

尾崎 幸洋 氏

(Yukihiko OZAKI
関西学院大学理工学部教授)



1949年10月19日堺市生まれ。1973年大阪大学理学部卒業。1978年同理学研究科博士課程修了(理学博士)。同年カナダ国立研究所研究員。1981年東京慈恵会医科大学助手。1988年同講師。1989年関西学院大学理学部助教授。1993年同教授。2001年より理工学部教授。1993年プリンストン大研究員。Anal. Sci., Appl. Spectrosc., Vib. Spectrosc.等の編集委員を歴任。2008年度日本分析化学会近畿支部長。1998年Tomas Hirschfeld Award, 2002年EAS Award, 2002年日本分光学会賞, 2005年文部科学大臣表彰科学技術賞, 2006年Gerald S. Birth Award受賞。

【業績】

近赤外分光法の基礎と分析化学への応用に関する研究

尾崎幸洋氏は長年、赤外、ラマン、近赤外分光分析の分野で顕著な業績を挙げてきた。それらの中で最もユニークで独創性の高いものは、近赤外分光分析に関するものである。同君の近赤外分光分析の業績は、近赤外分光分析法の高精度化の研究、近赤外スペクトルの解析法の研究、高分子の非破壊分析とオンライン分析への応用、生体物質の *in vivo*, *in vitro* 定量分析への応用に分けられる。これらの研究成果は国際的にも高く評価されている。以下に同君の主な業績を紹介する。

1. 近赤外分光分析法の高精度化に関する研究^{1)~5)}

近赤外分光分析法は、非破壊、その場分析法としてはたいへん優れているが、精度や感度に問題があった。同君は研究用のフーリエ変換近赤外分光器 (FT-NIR) が市販されていない当時 (1990年代初め)、FT-ラマン分光器を流用してFT-NIRの測定を行い、FT-NIR法の重要性を主張した。FT-NIRを用いることにより近赤外分光法の高精度化が著しく進んだ。

2. 近赤外スペクトルの解析法に関する研究^{6)~27)}

同君は近赤外スペクトル解析法の発展に、次の三つの点において、きわめて重要な貢献を行った。第一に、1995年、一般化二次元相関分光法を初めて近赤外域に適用した。また、新しい二次元相関分光法、たとえばサンプル-サンプル二次元相関分光法、統計的二次元相関分光法などを提案することにより、複雑な近赤外スペクトルの解析に新しい道を拓いた。第二に、ケモメトリックスの近赤外分光法への応用において顕著な貢献を行った。新しいアルゴリズムを次々と提案したこと、およびセルフモデリングカープレゾリション法を近赤外のオンラインモニタリングの解析に応用したことは、とりわけ重要かつ特筆すべき業績である。同君が提案した有名なケモメトリックスアルゴリズムとしては、Principal Discriminant Variate (PDV)法、Moving Window Partial Least Squares (MWPLS)法などがある。前者は各種スペクトルデータの判別分析に、後者は定量分析の際の波長領域選択法として広く用いられている。第三に、近赤外、赤外、ラマンスペクトルの徹底比較により近赤外スペクトルのバンドの帰属、解析を行った。近赤外スペクトルの高精度化と新しいスペクトル解析法を併せ、近赤外分光法の実用的有用性を飛躍的に高めた。

3. 近赤外分光法を用いた高分子材料の非破壊分析、物性評価、オンラインモニタリング^{18)~20)28)~31)}

近赤外分光法の応用に関する同君の研究は多岐にわたっているが、いずれも近赤外法が非破壊、丸ごとの分析、計測に適し

ているという点が出発点である。高分子材料の研究においては、同君は基本的な高分子であるポリエチレン、ポリプロピレンなどからポリマーブレンド、共重合体などまでいろいろな高分子材料の近赤外スペクトルを詳細に解析し、それに基づいて、ポリマーブレンドや共重合体の結晶化度や相溶性の評価、物性予測などについて次々と重要な成果を得た。さらには高分子反応のオンラインモニタリングにおいても近赤外-ケモメトリックス法を用いた新しい研究を行った。

4. 近赤外分光法による生体物質の *in vivo*, *in vitro* 定量分析の研究^{32)~41)}

この分野における同君の研究は、血液中のデオキシヘモグロビン量の無侵襲モニタリングの研究から始まった。1988年にヒトの手のひらの近赤外拡散反射スペクトルを *in vivo* で測定し、それからデオキシヘモグロビン量の変化をモニターすることを試みた。この研究は当時としては先駆的なものであった。同君は、さらにこの分野の研究を発展させてきているが、その中心は、*in vivo*, *in vitro* で測定した生体物質や生体組織の近赤外スペクトルからの生体成分の検量である。とくに同君が提案したケモメトリックス法、MWPLS法やRegion Orthogonal Signal Correlation (ROSC)などを駆使した血糖値の検量研究は生体分光分析の分野で大きなインパクトを与えている。

以上、尾崎幸洋君の近赤外分光分析に関する研究は、分析化学の研究に寄与するところ顕著なものがある。

〔京都大学大学院工学研究科 垣内 隆〕

文 献

- 1) *Appl. Spectrosc.*, **47**, 2162 ('93).
- 2) *ibid.*, **47**, 2169 ('93).
- 3) *J. Phys. Chem.*, **99**, 3068 ('95).
- 4) *ibid.*, **100**, 7326 ('96).
- 5) *Chemom. Intell., Lab. Syst.*, **45**, 121 ('99).
- 6) 分析化学, **54**, 1 ('05).
- 7) *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 6388 ('00).
- 8) *Anal. Chem.*, **73**, 2294 ('01).
- 9) *ibid.*, **73**, 3153 ('01).
- 10) *Appl. Spectrosc.*, **55**, 29 ('01).
- 11) *Appl. Spectrosc.*, **55**, 163 ('01).
- 12) *Macromol.*, **35**, 8020 ('02).
- 13) *Appl. Spectrosc.*, **53**, 1582 ('99).
- 14) *Encyclopedia of Anal. Chem.*, **2000**, 322.
- 15) ぶんせき, **2001**, 417.
- 16) 同上.
- 17) *Appl. Spectrosc.*, **56**, 488 ('02).
- 18) *ibid.*, **58**, 248 ('04).
- 19) *ibid.*, **58**, 1210 ('04).
- 20) *ibid.*, **59**, 912 ('05).
- 21) *Anal. Chem.*, **74**, 3555 ('02).
- 22) *Anal. Chim. Acta*, **501**, 183 ('04).
- 23) *Anal. Sci.*, **20**, 1339 ('04).
- 24) *Analyst*, **125**, 2315 ('00).
- 25) *J. Phys. Chem. A*, **106**, 760 ('02).
- 26) *Appl. Spectrosc. Rev.*, **37**, 321 ('02).
- 27) *J. Near Infrared Spectrosc.*, **9**, 63 ('01).
- 28) *Appl. Spectrosc.*, **56**, 350 ('02).
- 29) *Anal. Chim. Acta*, **452**, 265 ('02).
- 30) *J. Chemometrics*, **17**, 186 ('03).
- 31) *Anal. Chem.*, **75**, 4010 ('03).
- 32) *ibid.*, **73**, 64 ('01).
- 33) *Appl. Spectrosc.*, **56**, 357 ('02).
- 34) *ibid.*, **57**, 1236 ('03).
- 35) *Anal. Chim. Acta*, **512**, 223 ('04).
- 36) *ibid.*, **526**, 193 ('04).
- 37) *Analyst*, **131**, 529 ('06).
- 38) *ibid.*, **130**, 1 ('05).
- 39) *Chemom. Intell., Lab. Syst.*, **82**, 83 ('06).
- 40) *Anal. Chim. Acta*, **595**, 275 ('07).
- 41) *J. Chemometrics*, **20**, 436 ('06).

升 島 努 氏

(Tsutomu MASUJIMA)
(広島大学大学院医歯薬学総合研究科教授)



1949 年 1 月 21 日 島根県出雲市生まれ。1972 年広島大学理学部卒、1980 年広島大学大学院理学研究科博士課程 (生体高分子-Cu(II) 錯体の研究で理学博士 (1983 年)) を経て、同年広島大学医学部総合薬学科薬品分析化学教室 (今井日出夫教授) 助手、1983 年同講師、1984 年同教室 (吉田久信教授) 助教授、1989 年 (平成元年) 同教授。2002 年組織変更により広島大学大学院医歯薬学総合研究科教授として現在に至る。1986 年度米国ユタ大学化学科客員準教授を併任。2004 年大学発ベンチャー(株) HUMANIX 代表取締役 (併任)、2005 年広島大学学長補佐。趣味は日本画、車評論ともの作り。

【業 績】

ダイナミックイメージング分子探索分析法の創成と展開

生命現象の最小単位「細胞」、その細胞が反応した瞬間にミクロの内部でうごめいた分子が直接追跡できたらという思いは、ライフサイエンス研究者の長年の念願である。升島 努君は最近、顕微下に見える細胞 1 個の 1 pl にも満たない体積から数百 fl という超微量の細胞内液を取り出し、直接ナノ質量分析する手法を開発し、細胞の応答で変化した分子をオンタイムで探索する新手法を確立した¹⁾²⁾。以下、ここに至る同君の業績を紹介する。

1. レーザー光音響法・X 線光音響法によるイメージング分析

同君がダイナミックイメージング分析法の展開を着想した原点は、いわゆるマッピング分析の開発研究にある。分光学を中心とする手法展開の中、レーザー顕微光音響法³⁾⁴⁾、レーザー光音響イメージングイムノイアッセイ⁵⁾⁶⁾、およびレーザーイントラキャピティー検出法⁷⁾⁸⁾をイメージングに適用した。さらに 1985 年、シンクロトロン放射光を用いて X 線光音響効果を発見⁹⁾¹⁰⁾、そのスペクトル中に構造情報があることも発見¹¹⁾¹²⁾し、物理学のトピックスともなった。さらに X 線吸収の吸収端の特異性を利用し、表面下の非破壊分析もできる X 線光音響イメージング法を開発し¹³⁾¹⁴⁾ X 線光音響法を大きく展開した。

2. ダイナミックイメージング分子探索分析法の創成と展開

1) 分離科学への応用 (クロマトビデオスコープの開発)

「百聞は一見に如かず」、現象をまず「観る」ことは科学の原点である。目で見る行為の代わりに、ビデオ検出法による二次元画像化は、従来の検出法を越え、物質の平面分布を迅速に分析するのみでなく、その二次元情報に時間軸を持たせ、その時間的必然性、蓋然性を直接的に解析できることを、20 年前にいち早く示した。また、その動画データを時間軸のある「ダイナミックイメージ」として様々な分析場の検証に応用し始めた¹⁵⁾¹⁶⁾。そこでは、高速液体クロマトグラフィーカラム内分離過程を直接可視化¹⁷⁾、想像とは違うカラム内でのバンドの動きを「客観的に一見」させた。

2) アレルギー分子機構追跡からナノカイネティクスへ

そして対象は「細胞」に向けられ、ビデオ解析で細胞動態の可視化と既知分子の機構解析法の開発に成功した^{18)~20)}。連続画像間の差像イメージング分析法により、その細胞形態変化の必然性を²¹⁾²²⁾、また超高感度ビデオカメラと生物発光を結合し顆粒放出への活性酸素の寄与を²³⁾、また顆粒放出機構には 2

つの流れの分子機構がある事も発見し²⁴⁾²⁵⁾、そのサブミクロン域の動力学をナノカイネティクスの視点で捉え始めた²⁶⁾²⁷⁾。

3) 細胞ダイナミックイメージング・分子分析法

さらに既知分子しか追跡できないバイオイメーキング法の限界に対し、1 細胞イメージングと分子同定力のある質量分析 (MS) 法の結合を提唱し²⁸⁾、1 細胞質量分析法を開発した²⁹⁾³⁰⁾。同時に質量分析計の開発にも着手し、3 重極など新しいイオン光学系を提案し^{31)~33)}、現在産学連携で事業化を進めている。そして遂に最近、1 細胞をビデオ観察しながら、細胞内分子探索/同定をナノ質量分析法で行う「ビデオマススコープ法」を試み、細胞変化の瞬間、細胞内で動いた分子群を同時に解明することに成功した¹⁾²⁾。独自のサブ pl 分子捕捉・ダイレクトイオン化法を考案して 1 細胞内の分子群捕獲と検出に成功し、さらに細胞各状態の質量スペクトルの主成分を割り出し、その細胞間の差スペクトルを検定・抽出し、その抽出ピークの分子を MS/MS 解析で構造決定するという超微量分子動態/探索法を確立した¹⁾²⁾。本手法は、1 細胞のみならず、生命現象一般の微小域分子動態・分子探索法として利用でき、今後のライフサイエンス・医療に大きく貢献するものと期待されている。

以上、升島 努君は、バイオイメーキングの基礎から、今後のライフサイエンスを担う新分析法確立までの軌跡を、いつも開拓者として先導してきた。その基礎研究と応用展開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。

[長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 中島憲一郎]

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **24**, 559 ('08).
- 2) *J. Mass Spectrom.*, in press ('08).
- 3) *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 1316 ('85).
- 4) *ibid.*, **34**, 1834 ('86).
- 5) *ibid.*, **34**, 1688 ('86).
- 6) *ibid.*, **37**, 1123 ('89).
- 7) *Anal. Chem.*, **56**, 2975 ('84).
- 8) *Appl. Spect.*, **38**, 804 ('84).
- 9) *Chem. Lett.*, **1987**, 973.
- 10) *Topics in Curr. Chem.*, **147**, 145 ('88).
- 11) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L513 ('89).
- 12) *Appl. Phys.*, **A49**, 707 ('89).
- 13) *Chem. Lett.*, **1992**, 2127.
- 14) *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2468 ('89).
- 15) *Chem. Lett.*, **1996**, 475.
- 16) *ibid.*, **1996**, 93.
- 17) *Anal. Chem.*, **15**, 1477 ('96).
- 18) *Biol. Pharm. Bull.*, **21**, 886 ('98).
- 19) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **15**, 1477 ('97).
- 20) *ibid.*, **15**, 1483 ('97).
- 21) *Cell Motil Cytoskeleton*, **38**, 215 ('97).
- 22) *Am. J. Physiol.*, **274** (G11), G1166 ('98).
- 23) *Biochim. Biophys. Acta*, **1201**, 328 ('94).
- 24) *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **222**, 243 ('96).
- 25) *FEBS Lett.*, **398**, 67 ('96).
- 26) *Nanomedicine*, **1**, 345 ('06).
- 27) *ibid.*, **1**, 331 ('06).
- 28) *Anal. Chim. Acta*, **400**, 33 ('99).
- 29) *Anal. Sci.*, **19**, 49 (2003).
- 30) *ibid.*, **18**, 107 ('02).
- 31) *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22**, 1351 ('08).
- 32) *ibid.*, **21**, 385 ('07).
- 33) *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 413 ('07).

山田 淳 氏

(Sunao YAMADA
九州大学大学院工学研究院教授)



1952年6月山口県に生まれる。1975年九州大学工学部合成化学科卒業。1980年同大学大学院工学研究科博士課程単位取得退学。同年九州大学大学院総合理工学研究科助手。1981年「環状テトラピロール類の金属錯体の構造と酸化還元挙動に関する研究」により工学博士。1983～1984年フロリダ大学博士研究員（文部省在外研究員）。1986年九州大学教養部助教授。1992年同大学工学部助教授。1994年同大学工学部教授。2000年同大学大学院工学研究院教授。1992年日本分光学会論文賞受賞。日本分析化学会「分析化学」編集委員，九州支部長，本部理事を歴任。2007年九州大学未来化学創造センター長併任。Langmuir 編集委員。趣味：盆栽もどき

【業績】

光と分子の強い相互作用に基づく化学計測と分析科学的展開

山田 淳君は，光と分子が強く相互作用する現象を巧みに活用し，分析科学的観点からユニークな分光計測と光応用技術を開拓してきた。まず，レーザー光の高い光子密度を活かし，非線形現象である多光子イオン化や第二高調波発生を溶液の高感度計測ならびに表面・界面の化学計測に応用し，卓越した成果を収めた。さらに，金ナノ構造の表面で発現する表面プラズモン共鳴に着目し，金ナノ粒子や金ナノ構造の化学的設計・創製をはじめとして，光機能ナノ界面の構築，高感度分光計測，光電気化学やバイオ分野への応用に至る革新的な光応用技術を開拓してきた。こ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要約して紹介する。

1. 多光子イオン化を用いる分光計測^{1)~13)}

分子にレーザーを集光照射すると，多光子吸収に基づくイオン化がおこる（多光子イオン化）。同君は，多光子イオン化現象を電流として検出する方法をいち早く溶存分子の分析に応用し，以下のような先駆的な成果を収めた。特に，イオン化の波長依存性や時間分解法によるイオン化機構を解析するとともに，装置やセルの改良を繰り返し，当時の世界最高感度を達成した。また，微小領域での分光計測の重要性に着目し，nL～ μ L容量のフロー型セル，透明セル，光ファイバーイオン化セルなど，独自の発想に基づくユニークな検出系を開発するとともに，HPLC検出器へも応用した。一方では，多光子イオン化で生成するジェミニイオン対を近赤外レーザーで励起するという，二波長多光子イオン化計測法を考案し，溶存分子の検出において格段の高感度化に成功した。

2. 第二高調波発生に基づく化学計測^{14)~25)}

第二高調波発生（SHG）は電子的に反転対称を持たない媒体で発現する。同君は，本手法の分析科学的応用にいち早く取り組み，表面・界面のミクロ構造特性に基づく分子挙動の直接観測など，以下のような卓越した研究成果を収めた。まず，水中において，ガラス表面への両親媒性錯体の吸着挙動を検出するとともに，これを活用してガラス表面のシラノール基の解離を評価する方法を提唱した。また同君は，電子受容性ピオローゲンと電子供与性フェノチアジンの間でおこる電荷移動相互作用の存在をSHG法で検出するなど，吸光法では観測できない弱い相互作用の存在をSHG法で観測することにも成功した。一方，水面単分子膜の形成過程を直接観測することに成功するとともに，SHG干渉システムを組み立て，水面あるいは薄膜表面における色素分子の絶対配向解析や静電相互作用の直接検知に成功するなどの画期的成果を収めた。

3. 金ナノ構造の設計と計測・光応用^{26)~47)}

サイズが数nm～数十nmの金ナノ粒子は，可視～近赤外域

の光とカップリングし，表面プラズモン共鳴をおこす。これにより光の群速度の低下や局所的な増強電場がおこり，光と分子が強く相互作用する。同君は，このような金のナノ粒子・ナノ構造のユニークな光学特性に着目し，計測からバイオ応用に至る斬新な研究を精力的に展開した。まず，レーザー照射による金ナノ粒子のサイズ制御ならびに各種基材へのパターン固定化に成功した。さらに，光固定した金ナノ粒子を無電解めっき用触媒として応用し，メンブランフィルターやガラスキャピラリーへの位置・空間選択的な銅めっきに成功した。マイクロ科学分野への応用展開につながるユニークな成果である。一方，棒状の金ナノ粒子（金ナノロッド）の有効な合成法や液/液界面を利用する単粒子膜形成方法を開拓するとともに，単粒子膜をSERS担体へも応用し，球状ナノ粒子に比べてナノロッドのほうが高感度であることを実証した。また，金ナノロッドが近赤外域に強いプラズモンバンドを持つことに着目し，新しい表面プラズモン共鳴センシングの提案をはじめ，DNAとの複合化や細胞の選択破壊など，分析科学的観点から卓越した応用研究を展開した。一方では，金ナノ構造を光機能電極として応用し，光-分子強結合に基づく光電流信号の増強にも成功した。

以上，山田 淳君の光-分子間の強い相互作用で発現する現象に着目した分光計測，分析科学的応用に関する研究は独創的かつ先駆的があり，分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔群馬大学工学部 角田欣一〕

文 献

- 1) 分析化学, **31**, E247 ('82).
- 2) *Anal. Chem.*, **55**, 1914 ('83).
- 3) *Anal. Chim. Acta*, **156**, 273 ('84).
- 4) 分析化学, **33**, E37 ('84).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, **183**, 251 ('86).
- 6) *Talanta*, **34**, 461 ('87).
- 7) *Anal. Chem.*, **59**, 2719 ('87).
- 8) *ibid.*, **60**, 1975 ('88).
- 9) *ibid.*, **61**, 612 ('89).
- 10) *Talanta*, **36**, 937 ('89).
- 11) *Anal. Sci.*, **7**, 223 ('91).
- 12) *Anal. Chem.*, **63**, 1894 ('91).
- 13) *Anal. Chim. Acta*, **264**, 1 ('92).
- 14) *Chem. Lett.*, **23**, 937 ('94).
- 15) *ibid.*, **24**, 741 ('95).
- 16) *ibid.*, **26**, 451 ('97).
- 17) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1110 ('97).
- 18) *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8569 ('98).
- 19) 分析化学, **47**, 979 ('98).
- 20) *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **114**, 163 ('98).
- 21) *J. Colloid Interface Sci.*, **216**, 440 ('99).
- 22) *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **132**, 75 ('00).
- 23) *Colloids Surf. A*, **163**, 233 ('00).
- 24) *Anal. Sci.*, **16**, 1233 ('00).
- 25) *Colloids Surf. A*, **198**, 467 ('02).
- 26) *NANO Lett.*, **1**, 365 ('01).
- 27) *Langmuir*, **17**, 5714 ('01).
- 28) *Anal. Sci.*, **17**, i1185 ('02).
- 29) 分析化学, **51**, 797 ('02).
- 30) *J. Electroanal. Chem.*, **550**, 303 ('03).
- 31) 分析化学, **52**, 661 ('03).
- 32) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7640 ('03).
- 33) *Chem. Commun.*, **2003**, 2376.
- 34) *Chem. Lett.*, **33**, 454 ('04).
- 35) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L554 ('04).
- 36) *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11660 ('04).
- 37) *Langmuir*, **21**, 793 ('05).
- 38) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 2795 ('05).
- 39) *Chem. Commun.*, **2005**, 2247.
- 40) *ibid.*, **2006**, 395.
- 41) *Langmuir*, **22**, 2 ('06).
- 42) *Chem. Lett.*, **35**, 500 ('06).
- 43) *Thin Solid Films*, **496**, 740 ('06).
- 44) *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **284**, 388 ('06).
- 45) 分析化学, **55**, 675 ('06).
- 46) *Langmuir*, **23**, 10353 ('07).
- 47) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1374 ('08).

高 館 明 氏

(Akira TAKADATE)
第一薬科大学教授



1939年10月栃木県に生まれる。1963年明治薬科大学卒業。1968年東北大学大学院薬学研究科博士課程単位習得退学, 1969年薬学博士授与。1969年東北大学薬学部助手, 1972年熊本大学薬学部助手, 1973年同大学助教授。1976~1978年アルバートアインシュタイン医科大学ステロイド研究所博士研究員。1986年第一薬科大学教授, 現在に至る。1987年日本分析化学会九州支部幹事, 1989年同支部庶務幹事。1994年同学会副支部長, 第34回分析化学講習会実行委員長。2001年日本分析化学会第50年会(熊本)実行委員, 2002年同九州支部常任幹事, 2004年第65回日本分析化学討論会(沖縄)実行委員。2005年日本分析化学会九州支部より、「九州分析化学会賞」を受賞。趣味:釣り。

【業 績】

クマリンフルオロフォアの蛍光制御に基づく蛍光試薬開発と学会への貢献

高館 明君は長年にわたりクマリン系蛍光試薬の開発に携わってきた。特に、クマリンフルオロフォアの発光機構を理論的な観点のみならずフルオロフォアの化学修飾による構造変換からも解明するなど基礎研究を詳細に行った。クマリン誘導体が発蛍光性であるための具備すべき構造条件を確立した。この知見をもとにクマリンの蛍光をコントロールし、試薬開発の効率化を図ることに成功した。以下に、同君の業績の概要を紹介する。

1. クマリンフルオロフォアの蛍光特性の解明

クマリン系のカルボン酸蛍光標識試薬の多くは7-メトキシクマリンフルオロフォアを利用したものである。そこで、一連のメトキシクマリン誘導体を合成し、それらの蛍光特性の解明を試みた。その結果、(1)クマリンの蛍光波長は6-位電子供与性基から3-位電子吸引性基への分子内電荷移動(ICT)に、蛍光強度は7-位電子供与性基から2-位ラクトンカルボニル基へのICTに主として依存している、(2)強蛍光性を得るためにはクマリンの6-および7-位に電子供与性基を、3-位に電子吸引性基を有することが望ましいことを明らかにした。

2. HPLC 蛍光標識試薬への応用

上述の知見を実証するために、カルボン酸の新規 HPLC 蛍光標識試薬の設計合成に着手した。フルオロフォアとして6,7-ジメトキシクマリンおよび6,7-メチレンジオキシクマリンを用い、カルボン酸との反応基として3位にプロモアセチル基を導入した。これらの試薬による反応成績体は3位がエステル基に変換されるが、上記の発蛍光条件を満たしている。蛍光標識化体のメタノール中の量子収率は0.8以上にも及ぶものもあり、高感度化を達成することができた。

3. 機能性蛍光試薬の開発

カルボン酸の蛍光標識反応の触媒としてクラウンエーテルを用いるが、この触媒機能を試薬分子に保持させるならば反応性の向上のみならず、反応の簡便化も期待できる。そこで、クマリン分子にクラウンエーテル基を組み込んだクラウン化クマリン誘導体を設計合成した。これらの試薬を用いてカルボン酸の蛍光標識化を行ったところ、反応性および蛍光性ともに著しい向上が認められた。この一体型試薬は初期の目的を十分満足させるものであり、試薬自身に触媒機能をもたせることに成功した最初の例である。

4. クマリンフルオロフォアの長波長化

蛍光分析において測定対象物質の蛍光波長ができるだけ長波長領域にあることは不純蛍光ピークを回避するために有用である。クマリン誘導体の蛍光極大波長は概ね400~500 nmである。そこでクマリン誘導体の蛍光を長波長化することを検討した。共役系の拡大による長波長化を期待してカルボン酸蛍光標識試薬としてのベンゾクマリン誘導体を合成した。反応成績体の蛍光波長はいずれも530~550 nmと長波長領域に出現し、初期の目的が達成された。

5. 薬物蛋白結合プローブの開発

薬物とHSAとの結合を定量的に評価する方法の一つとして蛍光プローブ法がある。この方法は薬物タンパク結合の研究に限らず広く生体高分子系の研究に利用されている。アニリノナフタレン誘導体がよく用いられていたが、HSA上に複数個の結合部位を有するため解析に難点があった。そこで骨格のサイズが類似し、水に可溶性7-アニリノクマリン-4-酢酸(ACA)を設計合成した。このプローブは水溶液中でほとんど無蛍光であるが、HSA共存下では強い蛍光を発した。HSAの薬物結合部位は三か所あることが別の方法で知られている。アルブミン、薬物、プローブ三者間の相互作用を蛍光スペクトル法により検討した結果、このプローブはHSA上のサイトIII(ジギトキシンサイト)に特異的に1:1で結合することを明らかにした。ACAはサイトIIIに結合する最初の蛍光プローブである。

6. 日本分析化学会への貢献と教育における貢献

1972年に本会正会員となり今日に至る。この間、九州支部において活発な学会活動を行った。1987年以来今日まで20年にわたり支部幹事(継続中)、庶務幹事(1998年)、常任幹事、副支部長、分析化学講習会実行委員長、九州分析化学奨励賞選考委員長、本部関係では、日本分析化学会第50年会実行委員(熊本)、第65回分析化学討論会実行委員(沖縄)、日本分析化学会57年会実行委員(福岡)、代議員(2008)を歴任。一方、教育面においては、熊本大学薬学部、第一薬科大学を通じて、有機分析学、日本薬局方試験法、および有機化学の講義・実習を30年以上にわたって行い、今日に至っている。

以上、高館 明君の基礎研究に裏付けられた一連の蛍光試薬開発に関する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。

(豊橋技術科学大学 神野清勝)

文 献

- 1) *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 256 ('00).
- 2) *Anal. Sci.*, **13**, 753 ('97).
- 3) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1213 ('00).
- 4) *Chem. Pharm. Bull.*, **53**, 750 ('05).
- 5) *ibid.*, **30**, 1363 ('82).

高橋 英明 氏

(Hideaki TAKAHASHI)
(旭川工業高等専門学校長)



1946年1月北海道に生まれる。1973年北海道大学大学院工学研究科応用科学専攻博士課程単位取得退学。1973年北海道大学工学部助手。1974年北海道大学より工学博士授与。1992年北海道大学工学部助教授。1996年北海道大学大学院工学研究科教授。2007年同大学評議員・工学研究科副研究科長を兼任。2008年北海道大学教授辞職。同大学名誉教授。2008年旭川工業高等専門学校長。2003年日本分析化学会北海道支部長。2005-2006同学会理事。趣味：卓球、テニス、スキー、庭いじり。

【業 績】

金属酸化物皮膜の構造の精密分析および機能開発と学会への貢献

高橋英明君の研究業績は、金属上に生成する化合物・酸化物皮膜の構造と生成機構を各種表面分析および化学分析を用いて詳細に調べるとともに、各種のコーティング手法を駆使して酸化物皮膜に新しい機能を開発することに主眼が置かれている。特に、アルミニウムアノード酸化皮膜に関する基礎および応用研究は、独創的な研究と高く評価されている。同君の研究は、オリジナル論文130件、国際会議プロシーディングズ52件、総説15件、単行本26件、紀要・解説33件、その他29件、特許1件に纏められている。

高橋君は、1975年に入会以来、北海道支部幹事を27年間務め、支部役員および本部理事として、本会の発展に大きく貢献した。以下に同君の業績の概要を紹介する。

1. アルミニウムの多孔質およびバリアー型アノード酸化皮膜の構造と生成機構に関する研究

高橋君は、アルミニウムの多孔質およびバリアー型アノード酸化皮膜の酸溶解¹⁾、皮膜内アニオン分布、初期生成挙動、pore-sealing, pore-filling²⁾、電流回復現象³⁾、水和酸化物の電場脱水などに関する研究により、数多くの基礎的知見を見いだすとともに、酸化皮膜生成機構を明らかにした。これらの研究成果は、アルミニウム電解コンデンサー製造工業に大きく貢献しているばかりでなく、最近のアノード酸化皮膜を用いたナノテクノロジー隆盛を支える基礎理論として重用されている。

2. 熱処理、熱水処理、カソード分極などによる酸化物皮膜の生成および構造変化に関する研究

標記研究においては、TEM, EIS, EDS, XPS, グロー放電発光分光分析(GDOES), 走査型共焦点レーザー顕微鏡(SCLM), AFMなどの各種表面分析手法を用い、各種研磨処理、熱酸化処理および熱水処理、カソード分極などにより生成する酸化物および水和酸化物の構造を詳細に調べ、アルミニウムの表面処理および腐食防食技術の発展に貢献した。特に、カソード分極の際のプリスターの発生を *in situ*-AFM で詳細に観察し、電流整流作用を明らかにした研究は、多くの注目を浴びている⁴⁾。

3. 各種コーティング法とアノード酸化との組み合わせによる各種複合酸化物皮膜の形成

標記研究においては、有機金属化学蒸着法、ゾルゲルコーティング法、電気泳動ゾルゲル法および液相析出法と、アノード酸化とを組み合わせることにより、高誘電性の(Ta, Nb, Ti, Si, Zr)-Al複合酸化物の形成を試みており、高容量・高耐電圧

アルミニウム電解コンデンサーの新規開発のための基礎的知見を数多く見いだした⁵⁾。

4. レーザー照射・原子間力顕微鏡(AFM)プローブ加工と各種電気化学手法の組み合わせによるマイクロパターンニング、マイクロデバイスの形成

標記研究は、アノード酸化皮膜化成試料を溶液中に浸漬してパルスNd-YAGレーザーを照射すると、照射部のアノード酸化皮膜が局部的に剥離することを、高橋君がはじめて見いだしたことに端を発している。高橋君は、皮膜剥離部に、電気めっき・無電解めっきにより金属を析出させる方法を開発するとともに、泳動電着により、アクリル樹脂を、また電解重合によりポリピロールを析出させる技術を確認した⁶⁾。これらの新手法を用いてマイクロプリント配線基板、プラスチック射出成形金型、マイクロ電気化学リアクター⁷⁾、三次元マイクロ構造体、三次元マイクロマニピュレーター(3D-MM)⁸⁾の作成に成功し、アルミニウムアノード酸化を基盤とする新しい電気化学マイクロテクノロジーを確立・発展させた。また同君は、AFMプローブにより、アノード酸化皮膜を局部的に除去し、金属およびアクリル樹脂を局部的に析出させる手法をも開発し、マイクロテクノロジーからナノテクノロジーへと発展させた⁹⁾。

5. 分析化学および日本分析化学会への貢献

高橋君は、本会北海道支部幹事として支部活動の企画・立案に大きく貢献するとともに、北海道支部が編集した分析化学関連単行本7冊に編集者・執筆者として参画し、分析化学の普及に努めた。同君は、1976年より北海道大学全学共同利用設備『X線光電子分光分析(XPS)研究室』の世話人・運営委員を務め、XPS装置の測定・解析技術の向上に務めた。また、同君は、「分析化学実験」および「表界面微細構造解析特論」の授業を通じて数多くの学生に分析化学分野の教育を35年間行うとともに、1996年より「表界面微細構造解析研究室」を主宰し、博士11名を含む優れた人材を数多く世に送り出した。

以上、高橋英明君の金属表面化学・表面分析化学分野での一連の研究業績は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

(東京薬科大学 楠 文代)

文 献

- 1) *Corros. Sci.*, **12**, 133 ('72).
- 2) *ibid.*, **18**, 911 ('78).
- 3) *J. Electron Microscopy*, **22**, 149 ('73).
- 4) ECS PV-2004-19, 447 ('05).
- 5) *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B473 ('01).
- 6) *ibid.*, **146**, 537 ('99).
- 7) *Electrochim. Acta*, **52**, 6268 ('07).
- 8) *ibid.*, **51**, 4834 ('06).
- 9) *ibid.*, in press

田 中 稔 氏

(Minoru TANAKA)
大阪大学名誉教授



1942年11月兵庫県に生まれる。1965年大阪大学工学部応用化学科卒業。1970年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了，工学博士。1970年大阪大学工学部助手，同年同大学医療技術短期大学部講師，1976年同大学工学部講師，1981年同助教授。1992年同大学保全科学研究センター教授，2004年同大学環境安全研究管理センター教授に配置換えとなり，2006年定年退職。1984年米国ミネソタ大学に文部省在外研究員として滞在。1987，1996年日本分析化学会常議員，1988～1991年同会「分析化学」誌編集委員，1998年同会第48年会副委員長（兵庫），同年同会近畿支部長，2001年から同支部長。

【業 績】

シクロデキストリンを用いるキラル分離分析法の開発と学会への貢献

田中 稔君は，大阪大学で長年分析化学の教育に携わるとともに，クロマトグラフィーにおける誘導体化およびシクロデキストリン（CD）の選択的な分子認識能の分離への応用の研究を行ってきた。後者の研究では，CDとその誘導体のキラル認識能に着目し，キラル分離分析法の開発を精力的に推進した。以下に，同君のCDを用いるキラル分離分析法にかかわる研究業績，教育実績ならびに学協会などへの貢献の概要を紹介する。

1. CDを用いるキラル分離分析法の開発

CDはその疎水性空洞内に分子（ゲスト）を取り込み，ゲストの構造を特異的に識別する分子認識能を持ち，キラルなゲストの光学異性体を識別するキラル認識能も持っている。本研究は，未修飾のCDとその空洞外縁部に位置する3種類のヒドロキシル（OH）基を選択的にメチル化したCD誘導体を用いるLCおよびキャピラリー電気泳動によるキラル分離に大別される。

(1) CD固定相を用いるLCによるキラル分離

まず，シリカゲルにスパーサーアームを化学結合し，これとCDをカップリングさせてCDをシリカゲルに化学結合し，これをLC固定相としてダンシルアミノ酸をキラル分離できることを見いだした。しかし，本固定相にはCDとカップリングしていない多数の未反応スパーサーアームがシリカゲル上に残存しており，これと溶質との相互作用が考えられる。

次に，未反応スパーサーアームがシリカゲル上に残存しない新規な方法で未修飾の β -CDおよび γ -CDを化学結合した。これをLC固定相とするダンシルアミノ酸のキラル分離でCDのキラル認識能をより効率良く発現させることに成功している¹⁾。

さらに，2位のOH基，3位のOH基，2位と3位の両OH基を選択的にメチル化した β -CDおよび γ -CD固定相を合成し，ダンシルアミノ酸のキラル分離について検討をしている。その結果，2位のOH基がキラル分離に重要な役割を果たしていることを明らかにしている²⁾³⁾。

(2) CDをキラルセクターとするキャピラリー電気泳動によるキラル分離

2位，3位および6位の3種類のOH基の1種類，2種類そして3種類すべてを選択的にメチル化した7種類の β -CDおよび γ -CD誘導体をそれぞれ合成単離し，これらを泳動液中に添加したキャピラリー電気泳動によりダンシルアミノ酸のキラル分離を詳細に検討している。その結果，未修飾CDも併せ，① γ -CD化合物のほうが β -CD化合物よりキラル認識能が高いこと，②2位と3位の両OH基をメチル化すると， β -CD

はキラル認識能を示すが， γ -CDは完全にキラル認識能を失うこと，③2位の2位あるいは3位のOH基をメチル化すると光学異性体の溶出順序が逆転すること，などを見いだしている⁴⁾⁵⁾。

α -CD化合物を用いて，9種類のフェノキシ酸系除草剤全16ピークの一斉分離（相互とキラル分離）にも成功している⁶⁾。

2. 教育実績

大阪大学在職中の36年間にわたり，分析化学の講義と実験の教育を担当するとともに，卒業研究，修士および博士の学位取得のための研究指導を行った。この間，教科書「入門機器分析化学」，「分析化学概論」，演習書「機器分析演習」，「分析化学演習」，「入門機器分析化学演習」，その他「分析化学便覧（改定5版）」，「機器分析のてびき」などの分担執筆をし，分析化学の教育に貢献した。

3. 日本分析化学会への貢献

本部関係では，常議員，役員候補者選考委員，学会誌「分析化学」編集委員，分析化学フォーラム，分析化学会討論会および本会年会の実行委員あるいは副委員長（第48年会），環境分析研究懇談会運営委員を務めた。

近畿支部関係では，幹事，常任幹事，庶務幹事，会計幹事，副支部長，次期支部長，支部長，監事を歴任し，現在は参与として本会に多大な貢献をしている。

4. 国際交流の推進その他社会的貢献

1999年度から10年間にわたる大阪大学工学研究科とベトナム国立大学ハノイ校間の日本学術振興会拠点大学方式による学術交流の“環境計測分野”に日本側代表者として参画し，共同研究の立ち上げ，研究員と留学生の受入など，国際学術交流に努めた。また，文部省学術審議会専門委員，文部科学省科学技術・学術審議会専門委員，日本学術振興会科学研究費委員会専門委員を歴任し，我が国の学術行政に大きく貢献するとともに，1998年より吹田市環境影響評価審査会委員として地方自治体の環境行政にも寄与している。さらに，環境分析技術協議会の委員長などを務め，分析技術向上にも貢献した。

以上，田中 稔君のシクロデキストリンを用いるキラル分離分析法の開発に関する研究業績と学会および社会への寄与は，分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔武庫川女子大学薬学部 萩中 淳〕

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **11**, 227 ('95).
- 2) *J. Chromatogr. A*, **845**, 455 ('99).
- 3) *Anal. Chim. Acta*, **410**, 37 ('00).
- 4) *J. Chromatogr. A*, **679**, 359 ('94).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, **316**, 121 ('95).
- 6) *Anal. Sci.*, **16**, 991 ('00).

山 根 兵 氏

(Takeshi YAMANE)
山梨大学名誉教授



1942年8月広島県に生まれる。1965年静岡大学工学部工業化学科卒業。1967年静岡大学大学院工学研究科修士課程修了。1967年山梨大学工学部助手。1978年名古屋大学より工学博士授与。1979年10月山梨大学工学部助教授。1979年11月同大学教育学部助教授。1981年米国オクラホマ州立大学博士研究員。1987年同大学教育学部教授。1998年山梨大学教育人間科学部付属小学校長併任。2008年定年退職。山梨大学名誉教授。1977年度日本分析化学会奨励賞受賞。2002年日本分析化学会関東支部長。

【業 績】

高感度フローインジェクション分析法の開発と学会への貢献

山根 兵氏は、触媒反応、錯体生成反応及び酸化還元反応などに基づく吸光検出や蛍光検出などを利用する高感度フローインジェクション分析法 (FIA) の基礎および応用研究を精力的に展開し、環境科学や金属・鉄鋼業、セメント工業及び塩工業などの分野で重要な化学分析法の高度化のみならず、迅速化、簡便化及び自動化などに多くの業績を上げてきた。また、日本分析化学会では関東支部長をはじめとして支部及び本部の多くの委員会の委員長や委員を歴任するなど支部及び本部の企画・運営に積極的に参画し、学会の発展に多大の貢献を果たしてきた。以下に同君の主な業績の概要を紹介する。

1. FIA システムによる高感度分析法の開発と応用^{1)~4)6)~10)}

触媒反応速度法では、通常の吸光光度法の10~100倍近い高感度を得ることができ、時間因子が含まれるため操作が煩雑で、精度も低く、実用的でないと言われていた。しかし、同君はFIAシステムのもつ動的特性に着目し、まず極微量V、CoやMnの定量を対象として、反応と検出を一体化した自動化学計測システムを開発、検討し、FIAシステムが反応速度法の諸問題を解決できる有力な手法であることを明らかにするとともに指示反応(触媒反応)の条件やマニフォールドの最適化などの実験指針を確立した。これらを基にプロトカテキユ酸/H₂O₂、クロモトローブ酸/KBrO₃やMBTH/H₂O₂などの新規な指示反応系を種々開発し、ppb~サブppbレベルのCo、Mn、V、Cuを迅速、簡便かつ精度良く定量する方法を開発した。極微量成分分析に分離濃縮は極めて重要であるが、同君は流れ系への適応性が良く、しかも検出反応との相性の良い分離・濃縮法を種々考案し、分離と検出をインライン直結したFIAシステムの開発を積極的に推進した。イオン交換分離と触媒反応検出を組み入れて海水や河川水中のppbからpptレベルのMn、Co、Vの定量や高純度アルミニウム中のMnとCoをそれぞれ0.1および0.01ppmまでの高感度定量に成功した。これらのFIAシステムは、従来の人手による面倒な分析操作が不要となり、汚染の機会も極めて少なく、分析の迅速・簡便化、高精度化や高感度化に適している。一方、nitro-PAPSがFeのみならずPb、Cd、Mn、Vと10万近いモル吸光係数の水溶性錯体を生成し、FIAに適していることを見だし、これを用いた食塩中の極微量のFeおよび米中のPb、Cd、Mnの迅速・簡便な定量法を開発した。さらに、このnitro-PAPSがV(V)とは錯形成するがV(IV)とはしない条件を新たに見だし、V(IV)の酸化を利用した吸光度検出FIAシステムによる水道水中の極微量BrO₃⁻の新規定量法を考案した。BrO₃⁻は発がん性が問われて水質基準項目(0.01μg/mL)に新たに設定されたが、本法の検出下限が0.0004μg/mL、測定時間は4分であり、迅速、簡便かつ高感度な定量が可能となった。

鉄鋼中の極微量Bの定量では、Sephadexカラムによる鉄マトリックスからのBの分離・濃縮とクロモトローブ酸を用い

る高感度蛍光検出をインライン直結したFIAシステムを開発し、従来法より優れた精度と一桁低い0.1ppmまでのBの定量を可能とした。蒸留分離に加え、蒸発乾固/強酸中での発色または溶媒抽出という従来のJIS法で見られる煩雑で時間のかかる操作は不要となり、測定時間は約10分と、大幅な迅速化、簡便化も達成された。同様に鉄鋼中の極微量のN、Bi、P、Cdの定量では多孔性膜分離、陰または陽イオン交換分離と吸光度検出や蛍光検出をインライン直結したFIAシステムを開発し、鉄鋼化学分析の簡便・迅速化、高精度化、高感度化に寄与してきた。

2. 高機能FIAシステムの開発と応用⁵⁾

塩類を含む試料の注入で出現するブランクピークは、定量下限や検量線の直線性を損なう要因となっている。同君はこの発生原因を詳しく考察し、キャリアーと試料の屈折率の差の影響を受けないゾーンの生成とそれを反応と検出場に用いることでその影響を簡単に除く方法を発案し、試料溶液の直接注入による食塩中の極微量のFeとMnの定量を可能にした。また、長い試料ゾーン内に2成分が個別に反応する二つのゾーンをつくり、検出試薬と合流させる2成分同時定量システムを考案し、海水や河川水中のMgとCa、セメント中のFeとTi、及びセメントクリンカー中のFe(II)とFe(III)などの同時定量に応用した。このアイディアはブランク同時測定機能を持つFIAシステムへと発展し、鉄鋼中のMnやP、セメント中の混和剤及び土壌中のCr(VI)の定量法の簡便・迅速化及び高精度化にも寄与している。

3. 分析化学教育および分析化学会への貢献

同君は、山梨大学において41年間にわたり分析化学の講義や実験の指導を積極的に行ってきた。この間、教科書「基礎分析化学」のほか、事典類やデータブック、環境計量士試験の解説書などを分担執筆し、分析化学の教育に貢献した。

また、同君は、日本分析化学会関東支部において各委員会の委員長や委員、常任幹事、副支部長及び支部長などを務め、現在は参与として貢献している。さらに、支部長時代に新規事業として「環境分析基礎講座」を企画・運営し、本事業が今日まで継続発展する基礎を築いた。FIA研究懇談会では、*J. Flow Injection Anal.*編集委員及び第36回FIA講演大会実行委員長を務めるなどFIA技術の普及や研究懇談会の発展に貢献した。さらに、本会の金属分析技術セミナー実行委員長として分析化学技術の伝承や維持発展に尽力してきた。

以上、山根 兵君のFIAシステムによる高感度分析法の開発に関する一連の業績は分析化学への発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔産業技術総合研究所 岡本研作〕

文 献

- 1) *Anal. Chim. Acta*, **119**, 389 ('80).
- 2) *ibid.*, **130**, 65 ('81).
- 3) *Anal. Sci.*, **2**, 191 ('86).
- 4) *Anal. Chim. Acta*, **207**, 331 ('88).
- 5) *Talanta*, **39**, 215 ('92).
- 6) 分析化学, **44**, 725 ('95).
- 7) *Anal. Chim. Acta*, **345**, 139 ('97).
- 8) *Talanta*, **45**, 583 ('98).
- 9) *ibid.*, **55**, 387 (2001).
- 10) 分析化学, **56**, 745 ('07).

作 田 庸 一 氏

(Youichi SAKUTA
北海道立工業試験場技術支援センター研究員)



1948年1月北海道北見市に生まれる。1972年早稲田大学理工学部金属工学科卒業、1974年同大学院理工学研究科修士課程修了、同年日立製作所日立研究所を経て、1980年北海道立工業試験場研究員。1989年から同場化学技術部分析技術科長として廃棄物からの有価金属の回収技術などの研究および企業等からの依頼分析業務に従事、2004年環境エネルギー部長、2008年4月現職。2001年室蘭工業大学にて博士(工学)の学位を取得、2004年室蘭工業大学地域共同研究開発センター客員教授。日本分析化学会北海道支部幹事、2008年北海道分析化学功労賞受賞。趣味はテニス。

【業 績】

ホタテガイ内臓の産業利用のための重金属除去装置の開発と環境分析技術の普及

作田庸一君は1980年北海道立工業試験場に勤務後、1989年から化学技術部分析技術科長として企業等からの依頼分析業務を行うとともに、産学官共同研究高純度ニオブ中の微量不純物の分析技術の開発¹⁾および分析技術を要素技術とした廃蛍光管やオイルコークス燃焼灰などの廃棄物からのレアメタルの回収²⁾³⁾並びに水産系産業廃棄物の有効利用技術の開発に従事している。また、北海道の環境計量証明事業所等を対象とした共同分析研究会を主導し、これら参加事業所の分析技術の向上に多大なる貢献をし、今日に至っている。以下、同君の功績について説明する。

1. ホタテガイ内臓の産業利用のための重金属除去装置の開発

北海道のホタテガイ生産量は年々増大し、1998年には398,141トン、564億円と北海道漁業生産額全体の約18%を占める北海道を代表する水産物に成長した。このような生産量の増加に伴い、ホタテガイ加工場から排出される中腸腺(ホタテウロ)などの加工残さの量も急増している。これら排出物の多くは産業廃棄物として陸上埋立処分されているが、ホタテガイ中腸腺にはカドミウムなどの重金属が高濃度に蓄積されていることから、これによる環境汚染が懸念された。さらに、埋立用地の確保が年々難しくなり、処分費も高騰し、埋立処分は限界に達していた。

そこで、同君とそのグループは、これらホタテガイ加工残さは高タンパク質であることから飼肥料として有効利用を図るために、1991年から2年間にわたり北海道の主なホタテガイ生産地5地域で産出されるホタテガイの各部位ごとの重金属濃度(Cd, Pb, As, Hg, Cu, Zn)とそれらの季節変動を調査するとともに、中腸腺に含まれている有害重金属の除去法について研究開発を行った。

その結果、ホタテガイ中腸腺中のカドミウム濃度は季節変動が大きく、8~10月頃に最高値(34~42 mg/湿kg)を示し、このままでは飼肥料の重金属規制値を大幅に上回ることを明らかにした。このホタテガイ中腸腺中のカドミウム濃度は、pH3以下の酸性溶液に浸漬すると急激に低下し、pH1でほぼ平衡に達し初期濃度の約20%まで低減することを見いだした。さらに、酸浸漬時に電解操作を併用することにより、酸性溶液中に浸出したカドミウムは陰極板上に析出し、24時間処理で中腸腺中のカドミウム濃度を0.72 mg/乾kg(除去率99.0%)まで低減し、タンパク質の分解を少なくする従来にない全く新しい手法を開発し⁴⁾⁵⁾、特許も取得した⁶⁾。また、本法におけるカドミウム除去率に影響を及ぼす酸濃度、電解電圧、液温および陽極材料などの諸因子について検討を行い、その影響を明らかにした⁷⁾。さらに、これらの成果をもとに1996年から経産省(当時通産省)の補助事業において、カドミウム除去実証

プラント(1バッチ100~150 kg処理)を考案・試作し、100回を超す実証試験を繰り返し、装置改良を加えながら、実プラント設計および処理プロセス確立のための有用なデータを果た⁸⁾。

また、除去技術の開発と並行して、カドミウム除去プロセスを管理するための小型で安価なイオン電極法によるカドミウムの迅速分析法を開発し⁹⁾、本手法は現場の管理分析に用いられている。重金属除去処理された内臓は中和処理後、飼肥料の原料として利用される。

このようなプロセスにより製造されたホタテ・ミールは、共同研究機関である道立農業試験場および水産試験場において3年間の圃場試験や種々の魚種による飼育試験等により飼肥料原料としての評価試験を行い、その有用性を実証した。本研究成果に基づき、2000年3月にホタテガイ加工残さからのカドミウム除去処理プラントが、北海道渡島管内砂原町(現森町)(砂原町・森町・鹿部町共同処理施設:12トン/日処理)に建設され、現在も稼働中であり、本地域におけるホタテガイ産業の健全な発展に大いに寄与している。

さらに本技術は、ホタテウロと同様に重金属を含有する下水汚泥やイカ内臓の有効利用の技術開発につながっており、同君の勤務先に寄せられたこうした技術相談は1996年から2007年まで500件以上に達した。

なお、同君とそのグループのホタテガイ副産物の有効利用システムの開発に関する注目度は水産業界を始めとして極めて高く、業界紙のみならず地方紙・全国紙でも頻繁に取り上げられ、1991年から2007年までの間に60回以上も記事が掲載された。

2. 環境分析技術向上に向けた取り組み

以上の研究業績に加え、同君とそのグループは、1979年から本年に至るまで毎年北海道内の環境計量証明事業所等を対象として共同分析研究会を主催してきた。この研究会への参加率は対象事業所の7~8割と非常に高く、これまで延べ1000事業所に達し、業界の本研究会への期待の大きさが伺える。研究会の内容は、同一試料による分析を行い、その結果のZスコアなどによる解析および分析結果とともに提出された分析上の疑問点や問題点に対して回答し、意見交換を行うなど若手分析技術者の分析技術向上に多大なる貢献をしている。

このように、作田庸一君らは分析技術を要素技術とした産業廃棄物の有効利用を図ることにより地場産業の発展に寄与するとともに、分析事業所における技術力の向上とその発展に極めて優れた貢献を果たしたと認められる。

(北海道製作用分析センター 池田昌彦)

文 献

- 1) 日本金属学会誌, 59, 947 ('95).
- 2) 資源と素材, 112, 953 ('96).
- 3) J. MMIJ, 14, ('97).
- 4) 廃棄物学会論文誌, 9, 61 ('98).
- 5) 資源と素材, 120, 71 ('04).
- 6) 特許第2667986号.
- 7) 廃棄物学会論文誌, 11, 187 ('00).
- 8) 廃棄物学会論文誌, 11, 145 ('00).
- 9) 日本分析化学会北海道支部冬季研究発表会, p. 67 ('00)

鈴木 真一 氏

(Shinichi SUZUKI
警察庁科学警察研究所法科学第三部化学第三研究室室長)



1956 年山形県に生まれる。1979 年筑波大学第一学群自然学類（化学専攻・有機合成化学教室）卒業。同年、警察庁科学警察研究所化学第一研究室員（乱用薬物）、1986 年筑波大学化学系客員研究員、1987 年近畿管区警察局保安部鑑定官出向、1990 年科学警察研究所附属鑑定所兼化学第三研究室（材料化学）主任研究官、1997 年化学第三研究室長、現在に至る。この間、1988 年医学博士（浜松医科大学）取得。1996 年「分析化学」編集委員、1998 年「Analytical Sciences」編集委員。2001 年日本法中毒学会学術奨励賞、2006 年文部科学大臣表彰科学技術賞（開発部門）受賞。趣味は漢詩。

【業 績】

科学捜査における乱用薬物及び微細証拠物件の分析に関する研究

薬物の使用の証明、新たに乱用される薬物への対応及び微細証拠物件の客観的分析結果は、科学捜査の根幹をなすものであり、犯罪の立証には不可欠なものとなっている。鈴木真一君は、科学警察研究所入所以来、この二つの部門の研究に従事し、それぞれの分野で数多くの成果を残している。以下に同君の主な業績を説明する。

1. 乱用薬物に関する研究

メタンフェタミンの乱用は大きな社会問題となっており、その使用の証明は尿を生体試料として行われている。同君は、他の生体試料の中で採取が容易な毛髪について、ラットを用いた基礎実験を行い GC/MS Mass fragmentgraphy により、メタンフェタミンの体毛への移行を確認した¹⁾。また、本法を乱用者のヒト毛髪へ応用し、長期間の検出が可能であること及び使用履歴を明らかにすることが可能であることを示した²⁾。さらに、唾液、汗、爪も生体試料となることを報告している³⁾。また、押収されたメタンフェタミンの副生成物及び不純物分析⁴⁾に加え、触媒等に由来する無機不純物の分析から合成法の推定が可能であることを明らかにした⁵⁾。

「Designer Drug」とは、各種の薬物取締法で規制を受ける化合物の一部を化学修飾して、幻覚などの薬理活性を保持しているが法的規制を受けない化合物の総称である。1980 年代初頭に鎮痛性麻酔薬である fentanyl analogue の乱用の報告が米国でなされたことから、これら analogue を合成し、GC/MS による分析⁶⁾⁷⁾、GC/FT-IR⁸⁾、GC/SID or FID による検出感度の比較に関する研究⁹⁾を行った。さらに、これら合成した化合物の構造活性相関について検討を行い、いずれの analogue も LD₅₀ が極めて低く、報告されている死亡例の多さと矛盾しないことを明らかにしている¹⁰⁾。また、使用の証明となる尿中代謝物については nor-fentanyl がほとんどを占めるが、使用した analogue の構造を反映する化合物の構造も決定している。

2. 微細証拠物件分析の高度化に関する研究

同君は、これまで研究がなされていなかった「微細証拠物件」に着目し、特に「単繊維片」の色調の評価を客観的に行うために「顕微分光光度法（透過）」「顕微蛍光光度法」及び「顕微分光光度法（吸光度）」の分析手法を色調評価へ導入するとともに TLC、HPLC の分析条件を検討し^{11)~17)}、客観的な色調の評価法を確立した。

また「微細ガラス片」の分析に非破壊試験として精密屈折率測定法を導入し、精密屈折率の差が±0.002 以下の場合には比較したガラス片が同種のものである可能性があることを、系統的に収集されたガラス標準品の試料数 1 万に及ぶ分析から明らかにした^{18)~20)}。さらに精密屈折率が±0.002 以下の試料でも 10 mg 以上の試料量があった場合にはマイクロ波加熱分解処理後、ICP-MS を用いた微量不純物元素 (Rb, Sr, Zr, Ba, Se, La, Co, Pb) を対象とした元素分析を行い、より確実な識別を可能にしている²¹⁾²²⁾。また、日本に特有のガラスの「焼き破り」の場合には、精密屈折率は変化するため、微量不純物分析を行わなければならないことを報告している²³⁾²⁴⁾。さらに、シンクロトロン放射光を利用した蛍光 X 線分析について種々の実験を行い、亜ヒ酸の場合有効であった 116 keV の高エネルギーが必ずしもすべての試料に有効ではなく、微細ガラス片などでは 75.5 keV の放射光が有効であることを明らかにしている。

検討した試料の代表例として分析条件が最適化されたものには、亜ヒ酸の識別^{25)~28)}、極微細なガラス片^{29)~32)}、金箔片³³⁾についての分析などがある。

以上、鈴木真一君の将来を見据えた乱用薬物に関する研究及び微細証拠物件への新たな分析手法の展開に関する業績は分析化学の社会貢献を敷衍するものであり、分析化学の発展に顕著に寄与するものである。

〔京都大学 河合 潤〕

文 献

- 1) *Arch. Toxicol.*, **52**, 157 ('83).
- 2) 衛生化学, **30**, 23 ('84).
- 3) *J. Anal. Toxicol.*, **13**, 176 ('89).
- 4) 衛生化学, **29**, 400 ('83).
- 5) *J. Chromatogr.*, **437**, 322 ('88).
- 6) *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 1340 ('86).
- 7) *J. Anal. Toxicol.*, **23**, 280 ('99).
- 8) *Forensic Sci. Int'l.*, **43**, 15 ('89).
- 9) *J. Chromatogr.*, **475**, 400 ('89).
- 10) *Forensic Toxicol.*, **26**, 1 ('08).
- 11) *Ann. Rep. of NRIPS.*, **46**, 177 ('93).
- 12) *ibid.*, **48**, 7 ('95).
- 13) *Sci. & Justice*, **41**, 107 ('01).
- 14) *Ann. Rep. of NRIPS.*, **44**, 55 ('91).
- 15) *ibid.*, 4536 ('92).
- 16) *ibid.*, **46**, 78 ('93).
- 17) *Anal. Sci.*, **7**, 117 ('91).
- 18) 日本鑑識技術学会誌, **2**, 89 ('97).
- 19) *Ann. Rep. NRIPS.*, **51**, 84 ('98).
- 20) 日本鑑識技術学会誌, **5**, 85 ('01).
- 21) 分析化学, **46**, 825 ('97).
- 22) *Anal. Sci.*, **16**, 1195 ('00).
- 23) 日本法科学技術学会誌, **13**, 37 ('08).
- 24) 分析化学, **56**, 1159 ('07).
- 25) *Anal. Sci.*, **17**, i63 ('01).
- 26) *Forensic Sci. Int'l.*, **148**, 55 ('05).
- 27) *Jpn. J. Forensic Tech.*, **10**, 141 ('05).
- 28) *Anal. Sci.*, **21**, 775 ('05).
- 29) 日本法科学技術学会誌, **11**, 149 ('06).
- 30) 分析化学, **52**, 469 ('03).
- 31) *Anal. Sci.*, **21**, 855 ('05).
- 32) 分析化学, **56**, 1159 ('07).
- 33) *Forensic Sci. Int'l.*, **177**, 112 ('08).

上野 祐子 氏

(Yuko UENO
NTT マイクロシステムインテグレーション研究所研究主任)



1972 年 4 月広島県に生まれる。1997 年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了、同年日本電信電話株式会社、2002 年「Spectroscopic Analysis of Functions of Nanostructured Porous Materials and Molecular Structures of their Adsorbates」で東京大学大学院理学系研究科化学専攻にて博士(理学)の学位を取得。2004 年から 1 年間、同社の海外研修制度でカリフォルニア大学バークレー校化学工学科およびローレンスバークレー国立研究所材料科学部門にて博士研究員。2005 年より現所属。現在は主にテラヘルツ分光法を用いた分析法の開発を行っている。趣味は旅行と読書。

【業 績】

メソポーラスシリカの分子認識機能とマイクロ分析デバイスへの応用

上野祐子氏は、メソポーラスシリカの 1 nm 以下の微細な細孔構造であるマイクロ孔径の高分解能な解析および等温吸着法において低圧領域の詳細な解析を行い、その分子認識機能を解明した。ベンゼンの吸着に有利なマイクロ孔径を決定し、制御性よくメソポーラスシリカの合成に成功した結果、ベンゼンとトルエンというメチル基一つのみならずのサイズ差の分子同士を数十倍の選択性で見分ける分子認識素子を初めて実現した。また、メソポーラスシリカが、テラヘルツ領域において優れた光学材料となることを見だし、テラヘルツ領域の近接した波長帯に観測される分子内・分子間水素結合モードを実験的に区別する分子認識素子および新規で実用的な分析手法を開拓した。さらに、上述の分子認識素子を利用して、ベンゼンとトルエンを数十倍の選択性で見分ける高い機能を付与した新規なマイクロガス分析デバイスの開発に成功し、排気ガスモニタリングなどの実環境でこのマイクロガス分析デバイスの有用性を実証した。以下、同君の主要な業績を記す。

1. メソポーラスシリカの分子認識機能の解明と低分子有機物を対象とした分子認識ナノ材料の創製

メソポーラスシリカは、周期的に配列した直径数 nm のメソ孔と、サブ構造として直径 1 nm 以下のマイクロ孔を有する。低分子有機物を対象とした分子認識機能をもつ素子の開発には、同君は、マイクロ孔径と内部表面の制御が不可欠な要素であり、吸着機能が細孔表面のシラノール基密度と吸着分子の分子間相互作用の大きさに影響されることを明らかにした。またこれらのマイクロ孔径と吸着特性の関連を解明し、マイクロ孔径の分布は約 0.1 nm と低分子有機物のサイズであることを見だし、ベンゼンの吸着に有利なマイクロ孔径の決定を行った。合成条件を最適化することにより、所望の細孔径および表面シラノール密度を有したメソポーラスシリカを制御性よく合成することに成功し、ベンゼンとトルエンというメチル基一つのみならずのサイズ差の分子を数十倍の選択性で見分ける分子認識素子を実現した^{1)~3)}。

2. 分子間水素結合を制御するためのナノ吸着材料を用いた分光手法の開拓

テラヘルツ周波数帯は水素結合の振動エネルギーに対応するため、テラヘルツ分光法は分子間相互作用に関する情報を直接的に観測可能な方法である⁴⁾⁵⁾。水素結合モードはテラヘルツ

周波数帯の 0.3~4 THz 付近によく観測されるが、同君は、メソポーラスシリカのこの周波数帯の透過性が非常に良いことから、優れたテラヘルツ光学材料であることを見いだした。さらにメソポーラスシリカを用いて、近接したテラヘルツ周波数帯に観測される分子内・分子間水素結合モードを区別する分子認識素子および新規で実用的な分析手法を開拓した^{6)~8)}。これは、低分子有機物をメソポーラスシリカのナノサイズの細孔に離散すると、分子間水素結合の影響が低減され、細孔中でも影響を受けにくい分子内水素結合が観測しやすくなることを利用した手法である。

3. 低分子有機物の分子認識素子を利用したマイクロガス分析デバイスの開発

同君は、分子認識素子として機能するメソポーラスシリカをマイクロデバイスのチップ内に固定し、簡易なデバイス構造でごくわずかなサイズ差の分子同士を数十倍の選択性で見分け、かつ極めて短時間で測定が可能な携帯型マイクロガス分析システムを開発した^{9)~12)}。このシステムは携帯可能な大きさであり、従来大型の分析装置を必要としていた環境中の微量なベンゼン、トルエン、キシレンガスを、任意の時間と場所において妨害ガスから分離し、それぞれを識別して検出可能であった。さらに排気ガスモニタリングなどの実環境で有用性を実証した。

以上のように、上野祐子氏は、ポーラスシリカのナノサイズ細孔の低分子量の有機分子における分子認識機能を解明し、メチル基一つ分のみならずのサイズ差の分子同士を細孔径の精密な制御とナノレベルの相互作用を利用して数十倍の選択性で見分ける分子認識素子の開発に成功した。そして、その機能を最大限に利用した新原理に基づくマイクロガス分析デバイスへと発展させた。さらにテラヘルツ分光法を用いて、近接した波長帯に観測される分子内・分子間水素結合モードを、良好なテラヘルツ光学材料であるメソポーラスシリカを用いて実験的に区別する新規で実用的な分析手法を開拓した。これらの独創的で優れた成果は、分子認識素子の開発や化学センサーへの応用など、分析化学の今後の発展に寄与するところは極めて大きい。

〔慶應義塾大学大学院薬学研究科 金澤秀子〕

文 献

- 1) *Chem. Commun.*, **6**, 746 ('04).
- 2) *New J. Chem.*, **29**, 504 ('05).
- 3) *Anal. Bio. Chem.*, **382**, 804 ('05).
- 4) *Anal. Sci.*, **24**, 185 ('08).
- 5) *Anal. Chem.*, **78**, 5424 ('06).
- 6) *Chem. Lett.*, **35**, 1128 ('06).
- 7) *Anal. Sci.*, **23**, 803 ('07).
- 8) ぶんせき, **2007**, 583.
- 9) *Anal. Chem.*, **74**, 1712 ('01).
- 10) *ibid.*, **73**, 4688 ('01).
- 11) *Anal. Chem.*, **74**, 5257 ('02).
- 12) *Sens & Actuators B*, **95**, 282 ('03).

内村 智博 氏

(Tomohiro UCHIMURA
九州大学大学院工学研究院助教)



1976年1月鹿児島県に生まれる。1997年九州大学工学部退学（飛び級）、同年九州大学大学院工学研究科に入学、1999年修士課程修了、2002年同大学院博士課程修了。2000年ドイツGSF国立環境健康研究所訪問研究員。2002年九州大学大学院工学研究院助手、2007年同助教。2005年より九州大学未来化学創造センターの助手を兼任、2007年同助教。学生時代は、今坂藤太郎教授の指導を受け、2002年に「ダイオキシン関連物質のリアルタイム分析並びに生成機構に関する基礎研究」で博士（工学）を取得。現在は、高感度多光子イオン化質量分析法の開発のほか、蛍光寿命イメージング法の研究に取り組んでいる。趣味は、ソフトボールと車の運転。

【業績】

多光子イオン化質量分析法の高性能化とその応用

多光子イオン化質量分析法は、その高い分光学的選択性から、芳香族化合物の異性体並びに同位体を識別できる優れた手法である。内村智博氏は、本法の高性能化に関する研究を精力的に行うとともに、超音速分子ジェット法、およびガスクロマトグラフィーを組み合わせた独創的な分析手法を開発した。以下に同君の主要な研究業績を記す。

1. 前駆体から発生するダイオキシン類のリアルタイム分析

ごみ焼却施設から排出されるダイオキシン類は、クロロフェノール等を前駆体とし、飛灰表面での触媒反応により生成すると言われている。同君は、超音速分子ジェット/多光子イオン化質量分析法を用いて、ダイオキシン類生成における塩化第二鉄の触媒作用について検討し、その存在下において、ダイオキシン類生成に必要な塩素化・二量化反応が起こることを明らかにした¹⁾。また本法により、前駆体から生成するダイオキシン類のリアルタイム分析を実現した。さらに同君は、模擬焼却炉にて木材やごみなどを燃やした際に発生する排ガス成分のオンサイト分析を実施するとともに、当時ほとんど報告例のなかった低塩素化クロロフェノール全異性体の多光子イオン化スペクトルを計測し、排ガスの毒性等量と高い相関がある α -クロロフェノール誘導体のリアルタイム分析に関して有望な知見を得た²⁾。これは、本法が焼却炉から排出されるダイオキシン類の測定に対し、極めて有用な分析手法であることを示唆している。

2. 高感度多光子イオン化法の開発

多光子イオン化法では、高選択的な分析のため、光源としてナノ秒波長可変レーザーが汎用的に用いられている。しかし、多塩素化ダイオキシン類の0-0遷移波長は300 nm以上の領域に存在し、かつ励起一重項状態寿命が短いと予測されている。このため、高感度・高選択的な分析が困難であった。そこで同君は、開発したピコ秒波長可変レーザーを用い、ダイオキシン類およびその前駆体の励起寿命を測定するとともに³⁾、短パルスレーザーを用いたダイオキシン類の微量検出を行った⁴⁾⁵⁾。一方、従来の二色二光子イオン化法は、2台のレーザーの光軸調整やタイミング調整が困難であったが、同君は、誘導ラマン散乱効果を利用した多光子イオン化法⁶⁾⁷⁾、および第二高調波（紫外光）と基本波（可視光）を用いる二色三光子イオン化法

を考案した⁸⁾⁹⁾。これらの手法では、レーザーが同軸上に存在し、時間的なずれもないため、レーザーの光軸調整やタイミング調整が不要であり、実用的なイオン化法であるといえる。また、誘導ラマン散乱効果を用いて波長変換を行い、夾雑成分由来のイオン信号抑制を実現した。その結果は、本手法が多数の夾雑物を含む実試料中のダイオキシン計測を可能にすることを示している。

3. 質量分析装置における新規試料導入部の開発

従来、多光子イオン化質量分析法の試料導入には、キャピラリーや金属プレートの小孔から試料を導入する連続試料導入、もしくは機械的なパルスノズルによる間断的な試料導入のどちらかが用いられてきた。連続試料導入法は、ガスクロマトグラフ内のキャピラリーをそのまま試料導入に使えるため、ガスクロマトグラフと質量分析装置を連結させる際の適合性が良い、高温での使用が可能、などの利点があるが、パルスレーザーによりイオン化する場合に試料の利用効率が悪くなり、結果として感度が低下する。一方、パルス試料導入法の場合、試料の利用効率が良く、高感度分析が達成されるが、機械的なパルスノズルは、高温に加熱できない、死容積が存在する、などの問題を有している。そこで同君は、測定試料を試料導入直前でトラップ・濃縮し、脱離レーザーを用いて瞬間的に試料を導入するオンライン濃縮/レーザー脱離試料導入法を開発した¹⁰⁾。本手法は従来法と比較して2桁以上の感度向上が可能であるとともに、機械的なパルスノズルでは実現困難な、①高温・高繰り返し下での使用が可能、②死容積が存在しない、③10マイクロ秒以下の極小ガスパルスが発生できる、などの利点を有する。今後、ガスクロマトグラフ/質量分析装置の究極のインターフェイスとしての利用が期待される。

以上、内村智博氏は多光子イオン化質量分析法の高感度・高選択的分析のための新規手法を開発するなど、極めて独創性の高い研究を展開している。これらの研究成果は、今後の分析化学の発展に大きく貢献するものである。

〔千田分析技術研究所 千田正昭〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **72**, 2648 ('00).
- 2) *Appl. Spectrosc.*, **57**, 461 ('03).
- 3) *Anal. Sci.*, **21**, 693 ('05).
- 4) *ibid.*, **22**, 1483 ('06).
- 5) *Anal. Chem.*, **76**, 5534 ('04).
- 6) *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 3254 ('99).
- 7) *Anal. Sci.*, **19**, 387 ('03).
- 8) *ibid.*, **21**, 1395 ('05).
- 9) *Anal. Chem.*, **76**, 2419 ('04).
- 10) *ibid.*, **80**, 3798 ('08).

金橋 康 二 氏

(Koji KANEHASHI
新日本製鐵㈱主任研究員)



1972年8月埼玉県に生まれる。1996年東北大学理学部化学科卒業、1998年東北大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了、同年新日本製鐵㈱に入社。2005年秋田大学工学資源学部中田真一教授の指導を受け、「Studies on Chemical Structures of Inorganic Oxide Materials Using MQMAS NMR」で論文博士(工学)の学位を取得。2005年から2年間、客員研究員として現職のままスタンフォード大学 J. F. Stebbins 研究室に所属。現在は、多核固体 NMR の製鉄プロセス材料への応用およびその解析に従事している。趣味は、野球観戦とテニス。

【業 績】

固体 NMR による異種核間の結合連鎖構造分析技術の開発

金橋康二氏は、結晶性の低い固体材料の構造分析に有効な固体 NMR を、製鉄プロセス材料へ応用すべく活発に研究を行ってきた。中でも、材料物性に大きく影響する、異なる元素種間の連鎖構造を明らかにできる新しい分析法を提案し、その測定技術を確認した。さらに、本法を構造未知かつ低結晶性である触媒やスラグ、石炭中の無機成分に応用展開し、従来の分析法では得られなかった詳細な化学構造情報を得ることによって、同手法の有効性を実証した。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

1. 固体 NMR による異種核間の結合連鎖構造分析技術の開発

製鉄プロセスには、スラグや石炭中の無機成分のような、複雑な構造を有し、結晶性の低い様々な固体無機化合物が関与しており、これらの無機化合物の総合的かつ精密な化学構造を明らかにすることは、製鉄プロセス管理や機能発現メカニズムの解明、資源の有効利用等の観点から極めて重要である。一方、固体 NMR は、元素別の構造情報が得られ、10 Å 以下程度の短・中距離の構造情報を抽出できることから、これら結晶性の低い材料の化学構造を分析するのに有効な手法である。

金橋氏は、元素別の構造情報が得られる NMR の特徴に着目し、四極子核(半整数スピン核)を含む多成分系の無機材料の精密な化学構造を解明するため、二次の核四極子相互作用を平均化できる多量子マジック角回転(multiple quantum magic angle spinning, MQMAS)法の技術を、日本国内で初めて確立した。さらに、同技術を多くの実用材料系の構造分析に適用して、その有効性を実証してきた^{1)~4)}。なお、材料の巨視的な物性に大きく影響を与える微視的な連鎖構造については、四極子核を含む系での精密な連鎖構造情報が得にくく、精密な化学構造の全貌が未解明な場合が多かった。

同君は、固体 NMR の利点を活かしつつ、異種核間の結合連鎖構造を明らかにするため、交差分極(cross polarization, CP)法に着目した。この方法は、従来、主に有機化学の分野において、分極が大きく、スピン-格子緩和時間の短い¹H核からの磁化移動を利用して、測定対象核(¹³Cや¹⁵N)の感度及び積算効率を向上させる方法として適用されてきた。今回、同君は、CP法の基本原理に立ち返り、CP法が異種核間の核間距離に依存する双極子相互作用を利用してはいることに注目することによって、感度向上としてではなく、異種核間の連鎖構造分析へ展開できることを見いだした⁵⁾。

無機材料に多く含まれる²⁷Alや¹⁷O等の四極子核の場合、核四極子相互作用によって、効率的な磁化移動を達成するための最適条件が極端に複雑となるという問題がある。金橋氏は、観測核側のスピロック強度を極端に弱くすることによって、スピロック効率を最大化し、効率的なCP条件を見いだすこ

とによってこの問題を解決した。その結果、異種核間での双極子相互作用の強度の違いを利用して、異種核間の連鎖構造情報を得ることに成功した^{6)~11)}。

上記のように同君は、四極子核を含む固体材料系において、結合連鎖構造分析技術を確認するとともに、複雑な構造を有する各種実用材料系へ応用する研究を積極的に展開している。

2. 開発した結合連鎖構造分析手法の実用無機材料への展開

金橋氏は、自ら開発した手法を適用して、触媒や製鉄プロセス材料の結合連鎖構造を解明することに成功した。

酸化触媒であるアモルファスのリン酸アルミニウムについて、³¹P-¹⁷O間において相互のCPや⁵⁾⁶⁾、酸素を介した²⁷Al-³¹P間の二次元のCP測定を通じて⁷⁾⁸⁾、非晶質に起因する特異的な連鎖構造を明らかにし、Al-O-P結合角を決定することに成功した。

製鉄プロセスで副産物として発生するスラグの架橋酸素(BO)と非架橋酸素(NBO)の連鎖構造は、粘性等の物性と密接に関連しているが、非晶質であるスラグの連鎖構造に関する情報を得るのは、他の分析法では実験的に困難である。同君は、²⁷Al核から¹⁷OへのCPを利用することによって、BO由来のピークのみを検出するとともに、BO中の連鎖構造形態(Si-O-Al, Si-O-Si)を特定した。本研究により開発した連鎖構造分析技術を駆使して得られたスラグの構造モデルを、熱力学計算を行う際の初期値として与えることによって、より精度の高いスラグ粘性予測を可能とした⁹⁾。

また同君は、従来注目されていなかった石炭中の無機成分に着目し、¹H→²⁷AlのCPと²⁷Al MQMASを組み合わせた分析手法を用いることによって、石炭中に含まれる結晶性の低い鉱物種を特定し¹⁰⁾¹¹⁾、石炭のハンドリング性が特定の無機鉱物種と密接に関連していることを明らかにし、製鉄プロセスの安定操業に貢献した。

以上のように、金橋康二氏は、固体 NMR を用いた異種核間の結合連鎖構造分析技術と、各元素の詳細な構造分析技術を組み合わせ、四極子核を含む多成分系の無機材料の総合的かつ精密な化学構造の分析技術を確認したばかりでなく、同手法を産業界で用いられる触媒や製鉄プロセス材料へ積極的に応用し、機能発現メカニズムの解明や、資源の有効利用等に貢献した。同君の研究成果は、製鉄プロセスに関連する無機材料のみならず、各種固体材料への幅広い展開が期待でき、分析化学の発展に貢献するところが大きい。

(元千葉大学大学院工学研究科 小熊幸一)

文 献

- 1) *Chem. Lett.*, **29**, 588 ('00).
- 2) *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **44**, 23 ('01).
- 3) *Energy & Fuels*, **18**, 1732 ('04).
- 4) *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **30**, 198 ('06).
- 5) 特許 3711258 ('05).
- 6) *Chem. Lett.*, **31**, 668 ('02).
- 7) *ibid.*, **34**, 1380 ('05).
- 8) *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 4227 ('07).
- 9) *ISIJ Int.*, **47**, 802 ('07).
- 10) 鉄と鋼, **88**, 28 ('02).
- 11) *Fuel Process. Tech.*, **85**, 873 ('04).

齋藤伸吾氏

(Saito SHINGO
埼玉大学大学院理工学研究科准教授)



1972年12月千葉に生まれる。1996年東北大学工学部分子化学工学科を卒業、1998年同大学大学院工学研究科博士前期課程応用化学専攻修了、2001年同大学大学院工学研究科博士後期課程応用化学専攻修了。この間、四ツ柳隆夫教授、星野仁教授の指導を受け、2001年「解離不活性ランタノイド-ポリアミノカルボン酸錯体を用いる高性能分析法の開発」で博士(工学)の学位を取得。2001年北見工業大学工学部化学システム工学科助手、2007年より現所属。主な研究テーマとして、速度論、熱力学、分光学および分離特性を組み合わせた化学システムの全体設計を基に、特異な機能を有する新規分離分析技術の開発を行っている。趣味は、料理とギター演奏。

【業績】

新規蛍光プローブの開発と速度論的特性を用いる高性能金属イオン分離分析システムの構築

齋藤伸吾氏は、HPLCや電気泳動法等の分離分析システムに適合した金属検出用蛍光配位子(プローブ)の開発と、その新規配位子を用いる分析システムの高性能化に関する研究を行ってきた。特に、金属蛍光プローブの系統的な分子設計と速度論を自在に駆使した反応系の組み合わせによる分離システム設計は独創的である。分光学、熱力学および速度論的特性を加味して蛍光プローブを分子設計し、これを分離分析法に導入することにより、超高感度検出技術を実現している。さらに、計測対象の金属イオン自身の汚染という超高感度分析における本質的な問題への化学的解決法を提案し、汚染レベルを極限まで抑えた分離検出システムの開発に成功している。以下に同君の主要な業績を記す。

1. 分離分析システムに適合した金属蛍光プローブの開発

常磁性および重原子効果による消光のために、遷移金属イオンや希土類金属イオン群を直接蛍光検出することは、これまで一般に困難とされてきた。これに対して同君は、以下の戦略に基づいて、一連の新しい蛍光配位子を開発し、常磁性金属イオンおよび重金属イオンの直接蛍光検出による同時分析に初めて成功している。a) 中心金属イオンと発光部位までの距離の調節による消光作用の制御。これにより、両部位の距離を10 Å以上離せば、常磁性消光や重原子効果を抑制できることを明らかにした。b) 解離反応活性な錯体を形成する傾向のある金属イオンをターゲットにした、適切な錯形成部位の構築による分離場における錯体の解離制御。配位部位として種々の多座ポリアミノカルボン酸骨格を導入し、そのN-N架橋部位に発光部位を付与することにより、窒素原子の塩基性を増大させると同時にN-N架橋部位の回転を抑制し、解離速度を制御することに成功した。c) 新規蛍光プローブ錯体に適した分離反応場の設計。動的な三元錯体を利用する新規な分離様式を開発することで超高感度検出と共に精密分離を達成した³⁾⁵⁾⁸⁾⁹⁾¹¹⁾。これは、プローブ母錯体の残余配位座に対し、もう一つの動的な錯平衡を導入することで、錯体の電荷-サイズ比を制御するものであり、残余配位座の性質によって分離選択性が変化するという従来とは異なる分離様式である。以上の設計指針で得た幾つかの新規包摂型蛍光プローブをCE、HPLCおよびPAGEに適用し^{6)7)8)~13)}、希土類または遷移金属イオンをサブppt(サブアトムレベル)という超高感度で検出している^{9)~11)}。

2. 速度論および平衡論の集積化による汚染金属封鎖法の開発

上記のような超微量計測において、バックグラウンド汚染がある場合、目的のシグナルは汚染シグナルの上に重なるため、汚染レベルの揺らぎが検出限界を決定する。分析化学における

この本質的な問題に対して、化学的解決策がこれまで示されることはなかった。同君は、厳密に制御された熱力学および速度論的特性を有する反応を集積化したユニークな汚染封鎖法を提案している⁴⁾⁶⁾¹⁰⁾¹⁴⁾。すなわち、汚染金属イオンと速度論的および熱力学的に非常に安定な錯体を作り、かつ錯形成速度が非常に小さい試薬を汚染封鎖剤として系に添加するだけで、汚染レベルを低減できる方法を考案した。このシステムでは、プローブ配位子と封鎖配位子に関して速度論的および熱力学的特性が厳密に制御されており、これを満たすものであれば汚染封鎖をし、汚染金属と試料金属の識別ができる。実際に、錯形成速度の大きく異なる2種の配位子を用いて、汚染Al³⁺を化学的に抑制するHPLCおよびCEの開発に成功し、前濃縮や試薬の精製なしでpptレベルのAl³⁺の超高感度検出を可能にしている⁶⁾¹⁰⁾¹⁴⁾。

3. 金属錯体の解離反応速度の制御因子の解明

上記1および2の分析システムにおいて、検出選択性は金属錯体の反応速度特性(生成、解離および配位子置換反応)を用いて制御しているが、その反応速度を制御する因子の本質はいまだに不明確である。そこで、分析システムを構築する上で重要な基礎となる多座配位子錯体の解離速度論を詳細に検討した。その結果、配位座数の違いによる活性化エントロピーへの寄与の程度、N-N架橋部位の剛性が活性化エントロピーおよびエンタルピーに大きく寄与すること、カルボン酸酸素原子ではなくイミノ窒素原子の塩基性が活性化エンタルピーに大きく寄与すること、そして、これらが錯体の解離活性/不活性を支配していることを明らかにしている。これらは、分析化学にとどまらず、錯体化学的にも重要な知見である¹⁾²⁾。また、この研究結果を新規蛍光配位子の設計指針とし、狙いどおりの機能を得ることに成功している。

以上、齋藤伸吾君の一連の研究は、基礎理論(分光特性、熱力学的特性および速度論的特性)に立脚し、それらに独自のアイデアを加味してシステム全体を自在に設計する点を特徴としている。特に、化学反応を高度に集積化した独自の分析法の創製によって、これまで成し得なかった金属イオンの分離と検出を可能とした優れた研究であり、分析化学の発展に貢献するところが大きい。

(東京工業大学大学院理工学研究科 岡田哲男)

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **16**, 1095 ('00).
- 2) *Inorg. Chem.*, **40**, 3819 ('01).
- 3) *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 1644 ('04).
- 4) 公開2004-347582.
- 5) *Analyst*, **130**, 659 ('05).
- 6) *Anal. Chem.*, **77**, 5332 ('05).
- 7) *J. Chromatogr. A*, **1104**, 140 ('06).
- 8) *Electrophoresis*, **27**, 3093 ('06).
- 9) *Analyst*, **132**, 237 ('07).
- 10) *J. Chromatogr. A*, **1140**, 230 ('07).
- 11) *Electrophoresis*, **14**, 2448 ('07).
- 12) 出願2007-212480.
- 13) 出願2007-342025.
- 14) *J. Chromatogr. A*, **1190**, 198 ('08).

火原 彰 秀 氏

(Akihide HIBARA
東京大学生産技術研究所准教授)



1972年7月広島県広島市に生まれる。1995年東京大学工学部卒業、同年東京大学大学院工学系研究科に入学、1998年博士課程中退。1999年同研究科助手となり、2003年同研究科講師、2007年東京大学生産技術研究所准教授。この間、1999年より財神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員、2004年より独立行政法人科学技術振興機構さきかけ研究者（兼任）。東京大学澤田嗣郎教授、北森武彦教授の指導を受け、2003年「マイクロ・ナノ化学システムのための基盤技術に関する研究」で博士（工学）の学位を得る。現在は、マイクロシステムの分析化学応用、流体界面の顕微レーザー分光法の研究に取り組んでいる。趣味はスポーツ観戦。

【業 績】

マイクロ・ナノ化学システムの基盤技術開発と分析化学への展開

火原彰秀氏は、マイクロ・ナノ化学システムを分析化学分野に展開するために必要な流体操作技術や、光検出技術などの基盤技術について研究を進めた。以下に同氏の主要な研究業績を記す。

1. マイクロ化学プロセスの研究

数 cm 角の基板に集積化したマイクロ化学プロセスは、操作の高速化・自動化あるいは必要試料量・試薬量・廃棄物量の低減の観点から注目を集めている。1990年代に注目を集めたキャピラリー電気泳動集積化マイクロチップに対して、火原氏は、マイクロ流路内の圧力駆動マイクロ流体を用いた化学プロセスの利点を活かした研究を進めてきた。特に、試料溶液が上流から下流に流れていく中で、混合・反応・抽出などのプロセスが進行する「連続流化学プロセス」における流体操作などの要素技術開発などで多くの成果を挙げた。

連続流化学プロセスの実現には、「マイクロ多相流」とその精密な流体制御が不可欠である。火原氏は、マイクロ流体が粘性支配・張力支配であることを利用して、水と油がマイクロ流路内で平行に流れるマイクロ多相流を提案した¹⁾。このマイクロ多相流は、コバルトイオンの湿式分析、界面移動反応、液膜輸送など、複数プロセスの直列接続やマイクロプロセスの高度化につながる重要な提案であった。

さらに多相流の安定性が、流れによる圧力とラプラス圧（毛管圧）により支配されることを明らかにし、マイクロ流路の形状と部分的表面修飾を利用した流体制御法を開発した²⁾。この部分的表面修飾を利用することで、気泡除去操作³⁾や、マイクロ向流⁴⁾⁵⁾を初めて実現した。水と油が層流条件で対向方向に流れるマイクロ向流は、バルク空間では実現できない流れであり、分析化学応用に重要であるだけでなく、流体科学としても興味深い系として注目されている。

2. マイクロ流体界面計測法の開発

液体同士の界面の基礎科学は、通常の実験室スケールにおいても未解明な部分の多い分野である。マイクロ化学チップを用いた溶媒抽出においても、実験室スケールの実験とマイクロスケールの実験で、抽出率が異なるなどの現象が見いだされている。このような現象を解析するためには、水相・油相の濃度だけでなく、液液界面における油相現象を直接測定する必要がある。しかし、マイクロ化学チップ中の液液界面をその場観察する手法はなかった。火原氏は、顕微準弾性レーザー散乱法

(vQELS法)を開発して、マイクロ化学チップ中で液液界面における物質輸送解析を初めて実現した⁶⁾。

液液界面には熱揺らぎに起因する界面張力波が存在する。レーザー光を液液界面に入射するとレーザー光が界面張力波に散乱され、光周波数が界面張力波の周波数だけドップラーシフトを受ける。このときのシフト周波数と流体力学関係式および熱力学関係式から、界面吸着量を計算することができる。火原氏は、ローカル光に周波数オフセットをかけたレーザー光を用い、顕微鏡システムの光学系を工夫して光ビートを計測し、ドップラースペクトルを高感度かつ安定に測定することに成功した。

マイクロ化学チップ中の水/トルエン界面におけるコバルト錯体抽出の測定では、抽出開始数秒間界面吸着量が増加し、その後錯体が界面から脱離する様子をマイクロ空間内で初めて観察した。また、通常のスケールの実験では計測が非常に困難な、水/メタノール界面からも信号を得ることに成功した。

3. 拡張ナノ空間化学の研究

マイクロ化学プロセスをさらに小型化して、幅1 μm以下の流路内で化学プロセス実現すれば、プロセス密度の飛躍的な向上が望める。しかし、従来の流体制御技術ではナノ流体化学プロセスの実現は困難であった。また、10 nm~1 μmの空間内の液体は、古典力学的世界から量子サイズ効果の境界として非常に興味深い系であるにもかかわらず、その性質はあまり調べられてこなかった。火原氏は、この「拡張ナノ空間」について、化学プロセス集積化のための基盤技術開発、および基礎科学的興味の両面から研究を進めた。

火原氏は、マイクロ流路とナノ流路が適切に配置された流路構造の加工法を確立し、背圧を調整する流体制御法を初めて開発した⁷⁾⁸⁾。また、拡張ナノ空間における蛍光寿命測定、液体導入速度（毛管導入速度）から、粘度・誘電率などの物性のサイズ依存現象を見出し、拡張ナノ空間の特異的溶液物性研究の端緒を拓いた⁹⁾。

このように、火原彰秀氏は近年注目を集めているマイクロ・ナノ化学システム分野において、独創的な基盤技術を多く開発し、分析化学応用を示した。これらの成果は、今後の分析化学分野の発展に大きく寄与すると期待できる。

〔首都大学東京 都市環境学部 内山一美〕

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **17**, 89 ('01).
- 2) *Anal. Chem.*, **74**, 1724 ('02).
- 3) *Anal. Chem.*, **77**, 943 ('05).
- 4) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 878 ('07).
- 5) *Anal. Chem.*, **79**, 3919 ('07).
- 6) *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14954 ('03).
- 7) *J. Chromatogr. A*, **1137**, 256 ('06).
- 8) *Anal. Sci.*, **22**, 529 ('06).
- 9) *Anal. Chem.*, **74**, 6170 ('02).

野村 聡 氏

(Satoshi NOMURA
株堀場製作所開発センター水質-バイオ開発部長)

1965年6月京都市に生まれる。1991年9月京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程中退。同10月株堀場製作所に入社。1991年～1995年pH測定用ガラス電極、イオン選択性電極を中心とした電気化学センサーの研究開発に従事。1995年から半導体を用いたpHセンサーの開発を行い、最小100 μm ピッチでの複数点測定が可能なpHイメージングセンサーを実用化し、pHの局所分布が可視化できるpHイメージング顕微鏡を製品化した。その応用展開として、従来の溶液中pH測定概念を打ち破ったpHによる固体表面観察法を提案し、先端科学分野におけるpH計測の重要性を明らかにした。趣味はマラソン、山歩き、音楽(フルート演奏)。



【業績】

半導体pHセンサーを用いた固体表面局所分析法の開発

野村 聡君は1991年に株堀場製作所に入社後、一貫してポテンショメトリー(電位差測定)に基づくpH測定技術の研究開発に取り組んできた。その中で特に半導体を用いたpHセンサーに着目し、最小100 μm ピッチでの複数点pH測定が可能なpHイメージングセンサーを用いたpHイメージング顕微鏡の開発に成功した。その応用展開として、従来の溶液中pH測定概念を打ち破ったpHによる固体表面観察法を提案し、先端科学分野におけるpH計測の重要性を明らかにした。また、その経験を生かし、電界効果型トランジスター(FET)を用いたpHセンサー(ion sensitive field effect transistor, ISFET)の新展開を図ってきた。以下に同君の主な業績について解説する。

1. pHイメージング顕微鏡の開発

同君は、半導体シリコンの光電流特性を利用して、シリコン表面が最小100 μm ピッチ、最大256点 \times 256点のpH測定点として機能するpHイメージングセンサーを実用化した。そして、このセンサーで得られた複数点でのpH値を化学画像として可視化できるpHイメージング顕微鏡を製品化した^{1)~3)}。本顕微鏡の実用化過程では、各測定点におけるpH応答特性について詳細な基礎検討を行い、イオン交換反応⁴⁾、中和反応⁵⁾さらには拡散現象⁶⁾などの基本的な化学過程における局所的なpH値を評価し、可視化結果の妥当性について定量的評価を行った。このようなアプローチは、単なる可視化技術の実現というだけでなく、分析化学の見地から定量性を追及したという点で大変意義深いものである。特に、多孔質中の酸の拡散現象のイメージングと物質移動の理論的解析を組み合わせた定量的解析については、1999年「分析化学」論文賞を受賞した。同君はさらに、本顕微鏡の応用展開として、固体と液体の接触によって生じるpH分布の可視化を利用したユニークな固体表面局所分析法を提案し、無機材料から生体試料まで、多岐にわたる固体試料の特性について重要な知見を得ることに貢献した⁷⁾⁸⁾。その中で特に、歯科研究分野での展開では、むし歯の進行度とむし歯部位の局所pH値の依存性や、歯面の酸・アルカリ量と歯科用接着剤の接着強度の関係など、歯科治療のあり方に一石を投じる知見を得ることに貢献し^{9)~13)}、国際歯科学会・日本歯科保存学会での授賞対象研究として取り上げられた。また、歯科分野での応用展開をもとに、ハンディ型メー

ターを歯科医向けに改良した、唾液緩衝能測定装置“チェックバフ”¹⁴⁾を2003年に製品化した。

2. ISFETの開発と応用展開

pHイメージング顕微鏡に続く半導体pHセンサー実用化の展開として、同君はISFETによるpHセンサーの実用化を行った。ISFETは1970年に提唱された技術であるが、分析・計測技術として普及させるためには種々の課題が残されていた。このような状況に対し、専門分野である分析化学・電気化学の知識や経験と、pHイメージング顕微鏡開発で習得した半導体電気工学の知識とを融合させ、高性能かつ信頼性の高いISFET pHセンサーを実用化した。また、本センサーの応用展開についても、上述のpHイメージング顕微鏡での固体表面分析への適用を意識し、センサー測定部を平面状にするとともに、センサー本体先端部を円錐状にするなどの工夫を行った。このような工夫により、生体サンプル表面の酸・アルカリ量の直接測定や、微生物代謝によるpH変化の高感度検出などを提案した。また、土壌へのセンサー挿入による土壌内のpH分布の測定など、従来のガラス電極でのpH測定概念を打ち破る固体を対象とした分析法を実現した。

野村 聡君の一連の研究開発は、pHが溶液物性の重要なパラメーターであることにとどまらず、固体表面の物性を反映する重要なパラメーターでもあることを示した点で、分析科学の視点から大変意義深いものである。また、実用の点からも、pHによる固体表面の物性の新たなキャラクターゼーション法を確立したことにより、材料開発からバイオ基礎研究まで、先端科学分野におけるpH計測の重要性を明らかにした点においても意義深いものである。なお、同君は、分析・計測分野に従事する研究者支援のために2003年に堀場製作所が設立した堀場雅夫賞では、運営責任者として一連のpH計測技術の開発やその応用展開の経験を生かし、先端科学分野における分析・計測技術の重要性を広く世に訴えることにも貢献している。

〔株三菱化学テクノロジーサーチ 川畑 明〕

文 献

- 1) *Bioimages*, **5**, 143 ('97).
- 2) 電気学会論文誌E, **118**, 584 ('98).
- 3) 蛋白質核酸酵素, **43**, 1295 ('98).
- 4) *Anal. Chem.*, **69**, 977 ('97).
- 5) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L353 ('98).
- 6) 分析化学, **48**, 763 ('99).
- 7) 電気化学および工業物理化学, **72**, 133 ('04).
- 8) 分析化学, **51**, 473 ('02).
- 9) 日本歯科保存学雑誌, **44**, 56 ('00).
- 10) *Operative Dentistry*, **27**, 354 ('02).
- 11) *Dental Materials*, **19**, 779 ('03).
- 12) *Operative Dentistry*, **28**, 591 ('03).
- 13) *International Endodontic J.*, **36**, 622 ('03).
- 14) デンタルダイヤモンド, **28**, 72 ('03).

山田 憲 幸 氏

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

1961 年愛知県生まれ。1983 年名古屋大学工学部電子工学科卒業。1985 年同大学大学院工学研究課博士前期課程修了。同年横河電機㈱入社。以後 1994 年まで、同社研究開発部および米国 Stanford 大学 Solid State Lab において計測用半導体レーザーの研究に従事。1994 年以降は、横河アナリティカルシステムズ（現アジレントテクノロジー）にて ICP-MS の開発に従事し、前年度技術功績賞受賞者である高橋純一氏の鞭撻を受ける。さらに、日立製作所において APCI-MS の開発に従事した。現在アジレントテクノロジーにて ICP-MS の性能改善に努めている。趣味は、ピアノ、音楽鑑賞、ホームシアター、デジカメ、旅行と多彩。



【業 績】

コリジョン/リアクション型誘導結合プラズマ質量分析法の開発

山田憲幸君は 1994 年以來、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 装置の開発に従事してきた。特に、今日 ICP-MS が大きく発展する原動力となったコリジョン/リアクションタイプの装置開発において中心的な役割を果たし、発展の阻害要因であったスペクトル干渉の大幅な低減を実現した。コリジョン/リアクションセル技術を ICP-MS に応用するというオリジナルコンセプトは米国 Battelle 国立研究所の Dr. Koppelaar に譲るとしても、現在の ICP-MS において環境分析をはじめとして様々なアプリケーションを支えている He コリジョン技術について、原理説明から装置開発、そして更なる装置改良を通じて、世界においてベンチマークたり得る高性能装置の開発を主導したのはまさに同君である。以下に同君の主な業績について記す。

1. コリジョン/リアクション型 ICP-MS 装置の開発¹⁾

ICP-MS は 1983 年に市販装置が発表されて以来、最も高感度な元素分析法として発展を遂げてきた。しかし、鉄やセレンなどの重要な元素に対しては、Ar やマトリックスに起因する分子イオン干渉があるため、その高感度性を十分活かさないという問題があった。このため、セクター方式の高分解能質量分析装置やクールプラズマを用いる分析法など、種々の技術が開発されてきた。これらの技術は、ある程度の成功を収めたものの価格や応用分野の広さといった面で適用範囲が限定されていた。

1996 年頃、前述の Dr. Koppelaar が提唱した ICP-MS 装置は、イオンガイド又はイオントラップの中にガスを導入し、反応によって分子イオンを除去するもので、1997 年頃から主要メーカーが独自のアイデアを盛り込んで製品化した。当初、新規性は目立ったものの、アプリケーションの確立が未熟で 2000 年頃までは大きな影響を及ぼさなかったが、2001 年にリアクションセル型 ICP-MS が半導体分野のアプリケーションにおいて、従来のクールプラズマ法に匹敵する性能を有していることが認められ、分子イオン干渉を低減する手法として注目を集めることとなった。同君は、この頃、He ガスを用いるコリジョン技術をリアクション方式に付加したコリジョン/リアクション型 ICP-MS を開発した。イオンガイド内で He 原子との衝突によってイオンの運動エネルギーを制御するという新技術を適用したコリジョン方式は、反応を起こさない分子イオンの除去にも効果があるばかりでなく、新たな干渉を生む可能性のある副生成物の心配がないため、分子イオン除去の効果はリアクション方式に劣るとしても、使いやすさの点で従来の欠点を大きく改善する方法を提供した。さらに、インターフェー

ス部やイオンレンズ系に改良を施して、耐マトリックス性と感度が向上したコリジョン/リアクション型 ICP-MS へと発展させた。同君は、これらの開発においてプロジェクトリーダーであると同時に、心臓部そのものの開発を担当した。

2. He コリジョン技術の原理機構の解明²⁾

He コリジョン技術では、イオンガイドの中に反応性のある水素やアンモニアの代わりに不活性なヘリウムガスを導入する。He 原子との多重衝突により、イオンは進行方向の運動エネルギーを減衰させる。一般に、分子イオンが元素イオンより大きい衝突断面積を持つことを利用して、エネルギー・ディスクリミネーションと呼ばれる機構で分子イオンの選択的低減を図るものである。当初、He とは反応も衝突誘起解離も起こさない分子イオンが低減することは大きな謎であり、ICP-MS 装置のチャンパー内に残留する水や酸素などの不純物分子との反応によるもので、制御不可能な干渉低減機構ではないかという疑いもあった。同君は 1998 年には基礎実験を始め、下記文献²⁾において、世界で初めて He コリジョンを用いたエネルギー・ディスクリミネーションによる分子イオン低減の機構を明らかにした。この He コリジョンは、サンプル中にマトリックスとして何が含まれているか分からない環境分析において、分子イオン干渉を簡便に低減する方法を提供し、今日の ICP-MS 普及の大きな原動力となった。この後、各メーカーの様々なコリジョン/リアクション技術の改良により、ICP-MS の利用台数は毎年 10% 近い右肩上がりの成長を続け、今日世界全体では年間 1000 台に達している。また、その応用領域も環境分析にとどまらず、半導体、パイオなどの産業分野、地球科学や海洋科学といった学術分野へと広がっている。振り返ればコリジョン/リアクション技術が未成熟であった 1990 年代後半には ICP-MS の発展が止まっていたことから、現在の ICP-MS の普及拡大を支えているのは、ひとえにコリジョン/リアクション技術の開発と進展³⁾であったと推測される。

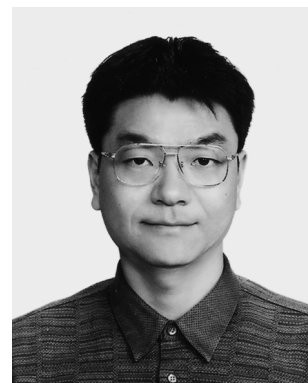
Science 誌に、社会に十分な影響を与えた技術という意味において、発明の中でも大きな商業的成功をもたらした発明こそがイノベーションとの記事がある。この観点からもコリジョン/リアクション型 ICP-MS 技術はイノベーションを起こしたと言える。その重要な基本要素である He コリジョン技術の原理説明と装置開発において、世界を主導する役割を果たした山田憲幸君の業績は分析化学の発展に大きく寄与するものであり、我が国の分析機器開発の実力を世界に示したものである。

〔産業技術総合研究所 田尾博明〕

文 献

- 1) *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 189 ('02).
- 2) *ibid.*, **17**, 1213 ('02).
- 3) *分析化学*, **53**, 1257 ('04).

上原 伸 夫 氏
(Nobuo UEHARA)
宇都宮大学大学院工学研究科准教授



1988年東北大学大学院工学研究科材料化学専攻博士前期課程を修了、1996年博士号(工学)を取得(東北大学)。1988年宇都宮大学助手、助教授を経て、改組により2008年から現職。2003年文部省在外研究員としてワシントン大学に滞在。1988年からキレート分子をキーマテリアルとする高性能分離・センシングシステムの開発をテーマに研究を展開し、HPLC固定相のシラノール基の配位機能を利用する選択検出システムを開発(2001年度関東支部新世紀賞を受賞)。その後、キレート官能基を組み込んだ熱応答性高分子を用いる分離・センシングシステムに関する研究に着手し、金ナノ粒子との複合化によるユニークな色調変化を示すナノ粒子センサーを開発した。趣味はソフトバレーボール、子育て。

【業 績】

分離・センシング機能を有する熱応答性高分子の分析化学的应用

上原伸夫氏は、1988年に宇都宮大学助手として着任後、キレート分子に内在する機能の開拓とそれを利用する高性能分離・分析法の開発を行ってきた。特に、熱応答性高分子の相転移現象に着目し、それを能動的に活用するという観点から、熱応答性高分子の機能開発を行った。そして、熱刺激を制御因子とする重金属イオンを可逆的に吸脱着できる捕集材の開発および金ナノ粒子の再分散現象の発見とそれを利用するチオール基を持つアミノ酸のユニークな目視計測法を開発した。

1. キレート形成部位を有する熱応答性高分子を用いる分離・濃縮システムの開発

代表的な熱応答性高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド(p-NIPAAm)は相転移温度以下では水溶性であり、相転移温度以上になると脱水和して不溶性となる。この熱応答性には可逆性がある。この性質を利用することで、熱刺激により生じる高分子の相転移に伴うコンフォメーションの変化を外部からコントロールすることができる。熱応答性高分子は機能性分離媒体、例えば均一固相抽出法における捕集媒体として分析化学的に研究されている。しかし、この場合でも熱応答性高分子は分離システムに疎水場を提供しているに過ぎず、いわば受動的な役割しか果たしていない。

同氏は、外部刺激による熱応答性高分子のコンフォメーション変化を能動的に使いこなすことを目的に、熱応答性高分子に金属イオンの捕捉機能を付与した新規な重金属イオンの捕集材である熱応答性キレート高分子を開発した^{1)~4)}。この熱応答性キレート高分子は相転移温度以下で水溶性であり、均一溶液の状態では金属イオンと錯形成する。金属イオンと錯形成した状態で相転移温度以上に加熱すると、金属イオンを捕捉したまま凝集相が析出する。この熱応答性キレート高分子の最大の特長は、通常のキレート樹脂では困難であった加水分解しやすい鉄(III)イオンやアルミニウム(III)イオンの捕集も、加水分解することなしに行うことができる点にある。

また、同氏は熱応答性キレート高分子を三次元架橋した熱応答性キレートゲルでは、熱刺激による相転移に伴い可逆的に重金属イオンが吸脱着することを見いだした。さらに、金属イオンの捕捉能を有するコア部に熱応答性部位をシェル部としたコア-シェル型の熱応答性キレート吸着体を開発し、この吸着体が熱刺激によりその凝集分散性を可逆的に制御できることを明らかにした。

2. 熱応答性高分子複合金ナノ粒子を用いるチオール化合物のセンシングシステムの開発

金ナノ粒子は分散状態では赤色、凝集状態では青色を呈する。この色調変化は目視的に鋭敏であることから、色彩ナノ粒子センサーとして利用されている。これまで報告されている色彩ナノ粒子センサーの動作原理は、分析対象物をトリガーとした金ナノ粒子の凝集体形成に基づく。

これに対して、同氏は官能基を有する熱応答性高分子を複合化させることにより、新しいタイプの色彩ナノ粒子センサーを開発した。同氏が開発した金ナノ粒子複合体はポリアミノ基(トリエチレンテトラミン基)を有する熱応答性高分子と粒径13nmの金ナノ粒子から構成される。この金ナノ粒子複合体はポリアミノ基の作用により凝集するものの、凝集体は高分子の保護作用により沈降しない。この状態で加熱冷却といった熱刺激を加えると、熱応答性高分子の相転移に伴い金ナノ粒子複合体は分散状態へと戻る。このため溶液の色調は青紫から赤色へと変化する。この青から赤への色調の変化は、これまで報告されている色彩ナノ粒子センサーの色調変化と逆であり、このような色調変化を示すナノ粒子センサーの報告は見当たらない。同氏は、この金ナノ粒子複合体の再分散に影響を及ぼす因子を系統的に探索することにより、システインなどのチオール化合物が再分散を阻害することを見いだした。そして、この原理に基づいてシステインの青紫から赤色への色彩センサーを開発した⁵⁾⁶⁾。

一方、同氏は、ポリアミノ基でもジエチレンテトラミン基を有する熱応答性高分子を複合化した場合には、チオール化合物の一種であるグルタチオンが、熱刺激なしでも金ナノ粒子の再分散を逆に促進することを発見した。この促進現象は、グルタチオンにより金ナノ粒子表面に付着しているジエチレンテトラミン基が置換されることに基づく。このグルタチオンによる再分散の促進現象に基づいて、グルタチオンの色彩計測法を開発した⁷⁾。さらに、この計測法がグルタチオン分解酵素(γ -GTP)の活性測定にも応用できることを明らかにした⁷⁾。

以上、上原伸夫氏の分離・センシング機能を有する熱応答性高分子の開発に関する研究は、機能性分析試薬の創製において新しいストラテジーを提案するものであり、分析化学の発展に寄与するところ顕著なものがある。

[群馬大学工学部 角田欣一]

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **17**, a365-369 ('01).
- 2) 分析化学, **51**, 689 ('02).
- 3) 同上, **56**, 721 ('03).
- 4) 日本分析化学会第53年会講演要旨集, p.40 ('04).
- 5) *Anal. Sci.*, **23**, 85 ('07).
- 6) *Langmuir*, **23**, 11225 ('07).
- 7) 第69回分析化学討論会講演要旨集, p.107 ('08).