

上本 道 久 氏

(Michihisa UEMOTO
地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター主任研究員)



1958年2月京都市に生まれる。1980年東京農工大学農学部環境保護学科卒業、1982年同大学院農学研究科修士課程修了、1985年学習院大学大学院自然科学研究科化学専攻博士後期課程修了、理学博士。学習院大学理学部助手、理化学研究所博士研究員を経て、1987年東京都立工業技術センター（現東京都立産業技術研究センター）研究員。2000年より現職。1991～1997年度東京農工大学非常勤講師、2005年度首都大学東京都市教養学部客員准教授。日本分析化学会会計理事、広報委員会幹事、「ぶんせき」編集幹事、代議員、同会関東支部常任幹事、日本溶接協会および日本マグネシウム協会分析委員会委員、産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会運営委員、JIS改正原案作成委員など歴任。趣味はウィンタースポーツ、温泉、絵画鑑賞。

【業 績】

高精確化と標準化に向けた無機分析の手法開発と産業界への貢献

分析法の高精確化のための作業は、地道な研究成果の積み上げを必要とすることから、重要性が認識されているにもかかわらず、高感度分析や極表面分析など華やかなイメージを伴う分析法開発に比べると活発には研究されていない分野の一つと言えよう。上本道久氏は、高精確な分析法の重要性を踏まえ、水溶液化学に立脚した金属イオンの溶存状態解析といった基礎的な研究から、金属材料の高精確な成分分析法の開発、そして、その分析値を正しく評価するための基準作りに至る幅広い研究を地道に展開してきた。更に各種セミナーなどを通して、分析技術者への教育活動に特に尽力してきた。以下に同君の主な業績について説明する。

1. 金属イオンの溶存状態解析と無機分析化学への応用

難溶性錯塩の溶解度や懸濁系におけるヘテロ陽イオン交換量の測定、更に沈殿生成の微小体積変化量の測定や錯イオンの輸送係数（拡散係数）の測定など、試作器具を用いた恒温環境下での精密測定により、多角的にイオンの水和挙動の解析を行った。これらは原子スペクトル分析のための試料前処理過程や、標準液及び試料溶液の液性・安定性の検討に有用であり、Ag-Pd合金中Pdの錯滴定法の開発にも寄与した。

2. 金属材料の高精確分析法の開発

産業用金属材料は貴金属元素を始め高価な元素で構成される合金も多く、材料取引に際しては高精確な定量値が要求される。同君は、高分解能セクタ型ICP質量分析装置を用いた高精度同位体比測定による同位体希釈分析法の組成分析への適用を行った。その結果、Ag合金で煩雑な重量法や容量法に匹敵する精確さの分析値を得ることに成功した。また、ICP発光分析および高分解能ICP質量分析における、Au、Pt、Pd等の主成分中の微量成分を定量する際のマトリックス干渉の解析を行い、多くの有用な知見を得た。微量成分分析については、バッチ式水素化物生成によるppbオーダーの定量に向けた溶液混合型反応容器の開発を行った。また極微量のAl定量のためのブランクレベル低減について検討し、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ による解吸系の分解処理で1～2ppbの空試験値を得ることに成功した。

3. 分析手法の標準化や標準物質の評価

マグネシウム地金および合金中のPb、Sn定量方法のJIS原案を作成し、JIS材料規格で許容される地金の上限量(50ppm)を十分に定量し得る分析法を開発した。ろうやはんだなどの接合合金材料は膨大な材料規格が制定されているものの、分析法の標準化は全く不十分といえる。同君は、使用頻度の高い3種類の銀ろう(Ag-Cu-Zn系合金)についての標準化を目指して共同分析を実施し、前処理方法の最適化を行った結果、ICP発光分析でも偏りのない組成分析値を提示できることを明らかにした。更に市販金属標準液について、銘柄毎に不純物含

有量には著しい差があることを明らかにした。JSAC河川水標準物質についても認証値決定に寄与した。

4. 産業界応用分野との研究連携

同君は勤務先で実施している外部機関からのコンサルティングについても主導的な役割を果たし、ニーズに起因した受託研究・指導や産学官連携も含めた共同研究を数多く展開している。例えば日本アルミニウム協会からの受託研究では、アルミ缶から飲料への微量Alの溶出挙動を調べ、コンタミネーションの詳細な検討とともに新しい試料サンプリング法を開発した。その上で、缶飲料の種類によって特徴的な濃度分布があること、経時的な溶出量の増大とともに保管状態によって溶出量に著しい差があることを初めて見いだした。東大マテリアル工学との共同研究では、スクラップ鋼の熱間加工性の改善に向けた微量元素添加挙動の解析を行い、ホウ素やリンなどの添加が応力-ひずみ特性の改善に有効であること、また更にレーザーアブレーション法による局所分析により、Cu濃縮層からFe層に界面を通してホウ素が移動していることを実験的に明らかにし、界面での濃縮が熱間加工性と対応していることを明らかにした。

5. 分析技術向上に向けた教育活動への取り組み

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会においては、例年共同分析を主導している。本会主催の分析化学基礎セミナーでは、初回から継続して「分析値の提出と分析値の意味」に関する講演を担当し、このほか多数の講習会等で、高精確分析法の基礎となる分析手法の標準化や分析値の信頼性に関する教育活動を行い、また業界団体等において無機分析化学に関わる様々なセミナーで活動を展開している。

このように、上本道久君の無機分析の高精確化と標準化に向けた手法開発ならびにその普及活動は、特に産業界における分析技術の向上と発展に極めて優れた貢献をなすものである。

(株)三菱化学科学技術研究センター 川畑 明

文 献

- 1) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **81**, 2333 ('85).
- 2) *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, **30**, 715 ('87).
- 3) 都立工業技術七研究報告, **20**, 57 ('91).
- 4) 工業用水, No.409, 83 ('92).
- 5) 都立工業技術七研究報告, **23**, 81 ('94).
- 6) *Inorg. React. Mech.*, **2**, 155 ('00).
- 7) *Anal. Sci.*, **17**, i9 ('01).
- 8) ふえらむ, **7**, No.5, 332 ('02).
- 9) 材料とプロセス, **15**, 1108 ('02).
- 10) 工業用水, No.529, 41 ('02).
- 11) 都立産業技術研究報告, **5**, 9 ('02).
- 12) *Curr. Adv. in Mater. and Processes*, **116**, 1395 ('03).
- 13) 工業用水, No.541, 40 ('03).
- 14) 同上, No.542, 38 ('03).
- 15) *Biomed. Res. Trace Elem.*, Vol.15(2), 183 ('04).
- 16) “微量金属分析技術”, 技術情報協会('05).
- 17) 材料とプロセス, **18**, 661 ('05).
- 18) 都立産業技術研究報告, **8**, 5 ('05).
- 19) ぶんせき, **2006**, 16.
- 20) “現場で役立つ化学分析の基礎”, オーム社('06).
- 21) *Analyst*, **131**, 573 ('06).
- 22) 工業用水, No.570, 56 ('06).
- 23) 同上, No.572, 26 ('06).
- 24) 分析化学, **55**, 875 ('06).
- 25) *Anal. Sci.*, **23**, 219 ('07).

高橋 純一 氏

(Junichi TAKAHASHI
アジレント・テクノロジー・インターナショナル(株)シニアスタッフ)



1953 年東京都出身。東京大学理学部を経て 1981 年東京大学大学院理学系研究科化学専攻課程を修了。不破敬一郎教授の指導の下，“Novel instrumentation of a nondispersive vacuum ultraviolet mercury analyzer and its application to geochemistry”により理学博士を取得。同年、第二精工舎に入社。1988 年コネティカット大学 R. G. Michel 教授の研究室にポスドク留学。1990 年帰国し、セイコー電子工業(株)研究開発本部および科学機器事業部に所属。1997 年より横河アナリティカルシステムズ(株)にて ICP-MS の開発、応用研究に従事。1987-88 年日本学術振興会 145 委員会 C 分科会委員。趣味はクラシックのアナログレコード収集、デジタルカメラ撮影とペーパーバック。

【業 績】

分光学的手法による極微量元素分析法の開発とその普及

高橋純一君はほぼ 30 年にわたり、原子スペクトル手法による無機元素の極低濃度分析と真剣に対峙し、ppb, ppt そして ppq と常に産業界をリードする分析方法を、学会発表等を通じて提案し続けてきた。その応用範囲は、海水から血液、尿、金属材料、半導体試料の多岐におよぶ。また、分析装置メーカーの応用研究者として、常に装置の新しい使い方、新規なアプリケーションを見いだし、多くのユーザーを啓発することにより、分析技術の発展に大きく貢献した。同君の業績は、具体的には以下の 2 点にまとめられる。

1. 極低濃度無機元素分析方法の探求および開発

同君は、不破敬一郎教授、原口統系助教授(当時)の指導のもとに東京大学理学部において真空紫外領域の原子吸光分析に着手した¹⁾。水銀の主共鳴線は 184.9 nm にあり、一般的な 253.7 nm より高い振動子強度を有するが、酸素による妨害のために実用には供されていなかった。同君らは、光学系の窒素ガスパージにより理論値に近い従来の 33 倍という高感度を有する分析法を開発した²⁾。また、浜松ホトニクス(株)の協力を得て、真空紫外光のみに感応する CsI 型光電管を用いる非分散型の原子吸光装置を開発した³⁾⁴⁾。開発した装置を海洋調査船白鳳丸に搭載し、北太平洋における水銀の分布を調査した⁵⁾。

(株)第二精工舎では誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)の高感度化を図った。従来のネブライザーによる試料導入では限界があると考え、原子吸光用の金属炉を用いる電気加熱気化法(ETV)を採用した。気化器から ICP に至る搬送部の容積を最小限に保ち、加熱時の膨張による流量変化を抑え、信号をデジタル処理化することにより Th や Eu など幾つかの元素で約 50 ppt の検出下限値を得た。

同君は国産のごく初期モデルとなる ICP-MS の応用研究にも着手している。現在のモデルに比べると測定できる元素、同位体にかかなりの制限があったが、少なくとも U や Th については ppt レベルの信号を得ることができた⁶⁾。

これらの方法で ppt の信号を得た同君は、さらなる高感度を期待しレーザー原子蛍光分析に着目した。米国コネティカット大学において 10 元素程度は ppt の信号が得られたが、それ以上の発展は困難であった。そこで、同君は 2 原子分子のレーザー分子蛍光の可能性に気づいた。高温黒鉛炉内での AlF の分子吸収による F の定量は有名であるが、黒鉛炉レーザー蛍光においては MgF を使用するほうがさらに高感度を得られることが分かった⁷⁾。この手法を尿中の F 定量に応用した。また、PO による P の高感度分析も同様に達成できた⁸⁾。

同君が再び ICP-MS を担当したときには、すでに遷移元素を含む多くが ppt に近いレベルで分析できるようになっていた。しかし、幾つかの元素では ppb より低い濃度の分析は困難であった。同君は、クールプラズマでは異常に酸化物イオン

の生成比が高まることに着目し、それまでの経験を生かして AsO⁺ による塩酸中の 10 ppt レベル As の定量、SiOH⁺ による純水中の 1 ppb 以下の Si の定量を可能にした。現在、同君の関心はコリジョン・リアクションセルを装備した ICP-MS のさらなる感度向上に向けられており、40 以上の元素について 0.5 ppt 以下の検出下限値を得ている。

2. 原子スペクトル分析装置の新しいアプリケーションの提案

同君は、原子吸光分析において黒鉛炉の長寿命化を期して TaC を被覆する手法を紹介した⁹⁾。相前後して装置メーカーは炉の被覆を進め、現在ではほぼパイロカーボン化されている。

ICP-OES は、当初ポリクロメーター利用の同時検出型が主流であったが、より高分解能が期待できるモノクロメーターを採用したシーケンシャル検出型が普及しつつあった。安価で高性能であるが、同時標準測定が不可能という欠点も有していた。同君らは 2 台のモノクロメーターを組み合わせて、分析元素と内標準元素を同時ではあるが全く異なる光学系で検出するという試みを行った。ポリクロメーターと同様の精度を確保できることを示し、相対標準偏差 0.2% と、蛍光 X 線分析装置並みの高精度分析が可能となった。この複数分光器搭載のシーケンシャル装置が、CCD などのマルチ検出器が出現するまでの主流になった。

ETV-ICP-OES は同君の開発によるものであるが、東芝のグループは、それを利用した U, Th の高感度分析法を開発した。これらの元素が発する α 線が半導体メモリーを破壊することが指摘され始めた頃であり、特に半導体の U, Th 分析においては ICP-MS に置き換わるまで業界の標準ともいわれた。

ICP-MS の紹介について、同君は最初に「ぶんせき」に進歩総説を執筆している¹⁰⁾。さらに最新技術であるコリジョン・リアクションセルについても国内最初の総説として「分析化学」に総説論文を執筆している¹¹⁾。

同君の活動は研究だけにとどまらない。日本学術振興会 145 委員会 C 分科会では幹事として GaAs 分析方法の確立に協力した。2006 年の ICP-MS の JIS 通則改定の際には委員として特にハードウェアの見直しを担当した。

以上、高橋純一君は原子スペクトル分析に精通し、新しい用途の考案を自ら行いユーザーへ普及させていく独特の活動を通じて、分析技術の発展に顕著な貢献を果たすと認められる。

(首都大学東京 伊永隆史)

文 献

- 1) 分析化学, **27**, 738 ('78).
- 2) *Anal. Chem.*, **52**, 453 ('80).
- 3) 分析化学, **29**, 348 ('80).
- 4) *Spectrochim. Acta. Part B*, **36**, 719 ('81).
- 5) *Chem. Lett.*, **10**, 7 ('81).
- 6) *Anal. Sci.*, **4**, 331 ('88).
- 7) *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 9 ('91).
- 8) *ibid.*, **6**, 1019 ('92).
- 9) 分析化学, **30**, 90 ('81).
- 10) ぶんせき, **1990**, 136.
- 11) 分析化学, **53**, 1257 ('04).

平田 静子 氏

(Shizuko HIRATA
産業技術総合研究所バイオマス研究センター主任研究員)



1947 年 4 月広島県尾道市に生まれる。1972 年 3 月広島大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了、同年 4 月通商産業省工業技術院中国工業技術試験所に入所。1981 年内海環境部環境化学研究室主任研究員、1984 年第 11 回環境優良賞受賞、1985 年広島大学にて理学博士の学位を取得。2002 年度フローインジェクション分析学術賞受賞。日本分析化学会理事、常議員、中国四国支部長、中国四国支部分析化学講習会実行委員長、フローインジェクション分析研究懇談会委員、プラズマ分光分析研究会世話人、広島地区分析技術研究会会長等を歴任。1999 年山口大学地域共同研究開発センター客員教授、2007 年熊本大学理学部非常勤講師。趣味はテニス。

【業 績】

オンライン前濃縮法による原子スペクトル分析法の高感度化と環境試料への応用

平田静子君は 1972 年に工業技術院中国工業技術試験所に入所、その後一貫して瀬戸内海環境保全を目的として懸濁物、堆積物、海水中の微量金属元素の分析法の開発と応用に関する研究に従事し、今日に至っている。この間、機能性樹脂を充てんしたミニカラムをフローインジェクション分析 (FIA) システムに導入して高効率なオンライン前濃縮法を構築し、フレーム原子吸光法、ICP 発光分析法 (ICP-AES) 並びに ICP 質量分析法 (ICP-MS) の高感度化を達成した。さらに、それら分析法を環境試料へ応用した優れた業績により高い評価を得ている。以下に同君の主な業績について説明する。

1. オンライン前濃縮法による原子スペクトル分析法の高感度化の研究

バッチ式前濃縮法では操作中に実験環境からの汚染、用いる器具や試薬からの汚染などの問題がある。また、使用する試料や試薬量も比較的多量であり、一般に熟練と長時間を要する。同君はこれらの問題を解決するため、1975 年に Ruzicka らによって開発された FIA の特長に着目し、これをいち早く微量分析に活用した。すなわち、市販のイミノ二酢酸型 (IDA) キレート樹脂を充てんした自製のミニカラムを FIA システムに挿入し、閉鎖系でマトリックス成分を除去すると同時に目的元素の濃縮をオンラインで行うことにより超微量金属元素の分析法を開発した^{1)~8)}。その際、いずれの分析法においても用いる試薬溶液の種類や濃度、各種溶液の流量等を最適化し、目的元素の回収率、検出限界、定量の正確さと精度を飛躍的に向上させ、分析時間を著しく短縮した。また、機能性樹脂として市販の IDA キレート樹脂のほかに *N*-ヒドロキシエチルエチレンジアミン (HEED)、TSK-8HQ、MAF-8HQ などを合成し、海水中の微量金属元素の分析へ応用した。各分析法の検出限界は微量金属元素 (Al, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd と U) の定量ではサブ ppb^{9)~11)}、希土類元素 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb と Lu) の定量ではサブ ppt^{12)~14)}を達成した。以上のように、フロー法を用いたオンライン前濃縮法と原子スペクトル分析法との結合により、1) 高感度化、2) 正確さの向上、3) 省力化、4) 省サンプル・省試薬化、および 5) 分析操作の自動化を達成し、環境に優しい分析法の開発に貢献した。

2. 環境中の微量金属元素の存在形態と挙動の解明

1979 年から同君は分子量分画の異なるセファデックスゲル (G-15, G-25, G-50, G-75, G-100, G-200) を用いて、堆積物中で Fe, Zn, Cu が結合しているフルボ酸とフミン酸の分子量

分布を明らかにした^{15)~17)}。その際、フルボ酸の結合サイト数と Cu, Zn, Mn との錯生成定数を求めた¹⁶⁾。また、アンバーライト XAD-4 を用いて瀬戸内海沿岸水 10 L から中性及び酸性有機複合体を濃縮分離して定量することにより、同沿岸水中では低分子量有機複合体が主成分であることを明らかにした¹⁸⁾。一方、サイズ排除クロマトグラフィーと ICP-AES とにより、瀬戸内海堆積物中に存在する有機物と結合した P, Fe, Cu, Zn, Mn, Ni 及び Co の定量に成功した¹⁹⁾。また、分別定量法により、イオン交換性、炭酸塩態、有機物態、鉄とマンガンの水酸化物態とケイ酸塩態に分けて分析を行い、Fe, Zn, Cu, Pb 及び P は有機物態部分に多く存在していることを解明した¹⁹⁾²⁰⁾。近年では汚染土壌中の Sb²¹⁾²²⁾、Mo, Ni 及び B の溶出挙動を明らかにし²³⁾、As^V, As^{III}, Se^{IV} 及び Se^{VI} の同時分離分析法、EP 灰中の B と Se の除去・回収技術²⁴⁾、並びに排水中の As の除去・回収技術を開発した²⁵⁾。

3. HPLC/ICP-MS によるヒ素のスペシエーション技術の開発

2003 年以降、同君らは HPLC/ICP-MS によるヒ素種の分離分析法を開発し、海洋動物や海藻中のヒ素種の分析^{26)~30)}及び海藻中のアルセノ糖³¹⁾の分離分析を達成した。

以上、平田静子君のオンライン前濃縮法の開発と環境試料への応用に関する一連の研究は分析化学の発展に寄与するとともに、高い実用性を備えたものとして環境化学、地球化学等の進歩にも貢献するところ顕著である。

[千葉大学大学院 小熊幸一]

文 献

- 1) 分析化学, **35**, 106 ('86).
- 2) 同上, **36**, 213 ('87).
- 3) 同上, **36**, 678 ('87).
- 4) 出願昭 60-117890.
- 5) *Anal. Chem.*, **58**, 2602 ('86).
- 6) *Anal. Chim. Acta*, **221**, 65 ('89).
- 7) *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 676 ('96).
- 8) *Talanta*, **49**, 1059 ('99).
- 9) *Spectrochim. Acta*, **55B**, 1089 ('00).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, **438**, 205 ('01).
- 11) *Anal. Chim. Acta*, **499**, 157 ('03).
- 12) 分析化学, **52**, 1091 ('03).
- 13) *Talanta*, **58**, 1185 ('02).
- 14) *Spectrochim. Acta*, **59B**, 543 ('04).
- 15) 日本化学会誌, **1979**, 1316.
- 16) *Talanta*, **28**, 809 ('81).
- 17) *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39**, 203 ('83).
- 18) *ibid.*, **39**, 211 ('83).
- 19) *Mar. Chem.*, **16**, 23 ('85).
- 20) *Total Environ. Sci.*, **117/118**, 325 ('92).
- 21) 分析化学, **46**, 831 ('97).
- 22) 水環境学会誌, **22**, 288 ('99).
- 23) 同上, **25**, 689 ('02).
- 24) 同上, **26**, 607 ('03).
- 25) 同上, **29**, 649 ('06).
- 26) *Anal. Lett.*, **36**, 2355 ('03).
- 27) *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 139 ('03).
- 28) *Talanta*, **64**, 237 ('04).
- 29) *Appl. Organometal. Chem.*, **18**, 323 ('04).
- 30) *Anal. Sci.*, **22**, 39 ('06).
- 31) *Anal. Bioanal. Chem.*, **383**, 454 ('05).