

喜多村 昇 氏

(Noboru KITAMURA)
(北海道大学大学院理学研究院教授)

1953 年 7 月東京都に生まれる。1976 年東京都立大学工学部工業化学科卒業。1978 年東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻博士課程退学。1978 年同学資源化学研究所助手。「光誘起電子移動反応に関する研究」により理学博士。1984～1985 年日米科学技術協力事業派遣研究員（ノースカロライナ大学チャペルヒル校）。1988 年科学技術振興機構・創造科学技術推進事業・極微変換プロジェクト技術参事。1993 年北海道大学理学部教授。1995 年同大学院理学研究科教授。2006 年同大学院理学研究院教授。1999 年日本化学会学会賞受賞。2003 年光化学協会賞受賞。2002 年度日本分析化学会副会長。2004 年度日本分析化学会北海道支部長。



【業 績】

単一微粒子計測法の開発と分析化学的展開

喜多村 昇君は、単一微粒子のレーザー操作・顕微計測法の開発に基づき、溶液中の単一イオン交換樹脂や単一滴滴などの微小空間で起こる分析化学基礎過程の特徴を明らかにするとともに、時間・空間分解分光法やマイクロチップなどを用いたマイクロ分析化学の研究に成果を挙げ、国際的に高い評価を得ている。以下に、その業績を要約し、紹介する。

1. 単一微粒子のレーザー操作・顕微計測法の開発と単一微粒子化学への展開^{1)～23)}

同君は、マイクロメートルサイズの単一微粒子のレーザー操作法にいち早く着目し、これと種々の顕微計測法を組み合わせることにより、世界に先駆けて単一微粒子の *in situ* 分析法を開発している。すなわち、溶液中のイオン交換樹脂、微小液滴、マイクロカプセル、生細胞などの単一微粒子を顕微鏡下において自在に操作しながら、これを吸収分光分析、定常光/ピコ秒時間分解蛍光分光分析、ラマン分光分析、電気化学分析する方法を確立した。また、顕微吸収測定においては、微粒子のレーザー操作が不可欠であることや、観測される吸光度は試料形状や試料中の溶質の空間分布に依存することを実験的、理論的に示すなど、計測に与える諸要因を明らかにし、その方法論を確立した。さらに、単一微粒子のレーザー操作・顕微計測法とマイクロ流路や高圧セルなどを組み合わせた新しい手法も開発している。これに基づき、従来は微粒子集合体を対象として研究が行われてきた分析化学のいくつかの問題に対して新たな視点を与えた。たとえば、共焦点型蛍光顕微鏡によるイオン交換樹脂中の溶質の空間分布測定や溶質間の励起エネルギー移動ダイナミクス測定などに基づき、単一イオン交換樹脂中において溶質が時間とともに拡散する過程を世界で初めて明らかにしている。さらに、単一油滴のレーザー操作・顕微分光・マイクロ電気化学法に基づき、単一油滴/水界面を経て進行するイオン移動や物質移動過程の詳細を解明した。また、これにとどまらず、微小油滴の化学反応においては、反応率に油滴サイズ依存性が現れる場合があることを実験的に示すと同時に、レーザー誘起単一微小油滴形成現象を液/液抽出化学へ展開して成果を得ている。このような研究を通し、微粒子集合体を対象とする研究では解明することのできない新たな知見を得ることに成功し、単一微粒子化学の研究分野を開拓した。

2. 時間分解分光分析およびマイクロチップ化学に関する研究

上記の単一微粒子にかかわる研究のほか、以下のような新たな手法を取り入れて研究を進め、成果を挙げている。

時間分解全反射蛍光分光法による油/水界面化学の展開^{24)～29)}

油/水界面は、溶媒抽出や相間移動触媒などの分離現象・反応に重要な役割を果たす反応場であるが、その分子レベルの構造に関しては未知の部分が多く、さらに油/水界面の動的挙動に関する実験的研究は極めて限られていた。同君は、油/水界面の空間次元性に着目した全反射条件下における励起エネルギー移動や動的蛍光異方性などのピコ秒～ナノ秒蛍光ダイナミクス測定に基づき、油/水界面の微視的構造（平坦性、厚さなど）を明らかにするとともに、溶媒極性や水素結合機能、分子認識機能、プロトン移動反応性などの油/水界面機能を分子レベルから明らかにしている。

ポリマー基板マイクロチップの創製と化学的応用^{30)～37)}

同君は、1988 年からレーザーと微細加工を用いた化学の研究を展開してきた。特に、1993 年当時からポリマー基板マイクロチップに着目し、その作製法を開発・確立した。さらに、マイクロ電極やマイクロヒータを集積化したチップの開発も行い、これに基づいた分析・計測化学の研究や光・熱・電気化学反応の研究などに展開して成果を挙げている。特に、これらのチップと 1 で述べた種々の顕微計測法を組み合わせ、チップ中における種々の化学過程を空間分解計測することにより、マイクロチップ化学の特徴を明らかにしている。

以上、喜多村 昇君は単一微粒子および顕微計測という新しい視点から研究を進めるとともに、時間・空間分解計測やマイクロチップ化学の研究も展開して多くの成果を挙げており、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔東北大学大学院理学研究科 寺前紀夫〕

文 献

- 1) *Pure Appl. Chem.*, **67**, 79 ('95).
- 2) *Anal. Sci.*, **12**, 49 ('96).
- 3) *J. Phys. Chem.*, **99**, 4745 ('95).
- 4) *ibid.*, **100**, 1494 ('96).
- 5) *ibid.*, **100**, 6749 ('96).
- 6) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 997 ('96).
- 7) *ibid.*, **71**, 1065 ('98).
- 8) *ibid.*, **74**, 705 ('02).
- 9) *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2908 ('98).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, **418**, 129 ('00).
- 11) *J. Electroanal. Chem.*, **494**, 41 ('00).
- 12) *J. Org. Chem.*, **67**, 2524 ('02).
- 13) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4495 ('02).
- 14) *Anal. Chem.*, **68**, 409 ('96).
- 15) *ibid.*, **69**, 4304 ('96).
- 16) *ibid.*, **70**, 51 ('98).
- 17) *ibid.*, **70**, 105 ('98).
- 18) *ibid.*, **70**, 111 ('98).
- 19) *ibid.*, **71**, 842 ('99).
- 20) *ibid.*, **71**, 4338 ('99).
- 21) *Anal. Chem.*, **72**, 339 ('00).
- 22) *ibid.*, **73**, 366 ('01).
- 23) *ibid.*, **77**, 6055 ('05).
- 24) *ibid.*, **71**, 419 ('99).
- 25) *ibid.*, **71**, 3382 ('99).
- 26) *ibid.*, **73**, 2421 ('01).
- 27) *ibid.*, **75**, 6035 ('03).
- 28) *ibid.*, **76**, 5075 ('04).
- 29) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1983 ('01).
- 30) *Anal. Sci.*, **16**, 871 ('00).
- 31) *Anal. Sci.*, **19**, 391 ('03).
- 32) *ibid.*, **20**, 783 ('04).
- 33) *Lab. Chip*, **2002**, 231.
- 34) *Anal. Chem.*, **75**, 2086 ('03).
- 35) *Langmuir*, **19**, 8484 ('03).
- 36) *Analyst*, **128**, 1401 ('03).
- 37) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1331 ('04).

酒井 忠雄 氏

(Tadao SAKAI)
(愛知工業大学工学部教授)

1944 年 8 月鳥取市に生まれる。1967 年鳥取大学教育学部卒業、1972 年 4 月岐阜歯科大助手、1980 年「アルカロイド系製剤の高感度、選択的分光光度定量法の研究」により名古屋市立大学薬学博士、1981 年 4 月岐阜歯科大助教授、1983～1984 年米国フロリダ大学博士研究員、1987 年朝日大学教授(教養部)、1993 年愛知工業大学教授、現在に至る。1999 年博士(工学)(岐阜大学)。「ぶんせき」編集委員、「分析化学」編集委員、Journal of FIA 編集委員長、日本分析化学会中部支部支部長、日本化学会東海支部副支部長、Anal. Sci. 編集委員を歴任。2000 年 FIA 学術賞、2004 年 FIA 論文賞並びに 2005 年 Pacificchem Symposium No. 16 ベストポスター賞受賞。現在 JAFIA 委員長及び「分析化学」編集委員長。

【業績】

機能性試薬を用いるフローインジェクション分析

酒井忠雄氏は、かさ高く、電荷が埋もれ、電荷密度の小さいイオンほど会合しやすいことに着目したイオン会合反応を系統的に研究する中で、サーモクロミズム(熱変色性)や三元イオン会合反応などの新たな機能をもつ試薬の創出を行った。これらの反応系を塩基性医薬品や金属イオンの選択的・高感度分析法の開発に応用するとともに、化学量論的考察を新しい分離・検出システムに導入し、分離・分析化学の高度化、分析の自動化・迅速化に成功した。また水溶性発色・蛍光試薬、接触反応試薬を用いる微量金属イオン、環境汚染物質、生体試料の新しい計測システムを構築し、分離・分析機能を著しく高めることに成功した。さらに、抽出-FIA による陽イオン及び陰イオン界面活性剤の高精度分析法を確立した。それらの成果は国際的にも高く評価されている。以下に同君の主な成果を 3 項目に要約し、紹介する。

1. サーモクロミズム(熱変色性)反応の開発

テトラブロモフェノールフタレインエチルエステル(TBPE)をはじめとする一塩基酸染料を利用する塩基性医薬品¹⁾、覚醒アミン²⁾や殺菌剤³⁾などの高感度分析を可能にした。また、TBPE による錯陽イオンの抽出吸光度法では、大幅な感度増幅を達成した¹⁴⁾¹⁵⁾。一方 TBPE は R_4N^+ とは青色会合体を、またアミン類とは赤色会合体を生成することを、更にアミン会合体は加温するとサーモクロミズムが出現することを見いだした⁴⁾⁵⁾。温度に対する赤色会合体の吸光度変化がアミン濃度に比例することを利用し、アミン類⁶⁾⁷⁾の選択的定量に成功した。混合アミンが異なった温度依存性を示すことを応用し、抗ヒスタミン剤、局所麻酔剤などの同時定量^{8)~10)}、尿中の覚醒アミン定量に應用を拡張した^{16)~18)}。脂肪族アミンの会合定数と温度依存性を解明し、熱力学的特性を明らかにし²⁰⁾、アミンの分別同時定量に成功した³¹⁾³⁴⁾³⁶⁾。本サーモクロミズム現象を FIA に導入し、温度制御フローセルの開発とあいまって、迅速な高精度・高選択定量法を確立した²³⁾²⁵⁾²⁷⁾。

2. 液液抽出のオンライン化と高性能相分離器の開発

二塩基酸染料(BPB)が、シンコナアルカロイド(Qn)と($BPB^{2-}(Qn^+)_2$)を形成すること、 Qn^+ の一つが R_4N^+ と置換し三元イオン会合体 $[(BPB \cdot Qn)^-](R_4N^+)$ を形成し、深色効果を発現することを見いだした^{11)~13)26)}。この系を抽出-FIA に適用するとともに、高分離性能をもつ多孔質メンブランフィルター及び PTFE チューブを用いる相分離器を開発し、高性能抽出-FIA システムを構築した²²⁾²⁴⁾。また長期間連続測定可能なダブルメンブラン相分離器も開発し³⁰⁾、陰イオン及び陽イオン界面活性剤の定量に應用した³⁸⁾⁴⁰⁾。これらの相分離器は市販されている。更にイオン会合試薬と抽出溶媒をオンラインで同時再生し、試薬/溶媒を循環利用する非廃棄型

FIA を構築し、殺虫剤の分析に適用し、環境にやさしい分析法を提案した⁴⁸⁾。

3. マルチチャネルフローセルの考案及び多成分・多検体分析法の開発

水溶性発色試薬の 5-Br-PSAA²¹⁾、ニトロソ-PSAP¹⁹⁾やニトロ-PAPS³⁵⁾と銅、鉄及び亜鉛との錯生成に基づく、同時分析 FIA を構築するため、マルチチャネルフローセル²⁸⁾³⁹⁾⁴³⁾⁴⁹⁾を独創的な着想により開発した。その結果、ワンショットで数十 ppb の銅、鉄及び亜鉛が迅速に定量できるようになった。更に高感度化を図るため、長光路二波長検出器を開発⁴²⁾⁴⁷⁾(特願 2003-327414)した。また、Jaffe 法を FIA 法へ導入した新生児尿中クレアチニンの高感度迅速分析法を確立した³²⁾。また、大気中オキシダントを計測する蛍光誘導体化法²⁹⁾、雨水³⁷⁾や室内及び建材から揮散する低濃度ホルムアルデヒド³³⁾⁴⁴⁾、水道水中の微量フェノール⁵⁰⁾の自動モニターシステムを提案した。更に、環境試料中の ppb 以下の銅、鉄の FIA 接触分析法⁴¹⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾の開発にも成功した。

以上、酒井忠雄氏の独創的イオン会合反応、蛍光誘導体化法、接触・酸化発色法を用いる化学分析の自動化及び FIA 装置の開発に関する研究は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[岡山大学大学院自然科学研究科 本水昌二]

文 献

- 1) 分析化学, **24**, 135 ('75).
- 2) Chem. Pharm. Bull., **24**, 1254 ('76).
- 3) 分析化学, **25**, 675 ('76).
- 4) 分析化学, **27**, 410 ('78).
- 5) J. Pharm. Sci., **68**, 875 ('79).
- 6) 分析化学, **28**, 303 ('79).
- 7) Analyst, **106**, 584 ('81).
- 8) 分析化学, **30**, 398 ('81).
- 9) Analyst, **107**, 634 ('82).
- 10) ibid., **107**, 640 ('82).
- 11) Chem. Lett., **11**, 107 ('82).
- 12) Anal. Chim. Acta, **147**, 331 ('83).
- 13) Analyst, **108**, 608 ('83).
- 14) ibid., **109**, 1043 ('84).
- 15) ibid., **109**, 1397 ('84).
- 16) Talanta, **33**, 415 ('86).
- 17) Anal. Sci., **2**, 275 ('86).
- 18) Analyst, **112**, 149 ('87).
- 19) ibid., **112**, 1127 ('87).
- 20) Chem. Lett., **17**, 1239 ('88).
- 21) Anal. Chim. Acta, **214**, 271 ('88).
- 22) 分析化学, **39**, 73 ('90).
- 23) Chem. Lett., **20**, 163 ('91).
- 24) Analyst, **116**, 187 ('91).
- 25) Anal. Sci., **7**, 297 ('91).
- 26) Mikrochim. Acta, **106**, 45 ('92).
- 27) Analyst, **117**, 211 ('92).
- 28) Anal. Chim. Acta, **261**, 197 ('92).
- 29) Analyst, **117**, 1339 ('92).
- 30) Anal. Chim. Acta, **276**, 127 ('93).
- 31) 日化誌, **1994**, 656.
- 32) Anal. Chim. Acta, **308**, 446 ('95).
- 33) Talanta, **43**, 859 ('96).
- 34) 分析化学, **45**, 1033 ('96).
- 35) 同上, **46**, 937 ('97).
- 36) Anal. Chem., **69**, 1766 ('97).
- 37) 分析化学, **47**, 225 ('98).
- 38) Talanta, **45**, 543 ('98).
- 39) ibid., **49**, 989 ('99).
- 40) ibid., **49**, 997 ('99).
- 41) Talanta, **50**, 41 ('99).
- 42) ibid., **52**, 153 ('00).
- 43) Anal. Sci., **16**, 251 ('00).
- 44) Talanta, **58**, 1271 ('02).
- 45) Anal. Sci., **19**, 731 ('03).
- 46) Talanta, **60**, 1177 ('03).
- 47) Anal. Chim. Acta, **499**, 91 ('03).
- 48) 分析化学, **53**, 323 ('04).
- 49) Anal. Chim. Acta, **557**, 387 ('06).
- 50) 分析化学, **54**, 1183 ('05).

脇 田 久 伸 氏

(Hisanobu WAKITA)
(福岡大学理学部教授)

1942 年 6 月 21 日東京に生まれる。1966 年東京農工大学工学部工業化学科卒業，1972 年東京教育大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了。「A Synthetic Study of Rare Earth Carbonates」により理学博士。1972 年福岡大学理学部講師，1975 年同助教授。1984 年同教授。2001～2005 年同理学部長。1981～1982 年ストックホルム王立工科大学博士研究員。1997～1999 年名古屋大学客員教授。日本分析化学会九州支部長，本部理事，「Analytical Sciences」編集委員を歴任。2004 年より DV-X α 研究協会副会長及び X 線分析研究懇談会運営委員長。2003 年 DV-X α 研究協会功績賞。2005 年九州分析化学会賞受賞。

【業 績】

新規 X 線分析装置の開発とこれを用いる溶存金属錯イオンの局所構造と電子状態の研究

脇田久伸君は，溶存化学種の存在状態を解明する究極目標は立体構造解析にあると考え，新しい X 線分析装置の開発を積極的に行いつつ X 線分析法を中心に溶存化学種の立体構造解析法を考案し，目的化学種と溶媒あるいは共存化学種との立体的相互作用を構造化学的に解明し「構造分析化学」とも称すべき方法論の確立に努めた。同君の研究は様々な学会誌に報告され高い評価を得ている。以下にその業績を要約し，紹介する。

1. X 線回折法による状態分析の研究

溶液中の原子の動径分布は溶液からの回折 X 線測定によって求まる。同君はこの手法が溶存化学種の構造を *in-situ* で解析できる方法として注目し，1 時間以内で測定できる迅速溶液 X 線回折装置を試作した。溶媒和銅イオンのハロゲン錯体形成に注目し，銅(II) イオンの溶液中でのハロゲン錯体の新規立体構造を解明し，さらに他の d 遷移金属イオンについても従来組成しか決定できなかったハロゲン錯体の立体構造を決定した。また，同形置換法を用いて希土類元素イオンの溶存状態の解析を厳密に行い，第二配位圏の配位立体構造も解明できるとした。さらに，X 線と中性子散乱法を併用して状態分析を行い，過冷却やガラス状態のハロゲン化リチウム水溶液を解析し，溶存イオンの構造の温度依存性や配向性を解明する一方，超臨界水中での溶存イオンの水素結合性，配向性，水和数変化を解明し極限条件下における化学種の存在状態の定量的評価法を確立した。

2. X 線吸収微細構造分析 (XAFS) 法の研究

XAFS スペクトル解析が溶存化学種の立体構造解析に極めて有効なことを洞察し，XAFS 法を分析化学へ導入した。溶液 X 線回折法で培った解析技術を用いた解析法を考案するとともに装置開発を行い，実験室 XAFS スペクトル測定装置を試作した。過塩素酸銅(II) 水溶液の XAFS 解析を検討し，考案した一般性の高い数理解析法を用い，水和銅(II) イオンが歪んだ 6 配位構造を形成していることを明らかにした。EDTA 類と希土類元素の錯イオンの第一配位状態を精確に解析し，わずかな構造の違いが希土類元素の分析化学反応に影響を与えていると考察した。

3. X 線吸収端微細構造 (XANES) 分析法による溶存化学種の電子状態分析

XANES スペクトルをクラスター分子軌道計算法 (DV-X α 法) によって解析することで溶存化学種の立体電子状態を分析する方法を確立し種々の溶存イオンの分析を行った。まず，誘

導体化したニッケルグリオキシム錯体の固体内，溶液内および融解状態における構造変化を明らかにし，カラムナー液晶解析へのさきがけとなった。また，誘導体化したポリアザ錯体の構造変化を解明し，溶存錯体の触媒機能を明らかにした。さらに，X 線回折法や XAFS 法では解析困難であった液体アンモニア中の銅(II) イオンの構造を解析し，アンミン錯体の逐次反応と電子スペクトル変化に関する問題に決着をつけた。

4. 軟 X 線分光法による溶存化学種の状態分析

溶存軽元素の軟 X 線吸収スペクトル *in-situ* 測定装置を製作し，米国内の強力軟 X 線を用いて軽元素錯イオンの軟 X 線吸収スペクトルを初めて測定し，DV-X α 法を用いて立体構造と電子状態を解明した。また，試料水平型実験室レーザー励起超軟 X 線分光スペクトル装置を試作し，リチウム等の軽元素の超軟 X 線分光スペクトルを放射光装置と同等の精度で得た。光電子分光法と軟 X 線 XANES 法と組合せ測定上の問題解決を図る一方，占有軌道から非占有軌道にわたる電子状態の理論的解析を可能とさせ，金属ポリフィリンの置換基原子の個別状態分析を詳細に解析し，本法による有機化合物評価への道を示した。

以上，脇田君の研究は新しい X 線分析装置の開発を積極的に行いつつ溶液構造を解析する新しい手法を次々と確立し，多くの溶存化学種の存在状態を解明し，「構造分析化学」の方法論の確立を先導してきた。よって同君の業績は学会賞に十分値するものである。

〔九州大学大学院工学研究院 今坂藤太郎〕

文 献

- 1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 817 ('82).
- 2) *ibid.*, **55**, 3161 ('82).
- 3) *ibid.*, **56**, 3761 ('83).
- 4) *J. Solution Chem.*, **13**, 505 ('84).
- 5) *Inorg. Chem.*, **24**, 3047 ('85).
- 6) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1155 ('86).
- 7) *J. Phys. Chem.*, **95**, 10098 ('91).
- 8) *ibid.*, **97**, 10835 ('93).
- 9) *J. Chem. Phys.*, **100**, 3122 ('94).
- 10) *ibid.*, **101**, 9830 ('94).
- 11) *J. Phys.*, **103**, 8174 ('95).
- 12) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2285 ('86).
- 13) 日化誌, **1986**, 1531.
- 14) *J. Chem. Phys.*, **89**, 5153 ('88).
- 15) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 433.
- 16) *X-Ray Spectrom.*, **19**, 15 ('90).
- 17) *ibid.*, **21**, 91 ('92).
- 18) *Inorg. Chim. Acta*, **230**, 105 ('95).
- 19) *Inorg. Chem.*, **36**, 4622 ('97).
- 20) *X-Ray Spectrom.*, **32**(2), 156 ('03).
- 21) *J. Mol. Liq.*, **119**, 153 ('05).
- 22) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2902 ('89).
- 23) *J. Appl. Phys.*, **69**, 4693 ('91).
- 24) *Inorg. Chem.*, **252**, 317 ('96).
- 25) *Adv. Quantum Chem.*, **29**, 357 ('97).
- 26) *X-Ray Spectrom.*, **28**, 393 ('99).
- 27) *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3471 ('00).
- 28) *Adv. Quantum Chem.*, **37**, 57 ('00).
- 29) *ibid.*, **37**, 153 ('00).
- 30) *X-ray Spectrom.*, **30**, 15 ('01).
- 31) *Anal. Sci.*, **17**, 149 ('01).
- 32) *J. Electron Spectros.*, **113**, 193 ('01).
- 33) *Anal. Sci.*, **18**, 927 ('02).
- 34) *Adv. Quantum Chem.*, **42**, 403 ('03).
- 35) *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12562 ('03).
- 36) *J. Alloys Comp.*, **362**(1-2), 124 ('04).
- 37) *Physica Scripta T115*, 966 ('05).
- 38) *Anal. Sci.*, **21**, 309 ('05).
- 39) *ibid.*, **21**, 635 ('05).

厚谷 郁夫 氏

(Ikuro ATSUYA)

(財)オホーツク地域振興機構理事長, 北見工業大学名誉教授・元学長)



1939 年 1 月函館市に生まれる。1961 年 3 月弘前大学文理学部理学科卒業。1961 年 4 月, 東北大学金属材料研究所技術補佐, 同年 8 月助手, 1971 年 2 月助教授に昇格。その間, 1968 年, 東北大学より理学博士授与, 1968 年 8 月～1970 年 7 月までフンボルト留学生として, ゲッチンゲン大学無機化学研究所に留学。1971 年 4 月北見工業大学助教授, 1976 年 11 月同大学教授に昇格。その間, 1974 年 7 月～1976 年 8 月までハーバード大学医学部生物物理研究室客員研究員。1988 年 10 月～1993 年 3 月, 北見工業大学学生部長併任, 1995 年 7 月～1996 年 3 月まで同大学付属図書館長併任。1996 年 4 月～2002 年 3 月まで北見工業大学学長。2004 年 4 月財団法人オホーツク地域振興機構理事長就任, 現在に至る。

【業績】

原子スペクトル分析の感度向上

厚谷郁夫君の「原子スペクトロメトリの感度向上」は独創的な発想で新しい高感度分析方法を確立し, その応用を試みたものである。原子吸光分析法 (AAS) の黎明期の頃, 有機溶媒効果による感度増大について研究¹⁾し, 原子吸光分析の原子化機構を明らかにし, その応用として有機溶媒抽出を用いた鉄鋼および種々の金属中の微量元素の定量を可能にした。さらに黒鉛加熱炉 AAS においては, 世界で初めて黒鉛ミニチュアカップ (ミニ・カップ) を開発し, AAS による固体試料の直接定量法を確立した²⁾。この固体粉末試料の AAS に関する一連の研究の成果は画期的なものであり, フレームレス AAS の高感度化のための新しい展望^{3,4)}を拓いた。

原子発光分光分析の高感度化に関する研究については, 直流プラズマ光源の分光分析への応用を中心に分光分析光源としてのプラズマ光源について検討し, 新しいプラズマ発光分光分析法を確立した⁵⁾。

1. フレーム AAS の高感度化と応用

フレーム AAS に関する研究としては, 1969 年以降分析化学誌をはじめ日化誌などに発表してきた。本研究では有機溶媒の添加あるいは抽出により測定感度が 3～10 倍増大することが明らかとなり, 比噴霧効率と呼ぶ因子を導入することで, その効果を充分説明することができ, 感度向上のための基本的考え方を示した。その主な応用として, MIBK 抽出法を利用したアルミニウム地金・合金中の微量鉄, 微量銅あるいは種々金属中の微量亜鉛の定量法を確立した。

2. フレームレス AAS の高感度化とその応用

2.1 固体 (粉末) 試料の黒鉛ミニチュアカップ/AAS 直接定量法の確立 中空陰極ランプからの光をさえぎることなく, 固体・粉末試料を原子化部へ容易に充填し, かつ測定後容易に取り出せ, しかも連続的測定が可能な黒鉛ミニ・カップを開発した。ミニ・カップにより固体・粉末試料の AAS 直接定量を可能にし, いろいろな生物試料中の鉛, クロム, マンガン, ビタミン B₁₂ 中のコバルトなど多種元素の直接定量を可能にしたほか, ミニ・カップの特性についても検討した。また, 試料の灰化段階で揮散しやすいカドミウム, ヒ素の直接定量ではマトリックスモディファイヤーの添加で直接定量が可能になることを明らかにした。検量線の作成方法について, 独自に開発したマグネシウム-8-キノリノール共沈合成標準試料を用いる方法および 3 点評価標準添加法を提案することによって正確度の高い新しい方法を確立した。

2.2 生物粉末試料の前灰化濃縮/AAS 直接定量法の開発 生物粉末試料中の目的元素濃度が低すぎて AAS 直接定量法でも定量困難な試料に対して生物粉末試料の前灰化濃縮法を開発した。本法の応用としては, sub-ppm レベルのコバルト, ニッケル, 鉛などの定量を可能にした。さらに本法を適用した場合の濃縮倍率が生物試料中のカリウム, マグネシウムなどの濃度に依存していることを明らかにし, 濃縮倍率を求める実験式を提案した。目的元素がセレンの場合, 前灰化濃縮のためのマトリックスモディファイヤーを開発したほか, このとき生じるカリウムのセレンに対する分光干渉についても明らかにした。

2.3 有機試薬共沈粉末試料の AAS 直接定量による高感度化 摩周湖水のような自然水試料中の sub-ppb レベルの超

微量元素の定量を可能にするため, 有機試薬共沈粉末試料/AAS 直接定量法を開発した。多元素同時共沈を必要とするときはマグネシウム-8-キノリノール共沈が有効であり, 選択的・特異的共沈が必要ならば, ジメチルグリオキシム-ニッケルまたはパラジウム系を用い, 超微量金属共沈のための補助錯化剤を添加する方法を確立した。本法では, 500～1000 倍の高感度化が可能になることを明らかにし, これら一連の研究を分析化学総説にまとめて発表した。

また, 生物試料の分析において固液抽出/AAS 直接定量が可能であること, さらに鉄鋼中の 0.00001% レベルのカルシウムの定量においては, 溶解に使用する酸のコンタミネーションのため定量不可能であるが, 固体試料の直接定量では可能になることなど新しい方法を開発してきた。

3. プラズマ発光分光分析に関する研究

原子発光分析の分野においても, 直流アークジェット光源の特性, 特に温度分布, 発光特性について明らかにし, その特性を活かして当時定量困難であった鉄鋼中の微量アルミニウム, ホウ素の定量, 希土類元素の定量, あるいは鉄鉱石中のマグネシウム, カルシウムの同時定量を可能にした。

また, ヘリウムマイクロ波誘導プラズマを用いる発光分光分析においては塩化カリウム共存による感度増大の機構について明らかにしたほか, メタロエンザイム中の亜鉛の定量, 水銀, ヒ素の定量を可能にした。

高周波アルゴンプラズマトーチ光源を用いる発光分光分析においては, 多量の鉄の共存による増感効果および共存元素の影響が抑制されることを明らかにし, 鉄鋼中の微量クロム, マンガン, モリブデンの定量を可能にした。また, ヒ素は水素化合物として高周波プラズマトーチに導入し, ヒ素の高感度分析が可能になることを明らかにした。

高周波誘導プラズマ (ICP) を光源として用いる研究では新しい試料導入・受光システムを開発し, ICP 発光分光分析法による固体試料の直接定量法を確立した。

4. 日本分析化学会への貢献

同君は 1962 年に本会へ入会し, 1986 年 4 月から 1999 年 3 月まで 13 年間北海道支部幹事, 1999 年から 2006 年 3 月まで 7 年間北海道支部参与として本会の発展に貢献してきた。その間, 1878 年から 1990 年までの 2 年間, 「分析化学」の編集委員を担当した。また 1991 年 9 月には ICAS '91 の組織委員として ICAS '91 Joint and Satellite "KITAMI" Conference を開催した。その他 1984 年～1994 年まで International Colloquium—Solid, Sampling with Optical Atomic Spectroscopy (隔年開催) の Scientific Committee のメンバーとして尽力してきた。この国際会議との関連で ICAS '91 の Satellite "KITAMI" Conference 開催を可能にするなど国際的にも貢献してきた。

以上, 厚谷郁夫君の原子スペクトロメトリの感度向上に関する一連の業績は分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔武蔵工業大学工学部 平井昭司〕

文 献

- 1) 日化, 1965 (8), 1145.
- 2) 分析化学, 31, 708 ('82).
- 3) Fresenius 'Z. Anal. Chem.', 329, 750 ('88).
- 4) Anal. Sci., 13, 199 ('97).
- 5) Fresenius 'Z. Anal. Chem.', 225, 121 (1967).

長谷川 佑子 氏

(Yuko HASEGAWA
東京理科大学理学部第二部数学科嘱託教授)

1938 年 10 月東京都に生まれる。1962 年東京都立大学理学部化学科卒業。1964 年同学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。1964 年東京理科大学理学部化学科助手、1976 年講師、1978 年助教授、1988 年教授、2004 年定年退職、2004 年専任嘱託教授、2005 年から現職。1971 年東京都立大学より理学博士授与。1974～1976 年フロリダ州立大学 (G. R. Choppin 研究室) へ東京理科大学在外研究員として研究留学。1994・1995 年度関東支部副支部長、1977・1978 年度「ぶんせき」、1983・1984 年度「分析化学」、1991～1993 年度「Analytical Sciences」編集委員、1991・1992 年度編集理事、2000～2002 年度「分析化学」編集委員長。



【業 績】

協同効果を利用した溶媒抽出の研究と学会への貢献

長谷川佑子君は、溶媒抽出系で起こる協同効果にかかわる諸現象を熱力学的に解明する基礎研究に従事した。その結果に基づき、溶媒抽出効率を支配する因子を化学量論的に考察した。さらに、蛍光増感作用のある複核錯体の調製に協同抽出を利用する等、溶媒抽出法の用途開発を試み、溶液化学併せて分析化学の発展に大きく寄与した。以下に同君の業績の概要を紹介する。

1. 溶媒抽出法による水溶液および有機溶媒中の錯体の生成定数の決定

同君の研究の進め方の特徴は、抽出にかかわる化学平衡を詳細かつ体系的に測定し、その実験データを各個平衡に分けて忠実に解析することにある。その手法を使い、金属イオンと水溶液中で安定な錯体を作らない炭酸のような弱酸との錯体をはじめとする多くの錯体の安定度定数を協同抽出を利用して算出した。

さらに、ランタノイド (Ln) の、種々のルイス塩基と β -ジケトンによる協同抽出データを解析し、これらの三元錯体の生成定数のランタノイド系列での大きさの序列がルイス塩基の種類によってどのように異なるかを調べた。 α -ヒドロキシカルボン酸の入った三元錯体の生成定数は原子番号の増加とともに急激に減少するが、水相中では錯体は原子番号の増加とともに安定になることから、 α -ヒドロキシカルボン酸は軽 Ln に対しては協同抽出剤として、重 Ln に対してはマスクング剤として働き、Ln の相互分離に有用な試薬になり得ることを示した。

2. 協同抽出の効率を支配する有機溶媒並びに水分子

有機溶媒中でのトリス (β -ジケトナト) Ln の水和数を蛍光寿命測定と有機相の水の濃度のカルフィッシャー電量滴定法による測定、さらにルイス塩基との錯体生成時の熱量変化を熱量計で算出することにより、安定度の Ln 系列での序列が一座配位子と二座配位で異なるのは、Ln^{III} との結合力の違いによるエンタルピー変化のみならず、Ln^{III} の水和分子を錯形成時に配位子がどのくらい離脱できるか、つまりエントロピー変化にもよることを明らかにして、有機溶媒中での錯形成に及ぼす水分子の影響を明確に説明した。

さらに同君は、抽出効率が抽出剤と有機溶媒の相互作用による可能性があることを、溶液の赤外吸収スペクトル解析によって明らかにした。

以上のように、協同抽出を研究対象にすることによって、溶媒抽出における水と有機溶媒の役割を化学量論的に明らかにし、分離化学の発展に寄与した。

3. 機能性材料としての複核錯体

ランタノイドイオンは f 軌道電子に由来する顕著な光学特性、磁気特性を有する。d 軌道に電子をもつ金属イオンも同様に磁気特性等に顕著なものがある。f 電子と d 電子をもつ複核錯体を調製して両方の特性を併せ持ち、さらに f-電子と d-電子の相互作用による新しい機能の出現を期待して、協同効果を利用した溶媒抽出で複核錯体を調製する方法を考案した。 β -ジケトンと d-遷移金属を埋め込んだシッフ塩基をルイス塩基に使って、水溶液中の Ln イオンを協同抽出した。銅 (II) のシッフ塩基錯体と β -ジケトンを含むクロロホルムへ抽出すると、他の条件が同じでもシッフ塩基錯体の濃度が高くなるにつれて Ln^{III} の抽出は著しく増加した。その増加の割合は従来、大きな協同効果が現れることで知られていた topo (トリオクチルホスフィンオキシド) に匹敵するほど大きいものであった。従来、蛍光体には固体が専ら使われていたが、鮮明な蛍光を発するには均質かつ細微粒子であることが不可欠である。溶液中の溶質は当然、均質かつ細かいので、上記知見は溶媒抽出法を他分野で利用する用途開発の提案でもある。

4. 分析化学教育と日本分析化学会への貢献

「ぶんせき」入門講座への執筆を通じての会員教育、さらには「分析化学」の委員長時代、若手研究者の初投稿論文特集を提案し、「初めて書く論文は日本語で」と呼びかけ、論文作りのきっかけを与えることから若手の教育、ひいては分析化学誌の発展に貢献した。

Asianalysis VI (2001 年) では General Secretary を務め、この会議を通じて、アジア諸国の学生との交流・教育にかかわり、現在なお、教育・相談 (留学・移民等) の相手を務めておられる。

関東支部では支部幹事、常任幹事、監事、副支部長を歴任され、支部の運営と発展に尽力された。

以上、長谷川佑子君の熱力学的手法を用いた溶媒抽出系の解析による研究業績と学会への寄与は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔東京理科大学薬学部 中村 洋〕

文 献

- 1) "Solvent Extraction Chemistry", (Marcel Dekker, New York), ('78).
- 2) J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1487 ('80).
- 3) J. Trace Microprobe Techn., **16**, 1 ('98).
- 4) Anal. Chem., **71**, 5060 ('99).
- 5) Inorg. Chim. Acta, **303/2**, 291 ('00).
- 6) Bull. Chem. Soc. Jpn., **74**, 1879 ('01).
- 7) Anal. Chim. Acta, **428**, 149 ('01).
- 8) Anal. Sci., **17**, 221 ('01).
- 9) 分析化学, **51**, 715 ('02).
- 10) Talanta, **63**, 625 ('04).

山田 碩道 氏

(Hiromichi YAMADA
元名古屋工業大学大学院工学研究科教授)

1942 年 4 月名古屋市に生まれる。1967 年名古屋大学理学部化学科卒業。1969 年名古屋大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。1969 年岐阜大学工学部助手。1975 年同大学工学部講師。1977 年名古屋大学より理学博士授与。1982 年岐阜大学工学部助教授。1990 年名古屋工業大学工学部助教授。1999 年同大学工学部教授。2003 年改組により同大学大学院工学研究科教授。2006 年同大学定年退職。1997, 1999 年日本分析化学会中部副支部長。2000 年同会中部次期支部長。2001 年同会中部支部長。2002～2003 年同会中部支部監事。2004 年～同会中部支部参与。2004 年日本分析化学会理事。2003～2005 年日本溶媒抽出学会理事。2003～2004 年 *Solv. Extr. Res. Dev., Japan* 編集委員長。

【業績】

溶媒抽出法における溶媒効果に関する基礎的研究

山田碩道氏は、2 相間分配平衡の詳細な解析に基づき溶媒抽出法の基礎的研究を行ってきた。金属イオンの抽出試薬としてカルボン酸に着目し、多核錯体を生成する複雑な抽出平衡を独自の解析法を確立することにより明らかにしてきた。30 種類以上のカルボン酸と種々の溶媒を用いた抽出系を対象として、多核錯体生成や多種の抽出種が共存する抽出系を詳細に平衡解析し、カルボン酸や溶媒が抽出平衡におよぼす影響について溶液化学的考察を行ってきた。岐阜大学、名古屋工業大学において分析化学に関連する講義や実験の指導を行い分析化学の啓蒙に努めるとともに日本分析化学会（特に中部支部）の活性化と発展に尽力してきた。以下にその業績の概要を紹介する。

1. 溶媒抽出における多核錯体生成に対する平衡解析法の確立

従来の分配比の式に代わり、有機相の金属イオンの総濃度の式 ($C_{M,o} = \sum_j [M_j A_{nj} (HA)_a]_o$) を展開し、重合度の異なる化学種や多種の付加錯体が抽出される種々の複雑な抽出系を詳細に解析してきた。これら一連の成果は、無機および放射化学の分野で定評のあるシリーズ学術誌に総説としてまとめられている¹⁾。この平衡解析法の有効性は当該分野の研究者の認めるところであり、現在では一般的な方法として広く利用されている。

2. 溶媒抽出における抽出剤および溶媒に関する研究と低有害性抽出溶媒の開発

有効な溶媒抽出法を確立するためには、抽出試薬自身の分配平衡に関する情報が不可欠であるとの立場から、種々のカルボン酸の分配平衡を解析し、分配平衡における新しい規則性を見だし分配定数や 2 量化定数を推察する方法を確立した²⁾。また、溶媒への水の溶解度が分配定数や 2 量化定数とよい相関性を示すことを明らかにし、抽出溶媒の性質を示すパラメーターとして有効であることを提案した³⁾。

広く知られていたカルボン酸銅(II) の 2 量体の抽出に関して種々の抽出系を解析し、有機相における 2 量化反応を正則溶液論を用いて定量的に説明した⁴⁾⁵⁾。

また、溶媒抽出の有用な溶媒である塩素系有機溶媒の有害性に早くから着目し、一連の基礎的研究の結果をその代替溶媒の開発に活用して成果をあげてきた。まず、ベンゼンに 1-オクタノールや 2-オクタノンを種々の割合で混合した溶媒を検討し、特定の割合で調製した混合溶媒がクロロホルムに匹敵することを示した⁶⁾⁷⁾。さらに、アルコールやケトンとアルカンとの混合溶媒が、低有害性溶媒として有用であることを明らかにした。また、混合比を調節することで混合溶媒の性質を連続的に変化できることを利用して、イオン対抽出系ではイオン対生

成定数やイオン対分配定数⁸⁾を、8-キノリノールによるキレート抽出系では水相における抽出種の生成定数や抽出錯体の分配定数⁹⁾等を独自の解析法を用いて算出し、抽出平衡に新しい考察を展開している。

また、溶媒和したプロトンに対陽イオンとするヘテロ環アゾ化合物のイオン対抽出平衡を、アルコール/オクタノール混合溶媒を用いることにより定量的に説明した、このとき 1-オクタノールのみが特異的に抽出性が高いことも明らかにしている¹⁰⁾。

3. 社会的活動および分析化学教育への貢献

また、岐阜大学、名古屋工業大学において、37 年にわたり、分析化学の研究と教育に尽力し、多くの学士、修士および博士を社会に送り出してきた。この間、分析化学の教科書「定量分析の化学」、演習書「ポイント分析化学演習」を共同執筆し、化学関係の辞典、全書、便覧の出版にも分担執筆者として協力し、分析化学の教育に貢献した。学内における公開講座、学外での出張講義においても分析化学の啓蒙に努めた。また、曹洞宗の「グリーンキャンペーン」の一環として行われた第一次酸性雨調査（1998 年～2002 年）では、全国 500 箇所の観測点の一つを受け持ち、調査終了後、酸性雨調査の意義などについて宗報に発表し専門分野外でも分析化学の啓蒙に貢献している。

4. 日本分析化学会への貢献

山田碩道氏は、日本分析化学会中部支部において、支部長をはじめ、3 期にわたり副支部長（次期支部長を含む）を務めた。中部夏期セミナー等種々の行事に積極的に協力するとともに、1997, 1999 年には実行委員長として分析化学講習会を運営し本事業を軌道に乗せるなど、日本分析化学会中部支部の活性化に尽力した。これらの業績に対して、2003 年度の中部分析化学功績賞が授与されている。また、2004 年度には日本分析化学会理事を担当するなど、日本分析化学会の発展に大きく寄与した。

以上のように、山田碩道君の分析化学分野での教育・研究への貢献、並びに日本分析化学会への貢献、社会的貢献は顕著なものがある。

〔豊橋技術科学大学工学部 神野清勝〕

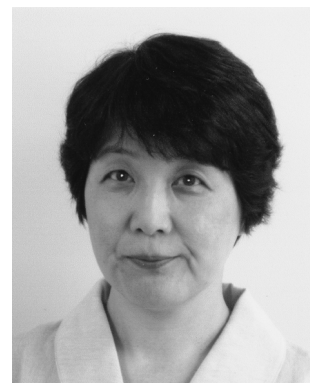
文 献

- 1) *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **29**, 143, ('85). 2) *Anal. Sci.*, **13**, 897 ('97).
- 3) 分析化学, **51**, 759 ('02).
- 4) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3302 ('83).
- 5) *ibid.*, **57**, 2847 ('84).
- 6) *Talanta*, **42**, 789 ('95).
- 7) *Anal. Sci.*, **12**, 419 ('96).
- 8) *ibid.*, **13**, 545 ('97).
- 9) *ibid.*, **22**, 371 ('06).
- 10) *ibid.*, **17**, 291 ('01).

赤羽 勤子 氏

(Isoko AKABANE)
(多摩化学工業株式会社高純度材料部部長)

1979 年北海道大学農学部卒業。1986 年多摩化学工業株式会社に入社。川崎研究所主任研究員、課長を歴任後 2006 年より現職および高純度分析センター部長を兼任。日本分析化学会関東支部常任幹事、本部会計理事、役員等候補者選考委員、常議員、「分析化学」論文賞審査委員、「ぶんせき」編集委員を歴任。



【業 績】

超高純度分析用試薬の評価法開発

赤羽勤子氏は、多摩化学工業株式会社に入社以来、一貫して超高純度分析用試薬の評価方法の研究に従事してきた。対象とした試薬は、硝酸、塩酸、硫酸、フッ化水素酸、過酸化水素水、硫酸、過塩素酸、臭化水素水、アンモニア水、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 等であり、いずれも化学分析用試薬の根幹をなすものである。同氏が開発した評価方法により品質保証された超高純度分析用試薬は、今や世界的規模で普及し、半導体産業、環境化学、生化学、地球化学、材料開発などの幅広い分野で pg/g (ppt) レベルの極微量元素の分析に不可欠な存在となっている。同氏は、上記の業績のほか、本学会の標準物質の製造ならびに共同分析等へ貢献し、超微量元素分析の信頼性向上に寄与するところ多大なものがある。同氏の主な業績は、以下のように三つに大別することができる。

1. 超高純度分析用試薬の評価法の開発^{2)~4)6)~10)}

多摩化学工業株式会社の超高純度分析用試薬は、ng/g (ppb) レベル以下の元素を定量するための試薬であり、当初、自社の高純度材料開発時の評価分析用として開発された。折しも 1980 年代に入り半導体産業の材料高純度化傾向が強まる中、その純度の高さから社外からの供給への要望が高まったのを機に市販化されたものである。この市販化が可能となったのは、赤羽氏が ICP 質量分析あるいは電気加熱原子吸光分析を駆使して試薬中 ppt レベルの約 30 元素を十分正確に定量することに成功し、品質保証ができたからに他ならない。当時、ppt レベルの極微量元素分析を可能にする分析手法、実験環境、測定装置などが確立されていない時期に、ブランク源となる不純物の含有率が保証された高純度試薬が購入できることになったため、日本の微量分析技術は、真値により近い信頼性の高い定量値が得られるようになり、世界に先駆けて飛躍的に発展した。現在、多摩化学工業株式会社の超高純度試薬の品質の高さは世界的に認められ、日本の技術水準の高さを示す指標の一つともなっている。

超高純度試薬の利用は、ブランク値を下げ分析装置の性能を十分に発揮させることや、検出限界の見極めを可能にすることなどを通じて、機器分析の発展にも大きく寄与している。さらに、この超高純度試薬の開発の基盤となった超微量元素分析での汚染対策法は、試薬のさらなる品質向上につながっており、評価技術の確立に努めた赤羽氏の功績はきわめて大きい。また、同氏は、試薬の品質管理、品質向上のための微量元素分析における容器や実験環境などからの汚染への対策方法や、ppt, ppq レベルで見えてきた事象などを学会発表、セミナー、論文等で紹介している。それらの対策方法や新知見は、半導体関連産業やその他の産業で材料の高純度化に貢献し、環境化学、生化学、地球化学などの多方面の専門家によりしばしば引用されている。

2. 新試薬の提供¹⁾

生体試料や環境試料の前処理に鉍酸を使用すると、ヨウ素、

臭素、塩素、ホウ素、ヒ素、セレンなどの元素は揮散しやすく、一般に定量が困難である。赤羽氏は、TMAH を用いて生体試料や環境試料を分解すると、これらの元素を損失することなく正確に定量できることを立証、この手法を新技術として普及させた。また、ISO で規格化されたウエハー表面分析用のフッ化水素酸と過酸化水素酸の混合液を、濃度、不純物元素濃度を保証した製品として開発・販売し、ウエハー表面分析の効率と信頼性を著しく向上させることに貢献した。

3. 標準物質・標準溶液の調製

1) ウラン・トリウム分析用二酸化ケイ素標準物質

本会から最初に頒布された二酸化ケイ素標準物質の認証値決めの共同分析に参加し、ICP 質量分析によりウランとトリウムの測定を行った。

2) 河川水標準物質

本会の無機成分分析用河川水標準物質の作製にあたり、超高純度分析用試薬の製造で培った汚染の少ない高度な技術が評価され河川水採取から認証値決定までを担当した。

この標準物質は、主成分である K, Na, Mg, Ca のほか、Al, Pb, Cr, Cu, Cd, As, Se, Mo などの ppb~ppt レベルを認証したものであり、1996 年に頒布を開始した 1 次ロット分はすでに完売した。現在、2 世代目となる製品 500 セットが作成され、溶液の微量元素分析における分析値の信頼性確保に貢献している。2001 年の日本分析化学会第 50 年会では、本標準物質の調製の功勞に対して本会より感謝状が贈られた。

3) ICP-OES 用標準溶液

プラズマ研究会からの依頼でプラズマ研究会会員用 ICP-OES 用混合標準溶液を調製し、均一性の高い標準液としてクロスチェック等で使用され ICP-OES の信頼性向上に貢献した。

また、赤羽氏は、分析試薬の専門家として JIS 作成委員会においても活躍している。例えば、2001 年には「高周波プラズマ質量分析方法通則」作成委員会にて ICP-MS を用いた分析の応用として高純度試薬について担当し、2003 年には「化学分析基礎用語」改訂委員会にて試薬に関する項目を担当した⁵⁾。

以上、赤羽勤子氏は、極微量元素分析の研究を通して世界に通じる超高純度分析用試薬の製品開発と品質向上を実践し、さらには本会の標準物質の開発にも貢献して超微量元素分析の信頼性向上に果たした功績は顕著である。

〔千葉大学 小熊幸一〕

文 献

- 1) *Plasma Source Mass Spectrom.*, **85**, 94 ('90)
- 2) ぶんせき, **1991**, 504.
- 3) *Proceeding of the NIPR Symposium on Polar Meteorology and Glaciology*, No. 9, p. 33 ('95).
- 4) *Atmospheric Environment*, **33**, 1457 ('99).
- 5) “分析化学便覧”, 工業薬品 (分担執筆), (丸善), ('99).
- 6) *ケミカルエンジニアリング*, **45**, 212 ('00).
- 7) *PEMAC Newsletters*, No. 11, p. 10 ('02).
- 8) “分析試料前処理ハンドブック” (分担執筆), (丸善) ('03).
- 9) *クリーンテクノロジー*, **12**, 40 ('02).
- 10) ぶんせき, **2004**, 372.

高田 九二雄 氏

(Kunio TAKADA)
(東北大学金属材料研究所講師)



1943 年 9 月新潟県新潟市(現新潟市)に生まれる。1966 年 3 月山形大学文理学部理学科卒業。
1966 年 4 月東北大学金属材料研究所助手に任用。1995 年 2 月東北大学金属材料研究所講師に任用現在に至る。1990 年東北大学にて工学博士号授与。1990 年から 1994 年まで日本分析化学会東北支部幹事。1992 年第 53 回分析化学会討論会実行委員。1996 年日本分析化学会第 45 年会実行委員。1997 年以降、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セミナー」「金属分析技術セミナー」「分析化学基礎セミナー」セラミックス原料・鉱石類分析技術セミナー」講師を歴任。日本学術振興会製鋼第 19 委員会委員。趣味は旅行。

【業 績】

高純度鉄及び鉄合金中微量元素定量法の確立

金属材料の物理的・化学的な特性は、その材料を構成する主成分元素の種類とその組成割合、微量元素の種類と含有率、及び材料の結晶組織によって決まることがよく知られている。高田九二雄君はそれらをふまえ、金属材料開発研究者との共同実験において、開発研究材料中の微量から超微量各種元素を化学分離—分光分析法によって定量する方法を研究し、新しい分析技術を開発した。同時に、その成果を開発研究材料中の各種微量元素含有率評価に適用してきた。分析対象試料は主に高純度鉄及び鉄合金などの金属材料であり、測定に用いた分光分析法は電気加熱原子吸光法 (ET-AAS)、ICP 発光分光分析法 (ICP-OES)、高分解能 ICP 質量分析法 (HR-ICPMS)、吸光光度法、非分散赤外線吸収法などである。

検討・開発した化学分離法は、パラジウム共沈分離法、テルル共沈分離法、水酸化ベリリウム共沈分離法、気化分離法などである。更に、適用条件などに改良を加えた分離法には、二酸化マンガ (MnO₂) 共沈分離法、4-メチル-2-ペンタノンによる主成分鉄抽出除去法がある。化学分離により主成分元素を除くことによって、測定に使用する高性能分析装置の特性を十分に発揮させることができる。以下に、同君の主な業績について説明する。

1. Pd 共沈分離—ET-AAS 法の開発

開発したパラジウム共沈分離法は、パラジウムを共沈剤とし、鉄鋼、各種金属及び合金などの硫酸溶液、硫酸—リン酸の混酸溶液やフッ化水素酸共存溶液からアスコルビン酸還元により微量セレン、テルル、金、銀などを選択的に分離するものである。沈殿は少量の酸に溶解し ET-AAS で定量する。パラジウムを共沈分離でキャリアーとして、原子吸光測定では化学修飾剤として機能させるところに方法の特長と新規性がある。

2. Te 共沈分離—ICP-OES 及び ICP-MS 法の開発

テルル共沈分離法は、テルルをキャリアーとし、塩酸溶液中から塩化スズ(II)還元により超高純度鉄試料から白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムなどの白金族元素を共沈分離する方法である。共沈後のこれら微量元素は ICP-OES や HR-ICPMS で定量する。

3. 水酸化ベリリウム共沈分離—吸光光度法の開発

水酸化ベリリウム共沈分離法は、高純度鉄及びタングステンなどを多量に含む鉄鋼中の微量リン、ヒ素をアンモニアアルカリ溶液から選択的に分離するユニークな方法である。本法は、日本工業規格 JIS G 1214「鉄及び鋼—リン定量方法」の附属書 1 (規定) モリブドリン酸青吸光光度法に採用されている。

4. 気化分離—ICP-OES 法の開発

気化分離としてホウ酸メチル蒸留分離法を検討し、蒸留—吸

収液乾固操作の時間を大幅に短縮できた。これにより、ホウ素分析の操作時間が従来の方法の 5 分の 1 ほどの 30 分に短縮でき、化学分析法として迅速性が加味された。

5. MnO₂ 共沈分離—ICP-OES 法の開発

二酸化マンガ共沈分離法は、酸性溶液から分離できる数少ない方法であり、ヒ素、アンチモン、スズなどの微量元素を同時に共沈できる特異性のある分離法である。この分離法により、試料主成分である鉄の発光スペクトルの影響を受けることなく、これら元素が ICP-OES で定量できるようになった。

6. 4-メチル-2-ペンタノン抽出分離—HR-ICPMS 法の開発

4-メチル-2-ペンタノンによる主成分鉄抽出除去法は、東北大学金属材料研究所で戦後間も無い頃より伝統的に検討されており、使用されている方法である。一方、微量から超微量各種元素を定量するためには、操作ブランクを低減させる必要がある。試薬の選定、容器類の材質の選定、容器類の洗浄法及び保管法の検討、実験者を含めた実験環境の清浄化 (クリーンルームではない) などにより操作ブランクを低減化させ、多くの微量元素の定量を可能にした。

7. 金属試料の固体直接 ET-AAS 法の開発

微小金属試料を固体のまま黒鉛炉に入れ、加熱原子化し、試料中の微量鉛、ビスマス、亜鉛などを定量する方法である。更に、吸光シグナルの形から、これら微量元素が金属試料内で偏析しているか否かを判別できることを示した。

8. 試料表面及び試料内部炭素の赤外線吸収法による分別定量法の開発

管状炉燃焼—赤外線吸収法の装置の燃焼部を外気から遮断する装置を考案したことによって、金属試料表面吸着炭素と試料内炭素を精度良く分別定量することを可能にした。

以上、高田九二雄君の高純度鉄及び鉄合金中微量元素定量法の確立は分析化学の発展に寄与するところ顕著なものであり、分析技術の発展に極めて優れた貢献をなしたものである。

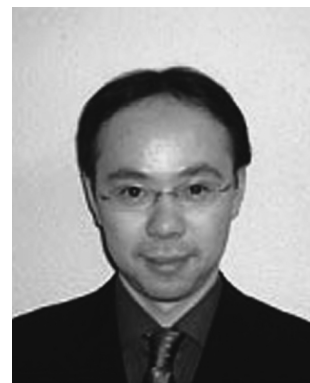
[JFE テクノリサーチ株式会社 石橋耀一]

文 献

- 1) *Anal. Chim. Acta*, **297**, 443 ('94).
- 2) *ibid.*, **312**, 157 ('95).
- 3) *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 577 ('96).
- 4) *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 344 ('00).
- 5) *Mater. Trans.*, **43**, 111 ('02).
- 6) *Materiaux & Techniques—No. HORS SERIE—Decembre*, **2003**, 21.
- 7) 分析化学, **43**, 569 ('94).
- 8) *Talanta*, **33**, 691 ('86).
- 9) *Materiaux & Techniques—No. HORS SERIE—Decembre*, **2003**, 26.
- 10) *Materiaux & Techniques—No. HORS SERIE—Decembre*, **2003**, 31.
- 11) *Microchemical J.*, **49**, 291 ('94).
- 12) まてりあ, **33**, 84 ('94).
- 13) 同上, **33**, 307 ('94).
- 14) 分析化学, **50**, 383 ('01).
- 15) 同上, **29**, 675 ('80).
- 16) *Talanta*, **29**, 849 ('82).
- 17) *Anal. Sci.*, **13**, 867 ('97).

加 藤 大 氏

(Masaru KATO
静岡県立大学薬学部講師)



1970 年 7 月東京都に生まれる。1994 年東京大学薬学部卒業，1999 年同大学院博士課程修了。Stanford 大学化学科 (R. N. Zare 教授) Postdoctoral Research Fellow，2000 年静岡県立大学薬学部講師 (豊岡利正教授)，2006 年東京大学ナノバイオ・インテグレーション研究拠点及び東京大学大学院工学系研究科特任助教授。2002 年から 2006 年に科学技術振興機構戦略的創造研究さきがけ研究員を兼務。在学中は今井一洋教授の指導を受け，「HPLC 用低分子型キラル固定相における分離機構の解析」で博士 (薬学) の学位を得る。現在は，生体機能の解明を目指した高性能解析法の開発研究に取り組んでいる。趣味は，スポーツ観戦。

【業 績】

固定化生体物質を利用する高性能分離法の開発

加藤大君は，生体物質や充填剤等の機能性物質を目的の微小領域に固定化する方法を開発し，その応用研究として，微量な生理活性物質を短時間で解析することに成功した。以下に同君の主要な研究業績を記す。

1. 分離機構の解析と高分離能を示す分離カラムの開発

生体中のホルモンや遺伝子などの解析が重要となるに従い，混合試料中の微量成分の分析や多成分の網羅的解析の目的から，分離能のより優れた分析カラムが渴望されている。そこで加藤君は分離機構を解析するために，固定相の作製にゾル-ゲル反応を利用することとし，反応の過程を詳細に検討して，多種類のモノリス型カラムを調製した。また光反応を利用した高分離能を有する逆相及び光学分割用カラムの調製法も開発した¹⁾²⁾。この方法で作製したカラムの理論段数は数十万段/m に達し，微量な試料を数分以内で短時間分析することが可能になった。

また固定相と試料との相互作用についても詳細に検討し，新規固定相の開発に成功した。例えば，NMR によりキラル固定相に修飾された光学活性体 (ジニトロベンゾイルナフチルグリシン誘導体) と試料との間で形成される相互作用を解析し，分離特性の異なったキラル固定相を開発した³⁾。このように分子の認識機構を解析することで，目的化合物に最適な高性能カラムを開発する手法は極めて有効であり，生体や環境試料中の目的成分に応じた高性能分離カラムの開発に道を拓いた。

2. 微小構造体を利用した分析法の開発

生体物質は，優れた機能を有するが，多量入手が容易ではなく，また長期間その機能を維持することも困難であった。同君は，アルコキシシランの加水分解および重合反応が，緩和な条件下で進行し，生成する高含水ゲルは生体内と類似した水分量であり，生体物質の固定化に適していると考えた。そこで高含水ゲルを用いたタンパク質等の生体物質を固定化する方法を開発した。本法を用いてアルブミンを内径 75 μm の細管に固定化した分離カラムを作製したところ，生理活性物質 (薬物，アミノ酸) の光学異性体を良好に分離できた⁴⁾。また，その認識能は水溶液に溶解したアルブミンと類似していることを明らかにした。あらかじめ細管を用いてカラムを調製することにより，従来法と比較して固定化に要したタンパク質および試料量は，数千分の 1 以下であり，さらに固定化したタンパク質は繰り返し利用できるなど，コストパフォーマンスの点でも優れた特性を有していた。

次に同様な手法で酵素を固定化することで，酵素反応，基質と生成物との分離を一本のカラム内で行える効率的な分析システムを構築した。その一例として，タンパク質分解酵素であるペプシンを細管の上端から 1.5 cm の区間に固定化して，タンパク質の加水分解および生成物の分離を行うカラムを作製し，さらに同カラムと質量分析装置とをオンラインで接続した。試料にインスリンとリゾチームを用いた結果，それぞれのアミノ酸配列の 100, 73% を検出，同定できた⁵⁾。このように反応，分離，検出の各操作をオンラインで連結することで，試料や固定化するタンパク質量の軽減に加え，分析時間の短縮，抽出操作の簡略化等，分析法の簡便化が達成された。

さらに同固定化法は，細管のみならず多孔質体表面への生体物質の固定化にも有効である。マイクロタイタプレートの各ウェルの大きさに適合する多孔質体を作製し，その表面にトリプシンを固定化すると，タンパク質などの大きな物質も効率的に消化した⁶⁾。

同君は，この方法でこれまでに 5 種類のタンパク質や生体物質の固定化に成功しているが，これら生体物質は固定化することで，①繰り返し利用が可能，②活性の上昇，③耐久性の向上，④固定化によって複数の機能を容易に組み合わせることができるとの特徴が得られている⁷⁾。

3. プラスチック製マイクロチップを利用した分析法の開発

マイクロチップを用いた分析法は，微量な試料を短時間で解析できることから，様々な分析操作をチップ上に集積化することが期待されている。

プラスチック製マイクロチップは，安価であるが試料の非特異的な吸着が起りやすいため，生理活性物質の分離には適していない。そこで同君は，吸着を抑制する添加剤を探索し，デンプン誘導体の優れた抑制効果を見いだした。泳動液にデンプン誘導体を添加することでアミノ酸，ペプチド，タンパク質が短時間で良好に分析可能となった⁸⁾⁹⁾。

また既に，マイクロチップを用いた実試料分析にも成功している。これらの成果は，今後予想されるマイクロチップの汎用化に大いに貢献すると考えられる。

このように，加藤 大君の極めて独創的な分析法の開発は，集積化した微小空間内での高効率な解析を可能にするものであり，分析化学の発展に貢献するところが大きい。

〔東京理科大学薬学部 中村 洋〕

文 献

- 1) *J. Chromatogr. A*, **924**, 187 ('01).
- 2) *Anal. Chem.*, **73**, 3921 ('01).
- 3) *Biomed. Chromatogr.*, **15**, 227 ('01).
- 4) *Anal. Chem.*, **74**, 1915 ('02).
- 5) *ibid.*, **76**, 1896 ('04).
- 6) *ibid.*, **77**, 1813 ('05).
- 7) *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, 50 ('06).
- 8) *Anal. Chem.*, **76**, 6792 ('04).
- 9) *Electrophoresis*, **26**, 3682 ('05).

北川 慎也 氏

(Shinya KITAGAWA)
(名古屋工業大学大学院工学研究科助教授)

1970 年 7 月富山県に生まれる。1993 年名古屋工業大学工学部応用化学科卒業。同年、名古屋工業大学工学部応用化学科研究補助員。1999 年、同大学大学院ベンチャービジネスラボラトリー博士研究員。2000 年、同大学工学部応用化学科助手。2003 年、同大学大学院工学研究科物質工学専攻助教授。学生時代及び研究補助員時代は津田孝雄教授の指導を受け、電気クロマトグラフィー及びその関連技術の研究に従事。1998 年「イオン・帯電粒子の電場での挙動を用いる分析に関する研究」で博士(工学)の学位を得る(広島大学)。現在は、電気クロマトグラフィーの高性能化、新規分離場の開発などに関する研究を主として行っている。趣味は読書と音楽鑑賞。



【業 績】

電気クロマトグラフィーの高性能化に関する研究

キャピラリー電気クロマトグラフィー(CEC)は、クロマトグラフィー分離と電気泳動分離が同時に進行する複合型の分離分析手法であり、近年タンパク質・ペプチドなどの生体試料の分離や環境分析など様々な応用例が報告されている。北川慎也君はこれまで電気クロマトグラフィーの高性能化に関する研究を精力的に行い、独創性の高い研究を展開してきた。以下に、同君の主要な業績を記す。

1. クロマトグラフィー分離と電気泳動分離の調和を目指した研究

同君は、圧力差流を用いる CEC において、ODS 修飾シリカゲル充填剤やイオン交換樹脂を充填したキャピラリーカラムを用い、電気泳動による分離の改善、分析時間の短縮など、CEC 分離における電気泳動の有効性を明らかにした¹⁾²⁾。スプリットフローを用いたグラジエントキャピラリー電気クロマトグラフをペプチド分離に適用し、親水性相互作用クロマトグラフィー分離に電気泳動分離を併せることで、分離能力を大きく向上させることに成功した³⁾。

また、移動相組成のグラジエントによる試料の保持と電気泳動移動度のコントロールに加え、印加電圧の変化によっても電気泳動速度をコントロールする「デュアルグラジエント電気クロマトグラフィー」の開発を行った。この方法をオルトフタルアルデヒドでラベル化を行ったアミノ酸分析に適用し、分析時間の短縮と分離能力の向上に成功している。また、デュアルグラジエントを行うことで理論段数を大きく向上(最大3倍程度)させることに成功している。

2. 分配平衡への電場の寄与に関する研究

同君は、CEC において電気浸透流や電気泳動を発生させるために行われている電圧印加が、イオンおよび中性試料の両者の保持にも影響を与えていることを初めて見いだした^{4)~7)}。ここでは、微小充填カラムなどを用いて基礎検討を行い、試料の保持が充填剤の表面電位に依存して変化することや、保持変化のパターンが試料種ごとに異なることを明らかにした。またこの現象を応用し、試料溶液を連続供給したカラムに対してパルス電場を印加し、その際に起きる一時的な平衡状態の変化を利用した新しい試料注入法を開発した⁸⁾。この方法では、キャピラリーカラムの内径が非常に小さい極微小キャピラリーカラムにおいても、適正量の試料注入が可能である。

さらに同君は、直流電場ではなく交流電場を印加して試料の保持をコントロールする「交流電気クロマトグラフィー」を新たに開発した⁹⁾。この方法により、印加電圧強度および周波数の二つの因子による保持挙動のコントロールを行うことを可能とするとともに、保持の変化が特異的に減少する周波数帯が存在することを見いだした。さらに、電場による保持挙動変化の試料依存性は、直流よりも交流電場のほうが顕著であることを明らかにし、交流電圧印加による試料保持のコントロールでは、直流電圧印加よりも高い選択性を得られる可能性を示した。

3. 新規分離場に関する研究

同君は、電気クロマトグラフィー分離において重要な役割を担っている新たな分離場の開発を精力的に行っている。通常のクロマトグラフィーで用いられる分離カラムは、カラム軸方向における化学的性質や線流速が一定であるが、カラム軸方向における化学的性質と線流速の両者を同時に変化させることにより、いずれか一方の変化だけでは発現しない独特の試料選択性が得られることを明らかにした¹⁰⁾。この挙動を実現する「デュアルグラジエントカラム」を新たに開発し、これを用いることによって、アイソクラティック溶離にもかかわらず、移動相組成のグラジエントを行った場合と同様の効果を得ることに成功した。

また、金被覆されたポリスチレン粒子表面に自己組織化されたチオール分子が固定相を形成した、全く新しい充填剤を開発した¹¹⁾。この新規充填剤は、シリカゲルを基体とする通常の ODS 充填剤と比較して多環芳香族に対する保持が大きいだけでなく、有機溶媒濃度に対して特異的な保持の依存性を示すなど、ユニークな特性を有することを明らかにしている。

以上のように、北川慎也君は電気クロマトグラフィーの高性能化に関して極めて独創性の高い研究を精力的に展開している。これらの研究成果が、分析化学の発展に貢献するところは極めて大きいと考えられる。

〔千田分析技術研究所 千田正昭〕

文 献

- 1) *J. Microcol. Sep.*, **6**, 91 ('94).
- 2) *ibid.*, **9**, 347 ('97).
- 3) *J. Chromatogr. A*, **1044**, 305 ('04).
- 4) *Anal. Sci.*, **14**, 571 ('98).
- 5) *Electrophoresis*, **20**, 9 ('99).
- 6) *Chromatography*, **22**, 195 ('01).
- 7) *J. Chromatogr. Sci.*, **44**, 77 ('06).
- 8) *J. Microcol. Sep.*, **12**, 285 ('00).
- 9) *Anal. Chem.*, **75**, 3512 ('03).
- 10) *J. Chromatogr. A*, **1105**, 154 ('06).
- 11) *J. Chromatogr. A*, **1110**, 95 ('06).

佐藤 記一 氏

(Kiichi SATO
東京大学大学院農学生命科学研究科助手)

1971 年 12 月東京都に生まれる。1994 年東京大学農学部農芸化学科卒業。1996 年同学大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻修士課程を修了し、1999 年同専攻博士課程を修了。同年財神奈川科学技術アカデミー (KAST) インテグレートドケミストリープロジェクト研究員。2000 年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻助手に採用され、2003 年同学大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻助手。在学中は山崎素直教授の指導のもと「脱窒光合成細菌の生産する金属含有嫌気呼吸酵素に関する研究」で博士 (農学) の学位を得る。現在はマイクロチップを用いた生化学分析システムの開発に関する研究を行っている。趣味はペランダ農業。



【業績】

マイクロチップを用いたバイオ分析システムの開発

マイクロチップ電気泳動をはじめとする、分析システムのマイクロチップへの集積化が世界的に注目されている。佐藤記一君は生命科学領域における重要な分析法であるイムノアッセイと培養細胞を用いたバイオアッセイシステムをマイクロチップに集積化する研究に取り組み、新たなマイクロチップ分析システムを開発することに成功した。これらはマイクロチップ内の微小空間が持つ短い分子拡散距離や大きな比界面積といった特徴をより積極的に活かしたものであり、チップ化することにより反応の効率化などを実現している。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

1. マイクロチップイムノアッセイの開発

イムノアッセイは抗体を用いた分析法で、医療診断や生命科学領域の基礎研究などでは不可欠な分析法であるが、分析に数時間から一日近くを要するという欠点があった。同君は、この分析法をマイクロチップ化することに成功し、抗原抗体反応に要する時間を従来のおよそ 1/100 にまで短縮することにより、アッセイ全工程の所用時間を 30 分程度にまで短縮した¹⁾。これは、微小空間のサイズ効果によって実現したものと考えられ、チップ内に詰めたビーズ表面で反応を行わせるという独自のアイディアによってもたらされたものである。また、検出器として熱レンズ顕微鏡を用いることにより、感度の向上にも成功している。この新しい分析法について、単に原理検証を行うにとどまらず、検出系を改良した ELISA 法 (酵素免疫検定法) での分析²⁾や、分岐型マルチチャネルチップを用いたさらなる分析スループットの向上³⁾などに取り組んでいる。さらに、血清中の腫瘍マーカー分析や血漿中の心臓病マーカーの分析など実試料の分析にも応用し、本システムの実用性を実証している⁴⁾。また、一連の研究成果をもとに自動分析装置の開発が進んでおり、イムノアッセイのハイスループット化に大いに寄与するものと期待される。

2. マイクロチップを用いた細胞実験システムの開発

培養細胞の物質応答に関する研究は生命科学の最も基本的なものの一つであるが、優れた蛍光プローブが存在する場合を除いて迅速な微量分析を実現することは難しい。同君は、実験システムを細胞サイズに合わせて微小化することにより、超微量物質の経時変化分析を実現できるとの想定のもと、マイクロチップ内での細胞培養と化学分析用のマイクロ流路を組み合

わせた集積化細胞実験デバイスの開発を着想した。

同君は、まずチップ内壁の表面処理と酸素や栄養分などの物質供給条件を最適化することにより、チップ内の微小空間において動物細胞を培養する方法を確立した⁵⁾。その上で、ここに各種分析系を組み合わせることによって、様々なバイオアッセイシステムや細胞の分析を実現している。例えば、一枚のチップに溶液を流すだけでマクロファージ活性化物質のバイオアッセイをすることができる。マイクロチップ内にマクロファージを培養し、ここに刺激物質を加えるとマクロファージが活性化されて NO を放出するが、この NO を硝酸還元酵素とジアゾカップリング反応を順次組み合わせることにより発色させ、これを熱レンズ顕微鏡で検出することにより、NO 放出の経時変化を追うことが可能になり、マクロファージ活性化を検定できるという仕組みである⁶⁾。

そのほかにも、刺激に応じて神経細胞から放出される神経伝達物質の直接経時計測⁷⁾、肥満細胞から遊離されるヒスタミンをモニターすることによる抗アレルギー薬探索システム⁸⁾、肝がんや胃がん細胞を用いた抗がん剤感受性アッセイとその最適濃度検定チップ⁹⁾¹⁰⁾、アポトーシス過程における単一細胞の無標識イメージング¹¹⁾など、いくつものバイオアッセイシステムや細胞分析をチップ化することに成功している。これらのシステムは、より少数の細胞から経時変化を含めた細胞応答を簡便に計測することを可能としている。本システムは細胞を用いた新たな分析システムとして極めて独創的であり、基礎生命科学から創薬などの応用研究まで多くの分野において有用なものであると言えるだろう。

以上のように、佐藤記一君はマイクロチップを生命科学分野に応用し、従来法では不可能であったような、優れた性質を有する新たな分析システムの開発に成功している。その研究の独創性、応用の可能性の大きさなどの点において極めて優れた業績であり、分析化学のみならず、生命科学および医療の分野の発展に大いに貢献するものである。

〔東京薬科大学薬学部 楠 文代〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **72**, 1144 ('00). 2) *Lab Chip*, **4**, 570 ('04).
- 3) *Electrophoresis*, **23**, 734 ('02). 4) *Anal. Chem.*, **73**, 1213 ('01).
- 5) *J. Chromatogr. A*, **1111**, 233 ('06). 6) *Anal. Chem.*, **77**, 2125 ('05).
- 7) *J. Chromatogr. A*, **1111**, 228 ('06). 8) *Anal. Chem.*, **77**, 3309 ('05).
- 9) *Anal. Sci.*, **20**, 411 ('04). 10) *ibid.*, **22**, 87 ('06).
- 11) *Anal. Chem.*, **74**, 1560 ('02).

佐藤 浩 昭 氏

(Hiroaki SATO
(鈷産業技術総合研究所環境管理技術研究部門研究員))



1970 年 10 月神奈川県横浜市生まれ。1995 年東京理科大学大学院理学研究科修士課程修了、1998 年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。同大学難処理人工物研究センター博士研究員、名城大学農学ハイテクリサーチセンター博士研究員を経て、2002 年産業技術総合研究所環境管理技術研究部門研究員となり現在に至る。学生時代は、古谷圭一教授（東理大）、柘植 新教授（名大）の指導を受け、「プログラム昇温熱分解法を中心とした分析的熱分解法による機能性高分子材料のキャラクタリゼーション」で博士（工学）の学位を得る。現在は、新規ソフトイオン化法の開発と、化学物質と環境微生物群の相互作用解析に関する研究を行っている。趣味は、釣りと家庭菜園。

【業 績】

新規ソフトレーザー脱離イオン化質量分析法の開発と高分子分析への応用

佐藤浩昭君は、代表的なソフトレーザー脱離イオン化質量分析法（SLD-MS）である MALDI-MS に注目し、定量的なイオンの生成やマトリックス剤の選択などの諸課題を解決しながら、新しい高分子分析法を開発するとともに、マトリックス剤を用いない新しい原理に基づく SLD-MS を開発した。さらに、解析対象を微生物にも拡張して、高分子化学、生物学、および環境科学との境界領域に位置する分析化学の新たな方法論を開拓する一連の研究成果を上げてきた。以下に同君の主要な研究業績を記す。

1. 高分子材料の精密な組成解析法の開発^{1)~3)}

MALDI-MS は、ポリマーの絶対平均分子量および分子量分布を求めうる手法として注目されているが、多分散度が 1.1 を超えると分子量が異なる成分間のイオン化効率の違いが無視できなくなり、実際の分布を反映したマススペクトルを得ることができないという大きな課題があった。同君は、サイズ排除クロマトグラフィーによる分子量分画と各画分の MALDI-MS 測定とを統合するデータ処理法を考案することによって、広い分子量分布を有するポリマーの組成を精密に解析する手法を開発した。本法は、超臨界流体クロマトグラフィーの解析対象範囲を超える分子量 1 万以上のポリマー成分についても、重合度や化学構造が異なる高分子鎖ごとに精密な組成を求めることができる上、生分解性ポリエステル系の品質や分解特性に大きな影響を及ぼす環状ポリマー成分の広い分子量分布を詳しく解析できる、現時点で唯一の手法となっている。

2. 高分子材料と環境微生物の相互作用解析への分析化学的アプローチ^{4)~9)}

ポリマーなどの化学物質と環境微生物との相互作用を理解するための分析化学的アプローチの構築を目指して、ポリマーの生分解性を主題に研究を進めてきた。環境調和型材料として実用化への期待が年々高まっている脂肪族ポリエステル系生分解性ポリマーについて、生分解試験後に回収された試料の分子量分布や末端基の化学構造などの変化を、MALDI-MS および熱分解分析法を相補的に用いて解析することによって、ポリマーの生分解過程を分子レベルで明らかにする方法を開発した⁴⁾。本法を活用し、ポリエチレンオキシドを親水基とするアルキルフェノール系界面活性剤の微生物分解機構を解析し、最終的には内分泌かく乱作用との関連が指摘されているアルキルフェノール類にまで低分子量化されることを実証した⁵⁾。さらに、この生分解機構を詳細に解明するために、重酸素水を培養液に用いた同位体ラベル法による新たな微生物分解試験法を考案し⁶⁾、生分解過程でポリマー鎖の末端に取り込まれる重酸

素の挙動から、分解酵素の機能を推定する独創的な分析法を開発した⁷⁾。

一方、ポリマーなどの分解性を支配する環境微生物の多様性を評価するため、MALDI-MS で微生物を直接分析することによって、微生物を迅速に同定する方法論の開発にも着手している⁸⁾⁹⁾。現在、アルキルフェノール系界面活性剤の分解菌の種類と分解特性の関係を解析する研究を展開しており、これら一連の研究は、化学物質と環境微生物生態系の相互作用の解析、さらには微生物機能の高度化といった、新たな融合領域の発展において、SLD-MS という分析法の開発が決定的な役割をもつことを示した点でも意義深い。

3. 新しい原理に基づくソフトレーザー脱離イオン化法の開発^{10)~12)}

MALDI-MS は、測定試料に応じたマトリックス剤を試行錯誤的に選択する必要がある上、分子量数千以下の領域ではマトリックス剤を起源とするピークの妨害を受けやすいという大きな課題がある。そこで、マトリックス剤を用いない新しい SLD-MS の開発を目的として、イオン化能をもった試料基板（イオン化基板）の開発を試みた。まず、ナノメートルレベルの微小細孔構造を有する多孔質シリコンをイオン化基板に用いる DIOS-MS (Desorption/ionization on porous silicon-mass spectrometry) に注目し、これまで未解明であったイオン化基板のナノ構造とイオン化効率の関係を明らかにして、ポリマーの分子量分布を正確に観測できる基板を開発し、標準物質を用いたバリデーションを行った¹⁰⁾¹¹⁾。これらの研究を基に、レーザー光照射によって基板表面に発現する強力な電場を利用すれば、従来の MALDI や DIOS とは異なる機構に基づく新しいソフトイオン化が開発できると考え、焦電体¹²⁾やナノドットを用いた新しいイオン化基板の開発に成功した。本成果は、実用的な分析技術としての価値だけでなく、ソフトイオン化機構の原理説明に関して学術的に大きな価値を有している。

以上のように、佐藤浩昭君の研究成果は、SLD-MS を用いた新しい分析化学的方法論を開拓し、さらに新しい原理に基づくソフトイオン化法を開発するなど、分析化学の発展に貢献するところが大きい。

〔鈷産業技術総合研究所計測標準研究部門 岡本作研〕

文 献

- 1) 高分子論文集 **60**, 305 ('03).
- 2) *Anal. Sci.*, **20**, 1289 ('04).
- 3) 特許公開, 2004-325265.
- 4) *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 69 ('01).
- 5) *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68-69**, 37 ('03).
- 6) *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 256 ('03).
- 7) *Biomacromolecules*, **4**, 46 ('03).
- 8) 分析化学, **53**, 603 ('04).
- 9) 特許公開 2006-126039.
- 10) *Anal. Sci.*, **21**, 485 ('05).
- 11) *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53**, 247 ('05).
- 12) *Chem. Lett.*, **34**, 1178 ('05).

由井 宏 治 氏

(Hiroharu YUI
東京理科大学理学部化学科講師)

1971 年東京都に生まれる。1995 年東京大学工学部応用化学科卒業，1997 年同学大学院工学系研究科応用化学専攻修士課程修了，1999 年同大学院同研究科博士課程中退，同年東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻助手，2001 年科学技術振興機構戦略的基礎研究推進事業研究員，2005 年東京理科大学理学部第一部化学科講師，同年 11 月より科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業「さきがけ」研究員併任，現在に至る。学生時代は澤田嗣郎教授，北森武彦教授の指導を受け「強励起による過渡増強誘導ラマン散乱現象とその溶液化学への応用」で博士（工学）の学位を得る。2005 年日本分光学会奨励賞受賞。現在は溶液中における分子集合体のダイナミクスを追跡する新しい分光法の開発に取り組んでいる。趣味は海辺の散歩と映画鑑賞。



【業 績】

電子増強ラマン分光法の開発と溶液化学への応用

ラマン分光法は，分子の置換基レベルでの化学情報を与え，類似の構造をもつ分子種の識別に有効である。とりわけ水からの妨害が少ないので，水溶液環境における分析にその力を発揮する。従って生体計測，環境分析などの現場で今後ますますその重要性を増すことは疑いない。しかし，ラマン分光法の最大の難点はその信号の弱さにある。由井宏治君は，水中に発生させた電子が関与する新しいラマン増強効果を見だし，電子増強ラマン分光法を開発した。さらに本分光法を，溶液化学の重要な諸課題へ応用し，既に重要な知見を数多く得ている。以下に同君の主要な研究業績を記す。

1. 電子増強ラマン効果の発見と新しい増強分光法への開拓

同君は，水中の固体微粒子をレーザー光によりプラズマ化する実験中に，微粒子のプラズマ化に伴って，周囲の水分子のラマン散乱が異常増強する現象を見出した¹⁾。同君は時間分解分光の手法を用いて増強機構の解明に取り組み，プラズマ生成の初期段階で水中に多量に発生する電子が，周囲の水分子のラマン散乱を異常増強させていることを突き止めた^{2)~4)}。電子は最も基本的な粒子の一つであるが，このような液体に溶けた電子による分子のラマン増強効果はこれまで報告例がなく，新しいラマン増強機構の発見として興味深い。金属表面に吸着した分子のラマン散乱が異常増強する「表面増強ラマン散乱」が広く世の中に知られているが，同君の発見した増強機構はその水中版という位置づけが可能であるといえよう。同君は，この増強現象を利用した溶液化学分析への応用にもいち早く取り組み，既に以下に述べるような成果を挙げている。

2. 水中における電子と水分子の相互作用の研究

1962 年，水中に溶けた電子が可視エネルギー領域で分光学的に初めて捉えられた。水中における電子の分析は，水中での化学反応，生体中におけるエネルギー移動，放射線化学などで大変重要である。そのため，分子の置換基レベルでの情報が得られる振動エネルギー領域での分光研究が待ち望まれていたが，様々な困難からこれまで測定が可視領域に限られていた。同君は，上記の異常増強効果と非線形分光効果を巧みに利用して，世界で初めて水中に溶けた電子と相互作用する水分子の振動スペクトルを取得することに成功し，水中における水-電子間に二つの異なる相互作用があることを明らかにした³⁾⁴⁾。

3. アルコール水溶液における水和環境分析

水分子とアルコール分子が分子レベルでどのように交じり合うかという問題は，古くて新しい研究課題であり，今もなお活発な議論が続いている。従来，水分子がアルコール分子の疎水基の周りに氷のかご状構造を作るモデルが多く推測されていた

が，分光学的証拠に乏しかった。同君は本増強法を用いてこの問題に取り組み，積極的な氷様の構造の発達は認められないまでも，水分子の水素結合ネットワーク構造の弱かった部分がアルコール分子の添加により補強されていることを分光学的に見だし，長年の問題に一石を投じた⁵⁾。他にもベンゼン・トルエン等の有機溶媒系にも本増強分光法を適用し，新しい物理化学的な知見を得ている⁶⁾⁷⁾。

4. 空気・水界面における高感度振動スペクトル法の開発

空気やその他の媒質と接する表面や界面の水の分析は，電気化学や触媒化学，環境化学などの分野で大変重要である。これまで界面の水の分光法といえば，第二高調波発生法や和周波発生法などに限られており，取得時間が分オーダーと長いことや取得に熟練した光学調整技術が必要など，必ずしも一般的・汎用的な分析ツールではなかった。同君は，上記増強ラマン分光法を全反射光学配置にすることで，界面に固有な水の振動バンドを極短時間（0.1 秒）で取得することに成功，より高速かつ簡便な界面分光分析法の開発につながる成果をあげた⁸⁾。

他にも同君は増強機構のさらなる解明のため，電子の拡散効果を充分に取り込んだ基底関数を用いた理論計算にも取り組み，ラマンシフトやラマン活性の変化を比較・検討した。その結果，実験結果をよく再現するモデルの構築に成功し，低振動数領域や赤外吸収においても同様の増強効果が得られることを明らかにした。低振動数領域や赤外吸収分光法への拡張は，水中におけるタンパク質などの生体高分子の構造ゆらぎ（機能発現のために重要な構造の柔軟性）の分析やラマン活性でない分子種への適用も期待できる。現在同君は，これらの振動数領域や赤外吸収も取り込んだ総合的な電子増強振動分光法の開発に取り組んでいる。

以上，由井宏治君は電子が関与する新しいラマン増強効果を発見し，その原因を緻密な実験で解明した。さらに本効果を溶液化学，とりわけ水溶液における基礎的かつ重要な諸問題に適用し，数多くの新しい知見を得ることに成功した。これら一連の独創的かつ重要な研究成果⁹⁾¹⁰⁾は，振動分光法の新しい局面を切り拓くものであり，今後の分析化学の発展に大きく寄与するものである。

〔群馬大学工学部 角田欣一〕

文 献

- 1) *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4110 ('99).
- 2) *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 437 ('99).
- 3) *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3512 ('00).
- 4) *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 456 ('03).
- 5) *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12041 ('02).
- 6) *Chem. Phys. Lett.*, **306**, 325 ('99).
- 7) *J. Phys. Chem. A*, **107**, 968 ('03).
- 8) *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 53 ('02).
- 9) 分光研究, **53**(2), 69 ('04).
- 10) 分析化学, **54**, 427 ('05). 他原著論文 21 篇，総説・解説記事・特集記事等 7 編。