

楠 文 代 氏

(Fumiyo KUSU)
(東京薬科大学薬学部教授)

1948 年 10 月 28 日高知市に生まれる。1971 年東京薬科大学薬学科卒業。同年東京薬科大学実験助手。1973 年同助手。1980 年同講師。1994 年同助教授。1997 年同教授。2007～2011 年東京薬科大学薬学部医療衛生薬学科長。1978 年「鏡面反射率測定法による固体金属電極上への異種金属イオンの吸着に関する研究」により理学博士（東北大学）。1986 年～1987 年米国カンザス大学 T. Kuwana 教授研究室にて博士研究員。日本分析化学会理事，副会長，関東支部長，「ぶんせき」編集委員長，電気化学会理事，「Electrochemistry」編集委員長等を歴任。1983 年日本分析化学会奨励賞受賞。趣味は絵本の語り，華道。

【業 績】

バイオメディカル実分析を志向した電気化学分析法の開発

電気化学分析法は，酸化還元能に基づく高選択性，センサー化，自動化，および高感度化などへの展開が期待される手法である。楠 文代氏は，複雑なマトリックスに存在する微量成分を測定対象とすることが多いバイオメディカル領域での実分析には，電極界面の的確な把握，分析対象の拡張，および高感度と高精度化が不可欠と考え，これらの観点を軸に，バイオメディカル実分析としての電気分析法を開発し，その応用研究を行ってきた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 鏡面反射率測定法の開発^{1)～7)}

ボルタンメトリーによる薬物の定量等，実用的な分析を行う場である電極/溶液界面そのものを如実に知るためには，薄層ではないバルク電極セルを用いた光反射の利用が適切と考え，鏡面反射率測定法を開発した。本手法により，作用電極の特性の把握，あるいは生体分子や薬物の表面吸着状態や配向変化の *in situ* 解析を可能にした。実際，薬物分析のための電極表面の特性評価をするとともに，アゴニストとアンタゴニストの帯電表面での振る舞いを明らかにし，国内外から注目された。さらにバイオメディカル分析の視点から，口腔内での歯科用合金材料の安定性評価やうがい薬ポビドンヨードと歯科用合金の薬物相互作用の解明にも成功した。

2. 酸物質及び塩基物質の新規電気分析法の開発^{8)～20)}

楠氏は，プロトン供与体またはプロトン受容体を電流信号に変換するという，酸塩基反応を組み合わせた新規電気分析法を考案し，センサーやフロー分析システムなどに応用した。これは，キノン化合物のボルタンメトリーにおいて微量の酸が共存すると，キノンの還元波より正電位側に新たな波（還元前置波）が出現し，この波高計測より酸の定量する行うものである。この原理で，1,2-ベンゾキノ誘導体を用いたボルタンメトリーによる酸度測定装置を発明し，特許取得するとともに，果汁酸度計として市販に至っている。自動化を志向して，還元前置波の計測システムを組み込んだフローインジェクション分析 (FIA) 装置を開発し，油脂酸価測定，コーヒーの酸度測定，リパーゼやエステラーゼの酵素活性測定等に応用した。油脂の品質評価指標の一つである酸価測定に利用した場合，本法は公定法である有機溶媒中での中和滴定に比べて，極めて短時間測定で，かつ試料量を 1/100 以下まで低減できる長所を有している。さらに，酸の分離定量を志向して，分離カラムとポストカラム方式でキノン試薬を導入する電気化学検出型高速液体クロマトグラフィー (HPLC-ED) を開発した。対象ごとに分離モードを適切に選ぶことにより，有機酸，中鎖脂肪酸，遊離脂肪酸などの分離定量に成功した。実際，血中遊離脂肪酸の動態解析，血中乳酸の定量，ヒト皮脂脂質中の遊離脂肪酸の分布分析，便中短鎖脂肪酸の組成分析，細胞培養液中の中鎖脂肪酸といった，バイオメディカル領域での幅広い対象に適用できることを実証し，医学的にも貴重なデータを提供してきた。

さらに，非緩衝液中でトコフェロールのボルタンメトリーにおいて微量の塩基が共存すると酸化前置波を生じることを見いだした。リドカインなどの pK_b 4～10 の各種弱塩基医薬品につき，強い塩基ほど負電位側に酸化前置波が出現し，その波高が塩基物質濃度に比例することを明らかにした。本原理を利用して，リドカインの定量のための電気化学検出 FIA 装置を開発した。本法は，滴定法に比べて試料量や分析時間を大幅に低減できるだけでなく，氷酢酸が不要である大きな利点も有する。トコフェロールに替えて，トロロックス試薬を用いる HPLC-ED も開発し，血中テオフィリンの薬物動態分析に成功した。

3. 電気化学検出 HPLC の高感度化・高精度化^{21)～36)}

漢方薬成分，フェノチアジン系薬物，コレステロール，ビタミン類などの薬物及び生体成分の電極反応を扱い，生体試料分析のために HPLC-ED の高感度化を行った。優れた作用電極を選定し，ウォールジェット型の薄層電極セルを備えたシステム構成に加えて，分析カラムのダウサイジングを実現した。さらに，ケモメトリックス的方法に基づく測定条件最適化手法を新たに確立し，システム性能の監視のための電流ノイズ解析法を開発した。これらにより HPLC-ED の高感度化と高精度化を実現した。本法は，血中カテキン類及びその代謝物の薬物動態分析等に応用できることを示すと同時に，酸化 LDL 中の酸化ステロールの一斉分析や血中植物ステロール定量へと展開した。

以上，楠 文代氏は，生体関連する様々な重要な有機化合物を対象として，それらの特異的電気化学反応を基礎とした分析法を開発し，その高性能化も実現し，実分析法開発を念頭において医学・歯学・薬学領域への広範かつ積極的な応用展開を行った。これらの業績は分析化学の発展に寄与するところ顕著なものである。

〔京都大学大学院農学研究科 加納健司〕

文 献

- 1) *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 169 ('84).
- 2) *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 2315 ('86).
- 3) *ibid.*, **35**, 1327 ('87).
- 4) *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2132 ('90).
- 5) *Anal. Sci.*, **9**, 583 ('93).
- 6) *Electrochim. Acta*, **43**, 1873 ('98).
- 7) 分析化学, **49**, 503 ('00).
- 8) *J. AOAC Int.*, **77**, 1686 ('94).
- 9) *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 507 ('95).
- 10) *Anal. Sci.*, **12**, 343 ('96).
- 11) *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2124 ('97).
- 12) *Anal. Biochem.*, **284**, 65 ('00).
- 13) 分析化学, **51**, 703 ('02).
- 14) *Arch. Dermatol. Res.*, **294**, 172 ('02).
- 15) *J. Electroanal. Chem.*, **557**, 91 ('03).
- 16) 分析化学, **52**, 1137 ('03).
- 17) *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 1440 ('04).
- 18) 分析化学, **57**, 199 ('08).
- 19) *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 533 ('09).
- 20) *Anal. Sci.*, **25**, 1007 ('09).
- 21) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 987 ('85).
- 22) *Anal. Biochem.*, **235**, 191 ('96).
- 23) *J. Chromatogr. A*, **986**, 239 ('03).
- 24) *Anal. Sci.*, **19**, 865 ('03).
- 25) *J. Chromatogr. B*, **788**, 269 ('03).
- 26) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **38**, 155 ('05).
- 27) *Chem. Pharm. Bull.*, **53**, 319 ('05).
- 28) *Anal. Biochem.*, **350**, 99 ('06).
- 29) *J. Chromatogr. A*, **1166**, 135 ('07).
- 30) *Anal. Sci.*, **23**, 157 ('07).
- 31) *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 1139 ('07).
- 32) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **48**, 780 ('08).
- 33) *Electrochim. Acta*, **54**, 6412 ('09).
- 34) *Anal. Biochem.*, **393**, 222 ('09).
- 35) *J. Chromatogr. A*, **1217**, 2986 ('10).
- 36) *Anal. Methods*, **2**, 174 ('10).

廣 川 健 氏

(Takeshi HIROKAWA
広島大学大学院工学研究院教授)

1947 年 6 月広島県に生まれる。1970 年広島大学理学部化学科卒業。1975 年広島大学大学院理学研究科博士課程後期を修了。同年「**Modified Urey-Bradley Force Fields and Redundancy of Cyclopropane, Ethylene Oxide, and Ethylene Sulfide**」により理学博士。同大学研究生を経て 1978 年広島大学工学部助手。1992 年同助教授、1994 年同教授。2001 年大学院重点化に伴い、広島大学大学院工学研究科教授。2010 年改組により工学研究院応用化学専攻教授。2009-2011 年副研究科長。Anal. Sci., Electrophoresis 編集委員。



【業 績】

等速電気泳動の分離濃縮機構の解明と超高感度キャピラリー電気泳動法への展開

廣川 健氏は、一貫して等速電気泳動法 (ITP) に関する基礎的研究およびキャピラリーゾーン電気泳動法 (CZE) の高感度化に関する研究を推進した。同氏は、シミュレーションを駆使して等速電気泳動の分離濃縮機構を解明し、その成果に基づいて、キャピラリー電気泳動法 (CE) やマイクロチップ電気泳動法 (MCE) の超高感度化法を提案し、分離分析分野の発展に貢献した。それらの多くの業績は、国際的にも高く評価されている。以下に同氏の主な成果を 2 項目に要約し、紹介する。

1. 等速電気泳動における分離濃縮機構の解明と分離最適化およびイオンの物理化学定数決定法への展開^{1)~16)}

同氏は、任意の実験条件下において、ITP 分離した定常状態ゾーン中の成分濃度や試料イオンの実効移動度を予測する実用的ソフトウェアを開発し、それらの定性・定量指標やフェログラムを高精度で予測し、分離最適化に応用できることを示した。実験による最適化は試料成分数の増加に伴い困難となるが、理論的に短時間で条件を絞り込めることを示している。このソフトは、約 500 種の試料の移動度・ pK_a を登録したデータベースを利用しているが、主要部分は定性・定量指標の計算値と共に公表され、「Hirokawa Table」として世界的に広く利用されている。

一方、高精度で計測した定性指標の実測値から、逆に試料イオンの移動度・ pK_a ・錯安定度定数を算出するための実験法・解析用ソフトウェアを開発し、本法が物理化学定数の決定法としても有用であることを示した。カルボン酸、アミノ酸等の移動度・ pK_a の算出、希土類錯体等の安定度定数算出に適用し、有用性を確認している。

さらに、分離濃縮過程を説明するモデルおよびソフトウェアを開発し、分離時間等の予測を可能にするとともに、動的に分離過程を追跡する装置を製作し、各種試料系の分離過程を解析した。その結果、実試料分析で重要となる共存成分の濃度や移動度が目的成分の分離へおよぼす影響を明らかにし、微量成分の高精度分析に必要な条件を示した。

2. オンライン前濃縮による CE・MCE の超高感度化^{17)~28)}

CE は高い絶対感度・迅速分析・ローエミッション等の利点を持つが、構造的制約により試料導入体積が nL~ μ L と小さいため、通常は濃度感度が低い点が問題であった。同氏は UV 検出器を備えた CE 装置で高感度化を達成するため、過渡的等速

電気泳動法のオンライン前濃縮法について基礎研究を行った。得られた成果を発展させ、Electrokinetic Supercharging (EKS, 動電過給法) と名付けた新規オンライン前濃縮法を開発し、CZE に適用して、EKS-CZE という超高感度分析法を提案した。この方法は、電気的試料導入の際、ITP 濃縮が起こる支持電解液を選択し、キャピラリー末端で連続的に前濃縮を行うものである。EKS によると mL レベルの試料が使用できるため、10 万倍以上の高度な前濃縮が可能であり、希土類イオンで数 ppt レベルの検出限界を達成している。また、シミュレーションにより EKS の原理的背景も明らかにしている。達成した検出限界は ICP-MS にも比肩するものであり、UV 検出を用いる CE として世界トップの超高感度法である。本法は水中痕跡濃度のカチオン・アニオンの分析に広く適応でき、飲料水や高純度水の管理に応用できる。

一方、近年発展しているマイクロ・ナノ分析化学の中核をなす DNA 断片やタンパク質などの MCE による迅速分析に EKS の技術を応用し、幾何学的制約が格段に厳しい MCE においても、サブ ppm レベルの高感度分析が可能であることを示した。これは将来的に予測される更なる分析システムのスケールダウンの局面において、分析対象がごく微量であることが多い現代科学になくてはならない基盤手法として、先端医療分析への展開も期待される。

以上、廣川 健氏の等速電気泳動法の基礎研究およびキャピラリー電気泳動法の超高感度化への展開は、ここで紹介できなかったキャピラリー電気泳動で得られるフェログラムの標準化などを含め、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) Chem. Lett., 1979, 891. 2) J. Chromatogr., 248, 341 ('82).
- 3) ibid., 252, 49 ('82). 4) ibid., 242, 227 ('82). 5) ibid., 271, D1 ('83).
- 6) ibid., 312, 11 ('84). 7) ibid., 318, 195 ('85). 8) ibid., 369, 59 ('86).
- 9) ibid., 410, 279 ('87). 10) ibid., 463, 39 ('89).
- 11) J. Chromatogr., 463, 51 ('89). 12) ibid., 538, 403 ('91).
- 13) ibid., 545, 267 ('91). 14) ibid., 585, 297 ('91). 15) Anal. Sci., 8, 737 ('92).
- 16) J. Chromatogr. A, 786, 377 ('97). 17) J. Chromatogr., 634, 101 ('93).
- 18) Electrophoresis, 22, 3483 ('01). 19) ibid., 24, 498 ('03).
- 20) J. Chromatogr. A, 990, 53 ('03).
- 21) J. Chromatogr. A, 990, 335 ('03). 22) Electrophoresis, 24, 3821 ('03).
- 23) 分析化学, 52, 1069 ('03). 24) Electrophoresis, 25, 2357 ('04).
- 25) ibid., 29, 3786 ('08). 26) J. Chromatogr. A, 1216, 660 ('09).
- 27) Electrophoresis, 30, 3534 ('09). 28) Anal. Chem., 83, 398 ('11).

吉村 和久 氏

(Kazuhisa YOSHIMURA
(九州大学大学院理学研究院教授))

1950 年 2 月 10 日山口県府市生まれ。1972 年九州大学理学部化学科卒業。1977 年九州大学大学院理学研究科博士後期課程修了 (“Absorption Spectra of Complexes in Ion Exchanger and Their Application to Colorimetric Microanalysis” で理学博士)。同年九州大学理学部助手。1985 年同大学教養部助教授。1993 年同大学教養部教授。1994 年同大学理学部教授。2000 年同大学大学院理学研究院教授。1984 年日本分析化学会奨励賞, 2003 年日本分析化学会フローインジェクション分析学術賞, 2006 年文部科学大臣表彰科学技術賞, 2010 年日本イオン交換学会賞などを受賞。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。趣味: 実益を兼ねた洞窟探検, 音楽鑑賞



【業 績】

固相を用いた分析化学とその地球化学への応用

吉村和久氏は, 超微量成分分析のために固相を反応場, 計測場とする新規分析法の開発を行うとともに, 化学計測と分析化学の基本的な概念を用いた解析を駆使して, 自然の仕組みの解明に取り組んできた。これらの業績は, 以下の 3 項目に大別できる。

1. 固相を分光分析の場とする固相分光法の開発と応用^{1)~20)}

吸光光度法は最も普及している定量分析法の一つである。しかし, 目的成分が微量成分の場合は感度が足りない場合が多い。試料中の微量成分を着色物質に変えてイオン交換樹脂に濃縮した後, 樹脂相中の着色を吸光光度計を使って直接測定する新規吸光光度法 (イオン交換体比色法) を開発した。固相においても Lambert-Beer 則が成立する。溶液と固相の体積比が高感度化に重要であり, 溶液法に比べて百倍以上高感度とすることができた。簡単な工夫で光量を確保することで, 1 cm の固相でも測定が可能となった。紫外吸光光度法, 蛍光光度法, レーザー誘起光音響法や顕微分光法にも適用でき, 海外においても Solid Phase Spectrometry (SPS) として認知されている。

固相を光路部に保持させたセルを用いて, フローインジェクション (FIA) 分析法に応用することにも成功した。この固相分光流れ分析法 (FI-SPS) の感度は試料導入体積に比例し, フローセルの断面積に反比例する。したがって, 光路径 1.5 mm のセルを用いると, 導入する試料溶液量数 cm³ で感度は通常の吸光光度法の数百倍にもなり, 通常の FIA では到達できない高感度化が達成できた。

SPS は ICP-MS に匹敵する感度を有しており, 比較的安価な装置による高感度簡易分析法としての評価は高い。化学反応を利用するため微量成分の溶存状態 (酸化数, 化学種) を認識でき, 微量成分のスペシエーション分析への展開が期待される。

2. 固相を反応・分離場とする新規分離分析法の開発と応用^{21)~30)}

架橋デキストランがホウ酸のような金属オキソ酸と特異的に反応することを見だして, 金属オキソ酸の選択的濃縮分離法を開発した。その相互作用のモデリングのために, ホウ酸-ポリオール錯生成系に関して, ゲル相 ¹¹B NMR 測定が有効であることを示した。ホウ素選択性吸着剤であるグルカミン樹脂の詳細な機能発現機構を定量的に明らかにし, その後のホウ素選択性吸着剤開発の指導原理を与えた。また, 高次錯体生成のための反応場として呈色試薬をあらかじめ担持させたイオン交換

樹脂カラムを用い, カラムを反応と分離の場とする新しい流れ分析法の開発にも成功している。吸光検出であるにもかかわらず検出感度は ICP-MS に匹敵するものであった。

3. 固相を計測場とする絶対年代測定法の開発と応用^{31)~40)}

過去の環境情報を抽出する媒体として, 陸域に存在する縞状炭酸塩の有効性を明らかにした。その際, 絶対時間軸を入れることが必須となる。カルスト地域の地表河川の川底で光合成とリンクして鍾乳石よりも速く沈殿する炭酸塩であるトゥファを国内で初めて見だし, 年縞の目視による年代計測が可能であることを示した。さらに, 鍾乳石中のフルボ酸濃度の季節変化に伴う年縞に着目し, 蛍光顕微鏡下それを計数する絶対年代測定法を開発することで, 確定した時間軸上での古環境情報抽出を可能とした。たとえば, 鍾乳石の炭素安定同位体比を用いることで, 山口県秋吉台では森林から草原植生への遷移が江戸時代であったことを明らかにした。これらの成果は, 長年にわたって携わってきたカルスト地域の物質循環に関する基礎研究の賜物である。

以上, 吉村和久君の研究は超微量成分分析に新機軸を創出するとともに, 分析化学が地球環境の基礎的理解に有効であることを実証した点において, 分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔群馬大学大学院工学研究科 角田欣一〕

文 献

- 1) *Talanta*, **23**, 449 ('76). 2) *Anal. Chem.*, **56**, 2342 ('84). 3) *Talanta*, **32**, 345 ('85). 4) *Anal. Chem.*, **58**, 591 ('86). 5) *Talanta*, **34**, 239 ('87). 6) 分析化学, **36**, 656 ('87). 7) *Anal. Chem.*, **59**, 2922 ('87). 8) *Analyst*, **113**, 471 ('88). 9) *ibid.*, **117**, 189 ('92). 10) *Talanta*, **39**, 1013 ('92).
- 11) *Analyst*, **117**, 1501 ('92). 12) *Laboratory Robotics and Automation*, **5**, 231 ('93). 13) 分析化学, **47**, 335 ('98). 14) *Analyst*, **124**, 787 ('99). 15) *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **368**, 443 ('00). 16) 分析化学, **54**, 1137 ('05). 17) *Anal. Sci.*, **22**, 1519 ('06). 18) *J. Ion Exchange*, **18**, 524 ('07). 19) *Anal. Sci.*, **25**, 1445 ('09). 20) *Anal. Chim. Acta*, **664**, 1 ('10).
- 21) *Anal. Chim. Acta*, **109**, 115 ('79). 22) *Anal. Chem.*, **57**, 1416 ('85). 23) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 651 ('96). 24) *ibid.*, **94**, 683 ('98). 25) *Macromolecules*, **33**, 19 ('00). 26) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3136. 27) *Analyst*, **127**, 1614 ('02). 28) *Polyhedron*, **23**, 955 ('04). 29) *ibid.*, **27**, 2785 ('08). 30) *Anal. Sci.*, **27**, 329 ('11).
- 31) 地下水学会誌, **34**, 183 ('92). 32) 地球化学, **27**, 21 ('93). 33) ぶんせき, **1996**, 144. 34) *Chem. Geol.*, **177**, 415 ('01). 35) *J. Ion Exchange*, **14**, 225 ('03). 36) 化学, **58**, 20 ('03). 37) *Chem. Geol.*, **205**, 141 ('04). 38) *J. Archaeol. Sci.*, **33**, 1411 ('06). 39) 地球化学, **40**, 245 ('06). 40) *Anal. Sci.*, **24**, 93 ('08).

菊 地 正 氏

(Tadashi KIKUCHI)
元山口東京理科大学教授

1942 年 7 月福島県に生まれる。1967 年 3 月工学院大学工業化学科卒業，1967 年 4 月東京大学工学部文部省受託研究員，1974 年 4 月東京理科大学理学部助手，1989 年 3 月東京大学より工学博士授与。1994 年 4 月東京理科大学助教授，1995 年 4 月山口東京理科大学教授，2009 年 3 月山口東京理科大学定年退職，2009 年 4 月観光正顧問。

【業 績】

金属中微量酸素分析法の開発に関する研究と学会への貢献

菊地 正君は，工学院大学卒業以来 43 年の永きにわたり，東京大学工学部，東京理科大学理学部，山口東京理科大学において分析化学の教育に携わるとともに，①金属中の水素，酸素，窒素等ガス成分の高感度・高精度・迅速簡便分析法の開発，②二次イオン質量分析法および X 線光電子分光法を用いた金属の表面酸素と内部酸素の分別定量法の確立，③大気環境分析に基づく地球環境の実態とそのメカニズムの解明，等に関して独創的な研究を活発に展開してきた。特に，今までに培った分析化学の理論やその手法を環境分析に応用した研究は注目される。すなわち，自動車および石炭火力発電所からの排出ガスや粒子状物質が大気環境の状態を強く反映していることに着目し，一般道路環境である移動発生源からの粒子状物質及び固定発生源である石炭火力発電所からのフライアッシュの捕集法を確立し，それら環境試料の分析値に関する膨大なデータを蓄積した。最近では，南極ドームふじ氷床コアについて深さ 3000 m 方向の分析を行うことにより古代（35 万年前）の環境を把握し，現在の地球環境に反映可能なデータの蓄積を行っている。また，日本分析化学会の常議員，支部幹事，常任幹事，日本分析化学会年会実行委員や同分析化学討論会実行委員を務め，本会の運営と発展に対する寄与もきわめて大きなものがある。以下に同君の業績の概要を紹介する。

1. 金属中ガス成分分析法の開発に関する研究

(1) 帯域溶解純鉄中の極微量酸素の定量

極微量酸素分析においては，表面酸素の除去が最も重要である。水素気流中，ラジオ波放電処理で試料表面を還元処理することによって表面酸素を除去し，絶対定量法である真空融解法を用いた帯域溶解純鉄試料中 ppm オーダーの酸素定量法を確立した。本法の信頼性を確認するため，比較分析法かつ非破壊分析法である 14 MeV 速中性子放射化分析法と比較し，両者の分析値の間でよい一致を見ている。

(2) 黒鉛カプセル真空融解法による低融点金属およびフェロアロイ中のガス分析

低融点金属中に含まれるガス成分物質と黒鉛との還元反応が完全に終了する前に蒸発飛散し還元反応が不十分となり，定量値が低値を示す結果となる。そのため，還元反応を十分に行わせる目的から密閉型をつばを新規に考案することにより正確な定量を達成した。また，ゲッターリングの影響が大きいマンガ，クロムのフェロアロイ中ガス成分分析に応用し成功している。クロスチェック分析として塩化第一スズ-ポリリン酸を用いた湿式分析法を確立と黒鉛との窒化物，酸化物の分解反応機構を解明している。

(3) 低エネルギー二次イオン質量分析装置 (SIMS) の試作と応用

金属中のガス成分分析，特に酸素成分に関し，表面汚染酸素の影響が非常に大きい。そのため，表面酸素の正確な情報を得る目的から表面酸素と内部酸素との分別定量法に SIMS を応用した。研究の初期は市販装置の生産台数が少なく，高価であるため，本法による基礎的情報が不十分であったことから装置を試作した。試作装置を用い基礎的データを蓄積と装置の改良を重ね，その結果，本法での表面酸素と内部酸素との分別定量に成功した。

(4) 環境中粒子状物質，有機物質の分析

大気環境中粉塵及びアスベストの分析に関しては，レーザーラマン分光法によって粉塵中アスベストの分別定量法を確立し

ている。次に，固定発生源である石炭火力発電所より発生する石炭フライアッシュについて粒径・密度分離を行い，石炭フライアッシュ粒子の形態特性化を行っている。また，主移動発生源であるディーゼルエンジン排ガス中の粒子状物質について無負荷，高負荷時における発生粒子の状態別評価を行い，これらデータの蓄積から大気環境への影響について明らかにしている。

(5) 極域大気中粒子状物質評価

レーザーマイクロプローブ質量分析法や SEM-EDX，全反射蛍光 X 線分析法，ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ発光分析法の長所を活用し，富士山大気中のエアロゾル成分のキャラクタリゼーション，都市空間大気浮遊粒子状物質の起源解析法，微量大気エアロゾル中の微量元素分析法を確立した。また，南極大気が地球環境において大気汚染物質が最も低値を示していることから，これをブランク値として用いている。すなわち，南極大気のモニタリング結果との比較により地球の他の地域の環境汚染の状態を把握することができる。また，南極ドームふじ深層コアは過去 80 万年前までの過去の地球大気中エアロゾルを含んでおり，これらエアロゾルを分析してその起源を推測している。さらには，粒子状物質のキャラクタリゼーションにより過去の地球環境を解明し，将来の地球環境予測に貢献している。

2. 分析化学教育への貢献

大学における分析化学の講義および研究指導のほか，「ぬれの基礎と応用，リアライズ社」，「第三版・化学用語辞典，技報堂」，「表面分析図鑑（レーザーイオン化質量分析法）共立出版」，「理工学事典，日刊工業新聞社」など多数の著書の執筆を通じて分析化学教育の普及に尽力し，その社会的貢献には多大なものがある。

3. 日本分析化学会への貢献

1968 年に本会に入会して以来，本会の常議員，関東支部幹事，中国四国支部幹事，中国四国支部常任幹事として，更には日本分析化学会年会および分析化学討論会の実行委員として活躍し，本会の運営と発展に寄与した。

以上，菊地 正君の金属中微量ガス成分分析法の開発に関する研究業績及び日本分析化学会への貢献は，日本分析化学会学会功労賞の受賞に値するものと確信し，ここに同君を推薦する。
〔福岡大学理学部 脇田久伸〕

文 献

- 1) 分析化学, **17**, 770 ('68).
- 2) 同上, **19**, 775 ('70).
- 3) 同上, **23**, 83 ('74).
- 4) 同上, **26**, 271 ('77).
- 5) 同上, **27**, 701 ('78).
- 6) *Electrical Contacts*, **1978**, 45.
- 7) *IEEE, CMMT-2*, **1979**, 4.
- 8) 質量分析, **25**, 371 ('78).
- 9) 分析化学, **29**, 694 ('80).
- 10) *Mikrochim. Acta*, [Wien], **1981**, 163.
- 11) *Anal. Lett.*, **14**, 1911 ('81).
- 12) 分析化学, **30**, 7 ('81).
- 13) 同上, **30**, 774 ('81).
- 14) *Mutation Res.*, **103**, 251 ('82).
- 15) 大気汚染学会誌, **17**, 394 ('82).
- 16) *Mikrochim. Acta*, [Wien], **1983**, 263.
- 17) 大気汚染学会誌, **19**, 35 ('84).
- 18) 分析化学, **34**, 26 ('85).
- 19) *Atmos. Environ.*, **19**, 1007 ('85).
- 20) *Mikrochim. Acta*, [Wien], **1985**, 157.
- 21) *Anal. Chim. Acta*, **195**, 73 ('87).
- 22) *Environm. Sci. Technol.*, **21**, 898 ('87).
- 23) *Mikrochim. Acta* [Wien] **1988**, **III**, 41.
- 24) エアロゾル研究, **4**, 120 ('89).
- 25) *Microbeam Analysis*, **1989**, 301.
- 26) 鉄と鋼, **78**, 774 ('92).
- 27) *J. Aerosol Research, Jpn.*, **7**, 54 ('92).
- 28) *Toxicity in vitro*, **7**, 61 ('93).
- 29) エアロゾル研究, **8**, 131 ('93).
- 30) *J. Toxicol. Sci.*, **20**, 103 ('95).
- 31) 環境科学誌, **8**, 397 ('95).
- 32) *Anal. Sci.*, **12**, 103 ('96).
- 33) *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 385 ('96).
- 34) *Annals Glaciology*, **29**, 126 ('99).
- 35) *Polar Meteorology & Glaciology*, **15**, 124 ('01).

田 中 龍 彦 氏

(Tatsuhiko TANAKA)
(東京理科大学工学部教授)

1946年9月愛知県に生まれる。1969年東京理科大学工学部工業化学科卒業。1971年同大学大学院工学研究科修士課程修了。同年東京理科大学工学部助手。1980年名古屋大学より工学博士授与。1980年11月から1年間 National Bureau of Standards 在外研究員。1985年東京理科大学工学部講師、助教授を経て、2000年同大学教授、現在に至る。1985-86年「ぶんせき」編集理事、2000-01年日本分析化学会会計理事、2003-04年副会長、2005年監事。2007年同学会関東支部長、2008年から同支部参与。1980年度日本分析化学会奨励賞受賞。2007年度日本鉄鋼協会学術貢献賞（浅田賞）受賞。趣味：音楽鑑賞、散策。



【業 績】

精密電量滴定法並びに高感度ストリッピングボルタンメトリーの開発と学会への貢献

田中龍彦氏は、分析の信頼性確保の上で重要性が高まる標準物質の認証値決定に応用可能な精密電量滴定法の開発に長年精力的に取り組んできた。また、材料中の微量元素を分離濃縮することなく高感度・高精度で定量するストリッピングボルタンメトリーを数多く開発し、鉄鋼分析などに応用して実用化の発展に寄与してきた。これらの研究成果が高く評価されていることは、1980年日本分析化学会奨励賞、2007年日本鉄鋼協会学術貢献賞（浅田賞）の受賞からも明らかである。以下に同君の研究業績および学会等への貢献の概要を紹介する。

1. 電量滴定法を用いた高精度分析に関する研究

電量滴定法は、化学分析や機器分析に比較し、10～100倍以上の高精度な測定が可能で、化学標準を用いずに物質純度を直接的に決定することができる基準分析法（一次標準測定法）の一つである。したがって、電量滴定法によって値付けされた標準物質を用いて校正される容量分析や多くの機器分析の分析結果も国際単位系（SI）に結び付くことになるので、標準物質の認証値の決定には不可欠な分析方法である。

同君は、容量分析に用いられる高純度無機物質の純度決定について、より正確な測定方法の開発を主眼として精密電量滴定法を活用している。各種バイアス要因や複数の妥当性確認を通じて純度決定法を検討し、化学物質の挙動や性質を把握することにより、従来の化学分析よりも高い信頼性が得られる純度測定を可能にしている。実際に各種容量分析用標準物質の純度を高精度で測定し、電量滴定で決定された認証値を基準にトレーサビリティを確立しており、容量分析の体系に新しい知見を提示している。また、標準物質の乾燥条件の違いによる影響を明らかにし、単結晶を利用してその問題に解決方法を与えるとともに最適な乾燥条件を提案するなど、基礎化学薬品を利用する研究者・技術者に有用な情報を提供している。

重要鉱石類のほとんどを輸入に頼っている我が国では、工業的に重要な金属などの純分および微量成分を、実験係数を用いずに高い精度で直接測定できる方法を確立することは極めて重要である。同君は、機器分析法の校正に不可欠な組成型標準物質の特性値を絶対評価するための電量滴定法を開発し、現行法よりも1桁以上高い精度で特性値を測定することに成功している。これらの成果は、分析現場に正確さを伝達し、材料の開発研究、プロセス開発などに寄与している。

2. ストリッピングボルタンメトリーによる鉄鋼中の微量不純物質の高感度定量

鉄鋼製品の特性に影響する微量不純物の高感度・高精度分析法の需要が高まっている。しかし、現行法では感度が不足する

場合が多く、環境負荷の高い試薬を使用する点が問題となっている。また、近年、熟練分析技術者の枯渇が予想されるため、初心者でも容易に正確な結果が得られる分析方法の開発が刻下の急務である。

上記の背景のもと、同君は定量操作に分析種の分離と選択的濃縮過程を含むストリッピングボルタンメトリー（SV）を用い、酸分解して得られた鉄鋼試料溶液がそのまま電解液として使用可能な多くの高感度分析法を開発した。例えば、ケイ素をβ-シリコ十二モリブデン酸としてグラシーカーボン電極上に吸着濃縮し、電極上に生成した酸化モリブデン（IV）を示差パルス法で酸化溶出することにより、現行 JIS 化学分析法に比較して定量下限を2桁以上向上させたことは注目に値する。また、ホウ素、窒素、硫黄、クロム、マンガン、銅、亜鉛、ヒ素、セレン、スズ、アンチモン、テルル、タングステン、ビスマスなどの個別定量、トランプ元素の同時定量など、多数の元素の簡便迅速な高感度・高精度直接分析法を開発した。さらに、ダウンサイズ化したマイクロ SV を考案し、微量元素のミクロ分布状態や材料特性への影響と効果を明らかにした。これらの精緻な研究成果は、鉄鋼材料の特性を支配する微量不純物質の高感度分析法として、あるいは標準物質認証値の値付け分析方法として採用されている。

3. 日本分析化学会および分析化学教育への貢献

田中龍彦氏は、副会長、監事、編集理事、会計理事などを歴任し、関東支部長も務めた。また、会員・展示委員会、標準物質委員会、分析信頼性委員会、JIS 原案作成委員会、金属分析技術セミナー実行委員会、JABEE 委員会、分析化学技術者教育企画委員会などの委員長や委員としても活躍した。加えて、関東支部主催の環境分析基礎講座—化学分析実習コースの実行委員長を担当している。同君は、以上の委員会活動を通じて分析化学の教育、標準化の普及などに寄与し、その社会的貢献には大きなものがある。なお、10年以上にわたり「ぶんせき」誌の索引編集を単独で担い、同誌の構築に尽力したことを特記したい。

以上、田中龍彦氏の精密電量滴定法並びに高感度ストリッピングボルタンメトリーの開発に関する一連の研究業績と日本分析化学会への寄与は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔東京薬科大学 楠 文代〕

文 献

- 1) *Anal. Chim. Acta*, **66**, 85 ('73).
- 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 661 ('80).
- 3) *Talanta*, **32**, 525 ('85).
- 4) *Anal. Sci.*, **5**, 171 ('89).
- 5) *ibid.*, **9**, 455 ('93).
- 6) *Anal. Chem.*, **68**, 3789 ('96).
- 7) 鉄と鋼, **86**, 1 ('00).
- 8) 分析化学, **50**, 531 ('01).
- 9) *ISIJ International*, **41**, 1318 ('06).

中 村 俊 夫 氏

(Toshio NAKAMURA)
(信州大学名誉教授)

1944 年長野県に生まれる。1968 年静岡大学文理学部理学科卒業。1977 年理学博士（京都大学）。1983 年から 1984 年米国デラウェア大学博士研究員，1992 年信州大学理学部助教授，1997 年信州大学教授（理学部）。1997 年から 2005 年放送大学講師（兼任）。1998 年から 2005 年信州大学大学院工学系研究科博士課程担当（兼任）。2005 年信州大学大学院総合工学系研究科博士課程担当（兼任）。2010 年信州大学名誉教授。2003 年から日本メンデル協会理事。2005 年日本分析化学会中部支部支部長。2008 年から日本分析化学会中部支部参与。2008 年日本分析化学会代議員。2007 年日本分析化学会中部分析化学功績賞。



【業 績】

機能界面の創成による非水溶液用イオンセンサーとバイオセンサーの開発応用及び学会への貢献

イオンの溶存状態と反応性は溶媒の性質に大きく影響される。イオンと溶媒との反応性の知見により，化学反応への溶媒効果の予測が可能となる。イオンセンサーは目的イオンの活量変化を直接追跡することができ，簡便かつ高精度でこの目的が達成される。これらの認識のもと，中村俊夫氏は親水性有機高分子（PAA）に目的のホスト化合物を化学結合する新規感応膜を発想し，非水溶液系で使用可能なイオンセンサーを開発した²⁾。溶液化学の展開のために，非水溶液系のイオンセンサーの開発が広く世界の研究者によって企画されたが，同氏は自ら開発したセンサーを応用して，これまでどのような方法によっても求めることができなかった各種熱力学パラメータを決定し，センサーの応答機構を実証した²⁾。また，非水溶媒に溶解可能な基質などと，センサー感応部に固定した酵素などとの反応進行に関する知見は，酵素活性などを利用する有機合成化学や新規薬品創製のために有用である。同氏は生体機能物質の非水溶液系化学反応を追跡するための機能界面を創成してバイオセンサーを開発し，これを生理活性物質の電気分析化学的研究に応用した¹⁾。

1. 非水溶液用イオンセンサー²⁾

これまでイオン/溶媒化学反応の有用な熱力学パラメータが求められてきたが，なお追求されるべき重要な未解決分野がある。溶媒効果は物理量としての溶媒間移行活量係数によって適格に見積もることができる。PAA 薄膜は非プロトン性溶媒中で極めて安定に存在できる。これらを背景に同氏は，PAA にホスト分子を化学結合して感応素子とし，これを白金ディスク表面に膜形成するイオンセンサーを発想した。これは既存の非水溶液用イオンセンサーの感応膜が，それまでセラミックなどの固体膜に限られていた概念を超えたものであった。開発に成功したイオンセンサーは以下の特性を有している。1) クラウンエーテル，非環状ポリエーテル，クリプタンドをホストとする陽イオン（ Li^+ ， Na^+ ， K^+ ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Ba^{2+} ）センサーは，アセトニトリル（AN）中などの目的イオンの濃度変化による活量変化に対して選択的熱力学的応答を示した。また，目的化合物の非水溶媒中における会合定数を決定して，電位応答を確認する方法を確立した。2) これらのセンサーの，溶媒効果によるイオンの活量変化に対する熱力学的応答を実証した。3) 基準溶媒中の陽イオンと，DMF，DMSO など非プロトン溶媒分子との逐次錯生成定数，酢酸ナトリウムやフッ化ナトリウムの溶解度積，溶媒間移行ギブズエネルギーを求める方法を確立した。4) フタロシアニン錯体をホストとする陰イオン（ F^- ， CN^- ）センサーにより，異種溶媒間移行ギブズエネルギーと，溶媒のアクセプター数の関係を実証した。5) 膜電位差発生機構の一つは，液/膜間イオン分配の結果であるという仮説を，電位差法・分光吸光度法・ボルタンメトリーによって実証した。用いた非水化学系に依るイオンへの顕著な溶媒効果によっ

て，液/膜界面で進行するイオンとホスト間の選択的錯形成及び配位子交換反応が，このイオン分配を生じさせた。

2. 非水溶液用バイオセンサー¹⁾

非水溶液中の酵素反応が発見されて以来，非水溶液中で進行する酵素反応の研究が活発に行われて来た。近年，溶媒の疎水性・極性・酸性・塩基性・誘電率などの溶媒効果によって生起する，酵素反応の活性化・高速化・副反応の阻害などの特異的効果が明らかになってきた。同氏は PAA 薄膜及び自己組織化単分子膜を開発して感応素子とし，数種の新規バイオセンサーの開発に成功した。これらは AN 中の基質などとの不均一系化学反応をモニターすることができ，酵素反応などへの溶媒効果の検証を可能にした。1) 酵素あるいはヘモグロビンなどを PAA 薄膜に含有して貴金属ディスクを被覆したセンサーによって，最大反応速度とミカエリス定数を決定した。2) 1) の感応薄膜にメディエータやシクロデキストリンを化学結合して応答機能を向上した。3) 両端がイオウ原子の剛体鎖有機分子の一端を金ディスクに結合して自己組織化単分子膜を構成し，一方の端子に結合したナノゴールドに，メディエータを吸着したセンサーを開発し，非水溶媒中で DNA に関する電気化学的情報を得た。4) 3) で構成する単分子に，一端にのみ硫黄原子を持つ有機分子を混存させて，ナノゴールドの電極占有率を制御する方法を開発した。5) カルボキシル基とアミノ基を末端に持つ 2 種類の有機分子による，自己組織化単分子膜を構成してセンサー機能を向上させ，非水混合溶媒中でスーパーオキシドアニオンラジカルの定量を可能にした。6) 研究の一部は信州大学を出願人とする 2 件の特許とした。

3. 日本分析化学会への貢献

同氏は信州大学において分析化学の講義と研究指導を担当するとともに，分析化学に関連する教科書や辞典³⁾を執筆した。海外から大学教員を長期に受け入れて，共同研究や博士号授与を行った。日本分析化学会支部役員として庶務幹事，基礎及び最新の分析化学講習会実行委員長，支部長，監事，参与を，また，本部関連では第 62 回分析化学討論会事務局，役員選考委員会委員，代議員を歴任した。

以上，中村俊夫氏は，一貫した非水溶液系における精緻な研究から，新規の電気化学測定系を創案・確立して，イオンと溶媒間，および生体機能物質間の化学反応に関して，これまで得ることができなかった極めて有用な，数々の熱力学的・速度論的・錯形成反応論的知見を得る方法を確立した。さらに日本分析化学会会員として学会の活動に尽力し，分析化学の研究と教育の発展に貢献すること顕著なものである。

〔富山大学大学院理工学研究部（理学） 田口 茂〕

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **23**, 253 ('07). 2) *ibid.*, **25**, 33 ('09). 3) “化学辞典（第 2 版）”，('09)，（森北出版）。

内 原 博 氏

(Hiroshi UCHIHARA)
(㈱堀場製作所アプリケーション担当部長)



1959 年 12 月大分県別府市に生まれる。1978 年㈱堀場製作所入社。2001 年分析センター部長、同センター長、分析アプリケーションセンター長歴任後、2011 年より現職。2005 年大阪府立大学大学院にて博士（工学）号取得。現在、日本分析化学会近畿支部幹事、日本セラミックス協会原料部会幹事、日本鉄鋼連盟標準化センター委員、日本金属学会 関西支部 関西分析研究会幹事。1993 年京都府計量関係業務功労賞、2002 年京都府発明等功労者表彰、2008 年近畿地方発明表彰 経済産業局長賞受賞。趣味：釣り（海、バスフィッシング）、ノルディックウォーキング、自作スモーカーによる燻製作り。

【業 績】

非分散型赤外線吸収分析による気体状化学成分の分析技術の開発と普及

内原 博氏は、㈱堀場製作所に入社以来、フーリエ変換赤外分光分析、エネルギー分散型蛍光 X 線分析、不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収分析（酸素、窒素、水素）、燃焼-非分散型赤外線吸収分析（炭素、硫黄）に関して、分析の高精度化および迅速化のニーズに応えるため、既存装置の改良と各種物理・化学的手法との組み合わせによる、付加価値の高い分析技術および分析装置の開発に従事した。特に非鉄・半導体などの各種先端材料を評価するために、非分散型の赤外線吸収法を用いた新しい分析技術を確立し普及させた。また、ラボ用の分析技術である燃焼-非分散型赤外線吸収法を、自動車排ガス中の微量粒子状物質の新たな計測法として応用し、エンジンの評価装置として発展させた。その上で、世界的に大きな市場を占める自動車関連計測産業に上市して有害物質の低減に貢献した。以下に同君の主な業績について説明する。

1. 高濃度酸素・窒素分析装置と高精度分析方法の開発¹⁾

酸素や窒素は、セラミックスの焼結性に影響を与えて成形時に割れなどの原因となることから、その成分量の評価は極めて重要である。しかし、放射化分析法や湿式分析法などは熟練者でも数時間以上を要する手法であり、市場からは簡便・迅速で高精度な分析方法の開発の強い要望があった。同君は、溶融剤中の不純物を脱ガスするデュアル投入機構を搭載したセラミックス専用の不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収装置とその分析手法を開発した。これにより、当時機器分析で不可能と言われていた高濃度領域での酸素と窒素の高精度迅速分析（窒素の質量分率 38 % において相対標準偏差 0.1 %）を世界で初めて達成し、国内外に普及させた。更に同君は装置に投入する粉末試料の前処理工程を簡素化した。従来の、工具等を用いて手作業でカプセル内に封入して成型していた作業に代わり、非熟練者でも容易に実施できる自動封入・成型装置を 1993 年に開発して普及させた。

2. 微量酸素の高精度分析システムの開発²⁾³⁾

鉄鋼素材中の介在物とりわけ微量酸素の管理は、鉄鋼業の品質管理において重要で、数 $\mu\text{g/g}$ の濃度で高精度に定量するための分析法が必要とされる。一般的に、鋼中の酸素分析は不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法によって行われているが、微量酸素を高精度に定量するためには、試料表面の酸化膜を完全に取り除く必要があった。同君は、鋼中の微量酸素の定量に

おいて、先に開発した溶融剤中の不純物を脱ガスするデュアル投入機構を活用して、以下のプロセスで低濃度試料中の酸素を定量した：① 鉄鋼試料表面の酸化膜を 1000 $^{\circ}\text{C}$ の炭素雰囲気で還元除去した後、酸化防止のために、サマリウム-コバルト磁石を用いて不活性ガス下で黒鉛のつぼ中より試料を引き上げて保持する、② 溶融剤であるスズを黒鉛のつぼ内に投入し、スズ中の不純物酸素を脱ガス除去する、③ 磁石で保持していた酸化膜除去後の試料をスズ中に再投下する。この“トリプル投入機構”により、低濃度試料中の酸素を高精度に定量する分析法の開発に初めて成功した。更に同君は、本法を半導体用のシリコン中の微量酸素の定量にも応用し⁴⁾、毒物であるフッ化水素酸を用いた酸化膜除去法に代わる新しい分析手法を確立し、高精度な定量方法として普及させた。

3. 微量粒子状物質の高感度・迅速分離定量装置の開発⁵⁾⁶⁾

ディーゼルエンジンから排出される有害な微量粒子状物質の削減は急務であり、その排出量は厳しく規制されている。微量粒子状物質の一般的な分析方法である重量法では、その物質中のすす成分、未燃焼の燃料などに由来する揮発性有機成分、および硫黄成分の 3 成分の分離・定量に長時間の煩雑な手順を要していた。同君らは、上述の 3 成分を短時間で定量するためにラボ用の燃焼-非分散型赤外線吸収法の技術を応用した。まず微量粒子状物質中の有機成分を 980 $^{\circ}\text{C}$ の窒素雰囲気中で熱分解-気化後、酸化炉で燃焼させ二酸化炭素として測定した。次に硫黄成分は、熱分解により二酸化硫黄として気化後測定した。残ったすす成分は、キャリアーガスを酸素に切り替え燃焼させ二酸化炭素として測定した。このように各成分を分離後、非分散型赤外線検出器で同時定量する分析方法を考案し、定量のための計測装置も開発して全世界に普及させた。

以上、内原博君の非分散型赤外線吸収分析による気体状化学成分の分析技術の開発を中心とする業績は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがあり、更に本件に関連した特許を 3 件^{7)~9)}、専門書執筆を 2 件¹⁰⁾¹¹⁾果たしており、分析技術の普及に優れた貢献をなすものである。

〔東京都立産業技術研究センター 上本道久〕

文 献

- 1) *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106**, 1031 ('98).
- 2) 分析化学, **52**, 27 ('03).
- 3) 鉄と鋼, **89**, 108 ('03).
- 4) *Anal. Sci.*, **19**, 1545 ('03).
- 5) SAE 2001 World Congress Detroit, March 5-8, ('01).
- 6) 自動車技術会, **33**, 57 ('02).
- 7) 特許第 3604054 号 ('04).
- 8) 特許第 3872657 号 ('06).
- 9) 米国特許第 6516654 号 ('03).
- 10) “続入門鉄鋼分析技術”, ('07), (日本鉄鋼協会).
- 11) “現場で役立つ金属分析の基礎”, ('09), (オーム社).

岡内 完治 氏

(Okauchi KANJI)
(株)共立理化学研究所代表取締役社長



1942 年 4 月台湾基隆市に生まれる。1966 年工学院大学生産機械工学科卒業後、日本化成(株)入社。硝酸、硝酸濃縮、硝安工場建設に従事。1972 年(株)共立理化学研究所入社。1980 年代表取締役就任現在に至る。1999 年ベトナム「環境モニタリング技術移転検討委員会」委員(財地球環境センター)、2001 年「産業競争力と知的財産を考える研究会」委員(経済産業省)、2004 年「地域中小企業知的財産戦略支援事業」統括委員(特許庁/中小企業庁)、2007 年「知的財産による競争力強化調査会」委員(内閣官房)などを歴任。2006、2007、2008、2009、2011 年「大田区中小企業新製品・新技術コンクール」5 回受賞。趣味：写真撮影、農作業、旅行。

【業 績】

高度化を指向した簡易分析法の開発と実用分析への応用展開

岡内完治氏は、簡易分析器具として国内外で広く利用されているバックテストの新製品開発、既存製品の改良を行い、測定対象を 1973 年の発売当時の 10 項目から 62 項目まで増やした。また、小型吸光検出器や小型簡易前処理装置などの周辺機器の開発を行い、現在では 200 種類を超す簡易分析製品を市販するに至っている。さらにこれらの製品を利用して国内のみならず、海外の環境改善への支援にも参加し、優れた業績を残した。以下に同君の主要な業績について説明する。

1. バックテストによる水質化学分析の迅速化と高感度化

近年、化学分析の高度化の要求はますます高まっている一方、実際の分析現場では、特別な分析技術・熟練を必要とせず、誰でも、どこでも簡単・迅速にできる分析手法開発と実用化が強く求められている。共立理化学研究所(以下共立理化と略)が開発し、重要な簡易分析技術として確固たる地位を確立した「バックテスト」(共立理化の登録商標)は、まさにその要求を可能にした分析技術・手法である。バックテストでは発色試薬、緩衝剤、マスキング剤など、比色化学分析に必要なすべての薬品群が安定性など綿密に精査し、慎重な実験結果に基づき調査されている。これら独自に開発された試薬群はポリエチレンチューブに密封され、使用時に試料水を吸引、一定の反応時間後の発色が標準色と比較され、濃度が決定される。さらに、分離・濃縮技術を取り入れることで高精度・高感度化が達成された。鉛測定では定量的捕集用高選択的分子認識ゲルを採用し、0.05 mg/L の検出法を開発することに成功した。Mn(II) ではバックテストで発色させた金属イオンを疎水性フィルターに捕集、直接比色することで 20 倍の感度向上に成功した。また、リン酸イオン測定では酵素を利用し、安全面に配慮した測定法の開発に成功している。以上のように、常に市場のニーズを受け入れつつ、新しい技術を導入し、工場排水や飲料水の管理に幅広く利用されるようになった。また、最近では環境教育の高まりとともに、市民による環境調査や学校教材としても広範囲に使用されるに至っている。

2. 小型高性能検出器と簡易分析用前処理装置の開発

バックテストによる検出は、発色した試料溶液と標準色との視覚的な比較により行うため、細かい値が読み取れないという欠点があり、個人誤差の可能性も否定できない。この解決法として、吸光度を直接測定できる手のひらサイズの廉価な高性能小型吸光検出器を開発した。これは 660, 525, 470 nm の 3 種類の LED を光源とした単 4 乾電池 3 本で駆動可能な小型検出器であり、吸光度測定に加え、測定項目ごとにバックテストの発色検量線データに基づいて結果が mg/L 表示される。さらに、二波長吸光度演算手法により測定精度を上げたものも開発

し、60 項目以上の成分の検量線データを入力した多項目測定用小型検出器も併せて開発した。

一方、試料の様々な前処理操作の簡便化に対する強いニーズに応えるため、廉価・小型の装置を開発した。環境分析の必須項目である全窒素、全リン定量では酸化剤併用の加熱分解法が広く採用されており、簡易分析でもアルミニウム製ヒートブロックでの加熱分解法があるが、紫外線エネルギー利用による、簡単な構造で安全・安価な小型有機物分解装置を開発した。酸化分解物の硝酸イオンやオルトリン酸イオンは従来のバックテストにより定量でき、全窒素、全リンが安全に簡易測定可能となった。また蒸留は試料の前処理法として重要な操作の一つであるが複雑な操作と長時間を要し、さらにガラス製装置の高価格が大きな問題である。小型電熱器と新たに設計・開発した冷却管を装着した簡便で高効率な蒸留システムの開発を成功させた。本法は工場廃水、土壌、環境水中のシアン化合物・アンモニアの定量に広く応用されている。

3. 簡易分析による「身近な分析化学」の普及への貢献

分析化学を、より身近な存在として広く一般市民に認識・認知してもらうための取り組みとして、2000 年開催の日本分析化学会第 49 年会(岡山)¹⁾で市民分析化学講座が開催され、共立理化の協力で盛会裏に終了した。これを機に、本学会の年会・討論会、シンポジウム等では展示会、ワークショップ等に継続的な協力がなされてきた。長年にわたり、「社会の安全・安心への貢献、そして次代を担う子供・若者の理科、自然科学への興味喚起と裾野の広がり改善」を願い、バックテストおよび簡易分析機材は、そのすべての講座において実習機材として無償提供され、参加者の一般市民は元より、広く社会に向けて「身近な分析化学」の発信に大きな貢献をなしてきた²⁾。

2004 年から行われている身近な水環境全国一斉調査(全国水環境マップ実行委員会)では COD バックテストが採用され、日本全国の河川を対象に、全国統一手法で同日測定し、結果を濃度マップにまとめることで水環境関連事業に関する市民の理解と関心を深める試みが継続されている。本年度も約 7000 か所以上の地点で行われた。海外での環境関連事業にも積極的に参加・支援し、中国、ベトナムやタイにおいて環境保全に向けた住民参加型実践モデル事業の活動に加わり、国際社会での環境改善・啓発活動に参加しており、我が国の開発途上国支援の観点からも高く評価されている。

以上、岡内完治君の高度化を指向した簡易分析法の開発と実用分析への応用展開に関する業績は、分析化学と社会の発展に大きな貢献をなしたものである。

〔株)三菱化学テクノロジーサーチ 川畑 明〕

文 献

1) 日本分析化学会第 49 年会講演要旨集, p. 111 ('00). 2) “だれでもできるバックテストで環境しらべ”, (2000), (合同出版)。

加藤 健次 氏

(Kenji KATO
(独)産業技術総合研究所計測標準研究部門計量標準システム科長)



1953 年 12 月東京にて生まれる。1977 年東京教育大学理学部化学科卒業，1979 筑波大学化学系化学研究科修士終了後，通商産業省工業技術院東京工業試験所入所。2001 年 4 月(独)産業技術総合研究所計測標準研究部門有機分析科有機標準研究室長，同有機分析科長を経て，2011 年 4 月より現職。1990 年日本分析化学会分析化学論文賞受賞，1991 年博士（工学）を東京大学より取得。2000 年計量法に基づく校正事業者認定制度技術委員会分科会委員，2001 年同校正事業者認定制度技術アドバイザー，国際度量衡委員会物質質量諮問委員会ガス分析分科会委員，2005 年アジア大洋州計量プログラム物質質量技術委員会（APMP-TCQM）ガス分析分科会，2007～09 年 APMP-TCQM 議長，趣味：機械いじり。

【業 績】

SI トレーサブルな標準ガスの開発と認証標準ガスの供給

加藤健次君は，工業技術院東京工業試験所に入所以来，標準ガス開発に関する研究に従事し，高純度ガスの純度分析や極低濃度不純物の分析等の研究を行ってきた。同所は化学技術研究所，物質工学工業技術研究所と名称を変えてきたが，それぞれの分析部門あるいは標準部門に所属し，標準ガス関連の分析技術の研究に携わると同時にガス分析に関する JIS や計量制度に関する委員会活動を通して標準ガスの開発や利用に貢献してきた。また産業技術総合研究所設立時には，計量標準担当部門である計測標準研究部門（NMIJ）に移り，標準ガスの研究室を立ち上げ，標準ガス開発の技術の発展に寄与するとともに，国際的な標準推進の活動に参加し，我が国の標準ガスの国際化に貢献してきた。以下に活動の概要と標準ガス分野におけるトレーサビリティ整備に対する同君の貢献について紹介する。

1. ガス分析に関する研究

1980～2000 年に掛けて環境大気中の窒素酸化物，硫酸酸化物などの測定に対応可能な低濃度標準ガスの開発にかかわり，低濃度標準ガスの分析技術，希釈ガス中の不純物分析法の開発を担当した。大気圧イオン化質量計を用いた ppb レベルの一酸化窒素，二酸化窒素，酸素，水などの極微量不純物の測定法，濃縮ガスクロマトグラフ法による高純度窒素ガス中の微量水分測定法の研究を行った^{1)～5)}。また，レーザー励起光音響法による高純度ガス中の水分測定，大気中元素炭素の測定などに関して研究を行った⁶⁾⁷⁾。また，光熱偏向法による触媒表面の吸着ガス分析に関する研究⁸⁾では，1990 年に分析化学論文賞を受賞した。さらに，光導波路を用いた光導波路分光法を開発し，界面に存在する分子を対象とした高感度分析やガス中の微量水分分析にも応用した⁹⁾¹⁰⁾。

2. SI トレーサブルな標準ガス開発体制の確立

化学計測分野における SI トレーサビリティ要求の活発化に対応するべく，同君は，NMIJ において SI トレーサブルな一次標準ガスを立ち上げるために，精密な天秤や高圧ガス充填設備の整備等を行うとともに，原料ガスの純度分析や，調製した標準ガスの評価を行うため分析法の確立などを行った^{11)～15)}。また，認証標準物質（CRM）開発・供給に必須な ISO GUIDE 34 及び ISO/IEC 17025 に準拠した品質システムの構築を行った。本品質システムは，(独)製品評価技術基盤機構により認定されており，国際相互承認に対応している。これにより，SI トレーサブルな認証標準ガスの開発・供給や標準ガスに関する国際的な活動を可能にした。

3. SI トレーサブルな認証標準ガス（NMIJ CRM）の供給

日本におけるトレーサブルな標準ガスとしては，JCSS 標準

ガスがよく知られており，信頼性の高い標準ガスとして利用されている¹⁶⁾。JCSS 標準ガスは，計量法に基づくもので，国から指定された指定校正機関が特定標準ガス（一次標準ガス）を調製し，それを元に登録事業者の持つ二次標準ガスを校正し，さらに登録事業者が実用標準の校正を行う校正の連鎖によってトレーサビリティを最終ユーザーにまで提供している。同君は，2001 年の標準ガスの研究室設立以降，質量比混合法による計量学的一次標準ガスを調製する設備，原料ガスや標準ガスの分析・値付けに用いる分析装置の整備を行い，現在，メタン等 7 種類の高純度ガスを CRM として供給する体制を整備した。標準ガスの調製では，一次法である質量比混合法によって，標準ガス成分の濃度を決定しており，これらの高純度標準ガスは，JCSS 標準ガスの SI トレーサビリティの確立および国際相互承認の確保に貢献している。また，地球温暖化ガスである CF₄ 等 4 種類の半導体ガスについて認証標準ガスを開発し，これらのガスの測定のトレーサビリティを確保した¹⁷⁾。

4. 国際比較による標準ガスの同等性の確認

国際度量衡局物質質量諮問委員会ガス分析ワーキンググループ（CCQM/GAWG）は，ガス分析の国際的な同等性の確保と高度化を目的として，国際比較の実施とガス分析に関する情報の交換などの活動を行っている。同君は 2001 年より CCQM/GAWG に委員として同会議に参加している。また，標準ガス分野では，これまでに日本から CCQM 国際比較 31 件，APMP 国際比較 6 件に参加している。これらのうち 15 件が，NMIJ の参加であり，4 件では幹事を務めた¹⁸⁾¹⁹⁾。これらの国際比較の結果及び，先に述べた ISO GUIDE 34 等に準拠した品質システムの構築によって，NMIJ CRM および JCSS 標準ガスは，国際相互承認されている。アジア太平洋地域の標準に関する活動（APMP）に関しては，2005 年 11 月より APMP-TCQM ガス分析ワーキンググループチェアとして APMP-TCQM 会議等に参加するとともに，2007 年 11 月から 2 年間，APMP-TCQM 議長として活動した。また，5 回の標準ガスに関するワークショップを主催した。

〔九州大学大学院工学研究院 片山佳樹〕

文 献

- 1) 分析化学, **31**, 22 ('82). 2) *Anal. Chem.*, **55**, 477 ('83). 3) 分析化学, **34**, 478 ('85). 4) 同上, **36**, 267 ('87). 5) 同上, **37**, 430 ('88). 6) 同上, **40**, 283 ('91). 7) 同上, **43**, 317 ('94). 8) 同上, **38**, 316 ('89). 9) *Chem. Lett.*, **1995**, 125. 10) 分析化学, **54**, 205 ('05).
- 11) 分析化学, **49**, 635 ('00). 12) *Metrologia*, **41**, 178 ('04). 13) *Accred. Qual. Assur.*, **10**, 382 ('05). 14) *ibid.*, **11**, 199 ('06). 15) *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2061 ('08). 16) *Accred. Qual. Assur.*, **1997**, 130. 17) 分析化学, **58**, 407 ('09). 18) *Metrologia*, **44** (Tech. Suppl.), 8006 ('07). 19) *ibid.*, **45** (Tech. Suppl.), 8007 ('08).

岸 川 直 哉 氏

(Naoya KISHIKAWA)
(長崎大学大学院医歯薬学総合研究科准教授)

1976 年 2 月福岡県に生まれる。1998 年長崎大学薬学部卒業，2000 年同大学大学院薬学研究科博士前期課程修了。2001 年同博士後期課程を中退。同年，長崎大学薬学部助手。2006 年同大学大学院医歯薬学総合研究科講師。2008 年より現職。この間，黒田直敬教授，中島憲一郎教授の指導を受け 2006 年「HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and related compounds in environmental and biological samples」で博士(薬学)の学位を得る。現在，新たな蛍光・化学発光反応の開発とその生体・環境分析への応用を主要なテーマとして研究に取り組んでいる。趣味は読書，タウン誌収集。



【業 績】

蛍光・化学発光反応に基づく高選択的検出法の開発と生体分析への応用

岸川直哉君は，様々な生体成分や医薬品を対象として多様なアプローチに基づく独創的な蛍光・化学発光分析法の開発を行ってきた。特に，測定対象化合物の有する特異的な構造あるいは性質を利用して，複雑な成分が共存する生体中から目的とする測定対象のみを極めて選択的に検出可能な蛍光・化学発光分析法を開発することで，広範囲の分野で大きな成果を挙げた。以下に同君の主要な研究業績を紹介する。

1. パラジウムカップリング反応に基づくアリールハライドの選択的蛍光誘導体化法の開発

Suzuki coupling 反応は，パラジウム触媒下でアリールボロン酸とアリールハライドとを選択的に結合させるクロスカップリング反応の一種であり，この反応の開発者である鈴木 章博士が 2010 年ノーベル化学賞を受賞した事実は記憶に新しい。同君はこの Suzuki coupling 反応の分析化学分野における可能性に着目し，多数の成分が共存する生体試料中からアリールハライド構造を有する医薬品のみを選択的に検出可能な蛍光誘導体化定量法を開発した。

蛍光分析法は高感度かつ選択的であることから，様々な薬物の血中濃度モニタリングに広く用いられている。医薬品の多くは非蛍光性であり，これらを蛍光性化合物へと変換するための蛍光誘導体化試薬が数多く開発されている。一方，多くの医薬品がアリールハライド構造を有するにもかかわらず，これらを対象とする蛍光誘導体化試薬はこれまでに開発されてこなかった。また，通常の蛍光誘導体化試薬は医薬品だけではなく，共存する生体成分とも反応し，これら副生成物による測定妨害といった問題点も存在していた。同君は Suzuki coupling 反応の分析化学的応用を考え，医薬品のアリールハライド部位を蛍光性アリールボロン酸により蛍光誘導体化する実用的な手法を開発した¹⁾。このとき，ほとんどの生体成分はアリールハライド構造を持たないことから蛍光誘導体化されず，生体試料中から測定対象医薬品のみを選択的に検出することが可能であった²⁾³⁾。さらに，蛍光誘導体化したアリールハライドを過シュウ酸エステル化学発光により検出することでさらなる高感度化を達成した⁴⁾。また，非蛍光性フェニルボロン酸を試薬として用いるアリールハライドの新たな発蛍光誘導体化法の開発にも成功している⁵⁾。最近では Suzuki coupling 反応と同様なパラジウムカップリング反応の一種である Mizoroki-Heck coupling 反応に基づく末端二重結合の新規蛍光誘導体化法を報告している⁶⁾。

2. キノンの選択的蛍光・化学発光定量法の開発

キノンは工業原料，農薬や医薬品として多くの産業上の用途に利用されているほか，生体成分として自然界に広範囲に分布している化合物でもある。同君は薬理学・毒性学的に興味深い性質を有するキノンを対象として，蛍光・化学発光法を利用する高感度かつ選択的な定量法を開発し，生体中に含まれるキノンの測定へと応用した。

キノンは還元物質により不安定なセミキノンラジカルへと還元され，これが再び元のキノンへと酸化される過程で溶存酸素を活性酸素へと変換するという性質を有している。同君はこのキノンの酸化還元サイクル反応に独自の視点から着目し，キノンの酸化還元に伴い発生する活性酸素を化学発光検出するという新たな原理に基づくキノンの化学発光定量法を開発した⁷⁾。本法は，ビタミン K や ubiquinone といった生体内で重要な機能を有するキノンを極めて選択的に化学発光検出することが可能であり，実際に製剤や血漿中の ubiquinone 量の測定に応用されている⁸⁾。

さらに同君は，ある種のキノンに紫外線を照射することで，活性酸素及び蛍光物質が同時に発生するという現象を見いだし，これらを過シュウ酸エステルあるいはルミノール化学発光により検出するキノンに極めて選択的で高感度な化学発光定量法を開発した⁹⁾¹⁰⁾。本法は，生体内成分の妨害を受けることなくキノンを選択的に検出可能であり，血漿中のビタミン K 類の定量¹¹⁾や doxorubicin といったキノン系抗腫瘍薬の血中濃度モニタリング¹²⁾へと応用され，その実用性が確認された。同君が開発したこれらの定量法はいずれもキノンに高選択的であり，多数の成分が共存する生体中の微量キノンの定量を可能とした。

以上のように，岸川直哉君は測定対象化合物に特徴的な構造・性質を利用することで多数の成分の共存下であっても目的の測定対象のみを極めて選択的に測定する独創的な蛍光・化学発光分析法を開発し，その適用範囲のさらなる拡大を成し遂げた。同君の研究成果は，今後の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) *J. Chromatogr. A*, **1066**, 119 ('05).
- 2) *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 719 ('06).
- 3) *Biomed. Chromatogr.*, **398**, 823 ('07).
- 4) *Anal. Bioanal. Chem.*, **398**, 823 ('10).
- 5) *J. Chromatogr. A*, **1216**, 6873 ('09).
- 6) *ibid.*, **1218**, 3002 ('11).
- 7) *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**, 1337 ('09).
- 8) *ibid.*, **400**, 381 ('11).
- 9) *J. Chromatogr. A*, **1133**, 76 ('06).
- 10) *ibid.*, **1216**, 3977 ('09).
- 11) *Anal. Chim. Acta*, **591**, 148 ('07).
- 12) *Talanta*, **78**, 94 ('09).

久保 拓也 氏

(Takuya KUBO)
(東北大学大学院環境科学研究科助教)



1975 年 8 月大阪に生まれる。1999 年京都工芸繊維大学繊維学部を卒業後、2004 年に同大学院工芸科学研究科を修了し、博士（工学）を取得。この間、2001 年から 2004 年は国立環境研究所 NIES リサーチアシスタント。2004 年東北大学大学院環境科学研究科助手、2007 年同助教、現在に至る。また、2010 年 3 月から 1 年間 JSPS の派遣で米国ポートランド州立大学にて客員研究員。学生時代は、田中信男教授（京都工芸繊維大）、細矢憲教授（現京都府立大）、彼谷邦光教授（現筑波大）の下で学び、「選択的分子認識能を有する新規分離媒体の開発」で学位取得。現在は、新たな分子認識媒体、高通水性媒体の開発に取り組んでいる。趣味は、だんじり（自ら参加）。

【業 績】

分子インプリント法を用いた親水性化合物に対する分析前処理剤の開発

久保拓也君は、分析化学における重要な前処理研究において分子インプリント法の応用であるフラグメントインプリント法を用いて新規分析前処理剤を開発し、内分泌攪乱化学物質、ハロゲン化芳香族、藍藻毒等の選択的分離を達成し^{1)~3)}、その有用性を明らかにしてきた。さらに、本業績の主となる概念として、イオン性官能基を含む高親水性化合物の選択的分子認識能を得るために、目的物質の官能基間距離に着目し、官能基間の「距離認識」に基づく分離媒体の合成手法の開発に成功した。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

1. 官能基間の「距離認識」による分子認識

分子インプリント法では、通常非水系の有機溶剤、機能性モノマー、架橋剤を用いて分子鑄型を合成する。主に、疎水性相互作用と水素結合を用いて、三次元的な分子認識を達成し、これまでに数多くの研究例が報告されている。一方で、イオン性官能基を含む水溶性化合物への応用はほとんど報告例がなく、これは溶解性の問題から上記原理の対象外として理解されてきた。同君は、この常識を払拭するべく、生体内での「距離認識」に基づく分子認識（例えば、クラレ様物質）からヒントを得て、イオン結合型錯体の“鑄型”利用に着目し、架橋高分子内に一定距離でイオン性官能基を配置することで、その距離に基づく分子認識能が発現することを見いだした。このとき、機能性モノマーと鑄型分子はいずれも水溶性を示す化合物であるにもかかわらず、イオン結合型錯体の形成により、その錯体は有機溶剤に可溶となり、通常の分子インプリント法と同じく、分子認識部位の形成に作用することを実験的に明らかにした。本法は、概念的に極めて独創性が高く“官能基間距離固定化法”として複数の国際誌に掲載されており⁴⁾⁵⁾、さらに、その後の応用で有機溶剤を含まない水中でも効果を示すことが報告された⁶⁾。

2. 三次元的な距離認識のメカニズム解明

上述の官能基間距離固定化法では、目的物質の二次元的な距離認識が達成された。しかし、多くの物質において、三次元的な分子認識能が有用であることは言うまでもなく、距離認識の応用例として三次元認識の可能性を示すことは本概念を説明する上で重要であると理解できる。同君は、三次元的な分子認識の詳細を検討するために、従来の分子インプリントでは対象外とされてきた構造柔軟性を有し、かつ三つのカルボキシル基を有する天然毒を対象として、その分子認識メカニズムをクロマトグラフィーの手法と分子モデリングを用いて明らかにした⁷⁾⁸⁾。結果として、特定の官能基を架橋高分子内に配置することで、構造変化を伴うエネルギー的な安定性により、目的物質が効率的に取り込まれることを証明した。つまり、構造柔軟

性を有する化合物を対象とした場合には、その安定構造を推測することで、三次元的な距離認識を得ることが可能であることを実験的に明らかとした。さらに、実試料を用いた分析前処理剤としての検討では、既存法の 100 倍程度の選択的濃縮が達成され、検出下限程度程度の毒物の定量検出が可能となったことから、実用性にも長けた方法であることが示されている。

3. 官能基間距離固定化法の高効率化と多種基材への応用

同君は、最新の研究成果として、効率的な分子認識能の獲得を目的とした官能基間距離固定化法の応用技術を報告している。本法では、距離認識の効果をより高める手段として、基材媒体への表面修飾法が用いられている⁹⁾¹⁰⁾。通常、分子インプリント法（上記の手法も含む）では、分子認識部位が架橋高分子内部に取り込まれるため、すべての認識部位が作用するわけではない。一方、同君が提唱した表面修飾型の方法では、多孔性高分子表面にのみ選択的にイオン結合型錯体を導入するため、すべての認識部位が分子認識に関与し、より効率的な距離認識能を得ることが示されている。本法により得られた媒体を用いることで、麻痺性貝毒として知られるサキシトキシン類の選択的分離・除去が達成されており、実用面から見ても意義の高い研究であると言える。また、本法は目的に応じて基材媒体を選択することが可能であり、例えば光触媒として知られる酸化チタン表面に分子認識部位を導入し、環境中の毒性化合物の直接的な選択的吸着・光分解の可能性も示されており、分離科学分野のみならず、環境浄化研究にも貢献できる方法論であることを付け加える¹¹⁾。

以上のとおり、生体模倣の一つとして久保拓也君が提唱した「距離認識」の概念および同概念に基づく親水性化合物の選択的分離・吸着技術は、現段階における分析化学分野の最後のフロンティアである前処理研究において、学術面、実用面から見ても高い研究意義を有すると理解できる。また、上記業績の一部は、イオン交換基の距離選択的な導入法として、一般的なイオン交換樹脂技術としても認知されていることから¹²⁾、一般性の高い方法論であると言える。このように、同君は、分子インプリント法を応用することで、分離科学に独自の概念を導入し、既存法を上回る選択的分離を達成しており、今後も分析化学の発展に寄与することが期待できる。

〔群馬大学大学院工学研究科 角田欣一〕

文 献

- 1) *J. Chromatogr. A*, **987**, 389 ('03).
- 2) *J. Sep. Sci.*, **27**, 316 ('04).
- 3) *Anal. Chim. Acta*, **549**, 45 ('05).
- 4) *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 84 ('04).
- 5) *J. Chromatogr. B*, **806**, 229 ('04).
- 6) *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**, 1698 ('05).
- 7) *Anal. Chim. Acta*, **577**, 1 ('06).
- 8) *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13626 ('07).
- 9) *Anal. Sci.*, **24**, 1633 ('08).
- 10) *Macromolecules*, **42**, 2911 ('09).
- 11) *Catal. Commun.*, **12**, 785 ('11).
- 12) “図解最先端イオン交換技術のすべて”, ('09), (工業調査会).

高 貝 慶 隆 氏

(Yoshitaka TAKAGAI)
福島大学共生システム理工学類准教授



1976 年 11 月宮崎県に生まれる。1999 年茨城大学工学部物質工学科卒業，2001 年同大学大学院理工学研究科博士前期課程修了，2003 年同博士後期課程修了（在学期間短縮修了）。五十嵐淑郎教授の指導を受け，2003 年に「高倍率濃縮システムの構築による微量成分の分離分析に関する研究」で博士（工学）の学位を得る。日本学術振興会特別研究員 DC および PD を経て，2004 年に福島大学共生システム理工学類講師，2008 年に現職。2008 年より 2 年間，日本学術振興会海外特別研究員（兼任）としてウェイクフォレスト大学化学科 Willie. L. Hinze 教授に師事。現在は，高倍率濃縮分離手法の開発と分析機器の高性能化を行っている。趣味は旅行と剣道。

【業 績】

カスケード型高倍率濃縮分離システムの構築と分析化学の応用

高貝慶隆氏は，化学的アプローチに基づいた独創的な高速・高倍率濃縮分離法を開発し，微量成分の高感度分析や高性能分離分析に展開してきた。同氏が独自に改良した二相分離現象に基づく濃縮法（以下，均一液液抽出法）ならびに異種濃縮法の融合に関するカスケード型濃縮分離技術は，各種クロマトグラフィー及びキャピラリー電気泳動法（CE）における技術として広く利用されている。目的成分を高倍率に濃縮するだけでなく，複雑なマトリックスから分析対象物を選択的に分離して共存物質の影響やバックグラウンドレベルを抑えることができ，実試料測定の見点から幅広い分野での実用性が認められる。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

1. 超高倍率濃縮システムの開発

同氏が研究を進めている均一液液抽出法は，試料溶液にある種の外部刺激（温度，pH 変化，物質の添加など）を与えることで相分離現象を引き起こし，目的溶質を相分離した第二液体相に抽出と濃縮を同時に行うものである。従来の溶媒抽出法のような激しい振り混ぜや濃縮操作でエバポレーター等を必要とせず，5 分以内に 500 倍～5 万倍濃縮が達成できる。ガスクロマトグラフィー質量分析法のための前処理法として残留農薬の分析に成功している¹⁾²⁾。また，従来汎用されている濃縮分離法では，分析機器の必要試料量との間で体積スケールの不適合が指摘されていた。すなわち，微小量まで濃縮したものを測定時に希釈する，または，分析機器への注入量が微量のために濃縮相のほとんどを使用せずに廃棄するなどの非効率性の問題である。同氏はこの問題に対して体積スケールの異なる 2 種類の濃縮法をカスケード型に連結することで濃縮法の体積効率の無駄をなくし，濃縮倍率の指数関数的な増加（15 分間で最大濃縮倍率 125,000 倍）に成功した^{3)～6)}。さらに界面活性剤を用いることで有機溶媒に溶解している溶質を別の有機相へ抽出させる新しい均一液液抽出法を見出し，固相抽出法-均一液液抽出-CE オンライン濃縮を連結した Triplex 濃縮法⁷⁾を開発した。これにより環境水中の多環芳香族化合物（PAHs）を 1 時間以内に 1 千万倍（ 10^7 倍）に濃縮して，分析感度に問題があった紫外可視検出-CE 法を用いて ppt レベルの実分析を実証した。その一方で，界面活性剤を用いる濃縮法は，充填カラムを用いる高速液体クロマトグラフィー（HPLC）において不向きな場合が多い。これを解決するため 3 種類の溶媒の相互溶解度差を利用した三成分系均一液液抽出-全量注入法を開発し，蛍光検出-HPLC 法を用いて PAHs の ppq レベルの分離定量⁸⁾やアルキルフェノール類の分離検出⁹⁾に成功した。

2. 濃縮分離システムによる高性能分離手法の開発

従来，濃縮システムは，測定対象物の分析シグナルの増感だ

けでなく，測定対象以外のシグナルやバックグラウンドノイズなどの非意図的な要素の増感も同様に生じる問題が指摘されてきた。この問題に対して，同氏は，高倍率濃縮システムに化学的機能を付加することで高性能分離システムとして機能することを実証した。例えば，トリプトファン誘導体の酸に対する安定性を見だして，14 種類の混合アミノ酸からトリプトファン誘導体群 4 種のみを濃縮倍率 5500 倍の条件下で分別した後，トリプトファン誘導体群を分離定量する手法を開発した⁶⁾。さらに，金属錯体の安定度定数と錯形成速度を利用した同種金属イオンに対する価数分離法を開発した¹⁰⁾。その一方で，濃縮分離法が環境調和型の単離精製法として利用できることを発案し，生牡蠣中のビタミン B₁₂ の単離精製手法を確立した¹¹⁾。またセルロースに対するポリフェノールの分子認識機能¹²⁾や金属イオンの吸着機構¹³⁾を明らかにした。さらに，金属イオンを強酸性の水溶液中で捕集する独創的な固相樹脂の開発にも成功している¹⁴⁾¹⁵⁾。

3. 濃縮分離システムの検出デバイスとしての機能創成

同氏は濃縮分離システムが濃縮と分離のみならず，反応場やセンシング場としても機能することを実証した。固相抽出における固相表面は分析対象物が集積する場であり，固相から溶離させることなく測定できれば効率的なトータルセンシングシステムとなる。この概念は固相樹脂の色彩と人間の錯視を利用したバナジウムイオン試験紙の開発¹⁶⁾¹⁷⁾やアミンガスに対して蛍光を発光する微粒子型センシング素子の開発¹⁸⁾で実証した。また，酵素の基質表面へ集積性と基質特異性を利用することで酵素分析法の開発などにも成功している¹⁹⁾。

以上のように高貝慶隆氏は，独創的な着想から単に濃縮機能と分離機能の高性能化にとどまらず，独自に開発した濃縮分離の「場」を，化学反応やセンシングなどに活用するための「濃縮分離場の多機能化」へ展開することに成功している。これらの研究成果は，今後の分析化学の発展に寄与するところ顕著なものがある。

〔上智大学理工学部 早下隆士〕

文 献

- 1) 日本化学会誌, **4**, 291 ('00).
- 2) *Anal. Chem.*, **81**, 7113 ('09).
- 3) *Analyst*, **126**, 551 ('01).
- 4) *Anal. Sci.*, **17**, 11323 ('01).
- 5) *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 87 ('02).
- 6) *Chem. Pharm. Bull.*, **51**, 373 ('03).
- 7) *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**, 888 ('06).
- 8) *Analyst*, **129**, 396 ('04).
- 9) *Anal. Bioanal. Chem.*, **380**, 351 ('04).
- 10) *Anal. Sci.*, **19**, 1207 ('03).
- 11) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1595 ('03).
- 12) *Anal. Sci.*, **21**, 183 ('05).
- 13) 特許 4316653 号 ('09).
- 14) *J. Colloid Interf. Sci.*, **313**, 359 ('07).
- 15) *ibid.*, **353**, 593 ('11).
- 16) *Chem. Lett.*, **36**, 136 ('07).
- 17) 特開 2007-161967 ('07).
- 18) *Analyst*, **135**, 1417 ('10).
- 19) 特開 2010-88349 ('10).

西 直 哉 氏

(Naoya NISHI
京都大学大学院工学研究科准教授)



1976 年 3 月京都府に生まれる。1998 年京都大学工学部工業化学科卒業，同年同大学大学院工学研究科修士課程に進学。2000 年同修士課程を修了，2003 年同博士後期課程修了。在学中は小久見善八教授（学部），垣内 隆教授（大学院）の指導を受け，2003 年「Orientation Analysis of Molecules Adsorbed at Electrified Interfaces using Broad-bandwidth Sum Frequency Generation Spectroscopy」で博士（工学）の学位を得る。2003 年京都大学大学院工学研究科博士研究員を経て，同研究科物質エネルギー化学専攻機能性材料化学分野助手。2009 年より現職。現在は，非線形分光法や反射率法などの界面選択的な分光法を用いて，埋もれたイオン液体界面の特異的構造の解明に取り組んでいる。趣味は，ラーメン屋めぐり。

【業 績】

イオン液体|水界面の構造解明および機能創成に向けた電気・分光分析化学的アプローチ

イオン液体-水二相系は，電気化学センサーや液液抽出，液体クロマトグラフィーなどへの分析化学的応用が期待されている。西 直哉氏は，イオン液体-水二相系において界面イオン移動の電気化学を実施し，この系の電気化学的な機能創成の基礎を築いた。また，非線形分光法や反射率法などの界面選択的な分光法によりイオン液体|水界面の分子レベルの構造を明らかにした。以下に，同君の研究業績の詳細を記す。

1. イオン液体|水界面を横切るイオン移動の電気分析化学的研究

イオン液体-水二相系の研究に利用されているイオン液体の疎水性は十分ではなく，結果として，相間電位差を大きくコントロールできないことが，イオン抽出やイオン選択性電極など電気分析化学的応用の際の障害の一つになっていた。西氏は，大きなアニオンを構成イオンとする非常に疎水性の高いイオン液体を多種にわたって新規開発し，そのイオン液体-水二相系で電気化学を実施した^{1)~3)}。それらの疎水性イオン液体を用いることにより，疎水性イオン液体の水への溶解度が構成イオンの油水溶媒間標準自由エネルギーやイオン液体|水界面の分極電位窓から良い精度で見積もれることを実験的に示した²⁾³⁾。分極電位窓の最も広いのはイオン液体構成アニオンがテトラフェニルボレート系アニオンの場合であり，そのイオン液体-水二相系の相間電位差が 800 mV もの広範囲で制御可能であることを見いだした¹⁾。微小液液界面を利用したイオン移動ポルタンメトリーにより，金属イオンをはじめとする種々の水中イオン種を自在にイオン液体へ移動，もしくは水へ逆移動できることを示した¹⁾⁴⁾。微小液液界面周辺の幾何構造に起因する特有のイオン輸送を伴うイオン移動ポルタンメトリーを有限要素法による数値シミュレーションを用いて解析し，イオン移動の式量電位やイオン液体中におけるイオンとリガンドの錯生成定数，界面を横切るイオン移動の速度定数など，いくつかの重要な定数を見積もることに成功した⁴⁾⁵⁾。これらの基礎研究の応用として，イオン液体-水二相系がイオン選択性電極へ応用可能であることも示した⁶⁾。以上の研究により，イオン液体-水二相系の電気分析化学という新学術領域の発展・展開に大きな功績をあげた。

2. イオン液体|水界面の構造の分光分析化学的研究

イオン液体|水界面のような埋もれたソフト界面は，通常の

分光法では分子構造解析が困難である。西氏は，このような界面の構造を調べる手法として，第二高調波発生法や和周波発生分光法などの二次的非線形分光法は強力な手段であることに注目した。まず，フェムト秒レーザーを用いる高精度の広帯域和周波発生分光法により，Au(111) 面上チオール単分子膜モデル界面における分子配向を精査した^{7)~9)}。従来知られていなかった Au(111) 面上チオール単分子膜における分子配向の分子内構造依存性を明らかにした。それらの研究は，吸着分子の分子配向を解析し，分子に働く相互作用の膜構造に与える影響について知見を与えたものであり，界面がかかわる諸過程の分子レベルでの解明や膜の制御のための指針を与えた。

イオン液体-水二相系を利用する研究者の多さにもかかわらず，埋もれたソフト界面であるイオン液体|水界面における分子構造は分光学的に調べられてこなかった。この分光学的に測定困難なイオン液体|水界面の界面構造を，第二高調波発生分光法 (SHG)¹⁰⁾¹¹⁾ と X 線反射率測定法 (XR)¹²⁾ という二種類の界面選択的な分光法を用いて解析することに，西氏は成功した。SHG では，イオン液体の構成イオンをカスタマイズして超分極性と疎水性の非常に大きいカチオンからなるイオン液体を新規調製し，イオン液体|水界面における SHG を可能とした。波長可変フェムト秒レーザーを用いる高精度の SHG 実験および解析により，イオン液体|水界面におけるイオン液体構成イオンの配向や密度を評価することに成功した。また，大型放射光施設における X 線反射率測定実験によって，ソフト界面においてもイオン液体構成イオンが分子性溶媒には見られない特異なイオン多層構造を形成していることを見出した。以上の萌芽的な界面分光研究により，世界に先駆けてイオン液体|水界面の界面構造を調べることに成功した。

以上のように，西 直哉氏はイオン液体|水界面という新しい電気化学界面に関する学術分野において，電気分析化学的・分光分析化学的基礎研究の立場から多大な貢献をした。同君の学術的レベルの高い研究成果は今後の分析化学の発展に大きく寄与するものである。

〔京都大学大学院農学研究科 加納健司〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **78**, 2726 ('06).
- 2) *Green Chem.*, **8**, 349 ('06).
- 3) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 86 ('09).
- 4) *Anal. Chem.*, **78**, 5805 ('06).
- 5) *J. Electroanal. Chem.*, **621**, 297 ('08).
- 6) *Anal. Sci.*, **23**, 1315 ('08).
- 7) *J. Chem. Phys.*, **118**, 1904 ('03).
- 8) *Langmuir*, **19**, 6187 ('03).
- 9) *Anal. Sci.*, **19**, 887 ('03).
- 10) *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12461 ('07).
- 11) 分析化学, **56**, 491 ('07).
- 12) *J. Chem. Phys.*, **132**, 164705 ('10).

西 野 智 昭 氏

(Tomoaki NISHIN)

大阪府立大学 21 世紀科学研究機構

ナノ科学・材料研究センター特別講師 (テニュア・トラック講師)



1976 年 5 月新潟県十日町市に生まれる。1999 年東京大学理学部卒業、2001 年同大学大学院理学系研究科修士課程修了、2003 年同研究科博士課程中途退学。同年、東京大学大学院理学系研究科分析化学講座助手となり、2009 年より大阪府立大学 21 世紀科学研究機構特別講師 (テニュア・トラック講師)。この間、2007 年から 2011 年科学技術振興機構さきがけ研究員を兼任。学生時代は梅澤喜夫教授の指導を受け、2004 年に「分子探針による化学選択性 STM」で理学 (博士) の学位を得る (東大)。現在は、これをさらに発展させ、様々な微小デバイスの創製を指向した単分子分析の方法論の開発に取り組んでいる。趣味は、電車に乗りながらの読書。

【業 績】

分子探針を用いた走査型トンネル顕微鏡による単分子分析法の開発

西野智昭君は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) において、金属探針を化学的に修飾した分子探針の開発を行った。従来の STM は、原子や分子の同定が困難であったが、分子探針によって化学選択的なイメージングが可能となり、分析情報が大幅に広がった。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

1. 種々の相互作用に基づく化学種・官能基の識別

分子探針を用いた STM では、探針分子と試料の特定の化学種・官能基とが、電子波動関数の重なりをもたらし化学的相互作用を形成することが重要である。このとき、トンネル電流は、その相互作用を通じて大きく増加し、これらの化学種や官能基が選択的に観察される。西野君は、系統的な基礎研究を行い、上記の検出原理を実証した。これによって、試料と探針分子との水素結合、配位結合や電荷移動相互作用等に基づき、様々な化学種を選択的に可視化できることが明らかになった^{1)~4)}。

西野君はさらに、探針の化学構造を目的に設計することにより、得られる化学選択性を制御できることを明らかにした⁵⁾。また、化学的相互作用に基づいて増加するトンネル電流が、試料と探針分子との相互作用強度を反映していることに着目し、化学識別のみならず、単一分子の配座解析が可能であることを示した⁶⁾。

2. カーボンナノチューブの原子欠陥の可視化

カーボンナノチューブ (CNT) には、5 員環-7 員環ペアや含酸素官能基などの欠陥が存在し、これらの欠陥は CNT の電子物性や機械的強度などに大きな影響を及ぼすことが知られている。構造解析に用いられる透過型電子顕微鏡は、その電子線が CNT に欠陥を生じさせるため、欠陥の分析に用いることはできない。これまでラマン分光法、または金属探針を用いた従来の STM による欠陥分析の報告がなされているが、それぞれ、空間分解能、選択性に欠ける。これに対し、西野君は、電子供与性分子探針を用いることによって CNT の欠陥を原子レベルで選択的に可視化することに成功した。これは、電子供与性分子探針が CNT 欠陥に選択的に電荷移動相互作用を形成したため、これに伴ってトンネル電流が増加したためである。さらに、本手法によって、CNT の精製に広く用いられている酸化処理において経時的に欠陥が形成、蓄積される様子を可視化した⁷⁾⁸⁾。以上のように、この手法は CNT の品質評価に有用で

あると共に、CNT 電子デバイスの創製・高機能化に貢献するものと期待される。

3. 単一分子のキラリ識別

界面にキラリ化合物を担持することによって、キラリな界面を創製し、その非対称性に起因する種々の機能を界面に付与することができる。しかし、バルクにおけるキラリ識別に従来用いられている手法は、様々な試みがなされているものの、界面における光学識別には至っておらず、キラリな界面に対する分析手法はいまだ確立していない。そこで、同君は、キラリ分子探針を開発し、キラリ化合物の立体化学を直接可視化する手法を開発した⁹⁾。キラリ認識クロマトグラフィーとの類推に基づき、キラリ化合物の一方の光学異性体とのみ有利な相互作用を形成するキラリ分子探針を設計・合成した。これを用いて、システインの不斉識別を行い、単一分子のキラリティーが識別できることを実証した。さらに、システインの両光学異性体が混在するラセミ混合単分子膜では、光学的に純粋な単分子膜とは異なる吸着構造を示すことを見いだした。これによって、光学異性体間の相互作用が吸着構造に大きな影響を与えることを示した。界面における立体化学は未だ知られていない点が多く、本手法は多数の有用な知見を与えるものと考えられる。これにより、不斉合成触媒など、機能性キラリ界面の創製に大きく貢献できると期待される。

このほかにも、分子探針を用いることによって、単分子-単分子間における電子移動を定量的に評価する手法を開発し、分子エレクトロニクスに新たな展開をもたらししている¹⁰⁾¹¹⁾。以上のように、西野智昭君は、分子探針の開発と展開を行い、単分子レベルでの化学識別を可能としてきた。さらに、CNT 原子欠陥やキラリ界面など、現在分析手法が確立しておらず、その開発が強く求められている分野へ分子探針を適用し、新たな知見をもたらししている。これらの成果は、今後の分析化学の発展に貢献するところが大きい。

〔慶應義塾大学理工学部 鈴木孝治〕

文 献

- 1) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5519 ('07).
- 2) *Sensor Letters*, **3**, 231 ('05).
- 3) *Anal. Chem.*, **74**, 4275 (2002).
- 4) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1867 ('01).
- 5) *J. Electroanal. Chem.*, **550-551**, 125 ('03).
- 6) *Surf. Sci.*, **490**, L579 ('01).
- 7) *Anal. Sci.*, **26**, 1023 ('10).
- 8) *Chem. Commun.*, **47**, 7467 ('10).
- 9) *Anal. Chem.*, **80**, 6968 ('08).
- 10) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 5659 ('05).
- 11) *Chem. Phys. Chem.*, **11**, 3405 ('10).

大 島 永 康 氏*

(Nagayasu OSHIMA
産業技術総合研究所主任研究員)

鈴 木 良 一 氏

(Ryoichi SUZUKI
産業技術総合研究所副研究部門長)

藤 浪 眞 紀 氏

(Masanori FUJINAMI
千葉大学大学院工学研究科教授)



大島永康氏



鈴木良一氏



藤浪眞紀氏

* 1998 年総合研究大学院大学・数物科学研究科（高エネルギー物理学研究所・放射線科学センター）修了。同年博士（理学）。1998～2001 年理化学研究所・基礎科学特別研究員（原子物理研），2001～2004 年日本学術振興会・特別研究員（東大院総合文化・小牧研），2004～2005 年理化学研究所・協力研究員（山崎原子物理研）として，反水素合成用陽電子蓄積装置の開発に従事。2005 年以降，産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門にて，電子加速器を利用した陽電子ビームの発生と，陽電子ビームを用いた欠陥評価技術の開発と原子空孔やサブナノ空隙の評価に取り組み，現在に至る。趣味は登山・サイクリング。

【業 績】

原子空孔三次元マップ計測のための陽電子プローブマイクロアナライザーの開発

大島永康君，鈴木良一君，藤浪眞紀君は，2005 年から電子線形加速器により発生した高強度パルス化陽電子マイクロビームの開発に取り組み，2009 年に原子空孔やサブナノ空隙の三次元マップを計測する陽電子プローブマイクロアナライザー（Positron probe microanalyzer, PPMA）を開発し，現在はその物性研究利用に取り組んでいる。得られるデータは，空間分解能，時間分解能および測定時間において従来研究を凌駕する。以下に同グループの業績について紹介する。

1. 陽電子プローブマイクロアナライザーのコンセプト¹⁾²⁾

陽電子（電子の反粒子）は，物質中で 0.1～10 ns で電子と対消滅する。消滅までの時間（陽電子寿命）は，金属・半導体中の原子空孔や高分子や非晶質材料中のサブナノ空隙のサイズや濃度に依存し，陽電子は高感度空孔型欠陥プローブとなる。従来はバルクや表面層（数十 nm 厚）の分析に限定されていたが，材料の複合化や微細加工が進み，局所領域分析が要請されていた。そこで同グループは，数十 μm 以下（従来の 1/400 以下）の空間分解能，時間分解能が約 200 ps（一般的な陽電子寿命測定より高分解能），測定時間が数時間以内（従来の 1/10 以下）の性能をもつ PPMA の開発に取り組んだ。ビーム強度が放射性同位元素より 2 桁ほど高い電子線形加速器を陽電子源とした陽電子ビームを短パルス・マイクロビーム化して試料に入射し，陽電子が消滅する際に発生する γ 線を検出して陽電子寿命を測定する。PPMA はそのエネルギー可変パルス化陽電子マイクロビームを走査し，陽電子寿命の三次元マップを得て空孔型欠陥マップに変換する。以下にそのための独創的な要素技術を記す。

2. 要素技術の開発

(1) 陽電子ビームの磁場輸送系から静電場輸送系への変換³⁾

電子線形加速器により生成された陽電子の発生源周辺は高線量区域であるため，陽電子ビーム（径 10 mm 以上）は輸送効率の高い静磁場（10 mT）により実験室まで輸送される。陽電子ビームのマイクロビーム化には，まず静磁場から切り離して静電系の光学系に変換する必要がある。しかし，磁場輸送部は約 40 m と長く，複数回の 90° 偏向部もあるため，ビーム輸送特性をビーム光学理論で取り扱えず，後に続くビーム集束レンズとの接続部の光学系の設計指針がなかった。そこで，ビーム

軌道を静磁場系では断熱近似で，静電場系では近軸近似で取り扱う計算モデルを考案し，変換光学系の最適設計を行った。その結果，磁場コイルの電流調整と磁界レンズの組み合わせによる高効率（90 % 以上）変換光学系を開発し，かつビーム径を 1/10 に縮小することに成功した。

(2) 輝度増強光学系の開発⁴⁾

静電系に変換された陽電子ビームを多段の磁界レンズにより集束すると，ビーム発散により強度は大きく損失してしまう。陽電子の輝度は電子に比較して 10 桁以上低いので，この輝度保存則の克服が必要である。そこで，陽電子を集束して物質（再減速材と呼ぶ）に入射し，再放出された陽電子のエネルギーと出射方向が一定となるという特異な性質を利用した輝度増強法が提案されていた。従来は入射陽電子と出射陽電子が同じ面となる反射型再減速材が採用されていたが，光学系が複雑になり本装置には不適であった。そこで (1) の手法で集束された陽電子を Ni 薄膜（150 nm 厚）に入射し，逆側の面から再放出された陽電子を利用する透過型再減速材の開発を行った。問題は再減速材における再放出効率であったが，水素雰囲気アニールによる欠陥・不純物の除去および *in situ* 原子状水素処理法による表面酸化膜除去法を開発し，10 % 以上の高効率を実現し，輝度を 10 倍以上向上させた。この透過型再減速材により光学系の最適化も容易となり，数時間以内という測定時間の短縮化に成功した。以上により，静電系に変換されたエネルギー可変（1～30 keV）陽電子ビームは，最終の磁場型対物レンズにより 30 μm まで集束可能となった⁵⁾。

(3) 陽電子ビーム短パルス化技術開発²⁾

陽電子寿命を 200 ps 程度の高時間分解能で計測するためには，入射陽電子ビームを 100 ps 程度に短パルス化する必要がある。従来の空洞共振器型バンチングのみでは再減速材における時間遅延のために時間分解能が悪化するという問題があった。そこで再減速材に高周波電圧を印加して，速度変調による陽電子マイクロビームの短パルス化を行い，陽電子寿命の時間分解能として 200 ps 程度を得ることに成功した。

以上の同グループの研究は，原子空孔分布やサブナノ空隙分布を提供するという新たな物質評価軸を創成する分析手法開発と位置づけられ，材料開発のブレイクスルーに資するところ顕著なものがある。本手法を利用して，従来には解明できなかった物性因子が今後明らかになると期待される。なお，本装置は，産総研の公開利用制度を通して普及が図られている。

〔九州大学名誉教授 財津 潔〕

文 献

- 1) *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 194104 ('09). 2) *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 1096 ('09).
- 3) *J. Appl. Phys.*, **103**, 094916 ('08). 4) *Anal. Sci.*, **24**, 73 ('08).
- 5) *Mater. Sci. Forum*, **607**, 238 ('09).

東 昇 氏*

(Noboru HIGASHI
倉敷紡績株式会社技術研究所主任研究員)

池羽田 晶文 氏

(Akifumi IKEHATA
㈱農業・食品産業技術総合研究機構
食品総合研究所主任研究員)

森澤 勇 介 氏

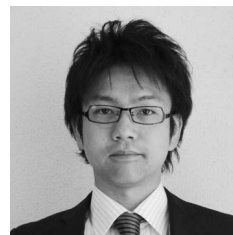
(Yusuke MORISAWA
関西学院大学理工学部博士研究員)

尾崎 幸 洋 氏

(Yukihiro OZAKI
関西学院大学理工学部教授)



東 昇氏



池羽田晶文氏



森澤勇介氏



尾崎幸洋氏

* 1965 年京都市生まれ。1988 年同志社大学工学部電子工学科卒業。同年、倉敷紡績株式会社入社。技術研究所にて紫外可視・近赤外・中赤外領域のオンライン分光計測機器の開発に従事。その中で、遠紫外領域の分析化学への応用価値に着目し、2002 年より同分野の共同研究に関西学院大学理工学部とスタートさせた。2008 年に ATR 遠紫外分光装置の開発とその分析化学的応用に関する研究で博士号（理学）を取得。2009 年から JST 先端計測分析技術・機器開発「ラジカル測定用時間分解 ATR-FUV 分光システムの開発」プロジェクトサブリーダー。趣味はヨット、トロリング。

【業 績】

ATR 遠紫外分光装置の開発とその産業応用

遠紫外領域（280 nm 以下の紫外線領域）の分光分析は、分子中の電子遷移に起因する吸収を扱うため、その吸収が非常に強く、これまで液体や固体の吸収スペクトルをピークまで含めて測定できる装置がなかった。東 昇君らは遠紫外領域で液体や固体の吸収スペクトルの全容を測定できる減衰全反射（ATR: Attenuated Total Reflection）遠紫外分光装置の開発に成功し、同装置を用いて遠紫外分光の分析化学的応用、産業応用に関する研究を行った。さらにプロセス用の小型・安価な分光装置を開発して、遠紫外分光分析の先進的な産業応用の可能性を示した。以下に、同グループの研究開発業績について紹介する。

1. ATR 遠紫外分光装置の開発

遠紫外、特に波長 200 nm 以下の領域は、主に気体の電子状態を研究する領域として知られていた。この領域では、これまで興味深い基礎研究が数多くなされてきたが、実用的な応用はきわめて限られていた。実用的応用が難しかった理由としては、バンドの吸光度が非常に大きいため、フルスケールのスペクトルが得られるのは気相の物質に限られていたことや、空気中の酸素による強い吸収がこの領域に存在するため、簡便な装置が作りにくかったことなどがあげられる。

東 昇君と尾崎幸洋氏は、この非常に急峻で大きな吸収バンドが、むしろ微量な成分分析には都合がよいと考え、市販の紫外可視分光器で観測できる波長 190 nm 付近の吸収バンドの裾を水溶液中の微量成分の高感度分析に応用した¹⁾。しかし、そのスペクトル変化の特質を明らかにするためには、その吸収バンドをピークまで含めて完全に捕らえる必要があった。そこで両氏は池羽田晶文君と共同して遠紫外分光に減衰全反射法を適用し、この強い吸収スペクトルの全容が測定できる装置の開発に成功した²⁾³⁾。

遠紫外領域で、これまで減衰全反射法が実現されなかった理由は、この波長領域で利用できる内部反射素子（IRE: Internal Reflection Element）材質が存在しないと考えられていたためである。東君は非常にユニークな IRE 構造を考案することによって、この材質の問題を克服した⁴⁾。

2. 遠紫外スペクトルの分析化学的応用価値の探求

東君らは開発した ATR 遠紫外分光装置を用いて、これまで観測できなかった水や水溶液、有機溶媒などの遠紫外吸収スベ

クトルを測定した。池羽田君はこれまで、吸収の裾の部分でしか議論できなかった水の遠紫外スペクトルの研究を発展させ、その吸収ピークが水温の上昇に伴って長波長シフトすることをスペクトル上で初めて確認した⁵⁾。またそのスペクトルが、水和するイオンの種類や濃度に依存しても変化することを示し、その分析化学的応用価値を明らかにした⁶⁾。森澤勇介君は、水だけでなくアルコール、アルカン、ケトンなどの有機分子の電子状態の研究にも遠紫外分光が非常に有効に利用できることを示した⁷⁾⁸⁾。また尾崎君は、遠紫外分光が液体の分光分析のみならず、ポリマーフィルム等の分析においても有効に利用できることを明らかにした⁹⁾。

3. 遠紫外分光分析の産業応用

東君は、これらの遠紫外分光法の利用価値を基礎研究だけではなく、広く産業応用に展開するために、小型で簡便なプロセス用分光装置の開発も行っている。その開発では、スペクトルの特質に応じて波長分解能や測定感度を最適に設計することで、分光測定部を小型堅牢化した。データ処理部とあわせても従来のラボ用装置の 1/20 の大きさとなっている。さらに分光装置内部の空気を僅か 0.1 L/min の窒素でパージすることで、真空を要せずに遠紫外スペクトルを測定できる。そして開発した装置が、例えばボトル飲料の充填ラインで用いられる殺菌洗浄剤の濃度管理や半導体洗浄薬液の濃度管理など、様々な産業応用に実用できることを示した³⁾¹⁰⁾。

また ATR 遠紫外分光では測定サンプルを IRE プローブに接触させるだけでスペクトル測定が行えるため、測定対象をサンプリングする必要がない。このことは真のインライン測定が可能なのはもちろん、反応が非常に早いプロセスのモニタリングに適用できるということを意味する。例えば最先端の半導体製造プロセスのように洗浄効果にラジカル反応が利用されるような用途においては、非常に有効なプロセス分析技術となる。現在同グループは、この分析手法をラジカル反応のモニタリングに適用するために、JST「先端計測分析技術機器開発プログラム」の支援を受けて、ナノ秒スケールでスペクトルの時間変化を観測できる分光システムの開発を行っている。

当グループのこれまでの研究開発業績および今後の技術展開は、電子産業分野や食品産業分野での洗浄・品質管理プロセスモニタ、自然水や工業排水中の成分分析による環境モニタリング、さらには溶液以外にも超薄膜の表面分析など多様な分野で全く新しい分析技術を提供するものであり、先端分析技術・機器開発賞の受賞に相応しい。

〔紀本電子工業株式会社 紀本岳志〕

文 献

- 1) *Appl. Spectrosc.*, **58**, 910 ('04).
- 2) *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 103107 ('07).
- 3) 分光研究, **57**, 2 ('08).
- 4) 特開 2008-224240.
- 5) *J. Chem. Phys.*, **129**, 234510 ('08).
- 6) *J. Phys. Chem. A*, **114**, 8319 ('10).
- 7) *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 205 ('09).
- 8) *J. Phys. Chem. A*, **115**, 562 ('11).
- 9) *Appl. Spectrosc.*, **61**, 780 ('07).
- 10) *Anal. Chem.*, **77**, 2272 ('05).

津 越 敬 寿 氏

(Takahisa TSUGOSHI
独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門主任研究員)

1995 年東京理科大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了，博士号（理学）を取得。1995 年東京理科大学理学部助手。1997 年通商産業省工業技術院名古屋工業技術研究所入所。2001 年改組により産業技術総合研究所主任研究員。セラミックス研究部門，先進製造プロセス研究部門を経て，2006 年より現所属。1997 年より加熱プロセスモニターのための発生気体分析法開発をテーマに研究を展開し，新規インターフェイスやソフトイオン化質量分析を用いた試作装置を開発，その後，企業との共同研究によりオープンラボを設置，多変量解析を適用した異同識別などを実現した。趣味は飲み歩き，子供に遊んでもらうこと。



【業 績】

発生気体分析のための新規スキーマインターフェイスの開発と脱離/熱分解ガスのソフトイオン化質量分析

津越敬寿氏は，1997 年に名古屋工業技術研究所に入所以来，ブラックボックスと言われる加熱プロセスを評価するため，熱分析法の一つである発生気体分析の高性能化に関する研究開発を行ってきた。そして，熱脱離・熱分解炉で発生するガス成分について，特定成分の吸着ロスあるいは副反応による変性を抑えるインターフェイスを開発し，これを用いた発生気体分析-質量分析の試作装置を作製した。さらにイオン化の際にフラグメントイオンを生成しないイオン付着イオン化法に着目，これを適用した試作装置により，種々の応用分野拡大とともに多変量解析を用いる新たな評価法を開発した。

1. ガス成分を吸着・変性させず質量分析部に導入するスキーマインターフェイスの開発

熱分解で発生するガス成分は高温場の反応過程を反映すると期待されるが，すべて安定種とは考えにくい。従来の分析法では系に冷却点が存在し，高温場のガス成分をあるがままに分析しているかということには疑問の余地があると言える。例えば TG/MS で多用されるキャピラリーインターフェイスも，Py-GC におけるカラムでさえも，熱分解温度に比しては低温である。

こうした状況の中，同氏は，熱分解で発生する吸着性あるいは安定でないガス成分についても分析検出部まで導入できるスキーマインターフェイスを独自に開発¹⁾し，これまで得られなかった，熱分解により生成するガス成分のリアルタイムモニタリングに成功した。これらは，前述のとおり GC 等での分離があると不可能であり，また従来のキャピラリー接続に比して高質量成分に対する高感度化を達成した²⁾。また本スキーマインターフェイスは，(株)リガク製の発生気体分析装置 TPD type R や ThermoMass (TG/DTA/MS の一体型装置) にほぼ原型のまま採用され市販品となっているなど，実用性の高い成果である。

2. フラグメントフリーなイオン付着イオン化法の適用

熱脱離・熱分解ガス成分を分析測定する際，検出部に通常の電子イオン化などによる質量分析を用いると，イオン化の際のフラグメンテーションにより，非常に複雑なスペクトルとなり解析不能となる場合が多い。よって従来は GC などの分離を用い，単成分に対して質量分析していた。しかし，その短所は上述のとおりであり，場合によっては検出できない，あるいは異なるものとして検出する可能性を完全に否定できない。これは，フラグメントイオンを生成せず，1 成分に対し 1 ピークを与えるソフトイオン化法を適用すれば解決できる。同氏は，フラグメントフリーなイオン付着イオン化法に他に先駆けて着目

し，これを発生気体分析に適用した。その結果，多孔質セラミックス出発原料から脱離するバインダーと気孔形成剤の高分子材料の脱離プロセスについて，リアルタイムにモニタリングできることを示した³⁾。さらに上述のスキーマインターフェイスを装備した装置を試作し，熱分解ガス成分をそのままイオン化部に導入できる構成としたことでその適用可能範囲を広げ，安定でないガス成分（従来法では吸着するあるいは変性するもの）を検出し，それは同一試料の Py-GC/MS による結果との比較にて確認している⁴⁾。また混合バインダー，すなわち 2 種の高分子材料を混合した有機助剤の熱分解プロセスについて，それぞれの高分子材料の熱分解プロセスモニタリングが可能であることを実証した⁵⁾。さらに本試作装置の応用拡大として，耐熱性抗菌抗黴材料の耐熱限界の化学的メカニズムの解明⁶⁾や，吸着材料等からの VOC 脱着挙動解明への展開⁷⁾などを手がけている。

試作装置の高性能化として，質量分析部を四重極型から飛行時間型に変更した装置も試作しており，この試作装置は加熱部に TG/DTA を装備していることから，各種高分子材料の熱特性の評価と同時に熱分解ガス成分のリアルタイム評価が可能であった⁸⁾。

一方，同氏は熱抽出/熱脱離によりガス化しイオン付着イオン化質量分析するダイレクトインレットプローブ型の市販装置を用い，種々の植物油の測定スペクトルに多変量解析を適用し，それぞれの異同識別のみならず，混合油種判定や混合比判定まで可能であることを示した⁹⁾。これは，GC や LC といった分離等の前処理を不要とするものである。また，本結果はこの装置に限って適用可能なものではなく，スペクトルの再現性が良好なソフトイオン化法には広く適用可能であり，その適用試料についても，植物油脂に限らず，樹脂，ゴム，接着剤，塗料等の高分子材料や，潤滑油等の油試料，香料といった試料中に複数成分が含まれる工業製品，化成品，食品，動植物試料などの製品分析や品質管理といった用途への使用が期待できるものである。現段階での最終試作装置は，民間企業との共同研究によりオープンラボを設置し，さらなる応用展開を図っている。

以上，津越敬寿氏の発生気体分析の高度化に関する研究は，熱脱離・熱分解ガス成分の測定において，特段の前処理や分離を要せずリアルタイムに測定できる新しい方法論を提供するものであり，これまで測定不能とされていた領域に大きく踏み込むことで分析化学の発展に寄与するところが顕著である。

〔首都大学東京都市環境学部 内山一美〕

文 献

- 1) *J. Therm. Anal. Cal.*, **64**, 1127 ('01).
- 2) *J. Mass Spec. Soc. Jpn.*, **51**, 216 ('03).
- 3) *Anal. Chem.*, **78**, 2366 ('06).
- 4) *J. Therm. Anal. Cal.*, **80**, 787 ('05).
- 5) *Talanta*, **70**, 186 ('06).
- 6) *ibid.*, **70**, 182 ('06).
- 7) *Advances in Eco-materials*, **1**, 25 ('07).
- 8) 分析化学, **60**, 261 ('11).
- 9) 同上, **60**, 409 ('11).