

巻頭言

動物実験代替法を巡る国際状況

国立医薬品食品衛生研究所 安全性生物試験研究センター 薬理部
部長 大野泰雄



医薬品や化学物質等の安全性評価において動物実験は欠かせないが、不必要な動物使用や必要以上に動物に苦痛を与えることは許されない。科学的根拠のある動物実験を科学的な手順で実施すること、動物実験データを最大限に利用すること、および代替法開発促進が要請されてきた。

EUや米国は開発された代替法のバリデーションと評価に関する専門機関であるECVAM（1992年設立）やICCVAM（1997年設立）を中心に代替法の開発や評価を行い、OECDの基準に従い、積極的に行政試験に導入してきた。OECDも多数の動物を用いる従来の単回投与試験法ガイドラインを廃止し、10匹程度の少数の動物で評価可能な固定用量法やクラス分け法、up and down法を導入した。また、皮膚腐食性試験として皮膚3次元モデルや摘出皮膚の伝導度変化を指標にした方法、光毒性試験としてBalb/c 3T3細胞を用いる方法、およびin vitro皮膚吸収性試験法ガイドラインを作成し、OECDの専門家会議で承認した（2002年5月）。これらを踏まえ、EUでは反復投与毒性試験や生殖毒性試験、および薬物動態試験などの例外を除き、2009年までに化粧品の安全性評価のための動物実験と動物実験を行って化粧品の輸入を禁止することを決定した（化粧品に関するEU理事会指令

76/768/EECの第七改正、2003.2.27）。しかし、急性毒性試験や皮膚刺激性試験、感作性試験、光感作性試験など、まだ代替法が十分に開発されていないものがあり、今後の研究と評価が待たれている。

我が国においても日本動物実験代替法学会や化粧品工業会等を中心に代替法研究が行われて来た。しかし、代替法のバリデーションや行政的受け入れのための評価のためには必ずしも十分とは言えない状況であった。既存の毒性試験法を新たな方法に置き換えるためには、試験法の感度や再現性、特異性、適応可能被験物質の範囲、評価結果の適切性などを明らかにするとともに、新しい方法が現在の方法と比べ少なくとも同等あるいはそれ以上の有用性を持つことが適切なバリデーションで示されなくてはならない。しかし、一研究室や一企業では実施困難である。日本においても代替法研究と評価のためのJaCVAM（Japanese Center for the Validation of Alternative Methods）の設立が必要である。幸いにも昨年5月の谷博之参議院議員の国会質問で代替法が取り上げられ、代替法に関する社会の注目が集まっており、JaCVAM設立の良い機会である。これは代替法開発における国際協力と日本の貢献にも役立つと考える。

CERI 財団法人 化学物質評価研究機構

CONTENTS

●巻頭言

「動物実験代替法を巡る国際状況」

国立医薬品食品衛生研究所 安全性生物試験研究センター 薬理部 大野泰雄

●特集1（環境技術部門）

- ・ダイオキシン測定方法について
- ・水道により供給される水の水質基準について
- ・旧日本軍化学剤とその関連化合物の環境分析

●特集2（化学標準部門）

- ・計量法標準物質供給体制の最近の動向
- ・技能試験用試料の調製について
- ・シアン化物イオン標準液の安定性と分解生成物
- ・CCQM会議出席報告

●特集3（クロマト技術部門）

- ・高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用高性能ODSカラムの開発

特集 1 (環境技術部門)

ダイオキシン測定方法について

1. ダイオキシン類測定法 J I S の改正

ダイオキシン類の測定方法に関する J I S は、次の二つがあります。

JIS K 0311 排ガス中のダイオキシン類およびコプラナー PCB の測定方法

JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類およびコプラナー PCB の測定方法

これらの J I S は、1999年に制定され、ここで5年後の見直しとなりました。

今回の改正は、ダイオキシン類対策特別措置法、計量法の特定制量証明事業者認定制度等で出てきた J I S の内容に関する問題点への対応や新しい技術を取り入れるために検討するものです。

改正作業は、東京都立大学大学院工学研究科教授の保母敏行氏を委員長にこの分野の専門家の方々から構成する委員会を設置して進めています。改正のポイントは、現在の分析精度を維持しながら、使いやすく、わかりやすい内容

にするということで、新しい技術や工夫を取り入れやすくするように検討しています。

2. ダイオキシン類測定方法の国際規格化

ダイオキシン類の測定方法についての国際規格化は、国際標準化機構 (ISO) の専門委員会 (TC) 147 (水質) の分科委員会 (SC) 2 (物理的・化学的・生物的方法) の中で、水中の測定方法についての規格案作成を行っています。10月8日に英国のカーディフで第5回目の会合があり、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs) およびポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) の測定方法については近々規格として出されることになりました。コプラナー PCB の測定方法については、検討が開始されましたが、ダイオキシン様 PCB (Dioxin-like PCBs) という呼び名にするということになり、規格案をその他の意見等を踏まえて修正することになりました。規格化まではあと2年程度かかると思われます。(環境・本橋)

水道により供給される水の水質基準について

はじめに

水道法の目的は『この法律は、水道の布設及び管理を適正かつ合理的ならしめるとともに、水道を計画的に整備し、及び水道事業を保護育成することによって、清浄にして豊富低廉な水の供給を図り、もつて公衆衛生の向上と生活環境の改善とに寄与することを目的とする。』です。水道法は昭和32年(1957年)に制定され、それ以後ほぼ10年に一度、水質基準が改定されてきました。今回、厚生科学審議会の答申に基づき、平成15年5月に水質基準が改定されました。今回の改正は、項目や基準値の改正ばかりでなく、柔軟な運用ができるようになったことも特徴として挙げられます。

新しい水質基準項目について

今回の水質基準の改正では、水道水の質は、地域、原水の種類・質、浄水方法などにより大きく異なることを考慮しています。すなわち、全国的には検出率は低い項目であっても、地域、原水の種類・質、浄水方法により、人の健康の保護または生活上の支障を生ずるおそれがあるものについては、全て水質基準項目に設定しています(表1参照)。一方で、全ての水道事業者に水質検査を義務付けている項目は基本的な21項目(表1の基準項目参照)に限り、その他の項目については、各水道事業体の状況に応じて省略することができます。また、水質基準項目から削除されたのは、大腸菌群、1,2-ジクロロエタン、1,3-ジクロロプロ

ペン、1,1,2-トリクロロエタン、チウラム、チオベンカルブ、シマジン、1,1,1-トリクロロエタンおよび過マンガン酸カリウム消費量の9項目です。農薬類については、浄水からこれまでの基準値の1/10を超えるものがなかったため、総農薬方式による、水質管理目標設定項目になりました。

総農薬方式とは、下式で検出指標値が1を超えないこととするものです。

$$DI = \sum_i \frac{DV_i}{GV_i}$$

D I : 検出指標値
DV i : 農薬 i の検出値
GV i : 農薬 i の目標値

検査方法について

水質基準の改定にともない、水質検査方法も次の点を考慮して見直しされています(平成15年7月22日、厚生労働省告示第261号)。

- 1) 水質基準項目を確度良く測定できる方法
- 2) 定量下限として基準値の1/10以下の値が得られる方法
- 3) 精度の高い方法(基準値の1/10付近において、変動係数が無機化合物で10%以内、有機化合物で20%以内)
- 4) ベンゼンなどの有害物質を極力使用しない方法
- 5) 上記の条件を満たす方法が複数ある場合には、可能な限り多くの方法を提示する。
- 6) 自動検査法が採用できる場合には、積極的にこれを採用する。
- 7) 検査方法の記述は、1)から4)の要件を確保するために必要最低限の記述に止め、その確保に影響しないと考

えられるものについては極力簡略化し、検査者の工夫の余地を残す。

この結果として、吸光光度法や比色法が少なくなり、ガスクロマトグラフが全て質量分析法との組合せに限定されました。また、従来では有機物等については、過マンガン酸カリウム消費量を指標に行いましたが、有機物以外にも消費する物質がある等の理由から、全有機炭素を指標とすることになりました。

当機構では、これらの改正すべてに対応できるように現在受注体制の確立を進めており、実際に、いくつかの項目についてはご依頼を受け、分析可能となっております。

おわりに

今後は、水道水の水質に関する新たな知見が得られる毎

に、水質基準を改定する体制が整えられることになっていきます。

水道法に関する詳細については、厚生労働省健康局水道課のホームページを参照してください。

(<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/index.html>)

参考文献

- 1) 真柄 泰基、水道水質基準改正の意義と展望、第38回日本環境化学会講演会予稿集1 (2003)
- 2) 国包 章一、水道水のサンプリング・評価と水質検査計画、第38回日本環境化学会講演会予稿集1 (2003)
- 3) 安藤 正典、水道水試験法と分析精度管理、第38回日本環境化学会講演会予稿集1 (2003)
- 4) 厚生労働省告示第261号 (環境・上原)

表1 新しい水質基準項目、基準値及び検査方法 (抜粋) (施行日 平成16年4月1日)

番号	基本項目	項目名	基準値	検査方法
2	○	大腸菌	検出されないこと	・特定酵素基質培地法
12		ほう素及びその化合物	1mg/l	・誘導結合プラズマ発光分析法 ・誘導結合プラズマ質量分析法
14		1,4-ジオキサン	0.05mg/l	・固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
21	○	クロロ酢酸	0.02mg/l	・溶媒抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
23	○	ジクロロ酢酸	0.04mg/l	・溶媒抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
25	○	臭素酸	0.01mg/l	・イオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法
27	○	トリクロロ酢酸	0.2mg/l	・溶媒抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
30	○	ホルムアルデヒド	0.08mg/l	・溶媒抽出ー誘導体化ーガスクロマトグラフー質量分析法
32		アルミニウム及びその化合物	0.2mg/l	・フレイムレスー原子吸光光度法 ・誘導結合プラズマ発光分析法 ・誘導結合プラズマ質量分析法
40		陰イオン界面活性剤	0.2mg/l	・固相抽出ー高速液体クロマトグラフ法 ・流路型吸光光度法 (3年間適用)
41		(4S, 4aS, 8aR)-オクタヒドロ-4, 8a-ジメチルナフタレン-4a(2H)-オール(別名ジェオスミン)	0.0001mg/l	・パーティ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法 ・ヘッド・スペースーガスクロマトグラフー質量分析法 ・固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
42		1,2,7,7-テトラメチルピシクロ[2,2,1]ヘプタン-2-オール(別名 2-メチルイソボルネオール)	0.0001mg/l	・パーティ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法 ・ヘッド・スペースーガスクロマトグラフー質量分析法 ・固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
43		非イオン界面活性剤	0.02mg/l	・固相抽出ー吸光光度法
44		フェノール類	0.005mg/l	・固相抽出ー誘導体化ーガスクロマトグラフー質量分析法 ・流路型吸光光度法 (約3年間適用)
45	○	有機物 (全有機炭素 (TOC) の量)	5mg/l	・全有機炭素計測定法

項目名に下線があるものは、新基準で追加された項目を表しています。
検査方法に下線があるものは、新基準で追加された項目の検査方法か、従来からある項目で検査方法だけ追加された方法を表しています。

旧日本軍化学剤とその関連化合物の環境分析

1. はじめに

旧日本軍が製造した化学兵器の『負の遺産』が中国のみならず国内各地でも発見され社会的な問題になっています。平成14年11月には神奈川県寒川町のさがみ縦貫道橋脚工事現場でビール瓶に入ったびらん剤のマスタードガスやルイサイトが発見され、割れたビンにより作業員が被災しました。また、平成15年4月には平塚市で旧さがみ海軍工廠跡地に当たる建設工事現場で作業員が被災、平成15年3月には茨城県神栖町で飲料用井戸水に含まれていたくしゃみ剤関連化合物により住民に深刻な健康被害が出ています。また、これらの背景のもと、平成15年11月27日には環境省により昭和48年に行われました「旧軍毒ガス弾

等の全国調査」のフォローアップ調査の結果が公表されました。それによれば、陸域の事案として114事案、水域の事案として29事案があり、特に、茨城県神栖町、神奈川県寒川町、平塚市に加え、千葉県習志野市の4事案については環境調査、土地改変時の安全確保のための措置等の対策が急がれています。

これらの実態調査において、化学剤分析は不可欠になりますが、化学剤の調査、分析法は公定法もなく、海外での報告例もわずかです。加えて、国内では対応できる試験研究機関が極めて限られているのが現状です。

当部門では化学兵器禁止条約における検証分析や中国遺棄化学兵器処理事業における化学剤の分析に係る試験研究

を実施してきました。このため、国内の化学剤問題についても対応できる機関に限られることより本機構が国土交通省や茨城県など関連省庁からの要請を受け実態調査における化学剤関連化合物の分析を実施してきました。国内の化学剤問題において私どもが行っております環境試料中の化学剤分析の概要についてご紹介します。

2. 旧日本軍が製造した化学剤

旧日本軍が製造した化学剤は表1に示します6種類があります。これらの化学剤は、主に砲弾または有毒発煙筒に充填され兵器化されました。投棄されたものにはドラム缶やガラス瓶等として発見されているものもあります。

表1 旧日本軍が製造した化学剤

分 類	旧日本軍名称	主 成 分
びらん剤	きい剤	マスタードガス(HD)、ルイサイト(L)
くしゃみ剤 (嘔吐剤)	あか剤	ジフェニルシアノアルシン(DC) ジフェニルクロロアルシン(DA)
窒息剤	あお剤	ホスゲン
血液剤	ちゃ剤	シアン化水素
催涙剤	みどり剤	クロロアセトフェノン、臭化ベンジル
発煙剤	しろ剤	トリクロロアルシン

(1) びらん剤 (きい剤)

化学兵器剤のマスタードには、硫黄マスタードと窒素マスタードがありますが、旧日本軍では硫黄マスタード（イペリット；HD）が製造されました。マスタードガスは無色（高純度）、淡黄色の油状の液体で、ニンニク臭がします。加水分解により工業用途にも用いられておりますチオジグリコールが生成します。

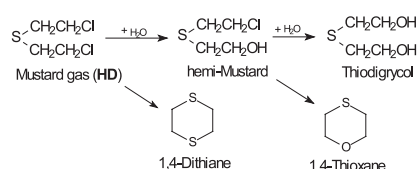


図1 マスタードガス（きい剤）の主要分解反応

マスタードガスは、通常、暴露後4～6時間で兆候が現われ、痛みを伴う炎症から次第に水泡を形成し、高温多湿でその作用が拡大します。また、激しい目の痛み、まぶたの腫れ、角膜の損傷を引き起こし、失明することもあります。吸入すると、鼻、喉、気管の粘膜炎症および充血、激しい喉の痛みより呼吸障害を引き起こし、致命的な肺水腫となります。さらに、発癌性があり、肺および喉頭癌が高い頻度で出現します。全身への影響は頭痛、嘔吐、下痢、食欲不振、白血球減少および貧血等。マスタード中毒に対する特別な治療法はありません。除染は、一般的に次亜塩素酸ナトリウムやさらし粉といった強酸化剤により加水分解します。8月に中国チチハル市で起こった旧日本軍化学剤による中毒事件で多くの被害者を出しましたが、これはマスタードガスによるものでした。

一方、ルイサイト（L）には、クロロビニル基の数の異なるルイサイト1、ルイサイト2およびルイサイト3があ

りますが、化学兵器剤として有効なものはルイサイト1で、精製されたルイサイトは無色の油状液体でゼラニウム臭がします。ルイサイト1は環境中の水分により速やかに加水分解されますが加水分解物のクロロビニルアルシン酸（CVAA）やクロロビニルアルシンオキシド（CVAO）、クロロビニルアルソン酸（CVAOA）自体がびらん作用を有しているとも言われます。

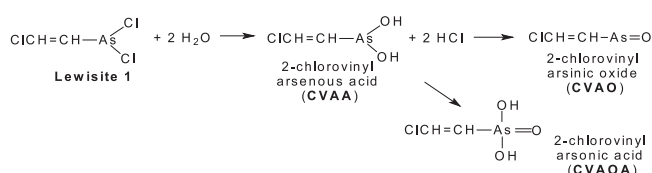


図2 ルイサイト（きい剤）の主要分解反応

ルイサイトは、目の刺激、まぶたの痙攣および催涙作用があり、角膜の壊死が起こり失明することもあります。皮膚に付いた場合、10～20秒以内に刺すような痛みを感じ、数分後には激しい痛みを伴い、その後12時間以内に紅斑、水泡になります。吸入した場合には、咳、くしゃみ、全身的な症状として頭痛、胸の痛みがあり、ショック症状により死に至る場合もあります。マスタードガスと異なり目、気管および皮膚への刺激によりすぐに暴露されたことが解るため早期に除染および治療が行えます。最も効果的な解毒剤はBritish Anti Lewisite（BAL）と呼ばれる2,3-dimercaptopropanolであり、ルイサイトと安定した錯体を形成し、高い水溶性により腎臓を通して排泄されます。

(2) くしゃみ剤（あか剤）

ジフェニルシアノアルシン（DC）、ジフェニルクロロアルシン（DA）は、嘔吐剤に分類されますが通常くしゃみ剤と呼ばれています。DCの方が毒性は高く、DCとして或いはDAと混合して化学弾または有毒発煙筒として用いられました。室温では液体です。DAは無臭ですが、DCはニンニクとアーモンドの混ざった臭いがします。環境中でジフェニルアルシンハイドロオキシドを経由してビス（ジフェニルアルシン）オキシドになり、さらに酸化、分解が進むとジフェニルアルソン酸が生成します。

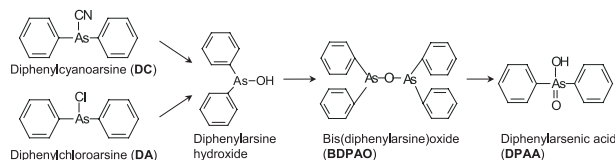


図3 ジフェニルアルシン化合物（あか剤）の主要分解反応

症状としては、目および粘膜の刺激、くしゃみおよび咳、頭痛、胸苦しさ、吐き気および嘔吐といった症状があります。暴露後直ちに作用し、その効果は中濃度で暴露後約30分、高濃度では数時間続きます。

(3) 催涙剤（みどり剤）

みどり剤には、2-クロロアセトフェノン（CN）と臭化ベンジルが使用されましたが、これまでに発見されている

みどり剤はこのクロロアセトフェノンです。クロロアセトフェノンは、世界各国の警察、軍隊で暴動鎮圧の催涙ガスとして使用され、個人用防護ガス剤としても使用されており、他の化学剤と比べ毒性は低く、常温で固体、りんごの花に似た臭いがあります。反応速度が早く、暴露の瞬間に強烈な催涙効果、外皮と目の爛れ、鼻漏、めまい、嘔吐、咳、呼吸器系の炎症を起こします。慢性毒性の影響はないと考えられていますが、過度な暴露の結果の死亡例もあります。高濃度では、皮膚に火傷、炎症がありますが、数日以内には消失します。

3. 実態調査における分析法の概要

旧日本軍の化学剤による汚染を調査するためにマスタードガス、ルイサイト類、ジフェニルシアノアルシン、ジフェニルクロロアルシンおよび2-クロロアセトフェノンの5つの化学剤およびそれらの主要分解物、残留性の高い不純物等20物質を分析対象物質として選定しました（表2）。これら进行分析することで包括的に旧日本軍化学剤による汚染を評価することができます。

環境試料中のこれら化学剤関連化合物の分析法としては表3に示しました4つの方法を適用しています。この中で、チオール誘導体化法は、不安定な有機ヒ素系化学剤を安定なヒ素-硫黄結合を有する誘導体化合物にするもので、誘導体化合物操作は多少煩雑ですが、環境試料では有効な方法です。

表2 旧日本軍化学剤の調査における分析対象物質（本機構実施）

化学剤	分析対象物質	CAS Registry No.	備考
マスタードガス	マスタードガス(HD)	505-60-2	びらん剤
	セスキマスタード(Q)	3563-36-8	HD副生成物
	O-マスタード(T)	63918-89-8	HD副生成物
	マスタードジスルフィド	1002-41-1	HD反応生成物
	1,4-ジチアン	505-29-3	HD分解物・不純物
ルイサイト	チオジグリコール	111-48-8	HD分解物
	ルイサイト1(L1)	541-25-3	びらん剤
	ルイサイト2(L2)	40334-69-8	びらん剤(副生成物)
	ルイサイト3(L3)	40334-70-1	びらん剤(副生成物)
	クロロビニルアルシン酸(CVAA)	85090-33-1	L1分解物
	クロロビニルアルシノキシライド(CVAO)	3088-37-7	L1分解物
	クロロビニルアルシン酸(CVAA)	64038-44-4	L1分解物
	ビス(クロロビニル)アルシン酸(BGVAA)	157184-20-8	L2分解物
	ジフェニルクロロアルシン(DA)	712-48-1	くしゃみ剤
	ジフェニルシアノアルシン(DC)	23525-22-6	くしゃみ剤
ジフェニルクロロアルシン ジフェニルシアノアルシン	ビス(ジフェニルアルシノキシライド)(BDPAO)	603-32-7	DA,DC中間分解物
	ジフェニルアルシン酸(DPAA)	2215-16-9	DA,DC分解物、中間前駆物質
	トリフェニルアルシン(TPA)	4656-80-8	DA,DC不純物、反応生成物
	クロロアセトフェノン(CN)	532-27-4	催涙剤
2-クロロアセトフェノン	アセトフェノン	98-86-2	CN不純物

表3 旧日本軍化学剤の分析法

分析方法	対象物質
1. 溶媒抽出 - GC 分析法	化学剤、非極性関連化合物
2. 誘導体化 - GC 分析法	
(1) シリル誘導体化 - GC 分析法	マスタードガスなどの加水分解物
(2) チオール誘導体化 - GC 分析法	有機ヒ素化学剤とその分解物
3. LC 分析法	化学剤の極性分解物

くしゃみ剤のチオールによる誘導体化反応を図4に示しました。ただし、この場合、ジフェニルアルシン化合物を形態別に分析することはできず、一括して分析することになります。私どもではこのような複数の方法を併用することでデータの信頼性を確保しています。

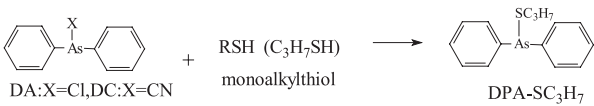


図4 Derivatization reaction of Diphenylarsine compounds with n-propanthiol

4. 実試料への適用例

茨城県神栖町で基準値の450倍のヒ素が検出されました。井戸水の事例では、チオール誘導体化によるGC分析の結果より、ジフェニルアルシン化合物を検出、LC分析よりこれらが6.0-10 μg/mlのジフェニルアルシン酸であることを定性、定量し、これにより住民の健康被害の原因物質を特定しました。また、一部の井戸水からはフェニルアルソン酸も検出されています。くしゃみ剤そのものは検出されていませんので、汚染が別の化学物質由来である可能性も完全に否定できませんが、ジフェニルアルシン化合物が別の用途に使用された事実はなく、くしゃみ剤であるジフェニルクロロアルシンまたはジフェニルシアノアルシンの分解物または中間原料物質として検出された可能性が高いと考えられます。しかし、旧日本軍との因果関係については未だはっきりしていません。

神奈川県寒川町のさがみ縦貫道橋脚工事現場においてびらん剤のマスタードガスやルイサイト類の入ったビール瓶が発見され、作業員の方が被災された事例では、ビール瓶が割れた周辺土壌からマスタードガスやその関連化合物が検出されています。また、残土仮置き場内の一部の土壌では、ジフェニルクロロアルシンおよびその関連化合物も検出されています。現在までにくしゃみ剤が入った不審瓶などは発見されていないものの旧相模海軍工廠においてくしゃみ剤が製造された記録（「相模海軍工廠」；「相模海軍工廠」刊行会）があることから、局地的なくしゃみ剤関連化合物による汚染があったと考えられます。また、平塚市の試掘調査でも土壌から微量ですがマスタードガス関連化合物やジフェニルアルシン化合物とその関連化合物であるトリフェニルアルシンが検出されています。これらの結果に基づき現在関係省庁によるさらなる調査、安全確保、処理等の対策が進められています。

このような環境試料中の化学剤分析では、これらの化学剤が環境中で不安定であり、分析操作においても反応性が高く、検出された物質が本来の汚染物質とは限らず、汚染物質そのものの特定が難しい場合があります。つまり、得られた結果からどのような事実の可能性が考えられるかの判断が難しく、評価を含めた詳細な分析を行える数少ない機関として今後もこれらの問題に対し、本機構の果たす役割は大きいと考えます。

5. おわりに

国内の化学剤問題は地域がある程度限定されており、局的ではありますが、全国に渡っています。多くの事案で

は、戦後の土地改変により埋め土されている、或いは建物があり調査が困難、また、毒性、物理化学性状の異なる複数の化学剤が混在する場合もあり、土地改変にともなうもの、海洋投棄によるもの、因果関係が明確ではないものなど多様なケースがあります。加えて、化学剤やその分解物は環境動態や毒性に関する情報が極めて少なく、地下水への汚染、農業用水の問題、海洋投棄されたものの安全性など長期的な問題も懸念されるため、本機構は今後もこれらの問題に取り組んでいきたいと考えています。

なお、神栖町井戸水、寒川町土壌等および平塚市土壌の分析は、それぞれ茨城県、国土交通省関東地方整備局横浜国道事務所および国土交通省関東地方整備局横浜管轄事務所からの委託事業として実施しました。これらの調査における分析法の確立にあたっては、内閣府、財団法人日本国際問題研究所からの委託事業「遺棄化学兵器処理技術に関する調査」における成果を反映させたものです。

◆参考資料・図書

- 1) 必携-生物化学テロハンドブック 診断と治療社

- 2) 薬毒物分析実践ハンドブック じほう社
- 3) エコケミストリー研究会誌「化学物質と環境」No.52 (平成14年3月)「遺棄化学兵器剤の種類、成分、毒性および分析」

◆参考ウェブサイト

国内における旧日本軍化学剤への関連省庁、自治体における対応は、下記のホームページで公表されています。

1. 環境省保健・化学物質対策HP 旧軍毒ガス等の対策について
http://www.env.go.jp/chemi/gas_inform/index.html
2. 国土交通省関東地方整備局横浜国道事務所HP
<http://www.ktr.mlit.go.jp/yokohama/>
3. 平塚市HP 平塚第2地方合同庁舎危険物に関する経緯
<http://www.city.hiratsuka.kanagawa.jp/2gou/index.htm>
4. 茨城県HP 神栖町木崎地区の飲用井戸と素汚染について
<http://www.pref.ibaraki.jp/bukyoku/hoken/seiei/sei-eitopikkusu/WaterGroup/PoisonAccident.htm>
(環境・花岡)

特集 2 (化学標準部門)

計量法標準物質供給体制の最近の動向

平成15年3月13日の産業構造審議会産業技術分科会・日本工業標準調査会合同会議「知的基盤整備特別委員会」で「標準物質の供給体制のあり方に関するワーキンググループ(WG)」の設置が決定した。

このWGが設置された背景には、「知的基盤整備特別委員会とりまとめ(平成14年度見直し)」の報告書で「化学系の標準物質については、トレーサビリティの多段階による供給が適さない場合も考えられ、物理系計量標準との技術的な相違を十分考慮し、階層性によるトレーサビリティ体系が適切かどうか、その供給体制のあり方について、国際的動向や産業界のニーズ等にも配慮しつつ検討する必要がある。」との指摘によるものであった。

このWGでは、①正確かつ適正な計量の確保(SI単位へのトレーサビリティの確保)および②国際的な相互承認に資すること(MRA対応)を標準物質供給の基本理念として、国内で供給されている標準物質の供給体制の構築を目的としていた。

最初に、計量法標準物質供給制度(JCSS)による供給体制について検討した。WGでの主な結論は次のとおりであった。

①基準物質を用いて特定標準物質を調製する。

現行の計量法では、特定標準物質製造装置が指定されており、これを用いて標準物質の原料物質の不純物を分析して特定標準物質を調製していたが、今後は、独立行政法人

産業技術総合研究所計量標準総合センター(NMIJ)がSIにトレーサブルな基準物質(純物質)を開発・供給し、その基準物質を用いて指定校正機関が特定標準物質を調製する。これによって、SI単位へのトレーサビリティを確保する。

②不確かさの小さい標準物質を供給するために、値付けの階層を減らす。

現行の供給体系は、特定標準物質で値付けを行った特定二次標準物質で実用標準物質に値付けを行っている。しかし、標準液の場合は、特定標準液を小分けして使用することができるため、この特定標準液を認定事業者に供給し、認定事業者はこの特定標準液を用いて実用標準液に値付けを行う。これによって今までよりも値付けの階層を一つ減らすことによって、不確かさの小さい標準液を供給することができる。また、標準ガスにおいても、認定事業者の調製した実用標準ガスに指定校正機関が特定標準ガスで値付けしたのも供給することとした。

③指定されている全ての標準物質を供給するようにする。

現行の供給体制は、認定事業者が実用標準物質に特定二次標準物質で値付けを行って、実用標準物質を供給している。現在計量法で指定されている104種類の標準物質のうち、認定事業者が供給しているものは41種類であり、残りの63種類は供給されていないのが実態である。すべての標準物質を供給するために、認定事業者がいない期間は、

指定校正機関が類似の物質の認定事業者またはISOガイド34（標準物質生産者の能力に関する一般要求事項）の認定を取得した事業者が調製した標準物質に、特定標準物質で値付けをしたものを供給することとした。

これらの検討結果を知的基盤整備特別委員会に報告することとなった。

なお、平成16年度に供給を予定しているJCSS標準物質は、揮発性有機化合物9種混合標準ガス、ベンゼン等5種（BTX）混合標準ガス、揮発性有機化合物23種混合標準液、フェノール類6種混合標準液およびフタル酸エステル類8種混合標準液である。

（標準・若月）

技能試験用試料の調製について

近年、ISO17025等の試験所認定制度の普及にともない、分析の信頼性の確保を目的とする技能試験が非常に重要視されています。特に、試験技術能力は、試験所認定制度のさまざまな要求項目の中でも非常に重要な位置を占めており、技能試験への参加は試験所認定の必須条件の一つになっています。仮に試験所認定を申請する試験所が、技能試験に不参加あるいは技能試験の結果が不適格であった場合、審査の際の大きな障害となることがあります。また、技能試験の結果は、各試験所が作成しているデータの信頼性を評価し実証する客観的手段や、品質保証のための裏づけとしても用いることもできます。さらに欧州においてはRoHS指令（Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment）等の適用が始まるなど、各試験所が自らの分析能力水準を対外的に示すことのできる技能試験に参加する意義は、よりいっそう高まりつつあります。このような背景の中で、化学標準部技術第二課では計量法トレーサビリティ制度にたずさわる指定校正機関としての実績から、いくつかの機関から技能試験用試料の調製依頼を受け、技能試験用試料の調製を行ってきました。2003年11月までに調製の依頼を受けた技能試験の概略を表に示します。また、当部門では毎年、有機、無機標準液分野でNATA等が主催の国内外の技能試験に参加しており、良好な成績を修めています。

当部門が技能試験用試料の調製を行った共同実験スキームでは、値が伏せられている同一試料を複数の試験所で分析を行い、算出された分析値をZスコア法等で統計的に解析しているようです。共同実験スキームでは、技能試験用試料を同時に参加試験所に配布するため、一つの元試料から無作為に選り出された小分け試料を必要とします。さらに、小分け試料が均質であることは非常に重要で、当部門では技能試験用試料の小分け直後の均質性試験はもとよ

り、依頼内容に応じて1週間後、1ヵ月後の濃度変化の測定も行っています。また、技能試験用試料に含まれる元素の組成によっては調製に使用する原料の選択が、最終的な小分け試料濃度に影響する非常に重要な因子となる場合があります。仮に大量のコバルトと微量のニッケルを含有する技能試験用試料を調製する場合、原料のコバルトの純度が、最終的に技能試験用試料中のニッケル量を左右する可能性が生じます。このような場合、原料の選定段階において、あらかじめ数種類の純度の異なる原料を用意し、不純物として含まれる元素のスクリーニングを行い、不純物量が及ぼす影響を十分に検討する必要があります。

現在までの技能試験用試料の調製は、無機の混合標準液を中心として行ってきましたが、今後、水中のVOC（揮発性有機化合物）等の有機標準液分野においても実施できるよう、現在検討を進めているところです。また、社会的にもpptレベルでの分析の要求が高まってきており、無機標準液の分野でも更に低濃度での技能試験用試料の調製の検討を進めています。

表 化学標準部技術第二課が試料調製を担当した技能試験概略

プログラム名：分析信頼性実務者レベル講習会「水中の微量金属成分分析」 依頼者：社団法人日本分析化学会分析信頼性委員会 実施回数：7回 調製溶液内容：クロム、ひ素、鉄、銅、カドミウム等：10～500μg/L（ppb）
プログラム名：分析分科会分析技術共同研究 依頼者：独立行政法人産業技術研究所（知的基盤部会分析分科会） 実施回数：8回 調製溶液内容：コバルト、ニッケル、鉄、カドミウム等：0.1～900mg/L（ppm） 備考：各都道府県の工業技術センターへの試料配布
プログラム名：工業標準化法に基づく試験事業者認定制度（JNLA）に係る試験所の技術能力の評価 依頼者：独立行政法人製品評価技術基盤機構 実施回数：4回 調製溶液内容：ナトリウム、鉄、ひ素、鉛、ニッケル等：0.1～10mg/L（ppm）
プログラム名：社内の技術能力の確認 依頼者：A株式会社 実施回数：2回 調製溶液内容：ナトリウム、クロム、アルミニウム等：1～100μg/L（ppb）

（化学標準部・花岡）

シアン化物イオン標準液の安定性と分解生成物

1. 緒言

近年の化学分析は、機器分析を指すと言っても過言ではない程、機器分析法が多用されています。この機器分析においては、当然、機器分析計を用いることとなりますが、分析計に試料を導入すれば、そのまま濃度を表示してくれるわけではありません。機器から得られる値は、電流値や

電圧値などの単なる出力値であり、直接、濃度を表すわけではありません。そのために必要となるのが、機器の出力と濃度との関係を表す検量線ということになります。この検量線は、濃度の分かった標準液などを用いて作成されることになります。したがって、精確な結果を得るためには、精確な標準が必要になるということになります。

シアン化合物(シアン化物イオンおよびシアノ錯体など)は、公害関係の測定項目のなかでも最も重要な測定項目のひとつです。シアン化合物が検出されたために浄水場で取水を停止するなどの事故が現在でも発生しています。このような場合には、その濃度を正しく把握することが重要となるわけですが、正確な濃度を求めるためには、前述のとおり、検量線作成のために適正な標準液を用いる必要があります。シアン化合物の測定に関して、JIS¹⁾では、測定者自身がシアン化カリウムを原料にして標準液を使用時に調製し、その濃度は、硝酸銀標準液を用いる標定により決定するとされています。これは、シアン化物イオン標準液が、濃度変化を起こしやすく、長期保存ができないと考えられていたことが大きな原因でした。シアン化物イオン標準液の安定性に関する研究はいくつか見られますが、標準液としての濃度変化の原因を直接調べた報告は見当たりませんでした。このことから、シアン化物イオン標準液がどのような原因で濃度低下を引き起こしているかはよく分かっていませんでした。今回、いくつかの条件で保存した1000 mg l⁻¹の溶液の6か月間の保存安定性を確認するとともに、1000 mg l⁻¹の溶液をさらに24か月から38か月間保存した試料中から、アンモニウムイオンとギ酸イオンを検出しました。このことからシアン化物イオンは、アンモニアとギ酸に変化しながら濃度変化を引き起こすことが確認できましたので結果の概要をご紹介します。

なお、この内容は、社団法人日本分析化学会の学会誌「分析化学」に「四角目和広、佐藤寿邦：“シアン化物イオン標準液の保存安定性と分解生成物”，分析化学，52，611（2003）.」として投稿したものを社団法人日本分析化学会の許可を得てまとめたものです。

2. 実験

シアン化カリウムを原料として質量比法で1000 mg l⁻¹の標準液を調製しました。この標準液は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムでアルカリ性とししました。この標準液を長期保存し、硝酸銀滴定法またはイオンクロマトグラフ法で一定周期ごとにシアン化物イオンの濃度を測定しました。また、このシアン化物イオンの濃度を測定した残りの標準液から、アンモニウムイオンおよびギ酸イオンを検出するとともにそれを定量しました。アンモニウムイオンおよびギ酸イオンの測定（検出・定量）は、イオンクロマトグラフ法で行いました。

3. 結果

シアン化物イオンの標準液の保存安定性に最も大きく影響する要因は、保存温度であることが確認されています²⁾。温度が高くなると濃度変化が大きくなりますが、5℃程度の温度で保存する場合には、長期保存も可能であるとの実験結果²⁾があります。今回の1000 mg l⁻¹シアン化物イオンの標準液について、5℃で6か月間保存した場合の保存安定性は、滴定法、イオンクロマトグラフ法で、-0.8%～-1.6%程度となりました。

また、長期保存したシアン化物イオン標準液からアンモニウムイオンとギ酸イオンを検出しました。調製直後のシアン化物イオン標準液からは、検出されていません。シアン化物イオンがどのような反応経路を経てアンモニウムイオンとギ酸イオンに変化するかは分かっていませんが、式(1)のように反応（シアン化物イオン1molからギ酸イオンおよびアンモニア各1molが生成すると仮定）したと仮定してシアン化物イオンの濃度変化からアンモニウムイオンとギ酸イオンの理論生成濃度を計算するとともに、実測のアンモニウムイオンとギ酸イオンの濃度を比較したところよい一致を示しました。このことから、シアン化物イオン標準液は、アンモニアとギ酸に分解しながら濃度変化を引き起こすと推定しました。前述のとおり、シアン化物イオン標準液の保存安定性に最も大きく影響する因子は、保存温度であることが確認されており、5℃程度で保存すれば長期保存も可能ですが、今回、アンモニアとギ酸に変化していることが確認されたことで、将来的には分解反応を抑制する等の対策を施すことが可能となれば、より正確なシアン化物イオン標準液の確立につながると考えられます。

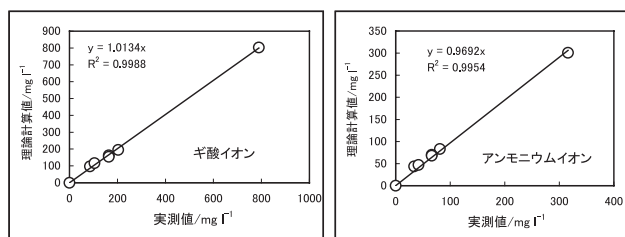


図 分解生成物の理論計算値と実測値の比較

参考文献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1998) .
- 2) 財団法人化学品検査協会：“微量シアン計測に必要な低濃度シアン化物標準液の開発研究に関する報告書”, (1997). (標準・四角目)

CCQM 会議出席報告

1. ガス分析 WG 第10回会議 (10月2日～10月3日)

フランスのBIPM (国際度量衡局) の諮問機関であるCCQM (物質質量諮問委員会) のガス分析ワーキンググ

ループ (GAWG) 第10回会議が、2003年10月2日、3日の二日間にわたって、ロシア連邦サンクトペテルブルグにある国立研究所 (VNIIM) で開催されました。

出張の目的は、①WGにオブザーバーとして出席し、現

在実施されている国際基幹比較（International Key Comparison：一部実施機関として参加）の現状を調査する、②ガス分野で日本（NMIJ/CERI）が幹事国として実施しているCCQM-K22（2003年実施中）について進捗状況の説明を行う、③COOMET（旧ソ連・東欧地域計量機関）において中核となっているVNIIMの施設見学を行う、でした。

会議の主議題となっている国際基幹比較とは、各国の国家計量標準の同等性を確認し、発行される校正証明書を相互に認め合うことを目的としており、その結果を礎に最終的には貿易における「one stop testing」の実現を目指しています。

1.1 会議の概要

GAWGは、メンバー17機関20名およびゲスト2名の計22名が集まり開催され、日本からの出席者は、独立行政法人産業技術総合研究所（以下、産総研）から加藤健次氏、財団法人化学物質評価研究機構（以下、CERI）から丸山正暁でした。

議長のDr. Ed de Leer（NMI：オランダ）から歓迎の挨拶があり、初めてロシアでWGが開催されることに対して準備をして頂いたVNIIMの関係者に感謝の言葉がありました。

Agenda（会議予定）、第9回ガスワーキンググループ議事録が承認され、現在、比較が進行中および報告書の取りまとめ中のものとして以下の基幹比較について報告がありました。

①CCQM-K15（SF₆ and CF₄ at emission levels：KRISS（韓））

参加機関：6機関（日本含む）

②CCQM-K16（Natural Gas：NMI-VSL（蘭）、BAM（独））

参加機関：8機関（日本含む）

③CCQM-K22（VOCs in nitrogen：NMIJ/CERI）後述

④CCQM-K26a and 26b（NO and SO₂ at ambient levels：NPL（英））

参加表明機関：15機関（日本含む）

⑤CCQM-P23（Gravimetry CO in nitrogen：NMI（蘭））

参加機関：15機関（日本含む）

⑥CCQM-P24（Dynamic mixing methods：LNE（仏）、BAM（独））

LNE（仏）およびBAM（独）2か国による予備比較試験の結果についての報告。

⑦CCQM-P28（Ambient level ozone：BIPM）

参加機関：21機関（日本不参加）

⑧CCQM-P41（Greenhouse gases：KRISS（韓））

参加機関：13機関（日本含む）

日本が幹事国となり7か国が参加しているCCQM-K22（VOCs）については、試料の調製から参加国への配布まで終了し、調製から発送までの間の初期濃度変化について

報告を行いました。

輸送（輸出入）については、試料（高圧ガス容器）が危険物ということで、手間取る国もあり、今会議直前によりやく全ての機関の手元に試料が到着しました。結果レポートの提出が11月末までとなっているので締め切りを厳守するよう要望し、次回会議までにドラフトA報告書を作成することとしました。

1.2 GAWG所感（丸山）

化学標準部は、ここ10年間CCQMに限らず国際的な技術委員会に積極的に参加してきました。それらは、計量法指定校正機関として日本の特定標準ガス・液を維持管理している機関の責務と考えています。特にCCQMでは、各国で取られる試験データの信頼性の基となる国家標準物質の同等性を確認しており、国際相互承認を進める上で特に重要であると考えています。他にもアジアの一員としてAPMP（アジア太平洋計量計画）のワークショップ等にも参加し、協力することは重要なことです。

日本が幹事国となり進めているCCQM-K22の試料調製、試料の輸送、参加国日本としての試験データの取得をCERIは担当していますが、何回基幹比較に参加しても非常に緊張する作業です。幸いにも今まで参照値から外れたことはありませんが高度な技術を要する比較になるに従い技術力を問われることとなります。そのためにも国際的および国内的動向の双方にアンテナを張って情報収集するとともに技術の向上を目指していくことが重要と考えます。

2. 有機分析WG

GAWGと同様の目的で、有機分析ワーキンググループ会議（OAWG）が、2003年9月11日、12日の二日間にわたって、メキシコ合衆国ケレタロ市にあるメキシコ標準研究所（CENAM）で開催されました。

2.1 会議の概要

参加者は12か国、14機関から23名でした。また会場となりましたCENAMの職員が約10名オブザーバーとして参加していました。日本からは産総研の石川啓一郎氏、CERIの四角目和広、上野博子の3名が参加いたしました。会議は、OAWG会議の議長でありますNIST（米国標準研究所）のDr. W. MayとCENAMのIng. F. Urresta所長の挨拶、それに続く参加者全員の自己紹介で始まりました。主に、前回の基幹比較の結果についての振り返り、今後の基幹比較のあり方や方向性について、次回の基幹比較の具体的な実施方法の検討等について話し合われました。

①CCQM-K25（PCBs in sediments）

参加機関：BAM（独）、CENAM（メキシコ）、IRMM（EU）、KRISS（韓）、LGC（英）、NARL（豪）、NIST（米）、NMIJ（日）、NRC（加）
各参加機関から測定手順や不確かさの求め方等について

報告がありました。

②KCRV（基幹比較参照値）に関する提案

NIST のDr. Dave Duewer より、KCRVの算出方法について提案がありました。各機関の結果に対する不確かさが異なることから、これを考慮したKCRVを求める必要があるという意見でした。KCRVと不確かさは基幹比較の上で非常に重要なことであり、参加者の関心も高く、次の会議でも引き続き議論することになりました。

③CCQM-K37 (Volatile Organic Compounds in Organic Solvents)

NISTとCENAMが幹事機関となり、NISTが試料を配布することに決定しました。しかし、測定対象物質は、 $n-C_6 \sim n-C_{18}$ 、ベンゼン、トルエンと挙がりましたが、溶媒の選択ではジクロロメタンとメタノールの間で各国の意見が分かれたため、次回2004年4月の会議で最終決定することとなりました。ベンゼン、トルエン等の揮発性有機化合物は計量法トレーサビリティ制度で特定標準物質として指定されたものもあり、この基幹比較が実施されれば、同制度における特定標準物質の指定校正機関として、本機構も産総研と協力して参加していきたいと考えております。

2.2 OAWG所感（上野）

今回、OAWG会議に参加して、とてもアットホームな雰囲気で行われていることに驚きました。自己紹介の時、議長がある参加者の誕生日が当日であることを紹介すると、全員で『Happy Birthday to you』を歌いだすというハプニングもありました。さらに、他機関の参加者は、会議中もファーストネームで呼び合うほどに、お互いが親しい様子でした。それは、同じ担当者が継続的に参加しているためと思われます。

OAWGは、その名のとおりに有機分析全般に関わるグループでありますので、その対象は環境分析のみならず、食品・健康・犯罪科学等、さまざまですが、各々の参加機関で、基幹比較に取り上げたい分野が少しずつ異なってい

るようでした。しかし、基幹比較に参加して結果を収めることは、国際相互承認を受ける上で欠かせないことです。そんな中で、各機関の希望する分野で国際相互承認を得るためには、OAWG会議に継続的に参加し、基幹比較の提案等で他機関の関心を引きつけるように積極的に発言し、説得する必要があるように思いました。

（標準・丸山、上野）



写真1 歴史を感じさせる図書室（今回の会議室：VNIIM）にて（GAWG）



写真2 “ニュートンのりんごの木”の子孫の前で（OAWG）

特集 3（クロマト技術部門）

高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用高性能 ODS カラムの開発

1. はじめに

HPLCは医薬品、農薬、食品、工業製品、環境汚染物質などの分析に欠かせない機器の一つです。特に、近年ではLC/MSの普及に伴い、HPLC分析も、より早く（ハイスループット）、高感度に（微量分析）、簡単に（自動化）、環境負荷が少ない（少有機溶媒）、再現性の良い（精度管理）といった要求が強くなってきました。

HPLC分析でもっとも広く用いられているのが、シリカゲル表面にオクタデシル基を化学結合させた逆相系のカラ

ムである「ODSカラム」です。近年のLC/MSを用いた分析（医薬品の代謝物・類縁化合物、生体成分、環境中の内分泌攪乱物質等）では、様々な化学構造を持つ微量物質を再現性よく、高感度に分析するためにODSカラムも高い基本性能が求められています。

ODSカラムはシリカゲル表面にオクタデシル基を化学結合し、“シリカゲル表面に残存するシラノールを不活性化する、といった工程で作られます。ここで、ODSカラムの性能を決定づけるのは”の工程です。残存シラノール

ルが多く残っているカラムは、塩基性化合物が吸着したり、テーリングしたりして再現性の良いデータは得られません。また、塩基性の移動相を用いた場合、シラノール部分から劣化が進み、カラムの寿命が短くなります。各社とも、さまざまな工夫をして、残存シラノールを不活性化していますが、従来から用いられてきた液相反応による不活性化方法では立体障害もあり、シラノールを完全に不活性化することは困難でした。

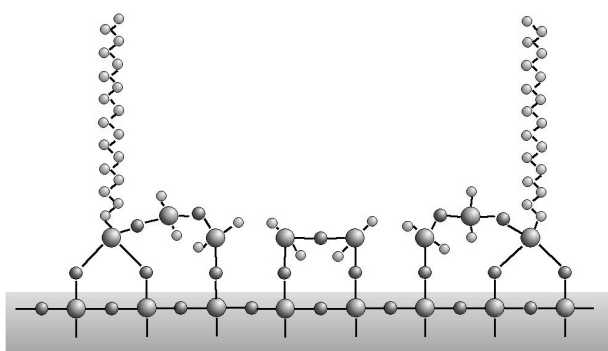
2. **L-column® ODS** の特徴

L-column® ODS は、この不活性化に、従来用いられることのなかった「高温気相反応」を用いています (*Super Endcapping*: 日米欧特許取得)。これは、GC用キャピラリーカラムを不活性化する方法をHPLC用カラムに応用したのですが、この反応を用いることで、残存シラノールは、ほぼ完全に不活性化されます (図参照)。その結果、**L-column® ODS** は、酸性化合物、塩基性化合物ともに極めてシャープなピークで検出することができます。特

に、主成分の直後に溶出する類縁物質の微量分析など、従来のカラムでは困難であった分析に威力を発揮します。また、従来のカラムでは、残存シラノールの影響を低減させるために、移動相にイオンペア試薬や複雑な組成の緩衝液等を加える必要がありました。LC/MS分析等では、それらのマトリクスが分析の妨害となりましたが、**L-column® ODS** は、簡単な移動相組成で良好な結果を得ることができます。

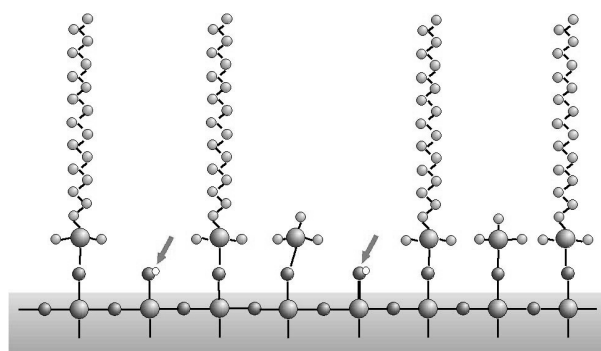
L-column® ODS は、我々の50年以上にわたる受託分析機関としての経験から生まれたものであり、日常の分析業務に無くてはならないものになっています。我々は、この高性能カラムを供給することで、少しでも、皆さまの分析技術向上のお役に立てればと考えています。

	■ シリカゲル物性値 ・平均粒子径 5 μm ・平均細孔径 12nm ・比表面積 340m²/g ・細孔容積 1.1mL/g ・平均炭素含有量 17%
--	---



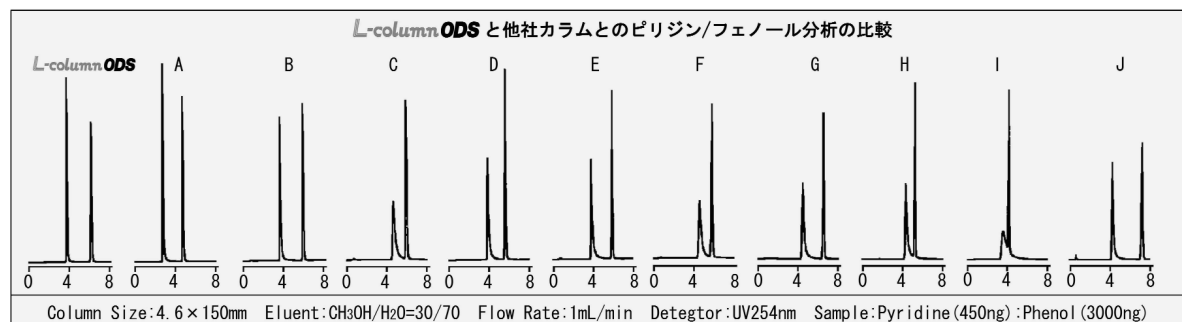
■ **L-column® ODS** のエンドキャッピング

エンドキャッピングは、独自に開発した高温気相シリル化 (スーパーエンドキャッピング: 特許第2611545号) を行い、シリカゲル表面の残存シラノールをほぼ完全に不活性化しています。その結果、残存シラノールが原因であるピークのテーリングを防ぐだけでなく、シリカゲル表面が強固な膜で覆われるため、アルカリ性移動相を用いた場合でも極めて耐久性が高く、カラムの劣化は最小に抑えられます。



■ 通常のエンドキャッピング

ODSカラムは、①シリカゲル表面にODSを修飾し、②残存シラノールをエンドキャッピングすることで作られます。シリカゲル表面のシラノールがすべてODS修飾されるわけではなく (理論的には最高40%程度とされています)、どうしても未修飾のシラノールが残ります。エンドキャッピングの方法はメーカーによってさまざまな方法が用いられていますが、通常の不活性化では完全には残存シラノールをなくすことはできません。(矢印で示した部分が残存シラノールです)



■ ピリジン/フェノールの分析

塩基性化合物のピリジンと酸性化合物であるフェノールを試料として分析を行うと、カラムの性能、とりわけエンドキャッピングがどれだけ丁寧になされているかが評価できます。代表的な市販ODSカラム、および**L-column® ODS**を用いて、ピリジン/フェノールを分析した結果を示しました。エンドキャッピングが不完全なカラムほど、ピリジンのピークがテーリングを起こしますが、**L-column® ODS** はピリジン、フェノールとも極めて対称性が高く、鋭いピークが得られることがわかります。

3. **L-column ODS**の技術を応用した新製品

(1) **L-column ODS** (3 μ m) 高分解能ODSカラム

基材シリカゲルの粒子径を3 μ mとし、より分離性能を高めたカラムです。

- ①高理論段数 (15万段/m)
- ②高分解能 **L-column ODS** の基本性能との相乗効果で、従来分離しなかった化合物の分離が可能に)
- ③分析時間の短縮 (同じ分離能なら、5 μ mカラムの3分の2の長さにできる)
- ④幅広い線速度範囲 (高流量でも分離がよい)
- ⑤優れた耐久性

(2) **L-column ODS-V** 高再現性ODSカラム

10項目の品質管理項目を設定し、徹底した品質管理のもとで、製造ロット間のばらつきを低減したカラムです。分析法バリデーションに対応。

- ①充填剤物性値、充填剤分離特性、充填状態の品質証明書を添付
- ②充填剤ロットの異なる3本セットを供給

(3) **L-column ODS-L** 高耐久性セミマイクロODSカラム

LC/MS分析では内径1.5~2.1mmのセミマイクロカラムが用いられますが、これらのカラムは断面積が小さいため、詰まりやすく耐久性が悪いことが指摘されていました。**L-column ODS-L**は新たに開発した高性能フリット(特許出願中)を装着し、試料中の粒子状物質などによるカラムの詰まりを改善した、高耐久性カラムです。

(4) **L-column HB** LC/MS高感度分析用カラム

濃縮用充填剤と分析用充填剤を1本のカラムにハイブリッド充填し、セミマイクロカラムでありながら100 μ Lという大量試料注入を可能にしたカラムです。

(5) **L-column C8** 高性能C8カラム

L-column ODSと同様の *Super Endcapping*を施した高性能C8カラムです。

4. PITTCON 2004への出展

世界最大規模を誇る分析化学および応用分光学のためのピッツバーグ・カンファレンス (PITTCON 2004) が、2004年3月7-12日に米国イリノイ州シカゴ市 McCormick Placeで開催されます。

PITTCON は1,200を超す企業が約2,800のブースで展示し、22,000名以上の人が参加します (PITTCON 2003)。企業展示以外にも、講演、シンポジウム、講習、ポスターセッション、ワークショップなどが同一会場でおこなわれるという巨大なイベントです。

クロマト技術部は **L-column**をPITTCON 2004に出展します。

L-columnに関する資料請求は、東京事業所クロマト技術部、またはホームページ (<http://www.cerij.or.jp>) からお願いします。

(クロマト・田嶋)

編集後記

謹んで新春のお慶びを申し上げます。
第44号新春号をお届けいたします。
巻頭言は、「動物実験代替法を巡る国際状況」について国立医薬品食品衛生研究所大野泰雄先生から頂戴しました。誠にありがとうございました。
今回の特集は環境技術部門、化学標準部門およびク

ロマト技術部門について掲載させていただきました。
今後とも、本機構の業務内容および活動を掲載させていただく予定です。
本年もよろしくご厚情賜りますよう、お願い申し上げます。

(企画部・吉岡)

化学物質評価研究機構
ホームページ

<http://www.cerij.or.jp>

CERI NEWS 第44号 冬季号 発行日 平成16年1月

編集発行 財団法人 化学物質評価研究機構 企画部

〒112-0004 東京都文京区後楽 1-4-25 日教販ビル 7F

Tel:03-5804-6132 Fax:03-5804-6139 mail to:cerinews@cerij.jp

古紙配合率100%再生紙を使用しています **R100**