



和歌山県工業技術センター

http://www.wakayama-kg.go.jp/

NMRスペクトルによる微量成分の定量..... 1 ~ 2
 気相試料導入法を適用した原子スペクトル分析..... 3
 ゴードンリサーチコンファレンスに参加して..... 4
 和歌山テクノフェスティバル2002・誌上発表..... 5
 誌上発表..... 6
 口頭発表..... 7
 技術シーズ発表会と一般公開の報告..... 8

NMRスペクトルによる微量成分の定量

化学技術部 精密化学担当 主査研究員 野村英作

核磁気共鳴 (NMR) 分光法は磁場のなかに置いた試料に電磁波を照射することによって、原子核の特性に基づいて吸収される周波数をその吸収ピーク強度の関数として記録するものである。多くの元素について測定可能であるが、特に水素原子についてのNMRスペクトル (^1H NMR) 測定においては、

- 1) 有機化合物の構造 (結合形式, 水素の総対数, 立体構造など) の推定・決定,
- 2) 既知スペクトルとの比較による化合物の同定,
- 3) 混合物の定量

が主な用途となる。1) および 2) の目的での測定には、有機合成化学, 工業化学においては今や必要不可欠な分析装置である。3) の定量分析については、高磁場型の高分解能NMR装置の普及とともに、一般に広く活用されつつあるが、本工業技術センターでは前者の同定に主として用いられている。

ところで、 ^1H NMR による定量分析には次の多くの利点がある。

- 1) 測定物質が溶媒に溶ければ測定可能であるため、溶液状態であればそのままの状態で測定が可能である。すなわち、分離精製・前処理の必要がない。
- 2) ガラス管に封入すれば外気にさらされる危険がない。
- 3) 複数の成分を同時に定量できる。

などである。しかし、デメリットもある。定量する各成分のシグナルが確実に検出できる必要があるため、化合物によってはシグナルの重なり

により定量できないこともある。また、水素原子の少ない化合物ではシグナルは小さくなり、化合物の種類によっては検出限界が異なるなどである。

本稿では、ある機関からの依頼で、混合物中の微量成分の定量を試みた結果、物質によっては有用な定量分析の手段となるとの知見を得たので以下報告する。

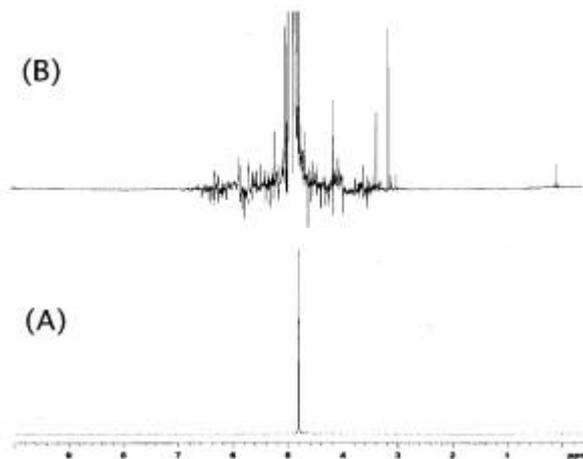


図1 尿成分を含む標準試料の水中での ^1H NMRスペクトル

今回測定した試料は、尿である。定量物質はクレアチニン (CT), トリメチルアミンNオキシド (TMAO), トリメチルアミン (TMA) の三種である¹⁾。尿中には多くの微量成分が含まれているが、そのほとんどは水である。水には水素原子が含まれるため、通常の測定では見かけ上鋭い一本のスペクトルしか得られない (図1(A))。この水のシグナルを出さなくするため、水溶性化合物の構造決定では溶媒に重水を用いる。し

気相試料導入法を適用した原子スペクトル分析

化学技術部・分析化学担当 松本明弘

1. はじめに

2001年12月に、ソニー・コンピュータエンタテインメント（SCE）が、EU（欧州連合）市場向けに出荷したピーエス・ワン（PSOne）の周辺機器（コントローラーケーブルなど）の一部からオランダの環境基準（基準値は製品重量の0.01%）を上回るカドミウム（同国の基準値の3～20倍）を検出し、約130万台の出荷を停止したと発表したことをご存じでしたか？

これにより、プラスチックの安定剤や顔料を製造している企業、または、その原料を製造している企業において、製品中のカドミウムを定量する必要が生じたと考えています。我々の担当は、化学業界等の製造業から持ち込まれる依頼試験を主な業務としていますので、製品中のカドミウムのような有害金属を高感度かつ迅速に定量する方法を研究しています。その一例として、気相試料導入法について述べます。

2. 気相試料導入法とは

原子スペクトル分析（原子吸光分析，原子発光分析，原子蛍光分析）における測定感度の向上や迅速な測定のために、最も重要となる因子は試料導入法です。最も幅広く利用されている溶液噴霧法の場合，原子吸光分析では5～10%，誘導結合高周波プラズマ発光分光分析では1～2%という非常に低い試料導入効率となります。ところが，気相試料導入法（分析元素を揮発性化学種に化学的に変換して導入する方法）では導入効率はほぼ100%となり，溶液噴霧法と比較し

て大幅な測定感度の向上が期待できます。この気相試料導入法は，次に示すように，

- 1) ヒ素やアンチモン等に適用される水素化物発生法
- 2) 水銀の還元気化法，
- 3) 1, 2) 以外の元素で酸化・還元を利用した揮発性化合物への変換・導入法

の3種に大別できます。いずれの場合も，化学反応を利用して分析元素の気体分子を生成するために，溶液マトリックスから分離できること，また，分析元素について存在形態別分析が可能などの特徴を有しています。

3. 最後に

最近，前述した特徴を活かして，気相試料導入法が，カドミウムや銅などに適用されています。我々は，気相試料導入法によって発生した銅の揮発性化学種を連続的に導入して，誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析（装置図を以下に示します）による銅の定量を行いました。さらに，鉄鋼中の銅の定量に応用しました（平成13年度基本技術研究開発事業）。

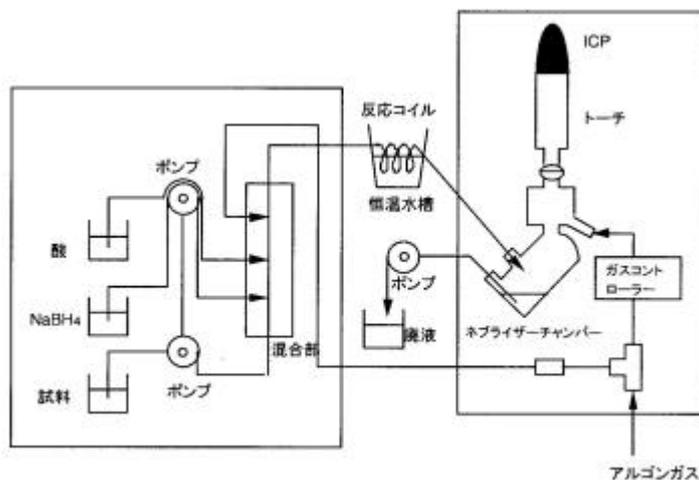


図. 気相試料導入-ICP発光分光分析装置

ゴードンリサーチコンファレンスに参加して

化学技術部 分析化学担当 三宅靖仁

7月28日から8月2日まで兵庫県佐用郡のSPring 8にて開催されたゴードンリサーチコンファレンス(日本ではゴードン会議と称される)に参加するとともに、研究発表の機会を得た。ゴードン会議とは、1931年にアメリカのゴードン博士の呼びかけによってはじまった、歴史的に古く世界的にも権威のある会議である。そしてこの会議は、普段なかなか得られない研究者間の交流を図るとともに、自由で活発な議論の場を提供することを最大の目的とする。こうした精神にのっとり、現在ではアメリカのみにとどまらず、様々な分野において「ゴードン」の名を冠した会議が世界各国で開催されている。

今回SPring8で行われたゴードン会議は、その中でも「有機物の構造と物性」という大きな枠組みで開催された。その内容は、有機結晶中における反応制御、超分子化学と分子認識、巨大芳香族化合物の物性、生体機能化学、有機導電体など多岐に渡っており、世界中よりそれぞれの分野における第一人者が集う大変意義深い会議となった。

会議自体は、朝9時から始まり適時休憩をはさみながら22時過ぎまで続く。そして会議が終了した後は、この会議の趣旨に従い、ほぼ全員がアルコールを片手に日が変わるまで「研究者間の親睦」を図ることになる。あるアメリカ人の参加者に、この日程では時差ボケでしんどいのではないかと聞いたところ、夜になると目が冴えるから丁度いいのだ、との名答(?)を得た。しかし、かといって12時間にも及ぶ研究発表の場において誰一人として居眠りをするわけでもないことから、参加者全員のこの会議に対する姿勢がうかがえる。この研究発表の会場は、ゴードン会議のもう一つの趣旨である「研究者間の活発な議論の場」にふさわしく、「その研究の行き着く先が全く見えてこない」、「その戦略で研究を進める限り、求めている答えは得られないのではないか」など、辛口とはいえ本質を突いたコメントが次々に飛び出した。本当に内容の濃い会議であり、これに参加することができたことに大変感謝している。

また会議の3日目から5日目にかけては、口頭の研究発表と同時にポスターによる発表も50件程度おこなわれた。私も「新規な誘導適合型分子集合体」というタイトルで、地域産業活性化シーズ創生研究事業によりおこなっている研究成果に関して発表をおこなってきた。その結果、この研究発表に対して多くの研究者から様々な質問を受けたり、有意義な意見交換をすること

ができた。ここで現在おこなっている研究の有用性およびその方向性の正しさを確認することができたことは大きな喜びである。今回得られたこれらの貴重な意見をもとに、さらに有意義な研究をおこなっていくつもりである。

本来ならばここでゴードン会議の様子を写真で紹介したいところであるが、残念ながら「自由で活発な意見交換」を妨げないために、写真撮影を含め会議の記録はいっさい禁止されている。そこでその代わりとして、唯一撮影された参加者による集合写真を紹介したいと思う。



またこの機会に、今回の会議がおこなわれたSPring8について紹介したい。SPring8は世界に3つしか存在しない大型放射光施設の1つであり、和歌山県とは毒カレー事件の際にSPring8で亜ヒ酸の同定がおこなわれたという縁もある。この施設では、従来のX線発生装置と比較して1億倍の輝度を持つ放射光を得ることができるため、医療診断や分光分析、タンパク質の構造解析など、様々な分野での応用が期待されている日本が世界に誇る施設である。幸運なことに会議の日程中、希望者によるSPring8見学会が企画されたため参加してきたが、そのスケールと応用の可能性の大きさに感動を覚えた。機会があれば是非とも利用したいと思う。



SPring8全景

和歌山テクノフェスティバル2002開催のご案内

当フェスティバルは専門分野の異なる産学官の研究者，技術者の交流を通じて相互理解を深め，研究人脈の形成を図るとともに，研究ニーズとシーズの出会いの場を提供し，産業界の融合化を促進することを目的に開催しています。

今年度も以下の概要で開催します。関係各位の積極的なご参加をお待ちしています。

日 時：平成14年9月25日（水）午後1時～7時

場 所：アバローム紀の国

対 象：県内試験研究機関，大学，高専，県内企業

内 容：基調講演

：研究成果・口頭発表

：ポスター発表・展示

：交流会

参加費：無料（交流会参加は有料）

お問い合わせ：（財）和歌山テクノ振興財団

（担当 藤田 073-477-5230）

平成13年8月～11月追加

1）誌上発表（学協会関係）

題 目	発 表 者	掲 載 誌
Ethyl 3-(4 ¹ -geranyloxy-3 ¹ -methoxyphenyl)-2-propenoate	Yasuhito Miyake, Asao Hosoda, Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi	Acta Crystallographica E Vol. 57 pp.1096 ~ 1097, 2001
Facile Preparation of Ethyl 3-(4-Geranyloxy-3-methoxyphenyl)-2-propenoate (EGMP) and Related Compounds for the Practical Use of EGMP as a Cancer Chemopreventive Agent	Asao Hosoda, Yasuhito Miyake, Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, Kazuhiko Mizuno ¹ (¹ 大阪府立大学)	ITE Lett. Batt. New Tech. Med Vol.2, No.5, pp. 659 ~ 662, 2001
Preparation of a (±)-1,6-Di-O-Feruloyl-myo-Inositol Derivative: An Efficient Method for Introduction of Ferulic Acid to 1,6-Vicinal Hydroxy Groups of myo-Inositol	Asao Hosoda, Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, Kazuhiko Mizuno ¹ (¹ 大阪府立大学)	Journal of Organic Chemistry Vol.66, No.21, pp.7199 ~ 7201, 2001
Synthesis and Conformational Property of Tannin-like p-tert-Butylcalix [4]arene 1,3-Diesters Stabilized by Intramolecular Hydrogen Bonds	Eisaku Nomura, Asao Hosoda, Hisaji Taniguchi	Journal of Organic Chemistry Vol.66, 8030-8036, 2001

（学協会関係以外）

題 目	発 表 者	掲 載 誌
木材端材のL-乳酸による分解および分解物の木材接着剤への利用	久保田静男, 梶本武志, 播摩重俊	接着 Vol.45, No. 10, pp.453 ~ 459, 2001
産業用CTスキャナとボリュームレンダリングによる自由形状物のモデリング	坂下勝則	非破壊検査 Vol.50, No.11pp. 704 ~ 709, 2001

平成14年4月～7月

1) 誌上発表(学協会関係6報)

題 目	発 表 者	掲 載 誌
Syntheses of Ferulic Acid Derivatives and Their Suppressive Effects on Cyclooxygenase-2 Promoter Activity	Asao Hosoda, Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, Yoshihiko Ozaki, Ayumi Kashiwada ¹ , Michihiro Mutoh ² , Keiji Wakabayasi ² , Kazuhiko Mizuno ³ (¹ 科学技術振興事業団) (² 国立がんセンター)(³ 大阪府立大学)	Bioorg. Med. Chem., Vol.10, No.4, pp. 1189 ~ 1196(2002)
Synthesis of Feruloyl-myoinositol Derivatives and their Inhibitory Effects on Phorbol Ester-Induced Superoxide Generation and Epstein-Barr Virus Activation	Asao Hosoda, Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, Akira Murakami ¹ , Koichi Koshimizu ¹ , Hajime Ohigashi ² , Kazuhiko Mizuno ³ (¹ 近畿大学)(² 京都大学) (³ 大阪府立大学)	Bioorg. Med. Chem., Vol.10, No.6, pp. 1855 ~ 1863(2002)
水素化物生成 - 高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析による鉄鋼と高純度銅中のヒ素およびアンチモンの同時定量	松本明弘, 竹内啓貴 ¹ , 中原武利 (¹ 大阪府立大学)	鉄と鋼, Vol.88, No.5, pp.270 ~ 276 (2002)
Antioxidant Properties of Ferulic Acid and Its Related Compounds	Kikuzaki Hiroe ¹ , Hisamoto Masashi ¹ , Hirose Kanae ¹ , Akiyama Kayo ¹ , Taniguchi Hisaji (¹ 大阪市立大学大学院)	J. Agric. Food Chem., Vol.50, No.7, pp.2161 ~ 2168(2002)
FA15, a Hydrophobic Derivative of Ferulic Acid, Suppresses Inflammatory Responses and Skin Tumor Promotion: Comparison with Ferulic Acid	Murakami Akira ¹ , Yoshimasa Nakamura ¹ , Koshimizu Koichi ¹ , Takahashi Daisuke ¹ , Matsumoto Kazuhiro ¹ , Hagihara Kazuma ¹ , Taniguchi Hisaji, Nomura Eisaku, Hosoda Asao, Tsuno Takuo ³ , Maruta Yuko ³ , Ha Won Kim ⁴ , Kawabata Kyuichi ⁴ , Ohigashi Hajime ⁴ (¹ 近畿大学)(² 名古屋大学) (³ 築野食品工業株式会社)(⁴ 京都大学)	Cancer Letters, Vol.180, 121-129 (2002)
Characterization of Novel Biodegradable Copolymers Prepared from Glycolyzed Products of Poly (ethylene terephthalate)	Yasukatsu Maeda, Hajime Mori, Takuya Maeda, Osamu Itoh, Kazumi Yamaguchi, Shizuo Kubota 他4名	Journal of Applied Polymer Science, Vol.84, 1838-1847 (2002)

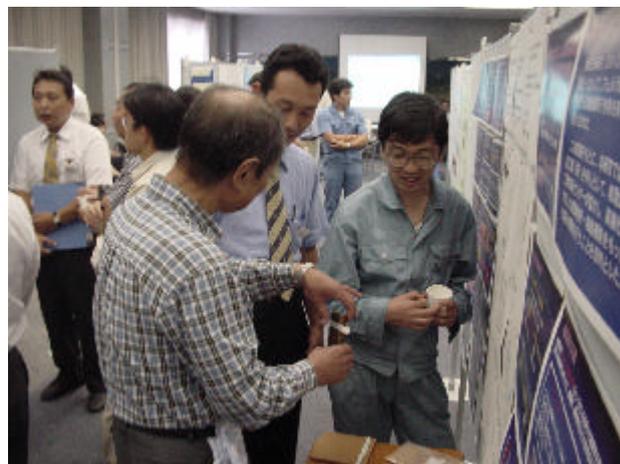
(学協会関係以外2報)

題 目	発 表 者	掲 載 誌	年 月
環境・人間に優しい木材成分を用いた木材接着剤	久保田静男, 梶本武志	建築と社会, Vol.83 No.963, pp.41 ~ 42	H14.6
染色加工のためのコロナ放電処理による繊維の改質	解野誠司, 大萩成男	加工技術, Vol.37 No.7, pp.409 ~ 414	H14.7

2) 口頭発表(学協会関係14題)

発表題目	発表者	発表会名等	年月日	場所
L-乳酸分解物を用いた防腐防虫効果の検討	梶本武志, 久保田静男 中井 祐 ¹ , 畑俊充, 今村祐嗣(¹ 京都大学)	第52回日本木材学会大会	H14.4.2 ~4	岐阜大学
市販野菜のバクテリアフロアについて	泉 秀実, 矢野 泉 ¹ 松本博子, 尾崎嘉彦 (¹ 近畿大学)	日本園芸学会 H14年度春季大会	H14.4.3	千葉大学
反応染料による床革の染色堅ろう性改善-3 床革の実用化への試験	田口義章, 元吉治雄	日本皮革技術協会第49回皮革研究発表会	H14.5.16	東京都立食品技術センター
コロナ放電処理した皮革へのインクジェットプリント	由良好史, 解野誠司	日本皮革技術協会第49回皮革研究発表会	H14.5.16	東京都立食品技術センター
コロナ放電処理を用いたキトサン加工	解野誠司, 大萩成男 申 薫湜, 上田充夫 ² (¹ 韓国生産技術研究院) (² 京都工芸繊維大学)	平成14年度繊維学会年次大会研究発表会	H14.5.22 ~24	大田区産業プラザ
コロナ放電処理を併用した綿布帛のパディング法による染色前処理	解野誠司, 大萩成男 秋丸光嗣, 澤田和也 ² 上田充夫(¹ 和歌山染工) (² 京都工芸繊維大学)	平成14年度繊維学会年次大会研究発表会	H14.5.22 ~24	大田区産業プラザ
給糸張力の変動を利用した柄付き編地製造装置の開発	鳥飼 仁, 山本芳也	日本繊維機械学会第55回年次大会	H14.6.6	大阪科学技術センタービル
画像処理を用いたポリウレタンフォームのポイド評価	後藤彰彦, 山口和三 濱田泰以(¹ 大阪産業大学) (² 京都工芸繊維大学)	第13回プラスチック成形加工学会年次大会	H14.6.6 ~7	大田区産業プラザ
ポリウレタンフォームの力学的特性におよぼすポイドの影響	山口和三, 後藤彰彦 ¹ 濱田泰以(¹ 大阪産業大学) (² 京都工芸繊維大学)	第13回プラスチック成形加工学会年次大会	H14.6.6 ~7	大田区産業プラザ
CCA防腐処理木材の熱分解廃棄処理の可能性について - 熱分解時におけるヒ素の挙動 -	梶本武志, 柿谷 朋 ¹ 畑 俊充, 今村祐嗣 ¹ (¹ 近畿大学)	資源エネルギー学会	H14.6.13	大阪国際会議場
廃PETのグリコール分解により得られるオリゴマーの分析	森 一, 久保田静男 前田拓也	第48回高分子研究発表会	H14.7.12	兵庫県民会館
ポリエステル樹脂廃棄物のヒドロキシカルボン酸による分解、不飽和ポリエステルへの再合成	久保田静男, 森 一 前田拓也	第48回高分子研究発表会	H14.7.12	兵庫県民会館
低栄養細菌を利用した、簡単に容易な重金属の検出法	多田宜文, 松下和史 ¹ 小畑俊嗣, 松本明弘 (¹ 近畿大学)	国際微生物学会	H14.7.21 ~8.1	パリ
新規な誘導適合型分子集合体	三宅靖仁, 高垣昌史 細田朝夫, 野村英作 小畑俊嗣, 谷口久次	ゴードンリサーチコンファレンス	H14.7.28 ~8.2	SPring8

8月1日(木)に技術シーズ発表会を開催しました
60名のご参加ありがとうございました



8月2日(金)には工業技術センター一般公開を開催しました
150名のご参加ありがとうございました



TECHNORIDGE 第255号 平成14年9月5日印刷 平成14年9月7日発行

編集・発行 /
和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60番地
TEL(073)477-1271
FAX(073)477-2880

皮革分場
和歌山市雄松町3丁目45番地
TEL(073)423-8520
FAX(073)426-2074

デザインセンター
海南市南赤坂11 和歌山リサーチラボ2階
TEL(073)483-4590
FAX(073)483-4591

印刷所 /
水口孔版社
TEL(073)423-4506
FAX(073)423-4506

