

顕微ラマンを活用した内容物不明試薬等の分析事例

○古謝 源太^{a)}・泉水 仁^{a)}、岡本 康汰^{b)}

^{a)} 琉球大学 総合技術部

^{b)} 琉球大学研究基盤統括センター（現所属：国立科学博物館・分子生物多様性研究資料センター）

1. はじめに

実験室の内容物不明廃棄物（以下、「不明試薬等」）の対応や処理は、大学等の安全衛生管理の大きな課題となっている¹⁻²⁾。本発表ではエネルギー分散型蛍光 X 線分析（以下、「EDX-XRF」）および顕微ラマン分析を中心に、機器分析手法に主眼を置いて不明試薬等の成分調査の事例を報告する。

2. 不明試薬等の成分調査の概要及び優先度の設定

発表者の派遣常駐先の琉球大学研究基盤統括センター（以下、「センター」）は、共用機器のコアファシリティであるとともに、化学物質管理支援や実験系廃棄物・不要試薬の回収等の業務も行っている。2024 年度は琉球大学の医学系・病院キャンパス移転事業の最終年度のため、大量の不要試薬（約 4800 点）の回収処理を仲介した。回収量全体のうち不明試薬等は 76 点であった。

不明試薬等の成分調査はセンターの依頼分析制度を活用して実施した。また依頼元の研究グループに次の 2 点の方針を説明し、承認を得て調査に着手した。

- ① 表 1 の優先度に基づく調査であること
- ② 時間や安全の都合で一部のサンプルは自前分析を見送る場合があること

表1 2024年度不明試薬等成分調査における優先度と設定基準、及びそのサンプル数内訳

優先度	設定基準	内訳(注)	分析実施点数
優先度1	荷姿、発見元へのヒアリング、発見場所などの間接情報から、内容物の候補が推定できるもの	18点(1)	18点(1)
優先度2	優先度1以外で単一成分の可能性が高いもの(試薬・小分け試薬等)	8点(1)	7点(0)
優先度3	その他混合物の可能性が高いもの(調整溶液・サンプル・廃液)	50点(0)	21点(0)
		76点	46点

注)カッコ内は未開封品の点数

3. 調査手法の概要

3.1 基本的な流れとリスク低減対策

不明試薬等の成分調査の基本的な流れを図 1 に示した。目視観察等やヒアリングから各サンプルの優先度設定や pH テスト等を行った後、EDX-XRF、顕微ラマン分析を中心とした調査を実施した。必要に応じてバックテストなど補足的な分析を適宜実施した。

不明試薬等は内容物が分からない故に危険有害性の特定が困難であり、成分調査の一連の作業には、想定しうるリスクを可能な限り検討し、入念なリスク低減対策が必要である。今回は基本的な暴露防止対策に加え、アジ化物の対策として金属製器具の使用を避けたこと、さらに容器開封時の事故等を避けるために、可能な限り未開封状態での顕微ラマン分析や EDX-XRF を試みた。

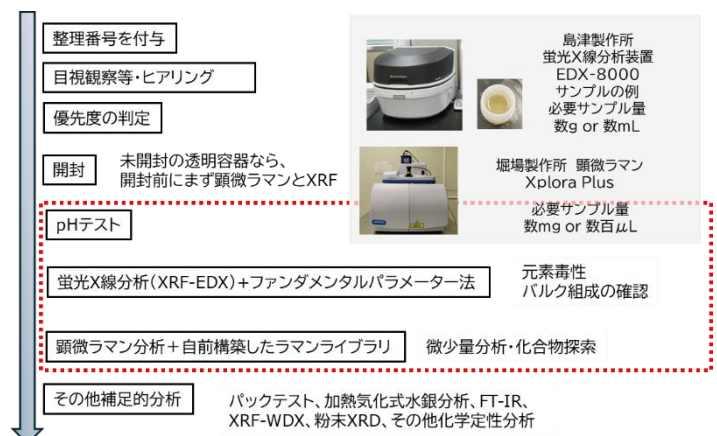


図1 不明試薬等成分調査の基本的な流れ

基本的な暴露防止対策に加え、アジ化物の対策として金属製器具の使用を避けたこと、さらに容器開封時の事故等を避けるために、可能な限り未開封状態での顕微ラマン分析や EDX-XRF を試みた。

3.2 EDX-XRF の概要

EDX-XRF は基本的に大気雰囲気下で実施し、定性定量解析はファンダメンタルパラメーター法を用いた。解析結果は廃棄物処理法における特定有害産業廃棄物の判定基準と比較し、顕微ラマン分析その他の結果を総合して、廃棄物の性状を特定した。また測定に先立ち、元素ごとの理論検出下限値を算出した³⁾。

3.3 顕微ラマン分析の概要

顕微ラマン分析は、固体サンプルについてはスライドガラス上に適量を載せ粘着テープで固定し、液体サンプルはガラスキャピラリー法⁴⁾を用いて行った。測定後は下記に示す自前整備中のラマンスペクトルライブラリと照合し、内容物の特定を試みた。

3.4 ラマンスペクトルライブラリの整備

ラマン分光法は赤外分光法に並ぶ分子識別力を備えているものの、未知物質の同定の成否はラマンスペクトルのライブラリに依存している。センターでは、顕微ラマン利用環境の向上のため、2023 年度から回収済み不要試薬を活用した自前ライブラリの構築を進めている。ライブラリ登録用のラマンスペクトル測定にあたり、

表2 ライブラリ用スペクトルデータの独自評価基準(2025年7月現在)

信頼性	装置校正	ラマンバンドの帰属	スペクトルのオフセット補正と補正基準	
			証明書付き標準試料	校正用ランプ
1 (S)	○	全部かつ査読論文等で検証済み	○または×	○
2 (A)	○	全部	○	×
3 (B)	○	一部または全部	×	×
4 (C)	○	×	×	×
5 (D)	×	×	×	×

共通の標準作業手順とラマンスペクトルの質の独自評価基準を設定した。最新の評価基準を表2に示した。2025年7月現在、のべ約390件のラマンスペクトルが登録されている。

4. 調査結果の概要と一例

2024年度回収の不明試薬等の内、46点の主成分および有害元素を特定した。うち38点にEDX-XRF、顕微ラマン分析は22点の不明試薬等に実施した。判明した単一成分の不明試薬等はグリシン、TRISバッファー等の汎用品が大半であった。2025年度回収分は7月現在計6点であり現在調査中である。

幸い2024年度回収分の不明試薬等はほとんど開封済みだったものの、2025年度に入り、自作アンプル入りの不明試薬等を回収した。その内1点は顕微ラマン分析とラマンスペクトルライブラリ検索により、グアニジン塩酸塩と判定した。

5. まとめ

ラマン分析は既報^{2・5)}の通り不明試薬等の分析に有用であること、特に顕微ラマン分析は数mg以下の微量を迅速・非接触で分析可能のため、装置の汚染防止や作業中の暴露リスクの低減に資すると考えている。また自前のラマンスペクトルライブラリは主成分の特定に直接役に立った。大学等は専門の廃棄物処理業者の協力無しに不明試薬等の問題の対応は困難な状況である。廃棄物処理法の観点からも不明試薬等の発生防止の重要性と共に、自前分析の必要性を再認識した。

6. 参考文献

- 1) 富安文武乃進, 他著, 環境と安全, 2013, 4 巻, 1 号, p. 1_25-1_37
- 2) 栄慎也, 平成 25 年度鳥取大学機器・分析技術研究会報告集(2013)
- 3) 島津製作所ホームページ, アプリケーションノート No.X250, 2013 年発行, 2025 年 7 月 24 日閲覧
- 4) 西村真弓, 実験・実習技術研究会 2020 鹿児島大学報告集(2020)
- 5) Tamao Odake, et al., 環境と安全, 2016, 7 巻, 2 号, p. 99-102