

(公社)日本分析化学会近畿支部

The Japan Society for Analytical Chemistry, The Kinki Branch

創設65周年記念講演会

— 異分野に広がり次世代につながる分析化学 —



■日 時 2018年11月2日(金)

■場 所 大阪市立大学学術情報総合センター 10階 会議室
〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

■プログラム

- 13:00-13:30 記念式典
- 13:45-15:00 記念講演
「分析化学の新展開-わたしの夢-」尾崎 幸洋 (関西学院大学名誉教授)
「Analytical Science とオープンイノベーション」野村 聡 (堀場製作所)
- 15:00-16:30 ポスター講演
- 16:30-17:30 パネルディスカッション 「分析化学会に託す夢」
加納 健司 (京都大学大学院農学研究科)
脇阪 達司 (和歌山県環境衛生研究センター)
岡田 哲男 (日本分析化学会会長)
前田 耕治 (司会) (京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科)
- 17:30-19:30 懇親会
於：大阪市立大学学術情報総合センター 10階 研究者交流室

目 次

祝 辞

- 近畿支部 65 周年を祝して……………1
東京工業大学理学院 岡田 哲男
- 近畿支部創設 65 周年記念によせて……………2
株式会社島津製作所 分析計測事業部 糸井 弘人

近畿支部 65 周年に寄せて

- 近畿支部創設 65 周年を迎えて～実行委員長挨拶～……………3
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 前田 耕治
- 近畿支部創設 65 周年を祝して ～さらに発展する近畿支部へ～……………4
大阪市立大学大学院工学研究科 辻 幸一
- 脳の活性化へのささやかなお誘い……………5
住友電工プリントサーキット株式会社 中山 茂吉
- 分析化学会近畿支部 65 周年に寄せて……………6
株式会社堀場製作所 野村 聡
- サイエンティフィックリーダー集団に！……………7
京都大学大学院農学研究科 加納 健司
- 分析化学の変化への対応……………8
和歌山県環境衛生研究センター/元花王解析科学研究所 脇阪 達司
- 近畿支部活動の思い出……………9
兵庫県立大学名誉教授 寺部 茂
- 回想：原子スペクトル分析研究と近畿支部における活動……………10
大阪府立大学名誉教授 中原 武利
- 65 周年雑感……………12
大阪大学名誉教授 渡會 仁
- 近畿支部創設 50 周年の思い出……………13
和歌山大学名誉教授 木村 恵一

学会活動の位置と分近の役割	14
京都大学名誉教授/pH計測科学ラボ 垣内 隆	
「説楽君子」から	15
紀本電子工業株式会社 紀本 岳志	
雑感	16
武庫川女子大学薬学部 萩中 淳	
65周年って中途半端?	17
神戸大学大学院理学研究科 大塚 利行	
現役折返点での思い出	18
大阪工業大学名誉教授 澁谷 康彦	
The Spirit Carries On!	19
甲南大学理工学部 山本 雅博	
「ぶんせき講習会」を通じての近畿支部における産官学の連携と協働	20
大阪教育大学教育学部 久保埜 公二	
“ぶんせき秘帖”事始め	21
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 吉田 裕美	
「失敗を取り返せる」は本当だった	22
兵庫県立大学大学院物質理学研究科 安川 智之	
「界面ってほんまに見えるん?」と言われて	23
京都大学大学院工学研究科 西 直哉	
年会の実行委員	24
大阪大学大学院理学研究科 諏訪 雅頼	
分析に身を委ねて	25
京都電子工業株式会社 倉内 奈美	
支部活動を通じて思うこと	26
株式会社リガク X線機器事業部 高原 晃里	
忘れ得ぬ方々、忘れ得ぬ言葉	27
(地独)大阪産業技術研究所 森之宮センター 河野 宏彰	
分析化学会と私	28
京都工芸繊維大学名誉教授 山田 悦	
分析化学研究者は温厚で長生き?	29
近畿大学薬学部 鈴木 茂生	

近畿支部設立 65 周年に寄せて……………30

龍谷大学理工学部 藤原 学

記念講演

分析化学の新展開—わたしの夢……………31

関西学院大学名誉教授 尾崎 幸洋

ポスター講演

P01 地方独立行政法人大阪産業技術研究所のご紹介……………34

(阪技術研) 中島 陽一, 塚原 秀和, 森 隆志, 河野 宏彰

P02 微小トンネル電流計測による単分子識別法の開発……………35

(阪大産研) 大城 敬人, 小本 祐貴, 谷口 正輝

P03 リピドナノテクノロジーを活用した分離分析法の創成……………36

(阪大院基礎工) 西野 遼, 岡本 行広

P04 卓上パルス磁石の分析化学的利用……………37

(阪大院理) 諏訪 雅頼

P05 化学分析法に磁場を利用する幾つかの方法……………38

(阪大ナノサイエンスデザイン教育研究センター) 渡會 仁

P06 蛍光 X 線分析法を用いた食品の簡易な原産地判別……………39

(阪教大) 横井 美穂, 横井 邦彦

P07 超分子機能を利用した蛍光イオンセンサーの開発……………40

(阪教大) 久保埜 公二, 日野 隼輔, 門 貴美子

P08 分子認識化合物の創製とケミカルセンサーの開発……………41

(阪工大工) 森内 隆代, 井上 翼

P09 新規ポリウレタンを膜材料とする唾液硝酸イオン ISFETs のドリフト評価……………42

(阪工大工¹, 産総研先端フォトバイオ², 神大院人間発達³, 阪大院工⁴)

金時 卓哉^{1,2}, 脇田 慎一^{2,3,4}

P10 全視野型蛍光 X 線イメージングと圧縮センシングによる超解像解析の試み……………43

(阪市大院工) 山内 葵, 三田 昇平, 岩崎 正寛, 林 和則, 辻 幸一

- P11 Ga₂O₃系光触媒によるCO₂還元反応**……………44
 (阪市大院工¹, 阪市大複合先端機構²) 伊藤 良太¹, 赤柄 誠人¹, 河口 悠¹,
 加藤 由真¹, 小澤 晃代¹, 吉岡 ころろ¹, 山本 宗昭², 吉田 朋子²
- P12 固体ナノ構造表面に生じる増強電場を利用した光捕捉 ; 捕捉力の定量的評価**
 ……………45
 (阪市大院理¹, スウィンバーン工大², 北大院理³) 荻田 修平¹, 東海林 竜也¹,
 Denver Linklater², Saulius Juodkazis², 加藤 郁也³, 村越 敬³, 坪井 泰之¹
- P13 光ピンセットにより形成した温度応答性ポリ (N,N-ジエチルアクリルアミド)
 マイクロ液滴の顕微分光分析**……………46
 (阪市大院理) 松本 充央, 東海林 竜也, 坪井 泰之
- P14 含水高分子への低分子吸着過程のATR-IR 分光分析とケモメトリックス解析**
 ……………47
 (阪電通大院工) 田中 健登, 森田 成昭
- P15 極限濃度色素液体に基づく高感度・高速センサー薄膜の開発とマイクロ分析デバイスへの応用**……………48
 (阪府大院工¹, 阪府大工²) 水田 巽¹, 高居 周生¹, 丹羽 祐介¹,
 西畑 俊輝¹, 大石 綾太郎², 末吉 健志¹, 遠藤 達郎¹, 久本 秀明¹
- P16 簡便・迅速・高感度マイクロスケール電気泳動バイオアッセイの開発**……………49
 (阪府大院工) 末吉 健志
- P17 電気化学応答に基づいた微生物の呼吸活性評価**……………50
 (阪府大院工) 齊藤 真希, 椎木 弘, 長岡 勉
- P18 金ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜の構造に関する考察**……………51
 (阪府大院工) 富山 智大, 齊藤 真希, 椎木 弘
- P19 バイオ分析化学の革新に向けた光誘導加速システムの開発**……………52
 (阪府大院工¹, 阪府大LAC-SYS 研², 阪府大院理³)
 床波 志保^{1,2}, 飯田 琢也^{2,3}
- P20 フミン酸を用いた海水中の微量 Cu(II)の除去技術**……………53
 (阪府大院工) 岩井 久典
- P21 大阪府大高専 野田研究室の取り組み**……………54
 (阪府大高専) 松井 響平, 前田 真希, 岩瀬 舜司, 川上 愛加, 野田 達夫

P22	キサントン系色素と金属イオンを用いるタンパク質の吸光光度定量法の開発	55
	(阪薬大臨床化学研究室 ¹ , サエラ薬局 ² , 大阪信愛女学院 ³) 山口 敬子 ¹ , 藤田 芳一 ^{1,2,3}	
P23	素材・商品開発に貢献する花王の解析科学	56
	(花王解析科学研) 笹原 久武, 渡邊 正登	
P24	金ナノ粒子/カーボン量子ドット複合ナノ粒子をイオン化支援剤とする SALDI-TOF MS 分析	57
	(関西大化学生命工) 角田 智美, 川崎 英也	
P25	大気圧プラズマを用いた新しい無機・有機分析装置の開発と高度化	58
	(関学大理工) 岩井 貴弘, 御船 星, 森 大地, 千葉 光一	
P26	ドリフトフリー環境大気自動計測器の開発	59
	(紀本電子工業) 鈴江 崇彦, 北山 紗織, 村田 周司, 谷口 悟	
P27	電気分析化学の新たな可能性を探る～銀微粒子、エマルション、生体膜共役～	60
	(京工織大院工芸科学) 杉本 啓伍, 廣瀬 健人, 南井 一志, 前田 耕治	
P28	脂質二分子膜における複数イオンの同時膜透過およびその解析法	61
	(京工織大院工芸科学 ¹ , 東北大多元研 ²) 大松 照政 ¹ , 堀 貴翔 ¹ , 福山 真央 ² , 吉田 裕美 ¹	
P29	β-ジケトン型配位子を担持した XAD7 樹脂による 13 族金属イオンおよび亜鉛 イオンの高選択的固相抽出	62
	(京大化研) 梅谷 重夫, 大北 周太郎, 宗林 由樹	
P30	界面ってほんまに見えるん? part 2	63
	(京大院工) 片倉 誠土, 西 直哉, 天野 健一, 作花 哲夫	
P31	貴金属ナノ粒子修飾電極に関する研究	64
	(京大院工) 小林 勇介, 梅谷 悠暉, 寺澤 大貴, 布野 蒼大, 小山 宗孝	
P32	微小流体技術の分離分析への応用	65
	(京大院工) 内藤 豊裕, 久保 拓也, 大塚 浩二	
P33	液相分離における新規分離媒体の開発	66
	(京大院工) 金尾 英佑, 内藤 豊裕, 久保 拓也, 大塚 浩二	
P34	酸化還元酵素を用いた電気化学の基礎と応用	67
	(京大院農) 足立 大宜, 北隅 優希, 白井 理, 加納 健司	

P35	モデル生体膜の電気化学研究に基づいた生体機能の理解と応用 ……………68
	(京大院農) 岸田 響子, 白井 理, 北隅 優希, 加納 健司
P36	サブテラヘルツ CMOS 発振器アレイによる迅速・小型なバイオセンサの開発 ……………69
	(京大院農) 鈴木 哲仁
P37	プロテオミクス基盤技術の開発 ……………70
	(京大院薬) 石濱 泰, 杉山 直幸, 張 心儀, 吉沢 明康, 今見 考志
P38	水蒸気蒸留装置及び重量法を組み合わせたアルコール分析法 ……………71
	(京都電子工業株式会社 ¹ , メルシヤン株式会社 ²) 西村 奈奈美 ¹ , 松岡 武志 ¹ , 黒田真司 ²
P39	落雷による生命の誕生に関する研究 ……………72
	(近畿大院総合理工 ¹ , 近畿大理工 ²) 卜部 遵平 ¹ , 中口 譲 ² , 森本 健志 ²
P40	電子遷移を用いた新規分光分析法の創出 ……………73
	(近畿大院総合理工 ¹ , 近畿大理工 ²) 上野 那美 ¹ , 西木戸 和貴 ¹ , 森澤 勇介 ^{1,2}
P41	光重合性アクリルアミドゲルを用いるマイクロチップ電気泳動の高機能化 …74
	(近畿大薬) 山本 佐知雄, 木下 充弘, 鈴木 茂生
P42	統合型糖鎖解析システムの整備を目指して ……………75
	(近畿大薬) 木下 充弘, 田中 晴佳, 酒井 夏美, 加来 柊太郎, 山本 佐知雄, 鈴木 茂生
P43	今どきの単独イオン活量 ……………76
	(甲南大院自然 ¹ , 甲南大理工 ² , pH 計測科学ラボラトリー ³) 大西 佑貴 ¹ , 垣内 隆 ³ , 山本 雅博 ² , 村上 良 ² , 川本 拓実 ¹
P44	イオン液体生成を利用する化学物質の分離 ……………77
	(甲南大理工) 宇野 綾, 井上 優樹, 茶山 健二
P45	「What, How, and Why React?」を解き明かす –甲南大学 機能設計・ 解析化学研究室– ……………78
	(甲南大理工) 岩月 聡史
P46	ポリフェノールの酸化機構の解明 ……………79
	(神戸大院海事) 松本 健嗣, 孟 広治, 福土 恵一, 堀田 弘樹
P47	非ボルン型溶媒モデルを用いる油水界面での吸着反応の予測 ……………80
	(神戸大院理) 染川 直紀, 枝 和男, 大堺 利行

P48	遠隔医療を志向した即日診断用POCTシステムの開発 ……………81
	(産総研バイオメディカル) 永井 秀典, 古谷 俊介
P49	卓上型MALDI-TOFMSによる化成品分析 ……………82
	(島津製作所) 山崎 雄三
P50	放射光の産業利用に向けた住化分析センターの取り組み ……………83
	(住化分析センター) 東 遥介, 小林 秀雄, 末広 省吾
P51	文献検索からみる近畿支部における分析化学の変遷 ……………84
	(天理医療大) 都築 英明
P52	微小領域における特異的流体流れの学術的および技術的体系化に向けて ……………85
	(同志社大院理工) 塚越 一彦
P53	DNA一塩基変異検出を指向したオンチップLDR-CL検出アッセイの開発 ……………86
	(同志社大院理工 ¹ , 同志社大理工 ²) 左良井 尚吾 ¹ , 橋本 雅彦 ²
P54	光応答型分離分析システムを目指したトリフェニルメタン誘導体の開発 ……………87
	(奈良高専物質工) 宇田 亮子
P55	TEMによる極低炭素鋼板の転位密度測定法の検討 ……………88
	(日鉄住金テクノ) 上山 友幸, 新谷 龍二, 高山 透, 亀井 一人
P56	放射光軟X線分光法と第一原理計算による軽元素材料の複雑構造解析 ……………89
	(兵庫県大院工) 平井 佑磨, 村松 康司
P57	誘電泳動・電気回転による迅速で簡便なバイオ分析法の開発 ……………90
	(兵庫県大院物質理) 鈴木 雅登, 安川 智之
P58	コンパクト型イオン計を用いたウシ血液中のカルシウムイオンの測定 ……………91
	(堀場アドバンスドテクノ ¹ , 京都府農林水産技術センター畜産センター ²) 内海 理伽 ¹ , 田中 敦志 ¹ , 芝田 学 ¹ , 岩崎 方子 ² , 上村 浩一 ²
P59	励起・蛍光マトリックスを用いた食品や環境水に含まれる複数蛍光成分の解析 ……………92
	(堀場製作所 ¹ , 堀場テクノサービス ²) 中田 靖 ¹ , 赤路 佐希子 ¹ , 森山 匠 ² , 北川 雄一 ²
P60	パスタ試料の蛍光X線CIイメージング ……………93
	(堀場テクノサービス ¹ , 日清製粉グループ本社 ² , 阪市大院工 ³) 中野 ひとみ ^{1,3} , 仲西 由美子 ² , 三田 昇平 ³ , 仲西 桃太郎 ³ , 駒谷 慎太郎 ¹ , 辻 幸一 ³

P61	(S)-および(R)-クマクロールに対する分子インプリントポリマーの調製とワル ファリン誘導体の光学分割への応用 ……………94
	(武庫川女子大薬) 久保 有沙, 萩中 淳
P62	卓上型 WDX 分析装置による極微量分析—液体法による P・S・Cl の定量分析 ……………95
	(リガク) 渡辺 充, 高原 晃里, 川久 航介, 森山 孝男
P63	錯体・考古・環境・生体試料を対象にした化学状態分析 ……………96
	(龍谷大理工) 伊藤 佑弥, 岡崎 大地, 本多 佑己, 辻田 洸章, 堀田 峻介, 藤原 学
P64	迅速かつ高精度な電量分析用電解セルの開発 ……………97
	(龍谷大理工) 糟野 潤
P65	和歌山県工業技術センター 化学産業部 分析評価グループの紹介 ……………98
	(和歌山県工技セ) 大崎 秀介, 森 めぐみ, 増田 剛, 松本 明弘
P66	中空銀ナノシェル生成反応の速度論的解析と反応機構に関する研究 ……………99
	(和歌山大システム工) 西浦 将司, 門 晋平, 矢嶋 摂子
P67	プリントドエレクトロニクスへの応用を指向した室温焼結性銀ナノ粒子の 開発 ……………100
	(和歌山大システム工) 岡田 宗一郎, 矢嶋 摂子, 中原 佳夫

資 料 (活 動 記 録)

資料 1	日本分析化学会近畿支部長・講習会委員長一覧……………101
資料 2	近畿分析技術研究懇話会 会長一覧……………102
資料 3	近畿分析技術研究懇話会 法人会員一覧(2018 年度) ……103
資料 4	近畿分析技術研究奨励賞 受賞者一覧……………104
資料 5	支部講演会 一覧(2003 年度以降) ……106
資料 6	近畿分析技術研究懇話会 講演会一覧 (2006 年度以降) ……110
資料 7	講習会等 一覧(2005 年度以降) ……111
資料 8	平成夏季セミナー ぶんせき秘帖一覧……………114
資料 9	提案公募型セミナー 一覧……………115

祝 辞



近畿支部 65 周年を祝して

岡田 哲男

(東京工業大学理学院)

近畿支部 65 周年おめでとうございます。日本分析化学会の会員を代表してお祝い申し上げますと共に、これまでの学会運営への多大なご協力、ご尽力に感謝申し上げます。

近畿支部は日本分析化学会 7 支部のうち 2 番目の規模を持つ、とりわけ存在感のある支部です。私自身近畿の出身ですが、職を得てから 30 年以上近畿以外の地域で過ごしてきましたので、近畿支部の運営に関わったことはありません。今所属している関東支部は近畿支部の 3 倍の会員を持つ巨大支部ですが、実際に支部活動に協力してくださっている会員の数は意外に少なく、主要メンバーはある程度固定されています。人の出入りが多いためにその情報を把握しきれないこと、また協力的な方がたくさんいるために新たな方を支部運営に勧誘する必要性が低いことによると思います。一方、会員が百数十人の北海道支部はほぼ全員体制で支部運営をしているとのこと。近畿支部は大きな支部ですので、関東支部方式を採用しているかと思いきや、どちらかというとな北海道支部に近い運営をされている印象があります。「ぶんせき」掲載の支部役員欄を見て、他の支部に比べて役員数が極端に多い近畿支部に、学生の頃から不思議な感じがしていました。これも近畿支部運営のコツの一つでしょうか。

関西には時流に流されない気質があると思います。研究においても独自の視点を重視し、反主流であることを良とします。この傾向は研究以外のところにも見られます。たとえば、本部運営に対して適切な提案や反論をしていただくことが多く、良い緊張感が保てていると感じています。関西特有の批判精神と、支部運営がうまくいっている自信がこの根底にあるのではないのでしょうか。

日本分析化学会では、会員数の減少が続いており、種々の対策を取っていますがこの流れを止めることは容易ではありません。このままでは早晚学会活動に制約が生じる可能性があります。学術ではもちろん、人を通じたつながりでも仲間を増やしていくのが、地道ながら本質的な方法だと思います。近畿支部はそれを既に体現しているように思います。

近畿支部には今後も学術、運営など多くの点で先端を走っていただき、それが学会全体の活性化につながることを期待します。

近畿支部創設 65 周年記念によせて

糸井 弘人

(株式会社島津製作所 分析計測事業部)

日本分析化学会近畿支部の創設 65 周年を心よりお喜び申し上げます。

分析化学は、これまでも様々な分野において社会課題解決や産業の発展に貢献しており、さらに今後も各分野において新たな価値やビジネスを創出するという重要な役割を担っています。また、分析計測機器は、ものづくりや各種産業にとってなくてはならないツールとなっています。

現在、様々な成長戦略が策定され、その中で革新的な科学技術が必要とされていますが、その科学技術を生み出すためには、新たな理論や概念の分析化学技術の創出が必要です。また、分析化学は、分析技術や装置の応用範囲を拡大するだけでなく、データ解析技術やデータベースの活用、複数の分析技術の融合によって、新たな用途・分野を創出することが必要となっており、さらに今後は、AI やセンサーなどの新技術との融合や、医療・診断領域にも応用が広がりつつあります。

これら分析化学に関わる新たな原理や概念は、それをを用いた分析計測機器が開発された後、大学や各種研究機関での基礎研究や応用研究、民間での製品開発等の具現化が進められ、様々な問題点が改善されて技術や装置の完成度が高まることで、一般に普及することになります。この流れをより迅速に進めるためには、産学官の協力体制が今以上に重要で不可欠になってきており、日本分析化学会の活動に期待しています。

一方で、当社は分析機器メーカーとして、新たな分析技術を基にした装置や応用技術の開発だけでなく、分析技術を正しく広く普及させることも重要な役割と考えており、当社主催の各種講習会に加え、日本分析化学会近畿支部で主催される「分析機器を用いたぶんせき講習会」にも積極的に協力させて頂いております。

日本分析化学会近畿支部の今後の益々のご発展を祈念致します。

近畿支部 65周年に寄せて
寄稿



近畿支部創設 65 周年を迎えて ～実行委員長挨拶～

前田 耕治

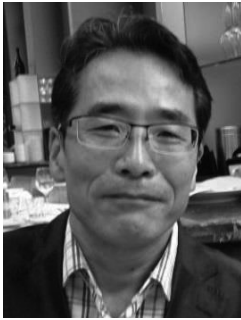
(京都工芸繊維大学分子化学系)

日本分析化学会近畿支部、近畿分析技術研究懇話会の会員の皆様、創設から今まで支部の発展に尽くされた諸先輩の方々、また、日頃活動を支えていただいている合同事務局の皆さま、ここに支部創設 65 周年を迎えて記念講演会を開催できることもひとえに皆様のご尽力の賜物と心より感謝いたします。

近畿支部は、1952 年に日本分析化学会が発足後、翌 1953 年に創設されました。7 つの支部のなかでも最初に創設されたのが近畿支部で、1955 年の東北支部、1956 年の関東支部の創設と続きました。近畿支部の初代支部長を務めた石橋正義先生は、東北大学の小林松助先生や関東の諸先生方とともに、分析化学会の設立に加わりました。当時は、ビキニ環礁核実験にともなう放射能測定において、分析化学者は社会的な役割を發揮し、木村健二郎先生や南栄一先生はじめ、全国の分析化学者が協力して献身的な活動を展開しました。その測定結果の発表の場として、京都大学で 1954 年に行われた第 3 回分析化学討論会は大きな注目を浴び、創設直後の近畿支部の会員諸氏が奮闘されたことも想像に難くありません。また、1953 年に関西分析研究会との共催で開催された「機器による分析化学講習会」も支部と同じ齢を重ね、形態を変えながらも今年で第 65 回を迎えました。まさに、近畿支部は分析化学に関わる活動のなかで生まれた支部であると感じます。

小職も松井正和先生、木原壯林先生に師事して分析化学会に加わって以来、本部・支部の様々な役目を仰せつかるなかで、近畿支部を内から外から眺める機会に恵まれました。そのなかで感じた近畿支部会員のパーソナリティを抽出させていただきますので、ご笑覧いただければ幸いです。

1. 老若男女かかわらず強い個性を表に出し遠慮なく意見をぶつけ合う。
2. 企画を実行するときは支部一丸となって団結力を發揮する。
3. 会議には必ず裏の会議（宴会）がともない本音で語り合う場をもつ。
4. 世代間の考えの違いに妥協しないが、互いに世代交代を意識する。



近畿支部創設 65 周年を祝して ～さらに発展する近畿支部へ～

辻 幸一

(大阪市立大学大学院工学研究科)

日本分析化学会近畿支部が創設 65 年周年を迎えることができましたことに心よりお祝い申し上げます。本記念式典にご臨席頂きました来賓の先生方、近畿分析技術研究懇話会の法人会員の皆様、支部事務局の皆様にご心よりお礼申し上げます。また、この日を迎えられましたことは、これまでの近畿支部の活動を支えてこられた元支部長を始めとする先達の御尽力、そして近畿支部会員の御理解と御協力の賜物であり、現支部長として深く感謝申し上げます。

私は 2002 年に東北支部から近畿支部に参りました。異動直後から東北大・金研のご出身であった池田重良先生には特にお世話になり、「現場を見なさい」ということを教わりました。近畿支部には多くの分析装置メーカーや分析委託企業、および多数の分析ユーザーがおられることが大きな特徴と思います。実際、日本分析化学会の 7 つの支部のうち近畿支部は企業に所属する会員の割合が最も高い支部です。この特徴が近畿支部の強さ・ユニークさであり、将来の発展性、目指すべき方向を示唆しているように思います。

分析技術と「もの作り」は両輪の関係にあります。産業界のニーズに応えるべく分析手法が新たに提案・改良され、その成果が「もの作り」に活かされてきました。産学間交流を通じて、この好循環を様々なレベルで継続していくことが重要と思います。また、計測分析技術は科学の母(Mother of Science)とも呼ばれ、新たな分析技術が開発されたことで基礎科学が発展してきた歴史があります。私たちはこの重要な使命も担っていることを忘れてはなりません。

日本分析化学会全体を見ますと、会員数の減少に歯止めがかかっておらず、将来の学会活動・支部活動への懸念材料となっています。現理事の 1 名として責任を痛感しますが、近畿支部の活動は胸を張れるものです。これまで同様に支部会員を大切にし、支部活動を通じて前述の好循環を継続する場(きっかけ)を提供し、支部会員からの分析化学に関する発信を受け止めて新たな科学・技術・産業の発展に貢献できればと思います。

近畿支部には頼もしい若手研究者・女性研究者・学生の皆さんも多くおられます。これからも力を合わせて近畿支部を盛り上げていきたいと思っております。



脳の活性化へのささやかなお誘い

中山 茂吉

(住友電工プリントサーキット (株))

65周年お祝い申し上げます。先生方、会員の皆様方の弛まぬご努力により、多くの行事が発展・継続中です。“ときめき”を失わず、有意義に時間を使われてきた賜物でしょう。NHKの「チョコちゃんに叱られる」の受け売りです。「子供は日々の時間を長く、一方、年を取ると早く感じるのはなぜ？」との問いかけに対して「“ときめき”がなくなったため」との明答がありました。支部行事は、綿密な議論を重ねて見直されてきたものと思います。思考を止めずに“ときめき”を維持することにより脳も絶えず活性化し、大きな成果につながります。ちょっと外出した時のことを頭に浮かべて下さい。交差点のところに信号機があります。何色が見えますか？ 正解は赤緑黄です。何故青でなくて緑なのかを調べてみて下さい。少し驚くかもしれません。信号機を見たついでに、近くの電線（弊社設立時からの製品）を眺めて下さい。場所により見え方が幾分変わります。数年前、電線の断線メカニズムを探る一環で分析を行いました。電線の設置環境により、腐食生成物が異なることを発見して一人で感動！ 一般の方にはどうでもよいことです。少々飛躍します。電線という言葉から、安部公房さんの遺作（飛ぶ男）の一節が思い出されます⇒“電線すれすれの水平飛行は危険すぎる”。人が空を飛ぶこと（理論的説明なし）を中心に展開する、脳に刺激を与える小説です。未完なので作者の意図は一生分かりません。それも一興です。おそらく日常との乖離が大きいほど脳が活性化します。辛口純米酒（口絵）も然り、競馬も然り、長浜ドームでの近畿圏の研究室によるソフトボール大会も然り。学会の講演大会にも触れます。特に地方大会では、新しい物を見ること、味わうことが重要です。懇親会も人脈形成には欠かせません。大阪会場での「ギャルみこし」、徳島会場での「阿波踊り」の鑑賞により脳寿命が伸びたと考えています。今後も記念行事を継続できるかどうかは若手の肩にかかっています。近畿支部の奨励賞で提出された資料の内容から、各人の研究の質の高さを認識しています。脳を活性化してご自分の研究を深化させると共に、近畿支部のさらなる発展にもご協力願います。“ときめき”を持ち続けるベテランがきっと暖かく見守ってくれます。ご安心を！！



分析化学会近畿支部 65 周年に寄せて

野村 聡

(株式会社堀場製作所)

分析化学会近畿支部の創立 65 周年誠にありがとうございます。創立に関わられた先生方、そして、支部の運営・発展に関わってこられた先生方に心から敬意を表すとともに、近畿支部の今後のますますのご発展をお祈りします。

私は大学の卒業研究で分析化学に出会い、幸いにも分析と縁のある会社で働かせていただいています。その間、近畿支部をはじめ分析化学会の関係者の皆様には本当にお世話になり、様々なことを勉強させていただきました。また最近、会社が所属する工業会の仕事にも関与させていただき、産・学・官のお立場で分析科学に関与される方々との接点を持たせていただいています。異なる立場の方々から分析に対するご意見や考え方をお聞きできることは、大変有り難いことと感じます。

私が分析化学の研究室に入った当時、機器分析という概念が広く浸透し、学部生も分析機器の実習を受け、研究に使わせてもらえる時代になっていました。そこに至ったのは、学会に所属されてきた諸先輩方の並々ならぬ努力の結果であることを改めて感じております。その後、分析機器は、分析科学の発展のみならず、機械制御技術の革新やコンピューターの普及やデジタル化との融合により、著しい変革をとげてきました。さらに AI やビッグデータの時代が本格化するに伴い、分析化学研究や分析装置の開発（我々にとっては商売の仕方も）も大きな変革を避けて通れない時代になってきました。ただ、そのような時代でも、分析科学は元素・原子・イオン・分子が引き起こす化学反応や物理現象の理解なくしては成り立たないことには変わりありません。加えて、測定対象の前処理や測定後のデータ処理を含め、分析を正しく行うためには、踏み外してはならない、基本的な考え方や手順（流儀と言うべきものもあるかもしれません）が存在します。先輩達が培って来られた、変えることのできない考え方と、時代の流れに伴う変革のバランスを常に意識し続けることが、我々にとって求められる姿勢ではないかと思います。そのようなバランスを保ってゆくための拠り所として、これまで以上に近畿支部の皆様との関係は大切にしたいと考えています。

サイエンティフィックリーダー集団に！

加納 健司

(京都大学農学研究科)

日本分析化学会近畿支部が創立 65 周年を迎えられたことに対し、お慶び申し上げます。近畿支部は、本部・関東支部と密接な協力関係を築く一方で、一定の緊張感をも維持し、特色ある支部活動として、日本分析化学会の発展に貢献し、これまでの多くの国内外の諸問題に対しても迅速な対処をされてこられました。心から敬意を表します。

多くの学会は設立当時より、学界主導で運営されました。しかし現在、学界は独立法人化により疲弊し、産業界からの学界に対する期待感が薄れてきているとも伺っています。若手の方々や産官の方々に対して、学会とはどのような魅力があるのか、明確に示すことも困難となってきました。

一方、日本の科学教育においては、分析化学軽視の動きから、統計や分析原理に関する教育が不十分となっている印象を強くいただいております。分析化学の軽視は、産官学全体の科学レベルの弱体化につながります。また、大学において無分別な目的志向型研究開発や知識の移譲を主とする研究・教育を行えば、社会全体の思考力の衰退を引き起こします。

このような負の状況が蓄積されつつある現在、分析化学会であるがゆえに、できること、しなければならないことがあるように思います。科学における分析化学の重要性はいうまでもないことで、決して縁の下の力持ちのための分析化学ではなく、科学をリードするための、重要な学問として、再認識する必要があります。現代日本の科学教育・技術の大きな弱点に対して、分析化学という視点で、分析化学的なユニークさで補填するためにも、産官学一体となった学問・技術交流の場を提供する学会でなければならないように思います。このためには、事務局を含めた学会運営を、大きく変革する必要があります。そして、そのような流れの活動を、近畿支部はすでにくつか実現されてきたと思います。そうした近畿支部の精神をもう一度見直し、サイエンティフィックリーダー集団としての日本分析化学会（近畿支部）を、会員の皆さんとともに、築き、発展させていきたいと願っております。

分析化学の変化への対応

脇阪 達司

(和歌山県環境衛生研究センター/元花王解析科学研究所)

企業における分析化学は、企業において品質などの安全や安心を守る上で、またモノづくりを支える上で極めて重要であり、過去から企業の研究開発や生産等の事業活動を支えてきました（守りの分析化学）。一方で、分析化学は科学の礎であり、分析化学の進歩が科学技術の発展をもたらしています。特に、最近の計測分析技術の進展は著しく、観えないものが観え、解らないことが解る新しい世界が切り拓かれています。まさに分析化学は現象の本質理解に迫ることができるようになってきました。そのような背景の中で、企業内分析・解析部門は、最先端の計測分析技術を駆使して、現象の本質理解や課題解決を行うことにより、研究開発や商品開発を先導し、商品開発への貢献を目指して取り組んできました（攻めの分析化学）。このように、企業における分析化学は、守りの分析化学の深化だけでなく、攻めの分析化学も加えて進化させ、変化に対応してきました。しかし、自前主義や従来の範疇だけでは限界があり、オープンイノベーションを活用し、異分野との連携/融合/共創により新価値を創出していくことがますます重要になってきています。

一方、分析化学会について、変化への対応（不易流行）を考えてみれば、原点である学会としての社会的使命を常に見つめ、当初の精神や基本理念を引き継ぎつつも（不易），常に世の中の流れを察知しながら、会員の声に真摯に向き合い、現状に満足することなく変革にチャレンジしていくこと（流行）が重要であると考えます。

今まで、産業界から学会への主体的な関わりはあまり多くありませんでしたが、2014年から「産業界シンポジウム」や「産業界交流ポスター」が開催され、年々企業からの参加者も増え、活発な活動になってきています。今後、より魅力的な学会を目指すには、産業界の会員が、学会活動の企画・運営にも積極的に参加し、会員の立場に立った意見を出し、受け身ではなく能動的に変革をリードしていくことが必要ではないでしょうか。そして、分析化学会が、社会的価値を創造する学会として、将来にわたり発展し続けることを願っています。



近畿支部活動の思い出

寺部 茂

(兵庫県立大学名誉教授)

私が日本分析化学会に入会したのは塩野義製薬から京都大学工学部に転職した 1978 年であり、翌年から近畿支部幹事に加えていただき、機器による分析化学講習会の液体クロマトグラフィー(HPLC)を 4 年間手伝わせていただいた。分析化学関係の仕事をはじめたのは 1975 年頃からであり、それも HPLC に限られていたので、支部会員の中に知り合いは少なかった。当時の機器による分析化学講習会は 3 日間行われていたので、講習会のお世話をされていた多くの先生方と知り合いになれたのはありがたかった。1985 年から 1990 年には常任幹事を、1995 年度には副支部長、1996 年度には支部長を努めさせていただいた。引き続き支部監事を 2 年間務めた後は支部参与に加えていただいている。私自身は 1990 年 4 月から姫路工業大学理学部に転勤となり 2006 年の定年退職まで勤務地は播磨科学公園都市(兵庫県上郡町)であったので、交通不便な地であり、支部行事に参加するためには長時間を要した。従って、支部行事には積極的には参加させていただけなかったが、主要役職を仰せつかっていたときには都合のつく限り参加させていただき、地区後援会、ロータリーセミナー等で普段訪れる機会の少ない大学、公立研究所、会社等を見学させていただいたのはよい経験であった。

支部の行事ではないが、2001 年に姫路工業大学環境人間学部で開催した第 63 回分析化学討論会と 2011 年に国立京都国際会館で開催した国際分析科学会議(ICAS2011)では実行委員長または組織委員長を仰せつかり、それらの開催には支部の皆様にも多大のご協力をいただき感謝しています。とくに ICAS2011 では東日本大震災のためプログラムや行事にかなりの変更が必要となり、皆様にご迷惑をおかけしました。

思い出ではありませんが、最近の報道によれば日本の科学技術の世界における影響力が量・質ともに低下しているとのことであり残念に思います。中国の台頭により日本の国力が相対的に低下しているのはやむを得ないことですが、国が科学技術振興に投資する資金は中国と比べると少なくなったが、絶対額は減少しているわけではないので、配分には問題があるのではと思われます。とくに分析化学は巨額の資金がなくても存在感のある成果を示すことは可能だと思います。支部会員の皆様のご活躍を祈念しております。



回想：原子スペクトル分析研究と 近畿支部における活動

中原 武利
(大阪府立大学名誉教授)

日本分析化学会が、1952年東京で産声を挙げた翌年の秋に京都で近畿支部が創設されて、本年で65年を迎えることはまことに喜ばしく、ご同慶の至りです。2003年5月の支部創設50周年記念講演会では私ごときが光栄にも「原子スペクトル分析による微量元素の総量分析から化学種分析へ」と題して記念講演をさせていただきましたが、早いものであれから15年が過ぎました。

私が大阪府立大学工学部応用化学科の武者宗一郎先生の研究室に卒研究生として配属された際に同先生のお誘いもあり、1964年に日本分析化学会に学生会員として入会して以来、今年で54年間もの長い期間にわたり支部会員として所属しています。同研究室で大学院修士課程に進級した時(1965年)に、納入されたばかりの分光写真器を用いて、発光分光分析に関する研究課題を与えられ、原子スペクトル分析の研究はこれを機会に始まったと言えます。その後、研究の対象分野が原子吸光分析、原子蛍光分析、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)発光分光分析へと順次、変遷し、装置の一部分の手直しや自家製の付属装置との組み合わせなどを行い、新しい分析方法を確立して、材料分析や環境試料分析などへの応用を展開して、現職の最後には社会人博士課程院生とともにICP質量分析にも取り組む機会をも得ました。これまでの研究生活を回想すれば、筆者は大変な幸運に恵まれていたということが出来ます。まず、院生時代に原子スペクトル分析の研究をスタートした頃には、原子吸光分析が創始されて以来、その研究が盛んになりつつあり、その市販装置が国内でも急速に普及し始めた時期でありました。その後、カールトン大学(カナダ・オタワ)留学中に参加したフィラデルフィアで開催されたFACSS1976*において、ICP発光分光分析の隆盛期に遭遇し、カナダから帰国前後に注目された原子蛍光分析を手掛け、その後もICP発光分光分析、MIP発光分光分析やICP質量分析までも研究することができました。このような原子スペクトル分析のすべての分野における種々の新旧分析法の栄枯盛衰の局面を目の当たりにし、数々のすばらしい体験を重ねることができました。

この度、記念行事実行委員長・前田耕治先生からは、支部での思い出、支部への提言等々を書くようにとのご依頼でありました。近畿支部に関連する思い出は尽きないほどありますが、私にとって思い出を一つだけ選ぶとすれば「機器による分析化学講習会」を挙げることができます。この講習会は実習を伴うことを最大の特徴とし、近畿支部発足の翌年に早くも第1回が京都大学医学部の化学実験室で開かれています。当時は機器分析がそれほど普及しておらず、先人の先駆的な英断によるものであり、後述のようにモデルチェンジしながら今も継続して開催されていることは特筆に値することの一つであり、さらに、この講習会は長らく他支部でのモデルともなっていました。筆者が大学院生の時に京都大学で開催された講習会に初めて実習助手として固体発光分光分析の科目に参加する機会を与えられました。その後、大学助手に任用された頃には発光分光分析に代わって隆盛を極めていた原子吸光分析へと科目名が変更され、長い間指導員を務めました。この頃の講習会は毎年7月中～下旬に4日間開催され、初日の午前中は特別講演があり、同午後には受講する科目の実験に関する講義や装置の説明などがあり、2～4日目には実習会場に搬入された最新の装置を用いて実習し、最終日の午後にはデータ整理と質疑応答が行われました。また、この頃には実習テキストとして化学同人から出版された「機器分析実験法」という立派な成書（当時、我が国において初めての系統的な機器分析の専門書とも称されました）が使われ、筆者もその改訂版である「第5改稿 機器分析実験法（上）」（化学同人、1969年）の出版の際には初めて原子吸光分析の章を分担執筆する貴重な機会も与えられました。初期の原子吸光分析ではフレーム（化学炎）を用いる方式が一般的であり、当時の冷房設備のない会場のドアや窓などが一切締め切られ、全員が汗だくとなって実習したことが懐かしい思い出です。その後、原子吸光分析に加えてICP発光分光分析やICP質量分析が登場して科目名が「原子スペクトル分析」となり、筆者も科目主任を数年間経験した後に、第42回講習会（1995年7月25～28日、於大阪電気通信大学）の実行委員長を最後に務めて、約30年間にわたる講習会との関わりに終止符を打ちました。なお、上述のような実習形式の講習会は第59回（2012年、於甲南大学）の開催が最後となり、従来の講習会が4分割に改編されて、現在、「ぶんせき講習会 基礎編その1」、「ぶんせき講習会 基礎編その2」、「ぶんせき講習会 実践編」（副題に従来の「機器による分析化学講習会」の名が付記されています）および「ぶんせき講習会 発展編」が各1日開催されています。

本稿を終えるにあたり、近畿支部の多くの先生方の御指導・ご鞭撻をいただき、さらに友人、先輩、後輩のご協力に支えられて良き時代を過ごせたことに改めて感謝し、近畿支部が今後益々発展することを心から祈念申し上げます。

*The 3rd Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies
(November 15-19, 1976, Philadelphia, PA, USA)の略称

65 周年雑感

渡會 仁

(大阪大学・名誉教授)

近畿支部が創設された昭和 28 年（1953 年）は、思えば私が東北の片田舎の小学校に入学した年である。すでに終戦から 8 年を経てはいたが、明治 9 年創立の校舎は国民学校の名残を留め、教師は戦前からの方が多かったと思う。ラジオからは中国・ソ連からの引揚者や「尋ね人」の放送が延々と流れていた。1952 年に創刊された「分析化学」第一巻（50 報）を検索すると、東大の先生の論文が大半であるが、近畿勢としては（京都薬大）秋山知行、（京都府立医大）吉村寿人、（京大農）三井哲夫、（京大医）高木誠司、前川義裕、（浪速大（現大府大）工）武者宗一郎の論文が掲載されている。1953 年の第二巻は 108 報と増加し、上記の著者に加えて、（京大工）舟阪 渡、河根 誠、田淵龍男、小島次雄、（阪大理）音在清輝、（阪大理）成田耕造、（京大理）石橋 雅義、藤永太一郎、三田村 穰の論文が掲載されている。当時、東北大におられた池田重良先生の論文もある。これらの先生方が、おそらく近畿支部創設にご貢献されたことであろう。真空管式の携帯型比色計や自動定電位装置の自作、比重滴定法の提案など、限られた研究環境でも様々な創意工夫が見られ、また産業界からの研究論文の多いことも目を引く。さてその後の 65 年がもたらした学術と経済の発展は誠に華々しいものであるが、一方で、今や地球の生物環境の緩衝能力は限界に近いと報じられている。大阪大学では、伊藤 正特任教授が数年前から、社会人と院生を対象に、特別集中講座「ナノテクノロジー社会受容特論」を開講している。社会受容(Public Engagement)とは、2000 年頃に欧州で始まった考え方で、科学が技術となって社会に飛び出し、ビジネスと結びついて普及するとき、様々なリスクを生じ得るが、関与者である専門家、市民、為政者、事業者、メディアの 5 者協議によるルール作りによって、リスクを管理したビジネスの形態を考えようという活動である。ナノテクノロジーに関しては、国際標準化機構 (ISO) において 48 カ国が参加して、用語と命名法、計測と特性評価、環境・健康・安全性などについて 5 つのワーキンググループで議論されている。他にも、例えばバイオミメティクスに関する国際標準化が議論されているが、各国企業の思惑もあり、難航しているようである。しかし兎も角も、産官学だけでなく、市民とメディアが同等の立場で参画して科学・経済と社会の係わりを議論しようという活動は、忍耐をもって進めるべきことであろう。



近畿支部創設50周年の思い出

木村 恵一

(和歌山大学名誉教授)

この度の近畿支部創設65周年に際して、私が近畿支部長に就任していた年(2003年度)に行われた支部創設50周年記念事業について振り返ってみたい。日本分析化学会は1952年(昭和27年)4月に創立されたが、日本分析化学会近畿支部は、翌年の1953年(昭和28年)の11月に、近畿地区の大先輩の先生方により創設された。当初は、近畿支部が他支部より先駆けて設立されたことが、当支部の独創性や独自性を示すものとされたように聞いている。その後、10年毎に日本分析化学会近畿支部創設記念会が開かれたが、記念会の内容は、それまでの近畿支部の歩みを振り返る講演が中心だった。しかし、近畿支部の創設50年という大きな節目を迎えて、池田篤治先生を記念事業実行委員長として、過去ではなく未来、これからの分析化学を考えるという基本理念で講演会が企画された。会場として、市村彰男先生のご尽力で、今回の65周年記念講演会と同じ大阪市立大学学術情報総合センターを使用させていただいた。講演会では、「明日にいきる分析化学」をテーマにして、質量分析、原子スペクトル分析、溶媒抽出化学、分離科学、電気分析化学、X線分析、環境分析の7分野で、当時、最前線で活躍中の近畿支部研究者が話題を提供された。分析化学がこれほどの多岐にわたって応用されていることを改めて知らされ、来賓の合志陽一先生のご挨拶にもあった「分析化学は、よく言われるような縁の下の力持ちではなく、明日の科学の先端的な牽引役を担う」という意を強くした。その後15年が経過し近畿支部創設65周年を迎えるが、その間、“分析化学”が当然のように“分析科学”とも記されるようになり、Scienceのあらゆる領域で展開されるべき分野であると感じるのは私だけではないと思う。今回の記念講演会のテーマ「異分野に広がり次世代につながる分析化学」にも謳われているように、分析化学分野のさらなる展開と若い世代への今後の広がりを見守る。また、最近の分析化学会の新入会員(特に若い正会員)の減少が少々気になるころではあるが、分析化学をより魅力ある分野にするためにも、現会員の奮起を促したい。今後の日本分析化学会他支部との連携も含めて、近畿支部の益々の分析化学への貢献を期待する。



学会活動の位置と分近の役割

垣内 隆
(pH 計測科学ラボ)

学会（学術団体）とは、科学技術の何らかの領域に興味、関心事を持つ人たちの集団である。人の集まりで構成される集団は、学校のクラブや同窓会、労働組合、宗教団体、政党など、あまた存在する。学会がそれらと決定的に違う点は、後者の諸団体が同じ興味ないしは利害関係を持った人々の集団であるのに対し、学会は、考えを同じくしない人々の集まりだという点である。必然的に、前者では友達ができるが、学術活動では友達はできない。私の場合は、減少したようにさえ思う。その理由は、学術研究は本質的には個人的な営為である、という所にある。自分のアイデアが他人と一緒にあつたらやりきれない。独自性、創造性、孤立無援の思想が命である。かつてある先生が「学会ってなあ、喧嘩しに行くところやろ」と宣わった。表現の品位はともかく内容にはまったく同感である。そうは言っても、ひとりぼっちの研究は容易でない。自分の考えを対象化し、その分野の碩学泰斗や新進気鋭の研究者から批判を仰ぐことは、自らの研究の位置づけ・客観化に是非とも必要である。学会の役割としては、そのほかに、当該分野のプレゼンスを社会的・政治的に主張することも確かにある。こちらの方はおもに学会全体の取扱事項であろう。もう一つの重要な役割である各世代にわたる学知の継承の点では、日本分析化学会近畿支部（分近）の役割は大きい。人の集団には、その性格、目的に応じて適切なサイズがある。ひとりひとりの顔が見えるという点では、分近はちょうどよいくらい大きさではないだろうか。私が支部長であった2005年度に、分近の活動をメンバーに知らせる手段がないことに気付いて「ぶんきんニュース」を始めた。また、同年度に近畿分析技術懇話会の方々のご提案による支部独自の近畿分析技術研究奨励賞を発足させる際、規約作りに無い知恵を絞ったのが今では懐かしい。以来、分近は多くの先生方の尽力によって、夏の学校など支部活動がさらに充実してきた。そこでは、上記の他の諸団体と同様、同じ釜の飯ベースの連帯感も生まれているであろう。研究者は、生来、社交性に乏しい人種だからこれはこれで好ましい。そうした機会にも、相互批判を怠らずに科学的判断力、批判的精神に磨きをかけることができれば、学会の支部活動として理想的であろう。



えつ らく くんし 「説楽君子」から

紀本 岳志

(紀本電子工業株式会社)

学而時習之 不亦説乎 有朋自遠方来 不亦樂乎
人不知而不愠 不亦君子乎

(論語・学而編 初章)

「この初章で大切なのは、いずれも下の句である。つまり説(ヨコ)ばしく、楽しく、君子たるよう日常を過ごしておれば、その事が本当の学問、校
友、処世になるとの謂である」(藤永太一郎著「説楽君子」より)

英国王立協会によれば、近代分析化学は、ロバート・ボイル(1627—1691年)に始まるとされている。ボイルは、フランシス・ベーコン(1561—1626年)が提唱した「はかれた事実から考える」という「帰納による論理的推論法(帰納法)」を自然現象の解明に応用した。彼は、自身が考案した一連の試薬を用い、物質同士の反応に基づいた系統的な実験観察を行うことで、化学分析(Chemical Analysis)の基本的な方法を創始した。以来、300年以上にわたり、創意工夫を重ね新たな測定法を考案すること(発明)で、科学者は、自然に潜む法則の一面を垣間見ること(発見)に成功してきた。この発明と発見の繰り返しにより、自然科学は、この300年間で、さまざまな知識を得ることに成功した。一つの発見が人々に共有されることで、霧が晴れたかのように見晴らしがよくなる。それを契機にさまざまな技術が生まれ応用分野も広がっていき、科学の分野を越えて社会的にも大きな裾野を生み出す。人類の歴史に「科学技術の時代」が到来したのである。しかし、20世紀に入り、物理学・化学法則に基づく実用技術分野が、軍事技術への応用を差し引いたとしても、目覚ましい成果をあげ始めた。その結果、科学とは、その社会的影響や貢献が目的であるかのように唱える人々が現れはじめた。国家のため、経済発展のため、役に立つため、メダルのため、などの科学技術の「裾野」の成功に社会的関心が高まった。そのような風潮の中で、流行を追い求める科学技術がもてはやされ、研究の画一化が起こり始めているのではないか。自然科学に携わる人々が、本来の知的好奇心に基づく多様な自然探求の心を失いつつあるのかもしれない。逆風のときにこそ、今一度、歴史を振り返るべきなのではないだろうか。

学問とは、決して権力に媚びるためのものでも、権威を得るためのものでも、経済的利益を求めるときのものでもなく、学び問うことで説き楽しむためのものである。近畿支部が、そのような集いの場としてあり続けることを望みたい。



雑感

萩中 淳

(武庫川女子大学薬学部)

日本分析化学会近畿支部創設 65 周年誠におめでとうございます。近畿支部が、京都で産声をあげて 65 周年ですが、私も今年 65 才で感慨深いものがあります。私は、富山生まれで 18 才で京都に来て、それ以来京都に住んでいます。

近畿支部で忘れられない幾つかの思い出があります。一つ目は、2001 年および 2002 年度に庶務幹事を仰せつかった際、近畿支部の財政は危機的状況にありました。それを立て直そうと、2001 年度に千熊正彦支部長、池田篤治次期支部長を中心に、大阪薬科大学や京都大学農学部で、改善策を議論したことが思い出されます。議論よりも鮮明な記憶は、近畿支部あるいは分析化学会のなかで酒豪に数えられる紀本岳志氏や加納健司氏との楽しい飲み会でした。その頃から、何年間かは手弁当で、常任幹事会や幹事会が開かれていたように思います。その後、財政も持ち直し、現在のような健全財政になりました。

二つ目は、2010 年度に近畿支部長を仰せつかったことです。執行部の方々、特に庶務幹事、会計幹事をはじめとする常任幹事の方々に助けていただき、その任を無事終えることができました。

三つ目は、寺部 茂 組織委員長のもと、京都で開催された IUPAC 2011 国際分析科学会議 (ICAS2011, 2011 年 5 月 22 日～26 日)の思い出です。私は、広報部会長として第 1 回実行委員会部会長会議 (2008 年 6 月)から参加し、1) 学会への協賛の依頼、2) サーキュラーの作成、3) 会告の掲載、4) ホームページの作成、5) ICAS 便り (5 回連載) の作成などに関りました。事前登録も締め切り、いよいよ開催も間近に迫った、2011 年 3 月 11 日に起こった東北地方太平洋沖地震は、様相を一変させました。3 年前から準備した学会ですが、このような時期に国際学会を開催すべきではないという意見と開催すべきであるとの意見が真っ向から対立し、侃侃諤諤の議論の末、最終的には開催ということになりました。震災の影響もあり、学会会期中にやっとファイナルプログラムを確定できるという状況でありました。しかし、世界 38 ヶ国から 1,000 名以上の参加者があり、成功裏に終えることができました。

最後に、近畿支部のこれからの益々の発展を心から祈念しています。



65 周年って中途半端？

大塚 利行

(神戸大学大学院理学研究科)

60 周年でもなく、70 周年でもなく、65 周年とはいささか中途半端ですが、そうなった事情は聞いています。しかし、Google で検索してみると、近畿支部と同じく今年 65 周年を記念する団体は他にもあるようです。たとえば「劇団四季」。奇しくも代表の浅利慶太氏が 65 周年記念日の前日に亡くなられたようですが… また、私が好きだった歌手、テレサテンさん。生誕 65 周年記念の CD が発売されています。変わったところでは、自衛隊のいくつかの駐屯地でも創立 65 周年記念行事を行っているとのこと。個々に事情はちがうのでしょうが…

私にとって、65 という数字は中途半端ではなく、多くの国立大学の教員の定年の年齢であり、流行り言葉を使うと“ハンパない”数字です。当年 62 歳の私には、定年まであと 3 年余りを残すのみ。この間に研究の集大成をしなければなりません（出来栄えはともかく…）。そして、65 歳になった次の 3 月 31 日、定年（THE END）となります。

しかし、近畿支部創設 65 周年は THE END であってはなりません。学会にも賞味期限があるという考えもあるでしょうが、時が経って中身が古くなり、腐ってダメになる食品とは違い、学会の中身は次々とリフレッシュされます。魅力ある学術活動をしていれば、新しい会員が増え、新陳代謝によって学会は活性化されるはずで、近畿支部にとって 65 周年は単なる通過点に過ぎません。70 周年、80 周年、そして 100 周年には、65 周年よりももっと活性化され、もっと充実した近畿支部になる可能性があるのです。

ただ、少子化（→会員減少）、文科省の超貧困な大学政策、本部事務局の経営問題など、逆風もあります。近畿支部のみならず、学会全体として、この逆風を乗り越え、分析化学の分野へ新風が吹くことを期待したいと思います。その立役者となるべきは、やはり若い世代の会員でしょう。この 65 周年記念講演会で、その若い世代とシニア世代との間で忌憚のない討論が行われ、われわれ近畿支部の皆がともに抱く“夢”が見つかるといいと思っています。そのためには、シニア世代の一人として、若い世代の人たちにとって耳が痛いことも言わねば、と思っています。

現役折返点での思い出

澁谷 康彦

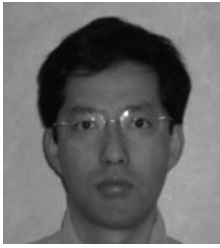
(大阪工業大学名誉教授)

1995年5月11日と12日の二日間、本学60周年記念館で開催されました第56回分析化学討論会に関わる思い出話です。

実行委員長は、1990年度から大阪工業大学に特任教授として赴任された庄野利之先生。お手伝いを私がすることとなりました。支部の経済状況は当時も厳しく、幹事会等では交通費が支給されないばかりか、近分懇への個人会費が徴収されました。このような背景のもと、経費削減を第一義に、工大事務部との交渉に始まり、ポスター発表用の掲示板&周辺地図の作製から印刷、市内パンフの手配に至るまで、貴重な社会勉強を経験できました。漸く下準備も整い、明日がプログラム編成委員会となった前日、皆様のご記憶にも残る大変事に遭遇することになりました。阪神淡路大震災です。

1月17日の早朝、これまでに経験したことの無い強い揺れに叩き起こされました。自宅は大阪南部。大阪工大まで約35kmの距離にあり、朝食もそこそこに、車で出勤しかけましたが、5km程の所で大渋滞に遭遇。直ちに自宅に舞い戻り、50ccの単車に乗り換え、再度出勤。昼前に漸く大学に到着「あー、しんど」。大学の建物並びに研究室にはほとんど被害が無く安堵しましたが、衝撃的だったのは、阪神高速3号神戸線、阪神・阪急電鉄の損壊、中国自動車道の通行止め、山陽新幹線の新大阪と姫路間の不通などなど。さらに、神戸周辺の各大学の被害も甚大でした。この時期、卒論・修論の追い込みにあたり、特に私学では入試直近の繁忙期です。幸い、近畿支部の先生方の結束も固く、予定通りプログラム編成委員会が開催されました。討論会につきましても、兵庫以西からの交通手段が危惧されるもの、お祭り気分の懇親会等を縮小し、予定通り実施されることとなりました。何の因果か討論会の両日、天候が大荒れ(風速:11.7m/s, 雨量:44mm)となり、交通機関が再会されないまま、フェリーで南港経由の方々も多く、気を揉んだことが忘れられません。皆様には、和室の広間がポスター会場だったことと全体的に狭い会場が印象に残っておられることと思います。

自然災害が増加する昨今、年会・討論会が憂慮無く実施できることをご祈念致します。



The Spirit Carries On!

山本 雅博
(甲南大学理工学部)

近畿には、伝統ある大学の分析化学の研究室（研究室名は分析化学の名前がついてないことが多いが）、有名機器分析メーカー、企業の分析化学部門が多数あり、世界的にみて分析化学の聖地として分近（ぶんきん）はその役割を果たしているものと考えられる。このような地域で、分析化学者が取り組むべきテーマを大学や企業の枠組みを超えて議論がなされて、広まりかつ継続されている例として、「実験データを正しく扱うために」の講習会および龍谷大で開催された市民講座をとりあげたい。もともと京都の出版社の化学同人から京都工芸繊維大学の前田耕治先生に出版の依頼があったのだが、京大院農の加納健司先生と当方（当時京大院工）の分近の3人で書こうという話になり、加納先生の自宅等で厳しい議論（数式は全部削れとの某先生の指摘もあったが、なんとか残した。それが今は教科書として使うときに大変助かっている。）とその後の宴会（七輪を使った和風 BBQ）を重ねた。その結果が2007年にいわゆる緑本として世に出され、2018年9月で14刷を重ねている。ほぼ同時に分近では基礎分析化学講習会が開催されるようになり、緑本の内容を1日の講習会として緑本の著者3人で開催するようになった。それは、緑本の著者で3-4年なされ、その後第2世代の分近の若手（京大工・西先生、阪大理・諏訪先生、京大農・北隅先生）に引き継がれ、2018年度からは第三世代の3人（京大工・内藤先生、阪大理・山本先生、理研・田中先生）の若手に引き継がれたと聞く。毎年の講習会50名だけではなく、各大学で講習会の講師9名がそれぞれの学部学生・院生に教育を行うと、この分野に関して毎年1000名は実験データを正しく扱うことの可能な研究者が育っていることになる。これは、分近が育てた大きな資産となりうるのではないだろうか？2017年に龍谷大で開催されたこのテーマにおける市民講座でも会場が満員となり、このテーマにおける関心は非常に高いことも明らかとなった。日本の分析化学会ではほとんど根付いていない条件付き確率論をベースにしたベイズ統計も勉強会を開催して行きたいとおもっているが賛同・協力者を募りたい。

分析化学会全体の運営が非常に深刻で、学会の縮小・閉鎖がおこったとしても、これらの分近メンバーが中核となって、再構築すれば、基礎中の基礎である分析化学はこれからも分近で引き継がれると思う。The Spirit Carries On!



「ぶんせき講習会」を通じての近畿支部 における産官学の連携と協働

久保 埜 公二
(大阪教育大学教育学部)

2014年度から近畿支部における講習会事業は、それまでの「機器による分析化学講習会」と「基礎分析化学講習会」を統合し、「ぶんせき講習会」として新たなスタートを切りました。このとき私は実行委員として、統計に関する座学講習会である「基礎編その1」の責任者を担当し、その3年後の2017年度(昨年度)には委員長を拝命しました。このお話をいただいたときには、教育学部の所属である自分に務まるのかという思いが強かったのですが、立ち上げ時に当時の委員長(辻 幸一 先生)、支部長(大塚 利行 先生)、講師の先生方、事務局といった多くの方々に支えられながら培った経験を、「次に繋ぐ」ということで支部に恩返しができると思い、お引き受けしました。

「ぶんせき講習会」は「基礎編その1」、「基礎編その2」、「実践編(機器による分析化学講習会)」、「発展編」の4部構成をとっており、2016年度まで「基礎編その2」の実習は電子天秤(島津製作所)とpHメーター(堀場製作所)でしたが、2017年度は、これにマイクロピペット(エイ・アンド・デイ)が加わることになりました。委員会や常任幹事会では、2社でのローテーションという声もありましたが、私としては内容をより充実させるために「3社による協働開催で」という思いが強くなり、この方向で進めさせていただきました。講師の皆様との講習時間の協議や、連携も含めて調整しなければならないことが多かったのですが、実際に行ってみると参加者はもちろんのこと、講師や各社の関係する方々、そして委員からも「非常に良かった」という声をいただきました。自身が担当した「実践編」もそうでしたが、他の講習会も同様に盛況でした。ご協力いただいた皆様への感謝の気持ちでいっぱいです。

現在、講習会実行委員会では6期目を迎えようとしており、これまでの運営方針を踏まえつつも、新たな取り組みも含めてより充実した内容の講習会を目指し既に動き出しております。今後は研究所(官)も含めた産官学の連携・協働がさらに必要になってくるのではないかと思います。次年度以降の講習会が非常に楽しみです。



“ぶんせき秘帖” 事始め

吉田裕美

(京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科)

「近畿支部の若手の夏期セミナー立ち上げてくれへんか」

平成 19 年、初めて日本分析化学会近畿支部の常任幹事になった早々に、紀本岳志支部長（紀本電子工業）から声をかけられました。その当時、分析化学会近畿支部の継続した事業として、夏期セミナーは行われてはいなかったもので、ほとんどゼロからの企画でした。大学院時代に参加したある別分野の夏期セミナーで、雲の上のように感じていた先生方が安い宿で寝食をともにしながら研究裏話や哲学を話してくださったこと、博士課程進学の不安を同世代の大学院生と語り友情を育んだこと等、私にとって貴重な体験でしたので、ぜひ分析化学会近畿支部でも夏期セミナーが開催できればと賛同いたしました。さっそく、2泊3日の原案を作り、紀本岳志支部長と庶務幹事であった文珠四郎秀昭先生（当時：阪大院理）とともに梅田で作戦会議をしたことを覚えております。「ぶんせき秘帖」というネーミングは、そのときの紀本支部長の発案で、初めて聞いたとき“時代劇？”と思っていたのですが、いまやネットで「ぶんせき秘帖」と入力すると歴代のセミナーの記録がずらずらと表示されるので、このネーミングは抜群の効果を発揮しているといえるでしょう。実行委員として諏訪雅頼先生（阪大院理）、西直哉先生（京大院工）、上原章寛先生（当時：京大原子炉）、山本孝先生（当時：京大院工）にご参画いただき、HPやポスターを製作して、広く宣伝していただきました。そのおかげで、巻ノ壺では学生38名、一般30名の計68名にご参加いただきました。その後、回を重ね、本年度（平成30年）巻ノ拾貳は、西直哉先生の御尽力で、中部支部との合同開催となりました。「若手の夏期セミナー」とよく言われますが、実はセミナーの成否を分けるのは、学生ではなく一般の参加比率だと考えています。第1人者となられた上の世代の研究者や技術者と、学会では聞けないような深い話をしたり、泊りがけの場で気軽に世代を超えて交流できることが、学生や若手のモチベーションを上げているのではないのでしょうか。紀本元支部長から「1つの学問をつくるには、世代を超えた長い時間が必要」と伺ったことがあります。「ぶんせき秘帖」が、分析化学会近畿支部の“化学の秘伝”を末永く次の世代に“伝授”する機会になればと思います。

最後になりますが、日本分析化学会近畿支部創設65周年を心よりお慶び申し上げますとともに、益々の発展を心から祈念しております。



「失敗を取り返せる」は本当だった

安川 智之

(兵庫県立大学大学院物質理学研究科)

小職は水谷文雄先生の運営されていた同学科の化学分析学講座に 2007 年 10 月から准教授としてお世話になりました。私の分析化学会デビューは遅く、末永先生（東北大）の助教時代に第 67 回分析化学討論会（2006 年 5 月，秋田）に参加したのが最初です。その後，2007 年 10 月に現所属へ異動した際，水谷先生から，「化学分析学講座と冠のついている講座で分析化学会に参加しないのはもぐりだ」との教えから，分析化学会および近畿支部にお世話になることとなりました。また，小職の前任者が近畿支部でご活躍の久本秀明先生（現大阪府立大学大学院工学研究科・教授）であったことから，近畿支部の多くの先生にご紹介いただくことができました。

2008 年の夏には，第 2 回平成夏季セミナー「ぶんせき秘帖卷ノ式」で講演する機会をいただきました。東北での夏季セミナーでは，お酒の失敗が多々ありましたので，「近畿支部では失敗しない」と臨んだのですが，小職の酒量をはるかに超える先生方につられつついとなり，どんな発表をしたかを全く覚えていません。あれから十年が経ち，最近，あの時の発表の感想をいただくことがたまにあります。「1 枚のスライドで 10 分しゃべる人，初めて見た」とか「うだうだで，謝ってばかりで何言ってるかわからなかった」等です。「本当にひどかったんだな」と今でも反省しています。しかし，ベタではありますが，あのときの「大失敗」が皆様に残り，その後，2009 年には近畿分析技術研究奨励賞を頂戴し，常任幹事として提案公募型セミナー，第 10 回夏季セミナー実行委員長，Anal. Sci. の編集委員および代議員等を担当させていただけるようになったと感じています。あまり引きずらず，ポジティブにやっていたら，「失敗は取り返せる」って本当だなと実感させていただいた近畿支部に感謝しています。「自信」をいただいているのだと思っています。

最後に，分析化学会近畿支部には，岡山旅行や広島旅行をプレゼントしていただきました。紙面の都合上，ここでは詳しく述べられませんので，ご興味のある方は，直接お問い合わせください。



「界面ってほんまに見えるん？」

と言われて

西 直哉

(京都大学大学院工学研究科)

日本分析化学会近畿支部が65周年を迎えることにお慶び申し上げます。65周年の記念事業の話聞いて思い出したのが、15年前の50周年記念事業です。その時も、講演会とポスター発表会がありました。当時D3だった私は、研究室を代表してポスター発表をするよう、指導教員の垣内隆先生に言われました。研究室の様々な研究を俯瞰できる発表タイトルとして、「界面ってほんまに見えるん？」はどうか、と先生は提案してきました。当時は(も)真面目だった私は、なんだかふざけているようでいやだなあ、と心の中では思ったものの、もちろん先生に面と向かって反論できず、結局そのタイトルでポスター発表したのです。

それからあっという間に15年が経ちました。近畿支部の幹事会に初めて出席して、訳も分からず大勢の前で自己紹介したこと。常任幹事として基礎講習会を任せ、「金を稼がなくて良い講習会」(ドル箱事業の機器分析講習会の対極として位置づけられていました)ならではのおもろい講習会を!、と企画に奔走したこと。庶務幹事の仕事を3年やって、やっと支部の全体像や支部を支える方々の想いが垣間見えてきたこと。近畿支部にはたくさん思い出があり、ずいぶん鍛えていただいたように思います。

15年が経ち、いま私は、研究室D3の片倉君に、研究グループを代表して近畿支部創設65周年記念講演会でポスター発表するよう、頼んでいるところです。タイトルは、やっぱり、「界面ってほんまに見えるん?」。それなりに年を取った私は、真面目な研究にもちょっとした遊びごろの要素が重要であることを、認識しています。タイトルには、かの歌のように、最後に **Part2** を付ければ良いでしょうか。片倉君はタイトルを気に入っているように見えますが、その本心はわかりません。

本65周年記念事業が、この思い出を私の頭の中にプレイバックするきっかけとなってくれたことに感謝します。私が経験したような世代を超えてつなぐ研究者のバトンリレーが、近畿支部と共に末永く続いていきますように。



年会の実行委員

諏訪 雅頼

(大阪大学大学院理学研究科)

近畿支部 65 周年おめでとうございます。私は学生の頃から大阪大学におりますので、ずっと近畿支部にお世話になっています。従いまして、ぶんせき秘帖やデータ取扱のセミナーなど近畿支部にまつわる思い出は沢山あるのですが、阪大で開催された第 55 年会（2006 年）が最も印象に残っています。当時私は阪大渡會研で助手になったばかりで、年会の運営のことなど全く分からず、近畿支部の皆様にご迷惑をおかけいたしました。ミキサーでソフトドリンクの用意を忘れて焦っていたところ、会計ご担当の加納先生と山本先生で食堂に交渉くださいまして事なきを得たことは感謝しております。第 55 年会では、初めて無線 LAN が利用できる休憩室を設置したり、昼休みに軽音の生演奏があったり、パウダールームを設置したりと新しい試みがなされました。実行委員長の渡會先生に「そこまでする必要はあるのでしょうか？」と一度伺ったところ、「実行委員で重要なのはホスピタリティですよ。」とのお答えでした。私は全ての講演が無事に済めばそれで良いと考えていましたが、いまだに懇親会の出し物（写真）が話題に上ることを考えると、参加者にストレス無く学会期間を過ごしてもらうだけでなく、「おもてなし」で会員相互の親睦を図ることも実行委員の仕事だと勉強しました。

実行委員会は近畿支部の先生方と親しくなる良い機会でした。特に、同世代の皆様と知り合えたのが嬉しかったです。このときのご恩を忘れず、今後の年会・討論会でも微力ながらお力添え致します。



第 55 年会 懇親会での一場面



分析に身を委ねて

倉内 奈美

(京都電子工業株式会社)

この度、日本分析化学会近畿支部が創設 65 周年という記念すべき節目を迎えられましたことを心よりお祝い申し上げます。また、本記念誌の発行にあたり執筆の機会をいただきましたことを大変光栄に存じます。

今から 20 年前に京都工芸繊維大学の物質分析学研究室に所属し、卒業後は現在の勤務先である京都電子工業株式会社に入社して、早いもので人生の半分を分析に関わって過ごしてまいりました。ご縁があつて、現在は支部役員として支部の活動に参加させていただき、諸先生方や他の企業の方々と懇意にさせていただいていることは、感謝に堪えません。

近畿支部からは、若手技術者・研究者に授与される第 1 回目の近畿分析技術研究奨励賞をいただき、靱公園横の大阪科学技術センターにて緊張しながら受賞講演をさせていただいたことを懐かしく思い出します。去年は、当社より販売しております EMS 粘度計の業績を賞して、日本分析化学会先端分析技術賞 JAIMA 機器開発賞も受賞させていただきました。

入社以来、エンジニアとして新製品の研究開発に従事し、お客様のニーズをお聞きしながら、それに最大限応えるべく日々奮闘してきました。現在は、品質保証部門に所属が変わり、全く異なる立場でお客様と接しております。

近年は、当社で販売している製品にもコンピュータを使用した分析機器が増え、分析に関わるあらゆるところがブラックボックス化してきていると感じます。画面のスタートボタンをクリックすれば測定結果が得られますので、なぜその値が得られているのかを感覚的に理解することは難しく、測定の原理を知らなくても分析できてしまうのです。分析機器の操作には、特別なテクニックを必要とせず、いつ誰が測定しても同じ結果を得られることが要求されます。そのような時代であるからこそ、分析のキーとなるところは何か、本質はどこにあるのかを常に探究することがメーカーとしての責務であると肝に銘じ、少しでも分析業界に貢献できるよう精進していきたいと考えております。



支部活動を通じて思うこと

高原 晃里

(株式会社リガク X線機器事業部)

このたびは、日本分析化学会近畿支部の創設 65 周年をむかえられたこと、心よりお祝い申し上げます。記念冊子にこのようなご挨拶の機会をいただき、大変うれしく思います。私は近畿支部の幹事となってまだ 4 年目の新入りですので、最近の支部活動にかかわらせていただくなかで感じていることを、率直に書こうと思います。

現在近畿支部で年 4 回実施している「ぶんせき講習会」は、基礎から応用まで、どの講習会も充実した内容となっています。最初の 2 年間はすべてに参加させていただきましたが、基礎編では普段あまり意識せずに使っている統計手法や解析法を改めて知る機会になり、応用編では先生方が使用されている実験施設に少人数で赴き、実際に操作しながら楽しく勉強できました。実践編は歴史ある「機器による分析化学講習会」を継承して行っている講習会で、2016 年には高槻市にある弊社大阪工場で開催させていただきました。弊社での講習内容は、X 線回折装置や蛍光 X 線装置を用いた薄膜分析を企画しました。支部の先生方に協力していただきながら 1 年がかりで準備し、多少苦労はしましたが、その分有意義な講習が実施できたと思います。

近畿支部は産官学のバランスが良く、分け隔てなく交流や意見交換ができる場だと思います。私は昨年度(2017 年度)の近畿分析技術研究奨励賞を受賞させていただきました。「電池・半導体の分析のための X 線分析およびグロー放電発光分光法の開発」という、包括的な受賞題目からわかるように、仕事の環境によって内容が変わっても、継続して研究に取り組んできたことを評価していただきました。これは企業や女性の受賞機会が増えるようにという、支部の配慮を象徴していると思います。受賞講演では写真のような副賞の楯までいただき、記念になりました。このように企業の研究者にも目を向け、評価をしていただけることは、大変励みになります。

支部活動を通じて、分析化学について、また分析化学がかかわるこれまで知らなかった広い分野について勉強する機会をいただいています。日本分析化学会近畿支部に感謝するとともに、今後益々の発展を祈念申し上げます。





忘れ得ぬ方々、忘れ得ぬ言葉

河野 宏彰

((地独)大阪産業技術研究所 森之宮センター)

近畿支部創設 65 周年、まことにおめでとうございます。この 37 年間、私を育てていただいた分近の 65 歳の祝賀に立ち会える喜びを、身に染みて感じております。重ねておめでとうございます。そして、ありがとうございます。

私を分析化学に導いていただいたのは、もちろん、恩師、永井外代士先生ながい とよしです。よくぞ私のような不肖を受け入れていただき、多くの先生方にお引き合わせ下されたものです。私は本当に幸せな分析屋人生を享受させていただきましたが、その原点が永井先生なのです。そして、当時、永井先生のもとで助手をなさっておられました、松田十四夫先生まつだ としおからも、大恩をいただきました。情誼に厚く、学究に篤く、そして後進の指導に熱い先生です。当時の立命館大学は当今と異なり学生のレベルが低く、とりわけ、私の学年は「前例のない不出来な年」と言われたほどに多くの問題児（私を含めて）を抱えておりました。そんな私たちでも見捨てずに、松田先生は熱血指導をくださいました。「自分より出来の悪い卒業生を輩出させない！」というのが松田先生の信念だったことを、私たちは後になって知ったのですが、そんな先生の高い志に何一つご恩返しできなかつたのは残念の極みです。“静の永井先生、動の松田先生”と、見かけは対照的なお二方ではありますが、「師や先達からご恩を被ったと思うならば、それは当人にではなく、その心を君の部下や後進に向けてやればよろしい。」そのような意味のお言葉を、永井先生からも、松田先生からもいただいた覚えがあります。恩師の心をわが心として、自分はこの 35 年間を生きてきたのであろうか？ 60 歳にして過分な賞をいただいた今、自省すること大であります。

松井正和先生には、私の学部の卒研のご指導をいただきました。具体的な実験は、当時大学院生だった梅谷重夫先生にご厄介をおかけしました。松井研での溶媒抽出分離と原子吸光分析、永井研（修士課程）での吸着・共沈澱分離と滴定および重量分析の知識と経験が、その後の私の基盤を作ってくれました。

その後にお世話になった多くの先生方・先達方との逸話や忘れ得ぬお言葉については、折りがありましたらご紹介申し上げたいと思います。



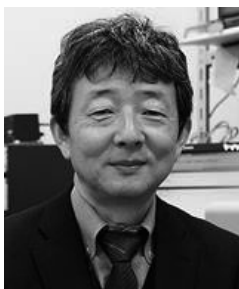
分析化学会と私

山田 悦
(京都工芸繊維大学)

日本分析化学会近畿支部の 65 周年、おめでとうございます。

私は京都大学理学部化学教室の藤永太一郎先生の研究室で、桑本融先生、小山睦夫先生、中山英一郎先生はじめ多くの方々にお世話になりました。日本分析化学会に入会したのは、修士に入った 1975 年なので既に 40 年以上になります。最初の学会発表は 1975 年 5 月の金沢大学での討論会で、突然することになりました。予定では、私の卒業研究である「カドミウムおよび鉛の超希薄標準溶液の調製」を藤永先生が話されることになっていました。会場は体育館のような広い部屋でしたが、話すのが私ではないので安心していると、藤永先生が「緒言とまとめは僕が話すから、実験結果は君が話してくれる」と急に言いに来られました。30 分の講演で、先生が最初 10 分、私に交代して 10 分、残りを先生が話し、質疑には二人で答え、準備をする暇もなく、私の初めての忘れ得ぬ学会発表は終わったのでした。これ以後も、このような発表は見たこともしたこともありません。大学院の時は、溶媒抽出における協同効果を用いる有害金属イオンの高感度分析法や高温下での分離、および抽出機構の熱力学的解明の研究を行っていました。京都工芸繊維大学に着任した 1982 年頃からは、環境科学に関する研究を開始し、環境汚染物質の計測法やフィールドで用いることのできる小型計測装置の開発、大気汚染物質の動態解析や酸性雨の影響評価、水環境のフミン物質分析法の開発や琵琶湖などで増加している難分解性有機物の原因解明の研究を行い、分析化学会を中心に発表してきました。

学会での活動としては、1984 年から近畿支部の幹事をさせて頂き、その間に常任幹事や学会実行委員を務めました。「分析化学」の編集委員、環境分析研究懇談会副委員長、日本分析化学会編「環境分析ガイドブック」の編集幹事などとして協力させて頂きました。2018 年 3 月に定年退職し名誉教授となり、この 9 月には学会功労賞を頂きました。お世話になった多くの皆様に心より感謝しております。今後は、環境安全管理や分析化学の分野で、厳しくなる一方の環境問題解決のため、私にできることで社会貢献できればと考えています。



分析化学研究者は温厚で長生き？

鈴木 茂生
(近畿大学薬学部)

前任の本田進教授の後を継ぎ、何とか分析装置を手に入れて研究室運営が軌道に乗り始めた 2011 年の委員会で、近畿大学での第 62 年会開催を中口先生と私(後に掛樋委員長にも御参画いただいた)で担当させて頂くことが決まった。大きな学会を主催したことなどは一度も無く、不安だけが募る。しかし、それは杞憂であった。後日の幹事会で開催計画をご披露した後の茶話会の席では多くの先生が自らご担当を申し出ていただいた。また、実際の運営に関しても、先に主催された実行委員の先生より、詳細な大会の準備マニュアルと運営マニュアルが届き、本当に救われた思いであった。後日、開催に必要なスイッチャーなどの機材(今年の年会でも同じものが使われていました)が届き、歴代の実行委員の先生方の誠意で引き継がれていることに驚いた。また、プログラム案作成の当日は、前田耕治先生が演題名のリストを時間単位にカットされたシートと大会 3 日分に相当する貼り付け用の特大の台紙をご持参いただき、スムーズにプログラムと座長が確定した。

学会は 2013 年 9 月 10 日から 3 日間、開催された。各会場責任の諸先生方のご尽力により大過無く会期を終えることができた。懇親会は大阪市内のシェラトン都ホテル大阪で開催し、掛樋一晃実行委員長、寺前紀夫会長、浅井彰二郎 JAIMA 理事、近畿大学の塩崎均学長のお言葉の後、寺部茂先生の乾杯の御発声で開演した。多くの先生より思い出に残る良い会であったと今でも言うて頂けることは、実行委員冥利に尽きる出来事であった。

昔、まだ、駆け出しの頃に、京都大学の中川照眞先生より、「分析化学の研究者は温厚で長生きが多い」とうかがったことがある。長生きは別として温厚には同感である。私自身は「分析化学」で分離分析を行ってきたためか、近畿支部の多くの先生方と親しくさせて頂く機会が少なかったが、萩中淳先生の御推挙で支部役員に入れて頂き、Analytical Sciences の編集委員会では渡會仁先生、事務局高島章子さんにはご迷惑をおかけしながらも、色々と教えていただいた。皆さんの優しさに支えられて今がある。「分析化学」という研究分野を天職に選んで本当に良かった。



近畿支部設立 65 周年に寄せて

藤原 学
(龍谷大学理工学部)

日本分析化学会近畿支部設立 65 周年に際し、寄稿する機会をいただき大変光栄に存じます。本学会の会員歴 (近畿支部→九州支部→近畿支部) が合わせて 35 年近くになりますので、このような役目が回ってきたのでしょう。

私が日本分析化学会に入会するきっかけは、大学院博士課程への進学を決意したことです。当時、在籍していた庄野研究室では「クラウンエーテル」と「シクロデキストリン」を高分子合成の技術を活用して固定化し、センサー等への応用に取り組んでいました。この流れを側から見てみると、従来からの分析化学が、分子構造や相互作用の強さを評価する学問として次第に洗練され、物理化学分野との関連が強くなっていくことを実感しました。私自身はというと、4 年生から大学院修士 1 年生までは、錯体化学を中心に学んでいました。有機化学的手法を駆使して合成したマンガン(IV)錯体は、水分子を酸化分解し酸素を発生する力を持っているため、合成段階でいかに水を避けるかに腐心しました。合成の準備からかなりの時間がかかり、夜遅くなることも度々でした。研究室には博士課程や修士課程の先輩方が多数在籍しておられ、研究室が最も賑やかになるのは夜でした。といっても実験ばかりしていたのではなく、長時間の合成の合間には談話室に集まりいろいろな話をしていました。これにより、科学だけでなく社会に対するいろいろな考え方や観点を学ぶことができました。過去へのノスタルジーかもしれませんが、このような雰囲気が今でも必要ではないかと思います。研究室の居心地が良かったこともあり、博士課程へ進むことにしました。

博士課程の 2 年を終える頃、縁あって福岡大学理学部の助手として採用されました。脇田研究室では、種々の配位構造や置換基を有する金属錯体の性質を、X 線吸収分析や固体 NMR 法、熱分析法などを駆使して調べておりました。また、DV-X α 法を用いた分子軌道計算を始められたところでした。周りの方々に支えられて研究生活を送っておりましたが、6 年後に新しく設立された龍谷大学理工学部へ移動し、松下隆之先生と新たに池田重良先生の指導を受けることとなりました。それからは思いもかけず、X 線分析と分子軌道計算が研究の中心になりました。移動した先で、これまで自分ではやっていなかったその前の研究室の主要テーマに深く関わることになり、人生の不思議さを感じています。若い方々にも新しいところで大胆にチャレンジされることを期待しています。

記 念 講 演

分析化学の新展開—わたしの夢

(関学大理工) 尾崎 幸洋

「分析化学の新展開—わたしの夢」というやや大きな題名をつけてしまったが、本稿では、私が分析化学をどのようにとらえているかについてまず語り、私の分析化学遍歴に少し触れたうえで、これからの分析化学の進むべき道、若い人たちへの期待について書きたい。ここではわたしの夢は、まさに若い人たちへの期待である。

私の考える分析化学

何も私が言うまでもなく、分析化学はありとあらゆる自然科学、科学技術の基礎である。「ものを分ける、精製する、検出する」は、化学のみならず、生命科学、地球科学、工学、医学、薬学、農学など大方、すべての自然科学、科学技術の基礎となる。物理学の基礎でもある。世界中のほとんどすべての理工農系、医歯薬系学部において、分析化学の授業や実験科目が開かれていることから、いかに分析化学が重要であるかがわかるであろう。なぜ分析化学が重要かという点、これにはいろいろな側面がある。もっとも重要なことは、分析化学がいろいろな研究の方法論を提案してきたということである。例えば、クロマトグラフィー、マススペクトル、電気化学的方法、分光分析法、界面分析法など、数限りがないが、ノーベル化学賞を例に挙げると、日本人では、田中のソフトレーザー脱離イオン化法マススペクトル (2002)、下村の緑色蛍光タンパク質の発見とその応用 (2008) などがある。最近では、ベツィグ、ヘル、モーナーの超高解像度蛍光顕微鏡の開発 (2014)、ドゥボシェ、フランク、ヘンダーソンの溶液中で生体分子を高分解能構造測定するためのクライオ電子顕微鏡の開発 (2017) が続いた。医学生理学賞では、少し古いがマリスの PCR 法(1993)の開発がある。この研究は生命科学の分野で極めて大きなインパクトを与えた。さらに分析化学に関係の深いものとして、ラウターバー、マンスフィールドの核磁気共鳴画像法に関する発見 (2003) がある。方法論の開発の中には、データ解析法の開発もある。分析化学が生

んだ偉大なデータ解析法の一つは、ケモメトリックスである。ケモメトリックスは最初、主に分光分析の分野で用いられたが、その後クロマトグラフィー、最近では物理化学、有機化学の分野でも使われるようになり、さらにバイオインフォマテックスへとつながっていったのである。

分析化学のもう一つの重要な側面は、分析化学があらゆる学問のかなめであると同時に、いろいろな学問との境界領域を形成するという点である。例えば生命科学、材料科学、環境科学、エネルギー科学、ナノサイエンスなどと境界領域を形成している。結局、分析化学はありとあらゆる自然科学、科学技術の基礎であり、同時に学際的学問領域の中心であると言える。

本論に入る前にここで私の分析化学遍歴について書こう。これはこれからの分析化学の新展開を担う若手、中堅の研究者に少し役立てばと思い書いた。

私の分析化学遍歴

私はもともと物理化学から出発した。と言っても典型的な物理化学ではなく、分光学的方法を用いた生物物理化学である。大学院博士課程(阪大蛋白研)のテーマは、「共鳴ラマン分光法を用いたヘム蛋白質の構造研究」であった。ウサギの肝臓から酵素(P-450)を取り出して精製するというようなことも経験したので、境界領域で仕事をすることの重要性を叩き込まれた。ポストドクで務めたカナダのNRC (National Research Council; 日本の理研のようなもの)でも比較的似たことをやっていた。NRCには分光学の神様ともいふべき Hertzberg がいたので、NRCは分子分光学者の梁山泊の体をなしていた。私はNRCの影響を大きく受け、分子分光学を自分の生涯の研究テーマとすることにはっきり決めた。分子分光学は物理化学にも分析化学にも通じるので、その後の私にとってこれは大変幸いなことであった。

2年半のポストドク生活を終えて東京慈恵会医科大学共同利用研究部の助手になった(1981年)。そこで

私の任務は、医学分野における分析化学の教育研究で、ここで私は本格的に分析化学の勉強を始めた。研究面では、ともかく分光学の医学応用をやるということで、ラマン分光法の臨床医学応用（白内障、水晶体の老化）の研究を始めた。助手としての最大の duty は、いろいろな分析化学的方法を用いて医者と共同研究をすることであった。例えば、小児科との共同研究で、小児がんの患者の尿のクロマトなども行った。分離分析の重要性を身をもって強く感じた。duty のもう一つは、分析機器の管理である。紫外可視、赤外、蛍光、原子吸光などいろいろな機器の管理をした。また分析化学の教育も行った。ここで考えたことは、物理化学者でもない、分析化学者でもない、もっと広い意味で化学者になるということであった。慈恵医大で非常に感動的だったことは、大学院博士課程の学生に対して分析化学実験が必修として課せられていたことである。エキクロ、ガスクロ、電気泳動、原子吸光、蛍光など機器分析の基礎を学習させ、基礎のしっかりした研究者を育てようとしていた。私はその担当であった。このとき慈恵医大はすごいな、分析化学はすごいなと強く感じたのである。

1989年、39歳で関学理学部（現理工学部）の助教授に就任した。さて何をしようかということで、大分まよったが、ともかくも学生を卒業させることで最初は精いっぱいであった。テーマは物理化学志向のもの、分析化学志向のものなど少し広がったが、中心は分光法で、その基礎理論と実験技術、応用などを学生にしっかり学ばせた。私が非常に嬉しかった出来事は、尾崎研6期生の谷池君が修士を終了するときに、教授室の壁に「めがせノーベル賞」と書いて卒業していったことである。尾崎研の学生の心意気の高さを感じた。このようなことがきっかけとなり、ノーベル賞を目指したわけではないが、世界のトップを目指そうということで尾崎研に「Top among the Top」という研究室モットーができたのである。私の研究者遍歴はこれくらいにするが、私は典型的な物理化学者でもなく、また典型的な分析化学者でもないということが幸いして、独自のバックグラウンドを持つことができた。

分析化学の新展開、若い人への期待

これからの分析化学の進む道、若い人への期待としてここでは四つのことについて述べたい。あくまで私の専門である分光分析中心の話となることをお

許し願いたい。第一は新しい方法論の開発である。まったく新しい方法論の提案もあろうし、今ある方法論の改良もあろう。上でノーベル賞の例で挙げたことから分かるように、何も全く新しい方法論の提案だけが重要なわけではない。田中の例にあるように、今ある方法論の改良でも世界を変えることができるのである。また大型装置の開発だけでなく、PCR法のように純粋に化学的な方法もある。筆者の研究室の例で恐縮であるが、我々はATR-FUV（減衰全反射-遠紫外分光法、ここでは遠紫外域を120-200 nmの領域とする）を開発した。この方法を用いると、これまで吸光度が強すぎて見れなかった水やアルカンの遠紫外吸収が見れるようになった。ATR-FUV法は、新しい σ 化学の領域を開くとともに、多くの応用も進んでいる。実はこの方法は、赤外でよく用いられて来たATR法をFUV領域に持ってきただけのことである（当時尾崎研ポスドクであった池羽田さんのアイデア）。比較的簡単なアイデアではあるが、これまで誰も気付かなかったのである。どこかで使われている方法をよそに持ち込むというのは、昔からよくやられることで、分析化学の新展開でも、このようなことが重要な役割を果たすであろう。

分光分析の新展開では、まずさらなる高空間分解能化、高速化が望まれる。また、薄膜分析、深さ分析、非破壊分析、非侵襲分析などの進化が望まれよう。ナノ空間での *in vivo*, *in situ* 分析、細胞中の生体物質の非破壊分析もこれからの大きな課題である。一方において、遠隔分析、広域分析、宇宙空間分析、地殻分析などにも目を向けなければならない。分光分析あるいはその関連分野での新展開で一番注目されるのは、やはり顕微鏡技術、イメージング技術でなかろうか。3次元イメージング、ポータブルイメージングなどいろいろな展開が期待される。新しい Hyphenated 技術とでもいうべき方法、例えば AFM-ラマン分光、AFM-CL（カソードルミネッセンス）などの新展開が重要になろう。モーフロジーと分子構造の両方が診れる技術の更なる進化が待たれる。

期待される新展開の第二は、新しいデータ解析法、利用法の提案である。最近、幅広い分野でデータサイエンスが非常に発展してきた。化学の分野においても、一例をあげるとデータ駆動化学が発展し、有機化学などでも用いられている。ビッグデ

ーターの解析も化学の分野でも重要になりつつある。分析化学にはケモメトリックスの伝統がある。さらに新しいデータ解析法が分析化学から生まれてくる可能性がある。データ解析と関係してこれからの十年で非常に期待されるのは、AIの分析化学への応用であろう。単にデータ解析だけでなく、分光装置をAIが動かすことなども考えられる。AIの応用では、医療分析データへの応用などが考えられる。分析化学がAIの応用で先鞭を付けるような研究が出すことができればうれしいところである。そのためには、これまでの分析化学者とは少し異なるタイプの研究者が必要ではなからうか。ロボット技術の導入も分析現場では重要になってこよう。

若い人への期待としてぜひ考えていただきたいのは、分析原理の解明の研究に力を入れるということである。これまで分析化学は、「分離する、精製する、検出する」の原理の研究と応用の両方に力を入れてきた。しかしややもすると、応用に走って原理の研究がなおざりにされがちである。例えば、私が関係する表面増強ラマン分光法(SERS)の分野では、ナノテクノロジーやバイオへの応用が非常に活発である。しかしSERSの原理を研究する研究者は非常に少ない。分析化学者は応用だけというのではなく、原理の研究にももっと貢献すべきであろう。新しい方法論の開発には原理の研究から応用までというのが欠かせない。

分析化学の新展開を考えるうえで、人類への貢献をこれまで以上に強く意識すべきである。エネルギー、環境、医学、安心安全など地球が抱えるほとんどの問題解決の中心に分析化学がある。私が言うまでもないが、人類への貢献は、一般社会に分析化学の重要性を強くアピールする良い機会でもある。それでは具体的にどんな研究や技術が考えられるであろうか。最近知った興味深いものに、ドローン分光がある。香川大の石丸らは、ドローン分光技術を使って瀬戸内海の赤潮の発生状況を調べている。ドローン分光分析技術は環境、農業、安心安全などの分野で有効である。ドローン以外の遠隔分析技術もラマン分光や近赤外分光を応用して期待できそうである。

これからの分析化学の新展開として、これまで以上に社会とともに歩む分析化学を目指すことが重要である。授業においてもこの点がもっと強調されなければならない。他学会との協調や共同シンポジウ

ムの開催なども考えるべきである。近畿支部、関西支部同士で他学会と協力関係を創ることもよいであろう。

最後に若い人に期待したいことは、平凡なことではあるが、やはり大きな夢と志を持って仕事をしてもらいたいということである。今の世の中なかなか思ったポジションにつけない人も多いが、どのような環境に置かれてもやはり大志を抱くことが何より大事である。ノーベル賞を狙うのもよいであろう。もちろん学問は賞を取るためにやるのではない。しかしノーベル賞を目指すというのは、何ともわかりやすいことである。「ぶんせき」2月号に中込先生の「ノーベル賞をめざそう」という記事が載ったが、まさに同感である。それではどうすればノーベル賞が取れるのかということであるが、やはりノーベル賞を取った人たちがいかなる軌跡で賞に到達したかを学ぶことである。ノーベル賞受賞者に共通するのは、並外れた努力家で「継続は力なり」を実践した人が多い。非常な情熱家でもある。またきわめて個性的である。自分の道を信じて邁進する、失敗を恐れない、むしろ失敗を生かす人たちであろう。そして最後に重要なのは幸運に恵まれるということである。幸運というのは「棚からぼた餅」を待つのではなく、セレンディピティーが働くかどうかということである。加えて言えば、ノーベル賞受賞者は必ずしもエリートコースまっしぐらという人ばかりでないという点も注目すべきである。エリートコースに入っていないという幸運もあるということを知りたい。幸い近畿支部には個性的で我が道を行く人が多い。しかもいろんな分野から人が分析化学に参入しているので、ノーベル賞の地盤は十分にあるはずである。

最後に言いたいことは、分析化学者は、もっと分析化学の学問全体における中核性を強く自覚すべきであろう。自分たちが常に科学の中心にいるという自負を持つべきである。

ポスター講演

P01

地方独立行政法人大阪産業技術研究所のご紹介

(阪技術研) ○中島 陽一、塚原 秀和、森 隆志、河野 宏彰

地方独立行政法人大阪産業技術研究所(阪技術研、
英文名: Osaka Research Institute of Industrial Science
and Technology (ORIST))は、2017年4月1日に(地
独)大阪府立産業技術総合研究所(産技研)と(地独)
大阪市立工業研究所(市工研)とが統合して発足した
公設試験研究機関(公設試)である。旧産技研と旧市
工研は、大阪府市の製造業に対して技術支援を行う
公設試として、各々活動してきたが、機能強化と技術
支援能力の向上を図るため、両研究所を一法人として
運営することとなった。

この研究所の中心業務は、企業に対する技術的な
支援であり、日々企業から持ち込まれる課題解決のた
め、種々の受託研究や依頼試験、技術相談などを
行っている。また、ものづくり企業の様々なニーズに
応えるため、基礎的なものから応用開発まで、幅広い研
究開発に取り組んでいる。加えて、産学官の共同研究
なども進めている。ここでは、両センターで行なわれて
いる、分析化学にかかわる業務を紹介する。

1. 化学分析を通じた技術支援

企業から持ち込まれる課題の解決に、分析化学が
果たす役割は大きい。たとえば、製品への異物混入で
は、FT-IR、蛍光 X 線、FE-SEM、X 線 CT などが活用
されている。樹脂中の各種添加剤は GC-MS、HPLC
などを用いて分析、評価される。この GC-MS はにお
い成分の定性などでも威力を発揮する。

一方で、正確な量を把握したいという企業ニーズも
ある。金属材料の組成分析には、固体発光分析法や

ICP 発光分析法などが多用される。また、古典的な滴
定法なども重要な手法の一つであり、当研究所でも
種々の検出法に対応可能な自動滴定装置を導入して
いる。以上のように、当研究所では企業の課題解決の
ために様々な手法を用いて日々の業務を行っている。

2. 分析化学に関わる研究開発

当研究所では、金属分析に関する研究開発を長年
行ってきた。これらより得られた知見や技術を活用し、
(一社)日本鉄鋼連盟が取り扱う認証標準物質の認証
値決定に、全国の公設試の中で唯一参画している²⁾。

無機微量分析に利用される試料分解法や分離・濃
縮法には、試料の材質や測定目的元素により様々な
技術的課題が存在する。当研究所の河野はこれらの
解決のため長年にわたって研究開発を行ってきた。
この功績が認められ、2018年、日本分析化学会より学
会功労賞を授与された³⁾。

他にも、分析化学分野⁴⁾を含め、種々の研究開発を
行っており、得られた成果は年一回開催の発表会にお
いて報告されるので、ご興味があれば是非一度足をお
運びいただきたい⁵⁾。

1) <https://orist.jp/>

2) <http://www.jisf.or.jp/business/standard/jss/>

3) ぶんせき, **2018**, 333.

4) Y. Nakashima et al., *J. Chromatogr. A*, **1431**, 89
(2016).

5) <https://orist.jp/content/files/pdf/181207.pdf>



(地独) 大阪産業技術研究所 和泉センター (左) および 森之宮センター (右)

微小トンネル電流計測による単分子識別法の開発

(阪大産研¹) 大城 敬人¹, 小本祐貴¹, 谷口正輝¹

1. 緒言

高速・高精度かつ低コストに個人の遺伝情報を読み取ることのできる次世代 DNA シーケンサの開発は、近年世界中でしのぎを削っている。本研究室では、単分子 DNA 鎖を微小ギャップ電極によって電気計測する方法論を提案しており、これまでにトンネル電流を指標として、核酸塩基をコンダクタンスの値の違いから識別可能であることを示している[1-6]。こうした分子のコンダクタンスを直接観察するという特徴により、後天的化学修飾（例えば、シトシンのメチル化）についても識別可能であることが示唆されている。

本発表では、単分子シーケンシングの高精度に向けた研究について取り組みについて報告する。一つ目として、計測デバイスについては、単分子識別能をもつ流路付与・非対称電極を用いることで、ロング・ライトリードの確率を促進する分子制御付きデバイスによる単分子計測法を確立し、解析アルゴリズムを含めた配列決定・識別法開発を行った。二つ目として、単分子シーケンシングに向けた核酸塩基の識別を、機械学習によっておこなった。これまで、核酸塩基分子のシグナルを、計測時のノイズシグナルを除去することで2つの人工核酸塩基識別能が向上しており、同様に混合核酸塩基種について学習データをもとに評価・検討を行った。

2. デバイス作製および測定条件

計測に用いる nano-MCBBJ の作製はシリコン基板表面にポリイミド膜をスパインコートし、その上に電子線描画法および RF スパッタ法を用いて、金ナノ接合を形成する。その後、ポリイミドのエッチングを行い、free-standing な金ナノ接合を作製する。その後 SiO₂ の CVD 膜を形成後、流路を RIE エッチングにより作成した。この金ナノ接合を自己破断後、ピエゾ素子もちいて電極間距離をトンネル電流測定可能な距離 (0.75 nm) に固定し、電気計測を行った。試料となる核酸塩基モノマーおよびオリゴマーを含む DNA 水溶液は、ナトリウム塩をリン酸緩衝溶液中に 1 μ M の濃度となったものを用い、室温・大気圧下で計測を行った。高速電気計測(100kHz)で単分子計測を行った。

3. 結果・考察

溶液中の核酸塩基鎖は、ナノギャップ電極間を通る時、分子を介したトンネル電流が流れるため、分子由来の電気的なシグナルが計測される。この時、通過する核酸塩基の種類が転移するごとにコンダクタンス変化が起こる。この核酸塩基モノマーとの相対的なコンダクタンス値をもとに、通過した核酸塩基分子種の識別し、リード方向の時間変化やリード数の変化について統計的解析を行った。これにより開発した流路構造を付加し、電極形状を非対称にしたデバイスでは、リシーケンスに必要なロングリードの割合が上昇することが示された。

次に1分子シグナルを、機械学習を用いて、2塩基（例えば、GとT）、3塩基（たとえば、G,T,A）、4塩基の核酸塩基（G,T,A,C）等の混合の組み合わせについて分類を行った。その結果、すべての2種の分子種を精度0.7以上で分類することに成功した。特に、電流ヒストグラムで近接しているAとCの分類において、識別精度(F-measure)は、0.83となり、その識別能は他の核酸塩基種との識別が可能であることを示している。この識別結果をもとに、分類シグナルの特徴を観察すると、分子構造や電極との相互作用に起因する電流変化を捉えることで、単分子伝導度だけでは区別できない分子種を識別することができることを示唆している。

関連論文 [1] M. Di Ventra and M. Taniguchi, *Nat. Nanotechnol.*, 11 (2016) 117. [2] M. Tsutsui, M. Taniguchi, K. Yokota, T. Kawai, *Nat. Nanotechnol.*, 5 (2010) 286. [3] T. Ohshiro, K. Matsubara, M. Tsutsui, M. Furuhashi, M. Taniguchi, T. Kawai, *Sci. Rep.*, 2 (2012) 00501. [4] *J Am Chem Soc.* 2011 133, (2011) 9124. [5] T. Ohshiro, M. Tsutsui, K. Yokota, M. Furuhashi, M. Taniguchi, T. Kawai, *Nat. Nanotechnol.*, 9 (2014) 835. [6] T. Ohshiro, M. Tsutsui, K. Yokota, M. Taniguchi, *Sci.Rep.* (2018) 8,8517

リポドナノテクノロジーを活用した 分離分析法の創成

(阪大院基礎工) ○西野 遼, 岡本 行広

[研究戦略]

夾雑な試料の中から、目的とする分子を分離するためには、優れた分子認識能はもちろんであるが、それを発揮するための『場』の設計も重要である。これは、我々の体内を見渡しても一目瞭然である。細胞は、優れた分子認識により、必要な分子を選別（分離）している。これは、膜タンパク質などの個々の分子の優れた能力はもちろんであるが、その機能を十分に発揮できる『場』の存在あつてのことである。

本研究グループ（阪大基礎工 岡本）では、細胞の分子認識メカニズムに発想を得て、脂質分子の自己組織体（脂質ナノ膜場）を基にした分離場そして分離法の研究を推進している。そして、脂質ナノ膜場の“nm サイズ効果、ナノ物性、脂質分子の自己組織化により創発される機能”を活用した分離法『リポドナノテクノロジー』(Fig.1)を提唱し、研究を推進してきた¹⁻⁵。本発表では、このリポドナノテクノロジーに関する成果のいくつかを紹介する。

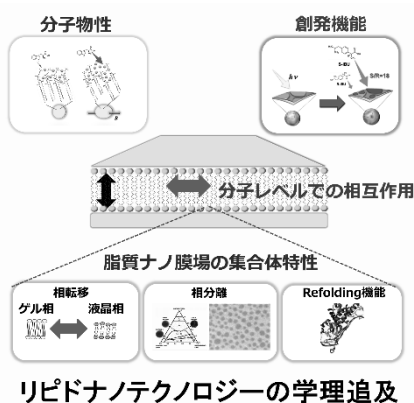


Fig. 1. Concept of our strategy for high performance separation

[認識機能の創発]

細胞膜は、ラフトドメインと呼ばれる nm サイズの相分離したドメインを有している。ここに膜タンパク質などが集積化し、認識・シグナル伝達の間になっていると考えられている。一方で、この脂質ナノドメイン自体も分子認識に関与していると想定される。そこで、これを実証するため、光架橋性脂質より構成されるリポソームのナノドメインの量・サイズを光照射時間（重合率）により調整し、キラル認識能の評価を実施した。その結果、光架橋に伴うナノドメインの形成により、キラル認識能の創発に成功した。そして、このキラル認識能には、秩序だったゲル相とナノドメイン境界の存在が重要で

あることを明らかとし、ナノドメイン自体の分子認識への寄与を示すことに成功した。（Fig.2）。

ところで、リポソームは分離への適用の際に安定性が問題となる。この架橋性脂質を用いたリポソームは、有機溶媒に対する耐性を有しているため、HPLC などにおける固定相としての利用が期待できる。

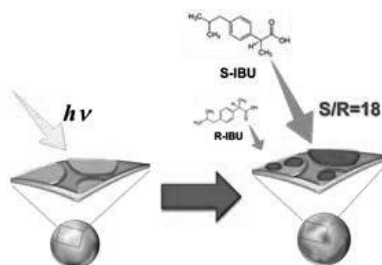


Fig. 2. Induction of chiral recognition ability in liposomes by polymerization.

[脂質ナノ膜場電気泳動法]

脂質ナノ膜場は、変性した膜タンパク質の構造をもとに戻す機能を有している。また、脂質ナノ膜場は、高い秩序性をもって膜を構成している脂質分子との“分子レベル”での疎水性相互作用と分離対象分子の電気泳動のハイブリッドによる分離が可能である。事実、AFM 観測により、膜タンパク質が脂質ナノ膜場にて、ナノポアを形成していることを明らかとした。また、脂質ナノ膜場にて、このナノポア形成タンパク質とポア形成ペプチドの電気クロマトグラフィー分離を達成した。

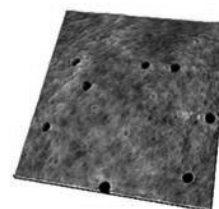


Fig.3. AFM image of protein inserted in lipid nano-membrane.

今後引き続き、リポドナノテクノロジーの学理追及を行い、高性能分離法の創成を目指す。

今後も引き続き、リポドナノテクノロジーの学理追及を行い、高性能分離法の創成を目指す。

1) Y. Okamoto, *Chromatography*, 39,1(2018), 2) Y. Okamoto et al, *Biomacromolecules*, 18 (4),1180 (2017), 3) Y. Okamoto et al, *Electrophoresis*, 27, 1031 (2016), 4) Y. Okamoto et al, *J. Phys. Chem. B*, 120, 2790 (2016), 5) Y. Okamoto et al, *Chem. Letters*, 45, 622 (2016).

卓上パルス磁石の分析化学的利用

(阪大院理) ○諏訪雅頼

1. 諸言

近年、磁場発生技術は急速に発展しており、大学の研究室レベルで 10 T 程度の強い磁場が利用可能になった。これに伴い、強磁性体のみならず弱磁性体（ここでは常磁性体や反磁性体を総称する）に及ぼす様々な磁場効果が発見されている。特に、分子会合体や微粒子、微結晶のような (nm~ μm サイズ) への磁気力効果や磁場配向、ローレンツ力や磁気対流による形状変化が観測されている。このような磁場効果は試料自体の磁性をよく反映するため新規分析法に資する。また、磁場は非常に透過性が高く、弱磁性体のガラス容器や生体組織を通過しても、その強度変化は ppm オーダーと非常に小さい。これは他の外部場にはない磁場の利点であり、非接触・非侵襲な分析法の構築が期待できる。我々は、永久磁石や超伝導磁石、電磁石を利用して、新規分析法の開拓を行ってきた¹⁾。ここでは、パルス磁石を利用した成果について紹介したい。

2. 卓上パルス磁石の作成

パルス磁石は、 μs ~ ms の短い時間ではあるが強磁場を比較的容易に得ることができる。10 T 程度の磁場であれば、光学台や顕微鏡の試料ステージに設置可能な小型のコイルで発生できる。パルス磁場は、LCR 回路の自由放電により得られ、コンデンサの電気容量とコイルの誘導によりその時間幅が決まる。我々は 2 μF 、2mF、10 mF のコンデンサバンクを使用して小型のパルス磁石を構築した。容量が大きいほどパルス幅は大きく、10 T 以上の磁場を発生できた。しかし、コイルの発熱や機械振動が大きくなること充電に時間がかかるなどデメリットもあった。一方、2 μF のコンデンサを用いた場合、40 μs のパルス幅で最大 1.7 T の磁場が得られた。発熱や機械的振動は無視できるほど小さく、速い繰り返し測定が可能である。また、回路構成によっては減衰振動するパルス磁場を発生できた。その初期振幅は 1 T 以上であり、大きな振動磁場として利用できる。

3. 弱磁性体のファラデー回転測定

ファラデー回転(FR)は、磁場中に置かれた物質内で起こ

る旋光現象である。FR をはじめとする磁気光学効果は、強磁性体の磁区観測や磁気メモリの読出し法として利用されている。しかし、弱磁性体では効果が小さいため、分析法として応用されていなかった。そこでパルス磁石の強磁場を利用して系統的に弱磁性体の FR 測定を行った。その結果、常磁性体ではその磁気モーメントと相関があった²⁾。また反磁性体に対しては芳香族で大きな FR 角を示すことが分かった³⁾。その波長分散から、FR に影響する励起状態を推定できた。

4. ファラデー回転イメージング顕微鏡

偏光顕微鏡の試料部分にコイルを設置し、パルス磁場と同期した照明を入射することで FR 顕微鏡を構築した⁴⁾。基礎検討として有機液体の FR イメージングを試みたところ、芳香族性に基づくコントラストが得られた。また、 μm サイズの球状ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルを FR 角から識別できた⁵⁾。

5. 減衰振動磁場中における磁気ナノ粒子の応答

超常磁性酸化鉄ナノ粒子 SPION 分散液に前述の減衰振動パルス磁場(周波数 25 kHz–100 kHz)を印加し、磁場と平行方向の吸光度を測定した。振動磁場の印加に伴い、楕状の吸光度変化が測定された。詳細な解析や数値計算との比較により、交流磁場中での SPION 回転運動の機構を明らかにすることができた。この結果は、磁気温熱療法や磁気粒子イメージングのような SPION の交流磁化ダイナミクスを利用する新しい医療技術に対して重要な知見となるほか、ゲル架橋分子間のような局所空間での粘弾性測定法へ応用可能と期待できる。

参考文献

- 1) M. Suwa, H. Watarai: Anal. Chim. Acta, **690**, 137 (2011)
- 2) K. Miyamoto, et al.: J. Am. Chem. Soc., **131**, 6328 (2009).
- 3) M. Suwa, et al.: Anal. Sci., **29**, 113 (2013).
- 4) M. Suwa, et al.: Anal. Chem., **85**, 5176 (2013).
- 5) M. Suwa, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **393**, 562 (2015)

化学分析法に磁場を利用する幾つかの方法

(阪大・ナノサイエンスデザイン教育研究センター) 渡會 仁

近年の永久磁石の発達・普及により、手軽に 1mT~3T の磁場を扱うことができるようになった。磁石は子供たちも興味を示すところであるが、一度は利用を考えた研究者も多いことと思う。分析法において、磁場はすでに核磁気共鳴や電子スピン共鳴、原子吸光、質量分析、磁気ビーズ分離等で利用されているが、他にも様々な利用が考えられるので、ここに最近の研究例を紹介したい。磁場の作用は基本的に物理的作用であり、化学分析法に利用するには反応との絡みを考える必要がある。ここで利用する磁場の作用は、磁気力、電磁力および磁気光学効果である。これらの作用を化学の目で見ていくと、新たな現象が見えてくることもある。

1. 磁気力の利用

1. 磁気泳動モル比法¹⁾

磁化率は物質の同定や組成の決定に利用できる。例えば、水溶液中の微粒子への磁気力は、水溶液と微粒子の磁化率の差と、微粒子の体積または質量、および磁場と磁気勾配の積に比例する。そして、磁気力が微粒子に作用するとすぐに逆方向に粘性力が働き、一定の速度で泳動する。したがって、この磁気泳動速度の測定から微粒子の磁化率が求められる。例えば、直径 45 μm の C18 シリカゲル粒子に抽出試薬である HDEHP を担持し、水溶液中の Co(II)や Tb(III)の濃度を变化させて泳動速度を測定すると、モル比法と同等のプロットが得られ、錯体の組成が決定できる。

2. ゼロ速度磁気泳動法による磁化率の測定²⁾

媒体と微粒子の磁化率が等しい場合は、サイズや形状に関係なく、磁気泳動速度はゼロになる。常磁性イオンを加えたり、溶媒の種類を変えたりして媒体の磁化率を調節して粒子の泳動速度を測定し、速度ゼロとなる媒体の磁化率から、粒子の磁化率が決定できる。

3. 微粒子の落下速度への磁場効果³⁾

大気中の磁気勾配中を落下する微粒子の速度変化から、粒子の磁化率を求めることができる。これは、溶媒中では測定が困難な磁性トナーなどの測定に適する。

2. 電磁力の利用

1. マイクロ流路における電磁泳動攪拌⁴⁾

電磁力は磁場と電流により生ずる Lorentz 力であり、多

様な発生法が可能である。電解質溶液に電磁力が作用すると、その溶液中の粒子には電磁浮力が働くので、電磁泳動が観測される。マイクロ流路中の粒子の周りの電流密度は不均一であるため、大きな粒子の周りに小さな粒子が旋回し混合を促進する現象が見られる。

2. 電磁浮力による化学平衡シフトのラマン測定⁵⁾
ガラスセル壁にシステアミンを介して結合したポリスチレン微粒子を 100pN 程度の電磁浮力により引っ張ると、システアミンのゴーシュ型が減少し、トランス型が増大する様子がラマンスペクトルにより確認された。

3. 磁気光学効果の利用

1. キラル分子認識法への利用⁶⁾

磁気旋光効果は、分子の光学活性とは無関係に作用するので、キラルなアルコールに誘導されるポルフィリン集合体の円二色性を測定する際、磁気円二色性を対照としてキラリティーを評価することができる。

2. 磁場で誘起されるサニャック(Sagnac)効果⁷⁾

Sagnac 効果とは、1913 年に報告された高感度光干渉法である。この方法を用い、希薄な磁性ナノ粒子分散液が、磁場を印加すると複屈折を示すことを確認した。

3. 磁性ナノ粒子の磁気配向線二色性

磁性ナノ粒子分散液の UV 磁気線二色性が、ナノ粒子の回転拡散状態を高感度に反映する。これをプローブとして、様々な環境におけるナノ粒子の会合状態や分散状態を計測することができる。

参考文献

- 1) H. Watarai, J. Chen : Anal. Chem., 89, 10141 (2017)
- 2) H. Watarai, H. T. T. Duc, T. T. N. Lan, T. Zhang, S. Tsukahara : Anal. Sci., 745 (2014)
- 3) H. Watarai, R. Fan, J. Y. Liu, J. Djauhari : J. Magn. Magn. Mater., 462, 22 (2018)
- 4) M. Funaki, M. Suwa, H. Watarai : Anal. Sci., 33, 1013 (2017)
- 5) S. Wakiyama, H. Watarai : Anal. Sci., 33, 399 (2017)
- 6) H. Watarai, Y. Kurahashi : Anal. Chem., 88, 4619 (2016)
- 7) H. Watarai, Z. Chen, S. Chen : Anal. Sci., 32, 715 (2016)

蛍光 X 線分析法を用いた食品の簡易な原産地判別

(阪教大) ○横井 美穂, 横井 邦彦

〈序論〉食品の産地偽装の取り締まりを強化するため、農林水産省は、産地表示適正化対策委託事業を行っており、平成 29 年度では緑茶を含む 30 品目の食品を対象品目としている¹⁾。原産地判別を受託する際には、①軽元素安定化同位体比分析②重元素同位体比分析③微量元素分析④DNA 分析の 4 つの手法のうち、複数の手法の組み合わせが求められ、加えて、②③のいずれかを用いることが必須とされている。さらに、「国内産」及び「外国産」についてそれぞれ 50 点以上の試料を必要とし、判別率 95%以上が求められている。③に該当する方法として ICP-AES および ICP-MS が用いられているが、試料の溶液化を必要としないことが長所となり、蛍光 X 線分析法も頻繁に採用されている。本研究では、波長分散小型蛍光 X 線分析装置による 5 カ国(日本・中国・インド・スリランカ・台湾)の茶葉試料の原産地判別方法について検討した。

〈実験〉茶葉試料は、緑茶、紅茶、烏龍茶、黒茶、白茶を用い、日本産 51 試料、中国産 17 試料、インド産 11 試料、スリランカ産 11 試料、台湾産 11 試料の計 5 カ国 101 試料とした。蛍光 X 線強度の測定には、波長分散小型蛍光 X 線分析装置 Supermini (管電圧 50kV, 管電流 4.00mA, Pd ターゲット/Rigaku)を用いた。茶葉を 105°C で 1 時間乾燥させ、ラボ用粉砕機で粉砕し、再び 105°C で 2 時間乾燥後、25MPa の圧力でディスク状に成型し、測定試料とした。蛍光 X 線強度 (S/N>48) そのものに加えて、S または Rb の蛍光 X 線強度で規格化したデータをそれぞれ用いて、統計解析ソフト SPSS で線形判別分析 (以下 LDA) を行った。

〈結果・考察〉得られた蛍光 X 線強度を国別の平均値で比較すると、日本産で目立った特徴はなかったが、中国産では Si, Fe, Rb, インド産では Si, K, Fe, Cu, Sr, スリランカ産では Ca, Cu, 台湾産では Cl で大きな信号強度となり、加えて、スリランカ産で P, Mn, 台湾産で Zn が小さな信号強度となった。

14 元素 (Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr) の蛍光 X 線強度を用いた LDA において、判別率は、国

内外で 93.1%, 5 カ国間で 89.1% にとどまった。判別率の改善のために 14 元素中の特定元素強度を用いて他元素強度を規格化した。また、5 カ国間の判別において、中国・インドとスリランカ間で、並びに日本と台湾間で誤判別が生じたことに着目し、第 1 段階で中国・インド・スリランカを一方のグループ、日本・台湾を他方のグループに分け、第 2 段階で各国に分けることにした (図 1)。

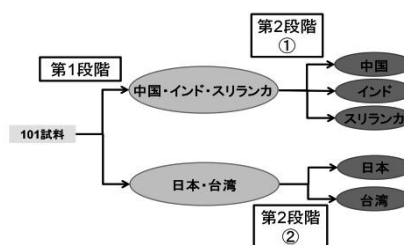


図1 2段階の線形判別分析

その結果、S で規格化をすると、2 つのグループ間、並びに中国・インド・スリランカ間で、100%判別することが出来た。日本・台湾間では、Rb で規格化をした場合に誤判別数が最少の 4 試料となった。従って、国内外並びに 5 カ国間で判別率を 96.0% とすることが出来た。以上より、茶葉の原産地判別において、蛍光 X 線強度の規格化と 2 段階の線形判別が有効であると考えられ、茶葉以外の食品への蛍光 X 線強度の規格化と 2 段階の線形判別の応用が期待できる。

平成 30 年度の産地表示適正化対策委託事業では、対象品目が米穀のみとなった¹⁾。そこで、蛍光 X 線分析を用いた米の原産地判別を試みるために、宮城県産ササニシキの蛍光 X 線強度を測定した。その結果、Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn の 12 元素の蛍光 X 線強度 (S/N>115) を測定することができた。今後、日本産と外国産の米試料において 12 元素の蛍光 X 線強度を測定し、それらを用いた原産地判別方法について検討したいと考えている。

〈文献〉

1) 平成 29 及び 30 年度産地表示適正化対策委託事業 (農林水産省)

P07

超分子機能を利用した蛍光イオンセンサーの開発

(阪教大) ○久保 埜 公二, 日野 隼輔, 門 貴美子

1. 水溶液中で発光する金属錯体の合成とアニオン定量試薬の開発

イオン定量法の1つに蛍光分析法があるが、この方法では蛍光性試薬と標的イオンとの相互作用を利用して、蛍光スペクトルを変化させることで定量を行う。そこで、特定イオンと特異的な相互作用する試薬の開発が望まれるが、蛍光性化合物は水溶液中で消光するものが多く、実用的な蛍光分析試薬は少ない。本テーマは、水溶液中で発光する新規蛍光性配位子を設計し、これと Zn(II) 塩などとの錯体をプローブとしたアニオン定量試薬の開発を行うものである。ここでハロゲン化物イオン (X) を含む Zn(II) 錯体は、X が解離しやすいと水に易溶となり、配位能が高いアニオンと交換可能であることから、これらの分析試薬となる。最近開発した Zn(II) 錯体 (図1) は、水溶液中で二リン酸水素イオン (HPPi) と高選択的に三元系錯体を形成して消光するため、HPPi の定量が可能である (図2)。今後はこの錯体を改良し、生命活動の鍵を握る ATP・ADP の定量も視野に入れて研究を行う予定である。

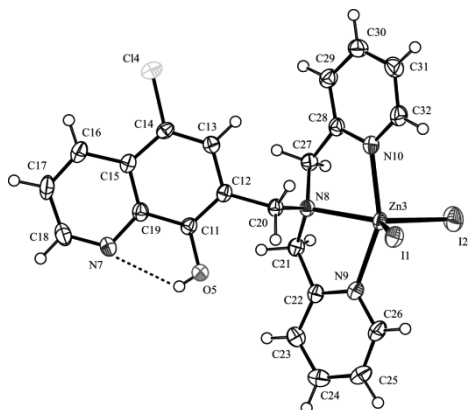


図1 水溶性 Zn(II) 錯体の分子構造

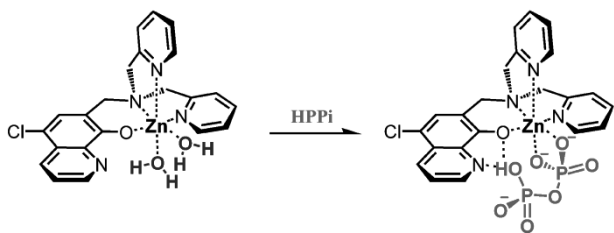


図2 HPPi との三元系錯体の生成反応

2. エネルギー移動発光型イオンセンサーの開発

このテーマは、配位結合や水素結合が可能な蛍光性試薬を合成し、これと Zn(II) やリン酸イオンなど、生命活動に欠かせないイオン種を選択的に超分子化させることによって蛍光スペクトルを大きく変化させ、ターゲットとなるイオンの超微量定量を目指すものである。最近では、アセトニトリル溶液中ではあるものの、配位結合・水素結合が可能な蛍光性化合物 (T4PyA) と水素結合部位を有する β -ジケトンの Zn(II) 錯体 (Zn(bmpp)₂) との組み合わせによって、プロトン共存下でリン酸二水素イオンを取り込んだ超分子錯体 (図3) の生成が確認された。この超分子錯体はエネルギー移動を伴う発光応答を示すため (橙色に発光, 図4(c)), リン酸水素イオンの高感度検出が可能である。現在、この定量法の最適条件と妨害イオンの除去に関する検討や、実試料 (水溶液) への展開を含めて実用化に向けた研究に取り組んでいる。

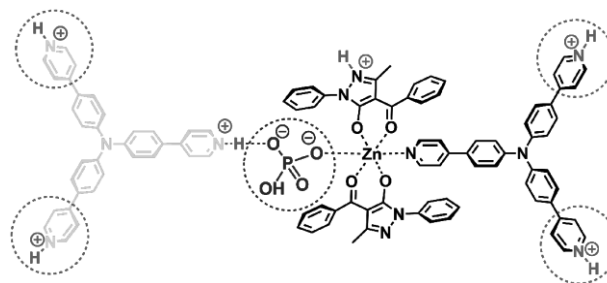


図3 予想される超分子錯体のモデル図

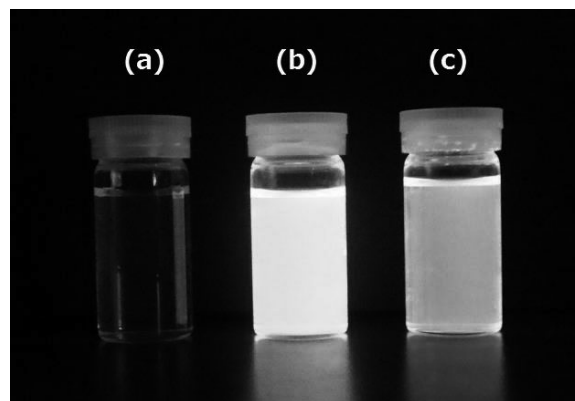


図4 UV 照射時の溶液 (a) T4PyA + Zn(bmpp)₂ + 3H⁺, (b) T4PyA のみ, (c) T4PyA + Zn(bmpp)₂ + 3H⁺ + H₂PO₄⁻

(阪工大工) 森内 隆代、○井上 翼

・緒言

CTG(cyclotriguaiacylene)誘導体はイオンや分子の包接に適したメガホン状構造の空孔を持つ化合物であり、特に1990年代フラーレンの包接が確認されてからは、様々なCTG誘導体が認識化合物として設計されてきた(Fig. 1)。ここで、ホウ素化合物は水や空気に安定で取り扱い

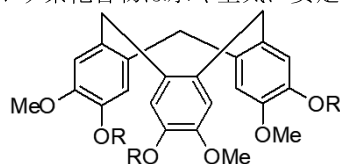


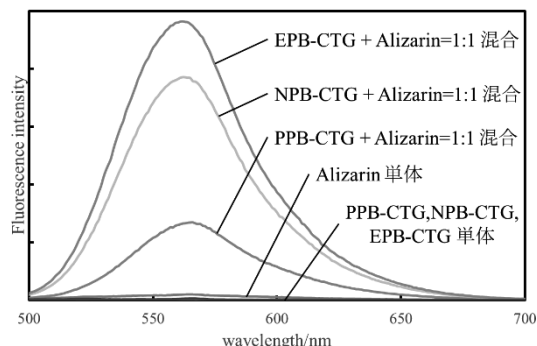
Fig. 1 CTG誘導体

やすく、毒性が低いといった特性があることから、実験室から工業スケールまで幅広く利用されている。2008年ホウ素を含むCTG誘導体が初めて創製され、トルエンを包接してオルガノゲルやキセロゲルを形成した。また、2012年に創製された含ホウ素CTG誘導体は、2次元共有結合性有機フレームワークを形成した。しかし、未だこれらの報告例しかない。現在、本研究グループでは、フェニルボロン酸エステルを有する含ホウ素CTG誘導体の創製に取り組んでいる。そして、創製したフェニルボロン酸エステルを有する含ホウ素CTG誘導体が、カテコール骨格を持つ色素を特異的に認識することを見出した。さらに、色素付加体が、イオンや分子に対して認識能を有する新規複合体であることを、蛍光発光強度測定により論証した。

・結果

CTGと*m*-(bromomethyl phenyl)boronic acid pinacol esterを弱塩基性条件下で反応させることにより、ピナコール保護基を有する含ホウ素CTG誘導体PPB-CTGを創製した。さらに、PPB-CTGからピナコール基の脱保護を行った後にNeopentyl glycolおよびEthylene glycolを反応させ、NPB-CTGとEPB-CTGをそれぞれ得た。

創製した3種の新規含ホウ素CTG誘導体は、いずれも蛍光性を示さなかったが、Alizarinと混合することで大幅な蛍光増光が確認された(Fig. 2)。また、EPB-CTG、NPB-CTG、PPB-CTGの順で増光度合いは大きくなった。このことから、各含ホウ素CTG誘導体は保護基が脱離した後Alizarinと反応していると考えられ、増光度合い

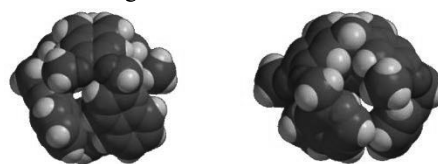
Fig. 2 Alizarinの含ホウ素CTG誘導体添加による蛍光スペクトル変化 (5.0×10^{-6} M, acetone, $\lambda_{ex}=483$ nm)

は保護基の脱離のしやすさ、つまり、ボロン酸エステルの安定性に起因すると思われる。

次に、NPB-CTG及びEPB-CTG-Alizarin付加体の強い蛍光発光を用いて、蛍光性を持たない糖類に対する分子認識を試みた。様々な糖類の中で、D-Mannitol、D-Sorbitol、Galactitolを添加した時のみ蛍光強度が減少したことから、NPB-CTG及びEPB-CTG-Alizarin付加体が糖アルコールを選択的に認識することが分かった。

一方では、弱い蛍光性を示したPPB-CTG-Alizarin付加体を用いて、アニオンに対する識別能を調べた。PPB-CTG-Alizarin付加体の蛍光発光強度は、フッ化物イオンを添加することで大幅に増加した。他のアニオンを添加してもほとんど変化が見られなかったことから、PPB-CTG-Alizarin付加体がフッ化物イオンを選択的に認識することが分かった。

当グループでは、含ホウ素CTG誘導体の他に様々なCTG誘導体を創製している(Fig. 3)。例えば、CTGに2-quinolinyl methyl基を導入したCTG誘導体の創製に成功し、この2-quinolinylmethyl CTGは、 Cu^{2+} を選択的に識別する増光型蛍光センサーとしての機能が認められた。また、pyridineを導入した2-pyridinylmethyl CTGは、 Cu^{2+} 選択的消光型蛍光センサーとして作用した。さらに、これらのCTG誘導体をイオノフォアとしたイオン選択性電極(ISE)は、高い Ag^+ 選択性を示すことを見出した。

Fig. 3 Ag^+ 選択性イオノフォア

新規ポリウレタンを膜材料とする唾液硝酸イオン ISFETs のドリフト評価

(阪工大工¹, 産総研先端フォトバイオ², 神大院人間発達³, 阪大院工⁴)

○金時 卓哉^{1,2}, 脇田 慎一^{2,3,4}

1. 緒言

一酸化窒素(NO)は血管弛緩因子、神経伝達物質、活性酸化窒素種など多彩な生理作用を有する¹⁾。NOは生体中で速やかに硝酸イオン、亜硝酸イオンに分解される。唾液 NO 代謝物は、運動負荷による血圧制御や緊張時の末梢血管の虚血再還流の制御に関わることから自律神経系ストレス指標候補であると報告した²⁾。

イオン選択性電界効果トランジスタ(ISFETs)は唾液硝酸イオンの迅速かつ on-site 計測に適している。当研究室では、新鮮唾液で桁違いに多く存在する NO 代謝物である硝酸イオンを対象とした ISFETs の研究開発を行っている。ISFETs に使用する膜材料はポリ塩化ビニル(PVC)が一般的であるが、唾液硝酸イオン計測時に激しいドリフトを生じる課題がある。ドリフト原因は、主に唾液中の炭酸水素イオン³⁾と糖タンパクが pH 応答に影響を与えると推察されている。そこで、我々は膜材料に着目し、比較的ドリフトの少ないポリウレタン(KP-13)よりも優れた新規ポリウレタンを報告した³⁾⁴⁾。本発表では、ドリフトの原因解明、及び新規ポリウレタンの有効性を検証するために取り組んだ内容を紹介する⁵⁾⁶⁾。

2. 実験

硝酸 ISFETs はイオン感応物質([Cu(bcp)₂]NO₃)、可塑性剤(NPDDE)及び、各種ポリウレタンを溶解させた液膜カクテルを特注 mV チェッカの pH 感応ゲート部にキャストして作製した。作製した唾液硝酸 ISFET 型チェッカを Fig. 1 に示す。一晚揮散させた後、各硝酸 ISFETs



Fig. 1 唾液硝酸 ISFET 型チェッカ

に関する検量線、選択性、初期ドリフトの評価を行った。初期ドリフトは、硝酸カリウム標準溶液、炭酸水素添加標準溶液、ムチン添加溶液、人工唾液を調製し、各溶液に約 8 時間浸漬して硝酸 ISFETs の応答値変化を測定した。

3. 結果と考察

ドリフトの主要な原因は、唾液共存物質であるムチン及び炭酸水素イオンであると推察されるため検討した。

一方、新規ポリウレタンの有効性の検証は、分子量の異なる類似体と比較検討することで行った。いくつかの類似体新規ポリウレタンを膜材料とする ISFETs は再現性のある応答を得られなかった。初期ドリフト計測は、一般的な膜材料である PVC と同等の検量線及び選択性を得られた膜材料のみ行った。新規ポリウレタンを膜材料とする ISFETs は、唾液に対して高いドリフト抑制効果を示した(Fig. 2)。また、分子量の大きい膜材料ほど高いドリフト抑制を示す傾向が見られた。

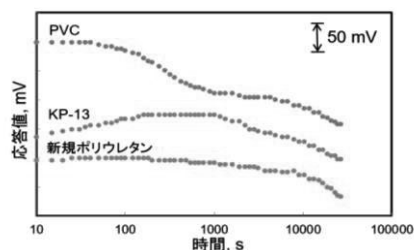


Fig. 2 人工唾液初期ドリフト

参考文献

- 1) 脇田慎一, ストレス科学, **30**, 279 (2016).
- 2) P. Berbvelde *et al.*, Elsevier, **23**, 47-49 (1988).
- 3) S. Wakida, *Biosens. Chem. Sensors, Amer. Chem. Soc.*, **487**, 246-251 (1992).
- 4) 大崎脩仁ほか, 日本分析化学会 2017, Y2109.
- 5) 大崎脩仁ほか, 分析化学討論会 2018, G2003.
- 6) 金時卓哉ほか, 日本分析化学会 2018, P1018.

全視野型蛍光X線イメージングと圧縮センシングによる超解像解析の試み

(阪市大院工¹) ○山内 葵¹, 三田 昇平¹, 岩崎 正寛¹, 林 和則¹, 辻 幸一¹

1. はじめに

近年、材料の高機能化や電子部品の微細化、ナノテクノロジーの発展により、微小領域の元素分析が重要となっている。元素分布を得る手法の一つである蛍光 X 線 (XRF) イメージングは、微細なビームを走査していき元素分布像を取得する走査型と、試料の広範囲に X 線を照射し 2 次元検出器で蛍光 X 線を検出する全視野型の 2 種類がある¹⁾。全視野型において得られるイメージの空間分解能は、光学素子や 2 次元検出器のピクセルサイズ等の実験的な制限を受ける。そこで、研究室で全視野型の蛍光 X 線イメージング装置を自作し²⁾、圧縮センシングに基づく超解像画像処理を適用することで XRF イメージの改善を試みたので報告する。

2. 実験

作成した装置の概要図を Fig. 1 に示す。X 線管は封入式 X 線管 (リガク製、Mo ターゲット) を用い、1 次 X 線は X 線シャッター (Vincent Associate 社製) により、露光時間を制御している。X 線 CCD カメラは iKon M (Andor 製) でセンサーの大きさは 13.3 x 13.3 mm、各ピクセルサイズは 13 μm x 13 μm、ピクセル数は 1024 x 1024 pixel となっている。蛍光 X 線の位置情報を保持するために CCD センサーの直前に直線型ポリキャピラリー (XOS 製) を配置している。X 線 CCD カメラの各ピクセルにおいて、シングルフォトンカウンティング解析を行い、蛍光 X 線イメージングを行った。

また、この複数枚の XRF イメージから圧縮センシングの手法により高解像度のイメージを得ることを試みた。

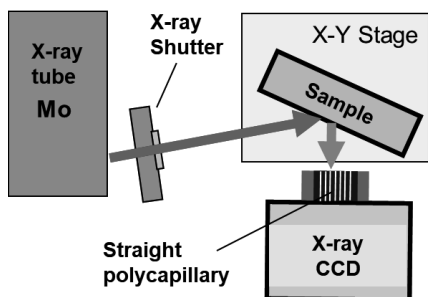


Fig.1 Experimental setup for FF-EDXRF imaging spectrometer.

Fig. 2 に示す

ように、低解

像観測画像ベクトル(y)は高解像画像ベクトル(x)に対する線形観測としてモデル化され、さらに辞書行列(G)を用

$$y = Ax = AGz$$

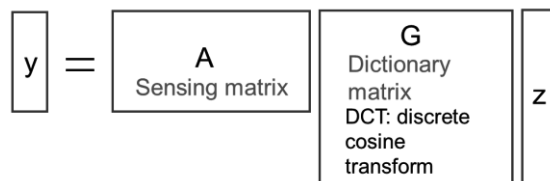


Fig. 2 Concept of compressed sensing.

いて高解像画像ベクトル(x)を疎ベクトル(z)で表現することで、圧縮センシングの問題として定式化した。

3. 結果と考察

空間分解能や定量性などの性能評価は、当日に報告する。圧縮センシング処理は、電子基板上の「IC16」部分における Ti Kα イメージで行った。低解像度イメージにおける測定条件は、X 線管出力が 30 kV、20 mA、フレーム数は 6000 frame で露光時間は 0.05 s/frame、Bin 4 で測定を行った。低解像度イメージは、10.4 μm ずつ X, Y 方向にそれぞれずらしながら計 25 枚取得し、この低解像度イメージから、圧縮センシング処理 (FISTA) により高解像度イメージを得た。Fig. 3 に試料写真と、処理前のイメージ(低解像度)、処理後のイメージ(高解像度)を示す。低解像度イメージと比較して、処理後の高解像度イメージは明瞭なイメージを得ることができた。発表では、圧縮センシングの処理前、処理後の空間分解能の比較なども報告する。

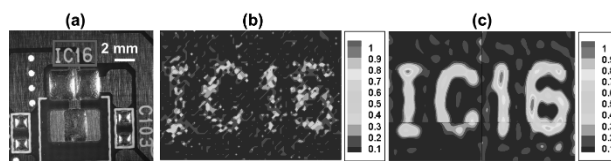


Fig. 3 (a) Photograph of electronic circuit board, (b) Ti Kα low resolution image and (c) Ti Kα high resolution image constructed after compressed sensing process.

[参考文献]

- 1) K. Tsuji, T. Matsuno, Y. Takimoto, M. Yamanashi, N. Kometani, Yuji C. Sasaki, T. Hasegawa, S. Kato, T. Yamanda, T. Shoji, N. Kawahara, *Spectrochim. Acta Part B*, **113**, 43-53 (2015).
- 2) 瀧本 雄毅, 山梨 眞生, F.P.Romano, 辻 幸一: X 線分析の進歩, **48**, 159-168 (2017).

Ga₂O₃系光触媒によるCO₂還元反応

(阪市大院工¹, 阪市大複合先端機構²) ○伊藤 良太¹, 赤柄 誠人¹
 河口 悠¹, 加藤 由真¹, 小澤 晃代¹, 吉岡 ころろ¹, 山本 宗昭²,
 吉田 朋子²

酸化ガリウム(Ga₂O₃)は水存在下で光照射を行うことで温室効果ガスであるCO₂を削減し、工業的に有用であるCOを生成することが報告されている。[1]当研究室ではこのような光触媒作用を持つGa₂O₃について、他の金属酸化物への担持や結晶相制御による光触媒活性の向上や、光触媒反応機構の解明、可視光応答化など様々な研究を行っている。今回は担持によるGa₂O₃光触媒の活性向上について紹介する。

光触媒のCO₂還元反応は触媒表面で起こっているために比表面積の大きな担体にGa₂O₃を担持することで反応表面を増加させることができる。また、Ga₂O₃と担体との相互作用を起こすことでGa₂O₃の構造を変化させることができる。このように光触媒反応では構造、特に表面構造が活性に大きな役割を及ぼしているために詳細な構造解析が不可欠となっている。本研究では担体にγ-Al₂O₃を用い、Ga₂O₃担持量によるGa₂O₃結晶相の変化と、その光触媒活性への影響について調べた。

試料の調製は含浸法で行った。200 mLの蒸留水に1.0 gのγ-Al₂O₃とGa(NO₃)₃・8H₂Oを担持量が0(Al₂O₃のみ)、5, 10, 20, 40, 60, 100(Ga₂O₃のみ) wt%となるように秤量して加え、蒸発乾固をさせた後、823 Kで4時間焼成することにより試料を得た。各試料について水によるCO₂還元反応実験とXRD測定、Ga L₃-edge XANES測定を行った。還元反応実験では石英製の反応セルに試料0.1 gと1 MのNaHCO₃水溶液10 mLを加えて、CO₂ガスを3 mL/minで流しながらXeランプ(波長250 nm付近で35 mW/m²)で発生させた光を照射し、反応生成物をガスクロマトグ

ラフ(GC-TCD)を用いて分析した。Fig.1に調製した試料のCO₂還元反応実験の結果を示す。5, 10, 20 wt% Ga₂O₃担持試料では未担持のGa₂O₃よりも低活性であったが、40, 60 wt% Ga₂O₃担持試料では高活性を示しCO選択性もGa₂O₃と同程度となっていた。Fig.2は担持されたGa₂O₃のみの回折線を示すために、各試料のXRDパターンからAl₂O₃のXRDパターンを差し引いたものである。低活性試料ではα-Ga₂O₃の単相を示したが、高活性試料ではα-Ga₂O₃とγ-Ga₂O₃の混相となっていることが分かった。このようにGa₂O₃結晶構造の違いによるCO₂還元活性の変化が認められた。

Fig.3に各試料のGa L₃-edge XANESスペクトルを示す。1120 eV付近のピークはGa-O-Al結合を示唆し[2]、Al₂O₃に担持した試料でのみ認められる。このピークは低担持量の試料ほど顕著に現れており、Al₂O₃との相互作用の強いα-Ga₂O₃構造が形成していると推測される。α-Ga₂O₃とγ-Ga₂O₃の混相構造となっている40 wt%担持試料と60 wt%担持試料を比較すると、後者は1120 eVのピークが小さくなっている。XPS測定から担持量が40 wt%から60 wt%に増加すると表面のGa₂O₃の割合が急激に増加することが示唆されていることを考慮すると、60 wt%担持試料では、Al₂O₃と相互作用するGa₂O₃の割合が減少し、CO生成活性が低下したことが考えられる。

[1] N. Yamamoto, T. Yoshida, S. Yagi, Z. Like, T. Mizutani, S. Ogawa, H. Nameki, H. Yoshida, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 12 (2014) 263-268.

[2] K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, Chem Commun., 1996 1827-1828

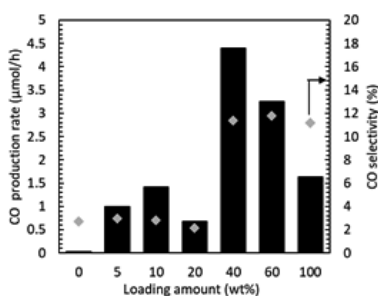


Fig.1 各試料におけるCO生成速度の比較

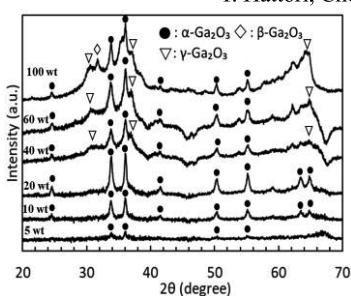


Fig.2 各試料のXRDパターンからAl₂O₃のXRDパターンを差し引いたもの

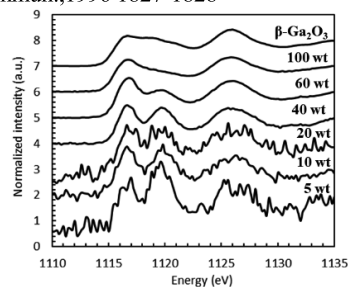


Fig.3 各試料のGa L₃-edge XANESスペクトル

固体ナノ構造表面に生じる増強電場を利用した光捕捉；捕捉力の定量的評価

(阪市大院理¹・スウィンバーン工大² 北大院理³)

○荻田 修平¹、東海林 竜也¹、Denver Linklater²、Saulius Juodkazis²、
加藤 郁也³、村越 敬³、坪井 泰之¹

【緒言】

物質に作用する光圧は粒子サイズの減少に伴い著しく減少するため、ナノメートルサイズの粒子を安定に捕捉することは容易ではない。これに対し、昨年、我々はシリコンの針状ナノ構造体（ブラックシリコン：B-Si）を用いた NASSCA 光ピンセット（Nano-Structured Semi-Conductor-Assisted Optical Tweezers；NASSCA-OT）を開発した¹⁾。B-Si は単結晶のシリコンウエハーをプラズマドライエッチングすることにより得られる。この B-Si に光を照射するとナノ粒子を効率的に捕捉できる。このとき B-Si 表面で光が多重散乱し電場が局所的に増強され、急峻な電場勾配が形成される。これにより、粒子に作用する光圧が増強されると考えられる。このような NASSCA-OT の捕捉メカニズムや機能の解明に向けて、光ピンセットの主要スペックである捕捉力を評価することは必要不可欠である。本研究では NASSCA-OT の捕捉力を捕捉粒子の運動解析により定量的に評価した。それに加え、DNA や合成高分子の光捕捉が実証され近年注目を集めている貴金属ナノ構造体を用いたプラズモン光ピンセット（Plasmonic Optical Tweezers; POT）²⁾ と NASSCA-OT の捕捉力の比較を行った。

【実験】

捕捉対象物である蛍光色素含有ポリスチレンナノ粒子（直径 500 nm）の分散水溶液を、B-Si 基板もしくは金ナノピラミッドダイマー集積基板（プラズモン構造体）に接触させ、試料セルとした。各構造体に cw 近赤外レーザー（波長 808 nm）を照射し集光位置に単一の粒子を捕捉し、その運動を CMOS カメラ（120 frames/s）で動画撮影した。各フレームの捕捉粒子の重心座標を画像解析より求め、捕捉された粒子の位置の変位とその頻度から捕捉力を表す Stiffness を決定した。

【結果と考察】

POT と NASSCA-OT で捕捉した粒子の運動軌跡を Fig.1 に示す。入射光強度 35 kW/cm² における POT では、貴金属に光照射した際に生じる光熱効果により捕捉が阻害され捕捉粒子はレーザー照射範囲内で熱揺らぎを示した(Fig.1 (a))。より強く捕捉するには入射光強度を増加すればよいが、光熱効果の影響も増加するため捕捉が困難となる。これに対し、NASSCA-OT は入射光強度 600 kW/cm² でレーザー照射範囲の中心において揺らぎの殆どない強固な捕捉を実現できた(Fig.1 (b))。このときの Stiffness は 21 fN/nm であった。この値は POT の Stiffness より 100 倍以上大きく NASSCA-OT は強力な光ピンセット法であることが証明された。

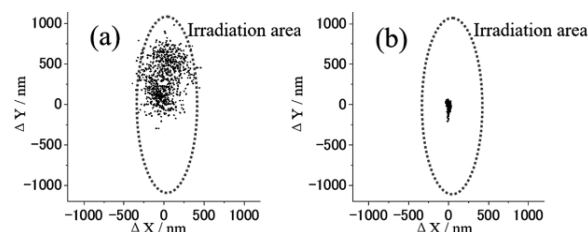


Fig.1 The plot illustrates the position of a trapped particle with POT (a) or NASSCA-OT (b).

【文献】

- 1) T. Shoji, A. Mototsuji, A. Balčytis, D. Linklater, S. Juodkazis, Y Tsuboi: *Sci. Rep.*, **7**, 1229 (2017).
- 2) T. Shoji, Y. Tsuboi: *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2957 (2014).

光ピンセットにより形成した温度応答性ポリ (*N,N*-ジエチルアクリルアミド) マイクロ液滴の顕微分光分析

(阪市大院理) ○松本 充央, 東海林 竜也, 坪井 泰之

背景

ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) は水中で室温では均一に水に溶解するが、ある臨界温度 (LCST) 以上になると、高分子鎖が脱水和・凝集により高分子集合体を形成 (相分離) する。以前より、このような高分子集合体が提供する微小な疎水環境場を温度応答性クロマトグラフィーや微量物質の濃縮場へ応用する新たな分析手法が提案されている¹⁻³⁾。これらの応用では、高分子集合体の含水率が非常に重要な因子となるが、これまで含水率に関する知見は極めて限られていた。

これに対し最近我々は、光ピンセットにより単一の PNIPAM 集合体を形成・捕捉することで、PNIPAM 集合体のみを分光分析し含水率を決定することに成功した (Fig. 1a)³⁾。今回我々は、PNIPAM の構造類似体であり水中での LCST が近いポリ (*N,N*-ジエチルアクリルアミド) (PDEA) に着目した。そして、光ピンセットによる PDEA 集合体を形成・捕捉と、光捕捉した PDEA 集合体の含水率の決定を目的とした。

結果と考察

PDEA ($M_w = 66000$, $M_w/M_n = 1.4$) の水溶液中に近赤外レーザー光 ($\lambda = 1064$ nm) を強く集光したところ、光ピンセット効果により集光点付近で液滴状の PDEA 集合体が直ちに形成され、安定に捕捉された (Fig. 1b)。この液滴は時間と共に急速に成長し、およそ 5 分程度で一定サイズ (約 10 μm) へと達した。蛍光顕微鏡観察から、光捕捉した PDEA 液滴の内部では、より小さな多数の水リッチ相が流動していることがわかった。このような不均一構造の形成は定常加熱では確認できなかった。このことから、この特徴的な相分離構造の形成は、光の作用と溶媒の光熱効果がカップリングした特異な現象であると考えられる。

次に、光捕捉した PDEA マイクロ液滴の顕微ラマンスペクトルを測定した (Fig. 1c)。高分子の CH 伸縮振

動バンド (2800–3050 cm^{-1}) と水の OH 伸縮振動バンド (3100–3700 cm^{-1}) の面積比から、液滴中の含水率を平均 60 wt% と決定した。これは PNIPAM の場合と比べ 1.5 倍も多く、PDEA マイクロ液滴が相分離後も依然として多くの水を含んでいることを意味する。

結論

本研究では、光ピンセットにより PDEA マイクロ液滴を形成・捕捉し、その液滴の顕微ラマン分光分析を行った。その結果、PDEA 液滴の内部構造と含水率が PNIPAM の場合とは著しく異なることを見出した。以上より、高分子側鎖という微視的構造の僅かな違いが巨視的な集合体の物性に顕著に反映されたと結論付ける。

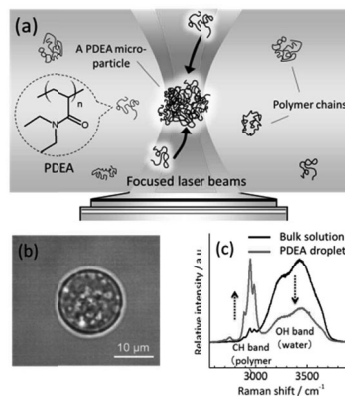


Fig. 1 (a) An illustration of optical trapping for polymer chains. (b) A microscopic image of an optically-formed micro-droplet of PDEA. (c) Micro-Raman spectra of an aqueous PDEA solution and the micro-droplet.

参考文献

- 1) 西尾忠, 金澤秀子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 163 (2010).
- 2) 齋藤徹, 松原チヨ, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **5**, 221 (2003).
- 3) 東海林竜也, 坪井泰之: 高分子論文集 **75**, 243 (2018).

P14

含水高分子への低分子吸着過程のATR-IR 分光分析とケモメトリックス解析

(阪電通大院工) ○田中健登, 森田成昭

我々はこれまでに抗血栓性高分子である poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) に bisphenol A (BPA) が吸着する事を報告している。本研究では、水と接した PMEA に BPA が吸着する過程を in situ ATR-IR 法を用いて測定し、得られた時間依存スペクトルを解析した結果を報告する。溶媒キャスト法によって ZnSe 半球プリズムの平坦面に、PMEA フィルムを成膜した。この時の膜厚は、ZnSe/PMEA 界面で発生する近接場光のもぐりこみ深さより厚くなるようにした。成膜した PMEA フィルムを in situ ATR-IR セル中で純水により十分にプライミングした後、参照スペクトルを測定し、時間依存スペクトル測定を開始した直後にセル中の液体を純水から BPA 水溶液に置換した。同様の操作を 30、100、340 ppm の各濃度で行った。図 1 に得られた各濃度の時間依存スペクトルを示す。測定した各スペクトルは濃度によって複雑に変化している事が見て取れた。この為、PMEA、BPA、水における特徴的なピークの強

度変化から、濃度変化を正しく読み取ることができなかった。そこで各成分の濃度変化を正確に見積もる為に multivariate curve resolution (MCR) 解析を行った。この解析から各成分の信号強度の時間変化を得ることが出来た。その後、二成分の緩和関数を用いてフィッティングした結果を図 2 に示す。BPA の強度変化を確認すると、どの濃度も指数関数形で増加している事が分かった。同様に PMEA の強度変化を確認すると、濃度に依存して一度強度が減少し、その後増加している事が分かった。この事から、BPA が PMEA に吸着すると同時に PMEA が膨潤し、その後脱水しながら PMEA が収縮することが示唆された。また、各濃度の時間依存スペクトルにおける 3800 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} の水の OH 基に帰属されるバンドを使って、水和水の構造変化を考察した。その結果 BPA 濃度が増加するにつれて、自由水、中間水、不凍水の順に相互作用の強い水和水を脱水させることが示唆された。

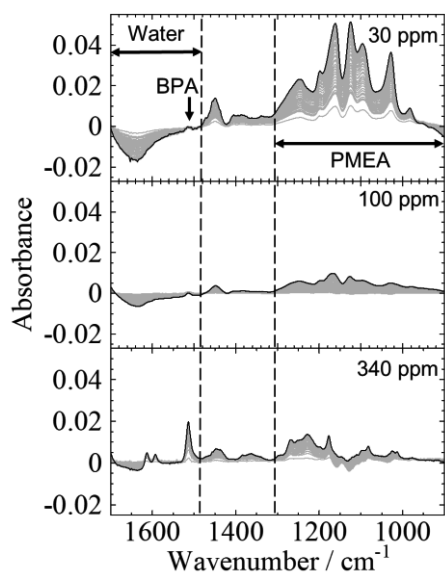


図1 BPA が PMEA に吸着する過程の時間依存スペクトル

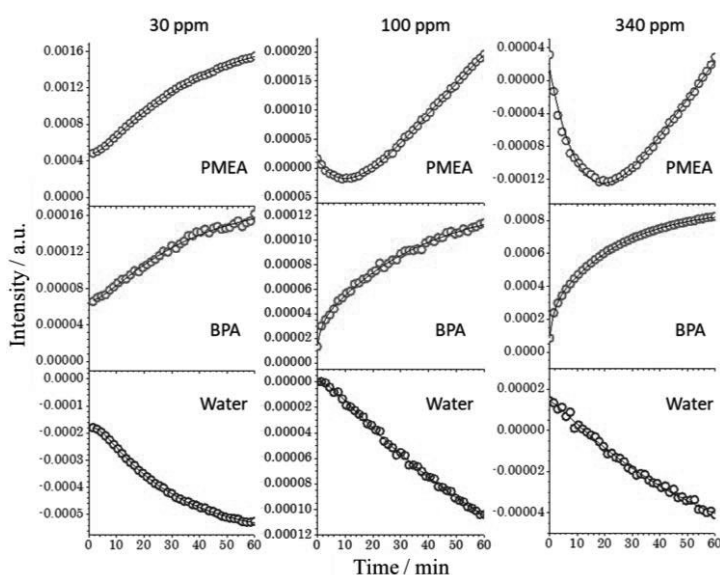


図2 MCR によって求めた各成分の信号強度の時間変化

極限濃度色素液体に基づく 高感度・高速センサー薄膜の開発と マイクロ分析デバイスへの応用

(阪府大院工¹, 阪府大工²) ○水田 巽¹, 高居 周生¹, 丹羽 祐介¹,
西畑 俊輝¹, 大石 綾太郎², 末吉 健志¹, 遠藤 達郎¹, 久本 秀明¹

背景

我々は、イオン電極で汎用されてきた可塑化ポリ塩化ビニル(PVC)膜を固定したキャピラリーアレイ型光学センサーを開発してきた。可塑化 PVC 膜は高分子液膜としての性質を示し、油水界面での抽出・界面反応によって、膜の可塑剤中に保持した色素分子の変色・発蛍光応答から多様な対象を分析でき、これまでにタンパクの1ステップイムノアッセイ[1]・イオンセンシング[2]・バイオセンシング[3]等の例を示してきた。

これまで我々は用いる色素として蛍光色素分子を用いてきたが、今後目視・画像解析に基づく遠隔医療等への適用を考えた場合、高輝度光源や検出装置の必要な蛍光よりも、光吸収で高い変色コントラストを示す膜の開発が必要になる。しかしながら、吸光色素分子を保持した可塑化 PVC 膜で高い変色コントラストを実現するには、膜厚の増加、あるいは色素濃度の増加が要求されるが、それぞれ応答時間の延長、可塑剤への色素分子溶解度の限界による析出の問題があった。そこで我々は最近、「色素分子自身の液状化」に着目した。これは、極限濃度の色素を含むため、変色コントラスト性能と応答時間性能を極限まで向上させたセンサー膜開発実現が期待できる。

今回は、疎水性イオン液体を利用した色素分子の液状化、液状化色素分子を用いた PVC 膜の応答特性[4]、及び PVC 膜のマイクロ分析デバイス応用等、最近の成果を報告する。

① アニオン応答性疎水性色素液体の開発

ここでは色素としてフルオレセイン誘導体、またはクマリン誘導体アニオンと、嵩高い4級ホスホニウムカチオン(P₆₆₆₁₄)からなる色素液体を合成し、可塑剤として応用したところ、わずか数百 nm の膜厚で高い吸光度応答や、高コントラスト変色を示す PVC 膜の作製に成功した。プロトンと様々なアニオンの協同抽出に基づく応答特性を調べたところ、アニオン選択性は疎水性の序列に

従うことが明らかになった。

また、抗血液凝固剤として知られるポリアニオンのヘパリンセンシングへ適用したところ、極薄膜であるため、従来の PVC 膜センサーでは数十分を要したヘパリンセンシングをわずか数十秒で実現できることを明らかにした。

② カチオン応答性疎水性色素液体の開発

ここでは、P₆₆₆₁₄・Ca²⁺イオノフォアをイオン対としたイオン液体とカチオン性色素・Ca²⁺イオノフォアのイオン対(固体)の混合により、カチオン応答性疎水性色素液体を開発した。これを可塑剤とした PVC 膜は高コントラスト・高速かつ Ca²⁺選択的変色を示し、イオン交換抽出の原理に基づくカチオンセンシングにも適用できることを明らかにした。

③ マイクロ分析デバイスへの応用

疎水性色素液体を用いた PVC 膜を均一な膜厚でマイクロ流路内特定位置に固定化する方法としてポリビニルアルコールを犠牲層とする新規固定化方法を開発し[5]、これに基づくマイクロ流路型デバイス内の PVC 膜変色を利用した画像解析型センシングにも成功した。

まとめ

我々は、高分子液膜センサーの高感度化の方法として、「疎水性色素液体」の利用を提案し、極限濃度の色素を含む液膜の作製・分析応用の基礎的知見を得ることに成功した。今後は、色素液体の構造設計により、選択性の向上も期待できるのに加えて、マイクロ分析デバイスを用いた多種同時分析も期待できる。

参考文献

1. S. Funano, et al.: *Analyst*, 140, 1459 (2015)
2. H. Hisamoto, et al.: *Anal. Chim. Acta*, 556, 164 (2006)
3. E. Tsutsumi, et al.: *Chem. Lett.*, 39, 439 (2010)
4. T. Mizuta, et al.: *Sens. Actuators B*, 258, 1125 (2018)
5. T. Mizuta, et al.: *Anal. Sci.*, 34, 517 (2018)

簡便・迅速・高感度 マイクロスケール電気泳動バイオアッセイの開発

(阪府大院工) ○末吉 健志

緒言

複雑な生体試料の正確な分析は、生命科学関連研究や医学・薬学系研究において非常に重要である。中でも、生体関連物質の特異的相互作用・応答を利用して測定するバイオアッセイは、高い選択性・感度から広く用いられている。その一方で、従来のバイオアッセイには高コスト、長い測定時間、煩雑な実験操作などの欠点があった。そこで、近年、バイオアッセイのマイクロスケール化による低コスト化、測定時間短縮、操作簡略化が進められてきた。当研究グループでも、ガラス毛细管(キャピラリー)やマイクロ流路チップを用いた簡便・迅速なバイオアッセイをこれまで開発してきた¹⁾。しかしながら、マイクロスケール化に伴う光路長・物質質量減少に起因する低い検出感度が課題であった。

本研究では、マイクロスケールバイオアッセイとマイクロスケール電気泳動に基づくオンライン試料濃縮技術を組み合わせた「マイクロスケール電気泳動バイオアッセイ」を開発してきた。その中で、本発表では「1. ダブルスウィーピングを利用した高感度酵素活性アッセイ」、「2. キャピラリー等電点電気泳動を利用した多段階酵素反応解析」、「3. キャピラリー電気泳動装置を利用した簡便・迅速・高感度・全自動イムノアッセイ」について紹介する。

報告 1

当研究グループでは、これまでに試薬放出キャピラリー(reagent-release capillary, RRC)を用いたマイクロスケールバイオアッセイの開発に取り組み、操作簡略化と分析時間短縮を実現してきた¹⁾。本研究では、RRCを用いた酵素活性アッセイ終了後、キャピラリー内に存在する酵素反応生成物のオンライン試料濃縮による検出感度向上を着想した。新規に開発したオンライン試料濃縮法であるダブルスウィーピングでは、キャピラリーの両側から正または負に帯電した混合ミセルがそれぞれ電気泳動によって導入され、酵素反応生成物はミセルとの疎水性相互作用を利用して濃縮される。最終的には、それぞれのミセルが衝突する位置でキャピラリー内の全生成物が濃縮される。その結果、約 200 倍の蛍光シグナル増強が達成され、簡便・迅速・高感度な酵素活性アッセイが実現された²⁾。

報告 2

蛍光検出による酵素活性アッセイでは、フルオレセイン系基質やローダミン系基質など、反応性官能基を二つ有する基質分子を測定に用いる場合がある。その際、酵素反応は二段階で進むが、一般的な酵素活性アッセイでは、中間体と最終生成物が混合された条件での測定となるため、その正確な定量が困難となる。そこで、本研究では、ペプチド分解酵素解析用ローダミン系基質分子の反応性官能基の等電点および最終生成物の酸解離定数の差異を利用して、酵素・基質混合溶液のキャピラリー等電点電気泳動に基づく中間体・最終生成物の分離・濃縮を行った。その結果、従来法では困難な反応中間体の分離・検出に成功し、二段階酵素反応の新たな解析法を提示できた³⁾。

報告 3

Enzyme-linked Immunosorbent Assay (ELISA) は、抗原抗体反応を利用した特定分子補足と酵素標識、そして酵素反応を利用したシグナル増幅を組み合わせた高選択的かつ高感度なバイオアッセイである。しかしながら、煩雑かつ長時間を要する実験手順については、その改善が望まれている。そこで、本研究ではキャピラリー電気泳動(CE)装置を利用した ELISA の全自動化と、スウィーピングに基づくオンライン試料濃縮による高感度化の組み合わせを着想した。その結果、簡便・迅速・高感度・全自動 CE-ELISA-スウィーピングが実現され、iPS 細胞関連タンパク質の解析に適用可能であることが示された⁴⁾。

結言

電気泳動に基づく迅速な物質輸送や試料濃縮の適用は、様々なマイクロスケールバイオアッセイにおいて非常に有効であることが示された。今後も、技術融合による新規バイオアッセイの開発に取り組んでいきたい。

参考文献

- 1) T. G. Henares, *et al.*: *Anal. Sci.*, 30, 7 (2014)
- 2) R. Sanuki, *et al.*: *Anal. Chem.*, 89, 6505 (2017)
- 3) K. Sugawara, *et al.*: *Proc. MicroTAS2015*, 1987 (2015)
- 4) 二宮望, 他: 第 37 回キャピラリー電気泳動シンポジウム要旨集, p. 83 (2017).

電気化学応答に基づいた微生物の呼吸活性評価

(阪府大院工) ○齊藤 真希, 椎木 弘, 長岡 勉

【目的】

微生物は単純な構造をもつにもかかわらず、その生命現象は多くの化学反応により支えられ効率的かつ多様である。特に、細菌は環境の大きな変化に順応し、地球上のあらゆる生物圏に広く生存する。したがって、微生物資源の有効利用の観点から、バイオセンサや燃料電池への応用が期待されており、特に細菌の電子伝達系や呼吸活性などの生物機能の評価が重要になっている。本研究グループでは、導電性高分子であるポリピロール (PPy) に細菌を固定化する技術を開発した。この技術は、PPy の電解重合の際、負のゼータ電位をもつ細菌がドーパントとして PPy に取り込まれることを利用したもので、電極やチップに細菌を「生きたまま」固定することが可能である。本研究では、生菌を固定した PPy 膜を用いた薄層セルを作製し、その好気呼吸の電気化学的評価を試みた。

【実験】

培養した大腸菌懸濁液を洗浄、遠心分離した後、リン酸緩衝液 (pH 3) に分散した。大腸菌分散液にピロールモノマーを添加して重合溶液とした。絶縁性樹脂でマスキングして面積を規制した ITO ガラス (0.13 cm^2) を作用極、白金メッシュを対極、Ag|AgCl 電極を参照極として、 $+0.975 \text{ mV}$ (vs. Ag|AgCl) で定電位電解 (100 s) を行い、PPy/大腸菌膜を得た。LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability Kit を用いて、PPy 膜に固定化した大腸菌の生菌率を求めた。電気化学測定は ITO ガラスと PPy/大腸菌膜を形成した ITO ガラスでろ紙を挟み込んで薄層セルとして実施した。その際、ろ紙はリン酸緩衝液で湿らせ、ろ紙の間に参照極 (Ag|AgCl) を配置し、クリップで固定した。走査範囲 $-0.8 \sim +0.6 \text{ V}$ 、掃引速度 10 mVs^{-1} でサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。同様にしてサルモネラ菌と緑膿菌をドーパントとして取り込んだ PPy 膜を用いて CV を行った。

【結果・考察】

PPy/大腸菌膜を暗視野顕微鏡観察したところ、細菌はロッド状 (短径約 $1 \mu\text{m}$ 、長径 $2 \sim 3 \mu\text{m}$) の光スポットとして観察され、その密度は $1.7 \times 10^6 \text{ cells cm}^{-2}$ であ

った。また、蛍光顕微鏡観察により生菌率は 99% と算出された。この大腸菌/PPy を作用極として薄層セルを作製し、CV 測定を行った (Fig.1)。得られたボルタモグラムには、 $-0.2 \text{ V} \sim -0.8 \text{ V}$ に溶存酸素還元電流が観察された以外、明確な電流応答は見られなかった (a)。緩衝液にグルコースを添加して 30 分後に再度 CV を行ったところ、還元電流が減少した (b)。これは大腸菌の呼吸により溶存酸素が消費されたためと考えられる。これらの 2 つのボルタモグラムより電気量を見積もり、大腸菌の酸素消費量を求めたところ、 0.11 nmol であった。固定された大腸菌数が $2.0 \times 10^5 \text{ cells}$ であったことから、1 細胞あたりの酸素消費量は約 $1.8 \times 10^{-17} \text{ mol min}^{-1}$ と見積もられた。同様に、サルモネラ菌や緑膿菌をドーパントとして PPy 膜を形成した。これらの PPy 膜を用いて薄層セルを作製し、CV を行った。CV から、サルモネラ菌 (通性嫌気性) や緑膿菌 (好気性) の酸素消費量は、それぞれ $1.5 \times 10^{-17} \text{ mol min}^{-1} \text{ cell}^{-1}$ 、 $1.3 \times 10^{-17} \text{ mol min}^{-1} \text{ cell}^{-1}$ と見積もられた。これらの値は、大腸菌 (通性嫌気性) のものとはほぼ同等であることから、細菌の呼吸による酸素消費量は好気性、通性嫌気性の細菌に関わらずほぼ等しいものと考えられる。このように、細菌の呼吸を電気化学的に評価することが可能になった。

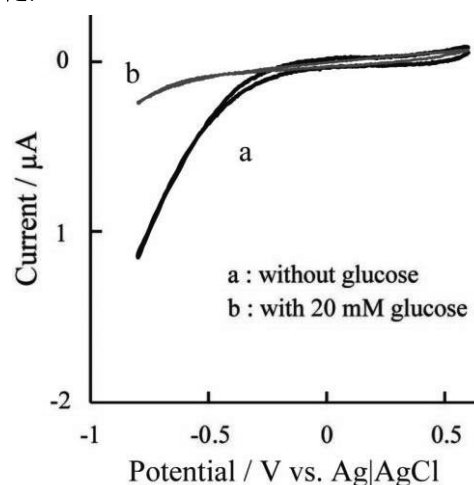


Fig.1 Voltammetric observation of *E. coli* activity recorded in an aerobic condition using the thin-layer electrolysis cell.

金ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜の構造に関する考察

(阪府大院工) ○富山智大, 齊藤真希, 椎木 弘

1. 目的

植物や微生物から得られるセルロースナノファイバー (CNF) はセルロース鎖が相互に水素結合して形成されたマイクロフィブリルからなる束状構造を持つ。軽量でありながら高い機械強度や柔軟性を持つなど優れた特性を有していることから、新たな機能材料として着目されている。一方、金は美しい光沢をもち、化学安定性、導電性や電磁波の反射性が高く、延性や展性に富むなど優れた特徴をもつ。また、ナノ粒子化によって様々な特性を発現することが知られている。そこで、本研究ではCNFと金ナノ粒子を複合することによって金ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜の開発を行った。

2. 実験

80 °Cに加熱したクエン酸ナトリウム水溶液にテトラクロロ金 (III) 酸四水和物を加え、20 分間攪拌することで金ナノ粒子 (粒径 30 nm) 分散液を得た。金ナノ粒子分散液と CNF 懸濁液を混合して得られた複合液、または CNF 懸濁液を吸引ろ過したのち、メンブレンフィルターを乾燥することで、金ナノ粒子/セルロース複合膜、またはセルロース膜を得た。複合膜の熱分析は熱分解/質量分析計 (TG/MS) を用い、ヘリウム雰囲気下、室温から 900°Cまで昇温速度 20°Cmin⁻¹で行った。加熱後の質量から複合膜中の金含有量を見積もった。このとき、金の密度 (19.3 gcm⁻³) から、複合膜中に占める金の体積を算出した。複合膜の電気抵抗測定は直流四端子法により行い、比抵抗率を算出した。

3. 結果および考察

CNF 懸濁液は乳白色であり、メンブレンフィルター上に得られたセルロース膜は白色であった。完全に乾燥することでメンブレンフィルターから自立性の膜として剥離することが可能であった。金ナノ粒子分散液と CNF 懸濁液からなる混合液は赤色を呈し、典型的な

金ナノ粒子の分散液として得られた。吸引ろ過によりメンブレンフィルター上に得られた膜は金体積占有率に基づく着色を示した。金体積占有率 1 vol%以下の複合膜は赤色、2 vol%以上では黒色の膜が得られた。いずれの場合も乾燥することで自立性の複合膜を得ることが可能であった。一般に溶液中で分散した金ナノ粒子は赤色を呈し、凝集に伴い青色に変化、さらに黒色沈殿を生じることが知られている。このことから、金体積占有率が 1 vol%以下では複合膜において金ナノ粒子が分散していることが明らかになった。この複合膜は絶縁性 (1.7×10⁷ Ωcm) であった (Fig.1)。体積占有率の増加とともに比抵抗率は急激に減少し、2.5 vol%で半導体領域の比抵抗率 (4.9×10⁴ Ωcm) は 11 vol%で導電領域に達した。13 vol%における比抵抗率は 3.5×10⁻⁶ Ωcm であり、金属的な導電性 (金板 : 2.9×10⁻⁶ Ωcm) を示した。引張強度を測定したところ、セルロース膜は 63 MPa、複合膜は 46 MPa、金板 (膜厚 10 μm) は 6 MPa であった。

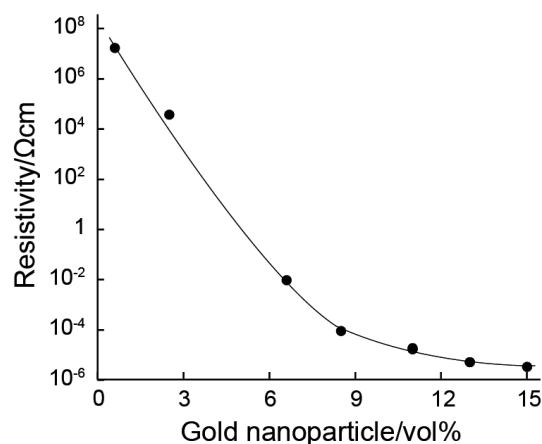


Fig.1 Resistivity of AuNPs/CNF film

これらのことから、金ナノ粒子と CNF の複合化によって金使用量の大幅な低減化とともに、金属的な導電性、および機械強度を併せ持つ複合膜の開発が可能となった。

バイオ分析化学の革新に向けた 光誘導加速システムの開発

(大阪府大院工¹, 大阪府大 LAC-SYS 研², 大阪府大院理³)

○床波 志保^{1,2}, 飯田 琢也^{2,3}

分析化学は分子認識など様々な生化学反応を利用して核酸、タンパク質などの生体ナノ物質や、細菌、細胞などのミクロンオーダーの生体構造の分析・検出を実現してきた。このような生化学反応を遠隔的に狙った場所で制御できれば、迅速・高感度化が期待できるだけでなく、これまでにない全く新しいバイオ分析技術を提供できる可能性がある。当研究所では、このような狙いの下、多種多様な生化学反応を光照射下での電磁気学的・熱流体力学的作用により加速する「光誘導加速システム(LAC-SYS)」の研究開発を物理・化学・生物の異分野横断的なアプローチで推進している[1,2]。

このシステムの基礎となる電磁気学的な作用としての「光誘起力」と熱流体力学的作用としての「光誘起対流」ならびに両者の相乗作用に基づく光誘導効果の学理構築に向けた取組も行っている。特に、生化学分野への応用例として、微生物の迅速検出、細胞へのナノ物質誘導、生体関連分子の多結晶化、核酸やタンパク質などの生体ナノ物質の分子認識制御にも取組んでおり、以下、主なものについて紹介する。

- (A) 光誘導効果の学理構築(理論・実験)[3,4]
 (B) 微生物および細胞への光誘導効果の適用、光誘導基板開発[5-12]
 (C) 生体ナノ物質の光誘導: DNA、タンパク質の生体分子認識制御、ポルフィリン多結晶化[13-16]

Laser-induced Acceleration System (LAC-SYS)
 「楽(らく)」に生体サンプルを光濃縮して検出・分析する「システム」

ナノマイクロ物質の光集積による生化学反応の「光誘導加速システム(LAC-SYS)」の開発
 「多様な生命機能の光制御」をナノ科学技術と量子科学技術の分野横断的アプローチで実現

DNAの二重鎖形成の光制御
 タンパク質の光制御
 細菌・細胞の光制御

遺伝子検査
 アレルギー検査
 衛生検査、薬物送達

オンデマンド型の『光誘導加速システム』
 多様な生体サンプルに対応

スマート社会
 に貢献

① 食品の安全性評価、環境浄化、エネルギー変換の高効率化
 の遺伝子検査、癌を早期でストレスフリーに診断
 ② 患部への選択的薬剤投与、細胞への最少薬剤影響評価

検出・検出率向上
 検出時間短縮
 検出感度向上
 検出精度向上
 検出コスト削減

大気中の有害物質の検出、環境汚染の影響検査
 長い検査時間、数週間を短縮

謝辞：本研究は中瀬生彦先生、伊都将司先生、井村考平先生、田村守博士、西村勇姿氏、山本靖之氏ら諸氏との共同研究であり、大阪府立大学キーププロジェクト、科研費基盤研究(A)、科研費基盤研究(B)、科研費新学術領域「光圧ナノ物質操作」などの研究助成を受けた。

- [1] 床波志保, 飯田琢也, 椎木弘, 長岡勉, *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, <総合論文>, **64**, 727 (2015).
 [2] 飯田琢也, 床波志保, 伊都将司, *光学*, <解説> **46**, 104 (2017).
 [3] T. Iida, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 332 (2012).
 [4] S. Ito, T. Iida, S. Tokonami, et al., *Sci. Rep.* **3**, 3047 (2013).
 [5] Y. Yamamoto, T. Iida, S. Tokonami, et al., *Opt. Mater. Exp.*, **6**, 1280 (2016).
 [6] S. Tokonami, E. Shimizu, M. Tamura, T. Iida, *Sci. Rep.* **7**, 16651 (2017).
 [7] S. Tokonami, T. Iida, Review in *Anal. Chim. Acta*, **988**, 1 (2017).
 [8] Y. Yamamoto, S. Tokonami, T. Iida, *Proc. SPIE, OMC 2018*, **10712**, 107120X (2018).
 [9] I. Nakase, T. Iida, S. Tokonami, et al., PCT/JP2015/063364 (2015).
 [10] T. Uchida, K. Imura, T. Iida, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 3652 (2016).
 [11] T. Yoshikawa, M. Tamura, S. Tokonami, T. Iida, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 370 (2017).
 [12] S. Tokonami, T. Iida, PCT/JP2017/017934 (2017).
 [13] Y. Nishimura, S. Tokonami, T. Iida, et al., *J. Phys. Chem. C*, **118**, 18799 (2014).
 [14] T. Iida, Y. Nishimura, M. Tamura, K. Nishida, S. Ito, S. Tokonami, *Sci. Rep.*, **6**, 37768 (2016).
 [15] M. Ueda, Y. Nishimura, M. Tamura, S. Ito, S. Tokonami, T. Iida, **Submitted** (2018).
 [16] Y. Yamamoto, S. Tokonami, H. Yorimitsu, T. Iida, et al. *Sci. Rep.*, **8**, 11108 (2018).

フミン酸を用いた海水中の微量 Cu(II)の除去技術

(阪府大院工¹) ○岩井 久典¹

1. 序論

船舶は、安価な輸送手段として重要な役割を担っている。船底への貝藻類の付着による燃費の悪化、操舵性の低下及び海生生物の越境移動を防ぐため、多くの船の船底には防汚塗料 Cu₂O が塗布されている¹。一方で、閉鎖的な水域にある港湾及びドック周辺では、船底塗料から溶出した Cu(II)による海水中の銅汚染が進行しやすく、沿岸生態系への影響が危惧されている¹。Cu(II)は極微量でも生物毒性を示すことはよく知られている。例えば、沿岸生態系の基礎となる藻場を形成する褐藻では、Cu(II)の濃度が 0.15 μM 以上で胞子体の栄養生長や遊走子の放出が阻害されることが報告されている²。ある港付近の沿岸水中溶存銅濃度を調べた例では、港外の銅濃度が約 0.005~0.01 μM 程度なのに対して、その近くの閉鎖的な港内では 0.37 μM と高くなっている。しかし、海水中には多量の陽イオンが溶存しているため (ca. 5×10⁵ μM)、その中から極微量の銅を選択的に除去することは極めて困難である。

腐植物質は、植物や生物の遺骸が縮合した不定形の高分子であり、あらゆる自然環境中に存在している。フミン酸 (HA) は腐植物質の主たる成分であり、アルカリで溶解し酸に不溶な分画として定義される。また、金属と親和性があり、Cu(II)に対して錯形成能を示すことはよく知られている⁴。近年では、未利用バイオマスの有効活用方法として環境技術への応用も報告されている⁵。

演者は、腐植物質の環境中での機能及びそれを用いた環境技術の開発に取り組んでいる。本発表では、HA の Cu(II)との親和性を利用した海水中の微量 Cu(II)の優先的除去法について、以下の技術を紹介する。

2. HA を用いた Cu(II)の除去技術の紹介

2.1. HA による共沈除去⁶

HA は、高濃度の多価金属イオンによって凝集する性質がある。そのため、数十 mM の Ca²⁺や Mg²⁺が溶存する海水条件下では、HA の濃度によっては凝集沈殿が生じる。HA は Cu(II)に対する強い結合サイトがあるため⁴、微量の Cu(II)でも海水中の Ca²⁺や Mg²⁺に優先して HA に結合すると考えられる。この性質を利用して、微量の

Cu(II)を海水中的 HA の凝集沈殿によって共沈除去することに成功した。HA が海水中の微量 Cu(II)でも優先的に結合することができることが示されが、HA と海水の分離という大きな課題を残した。

2.2. HA を封入したアルギン酸薄膜⁷

アルギン酸は Ca²⁺の添加で不溶性のゲルになる。アルギン酸薄膜に HA を封入することで、Cu(II)の優先除去機能を付加した親水性の薄膜 (TAM-HA) を開発した。TAM-HA は、一定時間漬けておくだけで海水中の微量 Cu(II)を除去することができるため、先の手法に比べて非常に簡便な手法といえる。

2.3. HA を用いた二層コーティングフィルター

HA の不溶化及び Cu(II)除去の処理速度の向上に向けて、カチオン性ポリマーと HA で二層コーティング (PEI/HA-DLC) したガラスフィルターを開発した。PEI/HA-DLC フィルターを用いると、ろ過するだけで海水中の微量 Cu(II)を除去することができるため、簡便かつ迅速な処理が可能になった。また、DLC 担体の形状やサイズによって使用条件や除去容量の変更が容易と考えられ、応用性の高い手法といえる。

参考文献

- [1] A. Turner : *Mar. Pollut. Bull.*, **60**, 159 (2010).
- [2] I. K. Chung, B. H. Brinkhuis : *Mar. Pollut. Bull.*, **17**, 213 (1986).
- [3] Y. C. Lin, G. P. Chang-Chien, P. C. Ching, W. H. Chen, Y. C. Lin : *Mar. Pollut. Bull.*, **76**, 266 (2013).
- [4] M. Fukushima, M. Taga, H. Nakamura : *Anal. Chim. Acta.*, **289**, 223 (1994).
- [5] M. Yamamoto, M. Fukushima, E. Kiso, T. Kiso, T. Kato, M. Shibuya, S. Horiya, A. Nishida, K. Otsuka, T. Komai : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **43**, 627 (2010).
- [6] H. Iwai, *Anal. Sci.*, **33**, 1231 (2017).
- [7] H. Iwai, *Anal. Sci.*, **34**, 375 (2018).

大阪府大高専 野田研究室の取り組み

(阪府大高専) ○松井 響平, 前田 真希, 岩瀬 舜司, 川上 愛加,
野田 達夫

1. 高専とは

高等専門学校(高専)とは、中学校の卒業後に進学する学校で、社会に必要とされる技術者を目指し、5年間で高校・大学の一般教養と専門技術や知識を学ぶ高等教育機関である。5年間の「本科」を卒業後は、企業への就職や大学への編入学の他に、高専でさらに2年間の専門教育を受ける「専攻科」もあり、学士の学位を得て企業へ就職、あるいは大学院へ進学など多様なキャリアパスを選択することができる。

大阪府立大学工業高等専門学校(以下、府大高専)では、機械システム、メカトロニクス、電子情報、環境物質化学、都市環境の5つのコースからなる総合工学システム学科が設置されており、入学後の2年間は高等学校などで学ぶ一般科目とともに、実験や実習を通して工学の基礎となる科目を学ぶ。3年生からは興味や能力にあわせてコースを選択し、専門性を深めるとともに多数の実験実習を通じて実践力を磨く。発表者が所属する環境物質化学コースでは、3年生から分析化学、物理化学、有機化学、無機化学といった専門科目について、講義と実験実習を通じて学習する。4年生では、夏休みに企業や大学研究室でのインターンシップ実習を経験し、後期からは研究室へと配属される。5年生での1年間(専攻科進学の場合は3年間)は、授業を受けながら各研究室での研究活動に取り組み、研究発表会や論文提出を乗り越えて卒業する。

2. 研究室の概要

府大高専 環境物質化学コース 野田研究室では、電気化学の観点から、センサや電池、実験教材の開発などに取り組んでいる。電気化学については、5年生にアナログ機器を用いたサイクリックボルタンメトリーの実験があるものの、分析化学や物理化学で簡単に触れられる程度で、まとまった内容の授業は専攻科にしか設けられていない。そのため、配属された学生は卒業研究に取り組みながら、少しずつ電気化学についての学んでいく形となる。平成30年度は本科5年生が2名、

専攻科1年生が2名所属しており、時間割での卒業研究は週に1日だけという限られた時間の中で、それぞれが研究テーマを持ち取り組んでいる。各学生のテーマについて、簡単に紹介する。

基質の入れ替えを利用したバイオセンサ

シクロデキストリンなどで基質を包接することにより、酵素膜電極の応答を阻害できる。本来は酵素膜電極に応答しない物質を、包接された基質と入れ替えることで間接的に測定可能か検討している。

微生物数を測定する抵抗値センサ

表面にカーボンナノチューブの薄層を形成した基板を作製し、微生物の吸着による抵抗値の変化から、手軽に微生物数を測定できないか試みている。

グリセリン酸化電解に向けたパラジウムめっき電極

パラジウムの無電解めっきを施した電極に着目し、めっき方法の検討を通じて、グリセリンへの高い酸化活性が得られる電極の作製を目指している。

交流電解によるアルミニウムの着色

アルミニウムに陽極酸化処理を施すことで、表面の酸化被膜による構造色が発現する。印加電圧など電解条件の制御により、狙い通りの着色を行う方法を模索している。

3. 指導教員より

高専生、特に本科の学生が、学会発表の機会を得ることは難しく、全く異なる研究テーマに取り組む4人の学生が、研究室紹介という形で1つの発表を行うことをお許し頂きたい。大学や企業の方々と意見を交換できる貴重な機会であるため、ぜひポスター発表をお聞き頂き、高専生へアドバイスなどを頂ければ大変有り難い。

キサンテン系色素と金属イオンを用いる タンパク質の吸光光度定量法の開発

(阪薬大臨床化学研究室¹, サエラ薬局², 大阪信愛女学院³)

○山口 敬子¹, 藤田 芳一^{1,2,3}

1. はじめに

スルホサリチル酸法に代わる簡便で高感度な尿タンパク測定法の開発が熱望されていたが、1980年に入り新たに色素結合法が導入され、クーマシーブリリアントブルー(CBB)法、ブロモクレゾールグリーン(BCG)法あるいはピロガロールレッド-モリブデン(VI)錯体法(PR法)、ピロカテコールバイオレット-モリブデン(VI)錯体(PV法)法、ブロモピロガロールレッド-インジウム(III)錯体法などが開発された。

これらのうちPR法は、(1)高感度である、(2)タンパク質の種類による反応性の差が少ない、(3)他の生体成分や投与薬物などによる干渉が小さい、(4)検量線の直線範囲が広い、(5)測定セルへの呈色体の吸着が少ない、など種々の長所を有しているため、現時点では本邦における尿タンパク定量法のうち、PR法が80%以上を占めるに至っている。

2. 三元錯体生成反応とその利用

タンパク質は、種々の物質と相互作用しやすく、特に色素との間に、タンパク質-色素二元錯体生成に伴うメタクロマジー現象を示し、色素の吸収スペクトルが大きく変化する。一方、金属-色素錯体にタンパク質を共存させてもこの呈色体の吸収スペクトルが変化すると推測されるが、このような三元錯体生成反応に基づく吸光光度法によるタンパク定量法は全く報告されていなかった。この吸光光度法の感度は、 $A = \epsilon c l$ で定義され、モル吸光係数 ϵ はBraudeの経験則 $\epsilon = k P a$ (k : 10^{20} 程度の定数, P : 遷移確率, a : 呈色化学種の吸収断面積)により、 a に依存する。従って、高感度分析法を構築するためには、この a を大きく、すなわち、かさの高い呈色体を生成させればよいことになり、錯体生成反応においては、単なる二元錯体よりも三元錯体を利用する方が有利であり、また、選択性の向上

も大いに期待できる。この観点から、我々は本三元錯体生成反応を利用するタンパク分析法について種々検索した。金属イオンの選択に関しては、HSAB則、金属イオンの電荷、配位数などを考慮し、また色素としては、タンパク質の塩基性アミノ酸部分と大きなイオン会合能を持つスルホン酸やカルボン酸を有し、金属イオンとの錯生成能が高いキサンテン系酸性色素を選定した。当研究室で開発した主なタンパク定量法における使用色素と金属イオン等を下表に示す。

色素	金属イオン	備考
ピロガロールレッド	Mo(VI)	PR法
ピロカテコールバイオレット	Mo(VI)	PV法
ピロカテコールバイオレット	Sn(IV)	メンブランフィルター捕集
テトラクロロガレイン	Mo(VI)	微分分光法
テトラクロロ-2-カルボキシフェニルフルオロン	Mn(II)	塩基性タンパクに特異的
クロムアズロールS	Be(II)	フローインジェクション
o-スルホフェニルフルオロン	U(VI)	HSAに選択的
o-スルホフェニルフルオロン	Ti(IV)	高感度
o-スルホフェニルフルオロン	Ti(IV)	高感度
ブロモピロガロールレッド	In(III)	タンパク質間の反応差が著しい
テトラプロモ-2-カルボキシフェニルフルオロン	Mn(II)	ヒストンの分析

3. おわりに

尿中アルブミンにはイムノアッセイでは検出できない免疫非応答型アルブミンが存在し、正確に微量アルブミンを検出できない問題点が提起されており、尿タンパク質は、生体中で変性あるいは分解している場合も多く、それぞれの特徴を把握することは甚だ困難であり、尿タンパク検査に関する問題はまだまだ多いが、尿タンパク検査法の構築は常に古くて新しい課題であり、種々の病態と個々のタンパク質との関連性を精査するためにも、今後より優れた尿タンパク測定法の開発が期待される。

関連文献

- 1) Fujita Y, et al, *Chem. Pharm. , Bull. ,* **32**, 4161 (1984).
- 2) 藤田芳一, *ぶんせき*, **2005**, 320 (2005).

(花王解析科学研) ○笹原 久武, 渡邊 正登

【背景】

花王は、新しい科学と技術に挑戦し、その成果の融合から生み出される価値の高い商品を世界の消費者の方々に提供していきたいと考えている。解析科学研究所ではこれまで、分析技術によって研究・生産活動の岩盤を徹底的に支え、事業活動に貢献してきた。そして近年は、先端の解析技術を駆使して、課題解決や現象/機能の本質理解から新しい切り口を提案することで研究開発や商品開発に貢献し、花王の本質研究を最前線で先導していこうとしている。

本発表では、解析科学研究所について紹介した後、①表面解析技術を用いて、毛髪の最表面構造を観察し、ダメージによる影響を詳細に解析することで、ヘアケア事業における商品開発に展開した例、および②高機能かつ環境への負荷が小さい新規界面活性剤の開発を目的に、非イオン性界面活性剤の詳細な組成解析を可能にすべく、超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) を用いた技術開発を行った例について紹介する。

【事例①: ヘアケア技術開発における表面分析の応用】

健康な毛髪 (毛幹) は、しなやか、艶やかななどと表現され、我々はその触り心地や見た目の良い状態を長い期間保ちたいと考える。しかし、毛幹部分では損傷した部位を自己修復することができないため、日常生活の様々なダメージ要因 (紫外線、ドライヤー、アイロンなどの熱、ブリーチやパーマなどの化学処理) により、ダメージが蓄積していく。ダメージが蓄積した毛髪はパサつきや絡まりといった髪悩みを引き起こす。我々は、健康な毛髪の最表面に存在する脂質 (18-MEA: 18-methyleicosanoic acid) に着目し、日常生活やヘアケア行動の違いによって、18-MEA の存在状態がどの様に異なるかを、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) を用いて解析した。その結果、ブリーチ履歴のある毛髪では、18-MEA のほとんどが消失してしまう事が明らかとなった¹⁾。このような毛髪表面ダメージの本質的な理解から、18-MEA を毛髪表面に効率的に吸着させるヘアケア技術の開発に繋がり、新たな価値を提供する商品の開発を可能にした²⁾。

【事例②: 界面活性剤の組成解析技術深化】

直鎖型第2級高級アルコールにエチレンオキシド (EO) を付加した第2級アルコールエトキシレートは、非イオン性界面活性剤の1種であり、EOの鎖長分布と第2級高級アルコールの水酸基位置異性の組み合わせにより、様々な同族体や構造異性体が存在する複雑な混合物である。液体クロマトグラフィー (LC) で各成分を完全に分離する事は困難であり、ガスクロマトグラフィーでは揮発性を持つ成分しか解析できない。そこで、近年発展が目覚ましい SFC に着目した。SFC は超臨界流体を移動相として用いるため、LC とは異なる分離挙動が期待できる。さらに、液体の移動相と比較して拡散速度は速く粘性は低いという特徴があるため、分離カラムにかかる背圧が低くなり、カラム長を長くする事で分離能の向上が見込める。本研究ではその有用性について検討した。

移動相の組成および流速、背圧、カラムの温度などを適切な値に設定した上で、種々の固定相を持つカラムを用い、最適な分離条件を探索したところ、EO鎖長が異なる同族体の分離にはシリカカラムが有効であることがわかった。しかし、シリカカラムではカラムを長くしても、分岐位置異性体の分離は不十分であった。そこで、分岐位置により生じる分子形状の違いをとらえる事で保持挙動を変化させようと考え、シリカカラムに加え、立体障害としてオクタデシル基を導入した非エンドキャッピング型 ODS カラムを用いた。すると、シリカカラムよりも分岐位置異性体の分離が大幅に向上した。さらに、同カラムを連結することで分離能が高まり、6つある分岐位置異性体およびその EO 同族体をほぼすべて分離する事が可能となった。本技術によって第2級アルコールエトキシレートの性能と組成の関係が明らかとなり、界面活性剤の高機能化および製造条件の開発に繋がった。

1) M. Okamoto, N. Tanji, S Inoue, S Tokunaga, H Tanamachi : *Surf. Interface Anal.*, **43**, 298 (2011).

2) H. Tanamachi, S Inoue, N Tanji, H Tsujimura, M Oguri, M Ishita, S Tokunaga, F Sazanami : *J. Cosmet. Sci.*, **60**, 31 (2009).

金ナノ粒子/カーボン量子ドット複合ナノ粒子をイオン化支援剤とする SALDI-TOF MS 分析

(関西大化学生命工) ○角田 智美, 川崎 英也

マトリックス支援レーザー脱離/イオン化飛行時間型 (MALDI-TOF MS) はフラグメンテーションが低く、ソフトイオン化が可能であり、高分子量物質の分析に用いられている。MALDI-TOF MS 分析では、脱離イオン化を促進する有機マトリックスと試料の混合結晶に UV レーザーを照射して試料を検出する。その際、有機マトリックス分子、及びそのクラスターイオンが目的試料と共にイオン化され、低分子領域において強い強度で観測される。その結果、MALDI-TOF MS は多くの薬物や環境問題を引き起こす低分子物質 (<500 Da) の分析には、あまり利用されない。

本研究では、金ナノ粒子/カーボン量子ドット複合ナノ粒子 (Au-CQD) を新規に合成し、Au-CQD を脱離イオン化支援剤に利用した“表面支援レーザー脱離イオン化質量分析法 SALDI-MS (Au-CQD)” を検討した。SALDI-MS は、低分子物質の MS 分析に有用な無機マトリックスを用いるイオン化法である。

CQD (粒径: 約 10nm) は、タンニン酸 (Tannic acid: TA) とポリエチレンイミン (Polyethylene imine: PEI) を加熱合成し、透析することで合成した。CQD を含む塩化金酸水溶液を 50°C で加熱することにより、Au-CQD を得た。図 1 にイルガノックス (Ir, Mw=1177.63)、ポリエチレングリコール 600 (PEG600, Mw=560~640) の SALDI-MS (Au-CQD) のマススペクトル (陽イオンモード) を示す。Ir (酸化防止剤) と PEG600 (医薬品、染料、樹脂などの溶剤、潤滑剤) は、工業添加剤の一つである。Ir は m/z 1200.1 に Na イオン付加分子が検出された。PEG600 は m/z 400~800 に、モノマーユニットの分子量に対応する 44Da のピーク群が見られた。従って、Au-CQD が SALDI-MS のマトリックスとして作用することがわかった。

メロペネムとは多くの病原菌に対して有効なカルバペネム系抗菌薬の一種である。しかし、近年この抗菌薬に耐性を示す細菌が増加し、抗菌薬が効かず病気が重症化する患者が増えている。抗菌薬は細菌との化学反応により分子量が変化する。つまり、抗菌薬構造の分子量の変化を MALDI-TOF MS で測定すれば、細菌に影響されない適切

な抗菌薬を選択することが出来る。そのため、メロペネムの代謝物をモニターすることが求められている。大腸菌を含む生体試料にメロペネム (Mw=383.4) を添加した試料の SALDI-MS (Au-CQD) 及び MALDI-MS (有機マトリックス: CHCA) のマススペクトルを図 2 に示す。MALDI-MS (CHCA) では、LaserPower55 でメロペネムの K イオン付加分子が m/z 422.3 に検出された。しかし、CHCA やフラグメントイオンに関係する他の多くのピークが観測された。他方、SALDI-MS (Au-CQD) では、LaserPower100 でメロペネムの K イオン付加分子が m/z 421.8 に検出された。CHCA に比べて、共存する他のイオンピークが少なく、メロペネムを検出することが出来た。更に、SALDI-MS (Au-CQD) では、他の抗菌薬 (セフトキシム、イミペネム) も検出でき、SALDI-MS (Au-CQD) はカルバペネム系抗菌薬の検出に有効であることがわかった。

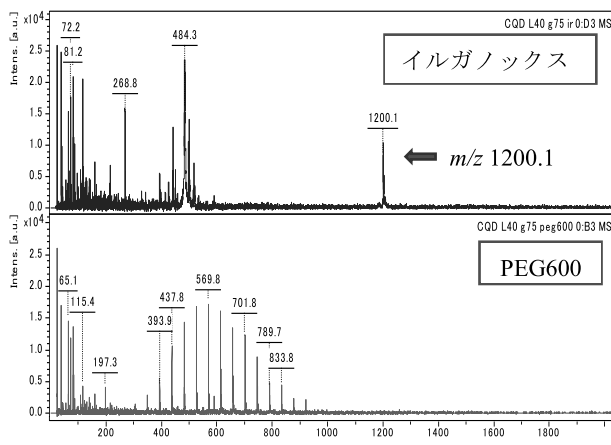


図 1 Ir 及び PEG600 の SALDI-MS スペクトル

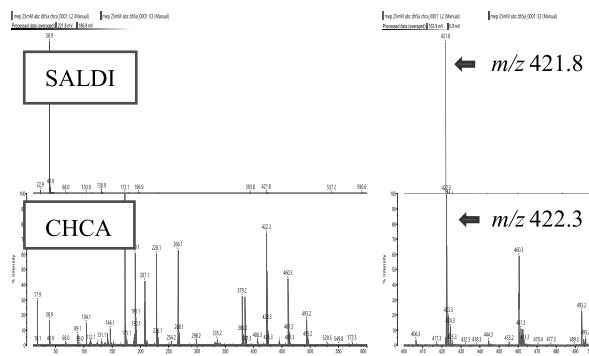


図 2 大腸菌試料中のメロペネムのマススペクトル

大気圧プラズマを用いた 新しい無機・有機分析装置の開発と高度化

(関学大理工) ○岩井 貴弘, 御船 星, 森 大地, 千葉 光一

我々の研究グループでは、様々な種類の大気圧プラズマを応用して新しい無機・有機分析装置の開発と高度化を行なっている。本講演では、He パルスマイクロプラズマを応用した生体や食品などの表面に付着している残留化学物質の検出技術、水素燃料ガス中の微量不純物分析について紹介する。

食品残留農薬のその場検知技術の開発

検疫所などにおける食品の残留農薬検査の確実な実施は、消費者の安全確保のために重要である。現在、大気圧プラズマ照射によって試料を採取・イオン化し、質量分析を行う技術の農薬分析への適用が検討されている。直流グロー放電や誘電体バリア放電を用いた手法の開発が行われているが、前者はプラズマが熱化するため試料に損傷を与えやすく、後者はプラズマ密度の低さによって感度が低いという問題があった。そこで、食品に損傷を与えずに迅速かつ高感度な残留農薬のその場スクリーニング分析を実現することを目的として、He パルスマイクロプラズマを用いた残留農薬の高感度検知装置の開発を行っている。このプラズマ源では、電極としてマイクロホローカソード電極を採用し、電極間に瞬間的に 100 kW を超えるパルス電力を印加することで、高密度な He プラズマを生成する。一方ガス温度は室温程度であるため、熱に弱い基質にも適用可能である。殺虫剤であるマラチオンの 0.5% 溶液を 5 μ L をガラス板の上に滴下し、本プラズマを照射した後のガスをイオントラップ型質量分析装置に導入した結果、図のように $m/z = 331$ にプロトン化したマラチオン分子由来のピークを観測し、4.3 nmol の検出下限値で分析を行うことに成功した。さらなる農薬分析の感度向上を図るため、ヒーターによってプラズマのガス温度を 30~100°C まで制御して分析を行った。分析対象に応じて最適なプラズマガス温度を選択することで、熱による試料脱離の効率化と分析対象への熱損傷のバランスを取ることが可能になる。本装置を用いてマラチオンの分析を行ったところ、プラズマガス温度が 80°C の場合に最も高い信号強度が得られ

ることが分かった。その場合の検出下限値を算出したところ、0.85 nmol となり、室温のプラズマを用いた場合よりも高感度な分析を実現することができた。

水素燃料ガス中不純物の高感度分析装置の開発

地球温暖化防止に向けて水素燃料の利用が広まっており、水素燃料の品質管理のために ISO 国際規格が制定されている。特にイオウは燃料電池の発電効率の低下を引き起こす触媒毒であるため、水素燃料中許容濃度が 0.004 ppm と極めて低く設定されている¹⁾。そのため水素燃料中全イオウ化合物の高感度かつ簡便な分析装置の開発が望まれている。そこで、水素ステーションなどの水素燃料の製造・供給現場においても品質管理に適用可能な水素燃料分析用 He マイクロプラズマ発光分光分析装置の開発を行っている。本研究で開発した装置の概略図を図 1 に示す。本装置では、高温高密度の He マイクロプラズマに試料ガスを導入し、励起された原子・分子の発光を測定して分析を行う。イオウ化合物として H₂S を含む試料ガスを我々が新しく開発したスパイラル型の冷却管に導入し、液体窒素で冷却して H₂S を冷却管内に吸着・濃縮する。その後、冷却管を急速に熱することで H₂S を再ガス化し、高濃度の H₂S をプラズマ中に導入する。本研究で開発した装置の検出下限値に基づいて計算したところ、0.1 L の水素燃料を測定試料とし、H₂S を濃縮してプラズマに導入することで、ISO 基準値である 0.004 ppm の H₂S を測定できることが明らかになった。

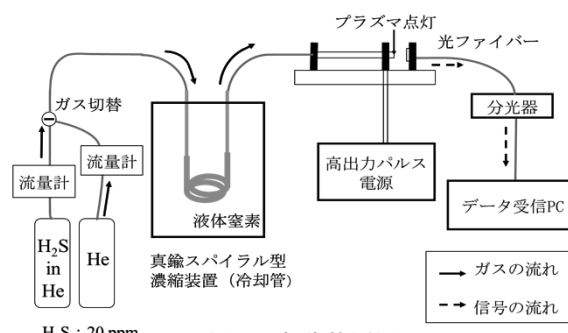


図 1. 実験装置図

1) ISO 14687-2(2012)

ドリフトフリー環境大気自動計測器の開発

(紀本電子工業¹) ○鈴江崇彦¹, 北山紗織¹, 村田周司¹, 谷口悟¹

紀本電子工業株式会社は、1959年に世界初の「大気汚染自動計測器」の開発・商品化に成功し、1978年には世界初の「マイコン搭載型環境大気自動測定システム(MCSAM)」を開発するなど、大気汚染連続計測器の開発に半世紀以上携わってきたメーカーであり、その計測器は、大気環境監視を目的として全国の自治体及び大気環境研究目的として、大学研究機関で使用されている。

1. ドリフトフリー機能搭載環境大気自動計測器の開発

環境大気自動計測器は連続計測器としての特性上、24時間、365日、精度良く計測することが求められている。そのために、環境省が主体となってまとめられている環境大気常時監視マニュアルにおいて、ゼロ校正は1週間毎、スパン校正は2週間から1か月に1度の頻度で行われることが望ましいとされている。ゼロドリフト、スパンドリフトの主たる原因は気温、気圧、湿度などの環境要因によるものと推定されるが、実際の大気測定では、刻一刻変化する環境要因の日内変動によるドリフトを除去することは難しく、また、通常の校正作業を行うためには、1時間以上の欠測を避けることも不可能であった。そこで、より高い精度を確保するために、湿度などの共存物質の影響を除き、気温・気圧による変動の自動補正が可能な「ドリフトフリー機能」を搭載した環境大気自動計測器を開発した。

NOx計、SO₂計については試料大気測定シーケンス間に数十秒以下のサイクルでゼロガスとスパンガスを交互導入する事で、気温、気圧、湿度によるドリフトを補償し、校正時刻に依存しない、かつ欠測なしに連続計測することを可能にした。O₃計では、測定原理に紫外吸収法を採用しているため、気温・気圧によるスパン値変動の補正を行うとともに除湿機能を搭載することで湿度の影響を除いている。併せて、共存物質の妨害を防ぐために用いられているオゾン分解触媒の効率を自動診断する機構(オゾンスクラバーチェッカー)を付加している。これらの改良の結果、従来のガス状大気汚染物質の環境常時監視機器では1 ppb単位でのデータしか得られ

なかったのに対して、1時間平均値において1桁高い0.1 ppbの分解能での測定が可能となった。

大気中エアロゾル計測器であるPM_{2.5}計、SPM計(いずれもテープろ紙捕集-β線吸収による重量濃度測定)では、捕集するフィルター材質をガス吸着や湿度影響のないフッ素樹脂製のものとするとともに、温湿度・気圧をリアルタイムに計測補正し、環境要因による変動を最小限にすることで、従来は1日平均値でしか測定出来なかったものを1時間毎に精度よく測定する事に成功した。さらに、これら高感度化と併せて2012年冬季以来の中国での異常な高濃度現象においても測定が可能となるように、フィルターの自動交換機能を備えたものとしている。

2. PM_{2.5}生成に関わる大気自動計測器の開発

環境基準項目の計測に加えて、近年の中国を含めた東アジアの冬期PM_{2.5}高濃度現象の原因究明のために、2015年に大気中硝酸濃度計測に着目した反応性窒素酸化物計測器(NO_y計)、2016年にPM_{2.5}中の元素状炭素成分と有機炭素成分を光学的に定量する有機エアロゾル自動計測器(EC・OC計)、大気中ガス状揮発性有機化合物を連続計測可能とする揮発性有機化合物自動計測器(VOC計)の3機種をリリースした。これらの3機種は、先に開発したドリフトフリー機能等をそれぞれ採用しており、計測精度の向上が見込まれ、新たな3機種の対象物質は、近年のPM_{2.5}生成に関する情報を得るために大いに寄与するものと考えられる。



ドリフトフリー環境大気自動計測器

電気分析化学の新たな可能性を探る ～銀微粒子、エマルジョン、生体膜共役～

(京工織大院工芸科学) ○杉本 啓伍, 廣瀬 健人, 南井 一志, 前田 耕治

【緒言】

新しい分析法の構築や自然現象の解明に、電気分析化学の理論や方法は広く貢献している。本発表では、界面電気化学が新たな分析・解析につながる例を紹介する。

(1) 銀微粒子の電気化学的特異性

環境分析の分野では、希薄なハロゲン化物イオンを正確に定量する方法が求められている。銀微粒子電極を用いることで、ハロゲン化物イオンの定量下限を向上させ、標準試料を必要としない絶対定量法を目指した。

(2) 電気化学発光を利用したエマルジョンの構造評価

化学発光の分野では、反応場として不均一場を用いることで発光効率が増大することが報告されており、電気化学発光によるエマルジョンの不均一性の評価を行った。

(3) 生体膜でのエネルギー変換共役の模擬

生化学の分野では電子伝達系と ATP 合成系が共役すると知られており、有機溶媒を膜と見立てて生体膜のモデルを構築し、詳細な反応機構を電気化学的に検討した。

【銀微粒子を用いる定量下限の向上】 (杉本)

0.1 M (= mol dm⁻³) AgNO₃ を含む H₂SO₄ (pH = 2) 中で、電流規制により、ITO ガラスに銀微粒子を還元析出させた。(以降、この電極を Ag/ITO 電極と呼ぶ) これを用いて、10⁻⁵ M 以上の NaCl を含む 0.1 M NaClO₄ 水溶液を試料溶液とし、薄層セルで電気化学測定をした。Cl⁻ のサイクリックボルタモグラムの結果を Fig. 1 に示す。Ag/ITO 電極を用いることで、1 × 10⁻⁴ M Cl⁻ において、AgCl の酸化析出による電流応答を確認し、銀板電極を用いた場合に比して、Cl⁻ の定量下限向上の可能性を示したので、クーロメトリーでの適用を試みた。

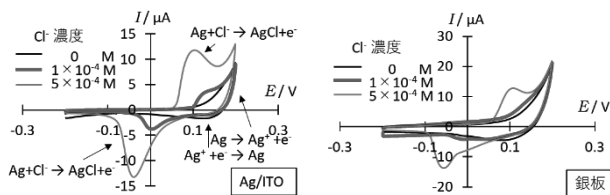


Fig. 1 各電極を使用したときのサイクリックボルタモグラム(左: Ag/ITO、右: 銀板)

【化学発光とエマルジョンの構造評価】 (廣瀬)

バルクと界面での発光波長が異なるルシゲニンを用いて、エマルジョンからマイクロエマルジョンまで組成を変化させた溶液の不均一性を検討した。サイクリックボルタメトリー (CV) と電気化学発光 (ECL) 測定を同時に行うことで、O₂ の還元に伴って ECL が生じることを確認した (Fig. 2)。Tween 80 濃度を変化させると、5.9 wt% で最大強度を示した (Fig. 3)。このとき油滴は最大となっている。また、Tween 80 濃度の増加に伴って 420 nm に対する 500 nm の強度比は減少し、マイクロエマルジョンを形成することから、この強度比は粒径に対応しており分散度の指標となる。

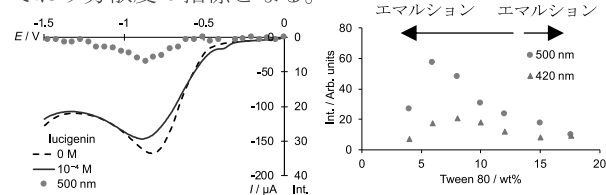


Fig. 2 CV と ECL Fig. 3 Tween 80 濃度に対する ECL

【生体膜でのエネルギー変換共役の模擬】 (南井)

生体での電子伝達系と ATP 合成系の共役モデルとして Fig. 4 のようにイオンの膜透過 (W1/O1/W2) と電子の膜透過 (W1'/O2/W2) の経路が異なる共役系を構築した。イオン透過系と電子透過系を短絡することで自発的に共役反応が進行し、その実測の共役膜電位は各系のボルタモグラムから予想される膜電位と一致した (Fig. 5)。この結果より、この系における自発的共役が各相の電気的中性を保ちつつ、同一の膜電位によって進行することを確認した。

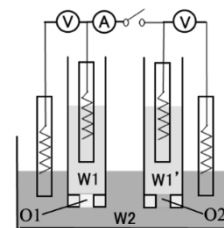


Fig. 4 測定セル

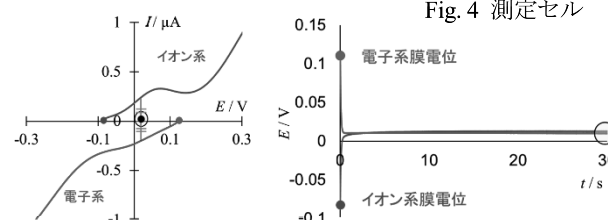


Fig. 5 各系のボルタモグラムと共役時の膜電位応答

脂質二分子膜における複数イオンの同時膜透過およびその解析法

(京工織大院工芸科学¹, 東北大多元研²)

○大松照政¹・堀 貴翔¹・福山真央²・吉田裕美¹

【緒言】脂質二分子膜 (BLM) を介したイオン透過では, 目的とするイオンのみならず, 共存するイオンも同時に膜透過することが多い [1]. これまで, 膜透過機構を解析する方法として, 膜透過したイオンの正味の電荷移動量を測定する電気化学測定 [2] や, 蛍光修飾したイオンの移動を測定する蛍光測定 [3] が用いられてきた. しかしそれらの測定法を個別に行うだけでは複数のイオンが同時に膜透過する反応を解析することが難しい. 当研究室では, このような複数イオンの膜透過を解析するため, 電気化学的手法と蛍光測定を融合させた新しい膜透過解析法を開発してきた [4]. 本研究では, 蛍光性カチオンである Rhodamine 6G と共存アニオンの同時膜透過において, 電流と蛍光シグナルの比から, 両イオンの膜透過量を区別して評価できることを報告する.

【実験】測定の大略図を Figure 1. に示す. イオン性蛍光物質として 1 価カチオンである Rhodamine 6G ($R6G^+$) を用いた. 膜透過測定セルは, 水相を満たした上下チャンバーから成り, 上部チャンバーの底中央に形成した小孔に, 脂質の *n*-decane 溶液

(phosphatidylcholine 10 mg/ml, cholesterol 5 mg/ml) を塗布することにより BLM を水平に形成した. 電気化学測定を行うために, 上下チャンバー内の水相にそれぞれ銀・塩化銀電極を挿入し, 2 電極間に膜電位を印加し, 膜透過電流を測定した. 一方, 蛍光強度測定は, 共焦点蛍光顕微鏡の共焦点位置を水平 BLM の 50 μm 下となるように調節し, 電位の掃引と同時に BLM を透過してきた $R6G^+$ の蛍光強度変化を測定した.

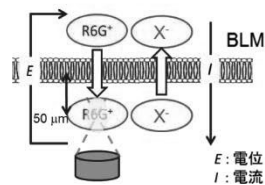


Figure 1. 測定法の概略

【結果】同法によって測定された結果を Figure 2. に示す. 膜電位 (E) を掃引して膜透過電流 (J) と蛍光強

度 (F) を同時に測定したところ, E に同期して J と F がともに変化した. J から膜透過したイオンの総量を, F から $R6G^+$ の膜透過量を見積もり, 両者を比較したところ, 膜透過したイオンの総量は $R6G^+$ の移動量の約 20 倍と大きく, $R6G^+$ のみならず他のイオンが膜透過していることが示唆された. 共存するアニオンの種類と濃度を変えて調査した結果, 膜電位を印加した場合, $R6G^+$ と反対の方向に, 共存する対アニオンが同時膜透過していたことが明らかになった. 以上の結果を踏まえ, 膜透過機構を次のように考察した. 膜透過の前の段階で $R6G^+$ と対アニオンが BLM 内に分配・濃縮する. その後, 膜電位印加によって, 水相中の $R6G^+$ と対アニオンが BLM 内のそれぞれと置き換わるように膜透過し, その透過量は BLM 内のイオン量に比例する. 実際, 膜透過電流は, リポソームを用いた研究で見積もった BLM 内のイオン濃度に対し, 直線関係を示した. これらの結果は, 白井らの提案した膜透過機構を支持し [1, 2], 脂質二分子膜内でも電気的中性が成立することを示唆している.

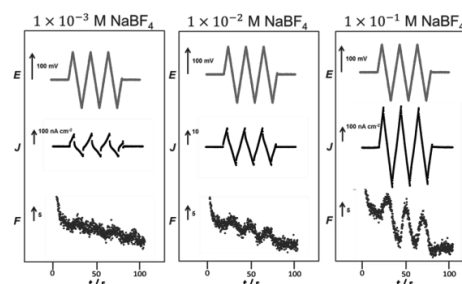


Figure 2. 膜透過電流と蛍光強度変化の同時測定

[1] O. Shirai, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 389, 1995, 61-70.

[2] O. Shirai, et al., *Review of Polarography*, 44, 1998, No. 2, September, 76-92.

[3] F. Conti, et al., *Biophysik*, 8, 1972, 326-332.

[4] 吉田 裕美, 島崎 恵, 仲 泰嘉, 前田 耕治, 日本分析化学会第 59 年会要旨集, 2010, P 2069

β-ジケトン型配位子を担持した XAD7 樹脂による 13 族金属イオンおよび亜鉛イオンの高選択的固相抽出

(京大化研) ○梅谷重夫, 大北周太郎, 宗林由樹

【緒言】レアメタルである Ga と In はボーキサイトや閃亜鉛鉱に微量に含まれるため、Al、Zn からの効率的な分離が求められている。溶媒抽出において、β-ジケトン型配位子の金属イオン選択性には配位酸素原子間距離（バイトサイズ）と配位子間接触（インターリガンドコンタクト）が大きな影響を及ぼす [1,2]。本研究では、これらの要因に着目し、置換基の異なる 4 種類のアシルピラズロン類 (1~4)、2 種類のトリフルオロアセチルシクロアルカノン類 (5, 6) を担持した XAD7 樹脂による 13 族金属イオンおよび亜鉛イオンの固相抽出を検討した。

【実験】水酸化カルシウム存在下で 1-フェニル-3-メチル-5-ピラズロンとカルボン酸塩化物を 1,4-ジオキサン中で加熱還流し、アシルピラズロン類を得た。水酸化ナトリウム存在下でシクロヘキサノンとトリフルオロ酢酸メチルを THF 中で攪拌し、トリフルオロアセチルシクロアルカノン類を得た。XAD7 樹脂 10 g を 0.05 M の配位子を含むアセトン溶液 100 ml に一晩浸漬した後、乾燥させ、吸着剤を作成した。0.05 M 緩衝剤および 0.2 mM 金属イオンを含む水相 2.5 ml と吸着剤 0.1 g を振とう後、水相の pH、金属イオン濃度を測定し、吸着率を求めた。

【結果】アシルピラズロン類を担持した吸着剤への固相抽出では溶媒抽出と同様の選択性が見られた。ベンゾイル誘導体 (1)、3,5-ジメチルベンゾイル誘導体 (2) では、Ga、In と Al の分離が可能であった。一方、ピバロイル誘導体 (3)、アダマンタンカルボニル誘導体 (4) では In と Al の抽出が抑制され、Ga の In、Al からの分離に優れていた。アダマンタンカルボニル誘導体を用いた溶媒抽出では In は抽

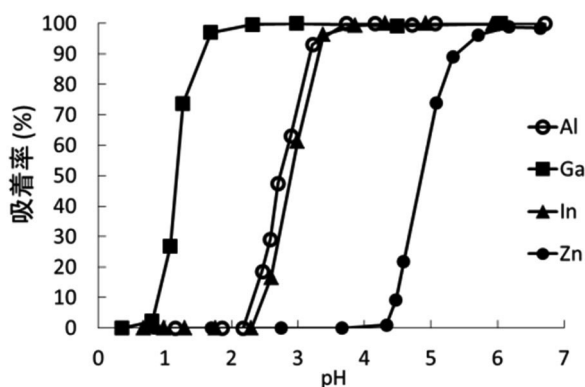
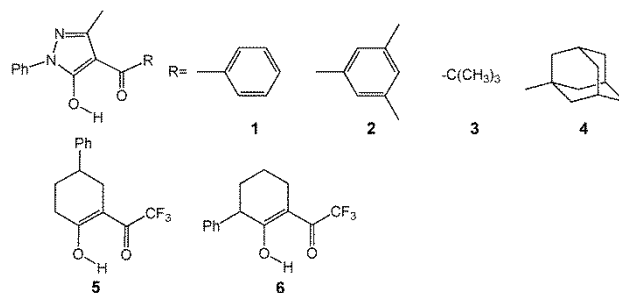


Fig. 3 を含浸した XAD7 樹脂への吸着 (pH 依存性)

出されなかったが、固相抽出では抽出された。トリフルオロアセチルシクロアルカノン類 (5, 6) は、アシルピラズロン類に比べ In と Ga の分離能が高かった。また、Al と In の分離が可能であった。Zn はすべての配位子で他の金属イオンに比べ抽出されにくく、Ga、In と容易に分離された。

- 1) S. Umetani: *Trans. Res. Inst. Oceanochimistry*, **16**, 52 (2003).
- 2) S. Umetani, Y. Sasaki, Y. Sohrin, H. Mukai, S. Yamazaki: *Bunseki Kagaku*, **66**, 817 (2017).

(京大院工) ○片倉 誠士, 西 直哉, 天野 健一, 作花 哲夫

【緒言】

異なる二相間に形成される界面は、バルクに比べて圧倒的に小さい領域であるが、そこで起こる物質移動過程や化学反応過程が系全体の過程を決定することもしばしば見受けられる。界面の機能を利用するためには、界面で起こる複雑な物理化学現象を正確に理解する必要がある。当研究室では以下に示すような界面の物理化学に関わる様々な研究を行ってきた。

- ・ 液液界面に吸着したコロイド粒子の配列構造形成
- ・ 固体上の微小液滴の固有振動測定
- ・ 液中レーザー誘起ブレイクダウン分光法による固体表面分析
- ・ イオン液体の界面構造およびダイナミクス
- ・ イオン液体 | 水界面での金属ナノ構造体合成
- ・ 油水界面への金ナノロッドの吸着
- ・ 統計力学を用いた AFM フォースカーブの数密度分布への変換理論

今回は、それらの中で特にイオン液体の界面構造をみるための研究について紹介する。

【イオン液体の電気二重層(EDL)構造】

イオン液体(IL)はイオンのみから構成される液体であるため、極めて接近したイオン間の局所的な相互作用が液体構造に影響を及ぼす。このため、IL は従来の希薄電解質溶液とは異なる電気二重層(EDL)構造をとると考えられ、実験、計算、理論の観点から研究が行われている。

-分子動力学シミュレーションによる EDL 構造評価-

四級アンモニウム(Qa)をカチオンとする QaIL は4本のアルキル基を有するため、一般によく用いられるイミダゾリウム系 IL よりカチオンのデザイン性に優れている。そこで、QaIL のカチオン構造と界面構造の関係に着目し、分子動力学シミュレーション(MD)による研究を行っている^[1]。以下に、発表者による最近の結果を記す。

EDL における数密度分布や界面極近傍におけるイオンの配向や組成などの電位依存性を調べた。数密度分布からは、ゼロ電位から遠い電位ではカチオン・アニオンが交互層を形成し、さらに電位を印加すると第一層の飽和が起こって、交互層が弱まることわかった。また界面においてカチオンは主に2種類の配向をとり、一方はカチオン一つあたりでは安定だが界面を占める面積が大きく、もう一方は安定性では劣るが界面を占める面積が小さいものであることがわかった。より負電位ほど後者の配向が優勢になる傾向が、計算を行ったすべての QaIL で見られた一方で、配向分布やその電位依存性には違いが見られた。これらのことから、Qa カチオンのデザイン性の高さは界面構造のデザイン性にとっても有利になることがわかった。

-電気毛管曲線および MD による EDL 容量評価-

QaIL は IL の中でも特に電位窓が広いことが知られ、EDL キャパシタなどへの応用が期待される。そこで EDL の微分

容量(C_d)の評価が重要であるが、IL の EDL は電位変化に対して緩慢に緩和する^[2]ため、インピーダンス測定では静的な C_d を測定できない。我々は、水銀吊り下げ電極 | IL 界面の電気毛管曲線の測定が、静的な C_d の測定に有効であることを見出ししている^[3]。以下に、発表者による最近の結果を記す。

QaIL について測定し、MD と比較した。測定した C_d を電位に対してプロットすると MD の結果とその形状が極めて類似していたが、電位や C_d の値は異なっていた。これは MD では電位が精度良く評価できていないものの、EDL 構造の変化は正しく評価できていることを示唆する。また、既報の理論モデル^[4-5]と比較すると、負電位側の C_d が実験と計算のいずれも理論モデル以上の値をとった。この理論モデルにはイオンの形状の要素は含まれておらず、カチオンの形状が C_d の電位依存性に重要な影響を及ぼすことがわかった。

-X線反射率法(XR)による EDL 構造評価-

X線反射率法(XR)は界面の電子密度分布のフーリエ変換を測定するという意味で、界面構造を深さ方向で直接的に測定できる極めて強力な手法である。XR は cm^2 オーダーの広さの、分子レベルで平らな界面を必要とする。そこで我々は電位制御可能な界面として疎水性 IL | 水界面を選択し、EDL 構造の評価を行っている^[6]。以下に、発表者による最近の結果を記す。

ポテンシostatを用いて精密に電位規制を行った。得られた電子密度分布は特に正電位側でアニオンに由来する高電子密度層だけでなく、第二層としてカチオンに由来する低電子密度層が存在することを示した。このことから MD で示したような交互層が IL | 水界面でも生じることがわかった。交互層はイオン間相互作用を平均場で表現すると説明できない構造であり、イオン間の局所的な静電相互作用が IL | 水界面においても重要な役割を果たすことがわかった。

【終わりに】

界面を見る研究は、液体に埋もれた界面の場合には特に、未だチャレンジングである。一方、計算機性能の目覚ましい発展を背景に、一昔前ではスーパーコンピュータを用いなければ不可能だった計算もデスクトップで行い、まさに“界面を見る”ことができるようになった。しかし、やはり実験と計算を直接比較するには障害も多い。我々は「たかが計算」、「実験条件が理想的でなくて…」などと実験と計算の結果が合わないのは「そっちのせいよ*」とは言わずに、これらを両輪として「走り抜ける*」努力を続けたい。

※「プレイバック part2」 作詞 阿木燿子 (1978).

【参考文献】

- [1] 片倉誠士, 西 直哉, 小林和弥, 天野健一, 作花哲夫: *分析化学*, **64**, 219 (2015).
- [2] N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 11615 (2013).
- [3] N. Nishi, S. Yasui, A. Hashimoto, T. Sakka: *J. Electroanal. Chem.*, **789**, 108 (2017).
- [4] Y. Han, S. Huang, T. Yan: *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 284103 (2014).
- [5] Z. A. H. Goodwin, G. Feng, A. A. Kornyshev: *Electrochim. Acta* **225**, 190-197 (2017).
- [6] N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida: *J. Electroanal. Chem.*, **759**, 129 (2015).

貴金属ナノ粒子修飾電極に関する研究

(京大院工) ○小林 勇介, 梅谷 悠暉, 寺澤 大貴, 布野 蒼大, 小山 宗孝

京大院工・材料化学専攻・ナノマテリアル研究室では、電気化学分析に利用可能な新規機能性貴金属ナノ粒子修飾電極に関する研究を、海外との共同研究や異分野への応用も含めてすすめている。

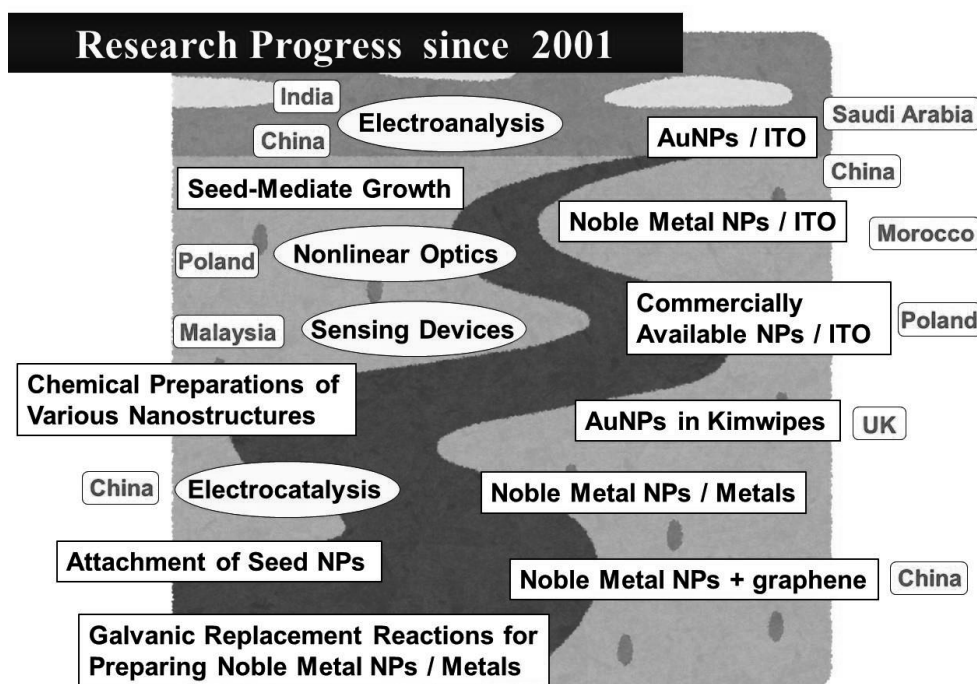
研究開始当初は、酸化インジウムスズ (ITO) 電極表面への金ナノ粒子の固定化から着手して、4 nm 程度の微小ナノ粒子核が ITO 基板表面に物理吸着しやすい現象を見出した。また、その核から段階的に金イオンの還元反応を用いてナノ構造を成長させる方法 (種核成長法) を開発して、金の表面ナノ構造化を可能にした。こうして作製した金ナノ粒子修飾 ITO 電極は、電荷移動抵抗が低い特性があるために有効に金ナノ粒子の電極触媒特性を発現させることができ、その結果、種々の生体関連物質の電気化学分析が可能になった。また、種核成長法は銀やパラジウムのナノ粒子の電極表面修飾にも有効であることや、金ナノ粒子の場合には大きさ・密度・形状など制御が可能であることも明らかにできた^{1),2),3)}。

このほかにも、金属ナノ粒子とグラフェンが複合化したナノ材料をあらかじめ化学調製し、それを電極修

飾剤として利用する試みについて、触媒および電極触媒としての可能性を検討した⁴⁾。さらに、金属基板上に異種貴金属ナノ粒子を修飾する検討にも着手し、パラジウム電極やニッケル電極基板上へ金ナノ粒子を修飾すると、常識的には予想できなかったような興味深い結果を得ることができた^{5),6)}。

現在は、特に、金属-異種貴金属ナノ粒子複合材料の可能性をさらに探究すべく、酸化還元電位差研究を進めている⁷⁾。ポスターでは、ニッケル電極へのパラジウムの修飾について紹介する。

- 1) M. Oyama : *Anal. Sci.*, **26**, 1 (2010).
- 2) 小山宗孝 : ぶんせき (*Bunseki*), **2010**, 91.
- 3) 小山宗孝 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 707 (2014).
- 4) M. Oyama, X. Chen, X. Chen : *Anal. Sci.*, **30**, 529 (2014).
- 5) Y. Nakayama, M. Oyama : *Chem. Commun.*, **49**, 5228 (2013).
- 6) T. Uemoto, Y. Nakayama, X. Chen, G. Chang, M. Oyama : *Electroanalysis*, **27**, 964 (2015).
- 7) Y. Umeya, Y. Kobayashi, T. Kawashimo, S. Ahn, G. Chang, M. Oyama : *Electroanalysis*, **30**, 964 (2018).



微小流体技術の分離分析への応用

(京大院工) ○内藤 豊裕, 久保 拓也, 大塚 浩二

緒言

微小流体を基盤にした研究は、1979年にスタンフォード大学のチームが開発したガスクロマトグラフィーシステムから始まった。彼らは、2インチのシリコン基板上にサンプルインジェクションバルブ、キャピラリーカラム、熱伝導度検出器を集積化し、従来の1000分の1程度にまで小型化している。微小流体による分析空間の小型化は、分析の高速化、高分離能化を達成し、電気泳動、液体クロマトグラフィーにも応用されている。

当研究室では、微小流体技術の特徴を活用し、分離分析への新たな応用を試みている。本発表では、カラム内試料拡散の解明と、新規検出法の開発について報告する。

多分散カラムを用いたカラム内試料拡散現象の探求

液体クロマトグラフィーにおいて、カラムに充填する粒子は、真球に近い形状で、サイズが均一なほど、カラム内での試料拡散を抑制することが知られている。微細加工技術を用いて、粒子に相当する構造体の形状やサイズが単分散な微小流体カラムも開発されており、従来のカラムを上回る性能を示している。

一方、微小流体カラム内の構造体形状は、真球を模した円柱構造よりも、流れ方向垂直方向に長い構造体の方が、高い試料拡散抑制効果を示している。また、計算科学の分野では、カラムの性能は、主に粒子充填密度に依存しており、粒子の粒度分布の影響が小さいことも示されている。これらの結果は、カラム内充填粒子の形状やサイズの均一性に関するこれまでの常識と反している。そこで、構造体のサイズ分布を制御した多分散型カラムを作製することで、充填粒子のサイズ均一性とカラム内試料拡散の関係を解明することを目指した。

表計算ソフトによって、ひとつひとつの構造体のサイズが対数正規分布に従って変動する微小構造体配列を設計した。構造体間隔を10 μm 、構造体長さを50 μm とした。構造体幅について、平均は50 μm とし、標準偏差が0から0.29の構造体配列を作製した。微小構造体は、幅1.5 mm、長さ28 mm、深さ14 μm の流路内に、長さ20 mmに渡って配列した。

各カラムについて van deemter plot を作成し、カラム内の試料拡散について評価した。構造体幅のサイズ分布の違

いは、特にカラム軸方向拡散に大きな影響を与えており、標準偏差のない単分散型のカラムがもっとも試料拡散が小さかった。一方、多分散型のカラムでは、標準偏差の大きな構造体配列ほど、試料拡散が小さかった。

電気浸透流を利用した分子センサーの開発

試料を採取した現場での簡易分析（オンサイト分析）の需要が高まっている。当研究室では、分子鑄型技術を応用して環境水中微量成分を選択的に分離、検出する技術の開発に成功しているが、据置型の実験装置を必要とするため、オンサイト分析への応用には未だ課題が残っていた。本研究では、材料表面への目的物質の吸着を簡易に検出するため、材料表面の電荷によって誘起される電気浸透現象 (EOF) を利用した検出法を開発した。

4-(tributylammoniummethyl)benzyl tributylammonium chloride (TBTA)を鑄型に用いた分子鑄型法によって、TBTAと選択的に相互作用する認識場を表面にもつ微小流路を作製した (MI 流路)。TBTAの吸着していないMI流路は表面電荷が大きく、速いEOFを発生するが、TBTA吸着量に応じて正味の表面官能基数が減り、EOFが低下する。本デバイスでは、EOFの流量減少量から目的物質の濃度計測を目指した。

TBTA溶液を満たした後のMI流路は、予想通りEOF流量が低下し、その流量低下はTBTA溶液濃度に比例して大きくなった。また、他のアンモニウム化合物水溶液で満たした際のMI流路は、TBTA溶液で満たしたMI流路のEOFに比べて速く、MI流路がTBTAと選択的に相互作用することを示した。

結言

試料拡散現象の探求では、サイズ分布を制御したカラムを作製することで、カラム内の不均一性と試料拡散の関係の評価を可能にした。また、新規センサーの開発では、電気浸透流と分子鑄型法を組み合わせることで、分析対象のラベル化や複雑な検出系を必要としない検出法を開発した。このように、微小流体デバイス研究は分析空間の小型化にとどまらず、今後も新しい分離分析手法の提案が期待できる。

液相分離における新規分離媒体の開発

(京大院工) ○金尾 英佑, 内藤 豊裕, 久保 拓也, 大塚 浩二

研究概要

当研究室では、液相分離における新規分離場の構築に関連し、主に多孔性材料を基材とした新規材料の開発とその機能・物性評価について研究を推進してきた。中心的な研究として、マイクロメートルサイズの三次元網目構造を持つモノリス材料や、精密に制御された分子認識材料（分子インプリントポリマー, MIP）の開発を行っており、近年では、液相分離法を利用した特異的な分子間相互作用の解明へと研究を展開してきた。本発表では、以下の3つの研究に焦点を当て、我々の研究の一端を紹介する。

①タンパク質間反応のための新規プラットフォーム

現在、バイオ医薬品に代表される糖タンパク質の精製は、タンパク質間の特異的な相互作用を利用したアフィニティクロマトグラフィーが一般的に用いられている。一方で、使用されている既存の分離剤では、低耐久性・低回収率・低再現性などの理由から、高コストとなることが問題視されている。そこで、安価で汎用性の高い合成樹脂を用いて、超高通水性の多孔性樹脂を利用した新規アフィニティカラムを着想した。

我々は、poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) を用いて、タンパク質が結合可能なエポキシ基を有する新規高通水性分離基材であるスポンジモノリスを開発し、その表面に protein A を固定化することで、IgG の高速分離に成功した。本成果は、バイオ医薬品精製の高速化、簡便化および低コスト化だけでなく、細胞外微粒子の効率的な分離等、広範にわたる応用が期待される。

②温度応答性吸脱着能を有する MIP 被覆磁性ナノ粒子

MIP では、ポリマー内の分子認識場に標的分子を特異的に吸着できることが知られている。また、外部刺激による標的分子の脱着が可能であることから、ドラッグデリバリーシステム (DDS) への応用が多数報告されている。しかし、既存の DDS では正確な薬剤放出制御と MIP の標的指向性が不十分である。

そこで、我々は磁性ナノ粒子 (MNP) に温度応答性 MIP を被覆し、外部磁場環境下で MNP を発熱させることで薬

剤放出が可能な無機-有機ハイブリッド材料の開発を着想した。

抗がん剤であるメトトレキサート (MTX) を標的分子とした温度応答性 MIP 被覆 MNP は、MTX の選択的な吸着能を示し、交流磁場下で MIP 被覆 MNP の発熱にともない、MTX が脱着されることを確認した。以上から、開発した温度応答性 MIP 被覆 MNP は、外部磁場で MTX 脱着量を制御可能であることが示唆され、新規 DDS への応用が期待される。

③液相分離法を用いた π 相互作用の解明

近年、芳香族分子が発現する分子間相互作用 (π 相互作用) が、生体内での反応において重要な役割を果たしていることが明らかとなっており、 π 相互作用の詳細な理解は、原子、分子レベルからの生命現象を説明するための足掛かりとなる。しかし、弱い分子間相互作用である π 相互作用に関しての研究は、計算化学が中心であり、実験的に証明した例は少ない。一方、液相分離法の基幹技術である液体クロマトグラフィー (LC) は、溶質の移動相-固定相間における分配係数の差を利用した分離技術であり、分離に寄与する相互作用の強弱を直接的に評価することができる。

本研究では、熱・光活性物質である perfluorophenyl azide やアシル化の一種である Rieche 反応を利用して、 π 相互作用を強く発現する種々の炭素材料を分離基材であるシリカモノリスに固定化し、LC 分析によって π 相互作用の微弱な強度差を評価した。その結果、球面状の π 共役系が発現する特異的な π 相互作用や、芳香環とハロゲン原子間に働く halogen- π 相互作用の発見、CH- π 相互作用における H/D 同位体効果の評価に成功しており、計算化学が中心であった π 相互作用の評価法として、LC を用いた手法が有効であることを明らかにした。

研究成果

① *Sci. Rep.* **2017**, 7, 178-186. ② *Micropor. Mesopor. Mater.* **2015**, 218, 112-117. ③ *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 18095-18098.; *ChemistrySelect* **2016**, 1, 5900-5904; *Chromatography* **2017**, 38, 45-51; *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 15026-15032.

酸化還元酵素を用いた電気化学の基礎と応用

(京大院農) ○足立 大宜, 北隅 優希, 白井 理, 加納 健司

酸化還元酵素反応は電極反応と共役させることが可能であり, これを酵素機能電極反応と呼ぶ. 酵素機能電極反応は, 酵素が電極と直接電子授受を行う直接電子移動 (DET) 型反応と, メディエータと呼ばれる低分子酸化還元物質を介して電子授受を行うメディエータ電子移動 (MET) 型反応の 2 種に大別できる.

酵素機能電極反応を効率的に行うには 2 つの方法がある. 1 つは, タンパク質工学的的手法を用いた酵素の改変である. モデル酵素であるフルクトース脱水素酵素においては, 電極と電子授受を行うヘム *c* の酸化還元電位を低電位側にシフトさせることによる過電圧の減少と, 酵素機能電極反応に関与しないヘム *c* を含む領域の欠損によって低分子量化し, 酵素吸着量を増大することによる触媒電流密度の上昇に成功した^{1,2}. もう 1 つの方法は, 電極の最適化である. 表面にメソ孔を有する多孔質電極を利用すると, 酵素やメディエータの吸着量が増大する. さらに, DET 型反応においてはランダム配向モデルに基づき, 酵素・電極間で電子移動が可能な酵素量が増加する. また, ミクロ孔突起での電場増加による電子移動速度定数の増加も考えられる. 当研究室では炭素や金の多孔質電極に注目し, 種々の酸化還元酵素における DET 型触媒電流密度の上昇を確認した. さらに, 電極表面と酵素の電極反応部位間での静電相互作用や特異的相互作用を利用し, 酵素の配向制御によって DET 型反応の効率を向上させることに成功した. また, 基質が水素や二酸化炭素などの気体である場合, それらの水への溶解度の低さのために, 基質の供給律速による電流の頭打ち現象が生じる. この問題を解決する方法として, ガス拡散型電極の利用が挙げられる. ガス拡散型電極は電気伝導性, 気体透過性, 疎水/親水性のバランスを制御することで, 気体状基質の大量・高速供給を実現できるため, 気体を基質とする酵素機能電極反応において絶大な効果を発揮する³.

酵素機能電極反応を応用したデバイスとして, バイオセンサーやバイオ燃料電池などがある. バイオセンサーは, 基質となる生体物質を電気化学的に検出するもの

であり, 応答時間, 精度, 機材の簡便さなどの観点で優れている. 当研究室では, 拡散律速支配のアンペロメトリックバイオセンサーの提案に加え, 一定量のメディエータを電極上に固定し電位差に基づいて定量するポテンシオメトリッククロメトリー法を開発した⁴. バイオ燃料電池は, アノードで水素や有機物などの燃料を酸化し, 同時にカソードで酸素を水に還元することで電子の流れを外部回路に取り出し, 燃料が持つ化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する次世代型発電デバイスであり, 現在では 10 mW cm^{-2} を超える出力を実現している⁵.

また, 酸化還元酵素の中には, 酸化体と還元体を可逆に変換できる両方向触媒酵素も存在する. ヒドロゲナーゼやギ酸脱水素酵素はその一例である. 両方向触媒酵素の利用は, 新たなエネルギー資源開発の基盤技術として注目を集めている. 当研究室では, 水素酸化触媒としてヒドロゲナーゼを, 二酸化炭素還元触媒としてギ酸脱水素酵素を用い, それぞれを電極に固定して 2 種の酵素機能電極反応を共役させることで, 外部電源を要さずに水素と二酸化炭素からギ酸を生成するシステムを構築した⁶. 本システムでは逆反応も確認されており, エネルギー源であるギ酸と水素を可逆に変換することができる.

以上, 我々は酵素機能電極反応に着目し, 基礎から応用まで幅広い研究を進めている.

- 1) Y. Hibino, S. Kawai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano : *Electrochem. Commun.*, **67**, 43 (2016).
- 2) Y. Hibino, S. Kawai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano : *Electrochem. Commun.*, **77**, 112 (2017).
- 3) K. So, K. Sakai, K. Kano : *Curr. Opin. Electrochem.*, **5**, 173 (2017).
- 4) R. Katsube, Y. Kitazumi, O. Shirai, M. Yamamoto, K. Kano : *J. Electroanal. Chem.*, **780**, 114 (2016).
- 5) K. Sakai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Takagi, K. Kano : *ACS Catal.*, **7**, 5668 (2017).
- 6) T. Adachi, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano : submitted.

モデル生体膜の電気化学研究に基づいた生体機能の理解と応用

(京大院農) ○岸田 響子, 白井 理, 北隅 優希, 加納 健司

京都大学農学研究科応用生命科学科専攻生体機能化学研究分野(加納教授)の白井 理准教授の研究グループでは電気化学の観点から生体膜における電荷移動に関する研究、薬物輸送や生体濃縮についての研究、神経伝導機構についての研究および植物栄養のためのセンサ開発と植物工場や農作地での肥料成分の管理システムの構築についての研究を行っている。

生体膜を介したイオン透過は従来、疎水性イオン自体の透過とキャリア化合物やチャネル・ポンプなどの透過孔を形成する化合物(輸送体)における特定イオンの透過にもとづいて議論されてきた。しかし、我々はこれらの特定イオンだけではなく対イオンも同時に膜内に分配し、両者が移動するとした方が電気的中性の観点から妥当であると考え、電荷(イオンおよび電子)の膜透過に関する研究を進めてきた。疎水性イオンやキャリア化合物によるイオン透過では対イオンが重要な役割を果たし、あるイオンの膜内への分配は対イオンの疎水性の度合いが高いほど大きくなる。そして膜に電位差を印加すると目的イオンだけでなく対イオンも同時に逆向きに透過することが明らかになった。さらに、チャネル輸送におけるイオン透過における対イオンの役割を明らかにし、透過選択性の発現機構についての検討を進めている。

一般的に薬物は目的の箇所に輸送されその効能を発揮することから、その輸送過程を明らかにすることは重要である。輸送過程において薬物は体液内の輸送だけでなく、複数の細胞膜を透過して患部に到達する。薬物の膜透過においても薬物イオンと対イオンが膜に分配すると考えられる。したがって、薬物の膜透過を評価するには分配過程と透過過程を分けて解析することが重要である。そこで生体系を模した液膜型セル系を構築し、薬物の定量的構造活性相関(QSAR)式を分配過程と輸送過程に分け、定常状態における薬物透過の解析を行った。さらに、遺伝子病などの改善を念頭にしたDNAなどの細胞内への導入についても検討しており、ポリイオンによる対イオンの細胞内への輸送

についても実験を進めている。

神経伝導については、電気化学的な観点から神経細胞のモデル系を構築し、その解析を進めてきた。具体的には、シナプスにおけるチャネル型受容体(Na^+ チャネル)、軸索上の電位依存型 Na^+ チャネル及び遅延型 K^+ チャネルを模擬した液膜型セルを作製し、回路上にリレースイッチやタイマーを組み込むことで神経細胞軸索上の一部分を再現した。これらを並列に接続することで神経細胞モデルを構築した。神経伝導は K^+ イオンチャネル及び Na^+ イオンチャネルの働きによって局所的な膜電位変化が引き起こされ、それが軸索上を末端方向へ伝播するために生じると説明される。しかしながら従来の説ではシナプスに存在するチャネル型受容体が比較的長時間(数ms)開いていることを考慮していない。我々はこのことを考慮して、シナプス部位が主電源のような役割をし、軸索上の活動電位を示す部位が補助電源として働くことで神経伝導が生じるという新たな神経伝達モデルを提案した。さらに、神経伝導の実験で広く用いられる電位固定法や電流固定法における問題点を指摘し、その改善法についての提案を行った。

最後に、イオンセンサの開発および水耕栽培・圃場における栄養成分濃度管理システムの研究について紹介する。気候や気象に左右されず、虫害や病原菌の影響を受けにくい水耕栽培は、野菜の安定供給を念頭に置いた植物工場における必須技術として期待されている。品質の向上や栽培期間の短縮を目的として肥料成分の濃度管理が求められているが、肥料の主要な要素であるリン酸イオンと硝酸イオンについて長期間のモニタリングに適応可能なセンサはいまだ実現されていない。そこで、安定性に優れた実用的な硝酸イオンセンサおよびリン酸イオンセンサを開発し、培養液中の各肥料成分の濃度のモニタリングを可能とした。これらイオンセンサに加えカリウムイオンセンサ、pHセンサを組み合わせ、培養条件を最適条件に制御する簡便な管理システムの実現を目指して研究を進めている。

サブテラヘルツ CMOS 発振器アレイによる 迅速・小型なバイオセンサの開発

(京大院農¹) ○鈴木 哲仁¹

【背景】

自由水中には、水素結合によるネットワーク構造を形成する水分子や、そこから孤立した水分子が存在し、サブピコ〜ピコ秒オーダーで回転運動している。そのため、水和により自由水が生体分子へ束縛されると、サブテラヘルツ (THz) 帯の誘電率が変化するため、その誘電率計測により水の状態を知ることができる。筆者の研究室ではこれまで、サブ THz~THz 帯の分光を通して生体試料中の水のダイナミクス評価を行ってきた。既存の計測手法には、テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) などが確立されているが、装置が大きく高価なうえに、イメージングにおいては波長が長いために分解能に制約があるといった課題がある。

【センサの構造と目的】

現場でも使用できるような小型で簡便な測定ツールを目指し、60 GHz で動作する CMOS 発振器アレイによる新しい近接センサを開発した¹⁾。これは、従来よりも高周波で発振できる LC 回路を基にしており、直上の微小領域の誘電率に応じて発振周波数が増加するため、ターゲットの誘電率変化を計測する近接場センサとして利用できるものである。基板上には、60 GHz の発振器が 3mm×3mm 内に配列した素子 1488 個を 0.5 秒以内に計測でき、迅速かつラベルフリーなセンシングを実現する。また、回折限界の影響を受けず、高分解能でのイメージングが可能である。本発表では、バイオセンサとしての応用を目指し、ガン細胞の評価や大腸菌 (*Escherichia coli*) の検出を行った結果について紹介する。

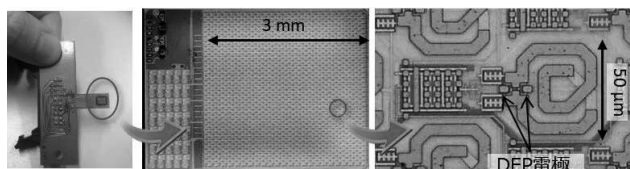


Fig. 1 センサの外観と構造

【大腸菌コロニー形成過程の計測】

寒天培地上に大腸菌 NBRC3301 を噴霧して播種し、センサに播種面を密着させ、30°C で培養しながら計測

を行った。寒天培地中でコロニーが形成されるとその箇所の素子で発振周波数が上昇した。これは、菌が増殖するために自由水を消費し、誘電率が減少したものと予想される。また、培養後 6 時間からコロニー中心部で周波数シフトが見られ始め、次第にその面積が増加した。また、周波数シフトが見られた素子数は、約 6~12 時間において指数関数的に増加し、その後収束しており、細菌の増殖速度を反映しているとみられる結果が得られた。

【流路中における浮遊大腸菌の検出】

PDMS のマイクロ流路を上記センサ上に貼り付け、シリンジポンプにより大腸菌懸濁液を送液した。各発振器の中央に電極があり、交流電圧を印可することで誘電泳動により浮遊する対象を高感度な位置に集菌することができる。誘電泳動の周波数選択により対象を特異的に抽出することができるほか、集菌数が応じた周波数シフト量が見られ、顕微鏡や複雑な測定機器を用いることなく、菌数計測できる可能性が示された。

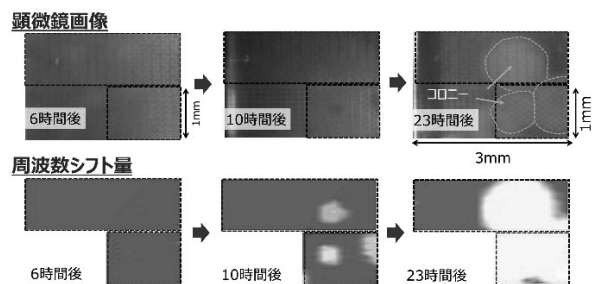


Fig. 2 寒天培地上のコロニー形成と周波数変化

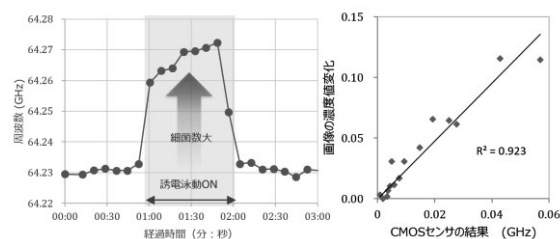


Fig. 3 大腸菌の集菌による周波数変化と定性

【参考文献】

1) T. Mitsunaka, D. Sato, N. Ashida, A. Saito, K. Iizuka, T. Suzuki, Y. Ogawa, M. Fujishima: *IEEE J. Solid-State Circuits*, **51**, 2534 (2016).

プロテオミクス基盤技術の開発

(京大院薬) ○石濱 泰, 杉山 直幸, 張 心儀, 吉沢 明康, 今見考志

京都大学大学院薬学研究科製剤機能解析学分野は、1963年設立の薬品物理化学講座を起源とし、2010年より英語名を Department of Molecular & Cellular BioAnalysis と改め、生体構成分子の計測を通じて細胞や分子の機能を解明することを目指している。中でも、質量分析、微量分離分析、生物情報学や細胞生物学等を駆使したプロテオーム解析法開発やそれに基づく細胞機能解析や創薬への応用などに挑戦している。現在は、主として以下の項目について研究を行っている。

1. プロテオミクス LC/MS/MS に関する新規技術開発
2. 細胞内リン酸化ネットワーク解析と創薬への展開
3. プロテオミクス情報解析システムの開発

プロテオーム研究は、ゲノムや遺伝子研究とは違い、いまだに計測技術がボトルネックとなっており、細胞内で発現しているタンパク質のすべてをまとめて計測することができていない。また、プロテオーム研究の対象となる (1) タンパク質の発現、(2) タンパク質の局在、(3) タンパク質間相互作用、(4) タンパク質の翻訳後修飾・プロセッシング・スプライシングといったことについても、計測技術的な課題がバリアとなり、十分に研究が進んでいない。私達は、これらの計測技術的な課題に取り組むとともに、新技術開発で拓かれた分野については生物学的な展開までやりきることを目標にしている。新規計測技術として、複雑でダイナミックレンジの広い試料を究極の分離分析法でオンライン分離しながら質量分析計で測定し、独自のデータ処理システムで解析するシステムの開発に取り組んでいる。一例として、メートル長のモノリス型シリカキャピラリーカラムを研究室内で作製し、この超高分離能システムを用いて最先端の質量分析形にオンラインで接続し、細胞内で発現している全タンパク質の

一斉分析を行っている。すでに大腸菌などの生物では発現している全タンパク質の一斉分析が可能になっており、ヒトなどの高等生物のプロテオーム解析への展開も進んでいる。また 定量解析や高感度化のための技術開発も行っている。

さらに世界標準のプロテオームリポジトリ・データベースである jPOST の開発・運営を行っており、全世界で取得されたプロテオームデータを集積し、それを独自の手法で再解析して、情報学的に新しい知見を抽出することにも挑戦している。

さて、細胞内シグナル伝達ネットワークにおいて、キナーゼやホスファターゼによる可逆的リン酸化修飾反応は中心的な役割を果たしている。リン酸化を受けるタンパク質は全ヒトタンパク質の 30%程度であると推測されていたが、我々は、独自のリン酸化ペプチド濃縮法を開発し、リン酸化プロテオーム解析に応用してきた。その結果、ヒトタンパク質のほとんどがリン酸化修飾をうけていることが分かってきた。現在はそれらの責任キナーゼやホスファターゼが何なのか、細胞内のリン酸化ネットワークはどのように構成されているかを実験的および計算科学的手法を用いて解明している。

細胞内シグナル異常に基づく様々な疾病のうち、特にがんは我が国の死亡率第1位を占めている。我々が開発したリン酸化プロテオミクスシステムをがん分子標的薬の *in vivo* プロファイリングに応用し創薬支援ツールとして開発するとともに、様々な疾病におけるリン酸化異常をスクリーニングするシステムとしての応用研究も展開中である。

また、リン酸化修飾に加え、他の翻訳後修飾プロテオミクスについてもその測定システムを開発中である。

水蒸気蒸留装置及び重量法を組み合わせたアルコール分析法

(京都電子工業株式会社¹, メルシャン株式会社²) ○西村 奈奈美¹,
松岡 武志¹, 黒田真司²

【諸言】

全国の酒類製造業者で用いられている一般的なアルコール分の分析は蒸留-密度(比重)法であり、蒸留前後の体積調節と品温調節など、煩雑な作業が必須であった。そこで、米澤ら¹⁾は振動式密度計と電子天秤を用いて、これら煩雑な作業を省略した「重量法」を考案した。さらに大場²⁾らは「重量法」に一体型の「水蒸気蒸留装置」を組み合わせることで、簡単に迅速なアルコール分の分析法を考案し、「水蒸気蒸留装置と重量法を組み合わせた振動式密度計によるアルコール分の測定」(以下、通称: SDK法)で従来法と本法の精度、真度、効率性及び不確かさを比較した。

清酒に加え、果実酒(ワイン)を SDK 法手分析/オートサンプリングにて従来法との比較を行った。

【目的】

以前、SDK法にて酒母ろ液、もろみろ液、清酒で従来法と本法の精度、真度、効率性及び不確かさを比較した。今回は果実酒(ワイン)への展開を行った。

【実験方法】

従来法は国税庁所定分析法³⁾に従いアルコールの測定を行った。

SDK法は国税庁所定分析法と異なる測定方法の測定方法番号6に従いアルコールの測定を行った。

従来法との差は市販の果実酒5種類をそれぞれの試料について SDK 法と従来法でアルコール分の分析を行い比較した。

併行精度は市販の果実酒5種類を用いて従来法と SDK 法でアルコール分の分析を行った。各試料における測定回数は5回とし、その相対標準偏差を併行精度とした。

室内再現精度は市販の果実酒2種類のアルコール分の分析を、装置2式で4名が3日間で行い、相対標準偏差のみを確認した。

【結果・考察】

果実酒5種類について、SDK法と従来法によるアルコール分の分析を行い、真度と相対標準偏差を算出した。

従来法との差は、0.10%以下であり、従来法と同等の測定結果が得られることが確認できた。

相対標準偏差は0.10%(=0.0010)程度であり、従来法と同等以上の良好な併行精度であることが確認できた。

SDK法による室内再現精度試験の結果、手分析では相対標準偏差は0.13%程度、オートサンプリングでは0.13%程度であり、良好な室内再現精度であることが確認できた。

表 1. 従来法との差

ワインの種類	手分析	オートサンプリング
スパークリング	+0.026	+0.012
赤ワインA	+0.052	+0.026
赤ワインB	+0.024	+0.048
白ワイン	+0.012	+0.008
シードル	+0.010	-0.002

表 2. 相対標準偏差の比較

ワインの種類	手分析	オートサンプリング	従来法
スパークリング	0.1144	0.0481	0.1802
赤ワインA	0.0369	0.0675	0.1025
赤ワインB	0.0400	0.0746	0.0491
白ワイン	0.0787	0.0787	0.1631
シードル	0.1088	0.1090	0.1780

【結論】

果実酒(ワイン)の測定においても SDK 法と従来法で精度を比較し、同等以上の性能を有することを確認した。

【文献】

- 1) 米澤慎雄, 小山淳: 醸協, 104, 387-392 (2009).
- 2) 大場孝宏, 村田匠, 勝木慶一郎, 鈴木正柯, 松岡武志: 醸協, 109, 187-193 (2014).
- 3) 国税庁所定分析法(最終改正: 平成24年2月2)

落雷による生命の誕生に関する研究

(近畿大院総合理工¹, 近畿大理工²) ○ト部 遵平¹, 中口 譲², 森本 健志²

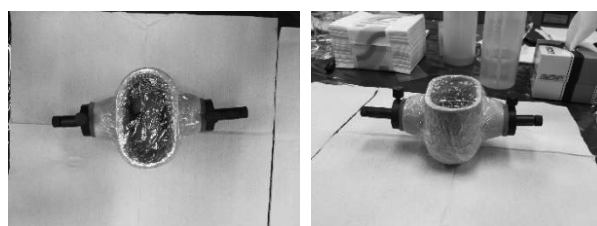
【緒言・目的】

宇宙において地球以外に生物の存在が確認されている惑星はない。この地球における生命の誕生については様々な仮説が提唱されている。古くはミラーが行った原始地球を想定した放電実験は還元的な原始大気 (NH_3 , CH_4 など) を想定して行われ、様々なアミノ酸を合成することができたことから、化学進化説を証明する実験であると考えられた。しかし、実際には非還元的な大気 (N_2 , CO_2 など) が主成分であったということが判明し、この条件下ではアミノ酸生成が困難であることがわかった。原田らは、水溶液に直接放電することで水分子から水素ラジカル還元剤を生じさせ、水溶液を還元的な環境にすることで、 N_2 ガス雰囲気下で放電を行うことで NH_3 が生成し、さらにカルボン酸を加えて放電を行うことでアミノ酸の合成を確認した。また、このカルボン酸の合成に関しては、ガリソンとカルビンの実験を参考にしようと考えた。ガリソン・カルビンの実験は高エネルギーの α - 粒子を炭酸水に照射することでホルムアルデヒドやギ酸などの合成が可能であることを報告している。本研究では、高エネルギー α - 粒子照射を雷のエネルギーで代用できると考え、生命が誕生した海洋を想定し、海水に雷を誘電することにより生命誕生関連物質の生成確認することを目的に研究を開始することとした。

【実験】

38 億年前当時の地球環境とアミノ酸合成の場は海であることを想定して、 NH_3 と CO_2 を溶かし込んだもの (溶液①) を試料溶液とした。さらに、原始海洋の成分に近づけるために、人工海水中に NH_3 と CO_2 を溶かし込んだもの (溶液②) と、溶液②にさらに生活活性微量元素である Fe^{2+} と Mg^{2+} を加えたもの (溶液③) を試料とした。これらの水溶液に疑似雷を放電させ、得られた水溶液からアミノ酸を、さらに、アミノ酸合成の中間体として生成するホルムアルデヒドとシアン化物を分析した。

2017 年 12 月 29 日より石川県能登半島にて天然の雷を用いて放電実験を行った。実験方法は、図 1 に示す放電装置 (磁器製) を電線でつなぎ、一方をロケットに接続し雷雲に向かって打ち上げることで雷を誘電させて放電させた。(図 2)



(図 1 磁器製の放電装置)



(図 2 雷を誘電させた瞬間)

【結果】

雷の誘電は成功させることができたが、予想を超える雷の威力により放電装置が耐え切れずに破損し、実験続行不可能となった。(図 3)

以後、室内系の放電実験を踏まえうえて 2018 年の雷放電実験への再挑戦を検討している。



(図 3 雷放電後の放電装置)

電子遷移を用いた新規分光分析法の創出

(近大院総合理工¹, 近大理工²) ○上野 那美¹, 西木戸 和貴¹, 森澤 勇介^{1,2}

背景

電子遷移についての研究は紫外・可視領域(UV-Vis)に関して古くから研究が行われており、 π 電子系について定量的な扱いが確立されているように、非常に一般的な手法である。一方で電子遷移は UV-Vis 領域以外にも存在しており、その中でも遠紫外領域(FUV)は単結合に由来する電子遷移、つまり σ 軌道や酸素原子の孤立電子対に由来する n 軌道からの電子遷移を観測することが出来る。しかし FUV 領域は大気中酸素の強い吸収があり、図 1¹⁾に示すように遷移の吸光係数が非常に大きいといった要因から気相、薄膜を除いた系について観測することが非常に難しい。

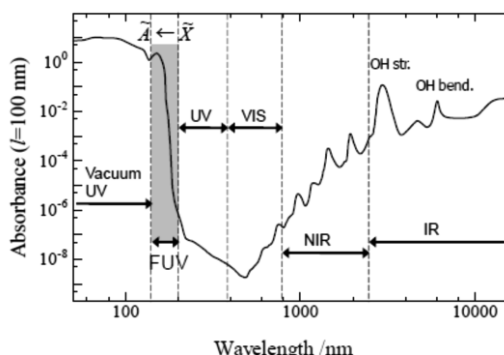


図 1. 水の吸収スペクトル(光路長 100nm)

凝縮相の FUV 領域を測定するために、2000 年代後半に東らによって減衰全反射遠紫外分光法 (ATR-FUV 法) が開発された。²⁾ATR-FUV 法概念図を図 2 に示す。全反射によって波長程度(~100nm)染み出すエバネッセント

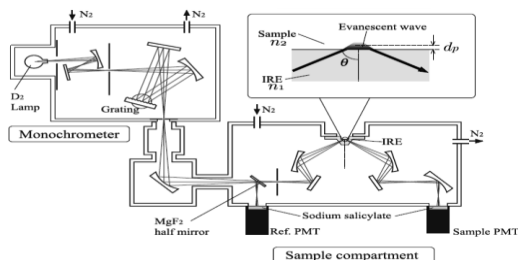


図 2. 装置図

波をと分子の相互作用を観測することで、飽和することなく電子遷移を測定することが可能となった。ATR-

FUV 法を用いることで水の電子遷移をフルスケールで測定することが可能となった。近畿大学森澤研ではハロゲン化物水溶液における CTTS バンドの濃度依・温度依存性や、Poly Ethylene Glycol(PEG)の吸収バンドの分子量依存性³⁾についてなど、FUV 領域の分光研究を行ってきた。特に高分子電解質やイオン液体のような電解質が濃厚に溶けており、かつ気化も困難な系の電子状態の研究について ATR-FUV は非常にパワフルな方法である。ATR-FUV を用いて電子状態を分析することで高分子電解質やイオン液体にとって新しい観点を与えることを目的として研究を行っている。

結果と考察

PEG を母剤とする高分子電解質は PEG のエーテル酸素と金属イオン間で錯体を形成する。配位結合の形成により PEG の電子状態が変化することを確認した。

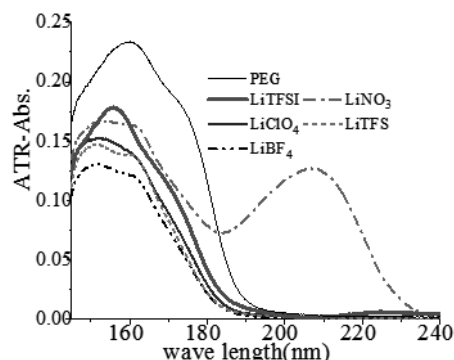


図 2. PEG400 と Li 塩からなる高分子電解質のアニオン依存性

また、TD-DFT 計算を行い、実験結果と比較することで変化の要因について明らかにしており、PEG の電子状態の変化の要因として最も寄与が大きいのは PEG のエーテル酸素が金属イオンと配位結合を形成する際、結合に用いられない、フリーなエーテル酸素の電子状態の変化にあることがわかった。

1)池羽田 晶文, 後藤 剛喜, 森澤 勇介, 東 昇, 尾崎 幸洋, 分析化学 (BUNSEKI KAGAKU), **60**, 19(2011)

2) 東昇, 池羽田 晶文, 尾崎 幸洋, 分光研究, **57**, 2(2008)

3) N. Ueno, T. Wakabayashi, Y. Morisawa, Spectrochim Acta A, **197**, 170(2018)

光重合性アクリルアミドゲルを用いる マイクロチップ電気泳動の高機能化

(近畿大薬) ○山本佐知雄, 木下充弘, 鈴木茂生

【緒言】

マイクロチップ電気泳動(ME)は生体成分の分離分析技術として用いられており、今後はバイオマーカー測定など高度な臨床試験への発展が求められている。しかし、ME では導入する試料溶液の体積が pL~nL と極めて微量であるため必然的に高濃度の試料溶液が必要となる。また、臨床試験に応用することを考えれば測定までに必要な前処理操作をマイクロチップの流路中で達成する必要がある。これら ME を用いた臨床分析の実施に向けた様々な問題を解決するために、我々は市販のマイクロチップに光重合性アクリルアミドゲル層を構築し、数万倍の濃縮効率を得ることが可能な陰イオン性試料の高感度検出法や[1,2]、糖鎖の部分構造を認識するレクチン含有したアクリルアミドゲルを用いる糖鎖の特異的検出[3]、Phos-tag を用いるリン酸化化合物の特異的検出[4]、陽イオン性試料の高感度検出法[5]などの付加機能を有するオンライン濃縮法を開発した。

【方法】

マイクロチップは日立製の SV1100 用 poly(methylmethacrylate)製チップを用いた。マイクロチップは正立型蛍光顕微鏡(オリンパス BX50WI)のステージ上に固定し、試料から発せられた蛍光を浜松フオトニクス製 H578MOD で検出した。また、直流電源とリードリレーを用いてマイクロチップの各リザーバーに電圧を印加した。光重合性アクリルアミドゲルには、アクリルアミド(AA)と架橋剤のメチレンビスアクリルアミド(bis)、目的に応じた官能基を有するアクリルアミド誘導体やレクチンなどを用混合した溶液を用い、検出用のアルゴンレーザー、あるいは LED を照射してピンポイントで硬化させた。

【結果及び考察】

様々な機能を有するアクリルアミドゲルの作製手順を Fig. 1 に示す。まず混合したアクリルアミドゲル溶液を流路全体に満たした後 (Fig. 1-1) 作製したい位置に検出用のアルゴンレーザー、あるいは LED を照射する (Fig. 1-2)。ゲル溶液には照射する光源に応じてリボフラビン、あるいはアゾビス系の色素を混合しており、

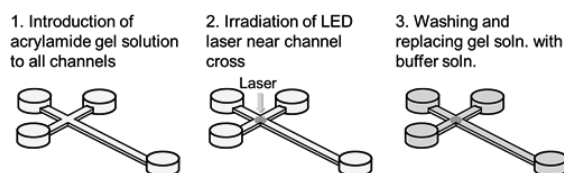


Fig. 1 In situ photopolymerization of acrylamide gel for on-line sample preconcentration.

これら重合開始剤がレーザーによって励起することで照射部位のみをピンポイント、かつ効率よくゲルに変化させることが可能となる。ゲルを作製後は余分なゲル溶液を用いる緩衝液で置換・洗浄し通常の ME が行える状態へと還元した。作製したゲルを用い、オンラインでの陰イオン[1]、または陽イオン[5]のオンライン濃縮を行った結果、その濃縮効率は 10 万倍程度と非常に濃縮効率の高い方法であることが分かった。特異的濃縮ではゲル中のレクチン[3]や Phos-tag[4]の量に応じた能行く効果が得られた。濃縮した試料を通常の ME の条件で分離・検出すると得られたピークから算出される濃縮効率は濃縮時に比べ低い結果となったため、試料導入位置や電圧を切り替えるタイミングなどを最適化することで濃縮した試料のほとんどを検出することが可能となった。発表ではゲルの種類に応じて行った最適化を詳細に説明する予定である。また、現在取り組んでいる poly(dimethylsiloxane)の多分岐マイクロチップを用いたオンライン濃縮法についても報告する。

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 15K18852, 16K08209, 17K15439、および文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成事業 S1411037 の助成を受けたものです。

【参考文献】

- [1] S. Yamamoto, S. Hirakawa, S. Suzuki: *Anal. Chem.*, **80**, 8224 (2008). [2] S. Yamamoto, Y. Watanabe, N. Nishida, S. Suzuki: *J. Sep. Sci.*, **34**, 2879 (2011). [3] S. Yamamoto, S. Suzuki, S. Suzuki: *Analyt.*, **137**, 2211 (2012). [4] S. Yamamoto, M. Himeno, M. Kobayashi, M. Akamatsu, R. Satoh, M. Kinoshita, R. Sugiura, S. Suzuki: *Analyt.*, **142**, 3416 (2017). [5] S. Yamamoto, F. Okada, M. Kinoshita, S. Suzuki: *Analyt.*, in press.

統合型糖鎖解析システムの整備を目指して

(近畿大薬¹) ○木下充弘¹, 田中晴佳¹, 酒井夏美¹, 加来柊太郎¹
山本佐知雄¹, 鈴木茂生¹

複合糖質糖鎖はその物理化学的特性ゆえに解析法も独自の発展を遂げてきた。その中で電気泳動や液体クロマトグラフィー (LC), 質量分析法 (MS), レクチンアレイ法などによる解析法も成熟しつつあるが, トップダウンのかつ横断的に試料を扱い, 必要とされる糖鎖情報を取得することは意外と難しい。我々は, 糖鎖解析において多角的な分析化学的アプローチを行い, 1) レクチンを利用した解析法, 2) マイクロチップ電気泳動 (ME) による解析法, 3) LC と MS とゲル電気泳動を組み合わせた解析法, 1) ~3)の技術が双方向に連携可能な方法論を開発し, 糖鎖解析システムとして整備してきた。本発表では, これらの研究成果を発表し, 今後の応用展開について論じる機会としたい。

1) レクチンを用いたアレイ化タンパク質上の糖鎖解析

単糖あるいはオリゴ糖構造を認識するレクチンを用いるレクチンアレイ法は, 高感度かつ網羅的にタンパク質糖鎖を検出する方法であるが, 糖鎖の識別能が低く, 糖鎖配列の情報は得られない。そのため, 分離分析や質量分析により得られた情報との整合性が取りづらい。我々はタンパク質を高密度アミノ化ガラス上に固定化し, レクチンを用いて検出する方法 (RPPA 法) と各種グリコシダーゼ処理を組み合わせて, タンパク質から糖鎖を切断することなく, 糖鎖構造を推定する方法を開発している。本方法を利用すれば, ng オーダータンパク質の糖鎖解析が可能であり, 糖鎖バイオマーカー探索などへの応用が期待される。

2) マイクロチップ電気泳動とレクチンを用いた糖鎖のハイスループット解析

現在, グライコーム解析の de facto standard は HPLC と MS であるが, スループットの向上は原理上難しい。我々は, ME 分析に適した蛍光試薬と試料精製法を検討し, 蛍光検出可能かつ全自動化可能な核酸分析専用機による解析方法を開発した。その結果, 30 試料/1 時間のスループットを達成でき, 糖鎖解析のボトルネックであったスループット性を劇的に向上させることができた。

電気泳動と LC を比較すると, MS とのインターフェースの点からは LC が有利であるように思われる。一方, ME はサイズ分離とアフィノフォレシスのような複数の電気泳動モードを同時に行うことができる。我々は, ME により糖鎖を分離しつつ, 泳動液中に種々のレクチンを加えて分析し, 分離ピーク毎の親和性に基づき糖鎖構造を推定する方法 (MCLAE) を試みた。本方法は, 混合物中の糖鎖について, サイズ情報と各種レクチンとの親和性に基づく糖鎖構造解析法であり, Asn 結合型糖鎖であれば, 数種類のレクチンの組み合わせにより, 糖鎖の定量と構造解析を 15 分程度で達成できる画期的な解析手法である。

3) プロテオミクスレベルに対応する糖鎖解析

糖鎖がタンパク質などに結合した形で機能を発揮する以上, 質的にも量的にもプロテオミクスレベルに対応した糖鎖解析法の必要性は高い。我々は, 数 10 ng ~ 数 µg の糖タンパク質から糖鎖試料を調製し, LC により分析する方法を開発し, 1 µL 以下の血清試料分析を可能としている。また, SDS-PAGE で分離された糖タンパク質を, プロテアーゼ消化することなく抽出し, タンパク質のインタクト MS 解析, LC による解析, MCLAE による解析を可能にした。我々が開発した方法は, アミノ酸の酸化や化学修飾, 断片化などがなく, グライコプロテオミクス-グライコミクス横断的な解析が CBB 染色レベルのタンパク質量で達成できる。これらの方法を RPPA 法による糖鎖解析法を組み合わせれば, 糖鎖バイオマーカー探索におけるスクリーニングからエビデンスの取得までに対応可能である。

糖鎖機能については, ケモカインや増殖因子などのシグナル伝達における役割, 免疫や感染症におけるエピトープなど様々であるが, 実際には今なお不明な部分が多く, 今後開発した解析法を利用して個々の糖鎖の生物学的意義をクリアなものとしていきたい。

今どきの単独イオン活量

(1. 甲南大院自然、2. 甲南大理工、3. pH 計測科学ラボラトリー)

○大西 佑貴¹、垣内 隆³、山本 雅博²、村上 良²、川本 拓実¹

単独イオン活量の話には、何か胡散臭さんがつきまとう、というのが分析化学に携わる多くの人が持つ印象ではないだろうか。

通常行われる普通の pH 測定では、pH は IUPAC2002 勧告にしたがって、水素イオンの単独イオン活量 a_{H^+} を用いる $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$ という概念的定義を基準としている。しかし、単独イオン活量や単独イオン活量係数は熱力学的な物理量ではないから熱力学的厳密さで測定できない。実用的には、IUPAC2002 勧告では、その定義にもっとも近い pH の値を与えると推定される pH 標準液を用意する。この標準液を用いて pH メーターを校正すれば、pH メーターの測定値が上記の概念的定義に近い値になると期待できる、という論理である。ここで言う pH メーターとは、ガラス電極など水素イオン活量に応答する電極と液間電位差を一定に保つ濃厚 KCl 水溶液型参照電極 (KCISBRefE) からなる電池の電圧計ことである。濃厚 KCl 水溶液を使うのは、試料溶液と参照電極との間の液間電位差を極小にする、あるいは少なくとも一定に保つためである。

イオン種の活量の概念は 1907 年に G. N. Lewis が提案[2]したのであるが、この量を熱力学的不可測性は、1920 年代から分かっていた[3]。電池の端子間電圧測定において、電解質溶液の組成を変化させた際の片方の電極の電位変化のみを評価することができれば、単独イオン活量を「非熱力学的に」見積もることができる。それには、いわゆる可逆電池を組んだ際に必然的に生じる液間電位差を適切に考慮する (理論的に)、あるいは電解質溶液組成に依らずに一定に保つ (実験的に) ことが必要である。しかし、液間電位差もまた熱力学的な正確さでは測定できない。IUPAC2002 勧告では、pH 標準液の pH を決めるために、1. いわゆる液絡のない Harned 電池の使用、2. 塩化物イオンの単独イオン活量係数に Bates-Guggenheim 式の適用、という二重の非熱力学的仮定を援用している。

この IUPAC2002 の枠組みは、海水や血液など、pH 標準液と組成、とりわけイオン強度が大きく異なる試

料には適用できる保証はない。これが主な理由で、海水の pH には、IUPAC2002 の概念的定義の他に、少なくとも 3 種類の定義が併存している[4]。

一方、単独イオン活量はそもそも科学の対象たり得ないから、pH は水素イオン濃度ベースに戻すべきだという意見が、最近、Robert de Levie によって強力に展開されている[5]。

所詮、可測性の問題である。最近の海洋科学の動向をみると、海水の pH の定義は、濃度あるいは活量ベースに収斂しつつある。pH センサーに拾われる量は、何であるか、ということ重視すべきだという認識が定着してきたのではないかと思われる[4,6]。

これまでのこうした議論の全ては、KCISBRefE の使用が前提であった。濃厚 KCl 水溶液の代わりに疎水性イオン液体を用いた塩橋 (ILSB) を用いると、液間電位差に関する不透明さは完全には解消されないものの、場合によっては大幅に改善される[7]。

問題はしかし、技術的なレベルにはとどまらない。単独イオン活量の「測定値」から、電解質溶液論の新しい発展が展望される。そのベースとなるのが、イオン液体塩橋 (ILSB) と Fraenkel の Debye-Hückel Smaller-ion Shell モデル[8]である。これら二重の革袋に電解質溶液を入れ直さなければならない。

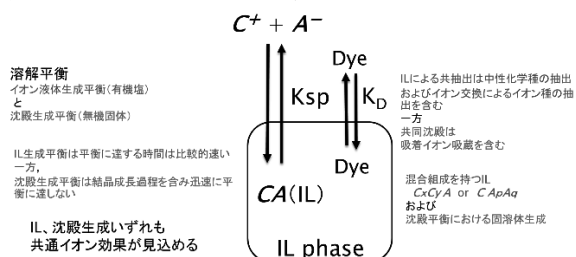
ILSB には、弱点もある。本質的には、疎水性イオンが存在すると界面電位差を一定に保つ機能が損なわれる。それだけでなく、界面電位差の再現性と経時変化が時に、数 mV になるが、正確な pH 測定では許容できないその原因と対策は、現在進行中の研究対象である。その現段階を紹介する予定である。

1. R. P. Buck et al., *Pure Appl. Chem.* 74(2002)2169, 2. G. N. Lewis, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 43(1907)259, 3. P. B. Taylor, *J. Phys. Chem.* 31(1929)1478; E. A. Guggenheim, *ibid* 33(1929)842, 4. G. M. Marion et al., *Mar. Chem.* 126 (2011) 89. 5. R. de Levie, *Electrochim. Acta* 135(2014)604, 6. A. G. Dickson et al, *Metrologia* 53(2016)R25; F. Camoes, *J. Electroanal. Chem.* 764(2016)88, 7. T. Kakiuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79(2006) 1017, 8. D. Fraenkel, *Mol. Phys.* 108(2010) 1435

イオン液体生成を利用する化学物質の分離

(甲南大・理工) ○宇野 綾, 井上 優樹, 茶山 健二

【緒言】 甲南大学環境分析・計測化学研究室（旧分析化学研究室）では、古くは温泉水をはじめとする環境資料水中の元素の挙動に関する研究、スルフィド状硫黄原子を分子内に有する貴金属イオンに選択性を持つポリチオエーテル誘導体の合成およびそれらを用いる貴金属イオンの抽出に関する研究を中心にいくつかの研究を行ってきたが、これらの中心に位置づけられるのは、化学物質を分離するための沈殿平衡或いは溶媒抽出平衡を分離原理として用いる研究であった。一方、2000年以降、イオン液体が脚光を浴び、様々な分野でその特性を生かした研究がおこなわれてきた。溶媒抽出の分野においても、水に難溶性溶媒として抽出溶媒への利用が研究されている。当研究室においても硫黄原子を側鎖に含有するイオン液体を合成し、貴金属イオンの選択的イオン液体抽出が可能であることを明らかにした。イオン液体は、水に対する溶解度が低い有機陽イオンと陰イオンから構成される難溶性塩である。したがって、scheme1に示されるように、水溶液中からのイオン液体生成は、その溶解度積を超えるイオン液体が無機塩の沈殿生成とほぼ同じメカニズムで、水に混じり合わない液体として第2層を形成する異相形成平衡ととらえることができる。



Scheme1. 異相形成平衡におけるイオン液体生成平衡と沈殿平衡の比較

その際に、沈殿平衡における「共沈」現象(coprecipitation)に相当する「共抽出」(coextraction)が起こり、これを利用した抽出分離が可能である。当研究室では、水溶液中で1-ブチル3-メチルイミダゾリウムイオン或いは1-ブチル-1-メチルピリジニウム誘導体等の有機陽イオンとビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオン等からイオン液体を生成させることにより、これに伴う色素の共抽出を試みた。

【実験】 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(以下BMImCl)或いは1-ブチル-1-メチルピリジニウムブロミド(BMPyBr)の1M水溶液およびリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(以下LiA)の1M水溶液を色素分子が溶存する水溶液にそれぞれ0.1Mになるように添加し、全容を10mLとした。この溶液を振とうし、遠心分離した後、イ

オン液体の生成を確認し、これを分離し、残った水溶液中の色素濃度を吸光光度法により定量し分配比Dおよび抽出率%Eを求めた。

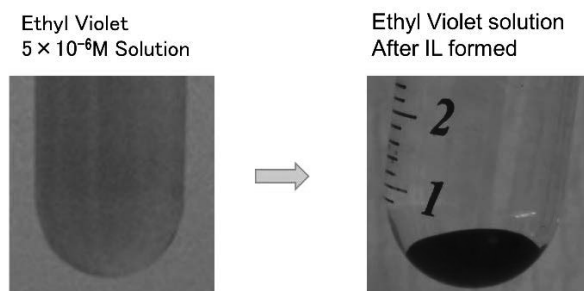


図1 イオン液体生成に伴う色素の濃縮

【結果・考察】 図1に示されるように、BMImCl溶液或いはBMPyBr溶液にLiA溶液を加えると、イオン液体が生成する。この現象は、難溶性固体を生じる沈殿平衡と同様の異相形成平衡であり、色素の抽出は沈殿平衡における共同沈殿と同様のいわば、共同抽出と考えることができる。0.1M BMImClおよび0.1M LiAを含む10mL水溶液中より生成するイオン液体BMI mAは0.25±0.008 mLであった。BMImCl溶液或いはBMPyBr溶液いずれを用いた場合も4級室素がカチオン中心となるエチルバイオレット、ローダミンB等の色素はイオン液体層に分配した。一方、図2のように、比較的高濃度のファストグリーン、ニューコクシン、タートラジン等の色素は分子内に複数のスルホ基を有するため水のネットワークに取り囲まれており、水相に分配し、イオン液体中には分配しない。

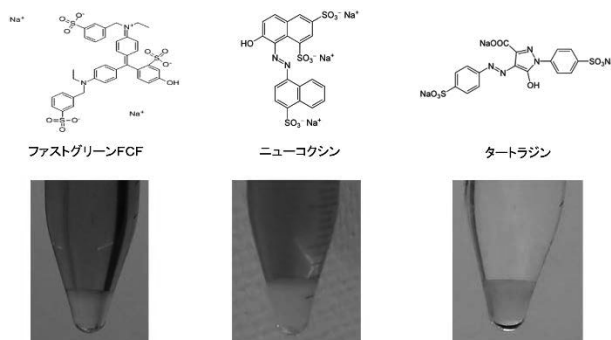


図2、イオン液体に共抽出されない色素

イオン液体生成を利用した化学物質の共抽出に関する研究は端緒についたばかりであるが、有機溶媒による長い液液抽出の歴史の転換点になることが期待される。

「What, How, and Why React?」を解き明かす — 甲南大学 機能設計・解析化学研究室 —

(甲南大理工) ○岩月 聡史

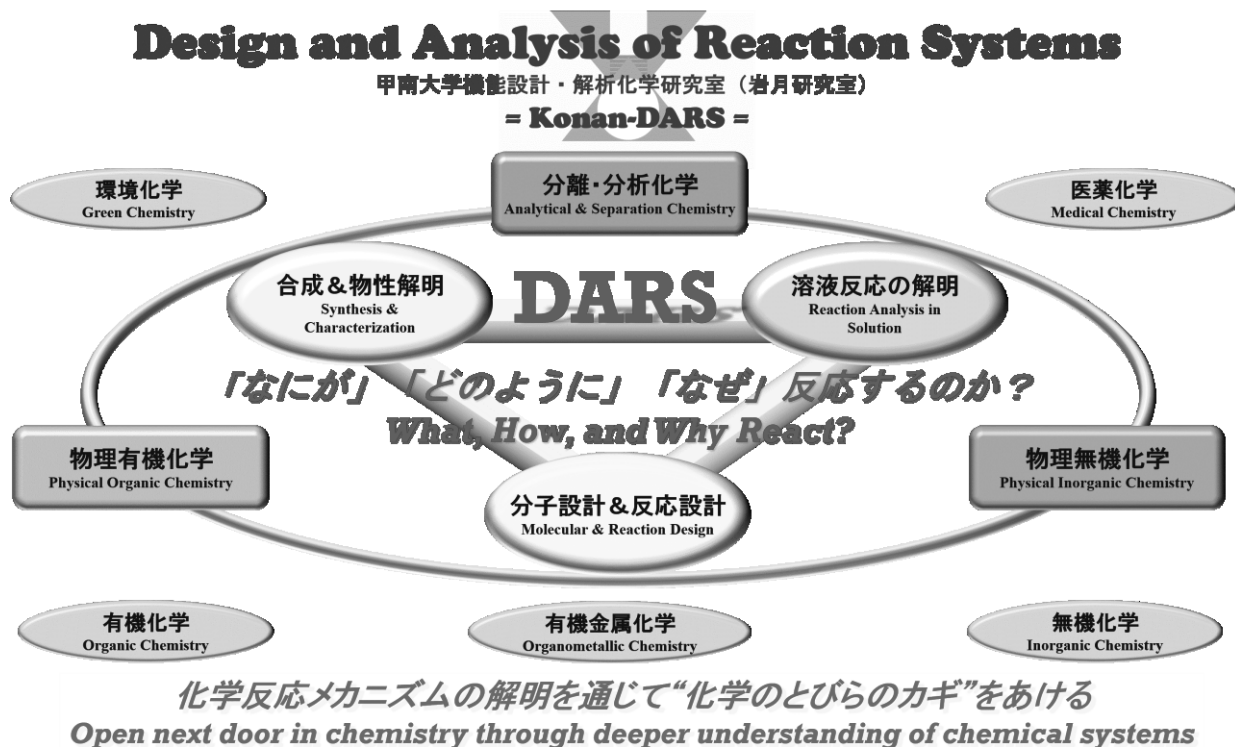
甲南大学理工学部機能分子化学科 機能設計・解析化学研究室 (Laboratory of Design and Analysis of Reaction Systems, Konan-DARS Lab.) では、化学現象や機能発現をつかさどる化学反応メカニズムの精密解析を通じて、反応の本質に迫るとともに、より優れた機能性分子・材料の創製および特異的反応場の構築を目指している。

溶液反応の精密解析による反応メカニズムの解明では、「なにが・どのように・なぜ反応するのか?」(What, How, and Why React?) を常に追求している。例えば、機能性分子の化学反応メカニズムが精密に解明されれば、実際の反応化学種 (反応活性種) が特定され、さらに機能発現過程を細かく知ることができるため、より優れた機能性分子の開発戦略を的確に立案することが可能になる。また、対象とする化合物 (群) がもつ反応性に関する詳細な学術的知見を与えることができる。

これらの反応解析に用いる主な理論は、化学系の大学で必ず修得する『化学平衡論』および『反応速度論』といった分析化学および物理化学の基礎理論である。また、

反応測定の手法は吸光度法や NMR 法などの汎用的な機器分析法と、滴定や時間分解測定 (繰り返し測定) などの分析技術を組み合わせたものであり、古くから知られている。しかしながら、これらのよく知られた手法を使いこなして、かつ妥当性の高い精密な測定・解析を行うことは意外にも難しく、物質や試料の正当な取り扱いに関する知識・実験技術と、高度 (精密) な分析技術、そして解析手法を身につける必要がある。

このように古典的な理論や技術を忍耐強く身につけ、反応の中身を紐解く地道な研究は、“新しいモノ” (新規物質の開拓) や “新しい技術” (新規分析法の開発) が主流である昨今の化学 (科学) 分野においては敬遠されがちである。しかし、そのような時代であるからこそ、当研究室では、化学の歴史のなかで築きあげられた「古くから知られ、妥当性が証明されてきた理論と分析技術」を大切に継承しつつ、これらを駆使してはじめて明らかにされる化学反応メカニズムの精密解析の必要性を強く感じつつ研究を推進している。



ポリフェノールの酸化機構の解明

(神戸大院海事) ○松本 健嗣、孟 広治、福士 恵一、堀田 弘樹

【緒言】 ポリフェノールはフェノール性水酸基を複数有する化合物の総称であり、植物中に広くかつ多く存在する化合物である (図 1)。例えばコーヒー生豆中におけるクロロゲン酸は重量の 1 割近くを占めるとされる。人が食事を通して摂取する機会の多い化合物である。ポリフェノールは一般的に、ラジカルスカベンジャーとして高い抗酸化活性を有している、すなわち、生体内で優先的に活性酸素種と反応し、酸化されることで生体成分を保護する作用を持つことが報告されている。しかし、このような反応の過程については十分に解明されているとは言い難い。本研究室ではこれまでに、電気化学的にポリフェノールを酸化した際に、多量化を伴う後続反応が生じることにより、還元剤としての活性が高まっていることを明らかにしてきた。現在は電解酸化した試料を分離検出することで、その酸化機構の解明を目指している。

【方法】 ポリフェノールを水: アセトニトリル=1: 1 (v/v) 中に溶解させ pH 7.4 に調製した試料を、フロー全電解セルで酸化した。その後オンラインで HPLC インジェクターへ送液、インジェクターサンプルループ内で一定時間静置したのち、ODS カラムで分離し、紫外吸収、電気化学測定、質量分析、赤外吸収により検出した。

【結果】 まずは、*o*-ヒドロキノン骨格を持つカフェイン酸について詳細に検討を行った。カフェイン酸を酸化させると、2 電子酸化により *o*-キノンとなった後、後続反応によりキノンは消失し、一部が元のヒドロキノン体に戻ることが確認された (図 2)。生成したヒドロキノン体は再度酸化されるため、元のカフェイン酸総量に対する酸化電子数は 2 を超えることになる。また、10 種類を超える二量体の生成も確認された。三量体、四量体など、さらなる多量化も起こしていると考えられるが、現状では検出が容易ではないため、さらなる解析は行っていない (一部の三量体は質量分析により検出ができています)。そこで二量体についてのみ、詳細に解析した。二量体は酸化により生成した化合物であるにもかかわらず、再酸化された。キノン体同士、

またはキノン体とヒドロキノン体との間で結合する際に、水を伴って二量化し、再酸化される化合物が生成していることが分かった。このように二量体も還元剤として作用することからトータルの酸化電子数が 2 を大きく上回ることになる。カフェイン酸が高い抗酸化活性を持つことが報告されているが、大きな酸化電子数はその理由の一つであると考えられる。

同じく *o*-ヒドロキノン骨格を持つ 3,4-ジヒドロキシベンゼンプロピオン酸やカテコールでも、同様にキノン体からヒドロキノン体に還元されることが確認され、カフェイン酸と比較すると割合は少ないながらも、二量体と思われるピークも確認された。一方、*m*-ヒドロキノン (レゾルシノール) では、同条件で再還元は起こらず、酸化還元不活性になっていることが確認された。*p*-ヒドロキノンでは、酸化体 (*p*-キノン) が非常に安定であるため、後続反応がほぼ起こらないことも確認できている。そのほか、フェルラ酸などの検討も行い、後続反応、または酸化電子数に着目したポリフェノールの酸化機構の違いについて発表する。

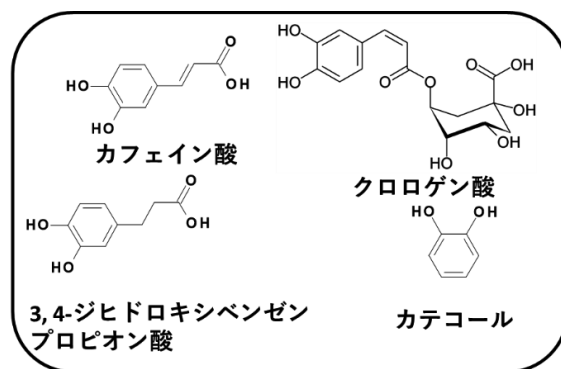


図1 ポリフェノールの例

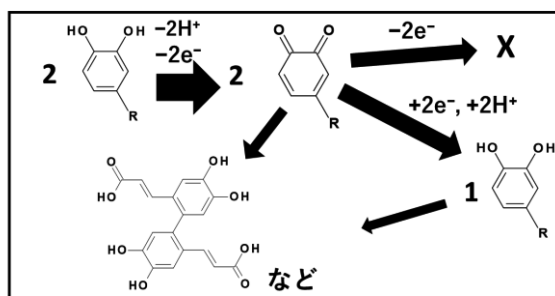


図2 カテコール骨格を持つ物質の反応機構の推定

非ボルン型溶媒和モデルを用いる

油水界面での吸着反応の予測

(神戸大院理) ○染川直紀, 枝 和男, 大堺利行

【緒言】本研究グループは、油水界面での有機イオンの溶媒間移動ギブズエネルギーが非ボルン型の溶媒和モデル[1]によって精度良く見積れることを示してきた。本研究では、この非ボルン型溶媒和モデルを、中性分子や有機イオンの油水界面吸着に応用した。分子の疎水性表面の一部が水相側から油相側へ移動して安定化した状態を吸着状態と仮定することによって、吸着エネルギーおよび配向角の理論的予測ができることが示された。

【計算および実験】まず、中性の界面活性分子（ヘキサノールなど）について、DFT 計算（B3LYP/6-311++G(2d,p)）により真空中での最適化構造を求め、部分原子電荷を得た。この結果をもとに、先に開発したサブプログラム[1]を用いて中性分子の局所電場を計算し、上述の仮定に基づく新規プログラムにより油水界面での最安定な吸着状態、すなわち、界面法線の対する分子の配向角 (θ)、分子軸に対する回転角 (ω)、分子の油相への侵入深さ (d)、および油相から界面への吸着エネルギー (ΔG_{ad}°) を求めた。また、様々な濃度のヘキサノールを含む 1,2-ジクロロエタン (DCE) と水との間の界面の界面張力測定から油相から界面への吸着エネルギー ($\Delta G_{ad}^{\circ(O \rightarrow i)}$) を求めた。この際、Langmuir 型の吸着モデルを仮定した。

また、正味の電荷を有する有機イオンについては、界面の電気二重層内の界面電位の影響を考慮した計算を試みている。

【結果と考察】理論計算から、ヘキサノールの DCE / 水界面における吸着状態 ($\Delta G_{ad}^{\circ(O \rightarrow i)} = -5.8 \text{ kJ/mol}$, $\theta = 33^\circ$, $\omega = 0^\circ$, $d = 8.0 \text{ \AA}$) が予測された。図 1 に θ と ω を固定したままヘキサノールを界面近傍で移動させた際の標準ギブズエネルギー (G°) の変化を示す。このエネルギー曲線から得られた $\Delta G_{ad}^{\circ(O \rightarrow i)}$ の理論値は -5.8 kJ/mol であり、実験から求めた値 (-10.1 kJ/mol) と概ね良い一致を示した。このように、本手法が中性分子の油水界面での吸着状態の予測に有用であることが示された。なおポスターでは、有機イオンに関する検討結果も示す予定である。

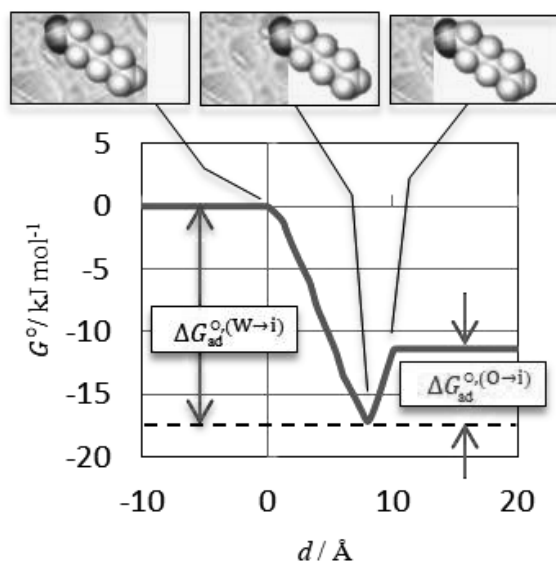


図 1 ヘキサノールの界面近傍での標準ギブズエネルギー変化

[1] T. Osakai, Y. Naito, K. Eda, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 13167 (2015).

遠隔医療を志向した即日診断用POCTシステムの開発

(産総研バイオメディカル) ○永井 秀典, 古谷 俊介

超高齢社会の進展に伴い、遠隔医療およびセルフメディケーションに向け積極的な取り組みが打ち出され、これまで診察や診断は病院の概念が、自宅や職場といった生活の場へ移行するパラダイムシフトが始まっている。ただし、遠隔医療を推進する上では、従来病院で行われていた検査を、家庭等で正しく同等に実施するための検査機器が不可欠である。そこで、各種感染症の確定診断等に使用される核酸同定検査技術であるリアルタイム PCR 法や血液成分の検査に使用される ELISA 法の家庭や介護の現場等への普及を目指して、これらの分析法の小型・自動化と超高速化を進めている。

1つ目のリアルタイム PCR 法は、現状では、サーマルサイクルにより DNA の変性と複製を繰り返しながら、特定の DNA 配列の増幅を蛍光検出によりモニターする手法であるが、ペルチェヒーターにより 95°C と 50°C 程度の温度を 30 回以上変動させるため、1 時間以上の分析時間と、大電流を用いる大型機器が現在も広く使用されている。しかし、セルフメディケーションを想定し、各家庭レベルで利用するためには、小型化、高速化、省電力化、低コスト化といった様々な課題を解決する必要があった。

そこで我々は、微小流体デバイスを用いた高速な熱交換や、正確な微小流体の位置制御技術の開発により、Fig. 1 に示す様な超高速リアルタイム PCR システムを開発した。PCR に必要な温度を個別に配置し、それらの上に微小流路を介して正確に往復送液する機構とした。これにより既存のリアルタイム PCR 装置ではインフルエンザの検査に 2 時間以上を要していたが、Fig. 2 に示す通り、高速なサーマルサイクルを実現し、12 分以内に 53 pfu/ml の低濃度であっても高感度に検出可能であった。しかも既存のイムクロマト法に比べ 3 桁ほど高感度であった。このように現在 Point of care testing (POCT) 向け簡易検査法であるイムクロマト法と同等の分析時間でありながら、確定検査に利用されるリアルタイム PCR と同等の検出感度を実現した。

次に、開発した ELISA 法の高速化と小型自動分析システムを紹介する。抗体を用いた ELISA 法は高感度なため生体分析に広く利用されているが、1 時間以上かかる抗原抗体反応を 2 回繰り返すために検査に半日以上を要していた。そこで、反応リザーバーを 100 μm サイズまで微小化し、抗体固定化表面と標的分子との拡散距離を短縮することで、抗原抗体反応を 10 倍高速化することに成功した。この原理を利用した ELISA 用 CD 型マイクロ流体デバイスを開発し、極微量の溶液操作に適した遠心力を組み合わせることにより、血清試料 10 μl からの微量分析を 16~30 分以内に実現しました。

これらの開発システムは、PC 等との通信機能も有しており、検査結果や医療情報を直ちにネットワークで送受信することで、将来の遠隔医療への活用も期待される。

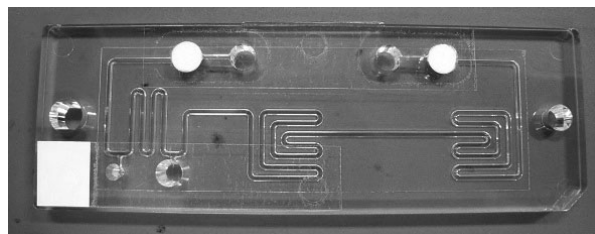


Fig. 1 超高速リアルタイム PCR 用微小流体デバイス。

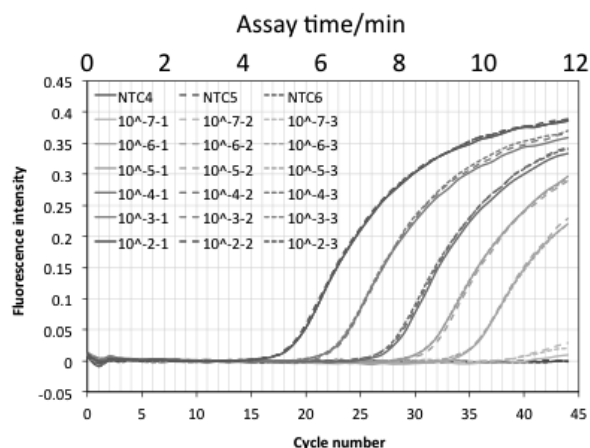


Fig. 2 A 型インフルエンザウイルス (H3N2) の検出。

卓上型 MALDI-TOFMS による化成品分析

(株)島津製作所¹⁾ ○山崎 雄三¹⁾

MALDI-TOFMS は広い質量範囲、高いスループット、そして高感度などの特長から、化成品分析に広く用いられている。測定目的としては、MS/MS を用いた構造解析や高分解能装置による精密質量測定などがあるが、その中でもシンプルな分子量測定が最も多いニーズと推察される。近年の MALDI-TOFMS は、ハイスペック化と同時に装置の大型化や複雑化が進んだため、用途の多くを占めるシンプルな分子量測定ニーズに対してはオーバースペックかつ、サイズや導入/維持コスト等の面から導入のハードルが高くなってしまったという側面があった。

昨年度、島津製作所はこのようなニーズに応えるべく、世界最小クラスのコンパクトな装置、MALDI-8020 を上市した。60 x 60cm のフットプリントに設置可能な卓上型の小型装置ながら、リニア測定モード(正イオン)としての性能は、一般的な MALDI-TOFMS の同モードの性能と同等であり、特に仕様で 5000 以上とされる MS 分解能は m/z 4000 程度の化合物でも同位体分離を可能としている。200 Hz の固体レーザーと、新たに開発されたロードロックチャンバー(測定部分の真空度を保ったままサンプルプレートの交換を可能にする機構)により、従来装置よりも迅速な測定を可能にした。

本装置の有用性をテストするために、グレードの異なる汎用ポリエステルを測定を行った。化成品の製品分析においては、ポリマー全体ではなく、MALDI-TOF MS によるオリゴマー分析によりある程度十分な情報(末端基やモノマーユニット)が得られる場合がある。ポリカーボネートを試料とし、溶解再沈法によるオリゴマーの粗分離と卓上型 MALDI-TOF を組み合わせてオリゴマー分析を実施した。解析は Polymerix (Sierra Analytics) および自社のソフトを用いた。

ポリカーボネート(PC)試料として、市販試薬とコンパクトディスクを選択し、これらから抽出した PC オリゴマーの測定を実施した(図 1)。ともに、広い質量範囲でモノアイソトピックピークが検出され、PC のモノマーユニットである 254 の繰り返し成分が容易に分かる(図 1 挿入図)。図 1 中には同じ PC ユニットの持つ成分が少なくとも 3 つあり、両末端の官能基の違

いが推定された。PC に使われている末端封止剤の情報を元に、図 2 の化学構造を仮定し解析したところ、3 つのオリゴマー成分がそれぞれ両末端封止、片末端封止、環状タイプであることが帰属できた(図 3)。この結果より、コンパクトディスク由来のオリゴマーは両末端封止タイプが主成分である一方、市販チップは片末端 OH タイプが相対的に多いことが分かった。高品質が求められる光学ディスク用途のポリマーは比較的単一の分子種にコントロールされていると考えられる。このように、卓上型 MALDI-TOF MS と簡便な前処理方法を用いることで異なるグレードのポリマーの比較評価が可能であることが示された。

当日は他の化成品解析例も含め、卓上型 MALDI-TOFMS の有用性を示したい。

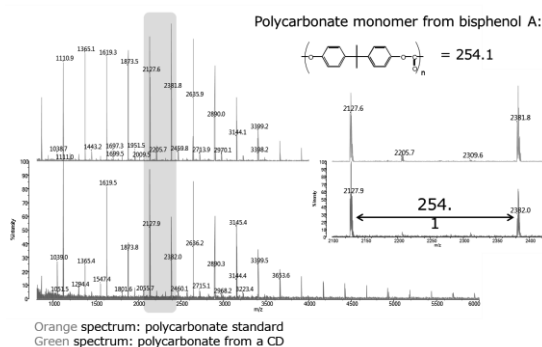


図 1 PC オリゴマーの MS

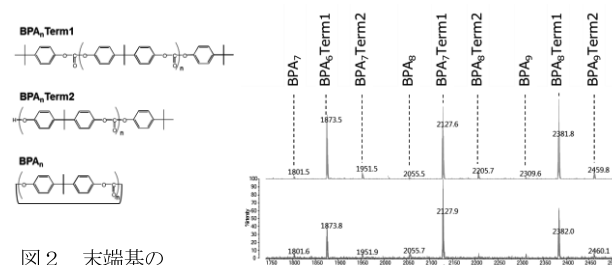


図 2 末端基のバリエティ

図 3 ソフトによる帰属結果



図 4 卓上型 MALDI-TOFMS (MALDI-8020)

放射光の産業利用に向けた住化分析センターの取り組み

(住化分析センター) ○東 遥介, 小林 秀雄, 末広 省吾

住化分析センターは、国内最大クラスの総合分析会社として、医薬品・工業製品など様々な産業・研究分野に対して分析サービスを提供している。各種産業・研究の進展に伴い、提供すべき分析技術も高度化が求められているため、当社では継続的に分析技術の開発を行っている。

近年、高輝度光源である放射光施設を活用することで、実用的な試料を対象とした高度な分析技術が発展している。当社は全国の放射光施設を活用し、その技術の産業利用を支援するための検討を実施している。本会では幾つかの事例を紹介し、当社の技術開発の一端として紹介する。

【スラリー塗工過程のその場観察】

スラリー（粉体を分散させた液体）は様々な工業製品の作製に利用されており、リチウムイオン電池の電極が一例として挙げられる。電極構造はデバイス性能に大きく影響すると言われており、その構造解析には様々な機器分析技術が適用されてきた。一方、電極構造を生成する過程である塗工・乾燥プロセスは観察方法が極めて少ない。それゆえブラックボックス的に扱われ、各種製造条件が最適化されてきたが、そこには多大な労力が費やされていると推察される。

そこで我々は、溶液状でも観察可能なラミノグラフィを用いて、スラリーの塗工過程を時間分解観察することを試みた。試料としてリチウムイオン電池正極材のスラリーを用い、測定を行った。図1に測定開始直後および5分後の断面像を示した。時間経過に伴い、活物質の像が明瞭になっていることがわかる。塗工直後はスラリーが十分に溶媒を含んでおり、活物質がスラリー内で運動しているため不明瞭な像となったが、5分後には流動性を失い、明瞭な断面像として結像したと考えられる。本分析技術が、スラリー塗工過程の理解の一助になると期待される。

【軟X線吸収分光法による高分子表面の配向評価】

高分子材料表面の分析は、機能性の解析や劣化評価などの観点から重要である。軟X線吸収分光法は、高分子に含まれる炭素や酸素の電子状態・結合状態に関する情報が得られるだけでなく、放射光の偏光を利用して入射角依存性を測定することで、配向を評価できる点で特に有用である。

そこで我々は、ポリブチレンテレフタレート(PBT)表面に存在する芳香環の配向を、軟X線により評価した。熱劣化させたPBTと未処理のPBTの測定・解析結果を図2に示した。解析の結果、芳香環を中心とした配向角は未劣化PBTで約48°、熱劣化PBTで41°と算出され、試料表面が熱劣化に伴い構造変化を生じたと考えられる。

当日は、これら事例の詳細を中心として、当社の分析技術開発の取り組みに関して紹介する。

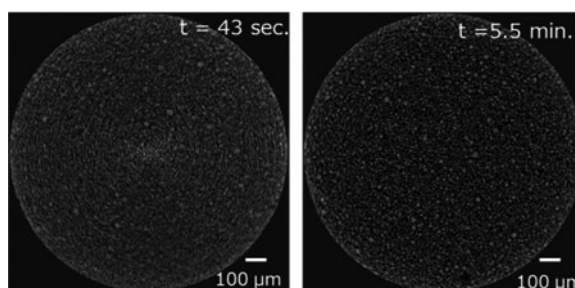


図1 塗工中スラリーの断面像
(左)塗工直後 (右)塗工後5分30秒後

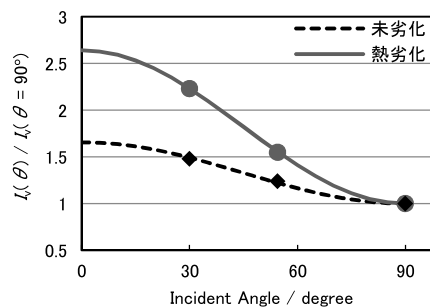


図2 PBTの配向評価

文献検索からみる近畿支部における分析化学の変遷

(天理医療大学) ○都築英明

目的

分析化学における分析化学会近畿支部の果たしてきた成果について、文献検索により検討し、今後の学会が目指す一助とする。

方法

文献検索はJ-GLOBALを用い、キーワードとして「分析化学」及びその類似概念を用いた。

著者の所属機関とその所在地から近畿地方の研究者数を推定した。

結果

J-GLOBAL に登録された 1958 年以降、「分析化学」とその同義語をキーワードとして検索された化学文献数は、2018 年 9 月 7 日現在 229,787 件であった。1977 年以降の文献発行年ごとの文献数の推移を Fig.1 に示す。2013 年に 10,000 件を超えたところであるが、それ以降の伸びが著しく、2017 年には 20000 件近くになっている。

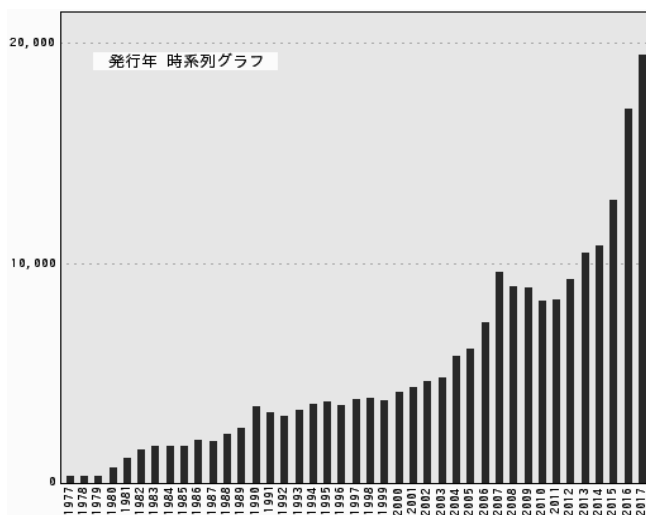


Fig.1 The Number of Reports about Analytical Chemistry

研究者数の分布を Fig.2 及び Fig.3 に示した。近畿地方に所属する研究者数は 439 名で全国 2 位であった。

近畿地方の機関が投稿した論文数について、上位 13 機関の割合を Fig.4 に示した。また、分析化学の分野で多く投稿された雑誌を Fig.5 に示した。

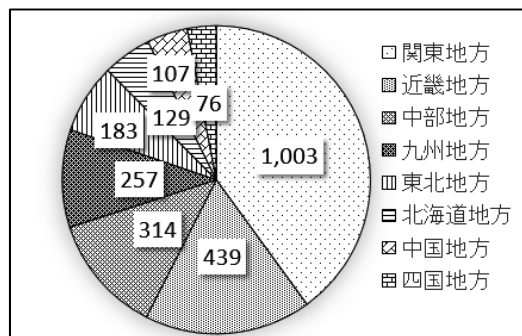


Fig.2 Regional Distribution of Researchers

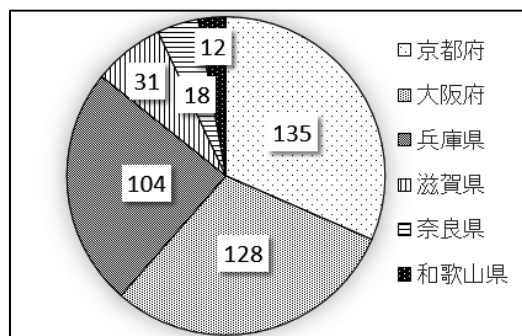


Fig.3 Prefectural Distribution of Kinki Researchers

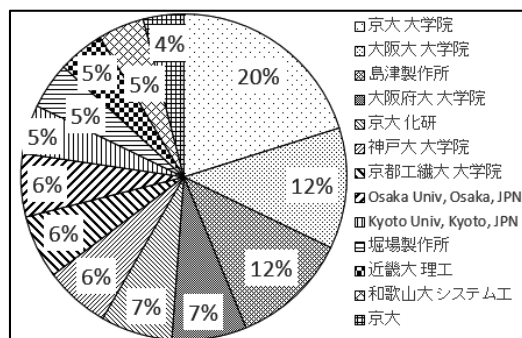


Fig.4 Cited Institutes concerning Kinki District

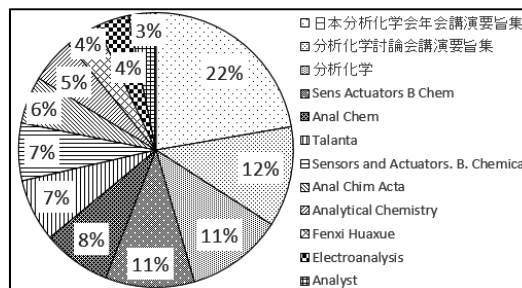


Fig.5 Dominantly Cited Journals in Anal. Chem.

微小領域における特異的流体流れの学術的 および技術的体系化に向けて

(同志社大院理工) ○塚越 一彦

身近な微小領域の流れ：動物の血管中の血液の流れや植物の道管・師管の中の水分、養分の流れは、身近な微小領域の流れとして挙げられる。このような生体中の流れは、日頃、あまり意識することはないが、生命を維持するため極めて優れた輸送や循環の機能を有している。生命体は驚くほど太古の昔から微小領域の流れを制御し、それを改良、発展させることで、進化の過程を歩んできた。

工学的な微小領域の流れ：19世紀の代表的な微小管内の流れの研究として、電気浸透流と層流が挙げられる。これらが工学的あるいは人工的な主たる微小領域の流れとして、研究が展開されていく。20世紀後半になると、工作技術や流体制御技術の飛躍的な進歩にもなっており、様々な微小領域の流れが報告される。たとえば、流路内に障壁を設けたり、流れの向きを変化させたり、溶液を混合させたり、セグメントを作るなど、いろいろな工夫が施される。これらの微小領域の流れの中には、水と油のように混ざり合わない溶液を合流させて得られる液-液界面を有する流れ、すなわち「非混和混相流」が加わってくる。

相分離混相流：従来の液-液界面を有する混相流、すなわち「非混和混相流」では、混ざらない2液を流路内で合流させ、液-液界面をつくる。これに対し、「相分離混相流」は、二相分離混合溶液を微小流路内に送液し、温度/圧力変化で混合溶液が一相から二相へ相分離することに基づき、安定な液-液界面を創出する。

二相分離混合溶液は、温度/圧力変化で一相から二相へ可逆的に相変化する混合溶液である。水-親水性/疎水性有機溶媒混合溶液をはじめ、水-界面活性剤混合溶液、水-イオン液体混合溶液、フルオロカーボン/ hidroカーボン有機溶媒混合溶液などが知られている。二相分離混合溶液は、相変化によって、回分式容器内では上層と下層に相分離するが、それを微小領域に送液しながら相変化させると、液-液界面が創出され混相流が得られる。この流れを「相分離混相流」と呼ぶ[1]。

相分離混相流における環状流：「相分離混相流」では、液滴流、スラグ流、並行流、環状流などの流れを観測できる。なかでも内側と外側の2相から構成される環状流は、極めて興味深いものがある。これまで内径が数百マイクロメートル以下の微小領域において、環状流は報告されていない。

すなわち、微小領域での環状流は、「相分離混相流」のみが創出できる。径100マイクロメートルの蛇行したマイクロチャンネルにおいても安定した環状流がえられる(図1)。

環状流での内側と外側の相配置は、粘性散逸法則と二相混相流の線形安定性解析の結果から説明された。すなわち、環状流においては、流れの安定性が増すように、内側と外側の相配置が決まる[2]。

微小領域における環状流の技術応用：微小領域における環状流を利用して、分離、抽出、混合、化学反応などに関わる新しいマイクロフロー化学技術を提案してきた[3]。キャピラリークロマトグラフィーへの応用例を紹介する。主に、マイクロシリンジポンプ、キャピラリー(毛細管)、および検出器から構成される。キャピラリーには、フューズドシリカ、ポリエチレン、PTFEなどの材質のチューブが使用できる。キャピラリー内の環状流に基づき内側と外側の相が形成されると、層流条件下、内側の相が移動相、外側の相が低速度で移動し擬似固定相としての役割を果たす[1, 3]。分離は、未処理(中空)のキャピラリーと混合キャリア溶液を使用することで遂行できる。従来のキャピラリークロマトグラフィーのように、特殊な分離カラム(パッキングカラムやモノリスカラム)を必要としない。

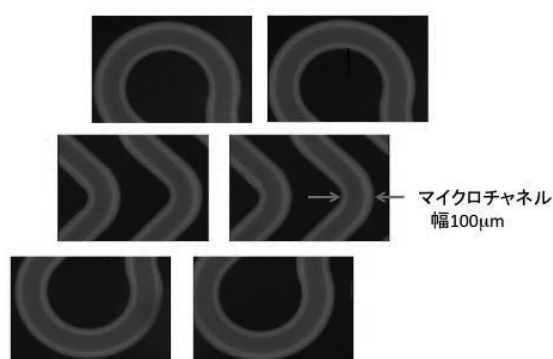


図1 蛇行マイクロチャンネルで観測される環状流；水-アセトニトリル-酢酸エチル混合溶液(体積比；3：8：4)、可視化のための蛍光物質；ペリレン(青)とエオシンY(緑)

[1] *J. Flow Injec. Anal.*, **32**, 89 (2015), and references cited therein.

[2] *Anal. Sci.*, **32**, 455 (2016), and references cited therein.

[3] *Anal. Sci.*, **30**, 65 (2014), and references cited therein.

DNA 一塩基変異検出を指向したオンチップ LDR-CL 検出アッセイの開発

(同志社大院理工¹, 同志社大理工²) ○左良井 尚吾¹, 橋本 雅彦²

1. 緒言

リガーゼ検出反応 (LDR)¹⁾は、点突然変異の高精度な検出を可能にする手法の一つである。LDR では、2つの合成オリゴ DNA 鎖 (共通プライマーおよび識別プライマー) を用いる。テンプレート DNA 中における変異した塩基に対して識別プライマーの 3'末端の塩基が相補的である場合のみ、DNA リガーゼの働きにより共通プライマーの 5'末端と識別プライマーの 3'末端とが連結された LDR プロダクトが生じる。したがって、この LDR プロダクトの有無を調べることで、点突然変異の存否を確認することができる。本研究では、LDR と化学発光 (CL) 検出とを組み合わせた変異検出アッセイを開発し、本アッセイにおける多段階プロセスをマイクロピペットチップ内でシーケンシャルに実行した。

2. 実験方法

LDR 反応液を調製し、変性・アニーリング・ライゲーションより成る温度サイクルを 20 回繰り返した。次に、LDR の共通プライマー由来のシーケンスと相補的な関係にあるビオチン標識されたプローブ DNA をストレプトアビジン修飾マイクロビーズに固定化させ、このビーズをガラス繊維を支持体としてピペットチップの先端に充填した。このチップ先端部に LDR 後の溶液をピペッティング操作により導入することでプローブ DNA へ LDR プロダクトをハイブリダイズさせた。引き続き、識別プライマー由来のシーケンスと相補的になるように設計されたジゴキシゲニン (DIG) 標識レポーター DNA を LDR プロダクトへハイブリダイズさせた後、アルカリホスファターゼ (AP) 抗 DIG 抗体を DIG へ結合させた。最後に CL 試薬である CDP-Star を加え AP と反応させることにより CDP-Star を加水分解させた (Fig. 1)。このとき生じた CL シグナルを EMCCD カメラでモニタリングし、チップ先端部の発光イメージを得た。

3. 実験結果及び考察

本研究では、テンプレート DNA として、*K-ras* 遺伝子変異型 G12V 由来の PCR アンプリコンを用いた。また、3'末端の塩基のみが異なる 4 種の識別プライマーを用いて LDR を行った。識別プライマーがテンプレート DNA に対して相補的な組み合わせ (T-A マッチペア) からは CL シグナルが確認された (Fig. 2 中央)。これは、Fig. 1 に示されるように、プローブ DNA により捕捉された LDR プロダクトに対してレポーター DNA がハイブリダイズし、その後の CL 反応に関わる

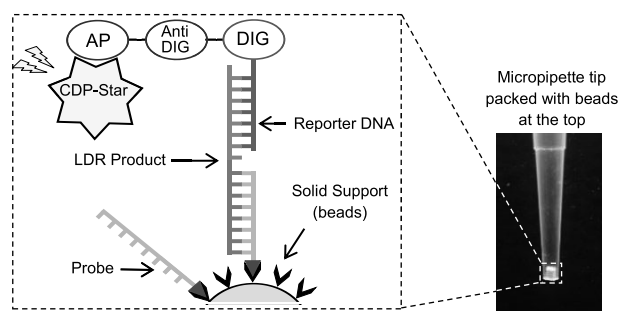


Fig. 1. Conceptual illustration of the selective detection of LDR products through DNA-DNA sandwich hybridization with CL detection method.

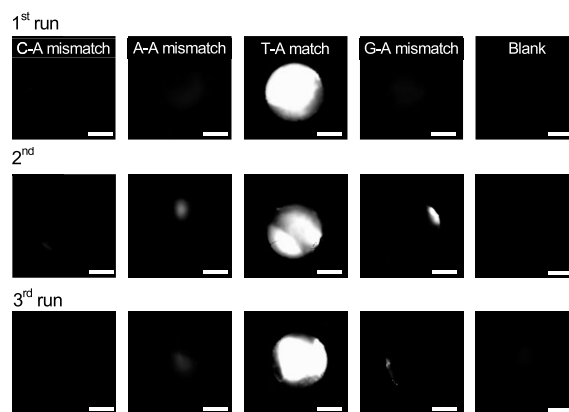


Fig. 2. CL images for matched, mismatched, and blank samples. PCR amplicon derived from mutant G12V was used as a template DNA for the LDRs. Scale bar, 200 μ m.

反応工程が予定通り進行したためと考えられる。一方、識別プライマーがテンプレート DNA に対して非相補的な組み合わせ (C-A, A-A, G-A ミスマッチペア) およびテンプレート DNA を含まないブランクサンプルでは、CL シグナルは観測されなかった。これは、これらのサンプルでは LDR プロダクトが生成されないため、未反応の共通プライマーのみプローブ DNA にハイブリダイズした状態となり、これ以降の反応工程が進行しなかったことによると考えられる。以上のように、本法によって標的とした点突然変異を高選択的に検出することに成功した。

4. 参考文献

1). S. Watanabe, K. Hagihara, K. Tsukagoshi, M. Hashimoto: *Anal. Chem.*, **86**, 900 (2014).

光応答型分離分析システムを目指したトリフェニルメタン誘導体の開発

(奈良高専物質工) ○宇田 亮子

【緒言】

トリフェニルメタン誘導体は、紫外光照射によりイオン化し正電荷を有する光化学反応を示す(図1)。光イオン解離型としては代表的な分子であり、溶媒や脱離基などの条件を選べば量子収率は非常に高くなる。本研究では、トリフェニルメタン誘導体の電荷の光発生に着目した分子設計を行い、光応答型分離分析システムへの展開を目指している。

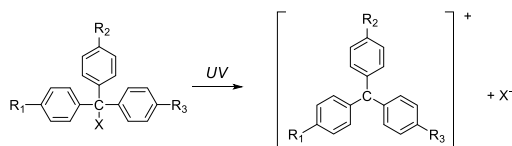


図1 トリフェニル誘導体の光イオン化反応

【分子集合体の光制御】

界面活性剤によって形成される分子集合体は、微小領域での分離分析を行うのに適している。加えて分子集合体を非接触かつ短時間に制御するための外部刺激として、光は有力な候補となる。つまり光応答部位を持つ両親媒性分子を用いることにより、ナノ・マイクロ領域での分離分析を効果的に行うことができる。そこで本研究では紫外光照射で両親媒性が発生するトリフェニルメタン誘導体を設計した¹。この分子は、ミセル中では紫外光により臨界ミセル濃度を変化させ脂溶性分子の可溶化を促進することが分かった。ベシクル中では膜融合や膜破壊、それに伴う形態変化を引き起こした(図2)^{2,4}。これらの結果は光応答性マイクロリアクターや光薬物送達への可能性を示している。

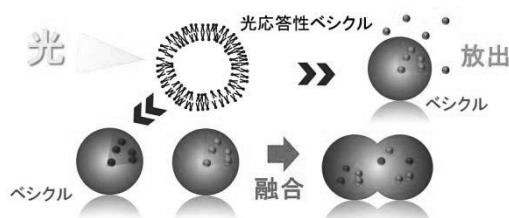


図2 光応答性ベシクルのもたらす変化

【生体高分子の光選択的な分離分析】

トリフェニルメタン誘導体は紫外光照射でカチオン

となる。暗時では結合しないが、光イオン化後は負電荷をもつ分子との結合に有利であり、核酸やタンパクなどの生体由来物質を光選択的に分離分析するための秀でた分子となり得る(図3)。

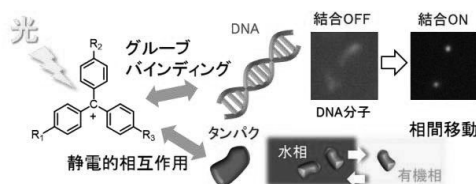


図3 トリフェニルメチルカチオンと生体分子との結合

本研究ではトリフェニルメタン誘導体を生体高分子の液-液抽出に展開したところ、光によるタンパク質の水相から有機相、有機相から水相への移動に成功した^{5,6}。加えて核酸の有機溶媒への可溶化を実現した⁷。更にトリフェニルタン部位を有する水溶性コポリマーを設計し、光イオン化後に結合し核酸のコンフォメーションを大きく変化させ分解酵素に対する耐性を与えることを示した^{8,9}。光選択的な核酸検出やトランスフェクション試薬として期待できる。

【参考文献】

- 1) R. M. Uda, M. Oue, K. Kimura: *Chem. Lett.* **33**, 586 (2004).
- 2) R. M. Uda, D. Yamashita, Y. Sakurai, K. Kimura: *Langmuir* **23**, 7936 (2007).
- 3) R. M. Uda, E. Hiraishi, R. Ohnishi, Y. Nakahara, K. Kimura: *Langmuir* **26**, 5444 (2010).
- 4) R. M. Uda, Y. Yoshikawa, M. Kitaba, N. Nishimoto: *Colloids Surf., B* **167**, 544 (2018).
- 5) R. M. Uda, T. Hirai, T. Koshida, K. Kimura: *Colloids Surf., A*, **337**, 180 (2009).
- 6) R. M. Uda, T. Nishikawa, Y. Morita: *J. Colloid Interf. Sci.* **355**, 448 (2011).
- 7) R. M. Uda, N. Nishimoto: *Chem. Lett.* **47**, 251 (2018).
- 8) R. M. Uda, M. Ohshita: *Biomacromolecules*, **13**, 1510 (2012).
- 9) R. M. Uda, T. Matsui: *Soft Matter*, **11**, 8246 (2015).

TEMによる極低炭素鋼板の転位密度測定法の検討

(日鉄住金テクノ) 上山友幸, 新谷龍二, ○高山透, 亀井一人

1 諸言

透過電子顕微鏡 (TEM) により材料の転位密度が測定されることがある。この場合, TEM 像に線を引いて転位線との交点の数から計測する方法が広く用いられている (Keh 法)¹⁾。近年, PC の画像処理能力が向上し, TEM 像のデジタル化が進んだことから, TEM 像から画像処理を用いて転位密度を計算する方法を検討した。また, TEM に並んで材料の転位密度測定に広く用いられる X 線回折 (XRD) との比較も行ったので, その結果を報告する。

2 実験

供試料には引張りずみを付与した極低炭素鋼板 6 種 (0.002wt% C-0.01wt% Si-0.11wt% Mn-0.01wt% Mo 鋼) を用いた。TEM 観察のために電解研磨法で試料を作製し, 組織像 (暗視野像) を撮影し, これを画像解析により二値化して転位の全長を算出することで転位密度 (ρ_{TEM_I}) を求めた。Fig.1 に TEM の暗視野像と二値化像の一例を示す。また, 同一の TEM 像から Keh 法でも転位密度 ($\rho_{\text{TEM}_{\text{Keh}}}$) を算出した。TEM での転位密度測定に必要な試料膜厚は TEM に装備した電子エネルギー損失分光装置 (EELS) のゼロロス電子の強度とスペクトルの全強度から算出した²⁾。一方, XRD による転位密度は測定した回折図形から α -Fe の (110), (211) 回折線を用い, Williamson-Hall 法³⁾ (ρ_{XRD}) で求めた。

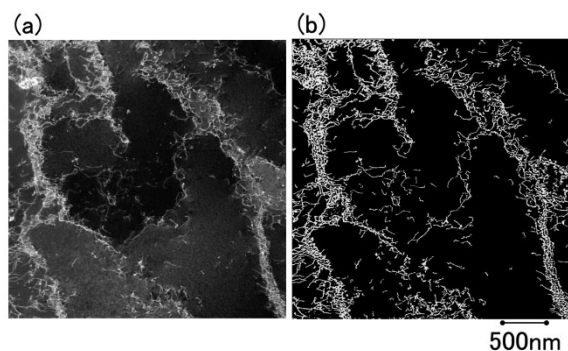


Fig.1 (a) TEM dark-field image and (b) binarized image of interstitial free steel sheet given the tensile strain 10%.

3 結果及び考察

Fig.2 に画像解析で求めた転位密度と Keh 法で求めた転位密度を XRD で求めた転位密度に対して比較して示す。XRD の結果と Keh 法で求めた結果は比較的よい一致を示したが, 転位密度が 10^{14} 程度になると, 画像解析法の方が高く出る傾向が見られた。この要因は転位密度が高くなると画像解析の方が追従して計測できるが, 従来の Keh 法や経験的な Williamson-Hall 法では, 本来の転位密度を表せていない可能性を示唆するものと思われる。ただし, TEM の暗視野像に鋼板のすべての転位が現れているとは言い切れないため, 一つの評価手段として, 本画像処理法は適用していけると考える。

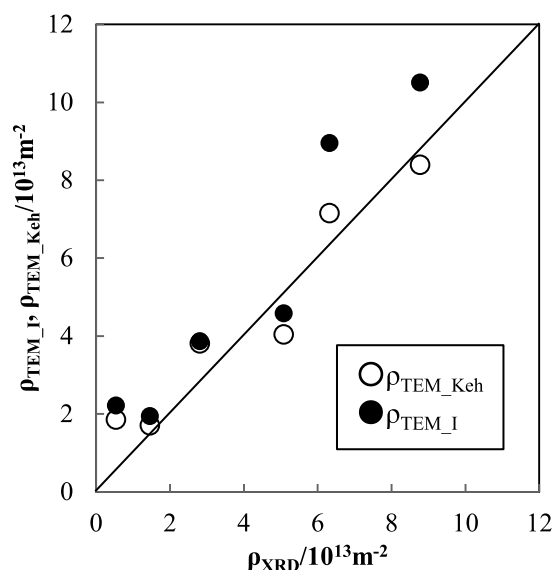


Fig.2 Comparison of the dislocation densities calculated from XRD and TEM.

文献

- 1) S. Keh: "Direct Observations of Imperfections in crystals", p.213 (1962), (Interscience Publ., New York).
- 2) 木本浩司: 日本結晶学会誌, **44**, 355 (2002).
- 3) 中島孝一, 二村裕一, 飛鷹秀幸, 土井聡宏, 高木節雄: 材料とプロセス(CAMP-ISIJ), **17**, 396 (2004), 396.

放射光軟X線分光法と第一原理計算による軽元素材料の複雑構造解析

(兵庫県大院工¹) ○平井佑磨, 村松康司

1. 緒言

放射光軟X線分光法は軽元素の電子状態や化学状態の優れた分析手法である。兵庫県立大学工学研究科物質計測化学研究グループ(村松研究室)では、放射光軟X線分光法による原子・分子・電子レベルの最先端材料分析技術の開発と普及を目指し、放射光軟X線分光法の(1)分光計測技術開発、(2)物性基礎研究および(3)分析応用研究を進めている。本稿では、軽元素材料の複雑構造解析を行うためのツールとして、当研究室で駆使する放射光軟X線分光計測技術と第一原理計算について紹介する。

2. 放射光軟X線分光計測技術

当研究室では、図1に示すように兵庫県立大学放射光施設 NewSUBARU の BL10 に軟X線吸収分析装置(XAS)を開発・導入し、これにより 70 ~ 1000 eV 領域の軟X線吸収測定が可能となった。この XAS 装置には真空を低下させる試料も導入でき、無機材料はもちろん液状有機材料も測定できる。従前のX線反射率計(XRR)を併用して、XASとXRRを組合せると薄膜材料の状態分析・膜質評価に有効である。また、米国の第三世代放射光施設 Advanced Light Source(ALS)のパワーユーザーとして BL-6.3.2 を長年にわたり頻繁に利用している。ここでは、微細ビームを用いた XAS と XRR が可能であり、特殊な計測系を必要とする高度な測定を行なっている。これら BL10/NewSUBARU と BL-6.3.2/ALS を活用して、新しい軟X線分光計測技術の開発と様々な軽元素材料の分析を行なっている。

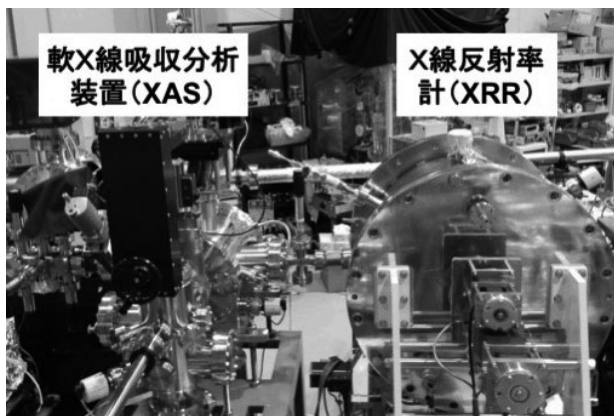


図1 BL10/NewSUBARU の XAS 装置と XRR 装置。

3. 第一原理計算

軟X線分光は物質の電子状態情報を引き出す分光手法であり、測定スペクトルの詳細な解析には量子化学手法が必要である。当研究室では古くから分子軌道計算の Discrete Variational (DV) -X α 法を軟X線スペクトルの理論解析に適用してきた。最近ではバンド計算の CASTEP を用いて軟X線吸収スペクトルのシミュレーション計算を行い、図2に示すフラーレン C₆₀ の CK 端 XANES のように、高精度の電子状態解析や局所構造解析を行なっている。

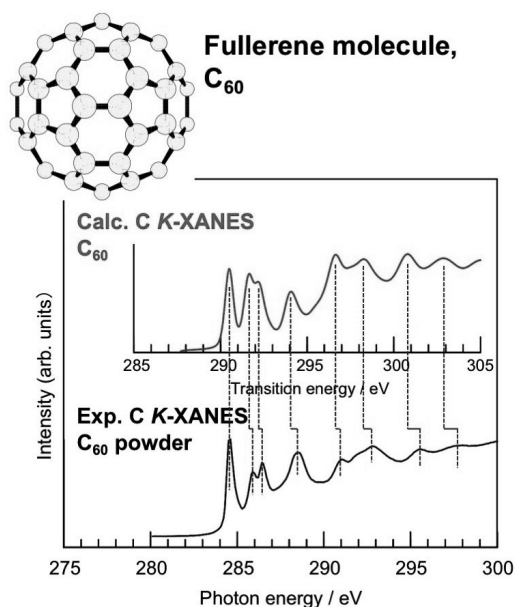


図2 フラーレン C₆₀ の CK 端 XANES と CASTEP による計算 XANES の比較。

4. 最近の主な研究成果

- 炭素の質量吸収係数の決定
- 絶縁性厚膜試料の全電子収量(TEY)計測技術の開発
- 黒鉛系炭素におけるエッジ炭素の識別方法の開発
- 潤滑油/金属界面の in-situ XAS 測定技術の開発
- 液体有機材料の TEY-XAS 測定技術の開発
- 炭素材料表面の酸素と窒素の状態・定量分析技術の開発
- BL10/NewSUBARU のトランスファーベッセルの開発
- 様々な黒鉛系炭素材料の局所構造解析と酸化状態分析
- 様々な有機分子の XANES 測定とスペクトル解析
- 姫路城いぶし瓦の劣化分析

誘電泳動・電気回転による迅速で簡便な バイオ分析法の開発

(兵庫県大院物質理) ○鈴木 雅登, 安川 智之

はじめに 溶液に分散する微粒子が不均一な交流電場に曝されると、粒子-溶液界面に分極電荷が生じこの電荷と交流電場との静電力に由来した力が粒子に作用する。この現象は1951年にHerbert Pohlによって見いだされ誘電泳動(dielectrophoresis: DEP)と呼ばれる。DEPは、交流電場を発生させる電極の微細化が半導体技術により容易に達成することができるため、微小流体デバイスやLab-on-a-chipなどマイクロ空間内での粒子の操作技術として発展してきた。

我々の研究室ではDEPの迅速で一括に微粒子や細胞を操作できる点に着目しDEPを利用した簡便なバイオ分析法の開発を行っている。DEPとバイオ分析の組み合わせには主に2つの考え方がある。1つは誘電泳動の“力”を利用し、もう一方は誘電泳動の“特性”を利用する。下記に具体的な研究事例を交えて、それぞれの場合におけるDEPのバイオ分析法について紹介する。

誘電泳動“力”を用いた免疫測定 誘電泳動の反発力による微粒子の基板表面への迅速な集積配列化に着目し、¹微粒子-基板間での免疫複合体形成による微粒子の不可逆な捕捉現象を応用した免疫測定法を提案した。²交互くし型電極と平板基板を組み合わせ、その間の微小空間に微粒子を導入する。電極に交流電圧を印加すると誘電泳動力により微粒子は数秒以内に平板基板上に集積配列化され、基板に強制的に接触させられる。この時、微粒子および基板間に抗体を固定化すると、微粒子-基板間で免疫複合体形成反応が進行し、微粒子は不可逆に基板に捕捉される。反応しなかった微粒子は、基板から脱離し再分散状態に戻る。捕捉される「微粒子の数」は溶液中の測定対象物質濃度に依存するため免疫アッセイが可能になる(図1)。微粒子の代わりに細胞を用いることで細胞表面抗原の識別への応用も可能である。³

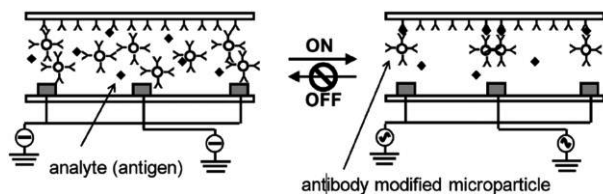


Figure 1. 誘電泳動力を用いた免疫測定の原理の模式図

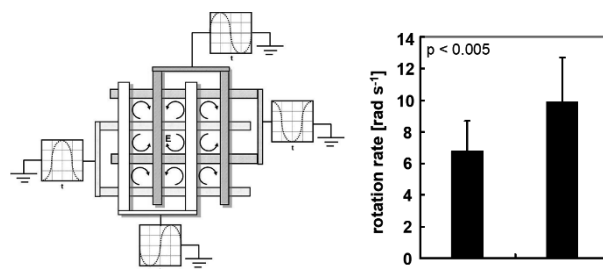


Figure 2. (左)3次元グリッド電極の模式図, (右)細胞の電気回転計測結果

誘電泳動“特性”を用いた細胞分析 誘電泳動の力の大きさとその方向は、細胞の大きさおよび細胞膜容量に依存する。そこで、形状が似ており通常の顕微鏡観察では識別が困難な血球系細胞の識別を行った。2枚のくし形電極を厚さ30 μm のスペーサを介して互いに直交するように配置させた3次元グリッド電極デバイスに細胞を導入する。4本のバンド電極への位相を $\pi/2$ ずつ変異させた交流電圧の印加により、4本の電極に囲まれたグリッド内に回転電場が誘起される(図2左)。⁴この回転電場に細胞が曝されると、トルクが細胞に作用し細胞がその場で回転を始める。この回転速度の計測から細胞種類の同定を行うことができる。例えば本デバイスで単球細胞株THP-1とT細胞株Jurkatの電気回転速度(600kHz, 4Vpp)を計測した結果、それぞれ9.8, 6.6rad/secであった(図2右)。回転速度から細胞の種類の識別が可能であることが判明した。本デバイスは各グリッド内に単一細胞を捕捉し相互に干渉することなく、一度に多数の単一細胞の電気回転評価が行えることが特徴である。

おわりに 誘電泳動や電気回転は、微小空間内での微粒子や細胞の操作技術として発展してきた。一方で今回紹介した通り、誘電泳動力や誘電泳動特性を利用することで迅速に、微粒子や細胞の運動の“観察”という単純な操作でバイオ分析を行うことができる。

参考文献

1. M. Suzuki, *et al.*, *Langmuir*, **2004**, *20*, 11005.
2. H. J. Lee, *et al.*, *Biosens Bioelectron.*, **2008**, *24*, 1006.
3. T. Yasukawa, *et al.*, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 8830.
4. K. Ino, *et al.*, *Sens., Actuators B Chem.*, **2011**, *153*, 468.

コンパクト型イオン計を用いた ウシ血液中のカルシウムイオンの測定

(株式会社堀場アドバンステクノ¹,
京都府農林水産技術センター畜産センター²)

○内海 理伽¹, 田中 敦志¹, 芝田 学¹, 岩崎 方子², 上村 浩一²

1. 背景と目的

酪農家や獣医師にとって、牛乳の生産量を確保するため乳牛の健康状態を良好に保つことは非常に重要である¹⁾。血液中のカルシウムイオン (iCa) 濃度が低下する低カルシウム血症は様々な疾病に繋がり²⁾、最終的に牛乳の生産量の低下を引き起こしてしまう。血液中の iCa 濃度を正常に保つためには定期的な iCa 測定が必要だが、現場で簡易に iCa 濃度を測定できる装置はない。コンパクト型イオンメータである LAQUAtwin (堀場アドバンステクノ製) であれば、持ち運びおよび簡易測定が可能である。この問題を解決するため、LAQUAtwin をベースとした血液中 iCa 測定用のコンパクト型イオン計を開発した。

2. 評価方法

測定には抗凝固剤にヘパリンリチウムを用いたウシおよびヒト血液を用いた。ウシ血液は、京都府農林水産技術センター畜産センターで飼育されている乳牛の血液を用いた。測定に用いた LAQUAtwin のセンサは、センサ内部液の iCa 濃度を血液中の iCa 濃度 (1 mmol dm⁻³ とした) と一致させた、血液中 iCa 測定専用カスタマイズしたセンサである。また、LAQUAtwin の測定時には血液測定専用の標準液で毎回 2 点校正を行った。LAQUAtwin の測定値の比較対象として、血液ガス測定装置 ABL 800 FLEX (ラジオメーター製、以下 ABL) を用いた。ABL の測定値を基準とし、LAQUAtwin の測定値を比較することで評価を行った。

3. 結果と考察

3-1. 血液中 iCa 濃度のスクリーニング可否の検証

図 1 に、LAQUAtwin および ABL で測定したウシ血液の測定値を示した。LAQUAtwin の測定値は 2 つのセンサ、3 回測定の計 6 回測定の平均値で、エラーバーは最大値と最小値を示した。このウシは 2018 年 1 月 22 日に分娩した際、低カルシウム血症の症状がみられたウシである。LAQUAtwin の測定値は ABL の測定値との相関が高く、分娩前後の iCa 濃度の変動を示すことができていた。この結果より、LAQUAtwin は血液中 iCa

濃度のスクリーニング装置として十分な性能を有していることが確認された。

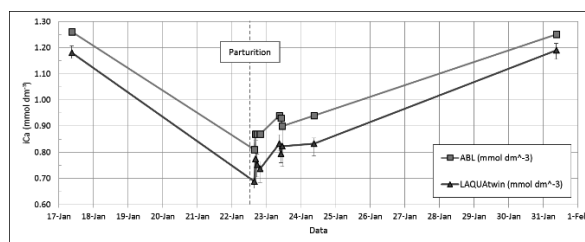


図 1. 分娩前後のウシ血液における LAQUAtwin と ABL の測定値の比較

3-2. センサの血液測定における耐久性の確認

センサ上にヒト血液を滴下して 1 日放置し、その後洗浄および測定を行い、これを約 2 週間繰り返すことで劣化を加速させ、センサの耐久性を評価した。センサの劣化状態は LAQUAtwin と ABL の測定値の差で判断した。放置 2 日目の測定で正常なセンサの閾値を越えたが、3 日目以降の測定では再び閾値内に戻っていた。2 日目と 3 日目では校正時の感度が大きく異なっており、2 日目の時点では劣化ではなく校正時の感度低下が原因であった。別の評価により、感度低下はセンサの使用前のコンディショニングで防ぐことが可能であることがわかっている。また、本試験における総血液接触時間を 1 測定あたりの血液接触時間で割り測定可能回数を計算すると、1000 回以上測定可能であることがわかった。以上より、スクリーニング用装置として問題ない耐久性を有することがわかった。

4. 結論

今回開発した血液中 iCa 測定用のコンパクト型イオン計は、分娩前後における iCa 濃度の変化を示すことができていた。更に、1000 回以上測定できる耐久性を有していることもわかった。これらの結果より、現場で簡易に血液中 iCa 濃度を測定するスクリーニング装置として十分な性能を有していることが確認できた。

5. 参考文献

- 1) 平井洋次 : 日獣会誌, **58**, 12 (2005)
- 2) E. M. Rodriguez : J. Dairy Sci, **100**, 7427 (2016)

励起・蛍光マトリックスを用いた食品や環境水に含まれる複数蛍光成分の解析

(株)堀場製作所¹, (株)堀場テクノサービス²)

○中田 靖¹, 赤路 佐希子¹, 森山 匠², 北川 雄一²

[測定法] 蛍光分光法は試料に対して特定の波長の光を当てて物質のエネルギー状態を励起する。その後、基底状態に戻る際に発せられる蛍光を検出する^[1]。このとき発せられる蛍光の波長は物質固有であり、試料中の蛍光性物質の定性・定量に利用することができる。吸光分光法が吸収波長をパラメータとするのに対して、本法は励起と蛍光波長の二つのパラメータを用いることから、測定対象に対してより高い選択性を有し、高感が高いという利点がある。特に励起・蛍光マトリックス (Excitation Emission Matrix: EEM) は、励起波長と蛍光波長をそれぞれ任意の範囲で網羅的に測定する手法であり、蛍光指紋とも呼ばれ広く利用されている。

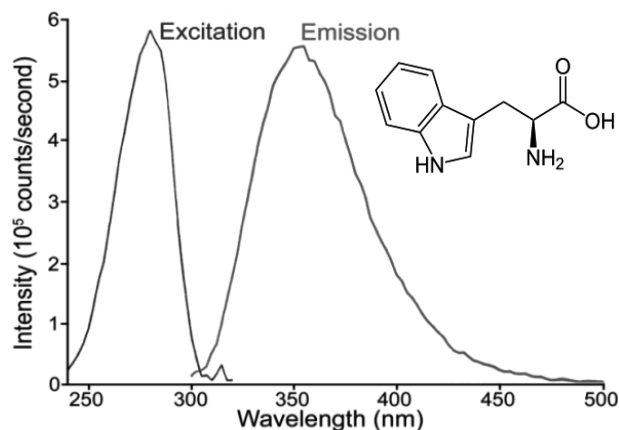


図1 トリプトファン の励起 (Excitation: 青線) および 蛍光発光 (Emission: 赤線) スペクトル

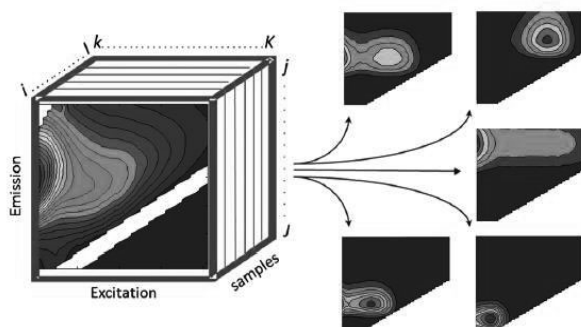


図2. PARAFAC 解析^[3]
(EEM データセットからの成分抽出)。

[PARAFAC 解析^[2]] 蛍光スペクトルが重なりあった場合、その正確な位置と強度を得ることは難しい。PARAFAC 解析は EEM データセットに対して ALS (Alternative Least Squares Algorithm) などの統計手法を適用し、重なり合った蛍光スペクトルをそれぞれ個別のスペクトルに分離する手法である。分離されたスペクトルは成分スペクトルとして個々に取り扱うことが可能になる。そのため、正確な蛍光強度とピーク位置、蛍光成分量など、EEM のみではよくわからなかった情報を得ることができる。また、試料内再吸収補正機能により吸光度の異なる広い波長範囲の EEM を取り扱うことができるようになった。

[環境水の分析例] 京都市内の河川の上流から下流にわたり 14 カ所で試料を採取し EEM を測定した。上流では蛍光強度が弱く、下流になるにつれて蛍光強度が強くなるのがわかったこれは下流になるにつれて溶存有機物 (DOM) の量が増えていることを示唆する。河川の合流地点では、合流後に蛍光強度が強くなっている。EEM のピーク形状に着目すると、河川水の上流・下流ともに同じ形状をしている。すべての地点の EEM を PARAFAC 解析した結果、特徴的な 3 つの成分 (トリプトファン様、微生物起源様、腐植酸様) に分離できた

[食品の分析例] 産地の異なる 7 種のワインの EEM 測定データからは、明確な違いは見られなかった。PARAFAC 解析の結果、3 つの成分 (プロシアニジン様、フェノールアルデヒド類、ゲンチシン酸) に分離することができた。ワインの種類により、各成分の含有比率が異なり、フェノールアルデヒド類の成分比率は、測定したカリフォルニア産では 32% であるのに対して、チリ産では 42% と多かった。

[参考文献]

[1] 木下一彦ら, “蛍光測定 生物学への応用”, 学会出版センター (1983) [2] R. Bro, “PARAFAC”, Tutorial Applications. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **38**, 149-171 (1997) [3] R. Bro *et al.*, *Anal. Methods*, **5**, 6557-6566 (2013)

パスタ試料の蛍光 X 線 Cl イメージング

(堀場テクノサービス¹, 日清製粉グループ本社², 大阪市立大学³)

○中野 ひとみ^{1,3}, 仲西 由美子², 三田 昇平³, 仲西 桃太郎³, 駒谷 慎太郎¹, 辻 幸一³

1. はじめに

食品中塩分測定は品質管理において重要である。本研究では、共焦点蛍光 X 線分析装置を用いて、パスタ試料の側面から測定を行うことにより、深さ方向での塩素の分布を非破壊測定することで、塩分分布の解析を試みたので報告する。

2. 実験

測定には共焦点型三次元蛍光 X 線分析装置(大阪市立大学)を用いた。共焦点蛍光 X 線分析では、X 線発生機側、検出器側両方にポリキャピラリー X 線レンズを取り付けることにより、2つの X 線ビームが交差する箇所での元素分析が可能になるため、深さ方向での元素分析を行える。試料には、塩水で茹でた後に凍結乾燥したパスタ試料(塩分濃度:0.99%)を用い、以下2つの実験を行った。

1) 表層から深さ 350 μm までの領域の 2 次元マッピング分析

X 線管球: Rh, X 線管電圧: 50 kV, 管電流: 0.5 mA, 1 点当たり測定時間: 60 s, ステップサイズ: 10 μm に設定し、パスタ側面から縦 600 μm , 横 400 μm の領域について断面観察する向きでのマッピングを実施した。

2) 試料表層部と内部 300 μm 部分での定点分析

X 線管球: Rh, X 線管電圧: 50 kV, 管電流: 0.5 mA, 測定時間: 600 s で測定深さを(a)表層部, (b)内部 300 μm に設定, 測定してスペクトル比較を行った。

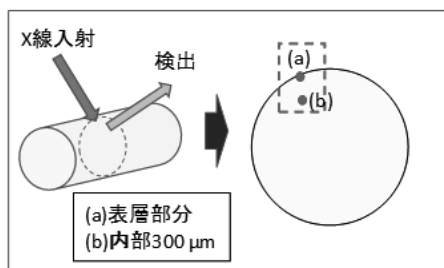


Fig.1 共焦点型装置によるパスタ測定領域

3. 結果と考察

1) 表層から深さ 350 μm までの領域の 2 次元マッピング分析

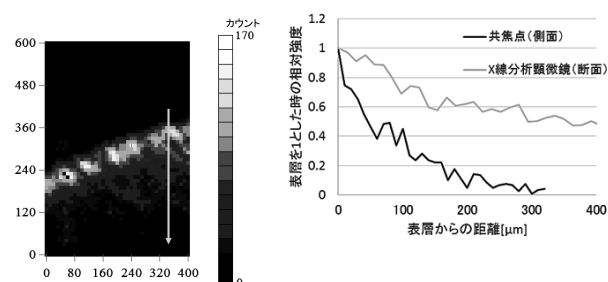


Fig.2 共焦点蛍光 X 線分析による Cl-K α マッピング画像および強度プロファイル

外側から内側へ向かって強度が減衰しており、減衰率は断面を上部から測定した時と比較しても非常に高い。

2) 試料表層部と内部 300 μm 部分での定点分析

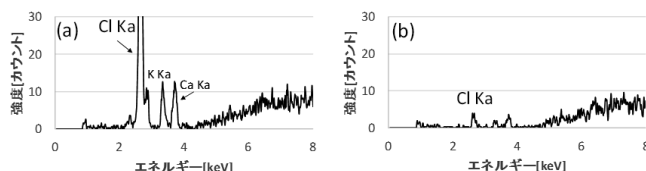


Fig.3 試料表層部分(a)と、深さ 300 μm (b)での XRF スペクトル

(a)は試料表層部, (b)は深さ 300 μm でのスペクトルを示す。深さ 300 μm においても Cl ピークが検出されている。共焦点蛍光 X 線分析であれば、深さ方向での元素分析が可能であるが、自己吸収による減衰が非常に顕著である。

4. まとめ

共焦点蛍光 X 線分析による非破壊分析により、試料側面から内部 300 μm 深さまで塩分分布を確認できた。非破壊で深さ方向の元素分析が行える一方で、自己吸収による強度減衰率が非常に大きいため、影響を考慮した塩分定量化について検討する予定である。

(S)-および(R)-クマクロールに対する分子インプリントポリマーの調製とワルファリン誘導体の光学分割への応用

(武庫川女子大薬¹) ○久保 有沙¹, 萩中 淳¹

【目的】我々は多段階膨潤重合法により、粒子径均一な分子インプリントポリマー(MIP)を調製し、分析対象物質およびその類縁物質に対する分子認識に適用してきた。今回、warfarin (WF), そのハロゲン置換体である coumachlor (4'-chlorowarfarin, cWF) および 4'-bromowarfarin (bWF), 光学対掌体である (S)-cWF および (R)-cWF に対する MIP_{WF}, MIP_{cWF}, MIP_{bWF}, MIP_{(S)-cWF} および MIP_{(R)-cWF} を調製し、それらの保持能および分子認識能に対する移動相 pH の影響を評価し、WF 誘導体の光学分割への応用を検討した。

【方法】MIP の調製には多段階膨潤重合法を用いた。種粒子にポリスチレン粒子 (粒子径, 約 1 μm), テンプレート分子に WF, cWF, bWF (それぞれ 6 mmol), (S)-cWF および (R)-cWF (それぞれ 4 mmol), 機能性モノマーに 4-ビニルピリジン (18 mmol), 架橋剤にエチレングリコールジメタクリレート (25 mmol), 重合開始剤に 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル), 希釈剤にトルエンを用いて, 50°C で 24 時間重合し, MIP を調製した。また, 比較のためにテンプレート分子を用いないで同一条件下で重合したノンインプリントポリマー (NIP) も調製した。得られた MIP および NIP をステンレス製カラムに充填し, WF, cWF, bWF, (S)-cWF, (R)-cWF に対する保持能および分子認識能を, 移動相に 20 mM リン酸塩緩衝液/アセトニトリル混液を用いて, HPLC により評価した。なお, MIP の分子認識能の評価には, 保持係数 (k) の比で定義したインプリント係数 ($IF = k_{MIP}/k_{NIP}$) を用いた。また, 分離係数 (α) および分離度 (R_s) を用いて, MIP_{(S)-cWF} および MIP_{(R)-cWF} の光学分割能を評価した。

【結果および考察】調製した MIP_{WF}, MIP_{cWF}, MIP_{bWF} 上での WF, cWF および bWF の保持に対する移動相 pH の影響を pH 2.4 - 9.5 で検討したところ, pH 6 - 7 で保持の極大を示し, いずれの MIP においても bWF > cWF > WF の順に大きな保持を示した。また, MIP_{bWF} > MIP_{cWF} > MIP_{WF} の順に高い分子認識能を示した (Figure)。

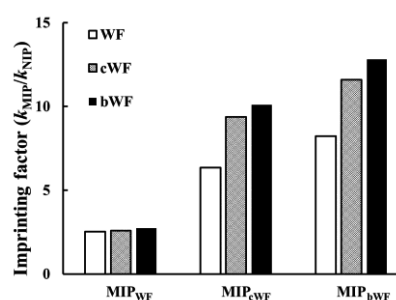


Figure Comparison of molecular recognition abilities among MIPs

HPLC conditions: column size, 50 mm × 4.6 mm i.d.; eluent, 20 mM sodium phosphate buffer (pH 6.1) / acetonitrile (25/75, v/v); column temperature, 25°C; flow rate, 0.2 mL/min; detection, 210 nm; loaded amount, 250 ng.

次に, MIP_{(S)-cWF} および MIP_{(R)-cWF} における WF 誘導体の光学分割を検討した。いずれの MIP も, 塩基性の移動相を用いたとき, 大きな保持能を示したが, WF, cWF および bWF の光学分割は達成されなかった。一方, 酸性の移動相を用いたとき, これらの光学分割が達成された (Table)。以上の結果より, MIP における WF, cWF, bWF の保持および分子認識には, 形状認識に加え, 水素結合, イオン結合, π - π 相互作用, 疎水性相互作用が重要な役割を果たしていると推測された。また, 分子インプリントサイトで微小環境の変化が起きている可能性が示唆された。

Table Enantioseparations of WF, cWF and bWF on MIP_{(S)-cWF} and MIP_{(R)-cWF}^a

	WF			cWF			bWF		
	k_1^b	α	R_s	k_1	α	R_s	k_1	α	R_s
MIP _{(S)-cWF}	10.47	1.34	0.59	7.79	1.78	0.76	9.24	1.78	0.82
MIP _{(R)-cWF}	11.45	1.35	0.46	8.50	1.80	0.66	10.09	1.83	0.75

^aHPLC conditions; column size, 50 mm × 4.6 mm i.d.; eluent, 20mM phosphoric acid / acetonitrile (60/40, v/v) for WF and 20 mM phosphoric acid / acetonitrile (50/50, v/v) for cWF and bWF; column temperature, 25°C; flow rate, 0.5 mL/min; detection, 315 nm; loaded amount, 1 μg.

^b k_1 is the retention factor of the first-eluted enantiomer. On MIP_{(S)-cWF} and MIP_{(R)-cWF}, (R)- and (S)-enantiomers, respectively, were eluted first.

卓上型 WDX 分析装置による極微量分析 —液体法による P・S・Cl の定量分析

(リガク) ○渡辺 充, 高原 晃里, 川久 航介, 森山 孝男

1. はじめに

蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence analysis, 以下 XRF) は, 含有元素を分析する手法であり, 化学分析など他の分析法と比較して迅速かつ高精度で分析を行うことができるため, 品質管理を始め, 様々な分野に幅広く用いられている. XRF 装置は操作や試料処理が簡便で, 多量な検体数に対しても測定自動化が可能であり, 石油製品関連機関で幅広く用いられている. JIS, JPI, ISO, ASTM では, 燃料油, 残渣燃料油, 廃油, 潤滑油等の XRF での公的試験法も確立されている.

例えば, リンは潤滑油に添加され, 高圧下での歯車の摩耗を防止するが, 触媒毒として低減が求められている. 自動車用燃料油の硫黄含有量は, 米国環境保護庁 (EPA) および EURO VI などの指令により, 自動車による大気汚染を最小限に抑えるように規制されている. また, 原油に含まれる塩素は, 油処理設備および液体輸送パイプラインを腐食することで知られている元素である.

本発表では卓上型波長分散型 (WDX) 蛍光 X 線分析装置 Supermini200 による石油製品中のリン, 硫黄, 塩素の微量分析を行い, より正確な分析値を得るための注意点や, 検出下限, 短期及び長期間での分析精度を紹介する.

2. 測定

XRF における定量分析は他の機器分析と同様, 標準試料の含有率と測定して得られた X 線強度の相関から各元素の検量線を作成し, その検量線を用いて未知試料の X 線強度から定量値を求める. 同一品種の石油製品であれば, 検量線は 1 次式もしくは 2 次式で作成できる. しかしながら, 共存元素の含有率が変化すると, 含有率が同じであっても X 線強度が変化するので共存元素補正を行った.

3. 結果と考察

測定試料の繰り返し分析結果を表 1, 含有率範囲, 検出下限を表 2 に示す. 短期 (詰め替え 20 回繰り返し),

長期 (1 日 2 回の 10 日間繰り返し) のいずれにおいても高精度で正確な分析結果が得られた. また本結果は ASTM D2622-16, ISO 20884 : 2011, JPI-5S-73-2014 などの試験方法で要求される精度を満たしている.

表 1 短期, 長期繰り返し精度測定結果

(単位:ppm)

	短期			長期		
	P	S	Cl	P	S	Cl
平均値	0.5	0.6	0.4	0.5	0.5	0.4
標準偏差	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10
最大値	0.6	0.8	0.6	0.6	0.7	0.6
最小値	0.3	0.5	0.3	0.3	0.4	0.3
レンジ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

表 2 含有率範囲, 検出下限

(単位:ppm)

元素	P	S	Cl
範囲	0 - 75	0 - 12	0 - 11
正確度	0.1	0.1	0.1
検出下限	0.1	0.1	0.1

XRF は数分で迅速かつ簡単に分析結果が得られ, 大量の試料を処理することが可能で, また高価な消耗品や危険な試薬等を必要とせず, 作業の安全性とコストの低減が期待できる. 高感度の分析が可能な Supermini200 は石油製品関連の分析要求を十分に満たしていると考えられる.

4. 参考文献

ASTM D2622 (2016), Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

ISO 20884 (2011), Petroleum products - Determination of Sulfur Content of Automotive Fuels - Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

JPI-5S-73 (2014), 燃料油—塩素分試験方法—波長分散形蛍光 X 線法

錯体・考古・環境・生体試料を対象にした化学状態分析

(龍谷大理工) 伊藤佑弥, 岡崎大地, 本多佑己, 辻田洸章,
堀田峻介, ○藤原 学

1. はじめに

近年、分析機器の発展で分析化学の学問領域も大きく変化している。以前からの均一な媒体中の成分の濃度を求めることから、不均一な固体試料中の各元素の3次元分布やそれらの状態分析へと研究の中心が移っている。また、現在一般的に行われている分析手法であっても、それらの分析機器の能力を完全に引き出しているとはいえず、今後の検討により理論的および実験的研究のさらなる進展が期待できる。我々は、これまでに主に**X線光電子スペクトル(XPS)法**や**蛍光X線分析(XRF)法**を用いて、各種金属化合物および錯体の状態分析を行い、各手法の有用性を明らかにしてきた。今後も、それらに**分子軌道計算法**を組み合わせた研究をさらに押し進めたいと思っている。また、龍谷大学瀬田学舎隣接地の森林土壌や周辺河川水サンプルを採取した**環境分析**や毛髪などの**生体試料の分析**を行っている。さらに、龍谷大学が所蔵する『大谷コレクション』などの貴重な**考古試料の分析**についても種々のX線分析や顕微鏡観察などを用いて精力的に研究している。

2. 具体的な研究テーマ

今年度の学部生(9名)の主な研究テーマを以下に示す。

(1) X線光電子スペクトル法・分子軌道計算による金属錯体や有機複合体の状態分析(3名)

遷移金属錯体の中でも、まだ研究例の少ない大環状ヘキサアザ配位子を有する希土類元素(Sc, Y)錯体および光学異性体の一方を優先的に合成することのできるエナンチオ区別反応に関わる一連の有機化合物(酒石酸塩)、X線照射により固相での還元反応が起こる過塩素酸塩を対象としている。X線光電子分光法の表面分析法としての特徴を最大限に活かし、いろいろな方面への応用を考えている。

エナンチオ区別反応では、酒石酸のアルカリ金属塩の中でナトリウム塩が最も良好な結果を与える。その原因を明らかにするため、Na(1s) XPS スペクトルだけでなく、Na KL₂₃L₂₃ オージェ電子スペクトルを測定し、ナトリウムに関する詳細な化学状態分析を行っている。固相還元

反応を起こす過塩素酸塩については、時間分解 XPS スペクトルを測定し、反応速度の観点から考察している。いずれの化合物においても、DV-X α 法を用いた分子軌道計算の結果と合わせた総合的な評価を試みている。

(2) 環境分析・生体物質の分析(3名)

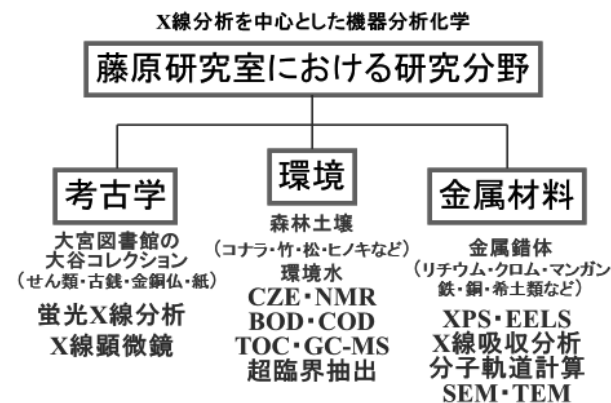
環境試料である森林土壌中の無機ならびに有機化合物の定性・定量分析を行い、生物(樹木の植生)との関係ならびに無機と有機化合物との相互作用を電磁波分析によって明らかにしている。また、毛髪の化学ダメージを評価するため、X線光電子分光法による状態分析と金属イオン吸着定量分析を組み合わせた新しい評価法の開発を検討している。

(3) 考古資料の科学分析(3名)



シルクロード周辺の探検からもたらされた**大谷コレクション**や**奈良絵本**などの貴重な考古資料の科学分析を行い、その価値を明らかにしていくことは龍谷大学に課せられた大きな使命の一つと考えている。今年度は赤色顔料混合系と青色および緑色の銅系顔料についての研究

を継続するとともに、新たに種々の染料についても研究を始めている。非破壊分析であることという難しい条件があるが、極微量のサンプルからできるだけ多くの有用な情報を引き出す努力を行っている。



迅速かつ高精度な電量分析用電解セルの開発

(龍谷大理工) ○糟野 潤

溶液中のすべての目的物質を電解する電気分析法(クーロメトリー)は、検量線を必要としない絶対定量法である。従来、クーロメトリーはバッチ法で行われていたが、全電解に長時間を要するため、不安定な化学種の定量や濃度が mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) よりも薄い目的物質を高精度に定量するのは困難であった。迅速な全電解を達成するためには、目的溶液の体積に対する電極面積の比を大きくし、かつ拡散層を薄くする必要がある。このような視点に基づいて開発された電解セルの一つが、カラム電極である。カラム電極では、電解隔膜に電極材を密に充填した作用電極に目的物質を含む溶液を流しながら、目的物質が十分に酸化あるいは還元される電位を印加して電解する。そのときに得られる電解電気量から、ファラデーの法則に基づいて目的物質の濃度を求める。カラム電極の構造上、電極面積が通常の固体電極よりも格段に大きいため、バックグラウンド電流も大きくなる。したがって、なるべく内径が小さい電解隔膜を用いて、目的物質の電解に関与しない不必要な電極部分をなくすことで、測定感度および精度が向上する。

図 1(a) は、当研究室で作製したカラム電極の作用電極の断面図である。内径 1 mm のナフィオンチューブに直径 $10 \mu\text{m}$ 程度のグラッシーカーボン (GC) 繊維を流れ方向に密に充填しており、長さが 50 mm 以上で流速が 1 mL min^{-1} 以下であれば、 1 mM 程度までの濃度の目的物質を全電解できる。このカラム電極に目的溶液を流しながら電位を印加・掃引すると、シグモイド状の電流-電位曲線が得られる。目的物質が全電解されたときに流れる一定の電流(限界電流; I_L)は、目的物質の濃度および流速に比例する。したがって、流速が一定であれば、 I_L から目的物質をクーロメトリー定量できる。しかし、 I_L は流速に依存して変動するため、 I_L から目的物質を正確に定量するのは難しい。一方、 I_L および流速を時間で積分して得られる電解電気量と電解中に流れた溶液量は正確に測定できるため、 I_L を用いるよりも正確かつ高精度なクーロメトリー定量が可能である。実際、 Fe^{3+} を含む水溶液で検討した結果、 Fe^{3+} の濃度が 50 および $5 \mu\text{M}$ のとき、 100.0 ± 0.2 お

よび $100.8 \pm 0.6\%$ の電解効率がそれぞれ得られた。

また、GC 繊維のカラム電極を二段に連結し、一段目のカラム電極の電位を印加・掃引して目的物質を電解し、二段目のカラム電極に電解生成物が再還元あるいは再酸化されるのに十分な電位を印加し続け、二段目のカラム電極で流れる電流を一段目のカラム電極の電位の関数として記録すれば、一段のカラム電極では困難であった μM レベルの目的物質の酸化還元反応を調査できることも分かった(図 1(b))。

当研究室では、GC 繊維の代わりに直径 0.8 mm の銅線をナフィオンチューブに挿入した銅カラム電極(図 2(a))を作製し、ストリッピングボルタンメトリー (SV) への適用性についても検討している。図 2(b) は、 $1 \mu\text{M}$ Zn^{2+} の 1 M KCl 水溶液を用いて SV を行って得られた電流-電位曲線であり、還元電着した Zn の再酸化反応に起因する正電流が観察された。この正電流からバックグラウンド電流を差し引いた領域が、 Zn の再酸化反応によって流れた電解電気量に相当するので、 Zn^{2+} のクーロメトリー定量も可能である。 Zn^{2+} と同濃度の Cd^{2+} が共存すると、 Zn^{2+} の SV による正電流が減少して Zn^{2+} の定量が妨害されるが、銅カラム電極の前に Cd^{2+} が十分に還元される電位を印加した GC 繊維のカラム電極を設置すれば、 Cd^{2+} の妨害を除去して Zn^{2+} の SV による定量が可能であることも明らかにした。

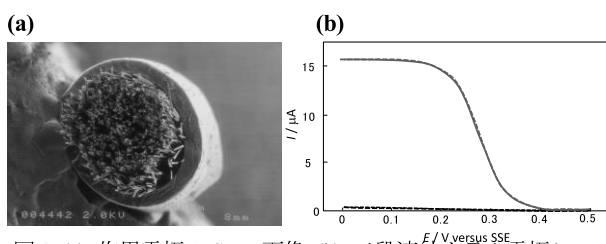


図 1. (a) 作用電極の SEM 画像. (b) 二段連結カラム電極システムで記録した 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の電流-電位曲線.

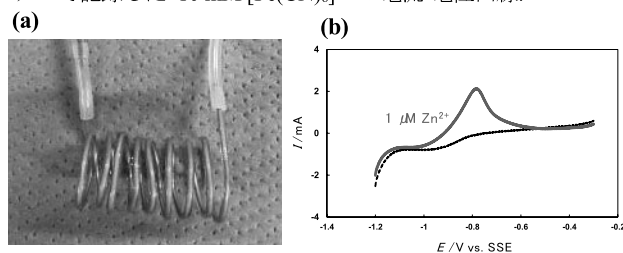


図 2. (a) 銅カラム電極. (b) $1 \mu\text{M}$ Zn^{2+} の SV.

和歌山県工業技術センター 化学産業部 分析評価グループの紹介

(和歌山県工技セ) ○大崎 秀介, 森 めぐみ, 増田 剛, 松本 明弘

<和歌山の化学産業>

和歌山県では、地場産業として江戸時代から続く繊維産業の発達に伴い、染料工業も発達していた。しかし、大正3年(1914)、第一次世界大戦が勃発したことで合成染料の輸入が途絶え、日本の染色加工業は休止の危機に直面した。そのような危機的状況の中、和歌山市で染色業を営んでいた由良浅次郎氏が国内で初めて染料の原料となるアニリンの工業化に成功し、日本における合成染料の基礎を築いた。そのため、和歌山が「日本の有機化学工業の発祥の地」の一つに数えられている(図 右下)。

その後、和歌山の化学産業は、合成染料の製造で得た技術を発展させ、染料・顔料のみならず、医薬及び農薬の中間体や高機能性樹脂素材など、時代に即したファインケミカル分野に大きく生産領域を拡大している。

<和歌山県工業技術センターの役割>

和歌山市には機能性有機材料の原材料を製造する企業が多数集積しており、近年は高機能性の付与及び高純度化された高分子材料や電子材料の開発に重点が置かれている。そのため、当センター化学産業部では「合成技術グループ」、「分析評価グループ」の2つのグループ体制で、それら化学系企業に対して、化合物の分子設計から合成反応の効率化、製造・品質管理のための成分分析やJIS等の各種公定法での分析などの幅広い技術支援を行なっている(図)。

<分析評価グループの取り組み>

電子材料の原料・中間体の製造においては、品質管理が極めて重要であり、高品質を立証するための成分評価法が課題となる。そのため、当分析評価グループでは、各種分析装置を整備し、県内企業に利用していただくと共に、分析を行うための前処理法の高度化に注力している。具体的には、化成品中の微量成分(化成品の合成時に使用した残留触媒金属、反応容器由来の金属やコーティング材、製品洗浄時の洗浄液に含まれる物質などの異



図. 和歌山県工業技術センター 化学産業部 における技術支援

物)を迅速かつ高感度で測定する方法などを開発し、企業への技術移転や人材育成を行っている。

本講演では、当グループにて行っている技術支援の詳細と共に、近年行っている微量成分の分析技術や回収技術に関する研究テーマについて紹介する。

<研究テーマの紹介>

1. 微量ナトリウム及び鉄の濃縮法に関する研究
2. インジウム回収技術の確立
3. パラジウム回収材料の開発
4. メタボローム分析の高精度・ハイスループット化に資する試料自動前処理・注入技術及び装置の開発

中空銀ナノシェル生成反応の速度論的解析と反応機構に関する研究

(和歌山大システム工) ○西浦 将司, 門 晋平, 矢嶋 摂子

緒言 中空ナノ粒子は、その空洞に由来する物性を示すことから、触媒や電池材料、センサー、バイオ医療などへの応用が期待されている。また、金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示すことが知られている。LSPRとは金属ナノ粒子の自由電子が入射光電場によって集団振動することで生じる現象であり、共鳴波長の光の吸収・散乱が生じる。この二つの特徴をあわせ持つ中空金属ナノ粒子は、中空シェル構造特有のLSPRを示すことやLSPR波長が幅広い波長範囲で簡単に制御できることにより、LSPRに基づくセンシング材料などへの応用が期待される。

当研究室では、AgSCN ナノ粒子を還元してL-システインで保護することで中空銀ナノシェルを簡単に合成できること[1]を見出しているが、その生成反応機構の詳細は明らかでなかった。反応機構に関する知見が得られれば、その合成法の改良やシェル構造の制御が見込め、応用をはかる上でも役立つと思われる。本研究では、中空銀ナノシェル生成時の消光スペクトルの経時変化を測定し、スペクトル変化の速度論的解析を行って反応機構の解明を試みた。

実験 石英セルに AgNO₃ 水溶液(0.10 mM, 1 mL)と NaSCN 水溶液(0.15–3.6 mM, 1 mL)を加えて前駆体の AgSCN を生成させた。そこに NaBH₄ 水溶液(5 mM, 0.2 mL)を加えて中空銀ナノシェルを合成し、消光スペクトルの経時変化を測定した。また、前駆体の AgSCN 作製時に添加する NaSCN 水溶液の濃度を 0.15 mM に固定し、NaBH₄ 添加時に異なる濃度の NaSCN 水溶液(0–74 mM)を添加して同様の測定を行った。

結果と考察 中空銀ナノシェル生成時に観測される消光スペクトルの経時変化の一例を Fig. 1a に示す。時間とともに 630 nm 付近に中空銀ナノシェルの LSPR 由来の消光度が増大するのが観測された。この消光度変化を規格化して時間に対してプロットした図を Fig. 1b に示す。これを自己触媒反応モデル(式 1)[2]で解析した。

$$f(t) = 1 - \frac{k_1 + k_2'}{k_2' + k_1 \exp\{(k_1 + k_2')(t - t_0)\}} \quad (1)$$

ここで、 k_1, k_2' および t_0 は、それぞれ核生成の速度定数、自己触媒的成長の速度定数および反応開始時間である。非線形回帰により実験データによくフィットする曲線 (Fig. 1b 実線) が得られ、 k_1, k_2' および t_0 を見積もることができた。これより、ナノシェル生成反応が自己触媒反応モデルで説明できることが示された。

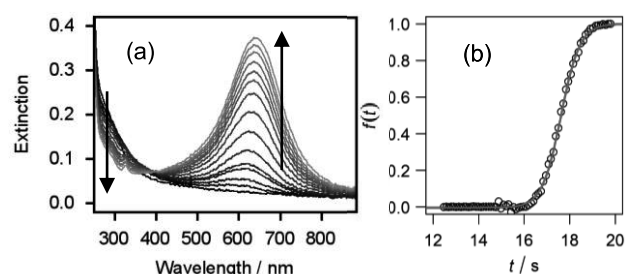


Fig. 1. (a) 中空銀ナノシェル生成時の消光スペクトルの経時変化と (b) LSPR 波長における規格化した消光度の経時変化。(b) の実線は式(1)の回帰曲線。

次に、ナノシェル生成反応に及ぼす SCN⁻濃度の影響を調べた。溶液内にフリーで存在する SCN⁻濃度に対する速度定数 k_1 と k_2' のプロットを Fig. 2 に示す。これより、SCN⁻濃度を高くすると k_1 と k_2' の両方が小さくなった。よって、SCN⁻濃度がナノシェル生成反応の核生成と成長の両方に影響を与えると結論できた。

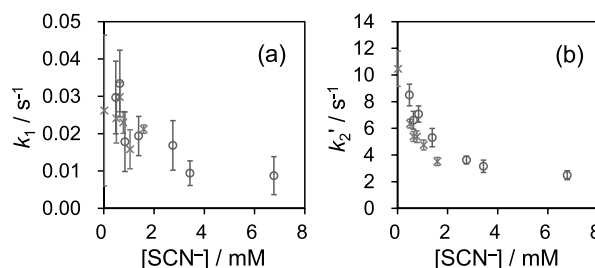


Fig. 2. SCN⁻ 濃度に対する速度定数 (a) k_1 と (b) k_2' のプロット
×: 前駆体 AgSCN 作製時の NaSCN の濃度を変えた場合
○: 還元時に異なる濃度の NaSCN を添加した場合

参考文献

- [1] S. Kado, S. Yokomine, K. Kimura : *RSC Adv.*, **4**, 10830 (2014).
[2] M. A. Watzky, R. G. Finke : *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10382 (1997).

プリントドエレクトロニクスへの応用を指向した 室温焼結性銀ナノ粒子の開発

(和歌山大システム工) ○岡田 宗一郎, 矢嶋 摂子, 中原 佳夫

近年、銀ナノ粒子をインクとして既存の印刷技術を用いて微細回路パターンを形成する、いわゆるプリントドエレクトロニクスが大変注目を集めている。この分野で、銀ナノ粒子は金よりも安く、銅より化学的安定性が高いためよく用いられる。銀ナノ粒子の化学的安定性、分散安定性を長期間保つためには、ナノ粒子表面を有機物の配位子で覆う必要がある。ただし、導電性の金属配線を得るためには配位子を焼結によって除去し、銀を効果的に融合させなければならない。配位子の脱離のしやすさはナノ粒子の焼結温度に深く関わっており、焼結温度が低ければ汎用のプラスチック基板にも適用できる。以上の背景から、銀ナノ粒子表面の配位子を比較的低い温度で脱離させ、銀を融合させる技術が求められている。

本研究では、プリントドエレクトロニクスのフレキシブル基板への応用を志向して、配位子交換とそれに続く貧溶媒による洗浄工程が、銀の融合性に与える影響を調べることを目的とした。オレイン修飾銀ナノ粒子から、トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO)、オクタン酸 (OA)、1-ドデカンチオール (DDT) への配位子交換をそれぞれ行い、メタノールを貧溶媒として用いる洗浄操作後に銀の結晶子サイズを評価した。

TOPO との配位子交換において、結晶子サイズは大幅に増大したことを XRD 測定により確認した。一方で、OA および DDT と交換した場合には、結晶子サイズはあまり変わらなかった。貧溶媒による洗浄後のナノ粒子

について熱重量分析を行うと、TOPO と配位子交換した場合において、洗浄後のナノ粒子表面には配位子がほとんど吸着していないことがわかった。一方、OA および DDT と交換した場合には、交換前の配位子と同程度の量がナノ粒子表面に吸着していた。これらの結果は、TOPO がメタノールを用いる洗浄過程で銀表面から脱離しやすいことを示している。

続いて、TOPO と配位子交換反応後の分散液を銀ナノ粒子インクとして用い、銀薄膜の作製を行った。PET 基板上に銀ナノ粒子インクをキャストして、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (CTAC) を含むメタノールに室温で浸漬し、薄膜を作製した。1.0 mM CTAC メタノール溶液に浸漬すると、白色の薄膜が得られた。XRD 測定から、得られた薄膜は銀であり、塩化銀は生成していないことがわかった。得られた薄膜の抵抗率は $(6.41 \pm 2.28) \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ であり、導電性を示した。SEM 測定によれば、銀ナノ粒子同士は密に融合していた (Figure 1)。また熱重量分析から、この薄膜中には TOPO や CTAC 等の有機物がほとんど存在しないことが示された。一方で、オレイン酸修飾銀ナノ粒子をインクとして用いた場合には、上記と同様の操作を行った後でも銀ナノ粒子同士の融合は確認されず、また導電性も見られなかった。このことは、TOPO への配位子交換が、銀ナノ粒子の室温焼結において重要な役割を果たしていることを示唆している。

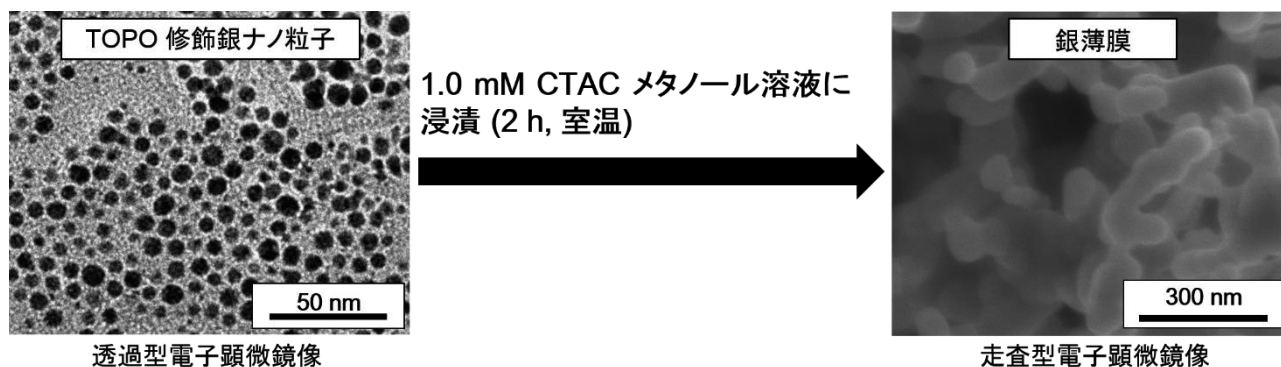


Figure 1. TOPO 修飾銀ナノ粒子を CTAC メタノール溶液に浸漬前後の電子顕微鏡像

資料（活動記録）

資料1 日本分析化学会近畿支部長・講習会委員長一覧

年 度	支 部 長	機器分析講習会委員長
1953	石橋 雅義 (京大理)	
1954	石橋 雅義 (京大理)	石橋 雅義 (京大理)
1955	石橋 雅義 (京大理)	石橋 雅義 (京大理)
1956	槌田 竜太郎 (阪大理)	槌田 竜太郎 (阪大理)
1957	渡瀬 武男 (阪大工)	渡瀬 武男 (阪大工)
1958	渡瀬 武男 (阪大工)	渡瀬 武男 (阪大工)
1959	館 勇 (京大農)	館 勇 (京大農)
1960	館 勇 (京大農)	館 勇 (京大農)
1961	武者 宗一郎 (阪府大工)	武者 宗一郎 (阪府大工)
1962	武者 宗一郎 (阪府大工)	重松 恒信 (京大化研)
1963	藤永 太一郎 (京大理)	藤永 太一郎 (京大理)
1964	藤永 太一郎 (京大理)	宇野 豊三 (京大薬)
1965	舟阪 渡 (京大工)	藤永 太一郎 (京大理)
1966	舟阪 渡 (京大工)	品川 睦明 (阪大工)
1967	三井 哲夫 (京大農)	小島 次雄 (京大工)
1968	三井 哲夫 (京大農)	千田 貢 (京大農)
1969	宇野 豊三 (京大薬)	穂積 啓一郎 (京薬科大)
1970	宇野 豊三 (京大薬)	池田 重良 (阪大理)
1971	品川 睦明 (阪大工)	宗森 信 (阪府大工)
1972	品川 睦明 (阪大工)	新良 宏一郎 (阪大工)
1973	重松 恒信 (京大化研)	音在 清輝 (阪大工)
1974	重松 恒信 (京大化研)	永井 外代士 (立命館大理工)
1975	音在 清輝 (阪大理)	庄野 利之 (阪大工)
1976	音在 清輝 (阪大理)	田中 久 (京大薬)
1977	藤永 太一郎 (京大理)	波多野 博行 (京大理)
1978	小島 次雄 (京大工)	広瀬 信吾 (京薬大)
1979	宗森 信 (阪府大工)	滝山 一善 (武庫川女子大家政)
1980	池田 重良 (阪大理)	吉村 長蔵 (近大理工)
1981	永井 外代士 (立命館大理工)	吉村 長蔵 (近大理工)
1982	穂積 啓一郎 (京薬科大)	佐藤 昌憲 (京工繊大繊維)
1983	日下 譲 (甲南大理)	斎藤 篤義 (神戸大教養)
1984	庄野 利之 (阪大工)	松井 正和 (京大化研)
1985	原 正 (同志社大工)	西川 泰治 (近大理工)
1986	田中 久 (京大薬)	日色 和夫 (大工試)
1987	関戸 榮一 (神戸大理)	北川 豊吉 (阪市大理)
1988	千田 貢 (京大農)	和佐 保 (阪府大工)
1989	西川 泰治 (近大理工)	関戸 榮一 (神戸大理)
1990	滝山 一善 (武庫川女子大家政)	森 五彦 (神戸女子薬大)
1991	横山 友 (阪大理)	森 五彦 (神戸女子薬大)

年 度	支 部 長	機器分析講習会委員長
1992	佐藤 昌憲 (京工織大繊維)	木村 優 (奈良女子大理)
1993	松井 正和 (京大化研)	中川 照眞 (京大薬)
1994	木村 優 (奈良女子大理)	東 国茂 (大工研)
1995	中川 照眞 (京大薬)	中原 武利 (阪府大工)
1996	寺部 茂 (姫工大大理)	田中 稔 (阪大保全科研セ)
1997	中原 武利 (阪府大工)	渡会 仁 (阪大理)
1998	田中 稔 (阪大保全科研セ)	木原 壯林 (京工織大工芸)
1999	渡会 仁 (阪大理)	岡崎 敏 (京大工)
2000	木原 壯林 (京工織大工芸)	千熊 正彦 (阪薬大)
2001	千熊 正彦 (阪薬大)	木村 恵一 (和歌山大システム工)
2002	池田 篤治 (京大農)	堀 智孝 (京大人間・環境)
2003	木村 恵一 (和歌山大システム工)	垣内 隆 (京大工)
2004	渡辺 巖 (阪女子大理)	市村 彰男 (阪市大理)
2005	垣内 隆 (京大工)	澁谷 康彦 (阪工大)
2006	市村 彰男 (阪市大理)	藤田 芳一 (阪薬大)
2007	紀本 岳志 (紀本電子)	河合 潤 (京大工)
2008	尾崎 幸洋 (関西学院大理工)	荒川 隆一 (関西大化学生命工)
2009	澁谷 康彦 (阪工大工)	大塚 浩二 (京大工)
2010	荒川 隆一 (関西大化学生命工)	大塚 利行 (神戸大理)
2011	萩中 淳 (武庫川女子大薬)	前田 耕治 (京工織大工芸科学)
2012	藤田 芳一 (阪薬大)	茶山 健二 (甲南大理工)
2013	加納 健司 (京大農)	山本 雅博 (甲南大理工)
2014	大塚 利行 (神戸大理)	辻 幸一 (阪市大工)
2015	前田 耕治 (京工織大工芸科学)	村松 康司 (兵庫県大工)
2016	前田 耕治 (京工織大工芸科学)	長谷川 健 (京大化研)
2017	辻 幸一 (阪市大工)	久保埜 公二 (阪教大)
2018	辻 幸一 (阪市大工)	川崎 英也 (関西大化学生命工)

資料2 近畿分析技術研究懇話会 会長一覧

年 度	会 長 (所 属)
2012	紀本 岳志 (紀本電子(株))
2013	紀本 岳志 (紀本電子(株))
2014	岡本 昌彦 (住友化学(株))
2015	岡本 昌彦 (住友化学(株))
2016	石原 進介 (京都電子(株))
2017	石原 進介 (京都電子(株))
2018	中山 茂吉 ((株)住友電工プリントサーキット)

資料 3 近畿分析技術研究懇話会 法人会員一覧(2018年度)

法人会員
(株)アサヒメタル分析センター
花王(株)
(株)カネカテクノリサーチ
紀本電子工業(株)
京都電子工業(株)
倉敷紡績(株)
(株)コベルコ科研
サントリーMONOZUKURIエキスパート(株)
(株)ジェイ・サイエンス関西
(株)島津製作所
スペラファーマ(株)
(株)住化分析センター
住友化学(株)
住友電気工業(株)
ダイキン工業(株)
武田薬品工業(株)
田辺三菱製薬(株)
日鉄住金テクノロジー(株)
日本分光(株)
福田金属箔粉工業(株)
(株)堀場製作所
(株)リガク

資料4 近畿分析技術研究奨励賞 受賞者一覧

年度	受賞者(受賞時所属)	研究題目
2005	池羽田 晶文 (関西学院大学 理工学研究科)	表面プラズモン共鳴近赤外分光法 (SPR-NIRS) の確立
	倉内 奈美 (京都電子工業(株))	液体比熱計の研究開発
2006	町田 佳男 (田辺製薬(株))	キラルなクラウンエーテルをセレクターとしたキラル固定相の開発研究
2007	門 晋平 (和歌山大学 システム工学部)	原子間力顕微鏡による機能性分子の相互作用力測定
2008	松本 明弘 (和歌山県工業技術センター)	原子スペクトル分析における気相試料導入法の開発
2009	安川 智之 (兵庫県立大学 大学院物質理学研究科)	細胞の迅速操作技術を用いた細胞チップの開発とマイクロ電気化学による機能評価
	西脇 芳典 (兵庫県警察本部刑事部科学捜査研究所)	高エネルギー放射光蛍光X線分析の科学捜査への応用
2010	久野 章仁 (大阪府立工業高等専門学校 物質化学コース)	固体環境試料の非破壊状態分析
	中野 和彦 (大阪市立大学 大学院工学研究科)	蛍光X線分析用環境標準物質および3次元元素イメージング装置の開発
2011	飯田 益大 (住友電気工業(株) 解析技術研究センター)	樹脂材料中の赤リンの定量法の開発
	宇田 亮子 (奈良工業高等専門学校 物質化学工学科)	光応答性トリフェニルメタン誘導体の分離分析化学への応用
2012	宮道 隆 (独)産業技術総合研究所健康工学研究部門)	キャピラリー電気泳動法またはマイクロチップ電気泳動法を用いた生体試料中の硝酸イオン・亜硝酸イオンの同時迅速測定法に関する研究
	森澤 勇介 (近畿大学 理工学部)	減衰全反射遠紫外分光法を用いた凝縮相分子の電子遷移の研究とその装置開発
2013	徳永 隆司 (住友化学(株) 有機合成研究所)	工業化プロセスを指向したLC-NMR関連技術の開発
	橋本 文寿 (株)堀場製作所 分析センター)	原子スペクトル分析を基本としたアプリケーション開発

2014	後藤 剛喜 (関西学院大学 理工学研究科)	遠紫外分光法による液体水分子の水素結合の研究とその分析化学への応用
2015	浅川 大地 (大阪市立環境科学研究所)	化学構造特性解析による土壌・河川水・PM2.5中の腐植物質の起源と挙動の解明
	中原 佳夫 (和歌山大学 システム工学部)	有機分子で機能化したナノ材料を用いる特異的な物質分離と超高感度センシング
2016	糟野 潤 (龍谷大学 理工学部)	迅速かつ高精度な電量分析用電解セルの開発
	笠岡 誠 (株)かんでんエンジニアリング)	油入電気機器分析診断技術の開発
2017	石垣 美歌 (関西学院大学 理工学研究科)	ラマン分光法・近赤外分光法を用いたがん組織、受精卵の非破壊分析
	高原 晃里 (株)リガク)	電池・半導体材料の分析のためのX線分析およびグロー放電発光分析法の開発

資料5 支部講演会 一覧(2003年度以降)

年 度	開催日	題 目	講演者(講演時所属)
2003	4月11日	化学反応のメッセージを探る	松村 竹子(奈良教育大学)
		分離分析半世紀	中川 照眞(京都大学大学院薬学研究科)
	12月12日	質量分析とプロテオミクス研究	高尾 敏文(大阪大学蛋白研究所プロテオミクス総合研究センター)
		極短パルスレーザー光で生体組織を測る	荒木 勉(大阪大学大学院基礎工学部人間情報科学)
2004	4月14日	新規遷移金属錯体の合体、構造および酸素とその関連化学種との反応性—マンガン錯体を中心に—	松下 隆之(龍谷大学理工学部物質化学科)
		モバイル分析機器のニーズとシーズ	南 茂夫(大阪大学名誉教授)
	12月8日	貴金属を定量するための精密分析法	米倉 忠史(造幣局研究所)
		無機高純度材料中微量不純物分析の現場から	川上 紀(三菱マテリアル)
2005	4月15日	私の夢・若手への提言	池田 篤治(京都大学農学部農学研究科)
		私の夢・若手への提言	中原 武利(大阪府立大学大学院工学研究科)
	12月9日	テラヘルツ時間領域分光法による分光・計測	谷 正彦(大阪大学レーザーエネルギー学研究センター)
		近赤外分光法の発展	宮本 久美(和歌山県農林水産総合技術センター)
2006	4月14日	キャピラリー電気泳動研究の四半世紀	寺部 茂(兵庫県立大学)
		クロマトグラフィー —熱分解GCから環境分析—	田中 稔(大阪大学)
	12月7日	製薬企業における分析化学	上野 恭嗣(塩野義製薬(株) 新薬研究所)
		アルキルアミン付加イオンを利用したLC—MS/MS定量分析の高感度化	手島 浩一郎(武田薬品工業(株) 医薬研究本部 開発研究センター)
2007	4月6日	電気分析化学の世界に遊ぶ	木原 壯林(京都工芸繊維大学)
		水溶液表面、未知の世界の探検	渡辺 巖(大阪府立大学)

2007	12月7日	低粘性フッ化物イオン液体の性質と応用	萩原 理加(京都大学大学院エネルギー科学研究科)
		イオン液体の真空系への導入による新しい分析法と材料創製法開発	桑畑 進(大阪大学大学院工学研究科)
2008	4月17日	going my way ???	山田 武(京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科)
		私と分析化学のかかわり 一痕跡を残さず, 通り過ぎて行く…	石原 進介(京都電子工業(株))
	12月4日	X線要素技術の動向とX線先端計測の将来	谷口 一雄((株)X線技術研究所)
		生体情報分子の分析と医学の進化	吉岡 正則(摂南大学薬学部)
2009	4月17日	制がん活性を有する白金錯体の開発と分析化学	千熊 正彦(大阪薬科大学)
		電気化学からバイオ計測科学へ	八尾 俊男(大阪府立大学大学院工学研究科)
		HPLCカラム充填剤の機能化、モノリス型シリカカラムの開発、精密分離	田中 信男(京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科)
	12月4日	I love NMR ー分析化学の中でのNMRー	杉浦 眞喜子(神戸薬科大学)
		NMRからMRIへ ー分析化学のテーマを拾うー	藤原 英明(大阪大学大学院医学研究科)
2010	4月9日	ポリ酸とともに	姫野 貞之(神戸大学大学院理学研究科)
		リンの化学	堀 智孝(京都大学大学院人間環境学研究科)
		金属錯体の解析電気化学つれづれ	市村 彰男(大阪市立大学大学院理学研究科)
		磁場を利用する新規な分析法の可能性	渡會 仁(大阪大学大学院理学研究科)
	12月10日	アパタイトの合成と共沈挙動および種々の天然試料中微量元素の原子スペクトル分析法とともに四十年	藤野 治(近畿大学)
		植物とハロゲン元素の関わり	山田 秀和(京都府立大学大学院生命環境科学研究科)
2011	4月8日	知っているようで知らない眼の病気と目薬の世界 ーなぜ起こる? どうして治る? そして激変の眼科市場ー	油本 陽子(参天製薬(株)医薬事業部)
		人生すご六 ー人との出会い・ものとの出会いー	岡本 篤彦(京都医療科学大学)

2011	12月9日	分光光学と分析化学：研究と教育	長谷川 健(京都大学化学研究所)
		液液界面における特異反応のリアルタイム顕微計測	塚原 聡(大阪大学大学院理学研究科)
2012	4月13日	再生医療実用化に向けて分析化学が果たす役割 ―特に糖鎖分析との関わりについて―	掛樋 一晃(近畿大学薬学部)
		糖鎖分析の標準化に関する世界動向とグライコバイオロジクス	亀山 昭彦((独)産業技術総合研究所生物プロセス研究部門)
		界面電気化学とその周辺	垣内 隆(京都大学名誉教授)
	12月7日	高速液体クロマトグラフィーにおける技術開発の流れ・・・その振り返りと、これから	三上 博久(島津製作所)
		医学との接点における薬学の分析化学 ―質量分析によって分かる胆汁酸の世界―	池川 繁男(近畿大学薬学部)
2013	4月12日	分子認識材料の開発と分離・分析への応用	久保 拓也(京都大学大学院工学研究科)
		金属錯体が関与する溶液内電子移動反応の研究を顧みて	塚原 敬一(奈良女子大学理学部)
		カーボン電極と出会って40年が過ぎました	白石 晴樹(立命館大学生命科学部)
	12月9日	水環境中の残留医薬品類の一斉分析とその応用について	中田 典秀(京都大学大学院工学研究科)
		HPLC分析における定量機能を拡張するフォトダイオードアレイ検出器の新機能について	渡部 悦幸((株)島津製作所 分析計測事業部)
2014	4月18日	リチウムイオン電池における発生ガスの成分分析と電解液の劣化分析	村岡 正義((株)東レリサーチセンター)
		超分子場およびナノ空間を利用する分析化学の追究	木村 恵一(和歌山大学システム工学部)
		定量分析、定性分析以外にHPLCができること	守安 正恭(神戸薬科大学)
	12月11日	金属ナノ粒子修飾電極に関する研究の展開	小山 宗孝(京都大学大学院工学研究科)
		微量元素・同位体による海洋断面観測 GEOTRACES	宗林 由樹(京都大学化学研究所)
2015	4月10日	LC/MSによる抱合型ステロイド代謝物測定―臨床検査への応用を目指して―	三田村 邦子(近畿大学薬学部)

2015	4月10日	色に魅せられて40年 ―キサントニン系色素を用いるタンパク質の吸光光度法、過酸化水素の蛍光光度法の開発を中心として―	藤田 芳一(大阪薬科大学名誉教授)
	12月11日	SI単位の再定義と化学分析トレーサビリティ単位の再定義と化学分析	千葉 光一(関西学院大学理工学部)
		高感度、迅速簡便をキーワードとするバイオセンサーの構築	水谷 文雄(兵庫県立大学大学院物質理研究科)
2016	4月15日	電池用材料、燃料電池用材料および触媒材料のX線吸収端微細構造(XAFS)による分析	蔭山 博之(元 国立研究開発法人産業技術総合研究所)
	12月9日	環境と材料創成のための多核NMR分析	牧 秀志(神戸大学環境保全推進センター)、水畑 穰(神戸大学大学院工学研究科)
		今日までそして明日から	福士 恵一(神戸大学大学院海事科学研究科)
2017	4月14日	質量分析イメージングのためのイオン化技術の開発	荒川 隆一(関西大学化学生命工学部)
		今日の招来は熱分析装置のお陰です	澁谷 康彦(大阪工業大学工学部)
	7月21日	人工光合成固体光触媒の表面化学状態分析	吉田 朋子(大阪市立大学複合先端研究機構)
		次世代自動車の開発に寄与する分析・計測技術	廣瀬 潤((株)堀場製作所 科学・半導体事業戦略室)
	12月8日	私の電気分析化学とそれから派生したこと	長岡 勉(大阪府立大学大学院工学研究科)
		企業分析部門の変化への対応 ―守りから攻めの分析化学へ―	脇阪 達司(和歌山県環境衛生研究センター、元 花王(株))
2018	4月13日	環境安全マネジメントと分析化学	山田 悦(京都工芸繊維大学名誉教授(環境科学センター))
		私と分析化学	尾崎 幸洋(関西学院大学名誉教授)
	7月20日	三河伝統手筒花火を分析する	松村 康司(兵庫県立大学工学研究科)
		愛知県新城市長篠から出土した鉄砲玉の鉛同位体比分析	渡邊 緩子(日鉄住金テクノロジー(株)尼崎事業所文化財調査室)

※ 開催地は基本的に大阪科学技術センター

※ 別場所にて開催された会場：

2017年度 第2回目 (株)堀場製作所 びわこ工場 E-HARBOR棟9階 COMPASS HALL

2018年度 第2回目 日鉄住金テクノロジー(株) 尼崎事業所3号館3階3318室

資料 6 近畿分析技術研究懇話会 講演会一覧 (2006年度以降)

年 度	開催日	題 目	氏 名 (講演時所属)
2006 (第9回)	3月10日	空間・時間分解分光法の最近の進歩	玉井 尚登(関西学院大学理学部)
		ナノマイクロ加工の現状と展開	服部 正(兵庫県立大学高度産業科学技術研究所)
2007 (第10回)	3月9日	わが国における違法(脱法)ドラッグ分析の現状	片木 宗弘(大阪府警科学捜査研究所化学研究室)
		スポーツにおける対薬物乱用国際戦略とドーピング検査の現状	植木 眞琴((株)三菱化学ビーシーエル アンチ・ドーピングセンター)
2008 (第11回)	3月6日	免疫測定法の企業化と産業への応用	藤本 茂(生物化学的測定研究会)
		次世代抗体作製法を利用した高感度免疫化学測定法の開発	富田 昌弘(三重大学大学院工学研究科)
2009 (第12回)	3月6日	マイクロリアクタテクノロジーについて	近藤 賢((株)ワイエムシィ)
		ナノ構造デバイスを用いたバイオセンサー	民谷 栄一(大阪大学大学院工学研究科)
2010 (第13回)	3月19日	分子イメージングの創薬への応用	阿部 浩司(塩野義製薬(株)創薬・探索研究所)
		DNA情報をセンシングするプローブ設計	坂東 俊和(京都大学大学院理学研究科)
2011 (第14回)	3月11日	マスプロファイリングからマスイメージングへ	中西 豊文(大阪医科大学総合医学講座)
		小型高分解能マルチターン飛行時間型質量分析計の開発	豊田 岐聡(大阪大学大学院理学研究科)
2012 (第15回)	3月9日	ショットガンプロテオミクスの新展開と分離化学からの挑戦	石濱 泰(京都大学大学院薬学研究科)
		有機ポリマー基材 LC 固定相の不思議—分子認識の一側面—	細谷 憲(京都府立大学大学院生命環境科学研究科)

※ 2013年度以降は近畿分析技術研究奨励賞受賞者記念講演を行っている (資料4参照)

資料7 講習会等 一覧 (2005年度以降)

年 度	開催日	講習会等名称・テーマ	会 場
2005	7月21-22日	第52回 機器による分析化学講習会	大阪工業大学
	7月30日	第1回 基礎分析化学実習 電子回路の基礎	紀本電子工業(株)
	10月29日	第2回 基礎分析化学実習 金ナノ粒子の作製と分析化学的応用	大阪府立大学
	11月19日	第3回 基礎分析化学実習 ICP-MSによる微量金属分析の基礎	京都大学 化学研究所
2006	6月23日	第3回 基礎分析化学講習会 基礎の基礎	大阪市立大学
	7月20-21日	第53回 機器による分析化学講習会	大阪工業大学
	7月29日	第1回 基礎分析化学実習 酵素機能電極反応の基礎	京都大学 大学院農学研究科
	9月27日	第2回 基礎分析化学実習 電子回路の基礎	紀本電子工業(株)
	10月14日	第3回 基礎分析化学実習 手作り固相抽出用ポリマーを用いた抽出・分析実験	京都工芸繊維大学
2007	6月22日	第4回 基礎分析化学実習 基本器具の原理と取り扱い方など	大阪市立大学 文化交流センター
	7月19-20日	第54回 機器による分析化学講習会	京都大学 吉田キャンパス
	8月3日	第1回 基礎分析化学実習 水圏における試料採取、処理	滋賀県立大学 湖沼環境 実験施設・実習調査船
	10月11日	第2回 基礎分析化学実習 電子回路の基礎の基礎	紀本電子工業(株)
2008	6月27日	第5回 基礎分析化学講習会 実験用基本器具についての使い方など	大阪市立大学 文化交流センター
	7月24-25日	第55回 機器による分析化学講習会	京都大学 吉田キャンパス
	8月7日	第1回 基礎分析化学実習 水圏における試料採取、処理	滋賀県立大学 湖沼環境 実験施設・実習調査船
	10月22日	第2回 基礎分析化学実習 電子回路の基礎の基礎-ポテンショスタット回路	紀本電子工業(株)
	11月8日	第3回 基礎分析化学実習 ICP-MSによる微量金属分析の基礎	京都大学 理学研究所
2009	6月8日	第6回 基礎分析化学実習 あなたの実験操作、統計処理など	京都工芸繊維大学
	7月23-24日	第56回 機器による分析化学講習会	京都大学吉田キャンパス、 京都工芸繊維大学

2009	8月21日	第1回 基礎分析化学実習 水圏における試料採取、処理	滋賀県立大学環境科学部・湖沼環境実験施設
	10月23日	第2回 基礎分析化学実習 電子回路の基礎の基礎 (簡易吸光度計の製作)	紀本電子工業(株)
	11月20日	第3回 基礎分析化学実習 顕微ラマン分光法	(株)堀場製作所
2010	6月19日	第7回 基礎分析化学実習 実験用基本器具についての使い方など	同志社大学 京田辺キャンパス
	7月22-23日	第57回 機器による分析化学講習会	京都大学 吉田キャンパス、京都工芸繊維大学
	10月22日	第1回 基礎分析化学実習 電子回路の基礎の基礎 -pH電極回路製作-	紀本電子工業(株)
	11月19日	第2回 基礎分析化学実習 ラマン分光法の歴史など	(株)堀場製作所
	12月11日	第3回 基礎分析化学実習 ICP-MSによる微量金属分析の基礎	京都大学 化学研究所
2011	1月19日	第4回 基礎分析化学実習 マイクロ波化学への招待	(株)ジェイ・サイエンス・ラボ
	6月7日	第1回 基礎分析化学講習会 電子天秤と紫外可視分光光度計の原理を理解	(株)島津製作所
	7月21-22日	第58回 機器による分析化学講習会	京都大学 吉田キャンパス
	10月20日	第2回 基礎分析化学実習 電子回路の基礎の基礎	(紀本電子工業(株))
	12月16日	第3回 基礎分析化学講習会 溶液調製 - 測容器の使い方、誤差の考え方 -	奈良教育大学
2012	6月8日	第1回 基礎分析化学講習会 pHメーターと電子天秤の原理を理解しよう	(株)堀場製作所
	7月19-20日	第59回 機器による分析化学講習会	甲南大学理工学部
	11月13日	第2回 基礎分析化学講習会 -シンクロトロン放射光を使った分光実験をやってみよう (X線吸収分析) -	兵庫県立大学 高度産業 科学技術研究所、ニュースバル
	12月20日	第3回 基礎分析化学講習会 -ラマン分光法と蛍光X線元素分析法の原理を理解する-	(株)堀場製作所
	12月21日	第4回 基礎分析化学講習会 回路講習会 - ポテンショスタットの作製 -	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ
2013	5月10日	第60回 機器による分析化学講習会 第1回 「基礎機器分析化学」	(株)堀場製作所本社
	7月26日	第60回 機器による分析化学講習会 第2回 「電池の機器分析化学から機器分析を考える」	大阪科学技術センター

2013	12月5日	第1回 基礎分析化学講習会 <i>pH</i> メーターと電子天びんの原理を理解しよう	(株)島津製作所関西支所
2014	5月16日	ぶんせき講習会基礎編その1 分析における統計手法	大阪市立大学 文化交流センター
	6月27日	ぶんせき講習会基礎編その2 実験用基本器具についての使い方など	(株)島津製作所
	7月25日	ぶんせき講習会実践編 第61回機器による分析化学講習会	(株)堀場製作所
	12月18日	ぶんせき講習会発展編 ケモメトリックス	京都大学 化学研究所
2015	5月8日	ぶんせき講習会基礎編その1 分析における統計手法	大阪市立大学 文化交流センター
	6月26日	ぶんせき講習会基礎編その2 実験用基本器具についての使い方など	(株)堀場製作所
	7月24日	ぶんせき講習会実践編—第62回機器による分析化学講習会～GC・LC-MSとICP-AES・MSによる分離・微量分析の実際～	(株)島津製作所
	11月20日	ぶんせき講習会発展編 シンクロト放射光を利用した材料分析	兵庫県立大学 放射光施設ニュースバル
2016	5月13日	ぶんせき講習会基礎編その1 分析における統計手法	大阪市立大学 文化交流センター
	6月24日	ぶんせき講習会基礎編その2 実験用基本器具についての使い方など	(株)島津製作所
	7月22日	ぶんせき講習会実践編—第63回機器による分析化学講習会～X線分析法による薄膜分析～	(株)リガク 大阪支社・大阪工場
	11月17日	ぶんせき講習会発展編 光ピンセットの基礎と分析化学への実践応用	大阪市立大学
2017	5月12日	ぶんせき講習会基礎編その1 分析における統計手法	大阪市立大学 文化交流センター
	6月23日	ぶんせき講習会基礎編その2 実験用基本器具についての使い方など	(株)堀場製作所
	7月14日	ぶんせき講習会実践編—第64回機器による分析化学講習会～屈折計・電位差自動滴定装置による食品・工業製品の分析～	京都電子工業(株)第三工場
	11月17日	ぶんせき講習会発展編 MALDI/SALDI-TOF 質量分析法の基礎など	関西大学 化学生命工学部
2018	5月11日	ぶんせき講習会基礎編その1 分析における統計手法	大阪市立大学 文化交流センター
	6月22日	ぶんせき講習会基礎編その2 実験用基本器具についての使い方など	(株)島津製作所

2018	7月13日	ぶんせき講習会実践編—第65回機器による分析化学講習会～基礎から学ぶSEM及びXRFによる材料の微小領域分析～	日本電子(株)(JEOL) 西日本ソリューションセンター
------	-------	---	---------------------------------

資料8 平成夏季セミナー ぶんせき秘帖 一覧

年 度	回	会 期	会 場
2007	第1回	8月10日～ 8月12日	神戸セミナーハウス(兵庫県神戸市)
2008	第2回	8月19日～ 8月21日	滋賀県高島市安曇川町近江白浜(滋賀県高島市)
2009	第3回	8月5日～ 8月7日	関西セミナーハウス(京都府京都市)
2010	第4回	8月9日～ 8月11日	大阪府立羽衣青少年センター(大阪府高石市)
2011	第5回	8月8日～ 8月9日	箕面市立青少年教学の森野外活動センター(大阪府箕面市)
2012	第6回	8月3日～ 8月4日	グリーンビレッジ交野(大阪府交野市)
2013	第7回	8月2日～ 8月3日	花王株式会社有田研修所(和歌山県有田郡広川町)
2014	第8回	8月9日～ 8月10日	神戸セミナーハウス(兵庫県神戸市)
2015	第9回	8月1日～ 8月2日	アクティプラザ琵琶(滋賀県高島市)
2016	第10回	7月28日～ 7月29日	赤とんぼ荘(兵庫県たつの市)
2017	第11回	8月7日～ 8月8日	東浦サンパーク(兵庫県淡路市)
2018	第12回	8月30日～ 8月31日	福井大学文京キャンパス(福井県福井市) すかつとランド九頭竜(福井県福井市)

資料9 提案公募型セミナー 一覧

年度	回	開催日	講習会名称・テーマ	会場
2002	1	8月9日	分析化学講演会 -超高感度分析を目指して-	和歌山県地域共同センター
	2	11月1日	産官における技術開発の現状	同志社大京田辺キャンパス
	3	11月9日	ブラシュケ教授講演会	京大会館
	4	11月19日	Colmsjo 教授講演会	大阪 YMCA 会館
	5	2003年 2月14日	第三回水環境シンポジウム「日本の水を考える …人と自然と文化と…」	大阪府立工業高専
2003	6	8月22日	食品からみた分析化学	大阪市立環境科学研究所
	7	10月7日	微量センシングに関する最新の技術	和歌山大学システム工学部
2004	8	5月28日	マイクロ波が科学の世界を革新する	けいはんなプラザ
	9	10月8日	テラヘルツ分光が拓く新しい物質分析の道 -原理から応用まで-	阪大レーザーエネルギー学研究センター
2005	10	9月21日	分析化学とマイクロ波化学 No. 2	けいはんなプラザ
	11	9月28日	分析科学討論セミナー 「微小作用力の設計・制御と分析科学」	大阪大学理学部
2006	12	3月4日	分析化学と学会のあり方を考える熟年研究者の集い	京都工芸繊維大学
	13	10月19日	3次元蛍光 X 線分析に関する研究会	大阪市立大学
	14	2007年 2月19日	私達が未来の化学・技術を拓く	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ
2007	15	3月3日	Zhuo 教授（上海セラミックス研究所）講演会及び若手ポスター発表会	大阪市立大学
	16	3月23日	Schroeder 教授（ノルウェー工科大学）講演会	大阪科学技術センター
	17	11月13日	銅の腐食解析にまつわる最近の話題	住友電気工業(株)
	18	2008年 1月18日	フーリエ変換イオンサイクロトロン質量分析研究会	兵庫県立大学 環境人間学部
	19	2008年 2月22日	サステナブル社会とマイクロ波化学	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ
2008	20	4月3日	分析化学会の現状と将来について	大阪科学技術センター

2008	21	6月17日	銅の腐食とその対策及び定量的な状態分析	大阪科学技術センター
	22	11月29日	水圏の腐植物質研究会	神戸大学 農学部
	23	2009年 1月31日 ～2月1日	かいめんの科学「虚と実、陰と陽」	京都大学 白浜海の家
	24	2009年 2月27日	マイクロ波化学	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ
2009	25	10月24日	生体分子を観る、生体分子で測る分析化学	龍谷大学 瀬田学舎
	26	1月9日	分析化学教育を考える	甲南大学
	27	2010年 2月19日	最新分離分析プロセスとマイクロ波化学	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ
2010	28	1月22日	アレやコレを見たい！走査型プローブ顕微鏡編	甲南大学 岡本キャンパス
	29	2011年 2月3日	天然物有用成分の分離・分析化学	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ
2011	30	11月11日	法科学に有効な機器分析法	大阪市立大学 文化交流センター
	31	2012年 1月26日	フローケミストリー、分析化学と合成化学	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ
2012	32	2013年 2月14日	分析化学とマイクロ波化学	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ
2015	33	11月7日	異分野融合による新規分離分析法の創成のための若手講演会	大阪大学 豊中キャンパス
2016	34	10月15～ 16日	日常の中の非日常 明日の分析化学は？	京都大学 白浜海の家
2017	35	5月26日	分析化学試験報告書の信頼性	龍谷大学 深草キャンパス
	36	10月20日	蛍光X線イメージングの新展開	大阪市立大学
2018	37	4月24日	人間活動に関する分析化学の役割の新展開	関西文化学術研究都市 けいはんなプラザ

KEM

世界初!

「ハイブリッド水分計」

ハイブリッドカールフィッシャー水分計
MKH-710

水分測定

酸度・塩分測定に対応

電位差自動滴定装置 AT-710 series
カールフィッシャー水分計 MKV/C-710 series

京都電子工業株式会社

東京支店 (03) 5227-3151
大阪支店 (06) 6942-7373
九州支店 (092) 473-4001
営業所 仙台・名古屋・北九州

 **SHIMADZU**
Excellence in Science

卓上型MALDI-TOF質量分析計
Benchtop MALDI-TOF Mass spectrometer

MALDI-8020

シンプルな分子量測定から新たな
“卓上型質量分析法”の開拓へ

- 世界最小サイズで従来のリニアTOFと同等の性能。
- 自動イオン源洗浄、オイルフリーポンプなどによる低ランニングコスト。
- 各種規制対応のソフトウェア。

- 創業 ▶ 蛋白質医薬品解析合成品QC (核酸・ペプチド)
- 診断研究 ▶ 既知バイオマーカーのプロファイリング
- 化成品 ▶ ポリマー、オリゴマー解析添加剤解析

NEW



株式会社 島津製作所 分析計測事業部 <https://www.an.shimadzu.co.jp/>

トータルソリューションを提供する信頼の技術

有機微量元素分析装置 マイクロコーダーJM11CHN/S/O



特長

- メンテナンスを容易にする開閉式電気炉
- 灰分回収を可能にする横型設置燃焼管
- 元素ごとの感度設定が可能
- ワークステーションによる簡易操作
- 従来機種より 30%の省スペース化

開発・製造元



株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ

URL : <http://www.j-sl.com>

〒601-8144 京都市南区上鳥羽火打形町3番地1 TEL : (075)693-9480 E-mail: mailbox@j-sl.com

販売元

株式会社ジェイ・サイエンス関西

URL : <http://www.j-science.jp>

本社 〒564-0063 大阪府吹田市江坂町1丁目8番22号 TEL(06)6338-8901 FAX(06)6380-0943

すべては分析に始まる
輝かしい未来の設計のために

私たちは最高の分析技術を通じて
人類と社会に貢献いたします。

ライフサイエンス・ヘルスケア

- ・医薬
- ・医療機器・医療材料
- ・化粧品
- ・食品
- ・環境

マテリアルサイエンス

- ・材料・素材
- ・エレクトロニクス
- ・エネルギー・電池
- ・自動車・輸送機器
- ・危険性評価・防災物性

レギュラトリーサイエンス

- ・申請支援
日本・EU・中国・韓国・其他アジア
北米・オセアニア・複数国
- ・SDS作成
- ・安全関連試験

SCAS 株式会社住化分析センター

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

クライアントサービス本部

東京 : TEL 03-5689-1215

大阪 : TEL 06-6202-1000

名古屋 : TEL 052-952-8969

宇都宮 : TEL 028-688-8887

広島 : TEL 082-555-8441

愛媛 : TEL 0897-32-3411

大分 : TEL 097-523-1181

福岡 : TEL 092-737-5303

CMC研究のエキスパートが
卓越した技術と情熱で、
優れた医薬品・
画期的な医薬品の創出を
サポートします。

グローバルに高く評価される新薬を
数多く世に送り出したCMC研究のエキスパートが
武田薬品からspin-outして設立したSPERA PHARMAは、
武州製薬グループにおいて
研究開発から申請にいたる全てのCMCプロセスを担い、
お客様のニーズに合ったサービスを提供します。
新薬開発の難易度が高くなるなか、
SPERA PHARMAは培った技術に更に磨きをかけ、
医薬品の研究開発に新たな展開をもたらし、
優れた新薬作りを通じて
より健康な社会の実現に貢献します。



〒532-0024 大阪市淀川区十三本町 2-17-85
お問い合わせ : home page; <https://www.spera-pharma.co.jp/>

材料評価・分析 環境 計測エンジニアリング

研究開発や品質保証から、製品および不良
解析まで幅広くお手伝いさせていただきます。

自動車部品

エネルギー産業機械

ご用命はお電話またはホームページから！

検査・ソリューション

エレクトロニクス部品



新日鐵住金
グループ

NSST 日鉄住金テクノロジー株式会社

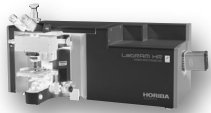
<http://www.nsst.nssmc.com/>

尼崎事業所 (TEL:06-6489-5020)
和歌山事業所 (TEL:073-451-2407)
関西営業所 (TEL:06-6220-5301)

広畑事業所 (TEL:079-236-6665)
阪神事業所 (TEL:06-6411-7663)

顕微レーザーラマン分光測定装置

紫外-可視-赤外レーザに対応。
高スペクトル分解能を誇るハイスペック汎用機。



LabRAM HR Evolution

AFMラマン

AFMとラマンの同一領域測定を実現。
TERS(チップ増強ラマン分光) 測定も可能。



Nano Raman

X線分析顕微鏡

光学像・蛍光X線マッピング像・透過X線像の観察が
これ一台で完結！進化した μ XRF。



XGT-9000

卓上型 pH・水質分析計

ストレスフリーの測定、
ハイエンド卓上型



卓上型 pH・水質分析計
LAQUA

ポータブル型 pH・水質計

場所を選ばない、
ポータブル型



ポータブル型 pH・水質計
LAQUA act

コンパクト型 pH・水質計

誰でもこれ 1 台で測定、
コンパクト型



コンパクト型 pH・水質計
LAQUA twin

pH cond Na K NO₃ Ca Salt



Beyond Water with You

水・液体計測のエキスパート
HORIBA

株式会社 堀場製作所

〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 (075)313-8121(代)
<http://www.horiba.co.jp>

株式会社 堀場アドバンスドテクノ

〒601-8306 京都市南区吉祥院宮の西町31番地 (075)321-7184(代)
<http://www.horiba-adt.jp>

株式会社 堀場テクノサービス

〒601-8305 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 (075)313-8125(代)
<http://www.horiba-ts.com>

●製品の技術的なご相談をお受けします。
カスタマーサポートセンター

フリーダイヤル
0120-37-6045

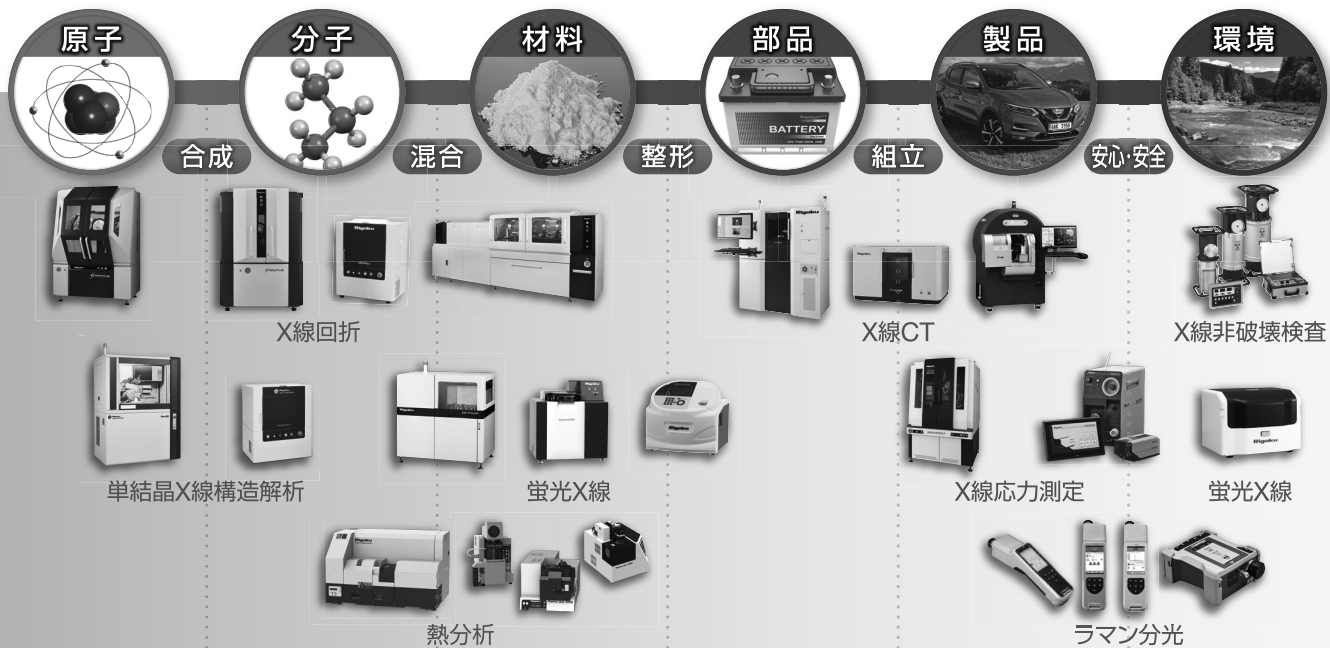
Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA

マルチスケール解析による材料構造の可視化

～解析対象となるマルチスケールでの製品ラインナップ～



株式会社 **リガク**

(本社：東京工場) 〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12 ☎(042)545-8111
(大阪工場) 〒569-1146 大阪府高槻市赤大路町14-8 ☎(072)696-3387
●東京 ●大阪 ●東北 ●名古屋 ●九州

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

≈≈≈≈ ≈≈≈≈ **編集後記** ≈≈≈≈

寄稿・ポスター発表原稿を御執筆いただいた先生方に厚くお礼申し上げます。本書は50周年記念講演会冊子の構成を引き継ぎつつ、前田実行委員長の下、記念誌としての一面を盛り込めるように編さんしました。ご祝辞・ご寄稿は前田先生、吉田裕美先生が取りまとめをされ、ポスター発表原稿は創和情報管理センターにて取りまとめ、資料（活動記録）の作成と全体の編さんは辻と研究補助員で行いました。適宜、久保埜先生からは有益な助言をいただきました。支部の活動を資料としてまとめるにあたり、「ぶんきんニュース」の報告記事が大変参考になりました。しかしながら、当時の幹事会資料等にあたるなどの確認作業が必要な場面もあり、あまり間隔を空けず、定期的に活動記録を残していく必要性を感じました。資料は今後、加筆・修正が必要ですが、次回の記念事業の実行委員会に引き継ぎたいと思います。（支部長 辻幸一）

日本分析化学会近畿支部創設 65 周年記念事業実行委員会

実行委員長	前田 耕治	（京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科）
委 員	川崎 英也	（関西大学化学生命工学部）
	久保埜 公二	（大阪教育大学教育学部）
	辻 幸一	（大阪市立大学大学院工学研究科）
	坪井 泰之	（大阪市立大学大学院理学研究科）
	床波 志保	（大阪府立大学大学院工学研究科）
	中原 佳夫	（和歌山大学システム工学部）
	堀田 弘樹	（神戸大学大学院海事科学研究科）
	牧 秀志	（神戸大学環境保全推進センター）
	村松 康司	（兵庫県立大学大学院工学研究科）
	森内 隆代	（大阪工業大学工学部）
	吉田 朋子	（大阪市立大学複合先端研究機構）
	吉田 裕美	（京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科）

（五十音順・敬省略）

日本分析化学会近畿支部創設 65 周年記念講演会
寄稿・講演要旨集

(公社)日本分析化学会近畿支部 編
2018年11月2日 発行

〒550-0004 大阪市西区靱本町 1-8-4
大阪科学技術センター6F

TEL : 06 (6441) 5531

E-mail : mail@bunkin.org

<http://www.bunkin.org>

印刷所 株式会社 創和情報管理センター

〒530-0044 大阪市北区東天満 2-2-7

