

研究論文 バイオ関連評価における TOF-SIMS の可能性

戸津 美矢子, 星 孝弘, 工藤正博*

アルバック・ファイ(株) 分析室 〒253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

*成蹊大学 工学部 〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

(2001年6月6日受付; 2002年2月15日掲載決定)

TOF-SIMS 計測から、毛髪上から検出された有機成分が、シャンプー・リンス成分に由来するものが確認された。さらに、シャンプー・リンス成分の中には、毛髪表面に残留している成分と洗い流されるものがあることも確認した。また、簡便な断面試料作成と TOF-SIMS イメージ観察を組み合わせるにより、毛髪内部へのシャンプー・リンス成分の浸透成分やその深さを観察することが可能であった。これらの解析例から、TOF-SIMS が生体・医薬分野においても、極表面の局所有機情報取得の計測法として有効であることを示した。

Possibilities of TOF-SIMS Approach for Biometrics

Miyako Tozu, Takahiro Hoshi and Masahiro Kudo*

ULVAC-PHI, Inc Analysis Laboratory 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084, JAPAN

*Seikei Univ. 3-3-1 Kitamachi, Kichijyoji, Tokyo 180 Japan

(Received: Jun 6, 2001; Accepted Feb 15, 2002)

Materials used in biomedical or cosmetic application often functioned by its surface properties. Thus, understanding surface is critical to the design and engineering of new devices. Modern TOF-SIMS has been developed for the microelectronics and petrochemicals industry. This paper examines how TOF-SIMS can be applied to biomaterials, such as hair surface. In particular, surface residual organic on hair and penetration depth into cuticles or cortex of shampooing/ rinsing component will be addressed.

1. はじめに

二次イオン質量分析法(SIMS)は、1970年代から固体試料の微量不純物検出や表面化学構造情報取得を目的として広く実用的に用いられてきた。特に、高分子材料表面の平均的化学構造情報取得を中心に活用されてきた Static-SIMS(S-SIMS)は、飛行時間型質量分析計を用いた TOF-SIMS(Time of flight SIMS)が近年、質量分解能、分析管透過率、空間分解能などに代表される基本性能を改善したことにより、化学構造解析や微量不純物測定の対象が μm の局所領域まで達する高精度化・高感度化を実現している。急激な進歩を遂げた TOF-SIMS を用いることにより S-SIMS の測定事例も、

電子デバイス^{[1]-[3]}、金属・セラミック^[4]、高分子^{[5]-[6]}、生体^[7]・バイオチップ^{[8]-[9]}・医薬^[10]関連、包装・製紙^{[11]-[12]}関連など多方面に広がっている。

従来の表面分析法は、微小で、かつ、ガス放出が多く絶縁性試料と云う計測上の理由や有機物中の有機系添加剤が評価対象となる計測法上の問題から、生体・医薬に関連した評価事例が少なかった。しかし、近年、前述の問題に解決の糸口を与える手法として TOF-SIMS 計測が脚光をあびている。本研究では、我々に最も身近な毛髪を試料として取り上げ、市販のケア製品(シャンプー・リンス)を使用した後、それぞれに含まれる成分の毛髪表面への残存並びに毛

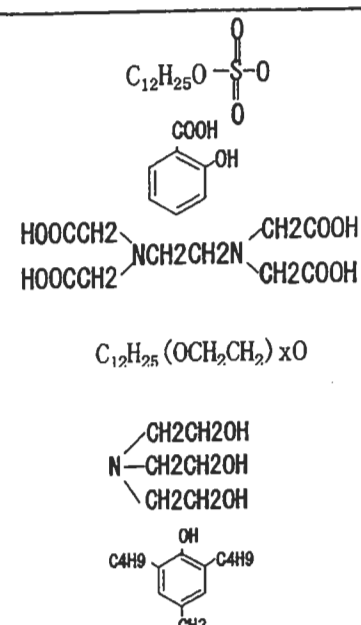
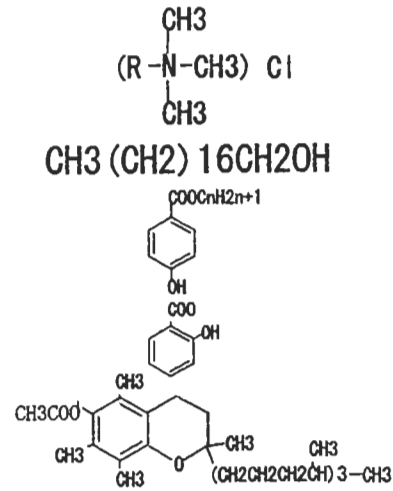
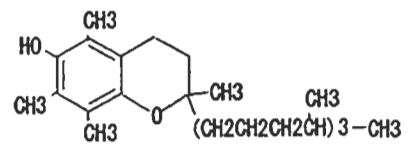
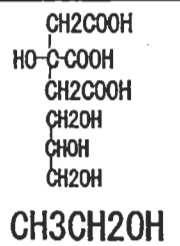
		Ingredients	Structural Formula
A	Shampoo A	Lauryl Sulfate Salt(Foaming Agent) Salicylic Acid Edetic Acid(Antioxidants) Polyoxyethylene Lauryl Ether (Sulfate Salt Foaming Agent) Triethanolamine Butylated Hydroxytoluene	
	Rinse A	Trimethylammonium Chloride Stearyl Alcohol Paraben(preservative) Salicylic Acid Tocopherol Acetate	
B	Shampoo B	Vitamin E	
	Rinse B	Citric Acid Glycerin Ethyl Alcohol	

Table. 1 Shampoo·Rinse A, B Ingredients

髪内部への浸透深さに関する TOF-SIMS 観察を通し、生体・医薬分野における TOF-SIMS 有効性を検証した。

2. 実験

試料としては、2通りの処理を施した毛髪を用意した。毛髪 A は合成シャンプー・合成リンスを、毛髪 B は石鹼シャンプー・石鹼リンスを使用したものである。両試料ともシャンプーに 10 分間浸したあと純水を用いて洗浄し、さらにリンスに 5 分間浸したあと純水で洗浄・乾燥させた。また、シャンプー・リンス成分の毛髪内部への浸透深さを観察するために、毛髪 A をかみそりで切断した断面試料も作成した。

毛髪 A・B の処理に使用したシャンプー・リンス 4 種類(シャンプー A・B、リンス A・B)の化学成分を確認するため、これらを各々シリコンウェハーに滴下し、乾燥させた試料も準備した。シャンプー・リンスに添加されている成分のうち、表示指定成分として判明しているものを Table 1 に示す。

実験に用いた装置は、Physical Electronics 社製 飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS) TRIFT II である。毛髪ならびに参照試料からの質量スペクトル観察は、一次イオン種として Ga⁺を用い、照射エネルギー15keV、電流 120pA、ビーム径 1.3μmφ、面積 80μm²の一次イオン照射条件下で5分間計測した。TOF 分析管は、質量分解能 M/dM=5000(@Cl)、質量範囲 0~1000amu の設定であった。一方、リンス剤などの面分布観察は、一次イオン種として Ga⁺を用い、照射エネルギー25keV、電流 120pA、ビーム径約 120nmφ、面積 80μm²の一次イオン照射条件下で、30分間計測した。TOF 分析管は、質量分解能 M/dM=700(@Cl)、質量範囲 0~1000amu の設定であった。また、計測中の TOF-SIMS 試料室の真空度は、試料からのガス放出が多く、5×10⁻⁷Pa を示していた。

3. 結果と考察

3-1. 毛髪表面に残存するシャンプー・

リンス成分の定性

Fig1 はシャンプーA/リンス A の質量スペクトル(Fig. 1(a) (b))と毛髪 A 試料から

のスペクトル(Fig. 1(C))を並べて表示したものである。

シャンプーA からの質量スペクトルでは硫酸ならびに SO₄⁻と hidrocarbon が結合したフラグメントイオン 80(SO₃), 97(SO₄H), 119(NaSO₄), 165(C₆H₉SO₄), 265(C₁₂H₂₅SO₄), 293(C₁₄H₂₉SO₄), 309(C₁₄H₂₉SO₆) amu が主ピークを形成し、それ以外に窒素系のイオンである 242(C₁₄H₂₈NO₂)amu の質量ピークが観察された。ここで検出された硫酸系イオンは、表示指定成分 (Table. 1) であるラウリル硫酸塩(C₁₂H₂₅SO₄)由来のものと推定され、他の成分であるサルチル酸(C₇H₅O₃)・エデト酸(C₁₀H₁₆N₂O₈)・ポリオキシエチレンラウリルエーテル(C₁₂H₂₅(C₂H₄O)_xOH)・トリエタノールアミン(C₆H₁₅NO₃)・ジブチルヒドロキシトルエン(C₁₅H₂₃O)は検出されなかった。

リンス A からの質量スペクトルでは有機シリコン系のフラグメントイオンである 75(CH₃SiO₂), 89(C₃H₉SiO), 149(C₃H₉Si₂O₃), 163(C₅H₁₅Si₂O₂), 223(C₅H₁₅Si₃O₄), 237(C₇H₂₁Si₃O₃)amu が主ピークを形成し、それ以外に、191(C₁₀H₇O₄), 267amu(C₁₈H₃₇N)の質量ピークが観察された。ここで検出された有機シリコン系イオンは表示指定成分以外の成分であり、かつ、指定成分の塩化アルキルトリメチルアンモニウム(C₃H₉NCl-R)・ステアリンアルコール(C₁₈H₃₈O)・パラベン(C₇H₅O₃C_nH_{2n+1})・サルチル酸塩(C₇H₅O₃)・酢酸トコフェロール(C₃₁H₅₀O₃)などは検出されなかった。

毛髪 A から得られた質量スペクトルは、有機シリコン系のフラグメントイオン 75, 89, 149, 163, 223, 237amu 等、リンス A 試料と共通するフラグメントピークが検出されており、毛髪上にリンス成分が残存している事が判明した。有機シリコン系のフラグメント以外のリンス成分、即ち、191(C₁₀H₇O₄), 267(C₁₈H₃₇N)amu のピークは、毛髪上から検出されなかった。リンス A の有機シリコン以外の成分が毛髪 A に残存していなかった理由としては、水洗により有機シリコン以外の成分が洗い流された、もしくは毛髪内部へ浸透した可能性が考えられる(この点は 3.2 シャンプー・リンス成分の毛髪への浸透深さで検討する。)

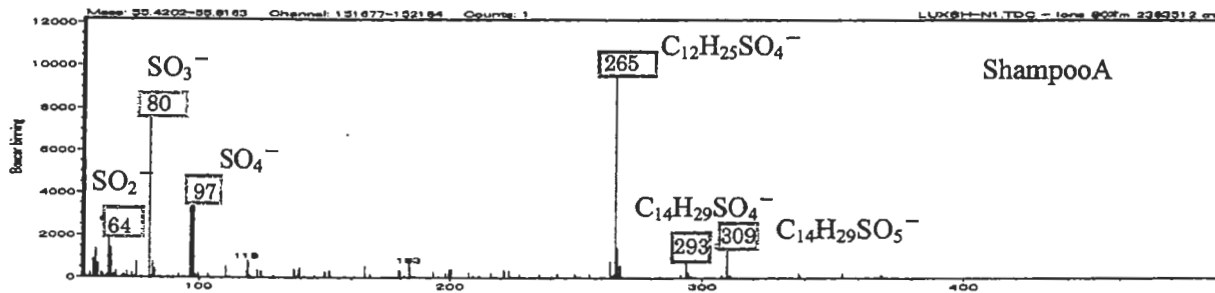


Fig1(a) Synthetic shampooA Spectrum

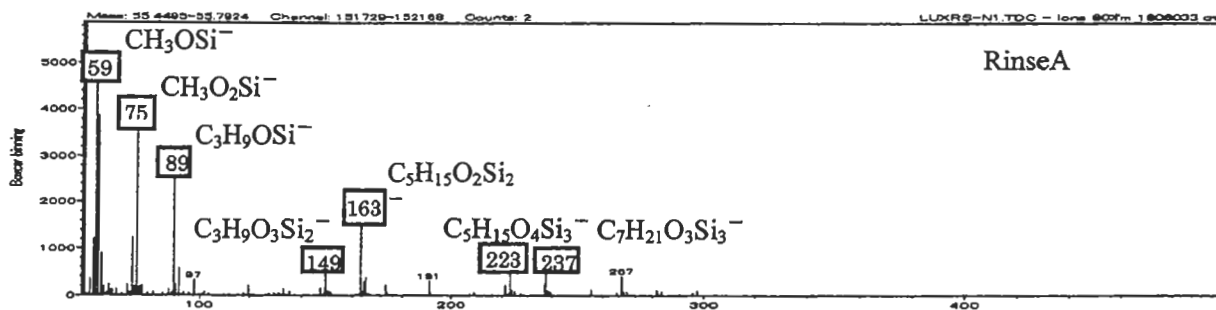


Fig1(b) Synthetic rinseA Spectrum

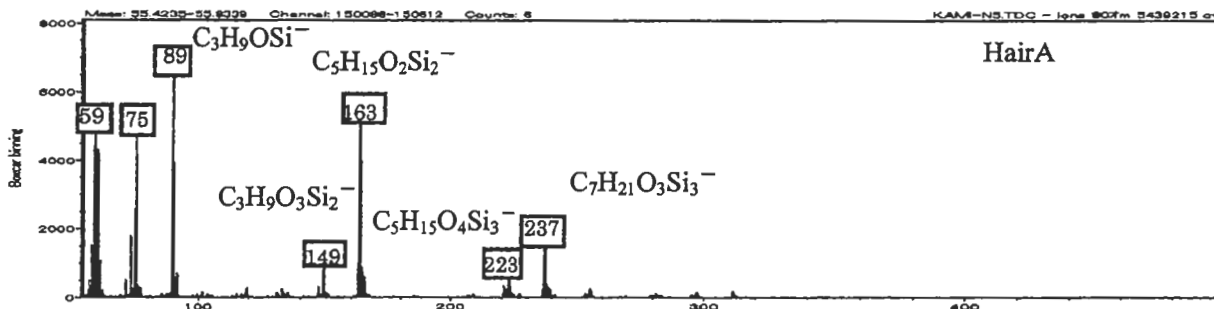


Fig1(c) HairA Spectrum

Fig1 Synthetic ShampooA / rinseA / HairA Spectra

Fig2 はシャンプーB/リンス B の質量スペクトル(Fig. 2(a) (b))と毛髪 B 試料表面に残存した成分のスペクトル(Fig. 2(c))を並べて表示したものである。シャンプーBからの質量スペクトルでは脂肪酸系のフラグメントイオンである 71(C₃H₃O₂), 143(C₈H₁₅O₂), 171(C₁₀H₁₉O₂), 199(C₁₂H₂₃O₂), 227(C₁₄H₂₇O₂), 255(C₁₆H₃₁O₂), 281(C₁₈H₃₃O₂) amu が主ピークを形成し、それ以外に CHO 系のイオンである 64(C₃H₄), 135(C₈H₇O₂) amu の質量ピークが観察された。ここで検出された脂肪酸系イオンは、表示指定成分には含まれていないがシャンプーB が石鹸できて

いるために石鹸成分の高級脂肪酸が検出されているものと推定される。また他の成分であるビタミン E は検出されなかった。リンス B からの質量スペクトルでは、クエン酸系のフラグメントイオンである 87(C₃H₃O₃), 191(C₆H₇O₇) amu と脂肪酸系のフラグメントイオンである 71 amu (C₃H₃O₂), 143(C₈H₁₅O₂), 281(C₁₈H₃₃O₂), 309(C₂₀H₃₇O₂), 337(C₂₂H₄₁O₂) amu が主ピークを形成しそれ以外に CHO 系のイオンである 111(C₆H₅O₃), 219(C₁₅H₂₃O), 291(C₂₀H₃₅O) amu の質量ピークが観察された。

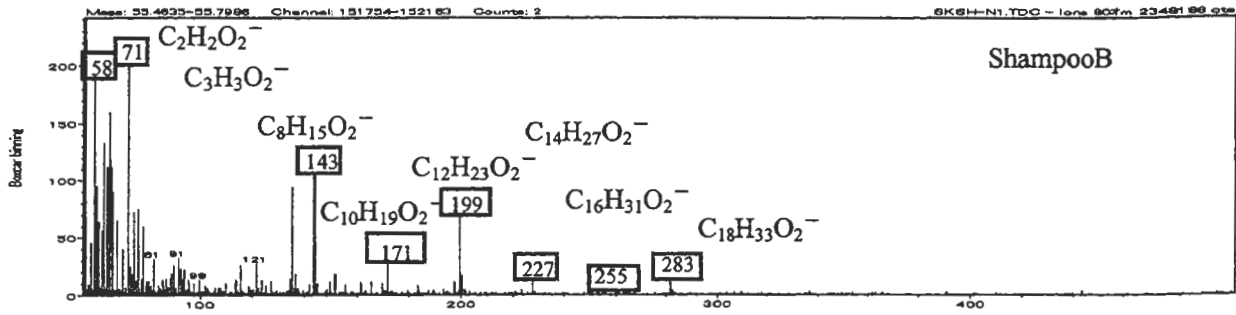


Fig2(a) Shampoo shampooB Spectrum

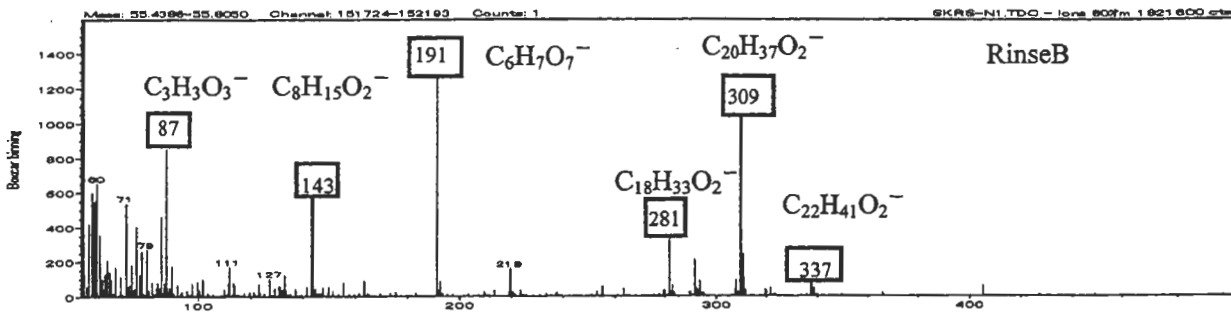


Fig2(b) Soap RinseB Spectrum

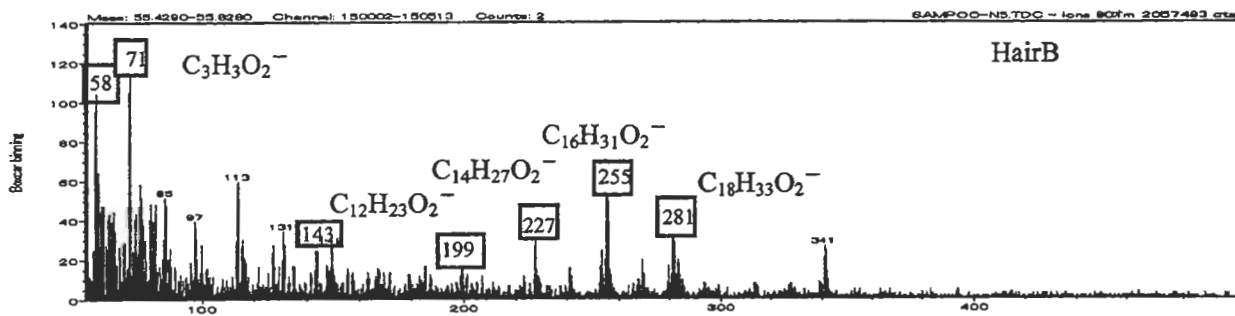


Fig2(c). HairB Spectrum

Fig2 Soap ShampooB / RinseB / HairB Mass Spectra

ここで検出されたクエン酸系のイオンは表示指定成分のクエン酸由来のものと考えられ、脂肪酸の成分はシャンプーBと同様リンスBが石鹼でできているため石鹼成分の高級脂肪酸が検出されているものと考えられる。また指定成分のグリセリン(C₃H₈O₃)・エチルアルコール(C₂H₅OH)は検出されなかった。

毛髪Bから得られた質量スペクトルは脂肪酸系のフラグメントイオン71(C₃H₃O₂), 143(C₈H₁₅O₂), 199(C₁₂H₂₃O₂), 227(C₁₄H₂₇O₂), 255(C₁₆H₃₁O₂), 281(C₁₈H₃₃O₂)amu等シャンプーB試料と共通するフラグメントピークが検出されており、毛髪上にシャンプー

成分が残存していることが判明した。また量は少ないがシャンプーB由来の脂肪酸以外の成分である64(C₅H₄), 135(C₈H₇O₂)amuも検出され、毛髪上にはシャンプー成分が残存している事が判明した。

このほかに85, 113, 131, 149, 184, 269, 341amu等のイオンが検出されたがこれは毛髪由来のイオンと考えられる。毛髪Bからのみ毛髪由来のイオンが検出された理由は、毛髪Bには毛髪Aのリンス成分である有機シリコンのようなイオン強度の高い成分が含まれておらず、かつ、毛髪に対し吸着性の強いリンス成分が存在しなかったためと推定できる。

以上のようにシリコンウェハー試料からはシャンプーA についてはラウリル硫酸塩、リンス A は有機シリコン、シャンプーB は脂肪酸、リンス B はクエン酸と脂肪酸が成分として同定できた。これらのスペクトルを毛髪表面から得た質量スペクトルと比較することで、毛髪 A に残存している成分は、リンス A 由来の有機シリコン、毛髪 B はシャンプーB 由来の脂肪酸と同定可能であった。また、毛髪 B からは髪由来のイオンと思われるピークを検出することが出来た。

TOF-SIMS 分析から、毛髪上から検出された有機成分が、シャンプー・リンス成分に由来するものが確認された。さらに、シャンプー・リンス成分の中には、毛髪表面に残留している成分と洗い流されるものがあることも確認できた。

3-2 シャンプー・リンス成分の毛髪への浸透深さ

Fig3 は毛髪 A の断面試料を用いてシャンプー・リンス成分の毛髪内部への浸透の様子を観察した結果である。12(C), 16(O), 25(C₂H) は毛髪の形状を示し、28(Si), 89(C₃H₉OSi), 163(C₅H₁₅O₂Si₂) 等の有機シリコンオイルはリンス A の毛髪表面から内部への浸透を示している。毛髪 A 内部には芯のような部分があることが観察され、毛髪 A 表面で検出されたリンス A 由来である有機シリコン成分 28(Si), 89(C₃H₉OSi), 163(C₅H₁₅O₂Si₂) のイオンは、表面から芯に達するまでのおよそ 50 μm 程度の深さまで均一に浸透している様子が観察された。また芯の部分にはシャンプー・リンス成分以外の 39(K), 255(C₁₆H₃₁O₂) amu が偏析している様子が観察された。

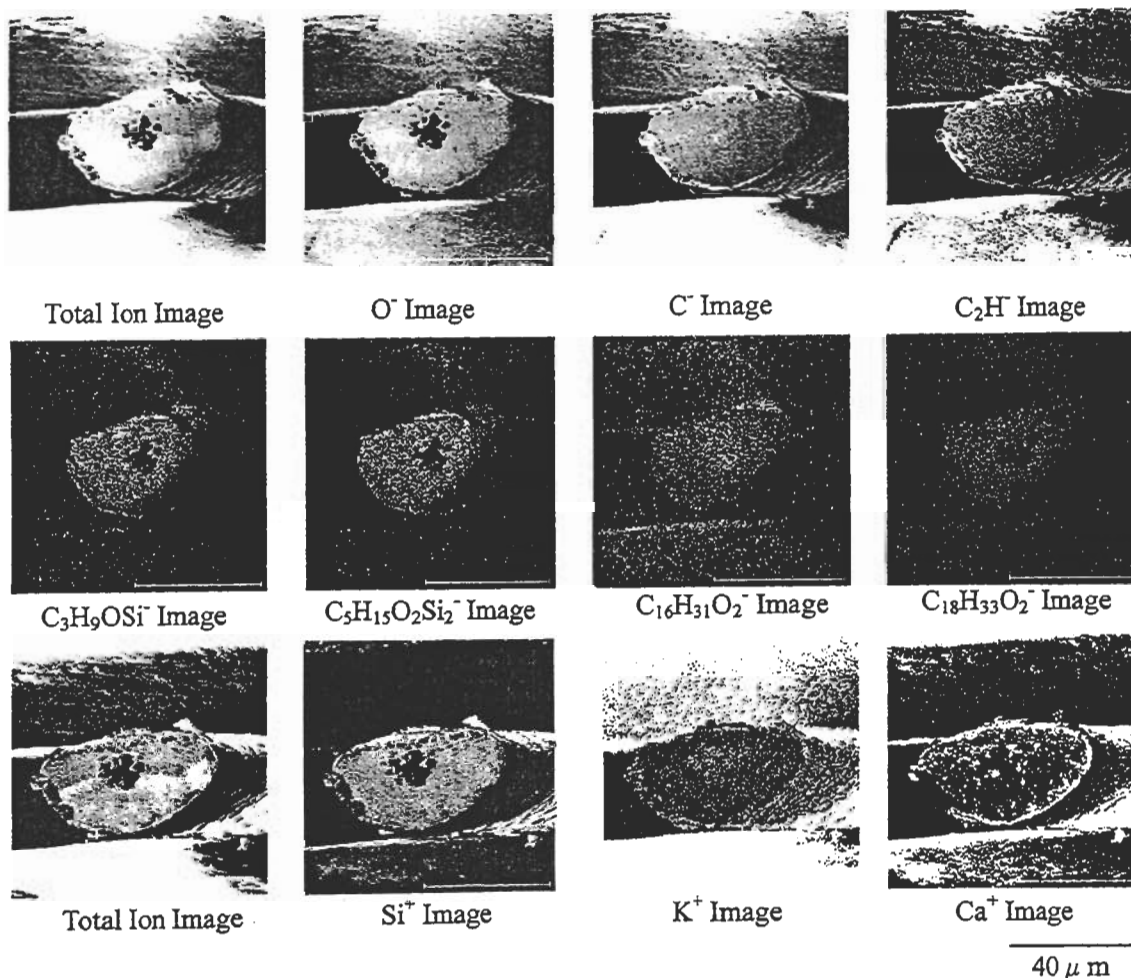


Fig3. HairA cross section Imaging

これより毛髪内部で検出された二次イオンは 28(Si),89(C₃H₉OSi),163(C₅H₁₅O₂Si₂)等 リンス成分である有機シリコンオイルと 39(K),40(Ca),255(C₁₆H₃₁O₂),281(C₁₈H₃₃O₂)であった。

毛髪 A 表面で検出されていなかったリンス A の有機シリコン以外の成分 191, 267amu 及びシャンプーA 由来成分であるラウリル硫酸塩成分は、断面においても検出されなかった。これらの成分は毛髪に浸透せず洗い流されて残存していないと考えられる。

このように簡便な断面試料作成と TOF-SIMS 観察を組み合わせることにより、毛髪内部へのシャンプー・リンス成分の浸透成分やその深さを観察することが可能であった。

4. まとめ

以上の実験から、TOF-SIMS による表面分析が毛髪表面に残存するシャンプー・リンス成分を特定したり、それらの成分の毛髪内部への浸透の様子を観察したりできる事が示された。もちろん、有機物中の微量有機物の観察やタンパク類などの高質量物質の判定には、GC-MS や MALDI-TOFMS などの手法がより高感度に計測可能である。しかしながら、TOF-SIMS は、これら有機成分の面分布観察が可能であり、バイオチップの製造プロセス開発[8] [9]など、新しい生体分野でも期待されている計測法である。

本報告でとりあげた TOF-SIMS は、表面分析手法の中でも化学状態分析を行う ESCA と比べ、試料の分子構造を保持したフラグメントイオンを検出する方法であるため、有機物の有機シリコンに代表される有機添加剤観察に有効である。また ESCA が 10 μm 程度の空間分解能であるのに対して TOF-SIMS は 0.1 μm 程度と高精度であるため、より微小な領域の分子の分布状態観察を可能にしている。

TOF-SIMS は、半導体・磁気ディスク等の電気機器材料製品評価につかわれてきた表面分析法の適用範囲を、脱ガスが多く、絶縁性で、有機物中の有機添加剤識別が求められる医薬・生体関連の分野まで、その評価技術を広げられる分析法であると結論付けられる。

References

- [1] T.J.Shuerlein, C.A.Evans, P.M. Lindley, SIMS X I . p615 (1997).
- [2] R.Saito, Y.Ichinohe, M.Kudo, SIMS X I . p505 (1997).
- [3] M.A.Douglas, P.J.Chen, Surface and Interface Analysis. 26, p984-994 (1998).
- [4] S.Takeda, M.Fukuwa, Y.Hayashi, K.Matsumoto, SIMS X I . p639 (1997).
- [5] S.Reichlmaier, S.R.Bryan, J.Vac.Sci. Technol.A. 13(3), p1217 (1995).
- [6] W.D.Ramsden, Surface and Interface Analysis. 17, p792-802 (1991).
- [7] K.Takaya, H.Li, M.Okabe, T.Yoshida, J.Murakami, M.Tozu, T.Hoshi, SIMS X II . p947 (1999).
- [8] Z.Yang, A.M.Belu, A.Liebmann-Vinson, H. Sugg, A.Chilkoti, Langmuir. 16, Part19, (2000).
- [9] A.M.Belu, Z.Yang, R.Asلامي, A.Chilkoti, Analytical Chemistry. 73, No.2, p143-150 (2001).
- [10] A.M.Belu, M.C.Davies, J.M.Newton, N.Patel, Analytical Chemistry. 72, No.22, p5625-5638 (2000).
- [11] Y.Ozaki, Nordic Pulp and Paper Research Journal. 4, p260-266 (1997).
- [12] J.S.Brinen, R.J.Kulick, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 143, p177-190 (1995).

査読者 シーエーシーズ株式会社
横浜分析センター
阿部芳巳氏

[査読者]

投稿論文の書式は JSA の執筆要領に準拠していません。すなわち、(1)論文の文頭に {表題、著者名、研究機関、所在地、200 字程度の要旨} 一式を邦文、英文の順に記載する、(2)図表の説明文は英文で記載する、(3)引用文献は本文中に通し番号[1],[2]...をつける、(4)引用文献は著者全員の名前を記述し、誌名、巻、頁、発行年の順に記載する、(5)各頁にヘッダーをつける、などの JSA 標準書式に準じて下さい。また、引用文献の著者名記述に統一性がありません。

[筆者]

ご指摘通り(1)から(5)まで訂正させていただきました。

[査読者]

2.実験の節で、シャンプー・リンスをシリコンウェハーに滴下した試料を用意していますが、この際の調製濃度はどの程度でしょうか?それとも原液を希釈せず、そのまま滴下したのでしょうか?

[筆者]

原液を希釈せず、そのまま滴下しました。

[査読者]

図表は英語表記が原則ですので、できれば表 1 も英語表記に改めて下さい。

[筆者]

ご指摘通り訂正させていただきました。

[査読者]

図 1 と図 2 のマススペクトルは正イオンと負イオンのどちらを収集したものかわかりません。本文か図に記載して下さい。或いは、本文中の二次イオン表記に+または-を付記下さい。

[筆者]

本文及び図に二次イオン表記を付記する形で訂正させていただきました。

[査読者]

図 3 のイオン像にスケールを表示下さい。

[筆者]

イオン像の下にスケールを表示させていただきました。

[査読者]

合成シャンプー・リンスの参照試料から得られたマススペクトルでは、表示指定成分の多くが検出されていません。有機物が複数混合した試料では、二次イオン収率の高い成分のみが見えてしまい、他の成分は検出できないということでしょうか?3-1 節の最後に、シャンプー・リンス成分の定性が可能である旨の記述がありますので、定性の可能な射程をもう少し限定して記述下さい。

[筆者]

TOF-SIMS 質量スペクトルの内、主ピークとして検出されたものを議論している理由は、ご指摘のように、複数混合した有機物からのスペクトルが非常に煩雑で、解析が困難であるため、水素付加或いは脱離の親イオン検出から有無を判断し、記述しています。当然、標準物質を計測し、フラグメントピークまで、解析を進めれば、大部分の成分判定も可能であると考えています。勿論、参照試料における有機物の成分判定やその定量においては、TOF-SIMS と言うよりは、GC-MS など他の質量分析法が、実績やデータベースの面から有効と考えています。

一方、3-1 節の後半は、毛髪上で検出された有機成分を議論しています。検出された有機成分の中には、使用しているシャンプーやリンス成分の残留と確認できたものもあります。この意味から、定性が行えたと記述しました。ご指摘の箇所は、「TOF-SIMS 分析から、毛髪上から検出された有機成分が、シャンプー・リンス成分に由来するものが確認された。さらに、シャンプー・リンス成分の中には、毛髪表面に残留している成分と洗い流されるものがあることも確認できた。」と加筆しておきました。

[査読者]

本論文の主題である医薬・生体関連の分野への TOF-SIMS の適用を考えると、より大きい質量数を持つ二次イオン種の検出が鍵になると思います。本論文はまだ比較

的質量数の小さい範囲での議論が中心ですが、TOF-SIMSではどの程度の質量範囲まで有効性が期待できるとお考えでしょうか。4.まとめの節に補足下さい。

[筆者]

4. ために「もちろん、有機物中の微量有機物の観察やタンパク類などの高質量物質の判定には、GC-MSやMALDI-TOFMSなどの手法がより高感度に計測可能である。しかしながら、TOF-SIMSは、これら有機成分の面分布観察が可能であり、バイオチップの製造プロセス開発^{[8][9]}など、新しい生体分野でも期待されている計測法である。」を追加しました。この追加記述の様に、タンパクなどの高質量有機物の判定やその定量においては、MALDI TOFMSなど他の質量分析法が、イオン化のメカニズムやデータベースの面から有効であると考えます。TOF-SIMSにおいても、K.J. Wu, R. W. Odom ;Proc. SIMS-XI (1997)p525のように、ME-SIMS (マトリックス エンファンス SIMS) を試み、糖類やタンパクなどを計測している例はあります。しかしながら、ME-SIMS 或いは MALDI TOFMS の何れも、支援物質 (Matrix assisted) に観察対象物質を溶かし、計測しています。これは、局所観察 (イメージ観察)、或いは、極表面観察という TOF-SIMS 特長を無くしてしまうこととなります。

TOF-SIMS は、本研究やバイオチップの製造プロセス開発^{[8][9]}の例に見られるように、局所解析を第一に強調すべきと考えています。例えば、引用文献^[8]は、タンパクの同定に自然界における存在比率の小さな同位体 ¹⁵N を利用して、特定タンパク (ストレプトアビジン) の同定ならびにバイオチップにおける同タンパクのパターン観察を行っています。

査読者 凸版印刷株式会社
総合研究所物性評価研究所
井田勇人氏

[査読者]

各スペクトル (Fig.1, Fig.2) はいずれも負イオンマススペクトルと思われませんが、有機シリコン系ピーク等は正イオンでも高

強度で検出されると思われます。負イオンマススペクトルを選択した理由は。

[筆者]

有機シリコンは確かに正イオンで高強度で検出されるのですが、あまりに高強度で他の成分由来のピークが隠れてしまう程です。また SO_x、C_xH_yO 等正イオンよりは負イオンで高感度に検出される成分も含まれていたため今回は負イオンマススペクトルを選択しました。

[査読者]

スペクトルはいずれも m/z=50 以上が示されていますが、50 以下では残存性分などは確認されなかったのでしょうか？

[筆者]

先の CACs 阿部氏の計測可能な質量範囲の質問にも関連しますが、50amu 以下の質量ピークは、大部分の有機成分からのフラグメントとして検出されます。従って、有機成分同定には、親イオンや疑似親イオンの観察が決めてとなります。この様な理由から、50amu 以下のピークは高感度に検出されるが、未知成分の同定には不向きと判断し議論を割愛しました。

[査読者]

毛髪 A 上の有機シリコン系ピーク (75,89,149,163,223,237) は、リン酸 A のそれと強度比率も同様と思われますが、毛髪 B 上の脂肪酸系フラグメントピーク (71,143,199,227,255,281) は、シャンプー B の脂肪酸系フラグメントピークとは強度比率が異なるように感じられます。毛髪 A と同様に残存成分と判断して良いのでしょうか。

[筆者]

有機系シリコンは、一成分と考えられるのですが、脂肪酸系の質量は、多種類の脂肪酸を含んで、記述しています。例えば、281amu がオレイン酸、255amu がパルミチン酸、227amu がミリスチン酸、199amu がラウリル酸です。これらの脂肪酸の毛髪への残留度合いが異なり、ピーク検出比率が異なっただと思います。誤解を招く記述で申し訳ありませんでした。

フラグメントの変化は、一成分の場合も、残留形態により発生することがしばしば有

ります。残留物の厚さ、吸着形態（化学吸着・物理吸着）が変化すると、当然、得られるスペクトルも変わります。これらの変化から、表面物性を推定・議論している文献は山ほどあり、それらの文献を読んでいると、問題解決のヒントを与えてくれることもしばしばあります。

[査読者]

毛髪Bの 85,113,131,149,184,269,341amu等のイオンを毛髪由来成分とするには、シャンプー、リンス前の毛髪の測定データと比較するのが適等と思われませんが、いかがでしょうか。

[筆者]

本来ならば毛髪由来成分を特定するには、シャンプー・リンス前の標準試料としての毛髪を測るのが一番良いのですが、シャンプー・リンスは日々毛髪に使用され、毛髪内部に浸透しています。これらの成分が浸透していない毛髪を手に入れる事は大変困難です。このため上記のような方法で毛髪由来成分を特定しました。