M. Nie, P. Jin, K. Yao, H. Song, S. Lou, H. Wang, T. Yang, Y. Tian, P. Han, Z. Hu : *Nat. Commun.*, **15**, 1657 (2024).

[ライオン株式会社 佐藤 惇志]



## これまでの出会いから学んだこと

日本薬科大学の大室智史先生からバトンを受け取り、今月号のエッセイを執筆することになりました。安田女子大学の川畑公平と申します。このようなエッセイを書く機会は初めてですので、自己紹介も兼ねて、私の研究経歴や大切にしている出会いを振り返ってみたいと思います。

鹿児島県の高校を卒業後に広島大学薬学部に入學し、大学3年生の秋に太田茂教授（現和歌山県立医科大学教授）の研究室に配属されました。薬物代謝や神経毒性を主に研究対象としているラボでしたが、卒業研究のテーマは広島県東広島市を流れる黒瀬川の医薬品汚染調査と水環境中医薬品の挙動評価でした。極めて少数派のグループであり、同級生が先輩方と活発に議論をする姿を横目に実験をしていたのですが、このときに培った液体クロマトグラフィー（LC）や質量分析（LC-MS/MS）のスキルが現在の研究基盤となっているのは感慨深いものがあります。太田教授からは本当に多くのことを学び、特に、“木を見て森を見ず”ならぬ“木を見て森を見る”ような視点を持つことを（なかなかうまくいきませんが）今でも心掛けています。

修士課程を修了後に城西大学薬学部の助手となり、工藤なをみ教授の主宰する研究室の運営をサポートしつつ、博士号取得のために研究に尽力する日々を送りました。脂質代謝に関する研究を行っているラボでしたので、着任後は未知との遭遇の連発でした（ラット・マウスの飼育・解剖やガスクロマトグラフィーでの脂質分析、遺伝子・タンパク質の発現評価など）。生命現象の解明は非常に興味深く、生化学の教科書や学術論文を片手に、肥満や糖尿病のモデルラットの組織を分析試料として得られた結果を考察するのはとても勉強になりました。従来からの研究手法の変化は自分の研究対象を大きく広げ、かつ工藤教授の研究に対する真摯さや熱意は学位取得の原動力だったと思います。

学位取得後に安田女子大学薬学部の助教に着任し、私を日本分析化学会へと導いてくださった西博行教授との出会いに至ります。カラム選択や移動相の検討など、分析をツールとして扱ってきた私にはあまり馴染みのなかったことでしたが、西教授から分析の教員としてしっかり検討しなさいと言われたのが最初の指導でした。学会に参加してみると、良好な分離の取得や分析時間との短縮など、地道な検討の繰り返しの上に成り立つものを

目の当たりにし、自分のすべきことを認識することができました。また、同学の徳村彰教授の指導の下、現在のメインテーマであるリゾリン脂質ならびに関連物質の分析法の開発に着手しております。リゾリン脂質の高精度かつ高感度な分析法を構築し、生命現象や病態の原因の解明に寄与できればと考えています。

これまでの研究生活を振り返ると、多くの先生方との出会いが今の自分の根幹となっていると改めて感じています。研究に対する考え方や手法はもちろんなのですが、キャリアの先輩として今でも大切なことを教えていただけます。これからも新たな出会いを大切に、それを自分の成長の糧にしていこうと思います。

話が変わるのですが、私の趣味はプロ野球観戦です（妻との出会いを機にベイスターズのファンになりました…）。熱心に応援をする妻の影響を受け、今では家族観戦に加えて1人でも野球場に行くようになりましたが、これも出会いのおかげでしょう。2024年はベイスターズが日本シリーズで優勝し、26年ぶりの快挙を成し遂げました。セントラルリーグ3位のベイスターズが快進撃を続け、下剋上を果たすというサクセスストーリーにとっても感銘を受けました。クライマックスシリーズ進出をあきらめず、日本シリーズ出場をあきらめず、そして日本シリーズ優勝をあきらめない、そして2連敗後に4連勝で優勝しました。自分たちの成功を疑わず、そのためにできる最大限のことをやろうという、簡単そうで難しいことをやってのけた監督・選手たちに敬意を表するとともに、私もそういう人間でいたいと思わせてくれました。研究に通ずるものでもあり、局面ごとに目標をしっかりと立て、それを遂行するために最大限の努力をすることの大切さを教わりました。広島に住みながらのベイスターズファンというのは肩身の狭いものですが、ベイスターズと出会えてよかったと心から思います。ベイスターズに出会ってくれた妻にも感謝します。

さて、次号のエッセイは名城大学薬学部の杉山栄二先生に依頼しました。杉山先生とは本学会やクロマトグラフィー科学会でご一緒することが多く、お会いするたびに楽しくお話しさせていただいています。先生との出会いも私にとっては大切なものです。大変ご多忙中、快くお引き受けいただきありがとうございます。

〔安田女子大学 川畑 公平〕

# JASIS 関西 2025 見聞録

## (Japan Analytical & Scientific Instruments Show)

2025年1月29日(水)~1月31日(金)の3日間、グランキューブ大阪(大阪府立国際会議場)(写真1)で開催されましたJASIS 関西 2025に参加してきましたので、その参加報告いたします。

今回のJASIS 関西 2025の参加に際して、一般社団法人日本分析機器工業会 JASIS 委員会委員長の傍嶋様、事務局長の長谷川様から JASIS 関西 2025 の概要や特徴を伺いました。JASIS (Japan Analytical & Scientific Instruments Show) とは、一般社団法人日本分析機器工業会 (JAIMA) と一般社団法人日本科学機器協会 (JSIA) が共同で開催している分析・科学機器に関する展示会のことです。例年9月に千葉県の幕張メッセで開催されています。幕張メッセでの開催では来場者の勤務先の約7割5分(JASIS2024実績)が関東周辺で占められるため、関東まで足を運べない分析機器ユーザーの要望ならびに近畿圏の新たな顧客獲得のため、2019年にJASIS 関西が大阪で初めて開催されたとのことでした。この当初の目的通り、JASIS 関西では、近畿圏からの来場者が約8割、機器購入について決定または検討・助言できる立場の方が約6割参加(JASIS 関西 2023実績)となっております。そして、2年に一度のペースでJASIS 関西の実施が予定されており、今回が3回目となっております。今年のJASIS 関西 2025は、「測る」が支える未来の社会というキャッチフレーズで開催されました。

以下、実際に参加体験した報告です。

JASIS 関西 2025での10階セミナー会場におきましては、分析・科学機器業界注目のトピックスごとに、専門家や有識者が「現在社会に求められている様々な課題解

決やヒント」につながる講演・解説という目的の下、「トピックスセミナー」が企画されました(写真2)。JASIS(幕張)でも人気の高いJAIMAセミナーや日本薬局方、環境セミナーに加えて、量子やライフサイエンスも企画されていたのは筆者らにとって斬新でした。入場開始時刻から並ぶ人、そして、座席数を超える申し込みおよび参加で、盛況でした。筆者らも、JAIMAセミナーに参加したのですが、分析を業務としている筆者らにとっても学び直しのいい機会となる内容のセミナーでした。



写真2 トピックスセミナーの様様

また、出展社によるセミナー「新技術説明会」が行われ、出展社23社による72タイトルが用意され、各社の最新の技術および特徴、そして機器分析に関するノウハウまで幅広い内容で講演が行われていました(写真3)。



写真1 グランキューブ大阪



写真3 新技術説明会の様様

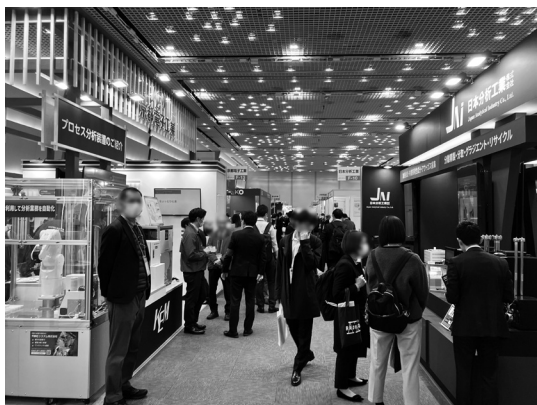


写真4 展示会の模様

さらに、グランキューブ大阪の3階イベントホール全体を用いて、出展小間数105社188小間という盛大かつ活気のある展示会が開催されました。これはJASIS関西2023（出展小間数100社179小間）を上回る数字とのことです。また、今回、JASIS関西に限って出展される企業が21社あり、JASIS関西の重要性および必要性が幅広く認知された結果だと思います。分析機器の展示に加えて、分析器具/消耗品類の展示もありました。機器分析において、装置の重要性は勿論ですが、分析器具の選定も重要であることを再認識いたしました。また、ロボットやAIといった語句が展示でも見られ、今後、分析操作においてもロボットやAIの重要性が益々増加していくものと実感しました（写真4）。

ところで、JASIS関西2025では来場特典として、科学・分析機器総覧/分析機器の手引きが無料で配布されていました。科学・分析機器総覧2025には社数：291社、製品数：2408製品の科学・分析機器・消耗品が収録されており、機器および消耗品の購入品の際に、科学・分析機器総覧2025は重宝すると思います。また分析機器の手引きは、各機器の特徴、機能、用途などが記載されているため、新たに機器分析を行う際には便利であります。よろしければ、webでも一部閲覧できるようなので、ぜひご一読ください。

この様に、活気あふれるJASIS関西2025でありました。事実、JASIS関西2025の来場者数は、3日間合計で

4023名でありました（初日が1328人、2日目が1465人、最終日が1230人）。前回のJASIS関西2023では3日間合計の来場者が3209名でしたので、JASIS関西2025の認知度および重要性の高さ、盛況ぶりがわかります。来場者は、近畿地方からが最も多く、今回初めてJASISの展示会に参加された方も少なくなかったそうなので、出展各社にとっては新たな顧客情報を取得できる良い機会になったことと思います。ユーザーにとっても、カタログやwebで見るとは異なり、実物を目で見て・触れて・操作し、そして、担当者と名刺交換や意見交換できるいい機会になったことと思います。そして、これこそが展示会の醍醐味であり、改めて対面での展示会の重要性を認識しました。

ところで、他の展示会の場合、各社商品の展示およびアピールのみといったケースが多いかと思えます。一方、JASISは、各企業から人が集まって、人材教育、今後の社会課題に対する分析機器の果たす役割、分析機器ユーザーのニーズなどを議論して運営されておられるとのこと。このため、単なる展示会ではなく、業界全体で分析機器の発展、分析者の育成を目指すといった熱意を感じとれました。今年9月にJASIS2025 (<https://www.jasis.jp/>) が開催されます。JASIS2025は「リアル」と「オンライン」のハイブリッド出展を軸に開催となっているとのことでした。（幕張メッセ国際展示場・会議場：9月3日（水）～9月5日（金）、web：7月4（金）～10月31日（金））。自分の都合のいい時に情報にアクセスできるwebの強みと、機器を見て・触れて・操作する体験や担当者との意見交換といったJASISが有している強みを活かした展示会となっているそうです。JASISに参加したことのない方、機器分析の最新の情報を入手したい方、分析のノウハウ情報を入手したい方など、JASISに参加してみたい方はいかがでしょうか？

最後になりましたが、大変お忙しい中、取材を引き受けていただき、本稿執筆にも多大なご協力を賜りましたJASIS委員会委員長の傍嶋様、事務局長の長谷川様に、この場を借りてお礼申し上げます。

〔大阪大学大学院基礎工学研究科 岡本 行広〕  
〔大阪大学大学院理学研究科 諏訪 雅頼〕

## 論文題名：『メートル長高分離能光学分割カラムを用いる食酢中アラニン及びセリン鏡像異性体の分析』

「分析化学」第73巻第7・8号 337-344 ページ

著者名：石井 千晴<sup>1</sup>，古賀 夢美<sup>1</sup>，藤井 暁<sup>2</sup>，秋田 健行<sup>1</sup>，三田 真史<sup>3</sup>，長野 正信<sup>2</sup>，浜瀬 健司<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>九州大学大学院薬学研究院，<sup>2</sup>坂元醸造株式会社，<sup>3</sup>KAGAMI 株式会社)

2024 年「分析化学」論文賞として、上記の論文が選定されましたので、お知らせいたします。

## 【選定理由】ならびに「論文概要」

グリシンを除くタンパク質構成アミノ酸には、鏡像異性体である L 体と D 体が存在する。長い間、生体の構成成分として利用されるのは L 体のみであると考えられてきたが、近年の分析技術の進歩によって哺乳類体内で微量な D-アミノ酸の存在が明らかにされている。特に D-アラニン (Ala) や D-セリン (Ser) など数種の D-アミノ酸は哺乳類における局在や生理機能の研究が進んでおり、新規機能性分子として注目を集めている。また、経口摂取した D-アミノ酸は組織に移行することが示されており、食事からの摂取は内在性 D-アミノ酸の由来のひとつと考えられている。したがって、D-アミノ酸を天然に含有する食品や飲料は機能性食材候補として注目され、アミノ酸の正確なキラル識別含量解析が期待されている。しかし、実試料中には多くの夾雑成分が存在することから、微量な D-アミノ酸を正確に定量するためには、十分な鏡像異性体分離に加えて分析法の選択性向上が課題であった。

これらの課題解決には分離場の増加が有効な手段であり、光学分割カラムの伸長により対象 D/L-アミノ酸の分離向上および他の夾雑成分との分離改善が期待できる。本論文では、様々な食品や飲料中で存在が報告されている D-Ala および D-Ser を分析対象とし、光学分割カラムの伸長 (250, 500, 750, 1000 mm) にともなう分離能変化を評価している。評価指標としては、鏡像異性体の分離度 ( $R_s$ ) に加え、ホールドアップタイムと保持時間の差を考慮した実効理論段数 ( $N_{\text{eff}}$ ) を用いた。その結果、Ala と Ser の双方において  $R_s$  および  $N_{\text{eff}}$  がカラム伸長にともなって向上し、全長 1000 mm の光学分割カラムは 250~750 mm のカラム長と比較して高分離

能を有することが示された。そこで、全長 1000 mm の光学分割カラムを用い、代表的な D-アミノ酸含有食品である黒酢中の Ala および Ser 鏡像異性体を分析した。その結果、全長 250 mm のカラムを用いた場合と比較して、 $N_{\text{eff}}$  の向上により対象アミノ酸と近傍のピークとの分離が改善し、夾雑成分による妨害を低減したキラルアミノ酸分析が可能であった。

メートル長カラムを装備したキラル HPLC システムについてバリデーションを行った結果、良好な定量性、再現性および真度が得られたことから、様々な発酵食品におけるキラルアミノ酸分析の一環として、製造元や発酵熟成期間の異なる日本各地の黒酢試料 21 種および穀物酢、純米酢の分析に適用した。その結果、伝統的製法で醸造された黒酢には多量の D-Ala および D-Ser が含まれ、特に鹿児島県内で製造された黒酢では高濃度で存在が認められた。加えて、発酵熟成期間の延長に伴い D-Ser 含量が有意に増加することも本論文で初めて明らかにし、長期発酵熟成黒酢の機能性食材としての有用性が示された。

以上の通り、本論文ではメートル長カラムを装備することで、汎用性の高い次元キラル HPLC においても食酢中 Ala および Ser 鏡像異性体の正確な定量分析が可能であることを示した。また、哺乳類において生理機能を有する D-Ala および D-Ser の黒酢中含量が産地や製法によって変動することを示すとともに、D-Ser が発酵熟成年数にともない有意に増加することを明らかにした。これらの結果は、新規機能性食品の探索・開発における有益な知見であり、今後は食産業領域への更なる展開が期待される。

委員会で慎重に審議・検討し、上記の理由により、本論文を 2024 年「分析化学」論文賞受賞論文に値すると認め、選定した。

〔「分析化学」論文賞選考委員会〕

論文題名：『罰則項付き非対称最小二乗法によるオンライン同位体希釈-レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析のフローピーク検出』

「分析化学」第 73 巻 第 9 号 515-522 ページ

著者名：柳澤 華代<sup>1,2</sup>，横田 裕海<sup>1</sup>，藤本 勝成<sup>1</sup>，高貝 慶隆<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup>日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究センター，<sup>2</sup>福島大学共生システム理工学類，<sup>3</sup>福島大学環境放射能研究所)

2024 年「分析化学」論文賞として、上記の論文が選定されましたので、お知らせいたします。

【選定理由】ならびに「論文概要」

近年は機器分析の自動化やハイスループット化が進んでおり、膨大な量の測定データを高速に処理する必要性が高まっている。例えば、材料科学、生命科学、地球惑星科学などの分野では、固体試料に含まれる元素の分布や濃度をマイクロスケールで把握する必要がある。そのなかでも、レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) は、半導体の不純物解析、生体組織の重金属元素の局在解析、薬物や有害金属の動態解明、鉱物の化学的特徴付けなど幅広い用途で利用されている。しかしながら、元素マッピング分析を実施するうえでは、試料表面に沿ってレーザーを走査しながら連続的にデータを取得するため、測定する  $m/z$ 、走査時間、分析範囲などの因子に対して相乗的に増えるため、1 検体あたりの測定データ量は膨大となり、その処理に多くの時間と労力を要するという課題があった。

この課題を解決するため、本論文では、罰則項付き非対称最小二乗法を応用し、LA-ICP-MS で得られる元素マッピングデータを自動処理するプログラムを開発した。そして、著者らの研究グループが独自に開発したオンライン同位体希釈 (ID)-LA-ICP-MS で取得した測定データを使用して、本法の有効性を評価した。プログラムは Python で作成され、分析作業者が直感的に操作可能なグラフィカルユーザーインターフェース (GUI) を備えるシステムを構築した。開発されたプログラムでは、指定したフォルダ内の ICP-MS 測定データを自動で

読み込み、罰則項付き非対称最小二乗法により求めたピーク検出閾値を上回るデータポイントをピークトップとして認識できる。さらに、ピーク始点から任意の範囲でピーク面積を計算し、得られた積算強度は、LA 装置から出力される照射位置情報データと自動的に突合することで、最終的に統合されたデータを Excel ワークシート及びカラーマップとして出力できる仕様となっている。本論文の方法を用いて、アカネズミ菌の測定データ (68400 測定点  $\times$  8 同位体 = 547200 個) のデータを処理した結果、手動処理では約 20 時間を要したのに対し、この方法では、約 30 秒 (処理開始から結果出力までの時間) で完了し、大幅な作業時間の短縮を実現している。また、ガラス認証標準物質 SRM612 の分析において、手動処理と本法の処理結果を比較したところ、両者の定量値は良好に一致しており、本法の処理結果が妥当であることが確認された。

以上の通り、本論文では、罰則項付き非対称最小二乗法を用いたデータ処理プログラムが、ピーク状のシグナルを含む膨大な測定データを高速で処理するために有用であることが示されている。提案された方法は、LA-ICP-MS のみならず、フローインジェクション分析 (FIA) やマイクロ流体チップ ( $\mu$ TAS) 分析など、さまざまな機器分析で得られるデータの処理法としてさらなる発展が期待できる。

委員会で慎重に審議・検討し、上記の理由により、本論文を 2024 年「分析化学」論文賞受賞論文に値すると認め、選定した。

〔「分析化学」論文賞選考委員会〕



## 談 話 室

### AI との付き合い方

2020年代に入り、「AI」という言葉を研究、教育のみならず、社会や産業の分野でも日常的に耳にするようになった。最近では家電製品にもAIが搭載されているものがあり、われわれは、積極的にまたは知らず知らずのうちにAIを使用している。筆者は、現在、大学で教育、研究を行っており、定年まで後20年程度であることから、AIは避けて通れないものと認識しているが、自身の教育、研究に活用した実績はない。ただし、上述の通り「何にもわからない」ではいけないだろうとの認識から勉強は始めている（始めようとしている？）。以下では、AIについての筆者の考えを示すこととする。なお、筆者のAIに関する知識は非常に浅いため、何か誤りがあればぜひご指摘いただきたい。

AIは測定の迅速化や分析精度の向上に有効となりうる。何らかの分析デバイスを開発する際には、仮想的な実験を繰り返し最適な作製条件を導き出すことで、人間による実験時間の削減や実験で生じる廃棄物量の低減が実現できるかもしれない。ただし、現時点における筆者の認識では、AIはあくまで作業効率や精度、ものづくりのスピードを向上させるためのツールにすぎない。したがって、分析化学分野においてAIを活用する面白い研究ができないかぼんやりと考えているが、残念ながら、これらが必要不可欠となるような研究は何も思いつかない。小規模な研究を細々と行っている筆者の研究室では、必要性を感じられないというのが実際のところである。また、これらの利用により研究者や技術者が試行錯誤する機会が奪われ、経験に基づく勘や発想力が養われなくなるのではないかも考えている。これらは人間が新しい発見や創造をするために必要なものである。

将来的にAIがどこまで発展するのか不明であるが、現在は、人間とAIが互いに高めあうことが科学技術を発展させるために求められると考える。人間が新たな発見や創造をすることで、それを理解したAIが人間に対して何らかの提案を行い、それに基づいて人間が試行錯誤しさらに新たな何かを生み出す、というサイクルが円滑にまわれば、科学技術の発展速度は非常に速くなると期待される。しかし、AIに過度に依存して研究開発を行うと、研究者や技術者は単なるオペレーターにな

り、自身で試行錯誤しなくなるため直感や発想力が磨かれなままとなるのではないか。その場合、人間により新たな何かが生み出されることがなくなるため、AIの成長も止まり、その結果として科学技術の発展が停滞するという事態が生じうる。

AIは経験が浅くても問題なく業務を遂行するためのツールとして、科学技術のみならずさまざまな分野で有用なものになりうるが、それでも人間が自身の能力を向上させる機会を失ってはならないと思う。

〔東京理科大学 国村 伸祐〕

## インフォメーション

### 理事会だより（2024年度第6回）

2024年度第6回理事会は、2月18日に対面及びオンラインのハイブリッドで開催されました。公式にハイブリッドでの開催案内は、おそらくコロナ禍以降初だったと思います。対面での会議は、相手の反応が見られる、アイコンタクトが取れるなど、オンラインでは物足りなく感じていたことが払拭されたことと思います。徐々に様々なことが復活してきています。以前は、web会議など日常にはなかったことです。きっかけは人と接することができない状況を打破するために浸透した手段ですが、移動時間をかけずに打ち合わせに参加できる体制が整ったことを考えると、これはこれで便利な世の中になったものだと感じています。さて、理事会は定例に従い第5回理事会議事録確認に始まり、本部活動・組織運営、広報事業・会員管理、学会会合事業、学術振興に関する報告と議論が行われました。来年度の本部役員候補案、各支部、研究懇談会の活動案及び予算案が承認されました。

2025年4月1日より改正された公益法人法が施行されます。この改正により毎年の収支均衡ではなく中長期的に収支均衡を見ることができるようになります。年毎の収支に幅が認められることから、学会活動もチャレンジできる年が生まれるのではないかと期待します。また、外部理事及び外部監事の登用が義務化されました。これまで本学会に関係したことの無い方を選出しなければならないため、事務局では人選に苦慮する面が出てくるのだろうなと思いました。

今年度は本会の今後のあり方を検討する「未来戦略構想WG」の活動が進んでいます。その中で学会費の値上げの話が出ています。今般の物価高による財政圧迫は看過できないものになってきたこと、長きに渡り年会費は据え置いてきていること、学会活動が縮小スパイラルにならないよう転換する時期にあること、などが値上げ検討の根拠として挙げられました。増収を何に生かすかの前向きな議論と一緒に考えたいとの会長からの発言もありました。「値上げ」という単語に対しては、対象は何であれ、まず拒絶の反応から始まることと思います。うれしい話ではありません。しかし、学会の継続と将来像を考えたときに原資の確保は必須です。対価としては、本会が刺激的な魅力と情報の提供をし続けられる組織である必要があります。

す。会員の皆様が必要とするであろう情報を先取りして提示できるような活動が望まれていると感じています。

年会、討論会について現況報告があり、昨年の第73年会は会計報告が承認されました。また、今年5月末の愛媛での第85回討論会、9月の札幌での第74年会、併せて開催されるASIANALYSISについても着々と準備が進んでいます。実行委員の方々には大変ご尽力をいただいております。活発な議論と交流が深まるまたとない機会です。ぜひ参加して開催地ならではの思い出も作っていただければと思います。また、年会及び討論会に合わせて開催されている「ものづくり技術交流会」を主催している分析イノベーション交流会から、本組織の説明がありました。この交流会は関東支部で主管している組織で、本学会を知らない中小企業と会員との間を繋ぎ、産官学での分析・分析化学のプレゼンスを拡大することを目的としています。活動は7年目を迎えようとしており、昨年9月のJASISでは、初めてJAIMAとコラボ企画を行うなど活動範囲が広がっているため、本部にて改めて活動報告が行われました。今後の位置づけについては来年度も引き続き協議する予定となりました。

さらに、産業界の会員が多い本学会では、産業界所属の会員の方々に参加しやすい環境を整えることも重要な観点です。「産業界シンポジウム企画運営委員会」では、討論会での産業界R&D紹介ポスター、年会でのシンポジウム企画を行っています。企業の方が参加しやすい日程や討論会でのポスター発表の時間の設定など、お互いに有益になる方向を探っていきたいです。

2年間、支部担当理事として参加してまいりました。どの2年間を切り取っても何事もなく粛々と進むことはないとは思いますが、現在転換期に突入していることは確かだと感じました。コロナ禍でやむを得ず沈静化してしまった活動を活発化させ、現状に見合った施策の実施に加え、夢のある将来に向けた種を蒔き始めたところでしょうか。この種からのこぼれるような収穫を期待します。

〔関東支部担当理事 安田 純子（株式会社コーサー）〕



### 3000名を超えた分析士

（公社）日本分析化学会の分析士認証制度は2010年度に創設された。分析士はこの制度に基づいて個人の知識やスキルを初段から五段までの5段階に分けて認証するものである。2010年に液体クロマトグラフィー（LC）分析士、2011年にLC/MS分析士、2013年にイオンクロマトグラフィー（IC）分析士の各認証分野が整備され現在に至っている。

分析士の総数が700名を超えた2012年には分析士会が創設され、2023年秋には分析士の総数が3000名を超えた。2025年2月末日現在の分析士数は、LC分析士2031名（61.1%）、LC/MS分析士999名（30.0%）、IC分析士296名（8.9%）である。それでは、この3種類の分析士資格はどのような職種の人が取得しているのだろうか。表1はLC分析士、表2はLC/MS分析士、表3はIC分析士の資格取得者を有する所属先のランキングである。現在では分析士として登録を行う際

表1 LC分析士初段登録者の所属機関（2025年2月末日現在）

順位	機 関 名	所属人数
第1位	パーソルテンプスタッフ(株)	91名
第2位	九州大学	75名
第3位	(株)島津製作所及びグループ会社	62名
第4位	東和薬品(株)	58名
第5位	(株)新日本科学	39名
第6位	(一財)化学物質評価研究機構	37名
第7位	味の素(株)及びグループ会社	32名
第8位	アジレント・テクノロジー(株)	26名
第9位	(株)東レリサーチセンター	25名
第10位	(株)日立ハイテクサイエンス	18名

表2 LC/MS分析士初段登録者の所属機関（2025年2月末日現在）

順位	機 関 名	所属人数
第1位	(株)新日本科学	49名
第2位	(株)エスアールエル	23名
第3位	アジレント・テクノロジー(株)	22名
第4位	味の素(株)及びグループ会社	18名
第4位	(株)島津製作所及びグループ会社	18名
第6位	(株)東レリサーチセンター	17名
第7位	(一財)日本食品検査	16名
第8位	(一財)化学物質評価研究機構	14名
第9位	シミックファーマサイエンス(株)	12名
第10位	アステラスリサーチテクノロジー(株)	10名

表3 IC分析士初段登録者の所属機関（2025年2月末日現在）

順位	機 関 名	所属人数
第1位	群馬大学	24名
第2位	日本大学	10名
第3位	アルテア技研	9名
第4位	三菱ケミカル(株)及びグループ	8名
第5位	日本ダイオネクス(株)	6名
第5位	(株)島津製作所及びグループ	6名
第7位	(株)三井化学分析センター	5名
第7位	(株)住化分析センター	5名
第7位	東芝ナノアナリシス(株)	5名
第7位	東亜ディーケーケー(株)	5名
第7位	(株)東レリサーチセンター及びグループ	5名

には、氏名と所属を明記することが必要であるが、分析士認証制度の発足後しばらくの間は登録申請者の希望によって氏名、所属が空欄の場合もあるため、いずれの表についてもだいたいの状況を把握するための資料としてお考えいただきたい。これらの表を概観すると、対応する分析機器メーカーに加え、受託分析業を始めとする各方面のユーザーが競って分析士資格を取得していることが分かる。

表 4 3 種類の分析士の段位ごとの資格取得者数

分析士	初段	二段	三段	四段	五段
LC	2,031 名	586 名	101 名	10 名	5 名
LC/MS	999 名	286 名	93 名	9 名	4 名
IC	296 名	85 名	24 名	5 名	0 名

(2025 年 2 月末日現在)

さて、分析士を束ねる分析士会には、目下 3326 名が在籍しており、段ごとの資格取得者数は表 4 に示すとおりである。本来であれば、段位に相応しい実力の維持あるいはさらなる向上を目指して、研修会なりワークショップを開催したいところである。しかし、分析士会では会費を徴収していないため、思うようなアフターケアを施すことができず、最近では LC 研究懇談会の援助で数年に 1 度分析士全体に対する研修講演会を開催するのが精一杯である。この状況を打破すべく、2024 年から分析士会に協賛団体制度（年会費 1 口 5000 円）を設けた。今さら言うまでもないが、分析業務は産業活動の潤滑油であり、産業界、延いては国力向上を下支えする基盤である。分析士会・協賛団体への加入は、分析士のレベルアップを応援する姿勢の表れである。社会への CSR 的アピール・矜持としても、多くの企業にご理解を得たいと希望している。

[分析士会会長 中村 洋]

本稿に記載した分析士の所属は登録時のものである。

## 執筆者のプロフィール

(とびら)

珠玖 仁 (SHIKU Hitoshi)

東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-605)。東北大学大学院工学研究科博士課程後期 3 年の課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》マルチスケール電気化学イメージング、生体模倣システム。《主な著書》珠玖 仁、末永智一、"電気化学ナノイメージング", (第 4 章 3 節 pp.156-162), in 監修 民谷栄一, "ナノ融合による先進バイオデバイス", (シーエムシー出版), (2011)。《趣味》合気道。

E-mail : hitoshi.shiku.c3@tohoku.ac.jp

(ミニファイル)

早下 隆士 (HAYASHITA Takashi)

上智大学理工学部 (〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1)。九州大学大学院工学研究科博士後期課程修了。工学博士。《現在の研究テーマ》超分子形成に基づく新しい分

離・分析法の開発。《主な著書》早下隆士・築部 浩, "分子認識と超分子", (三共出版)。《趣味》テニスとゴルフで汗を流すこと。囲碁とスポーツ観戦。

E-mail : ta-hayas@sophia.ac.jp

(トビックス)

野川 桜寿 (NOGAWA Oujū)

高知大学大学院総合人間自然科学研究科 (〒780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1)。大学院修士課程修了。修士 (理工学)。《現在の研究テーマ》電気化学的手法を用いた無機イオンの分離法の開発。《趣味》登山, 写真撮影。

佐藤 惇志 (SATO Atsushi)

ライオン株式会社研究開発本部先進解析科学研究所 (〒132-0035 東京都江戸川区平井 7-2-1)。筑波大学大学院数理工学研究所化学専攻。修士卒。《現在の研究テーマ》メタボローム解析技術・菌叢解析技術によるオミクス解析研究。

(リレーエッセイ)

川畑 公平 (KAWABATA Kohei)

安田女子大学薬学部薬学科創薬学講座分析化学分野。 (〒731-0153 広島県広島市安佐南区安東 6-13-1)。広島大学大学院医歯薬学総合研究科博士課程前期薬科学専攻修了。博士 (薬科学)。《現在の研究テーマ》LC-MS/MS によるリゾリン脂質ならびに関連物質の一斉分析法の開発。《趣味》野球観戦, 旅行。

(ロータリー・談話室)

国村 伸祐 (KUNIMURA Shinsuke)

東京理科大学工学部工業化学科 (〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1)。京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》TXRF 法による超微量元素分析, 簡易金ナノ粒子作製法の開発と応用。

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。

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。

## 目 次

### 年間特集「環」：報 文

- エネルギー分散型蛍光X線分析のための天然高分子（ゼラチン）を用いる  
環境水の簡易前濃縮法の検討 …………… 中野和彦・小林昌平・八井田朱音・伊藤彰英 137
- ポリグリコール酸フィルムの海洋生分解挙動における試験環境の影響  
…………… 田中真美・佐野 森・森久保 諭・奥 優・  
金山直樹・大石晃広・萩原英昭・川口雅弘 147
- 四国遠隔山岳溪流の化学組成に対する地質環境の影響と高標高山脈による  
長距離輸送エアロゾルの遮蔽・沈着効果  
…………… 今井昭二・山本祐平・長崎昌太・黒谷 功・上井優佑・奥田桂子・中尾佑子 157

### 分析化学総説

- 細胞外ベシクル分析の混乱と可能性 …………… 石原 量・中島忠章・志村絵理・馬場 猛 167

### 報 文（初執筆論文）

- 銀イオンを担持したゼオライト/カーボンペースト電極を用いる尿素の  
非酵素型電気化学的センサーの開発 …………… 張 麒冉・高橋史樹・巽 広輔・金 継業 177
- フランドル地方の中世装飾写本の微小部蛍光X線元素イメージング  
…………… 藤井蓮唯羅・西 偉眞・松山嗣史・Koen JANSSENS・辻 幸一 183

### 技術論文

- 反応熱分解GCによるショウジョウバエ1個体における脂肪酸組成の解析  
…………… 石田康行・池西孝文・松井秀和・木藤伸夫 193

### ノ ー ト（初執筆論文）

- 植物由来バイオマスを基体とする固体還元剤の調製とFe(III)に対する還元能  
…………… 池田琉稀・村田陵哉・田邊 堇・爾見優子・宮内俊幸 199

### ノ ー ト

- 酸素フラスコ燃焼法を前処理に用いるカーボンナノチューブ中の鉄の分析  
…………… 森 隆志・中島陽一 205

### アナリティカルレポート

- 外部湿度の測定による木製保存箱内部の湿度変化の評価 …………… 山田 隆 211

### 速 報

- 水上浮遊法で作製したポリジメチルシロキサン薄膜を用いる  
細胞伸展培養デバイスの構築 …………… 佐藤香枝・加藤桃子・宮内結香・中村碧葉 219

- 「分析化学」特集「拡がる！分析化学と溶液化学の境界」の論文募集 …………… 225

- 「分析化学」年間特集「環」の論文募集 …………… 226

- “第24回初執筆論文特集”募集のお知らせ …………… 228

- テンプレートによる投稿要領 …………… 229

- 「分析化学」に投稿される皆様へ …………… 230

「分析化学」誌ホームページ URL=<https://www.jsac.jp/~wabnisk/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。

- ◇今年の桜は、昨年に比べて数日遅れて咲いた地点が多く、入学式や入社式をはじめとする春の行事に彩りを添えてくれたのではないのでしょうか。編集後記を執筆している現在、分析化学討論会の開催地である愛媛・松山にて気温が20度を超え、春らしい陽気を感じさせます。討論会当日(5月31日・6月1日)も、天候に恵まれ、穏やかな気候のもとで無事に開催されることを願っております。
- ◇今号の「とびら」では、『発表の場をつくる』と題してご寄稿いただきました。「リレーエッセイ」は、研究活動を通じた人との出会いの意義が綴られています。発表の場が新たな知見のみならず、人との新たな関係性を築く契機となり、学術の進展に寄与することを改めて実感いたします。ぜひ討論会や年会にもご参加いただき、開催地の文化に触れながら、交流の輪を広げてみませんか。
- ◇このほかにも、今号ではクロマトグラフィー(入門講座・解説)、分析用試薬(ミニファイル)など、さまざまな分析トピックを紹介しています。読者の皆様の研究活動の一助となれば幸いです。今回も、最後までお読みいただきありがとうございました。

[I.Y.]

〈とびら〉

分析化学誌日より.....竹内 政樹

〈入門講座〉 分析におけるコンタミ・キャリアオーバー対策

電子顕微鏡におけるコンタミネーションとその対策  
.....根本 佳和・山下 健一

〈解 説〉

グリコサミノグリカン分析法と  
機能性食品の品質評価の重要性.....平井 健吾

〈ミニファイル〉 分析用試薬

キレート試薬とキレート滴定.....相多 利博

◇ 編 集 委 員 ◇

- |                             |                                       |                                 |
|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| 〈委員長〉 四宮 一 総 (日 本 大 学)      |                                       |                                 |
| 〈副委員長〉 稲川 有 徳 (宇都宮大院地域創生科学) |                                       |                                 |
| 〈理 事〉 山口 央 (茨 城 大 理)        |                                       |                                 |
| 〈幹 事〉 糟野 潤 (龍谷大先端理工)        | 久保田 哲 央 (アジレント・テクノロジーズ<br>インターナショナル株) | 橋 本 剛 (上 智 大 理 工)               |
|                             | 原 賀 智 子 (日本原子力研究開発機構)                 |                                 |
| 〈委 員〉 石橋 千 英 (愛媛大院理工)       | 岡崎 琢 也 (工学院大先進工)                      | 岡 林 識 起 (日大生物資源科学)              |
|                             | 北 牧 祐 子 (産業技術総合研究所)                   | 坂 真 智 子 (株)エ ス コ                |
|                             | 鹿籠 康 行 (東北大学金属材料研究所)                  | 角 田 誠 (東 大 院 薬)                 |
|                             | 原 田 誠 (東京科学大理学院化学)                    | 半 田 友 衣 子 (埼 玉 大 工)             |
|                             | 山口 浩 輝 (味の素(株))                       | 三 原 義 広 (北海道科学大薬)               |
|                             | 高 橋 豊 (EMLソリューションズ株)                  | 勝 又 英 之 (三 重 大 院 工)             |
|                             | 上 田 忠 治 (高知大農林海洋科学)                   | 高 橋 幸 奈 (九大カーボンニュートロ<br>ニウム国際研) |

☑ 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 2025年 第5号(通巻605)

2025年5月1日印刷

2025年5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

© 2025, The Japan Society for Analytical Chemistry

購読料は会費に含まれています。