

## 固体中における軽元素の 特性化技術を追いかけて



古谷 圭一

### 1 はじめに

中学生時代に考古学少年であったある日、拾った縄文土器稲荷山式土器の表面にうっすらと浮かぶ指紋を見て、名も知れぬ古代人と自分との不思議なつながりを感じ、当時好きな化学実験と結びつけて自分の将来は分析化学の考古学研究と自覚したのが、私の分析化学との出会いであった。1955年度駒場で分析化学の講義をされる宗宮尚行先生の講義で、ferric-ferrous 反応という英語そのままの説明や陰イオンの表示がマイナス記号でなく、丸ポツ記号のフランス式であったことに深遠な学問という気持ちを抱いた。戦後の新制大学カリキュラムのはほぼ終わり頃で、2年後から理工系増員に対応するカリキュラムがスタートする直前であった。ところが、駒場に進学してみると、宗宮先生は定年ご退官で、平野四蔵先生が担当され、卒業論文では、荒木 峻先生の指導で「昇温クロマトグラフィーの研究」のテーマを与えられたのが、研究の始まりである。その間、ガスクロマトグラフィー懇談会に顔を出すように命ぜられ、ガスクロマトグラフィーデータ抄録のお手伝いをする事となったのが、初めての本学会とのつながりである。

ところが、大学院に進学すると、荒木先生は東京都立大学に転出され、平野教授の指導で修士研究テーマは鉄鋼介在物の分析法の研究となった。これは宗宮先生が主査をされている日本学術振興会第19委員会介在物分析協議会のテーマでもあった。Klinger-Koch 電解分離装置を使って介在物をマトリックスから分離した微量の炭化物をようやく純粋に取り出して空気にさらした瞬間に燃えてしまう失敗をして、ようやく組成分析を吸光法で定量することで終わってしまった。

博士課程では、鎌田 仁先生が教授になられ、同位体希釈法を利用した鉄鋼中のガス分析のテーマをいただいた。助手の小鹿原猪一氏が離合社 SHO 型装置を改造されたものを用いて、真空融解法の正確度に与える因子の解析を始めることとなった。当時、後輩の合志陽一先生と不均一系である固体試料分析の工業分析化学における将来的重要性を語り、二人のその後の道を進む決意を固めたのがこの頃であった。さらに、私は環境中にはきわめて豊富にあるために試料のバックグラウンドとなる軽元素分析こそが未開の分野と気がつき、それ以後の研究対象とすることとした。このことが、その後にはガス分析では学会



著者近影

発表でも「その他」の分野に入れられ、分析方法を中心とするのではなく、分析対象を研究テーマとするために外からは専門分野が理解されにくい道を選ぶこととなった。後年、今枝一男先生と何度となく酸素学会を設立したいとお話してそのままとなっている。このテーマは金属中ガス成分分析、表面分析、環境<sup>ふんじん</sup>粉塵分析などに関連し、それぞれの関連他学会や日本学術振興会での発表などに拡散することとなった。博士課程在学中、鎌田研究室の夏季合宿に取り上げた情報科学の内容を工業における分析科学に適用する重要性に気がつき、鎌田先生を中心として後輩の故宇井倬二君と議論をし、日科技連の講習会でこれを話し、工業分析化学の体系の図<sup>1)</sup>やキャラクタリゼーションの概念を先生がまとめられるきっかけをつくった。また、この頃から宗宮先生が主査をつとめられていた日本学術振興会第19委員会第1分科会のお仕事を手伝い、また工学院大学卒業のために派遣されてきた宗宮研の菊地 正君と14 MeV 中性子放射化分析を試み、ゾーンメルト精製鉄中の ppm レベルの定量<sup>2)</sup>を行った。これが、菊地君とのそれ以降のつきあいの初めである。また、東京大学助教授の時代には東大紛争があり、自分の研究の意義やそのアイデアを見直すために、鎌田教授にご迷惑をかけてカナダで日本化学技術史の研究に従事し、これがこれまで未開拓であった日本での工業分析科学史に関心を持



写真1 1968年当時の東京大学工業分析化学教室教官

つこととなった。

## 2 金属中ガス成分分析

はじめは、普通鋼中の酸素、窒素を熱抽出し、100% 捕集のための条件設定を行ったが、同位体を用いての抽出機構、壁面へのゲッターリング機構の解明を行い、その後の金属浴の作用別選択、黒鉛カプセルの使用などの指針を得ることができた。このあたりは現在の不活性ガス融解法の装置設計や補助手段の選定に忘れ去られているポイントのような気がする。学振19委員会の席上で、不破 祐先生が「最近の人たちは、以前に行われた基礎的研究を十分調査しないで経験だけに頼っている」と叱られたが、そのような状況がキーワードに頼る現在の文献調査ではますます生じている気がする。

当時の学振19委員会の活動時期は、戦後すぐに現在のJIS法またはISO法の前身である鉄鋼に関する学振法迅速分析法を精力的にまとめあげた次の時代で、鉄鋼各社は研究所ブームと言われるほどに基礎研究を充実させ始めていた。それまでは、学術的、設備的に優位であった大学を中心とした共同研究が有効であった時代は終わりつつあり、各社内での研究を中心に研究体制が転換する時期に相当していた。同時に、発光分析法、蛍光X線分析法、原子分光法を初めとして各種機器分析法が現場および研究に適用され、工程管理分析に必要な時間も短縮され、企業間競争が熾烈となり、他方では、環境に対する関心も高まりつつある一方、排出の実情を公表したくないムードがそれまでの学振活動にいくつもの制約を負わせてきた。一方、海外における急速な機器分析法の発展に応じて、日本鉄鋼協会内に後藤秀弘先生を中心に鉄鋼分析部会が組織され、機器分析を中心とした共同研究体制ができて、学振第1分科会は抽出分析法を中心とするものとなり、その間、幹事を務め、1982年以降は第1分科会の主査を任せられ、その運営には多大の苦労があったが、1985年以降は新分析法に関する知識紹介と交換などを主として、その中で水素定量に関する共同実験による標準試料の問題、極微量ガス成分定量などの問題を追及した。これがその後、化学計測技術協議会(1987~1993)、製鋼計測化学研究会(1994~1999)と引き続き、製鋼各社の研究者、大学製鋼研究者の方々との知己を得るに至った。この間、真空融解炉に四重極質量分析計を接続し、土屋正彦先生の運動エネルギーイオン検出による酸素、窒素同時昇温抽出分析法や比表面積変化法によるサブppmの酸素分析やシリコン基盤中の水素、フッ素形態別定量<sup>3)</sup>、超伝導酸化物中のヘリウム状態別定量と物性との対応、アルミニウム中のイオン注入ヘリウムの超格子構造との対応や、TGA-発生ガス質量分析法による難燃剤反応機構の解明など、また報告にはできなかったが、真空脱離質量分析法による電子材料中ガス成分と物性の面白い対応に発展することができた。

これと同時に、日本鉄鋼協会の活動体制改革に関連して、小野昭祉、石橋耀一の2氏とともに1995年に分析技術フォーラムを立ち上げ、1996年より評価・分析・解析部会として鉄鋼分析に関する学会部門研究部会を発足させ、その後の小熊幸一、中原武利、平井昭司先生らによる活発な分析科学的研究活動の基礎を築くことができた。

## 3 技に時あり

1974年東京理科大学理学部に移る前後には、二つの失敗が記憶にある。ガラスファイバーを光分析法の光路に利用すれば、いろいろな可能性が開発できる。そう考えてガラスファイバーを手に入れて光の減衰を計ったが、数十%程度もある。これでは使い物にならない。そうして数年後、高田芳矩氏が武藤義一先生と簡単な吸光光度計を開発された。また、レーザービームを用いて固体表面のガス成分を抽出できる可能性がある気がつき、メーカーを尋ねて持参した鉄鋼試料に照射した。ところが、そのとたん、そばに居た菊地君が「熱い」と言って頬を押さえた。表面反射率が大きく融解は不可能であった。これがその後、レーザービーム分析を取り組みきっかけであったと同時に、アイデアも早すぎるとかえって時期を失すことになることを知った。

## 4 低エネルギー二次質量分析法

東京理科大学理学部に移ってからこれまでの真空融解装置は働き続けたが、折から学振で委員として参加されていた星野清氏(当時真空理工)のお世話で、四重極質量分析装置に簡単なアルゴンイオン照射源を取り付けた二次イオン質量分析器を作っていただいた。お金がないので出力もギリギリの1keVのものであったが、逆手をとって低エネルギーならば表面分析深さはもっと浅く、またソフトなイオン化が可能ならば、できるだけ多様な方法で分析深さの決定を行った。事実、金属では5 $\mu\text{m}$ 程度、またステアリン酸バリウム累積膜では層ごとにスペクトル強度に差が出ることを確認できた。それらは山本博之君の博士論文としてまとめられた。

## 5 環境粉塵分析

当時、鎌田先生は独り立ちした私を科研費環境科学特別研究のメンバーに加えてくださった。それ以前は、当時流行の環境問題にはかかわらないつもりではあったが、逆に考えると、将来必要となるとともに私のテーマ、不均一物質の特性化には、大気粉塵の軽元素側からの取り組みが大切と考え、まず初めは、耕運機用小型ディーゼルエンジン排ガス中のすす中の金属成分の定量にとりかかった。ところが、問題となる金属成分はほとんど検出されず、松下秀鶴先生、大西克己先生と組んで変異原性テストから始めた。その中で、もっとも基本的な形状をもつ多成分粒子として石炭フライアッシュに目を付け、これと取り組むこととした。粒度、形状、組成も多様な粒子を効果的に特性化するためには、きわめて原始的ではあるが、粒径-密度分離を行ってから組成分析その他を行う必要がある。そのためには、まず分離試料が必要だ。このためには鉄鋼非金属成分物分離をするときの超音波篩分けと重液分離を組み合わせた方がいい。理想的な孔があるのはニュークリポア・フィルターである。ところが、その分離はよくなく、すぐに目詰まりを起してしまう。顕微鏡で観察すると、孔の縁に孔径よりも小さな粒子がいくつもこびりついている。液状に分散していても帯電凝集すると直感して、帯電防止液を処理したフィルターを用いてきれいに分離することが可能となった。これにより、1 $\mu\text{m}$ 径の混合性成分粒子と思われていたものが、付着粒子と一緒に測

定されていることを示すことができた<sup>4)</sup>。この方法を用いた分離法は、石炭種別や燃焼条件による違いを明確に反映し、さらにこの方法により得られた画分は粒径のそろった標準粒子として用いることもできて重宝した。

フィルターを用いた分離は ppm オーダーが限界である。ところが人体影響は、サブミクロン粒子のほうがはるかに大きい。さらに、単なる化学組成だけでなく、構造組成、生体影響評価を総合した評価法を確立する必要がある。1990 年頃からこの意識をもって粒径分離、サブミクロン粒子組成構造解析、生体影響評価に取り組んだ。その中で、非化学量論的化合物である酸化ニッケル粒子を吸入したマウスの体内ニッケル挙動と発症タイプの対応など、高橋千太郎氏の協力を仰ぎ、最後には地下鉄構内粉塵の一連の研究をまとめることができた。

## 6 レーザービームを用いた分析法

3 で述べたように、すでに 1970 年代半ばから、レーザービームを分析法に利用することは着想として大切に抱えていたが、最初に取り組んだのが MOLE 法である。これは現在のマイクロ・ラマン分光法であるが、MOLE 法は Jovin-Ivonne 社の商品名で、同時に組成別画像が得られるものである。すぐに試料を抱えてフランスに飛び、アスベスト粉塵、クロム酸塩焼成<sup>こうさい</sup>粉末の組成画像解析を行った。これで混晶状態が明らかとなり、組成のみを頼りとする生体影響の吸入粉末の選定が誤りであることを指摘できた。1983 年以降、日電アネルバ社の織田善次郎氏のご好意で、同社の Leybold-Heraeus 社レーザーマイクロプローブ質量分析計 LAMMA-1000 を利用させていただくことになった。当時、国内で研究者は富士フィルムの黒崎和夫氏のみで学会等への発表は我々のみ、現在話題の我が国レーザー質量分析法研究の前史をなす部分である。1986 年頃レーザービーム質量分析法の展望など分光学会、島津製作

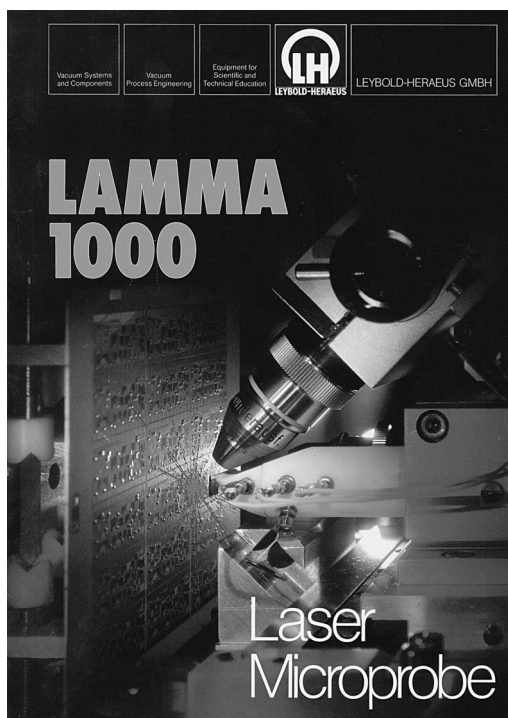


図1 LAMMA-1000 のカタログ表紙

所などで講演した。レーザー光励起の特徴として構造依存性がある。その装置の質量分解能からいってギリギリでできる最も効果的な試料は、ケイ酸塩鉱物のネットワークを明らかにできることであると考え、地質調査所から試料をいただきその解析に成功した。アメリカ電子顕微鏡学会での発表ではこれと似た講演があったが、それよりはるかに明瞭な、しかも理論的にも妥当な結果が出て嬉しかったのを覚えている<sup>5)</sup>。これらの研究は、各種環境大気中の硫黄酸化物、ハロゲン化物、シュウ酸塩粒子の解析に有効な方法となっている。これらは灘原壯一、横沢浩樹、津越敬寿、原 圭一郎各君たちの博士論文としてまとめられた。

## 7 分析化学史の研究

1960 年代後半の大学紛争は、社会の中での大学の研究の意義を問うものだった。当時、助教授であった私は、教授の立場も分かるし、同時に問いかける学生の立場とその意義もわかる立場にあった。これは同時に、私自身の研究に対する問いかけでもあった。また、自分の研究の方法論に不安を持っていた私は、カナダ・ウォータールー大学経営工学科へ行き、日本化学工業の発達を研究の側から調べることにした。このような突然の方面違いの勝手を寛恕<sup>かんじょ</sup>して下さった鎌田教授に今でも申し訳なく思っている。オリジナルな研究とは何か、それを支える社会とは何かをつかみ出そうとするのが目的であった。

帰国後、これを工業分析化学の立場から資料収集しているときに、日本化学会創立記念事業としての「日本の化学百年史」の「工業分析・計測」の執筆をすることとなった。その執筆に当たり、「明治工業史」には、「分析法の如きは、技術者其の好む所に従って欧米の術に抛りたるを以て捕捉し得可き史的 material なし」と切り捨てられているのを読み、愕然とした。そういえばまとまった分析化学の歴史は何もない。これが縁で本学会創立 30 周年史の編集に加わることとなり、その中で日本分析化学史に「工業と分析化学」、「器具・機器」を執筆、さらに、JIS 分析法のきっかけとなった銑鉄 1 千万円事件を裁判記録から調べたり<sup>6)</sup>、本会創立者の一人である宮宮尚行先生の年譜をまとめた。これには兄弟弟子である木村健二郎先生との関係を読み取れるようにしてあるが、いつか独立論文としてまとめたとも思っている。私の取り扱った工業分析化学史は 1970 年頃までなので、それ以降の歴史をまとめることが今後の重要な課題であろう。

## 8 技術倫理・分析技術倫理

カナダから帰国してしばらくして、それまで東大工学部共通講義「技術論」を担当されていた山田圭一先生からこれを引き継ぐようにと渡され、初めは、現代の技術哲学の代表的な主張とそれに対応した歴史上の哲学者の原典とを対比させた講義をしていたが、1981 年度から技術倫理の 1 節をもうけ、1982 年イリノイ工科大学を訪問した際に、技術倫理カリキュラムとその講義資料を手にし、翌年から「技術者の責任」の 1 章を始めた。恐らく、我が国での技術倫理の最も早い講義であったろう。その流れでノース・カロライナ大学の環境倫理講義録である「環境倫理-価値のはざまの技術者たち」を数年かかってようやく翻訳出版できた。ところが、2000 年に福岡県環境計量

証明事業協会の環境計量士部会研修会に環境分析に関する倫理の講義を求められ、分析技術の倫理とこれを結びつけることができた。本質的には、大学院時代の工業分析の理念化の経験と大学紛争の経験があったからこそ可能だったのだと思う。

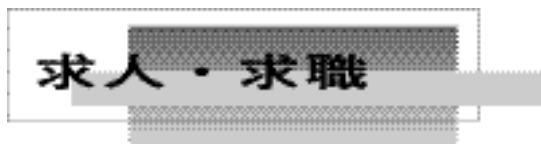
## 9 おわりに

これをまとめながら、分析化学とは違う工業分析化学を考える時代の最後の人間ではないかという気がますます強くなる。それは分析研究でも分析装置や方法の開発でなく、それらの方法の適用分野の開発であり、同時に、いくつもの方法を総合化して物質情報を真の目的に適合させることに私の関心は向いていた。際限なく進む物質情報解析手段である分析科学の研究と同時に、別の側面も必要ではないだろうか。個々の情報解析に

よってより細かな高次の挙動を知ることが可能となりつつあるが、それらを総合化する analysis ではない synthesis の側面も分析科学に必要なのではないだろうか。

## 文 献

- 1) 日本分析化学会編：“日本分析化学史”，p. 33，（東京化学同人），（1981）。
- 2) 古谷圭一，小泉 命，菊地 正：分析化学，**19**，77（1970）。
- 3) 富田 寛，菊地 正，古谷圭一：分析化学，**39**，553（1990）。
- 4) K. Mukai, T. Kikuchi, K. Furuya: *Mikrochim. Acta [Wien]*, **1988**, **III**, 41.
- 5) T. Tsugoshi, T. Kikuchi, K. Furuya, Y. Ino, Y. Hayashi: *Microchim. Acta [Wien]*, **1991 III**, 125.
- 6) 古谷圭一：化学史研究，**9**，17（1979）。



## 求人

### H 200412 産業技術総合研究所 博士研究員または技術員募集

会社概要：経済産業省傘下の独立行政法人，研究者約2500人。職種及び募集人数：有機ナノ構造体の高感度ラマン分光測定。資格：有機合成，ナノ構造調製，分光のいずれかに経験のある方。待遇：産総研非常勤職員給与規定などに基づく。期間：今年度できるだけ早く契約し当面2005年3月まで。1年間契約延長の可能性あり。勤務地：つくば市。応募方法：メールか郵送で履歴書(写真付)，業績リストを送付のこと。応募先：〒305-8562 つくば市東1-1-1 中央4 産総研一界面ナノセンター 二又政之(電話/FAX: 029-861-2686, E-mail: m.futamata@aist.go.jp)。

### H 200413 SGS ジャパン(株)分析オペレーター募集

スイスに本社を置く世界最大級の検査・認証社の日本法人が化学検査部門の新規開設に伴い，分析オペレーターを数名募集します。職種：分析オペレーター，ICP, GC/MSの経験者。英語によるコミュニケーションできればなお可。年齢：原則として35歳以下。勤務地：神奈川県横浜市。応募方法：履歴書及び職務経歴書を下記あてに郵送ください。〒220-8138 横浜市西区みなとみらい2-2-1 横浜ランドマークタワー 38階 SGS ジャパン(株)人事・総務あて (E-mail: sgs\_jp\_recruit@sgs.com)。

### H 200414 国立医薬品食品衛生研究所 職員公募

職名：食品部研究員(厚生労働技官)1名。業務内容：残留動物用医薬品の分析法の開発。応募資格：薬学・農学・化学系博士課程修了(もしくは相当)者。原則として32歳まで。分析化学，衛生化学，LC及びLC/MSに関する専門知識，経験のある方。提出書類：履歴書，研究概要，研究実績目録及び主要論文別刷，将来への抱負，大学院博士課程修了(見込み)証明書又は学位記(写)。応募締切：2004年7月30日。選考採用面接：2004年8月下旬。採用予定：2004年10月1日。書類提出先：〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1 国立衛研所長。「食品部研究員応募書類在中」と朱書き書留にて郵送。問合せ先：国立衛研総務部 會森 章(電話：03-3700-1141, ex. 208)。

### H 200415 兵庫県立大学大学院教員公募

公募人員：教授1名(工学研究科物質系工学専攻物質・エネルギー部門)。応募資格：①専門分野；材料の組成分析，状態分析，構造解析，機能解析等に関する教育・研究，②博士の学位を有し，博士後期課程を指導できる人。担当授業：学部；物質計測学，化学計測学，学生実験，卒業研究，その他関連科目，大学院；精密物質計測学，精密分析学特別講究，先進分離・分析化学セミナー，その他関連科目。着任時期：2005年4月1日。応募要領，連絡先その他詳細については，「化学と工業」7月号または本学HPをご覧ください。応募締切日：2004年9月20日必着。

### H 200416 中央大学理工学部応用化学科 任期制助手公募

募集人員：助手1名。専門分野：環境・生体試料中の微量元素分析に関する研究分野。この分野に在任する古田直紀教授と協力して研究・教育を行う。担当科目：学生実験，卒業研究・大学院生の研究指導の補助。応募資格：2005年3月31日の時点で博士の学位を有し，年齢30歳前後の方。着任時期：2005年4月1日。任期：3年(但し，1年ごとに審査あり)。提出書類：①履歴書(写真貼付)，②研究業績リスト，③主要論文別刷(5編以内)，④研究概要と研究・教育に対する抱負(2000字程度)，⑤推薦状又は応募者に関する所見を伺える方2名の氏名・連絡先，⑥健康診断書。締切：2004年10月8日(金)。書類送付・問合せ先：〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27 中央大学理工学部応用化学科 主任 千喜良誠。書留で封筒に「分析化学助手応募書類」と朱書すること。

### H200417 東京理科大学理学部第I部化学科無機化学系教員公募

人員：助教授または講師1名。独立した研究室を主宰していただきます。分野：無機化学に関連した基礎的，且つ先端的分野。資格：博士号を有し40歳くらいまでの方。授業担当：無機化学関連科目，無機および分析化学実験。着任予定：2005年4月1日を予定。公募締切：2004年9月末日。提出書類：①履歴書(写真添付，所属学会記入)1部，②研究業績リスト(査読誌，総説，国際会議報告，競争的資金取得実績等を分類して記入)1部，③主要論文別刷10編各2部(コピーでも可)，④応募者に関する特筆すべき事柄1部，⑤これまでの研究の概要と採用後の研究計画・抱負(1600字程度，A4判使用)2部，⑥教育に対する抱負(800字程度，A4判使用)2部，⑦本人について意見を求め得る方2名の氏名・連絡先。送付先：〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3 東京理科大学理学部第I部化学科 主任 築山光一(電話：03-5228-8252, E-mail: tsuki@rs.kagu.tus.ac.jp)。封筒に「化学科無機化学系教員応募書類在中」と朱書きし書留郵送のこと。