

今坂 藤太郎 氏

(Totaro IMASAKA)
九州大学大学院工学研究院教授



1950年9月19日福岡に生まれる。1973年九州大学工学部卒業。1978年九州大学工学研究科博士課程を修了し、「レーザー励起・時間分解けい光測定法による二酸化窒素の電子状態と高感度検出の研究」により工学博士。1978年スタンフォード大学博士研究員。1979年九州大学工学部助手。1980年同講師。1981年同助教授。1991年同教授。Fresenius' J. Anal. Chem., Talanta, Anal. Chim. Acta, Anal. Chem. などの Advisory Board, IUPAC の Titular Member, MAF: SIP などの学会役員。1984年日本化学会進歩賞, 1994年日本化学会学術受賞。

【業績】

超音速分子ジェット及び近赤外レーザー分光分析の開発と応用

今坂藤太郎君は、広範な科学技術特に分析化学の分野において、基礎並びに応用の両面から独創的な研究を行っている。その成果として、物理、電気、光学、照明、物理化学、化学、分析化学、分離、ケモメトリックス等の分野における論文誌に数多くの原著論文を報告しており、以下に示すような顕著な研究業績を挙げている。

1 超音速分子ジェット分光分析の研究

超音速分子ジェット分光法では、試料分子を真空中に噴出させて、孤立・極低温状態で測定する。吸収線幅は0.01 nm程度と狭く、極めて選択的な分析が行える。今坂君は、容積が小さく外部から試料を連続的に導入できる高温パルスノズルを開発し、高沸点化合物の測定、ガスクロマトグラフとの結合を可能にした¹⁾。また、熱分解性試料を分析するため、試料を超臨界状態から噴出させる方式を考案し、これを高速液体クロマトグラフと結合する複合分析法²⁾、レーザー蒸発法と組み合わせる薄層クロマトグラフ分析法も開発している³⁾。さらに、混合物を同時分析するため、シンクロナスイオンミネセンス分光法と組み合わせる新しい方式を考案した⁴⁾。この方法は、単一成分に対して単一の鋭いピークを与え、ピーク位置は有効数字6桁の精度で定まるので、試料分子の同定が直ちに行える利点がある。300以上の化合物についてデータベースを作成するとともに、分子軌道計算によりスペクトル線の位置を予測する方法、ファジイ理論を用いてスペクトルの類似性から試料分子を同定する方法等を開発した。最近、ゴミ焼却炉から排出されるダイオキシンの超微量分析に対する要望が急速に高まっている。超音速分子ジェット法は、これを解決する有力な手段として、早急な実用化が望まれている。同君は、ポリ塩化ビニル等のプラスチック熱分解生成物の分析法を確立するとともに、重金属触媒下においてフェノール誘導体から生じるダイオキシン異性体を計測し、その生成機構を研究した⁵⁾。また、焼却炉から排出されるダイオキシンのオンライン・リアルタイム分析のため、レーザーの短パルス化によるイオン化効率の向上、イオン収束効率の高い新型質量分析装置の開発を行っている。

2 レーザーを光源とする超微量分析の研究

今坂君は、窒素レーザー及び色素レーザーを製作し、これを光源とする蛍光性有機化合物の超微量分析法を開発した⁶⁾。一方、近赤外半導体レーザーが耐久性に優れ保守も容易であるこ

とに着眼し、近赤外分光分析の研究に着手した。光音響分析の光源に半導体レーザーを用いるリンの測定は、最初の分析例として注目された⁷⁾。次いで、分析感度を向上させるため、蛍光分析法について研究した⁸⁾。近赤外色素インドシアニングリーンが、過酸化水素により蛍光強度が減少することを見だし、酵素を用いる中間代謝物質の分析、酵素イムノアッセイによるタンパク質の分析に応用した⁹⁾。さらに、近赤外蛍光分析用標識試薬を合成してアミノ酸の電気泳動分析に用いた¹⁰⁾。その他、酵母等の微粒子を分離するオプティカルクロマトグラフィ¹¹⁾、精子等の微生物の力を測定するオプティカルファネル¹²⁾、赤血球等の細胞の変形能を視覚化・計測するオプティカルチャネル¹³⁾など、光の輻射圧と媒体の流れを利用する一連の生物科学計測法を考案した。

3 極限の多色・超短パルスレーザーとその応用に関する研究

1987年、レーザー光を水素に集光して波長を変換していたとき、虹色に輝くレーザーを偶然発見し、これを Rainbow Stars と名付けた¹⁴⁾。後日、これが四波ラマン混合による多数の回転ラマン光発生によるものであることを明らかにした。レーザー出力、パルス幅、スペクトル幅、偏光特性、及び水素圧力がこの現象に与える効果を詳細に研究するとともに、この現象を優先的かつ効率よく発生する方法を明示した。また、ピコ・フェムト秒レーザーを用いて本現象が起こることを実証するとともに、極限の超短パルス光が発生できることを理論的に示した¹⁵⁾¹⁶⁾。これらの研究成果は、物理学の分野に大きなインパクトを与えている。本法により発生した多色レーザーは、分光分析用光源としてはもちろん、ユニークな照明用光源としても実用化が検討されている。

以上、今坂藤太郎君のレーザー分光分析の新領域創生と実用化への展開は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

(株)日立製作所基礎研究所 小泉英明)

文献

- 1) Anal. Chem., 58, 3242 ('86). 2) *ibid.*, 59, 419 ('87). 3) *ibid.*, 62, 374 ('90). 4) *ibid.*, 63, 1362 ('88). 5) *ibid.*, 72, 2648 (2000). 6) 分析化学, 26, 96 ('77). 7) Anal. Chem., 55, 1419 ('83). 8) *ibid.*, 56, 1077 ('84). 9) *ibid.*, 62, 2404 ('90). 10) *ibid.*, 64, 711 ('92).
- 11) Anal. Chem., 67, 1763 ('95). 12) *ibid.*, 72, 2414 (2000). 13) *ibid.*, 73, 5791 (2002). 14) ぶんせき, 1992, 750. 15) Phys. Rev. A, 59, 4703 ('99). 16) Phys. Rev. Lett., 87, 3901 (2001).

木原 壯 林 氏

(Sorin KIHARA)
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科教授

1943年8月山口県防府市に生まれる。1967年京都大学理学部化学科卒業。同年日本原子力研究所東海研究所入所。1983年京都大学化学研究所助教授。1985年より京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科教授（材料科学専攻環境材料科学講座物質分析学担当）。この間、1974年「カラム電極電解法による電極反応の分析化学的研究」により京都大学理学博士。1976～1977年米国ミネソタ大学博士研究員。1978年日本分析化学会奨励賞。1991年～2001年IUPAC Associate Member。1996年～2001年日本分析化学会化学センサー研究懇談会委員長。2000年同近畿支部長。本年から「ぶんせき」編集委員長。日本ポーラログラフ学会会長。

【業 績】

液液、液膜界面電気化学反応解析法の開発と分析化学的展開

木原壯林氏は、液液、液膜界面での電荷移動反応を測定するための手法を多数開発するとともに、同手法と電気化学の基礎理論に立脚して、液液界面電荷移動反応、電荷の膜透過反応、膜電位発生機構、膜電位・膜電流の振動機構、液液界面でのイオン移動と電子移動反応の共役関係、イオン-溶媒相互作用の解明および生体膜反応の人工膜系による機構解明などを行い、液液、液膜界面のかかわる分離・分析化学反応や生化学反応の電気化学的理解を飛躍的に進展させた。同君の電気化学研究は、国際的にも高く評価されている。以下に、主な研究成果を紹介する。

1. 液液界面電荷移動反応測定法の開発と各種電荷移動反応の測定

水相/有機相界面での電荷移動を動的に観測する液液界面電荷移動ボルタンメトリーに電流規制法を導入して、同法による測定を飛躍的に容易にした^{1)~3)}。また、適用可能な有機溶媒、支持電解質などを明らかにするとともに^{3)~6)}、イオンの界面移動反応とイオンの特性との関係^{3)7)~9)}、界面活性剤やイオノホアによるイオン移動の促進^{9)10)~13)}などの研究を行い、同ボルタンメトリーの定量分析法としての基盤を確立した。一方、同ボルタンメトリーによって、界面酸化還元（電子移動）反応の例を多数見だし、それを理論的に解析して、界面電子移動反応と水相および有機相中の化学種の標準酸化還元電位との関係を示す一般則を導いた¹⁴⁾。また、同一液液界面でのイオンと電子の移動における共役関係を解明した¹⁵⁾。

2. イオン選択性電極（ISE）における電位発生機構およびイオン対抽出機構の解明

液液界面イオン移動ボルタンメトリー概念に立脚して、イオンの液/液界面での正逆イオン移動反応を基礎的に研究し、ISEでの平衡電位および選択性^{10)16)~18)}、イオン対抽出での分配比および選択性^{18)~20)}を表す理論式を提案し、これを実験的に証明した。また、以上の理論的研究を基に、プルトニウム(III)イオン選択性電極などの新電極を設計・製作した²¹⁾。

3. 電荷の膜透過反応解析法の確立と膜電位、膜電流振動反応の解析

電荷が膜を透過するとき、電荷は水相（W1）/膜（M）/水相（W2）の3相と二つの水相/膜界面を横切る。同君は、バルク相中と界面の反応を区別して測定できる液膜型電解セルの開発と新規膜透過反応解析法を考案し、膜が十分に電解質を含むとき、電荷の膜透過とその選択性は、主として二つの界面での反応によって決定されることを明らかにした^{22)~26)}。さらに、膜系のW1あるいはM中の2地点間に電位差が存在する場合に生じる電荷の膜透過反応を人工膜系で実現し²⁷⁾、この反応が生体膜反応の解析に極めて有用な情報を与えることを指摘した。

同君は、膜電位や膜電流の印加下でイオンが移動するときに発現する膜電流や膜電位の振動現象を多数見だし、その機構を上記の新規膜反応解析法およびボルタンメトリー概念に拠って解析することに成功した^{28)~32)}。また、神経系での振動と極めて類似した振動を人工的に再現し、その機構の解明によって、生体系の振動現象に対する新たな視点を開拓している³¹⁾³³⁾。

4. 呼吸鎖類似液/膜界面反応の人工系による実現と反応機構の解明

呼吸に伴うミトコンドリア内膜界面反応を模擬した水相/有機相界面反応を実現し、その機構を解明した^{34)~38)}。水溶液中のアスコルビン酸が有機液膜中の鉄(III)錯体によって酸化される反応³⁴⁾、酸素、ピルビン酸、フラビンモノヌクレオチドを含む水相と、鉄(II)錯体およびNa⁺を含む有機液膜が接したときに自発的にCO₂が発生し、Na⁺が界面移動する反応³⁵⁾などである。なお、この研究に関連して、同一界面でプロトンと電子が同方向に共役移動する反応の解析法も提案している³⁶⁾³⁸⁾。

5. その他

上記の研究のほか、U、Puの精密滴定法の開発、U、Np、Puの酸化還元反応の解明³⁹⁾、原子力関連材料の分離・分析法の開発、含硫黄有機物の電極還元に伴う新規接触水素波の発見、生命起源物質の非生物的合成など、多岐にわたる研究において成果を挙げている。

以上、木原壯林君の液液、液膜界面電気化学反応解析法の開発と分析化学的展開を中心とする研究業績は、分離・分析化学の発展に寄与するところが極めて顕著である。

〔大阪大学大学院理学研究科 渡會 仁〕

文 献

- 1) 分析化学, 31, E297 ('82).
- 2) Anal. Chem., 58, 2954 ('86).
- 3) J. Electroanal. Chem., 493, 110 (2001).
- 4) Anal. Sci., 7, 623 ('91).
- 5) J. Electroanal. Chem., 222, 231 ('90).
- 6) ibid., 352, 131 ('93).
- 7) ibid., 210, 147 ('86).
- 8) ibid., 249, 109 ('88).
- 9) J. Alloys. Comp., 213/214, 324 ('94).
- 10) Talanta, 31, 789 ('84).
- 11) J. Electroanal. Chem., 227, 171 ('87).
- 12) Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 1971 ('93).
- 13) Anal. Sci., 14, 67 ('98).
- 14) J. Electroanal. Chem., 271, 107 ('89).
- 15) ibid., 303, 171 ('91).
- 16) 分析化学, 31, E301 ('82).
- 17) 同上, 39, 661 ('90).
- 18) Anal. Chim. Acta, 374, 269 ('98).
- 19) ibid., 373, 213 ('98).
- 20) ibid., 452, 149 (2002).
- 21) Anal. Chim. Acta, 387, 181 ('99).
- 22) Anal. Sci., 7, 607 ('91).
- 23) J. Electroanal. Chem., 389, 61 ('95).
- 24) 分析化学, 44, 905 ('95).
- 25) Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 3151 ('96).
- 26) J. Electroanal. Chem., 438, 139 ('97).
- 27) ibid., 493, 118 (2001).
- 28) ibid., 295, 183 ('90).
- 29) 分析化学, 40, 767 ('91).
- 30) Anal. Sci., 7, 601 ('91).
- 31) Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 1505 ('97).
- 32) J. Electroanal. Chem., 493, 124 (2001).
- 33) Prog. Surf. Sci., 47 (1/2), 1 ('94).
- 34) Anal. Sci., 14, 85 ('98).
- 35) J. Electroanal. Chem., 420, 119 ('97).
- 36) ibid., 483, 108 (2000).
- 37) ibid., 438, 147 ('97).
- 38) Electrochim. Acta, 44, 23 ('98).
- 39) Pure Appl. Chem., 71, 1771 ('99).

津田 孝雄 氏

(Takao TSUDA
名古屋工業大学工学部教授)



1940年8月22日滋賀県に生まれる。1963年名古屋工業大学卒業、1965年名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了、1966年名古屋大学助手、1974年「Gas chromatography using organic vapors」により工学博士、1979年名古屋工業大学助教授、1999年同教授。この間1976年Indiana Universityで博士研究員、1989年Stanford UniversityでVisiting Scholarなど。J. Microcolumn Separation, J. Capillary Electrophoresis, Editorial board, 1980年東海化学工業会賞、並びに1999年クロマトグラフィー科学会 学会賞。

【業 績】

キャピラリー電気クロマトグラフィーの開発と応用

津田孝雄君は一貫して機器分析の装置開発を目指して、常に創意と工夫に富んだ研究を続けてこられた。また新しい組み合わせができると、その基本的な現象をより深く理解するための実験を行い、これを用いて従来行われなかった方法を用いた分析化学的測定を行ってきた。1980年代初めキャピラリー電気クロマトグラフィーの創始に加わり¹⁾、また1987年には積極的に試料の電気泳動を加えた分離法を提案し、圧力差流を用いる方法を提案してこられた²⁾³⁾。電気クロマトグラフィーの用語は同君により導入され、今日のキャピラリー電気クロマトグラフィー(CEC)の基本と発展を築いてきた。CECはこれからのタンパクの有効な分離手段として注目を集めている。同君は編著書“Electric Field Applications in Chromatography, Industrial and Chemical Processes”にこれらの成果をまとめた⁴⁾。この本は電気クロマトグラフィーに関する研究開発をまとめた最初の書として世界で高い評価を受け、広く流布されている。これらの多くの成果は、国際的にも高く評価されている。以下に同君の主な成果を3項目に要約し、紹介する。

1 電気クロマトグラフィーにおける分離^{1) - 14)}

電気クロマトグラフィーにおいては化学物質の電氣的移動度、移動相・固定相間の分配係数、および媒体の電気浸透流が基本因子となる。これらの基本因子を有効に利用し、充填カラムおよび中空キャピラリーカラムを用いて分離を行った。充填剤として一般のLC用のODS-シリカゲル、イオン交換樹脂などを用い、多数の分離例を示した。これらの典型的な例により電場効果による分離の向上、陰イオン・陽イオン同時分離や、さらに電場によるグラジエントの効果、大量夾雑成分中の微量成分の定量、カラム先端部への濃縮などの効果を見いだした。二つの分離機構をもつことにより、これまでにない分離を実現した。CECは分析機器として現在市販されている。

2 電圧印加に基づくクロマトグラフ的な挙動と電場充填法の開発^{15) - 27)}

物質のクロマトグラフ的な挙動の観察から、電場により分配係数が変わることを見いだし、この現象を明確に捉え、この理論的な解析を行った。またこの現象を用いての新たな流れ分析への応用に発展させた。すなわち、流れ中の成分の分析を長さ1ミリのカラムにパルス電場を印加して分析できうることを見いだした。分離カラムの電気抵抗が電場により変化することを初めて明らかにした。また電場による濃縮やマニピュレーションへの利用を行った。細管中でのシリカゲル粒子の泳動の観察からカラム充填に電場を利用する新たな電場充填法を開発し

た。この方法による充填は微粒子の破損などが充填中に生じないので高理論段のカラムが製造でき、かつカラム充填が常圧で行える特徴をもつ。電場充填法は実用化され、現在、電場充填カラムとして市販されている。

3 電気浸透流のフロープロファイルの観察とその分析的応用^{28) - 38)}

CECの原理の一つである電気浸透流のフロープロファイルを顕微鏡を用いて観察し、明確な映像を初めて得た。電気浸透流のフロープロファイルが逆パラボリックの形状をとることを明らかにし、電気浸透流の制御が1/15秒以下の非常に短い時間で達成できることを明らかにした。この観察は電気浸透流の基本的性質を明らかにし、その応用を広めた。電気浸透流を用いた顕微鏡ステージ上に載せられる微小クロマトグラフシステムを考案した。サーモグラフにより、カラム壁面での表面電流の存在を明らかにした。また電気浸透流速度は表面荷電に依存するので、これを利用し充填剤粒子表面の官能基の解離平衡定数をpHと電気浸透流速度の関連より求めた。この方法により各種クロマトグラフ充填剤表面の官能基の解離定数を算出し、適応性を明らかにした。

以上、津田孝雄君はキャピラリー電気クロマトグラフィーの開発と応用において、創意と工夫に満ちた研究を行っており、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものである。

(東京大学大学院薬学系研究科 今井一洋)

文 献

- 1) J. Chromatogr., 248 241 ('82). 2) Anal. Chem., 53 521 ('87).
- 3) ibid., 60 1677 ('88). 4) "Electric Field Applications in Chromatography, Industrial and Chemical Processes", T. Tsuda (Editor), ('95) VCH.
- 5) 日本化学会誌, 1983 937. 6) J. Chromatogr., 515 645 ('90). 7) ibid., 559 547 ('91). 8) J. Microcol. Sep., 6 91 ('96).
- 9) Fresenius' J. Anal. Chem., 332 649 ('95). 10) J. Microcol. Sep., 9 347 ('97).
- 11) J. Microcol. Sep., 9 347 ('97). 12) Anal. Chem., 70 4586 ('98).
- 13) J. Microcol. Sep., 11 590 ('99). 14) Chromatogr., 21 1 (2000).
- 15) Anal. Chem., 64 2882 ('93). 16) Chromatogr., 14 39 ('93).
- 17) ibid., 14 55 ('93). 18) ibid., 15 137 ('94).
- 19) ibid., 16 223 ('95). 20) Electrophoresis, 16 1364 ('95).
- 21) Anal. Sci., 12 581 ('96). 22) 分析化学, 45 309 ('96).
- 23) Electrophoresis, 20 9 ('99). 24) Anal. Sci., 14 571 ('98).
- 25) Electrophoresis, 20 2560 ('99). 26) Anal. Sci., 16 413 (2000).
- 27) Chromatogr., 22 195 (2000). 28) HRC & CC, 10 622 ('87).
- 29) J. Liq. Chromatogr., 12 2501 ('89). 30) J. Chromatogr., 632 201 ('93).
- 31) J. Microcol. Sep., 7 59 ('95). 32) 分析化学, 46 409 ('97).
- 33) Electrophoresis, 21 3088 (2000). 34) Jpn. J. Appl. Phys., 39 4143 (2000).
- 35) J. Microcol. Sep., 12 285 (2000). 36) Jpn. J. Appl. Phys., 39 236 (2000).
- 37) Electrophoresis, 22 1267 (2001).
- 38) Chromatogr., 22 91 (2001).

木村 優 氏

(Masaru KIMURA)
奈良産業大学情報学部教授・奈良女子大学名誉教授

1936年北海道に生まれる。1967年東北大学大学院理学研究科博士課程修了，理学博士。同年山形大学講師。1968年同助教授。1974年奈良女子大学理学部助教授。1981年同教授。2000年同定年退官，名誉教授。同年奈良産業大学教授。1969～1971年ミネソタ大学，1974～1975年フンボルト財団（ドイツ）博士研究員。奈良女子大学理学部長，同付属図書館長，学術振興会審査会専門委員，第42回錯体化学討論会実行委員長，Bull. Chem. Soc. Jpn. 編集委員，「分析化学」編集委員，本会常議員理事，同近畿支部長，等を歴任。現在，大和高田市廃棄物審議会委員，大和郡山市公害監視委員会副会長，奈良市環境審議会副会長，奈良県環境アドバイザー，同河川委員会委員，同環境審議会会長，本会近畿支部参与。

【業 績】

電子移動反応の機構論的研究

木村 優氏は，約40年間一貫して溶液内化学反応の機構論的研究に従事してきた。すなわち，錯形成反応の平衡および速度論的研究に始まり，電子移動反応，ラジカル反応，触媒反応，誘発反応など岐にわたる研究を鋭意推進してきた。これらの基礎研究の成果は諸外国においても注目され，多くの学術雑誌や専門書に引用紹介された。このことは，同君の研究の優れていることを示している。以下に研究の概要を紹介する。

1. 溶液内の錯形成反応の速度論的研究

同君はポーログラフイーの特徴を利用して酢酸イオンや硫酸イオンの錯体の生成定数を決定し，ニトリロ三酢酸（NTA）及びその類縁化合物の錯形成及び置換反応速度に対する weak complex の影響に関する研究を展開した。

2. 誘発酸化還元触媒反応に関する研究

1) 誘発触媒反応の分析化学的研究

同君のこの分野の研究は，シュウ酸の酸化還元滴定の際，微量のマンガン(II)イオンが触媒となるという古典的な反応の機構論的・速度論的研究に始まる¹⁾。この反応の全反応は，シュウ酸が分子状酸素 O_2 によって酸化され水と炭酸ガスを生じる，いわゆる燃焼反応と同じで簡単なものである。しかし，反応機構は $CO_2^{\cdot-}$ ， $O_2^{\cdot-}$ 及び OH^{\cdot} ラジカルを含む幾つもの素反応から成る連鎖反応となっている。ラジカルが関与する反応の多くは空気の影響を受けるが，このことについては分析化学では古くより重要な課題の一つであった。同君は，この分野に挑戦し，次々と新しい反応系を見だし機構を解明し，微量分析化学への適用性を示した。例えば，ヨウ化物イオンの空気酸化反応 $4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$ は衆知であるが，同君はこの反応は酸性条件下では $10^{-7} M$ オーダーの NO_2^- ， Cu^{2+} 又は VO^{2+} により誘発触媒的に促進される事実を見だし，反応機構を解明しかつ微量分析への適用性を示した。これらの反応は $I_2/I_2^{\cdot-}$ 及び O_2/HO_2^{\cdot} を含む興味深い連鎖反応である。また， Cr^{VI} や V^V による I^- の酸化反応が微量の銅(II)イオンによって誘発され速やかに反応が完結することを見いだした。更に近年，次亜リン酸イオン($PH_2O_2^-$)は，溶存酸素と微量の銅(II)又はクロム(VI)の添加によってペルオキシニリン酸($H_4P_2O_8$)を生成し酸化力を発揮するといった新事実を発見し，反応機構を詳細に解明した²⁾。

2) 光誘発電子移動反応の機構の解析とその応用

同君はトリス(2,2'-ピリジン)ルテニウム(II)錯イオン([Ru(bpy)₃]²⁺)の光特性に着目し次々と研究を行った。例えば，ペルオキシニリン酸イオン($S_2O_8^{2-}$)は塩基性溶液中での唯一の酸化試薬として知られているが，速度が遅いため良好な触媒の開発が課題とされていたが，同君は上記錯体がこの反応の優れた光触媒となる幾つもの反応系を見だし，反応機構を

解明した³⁾。また， I_2 及び I_3^- は可視光を吸収し，ラジカル I^{\cdot} 及び $I_2^{\cdot-}$ を効率よく生成し種々のアミノ酸類を酸化することを示し，その反応は H^+ ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} などによって阻害される事実を見だし，反応機構を明らかにし分析化学への応用性を与えた⁴⁾。

3) 電子移動反応機構の微視的研究とその応用

同君はマーカー理論式の中に反応の平衡及び速度定数が含まれていることに着目し，反応速度の測定によってラジカルの酸化還元電位が決定できることを提案し実証した⁵⁾。

3 固体表面での特殊吸着性を利用した分離分析化学的研究

1) 活性炭の吸着分離化学及び活性炭の還元機能に関する研究

同君は，活性炭の特異吸着性および還元機能に着目し，原子吸光分析装置を用いて，種々のマトリックスからの微量成分の分離定量法の開発研究で成果をあげた。例えば，ファイブナインの高純度亜鉛中のppbレベルの十数種に及び微量元素の分離定量を行った⁶⁾。また，市販特級試薬の過塩素酸ナトリウム中の各種の微量元素の分離濃縮及び定量，更に河川水や海水中の微量のモリブデンやバナジウムの定量に適用した。同君は，これらの研究から活性炭には吸着特性の他に金(IV)，銀(I)，水銀(II)等の酸化性のイオンを還元する特性があることにヒントを得て，過酸化水素やペルオキシニリン酸溶液に活性炭を投入，攪拌すると表面に強い酸化性ラジカルが生じフェントン試薬(Fe^{2+}/H_2O_2)類似の酸化作用を示す新事実を見いだした。これは，活性炭の酸化還元反応触媒としての作用機構との関連において重要な成果である。

2) 緑茶の界面吸着機能に関する研究

生物質材料を吸着物質に用いる分離分析法の開発研究が盛んだった頃，同君は茶葉がタンニン成分を多く含むことに着目し，緑茶を用いる水中の微量元素の分離定量を行った⁷⁾。

以上のように木村 優君の研究業績は，溶液内電子移動反応の機構論的研究を中心に，錯体反応，誘発反応，光化学反応，ラジカル反応，分離分析法の開発など岐に及び。また，Bull. Chem. Soc. Jpn.，分析化学，Talanta，J. Phys. Chem.，Inorg. Chem.，J. C. S. Dalton Trans.，など掲載誌も多い。いずれも優れた業績であり，分析化学はもとより，広く溶液内化学反応の分野の進展に寄与し，国内外から注目され，高い評価を与えられている。同君は，一貫して湿式分析化学の基礎的研究を精力的に遂行し多大な成果をあげ，本会への貢献は甚大である。

〔大阪府立大学大学院工学研究科 中原武利〕

文 献

- 1) J. Phys. Chem., 75 3343 ('71). 2) Bull. Chem. Soc. Jpn., 74 1871 (2001). 3) J. C. S. Dalton Trans., 1983 37. 4) Bull. Chem. Soc. Jpn., 65 1812 ('92). 5) J. C. S. Dalton Trans., 1984 341. 6) Talanta, 24 194 ('77). 7) 分析化学, 35 400 ('86).

辻 治 雄 氏

(Haruo TSUJI
甲南大学理工学部教授)



1935年兵庫県に生まれる。1958年甲南大学理学部化学科卒業。1958年甲南大学理学部助手、1966年同講師、1972年同助教授、1983年同教授、1987年甲南大学大学院自然科学研究科修士課程指導教授、1990年同博士後期課程指導教授。1971年大阪大学より工学博士授与。本会近畿支部幹事、庶務幹事、会計幹事を歴任、1999年本会第48年会実行委員長、同会副会長。2000年より同会近畿支部参与。1982年兵庫県温泉審議会委員、1992年兵庫県自然環境保全審議会委員、同審議会温泉部会担当委員、1992年兵庫県環境影響評価審査会委員、現在に至る。趣味：刃物研ぎ、無垢材による家具製作、スーパー銭湯巡り。

【業 績】

多元素同時分析法による兵庫県下の陸水水質の評価

辻 治雄氏は、本会本部・支部役員を歴任し、学会活動に積極的に尽力してきた。特に、1995年の阪神大震災で壊滅的被害を受けた校舎の復旧を待って、1999年に本会第48年会会場とし、年会実行委員長・本会副会長を務め、リーダーシップを発揮し、学会を成功裏に導くとともに、地域社会への分析化学の啓蒙と本会活性化に大きく貢献した。研究面では、本邦放射化分析の黎明期から完成期の機器中性子放射化分析システムの出現に至る間、本法の確立にかかわってきた。また、機器分析法及び化学分析法を併用して、兵庫県下の陸水試料について数十種に及ぶ溶存成分を定量し、その水質を評価しその成因を解明している。この地域性の高い分析化学的知見により、学識経験者として兵庫県環境保全審議会及び環境影響評価審査会委員を務め、県環境行政にかかわりを持ち、貢献度は高く評価されている。以下に同君の研究業績の概要を記す。

1 小型中性子源による放射化分析に関する研究

同氏は、放射化分析に利用できる中性子束の拡大に従ってその研究を進展している。放射化分析黎明期には、同位体中性子源を用い中性子照射法に工夫を凝らし、中性子放射化分析法や即発g線測定法を確立し、その適用範囲を明らかにした。14 MeV中性子放射化法では、速中性子反応で生ずる放射性核種を利用する放射化分析を展開し、独創性の高い研究を展開し、速中性子放射化分析法を確立した。特に、照射位置と測定器を結ぶルーブ式液体試料照射法は高く評価された。

2 原子炉中性子による放射化分析の研究

この研究の初期には、海水、陸水、生物試料中の微量成分をキレート試薬による前濃縮分離法や放射化学分離法を適用して、高精度で微量溶存成分を定量している¹⁾。機器中性子放射化分析システムが完成後は、兵庫県下の陸水試料や環境調査としての毛髪試料を精力的に分析した。特に、毛髪試料では分析法の確立を図りながら非汚染地域の多数の試料を分析し、約20元素を定量し、元素ごとの特徴を明らかにした。すなわち、必須元素は正規分布に、非必須元素は対数正規分布になり、これらの中央値又は幾何平均値が環境試料中の元素濃度の取り扱いに有効であることを示した。この研究はIAEAによる世界的な環境調査プロジェクトとして発展し、さらに日本人毛髪380検体を分析することになった。ここでは化学分野の中心的役割を果たし、放射化分析時の水銀やハロゲン元素の揮発損失の防御並びに分析結果の統計的検討を詳細に行い、顕著な成果を上げている²⁾。

3 多元素同時分析による兵庫県下の陸水試料の水質とその成因に関する研究

兵庫県下の諸種の陸水試料について、化学分析法、原子吸光

法のほか、ICP-AES、ICP-MSなどを併用して、多数の溶存成分を同時分析し、その水質と成因を明らかにした。地下水については、各地の浅層地下水や深層地下水を採取し、約50成分を定量し、地下水は滞水地層を構成する岩石や堆積物により涵養され、特徴ある水質が構成されることを示した³⁾。酒造用水として有名な西宮の地下水(宮水)は、水質構成元素の相関性から、河川伏流水が、植物性堆積物を含む海性堆積層よりなる滞水層において涵養され、酒造に好適な水質を構成することを明らかにした。

又、温泉水についても同様に分析化学的手法により研究を進めている。兵庫県有馬町に湧出する温泉群のうち、高濃度の塩化ナトリウムを含み、二酸化炭素とともに湧出し、²Hおよび¹⁸Oの同位体比からマグマ性源水を起源とするとき、有馬型温泉水と呼ばれる特異な温泉水の水質の評価を行った。主溶存成分は常法で10成分を、微量成分は試水中に含まれる鉄イオンを担体とする水酸化鉄共沈法で濃縮・分離後、ICP-AESする方法を確立し、12元素を定量した⁴⁾。希土類元素は、キレート型イオン交換樹脂を用いて濃縮・分離し、ICP-MSで分析したが、樹脂層に捕集され、MSの際ユウロピウムの測定を妨害するバリウムを多量のマグネシウムで洗浄除去する方法を確立している⁵⁾。いずれの方法においても、分析精度を高める努力を惜しまず、マトリクス成分から目的元素を前濃縮・分離している。分析試料中に含まれる成分を共沈担体として、試薬添加による汚染を防ぐ方法や、測定時に妨害となる元素を妨害しない元素に置き換える分析技術は、微量分析の見地から極めて高く評価された。この結果、この高温含鉄強塩泉はコンドライトパターンにおいてユウロピウムに正の異常を示し、この温泉群は特異的に高温還元環境でユウロピウムを2価として溶出していることを明らかにした。さらに、温泉湧出地層の化学分析の結果から、この温泉水に高濃度で溶存する亜鉛やマンガンは湧出基盤岩中に局在する硫化鉱床によること、マグネシウムの異常な低濃度はマグネシウムが炭酸塩として析出除外されることなどを見いだしている。これら結果から、この温泉群の源水は、マグマ性ではなく化石海水であろうと推察している。

以上、辻 治雄君の本会本部・支部役員としての本会への活発な活動による功績及び多様な分析法を駆使する環境試料の分析ならびに地域性の高い研究業績は、本会及び分析化学の発展・普及に大いに貢献している。

(武蔵工業大学工学部 平井昭司)

文 献

- 1) J. Radioanal. Chem., 13 301 ('73).
- 2) IAEA-SM-227/17, 545 ('79).
- 3) J. Radioanal. Chem., 71 7 ('82).
- 4) 分析化学, 44 471 ('95).
- 5) 同上, 47 699 ('98).

池田昌彦氏

(Masahiko IKEDA
 (株)堀場製作所分析センター シニア・マネージャー)



1944年8月大阪府大阪市に生まれる。1967年立命館大学理工学部卒業後、日本ジャーレル・アッシュ入社、1985年退社、同年堀場製作所入社、分析センター長を経て、2000年シニア・マネージャー現在に至る。1985年広島大学より理学博士号授与。同年技術士(応用理学)合格登録。2000年日本分析機器工業会40周年記念優秀従業員表彰を受ける。機器分析東京討論会副委員長、日本鑑識科学技術学会評議員、日本分光学会各賞推薦委員会委員、日本学会会議第5部標準研究連絡委員会委員、産業技術総合研究所計測標準研究部門外部評価委員などを歴任。趣味は山野散策、ガーデニング、音楽鑑賞。

【業績】

分光分析における高感度前処理技術の開発と普及

池田昌彦氏は1968年に日本ジャーレル・アッシュに入社後、1971年から原子吸光分析装置の開発業務に従事し、炭素炉原子化装置を日本で初めて開発することに成功した。1975年には米国のジャーレル・アッシュ社製のICP多元同時測定装置を日本の研究機関に最初に紹介した。その後バックグラウンド補正原子吸光装置の製品設計を行い、さらに高感度分析のために水素化物連続発生装置やキレート濃縮装置の技術開発と製品化を図った。1985年以降堀場製作所に勤務し、FTIRの製品化に従事し、国際的にも注目されるピンポイント濃縮技術や金属蒸着薄膜赤外吸収の研究開発を行った。分析機器本体のハード面だけでなく、高感度化のための独創的かつ実用的な分析技術の考案や分析精度向上のための改善を多数行い、分光分析における高感度分析技術の開発と普及に大きく貢献した。この間、日本学会会議をはじめとする各種委員会委員として、分析化学の発展と普及にも携わってきた。以下に同君の主な業績について説明する。

1. 原子スペクトル分析高感度化のための周辺技術開発

1) 炭素炉原子化装置の開発^{1)~6)}

同君は1972年に日本で最初の炭素炉原子化装置¹⁾を開発した。炭素炉を2000℃程度に通電加熱し、全血中の鉛や塩化ビニル固体中の鉛の定量を可能とした。又、再現精度向上のため温度分布が均一な形状の炭素炉を開発した。さらに炭素炉の温度管理のため、金の融点での発光強度比を基準とし、プランク式から温度を求める2波長温度測定法を考案した²⁾。また、原子化過程での炭素化物の生成、各種金属化合物の原子化挙動の研究、通電端子に金めっきを施すことによる炭化物の生成防止の工夫などを行い、分析精度を向上させ、炭素炉原子化装置を国内外に幅広く普及させた^{3)~6)}。

2) 水素化物連続発生装置の製品化^{7)~14)}

ヒ素やセレンは原子吸光の感度が低く、その解決策としての水素化物原子化分析は高感度であるが、特殊錠剤のマニュアル投入など改善すべき点が多々あった。同君は1979年水素化ホウ素ナトリウム溶液をペリスタルチックポンプで連続的に試料と反応させ、発生する水素化物を加熱石英セルに導く手法を開発し、従来法の100倍以上の高感度分析を可能とした^{7)~9)}。鉛の水素化物を分析できる世界最初の装置であり、ICPでの分析例¹⁰⁾は国際的普及に先鞭をつけた。ヒ素の価数による還元率の違いで生じる感度の差をなくす研究¹¹⁾などの応用研究を重ね¹²⁾製品を完成させた。さらに装置の小型化¹³⁾を図りキレート樹脂カラムを通してすることで共存イオン除去を行い、干渉を低減する装置¹⁴⁾も考案した。

3) オンラインキレート樹脂濃縮装置の開発^{15)~17)}

キレート樹脂は重金属を選択的に捕集でき、pHの変化で迅速放出できる。同君は1985年内容量が数mLのキレート樹脂カラムをICP¹⁵⁾および原子吸光分析装置¹⁷⁾の前に取り付け、10mL程度の試料溶液中の重金属イオンを捕集した後、少量

(0.5 mL)の酸で溶離する方法を考案した。直接噴霧する場合と比較し、数十倍以上の高感度が得られることから、1989年に製品化された。

2. 赤外分光分析の高感度化の技術開発

1) 金属蒸着薄膜高感度分析の研究^{18)~20)}

分子がある種の金属表面に吸着すると、分光学的特性が大きく変化することは表面増強ラマン散乱(SERS)としてよく知られている。類似の現象は赤外領域でも蒸着金属薄膜の存在で分子の赤外吸収強度が増大する表面増強赤外吸収(SEIRA)も指摘されていた。1991年池田君は赤外の透過測定法の研究¹⁸⁾を行い、10nmの銀蒸着で数百倍の増感を測定した。この現象に対する論理的説明¹⁹⁾²⁰⁾を行い、国際的に新しい研究領域SEIRAの普及に先鞭をつけた。SEIRAは表面選択律があり、通常の赤外スペクトルとは異なるが希薄濃度溶液の高感度検出法として有効である。

2) ピンポイント濃縮による液体試料超高感度分析技術の開発^{21)~24)}

FTIRの応用としてGC/FTIRは早く製品化された。一方、溶液中の微量成分は溶媒による赤外吸収のため、LC/FTIRの製品化は困難であった。又、電子材料不良解析等のためIRによる高感度分析が要求されてきた。微量成分を含む10μL程度の溶液をステンレス板等の上で溶媒を揮発させると、その残渣は小さな斑点の集合体となり最大径で10mm程度の環状として残る。しかし、フッ素樹脂膜に滴下し、溶媒除去すると、溶媒の揮散に伴い、液滴径が減少を続け、最後に不揮発成分は10μmのピンポイントに濃縮される。顕微赤外分光装置で反射モード測定することにより3000倍程度の超高感度分析法となった²¹⁾。HPLCの溶出液²²⁾や極微量麻薬の異同識別²³⁾²⁴⁾などに広く応用できた。概略の定量も可能で、LC/MS並みの高感度・簡易測定であるため、超高感度IR分析法として国際的に大きな反響をよび、微量分析の現場での主流となりつつある。

以上、池田昌彦君の分光分析における高感度前処理技術の開発と普及に関する業績は分析化学の発展に寄与するところ顕著なものがあ、我が国の分光分析の発展に貢献した。

〔東京都立大学大学院工学研究科 保母敏行〕

文 献

- 1) 分析化学, 23 1535 ('74).
- 2) Anal. Chim. Acta, 84 283 ('76).
- 3) Appl. Spectrosc., 33 518 ('79).
- 4) 分光研究, 31, 181 ('83).
- 5) Anal. Chem., 56 829 ('84).
- 6) Anal. Chim. Acta, 171, 293 ('85).
- 7) 分析化学, 30 368 ('81).
- 8) 同上, 30 545 ('81).
- 9) 同上, 30 548 ('81).
- 10) Anal. Chim. Acta, 109 125 ('81).
- 11) 分析化学, 32 357 ('83).
- 12) 食品衛生学雑誌, 24 480 ('83).
- 13) Anal. Chim. Acta, 167 289, ('85).
- 14) ibid., 170 217, ('85).
- 15) ibid., 181 271 ('85).
- 16) Anal. Chem., 58 2602 ('86).
- 17) 分析化学, 35 106 ('86).
- 18) 同上, 40 187 ('91).
- 19) Anal. Sci., 7 503 ('91).
- 20) J. Phys. Chem., 95 9914 ('91).
- 21) Appl. Spectrosc., 46 431 ('92).
- 22) 環境化学, 3 231 ('93).
- 23) 分析化学, 44 217 ('95).
- 24) 鑑識科学, 2 95 ('97).

長村 俊彦 氏

(Toshihiko NAGAMURA
株式会社ユニソク 代表取締役, 研究開発部長)

1937年6月大阪府枚方市に生まれる。1960年神戸大学教育学部(物理学教室)を卒業後同教室教務員, 1960年柳本製作所研究部に入社, 分光研究室課長を経て, 1969年同社を退社し, ㈱ユニオン技研を創業, 1973年㈱ユニオン測器(現ユニソク)を創業した。1979年にユニオン技研を退職後, ㈱ユニソクにおいて開発を継続し, 現在に至る。1990年京都工芸繊維大学博士後期課程を修了, 工学博士を授与される。現在, 日本学術振興会169委員会, 174委員会, 委員, 趣味はゴルフ, 旅行



【業績】

高速反応解析・ナノスケール表面分析装置の開発

長村俊彦君は, 1960年柳本製作所に入社以来, 旋光測定 of 自動化に取り組み, 自動旋光計, 分光旋光計の製品化に成功し 薬品分析や光学活性物質の研究に貢献した。1969年より, ㈱ユニオン技研において, 高感度旋光計, 高速反応測定装置, レーザー光散乱光度計, 高感度分光光度計等の開発を行い, 1980年からは, ㈱ユニソクにおいて, 分光関連装置と併せて 走査型トンネル顕微鏡と関連する各種走査型表面分析装置の開発を行って, それらの製品の普及に努め, 現在に至っている。以下に代表的な業績について説明する。

1. 高速反応解析装置の開発

1970年頃には, 化学, 生化学の分野において, 反応の素課程を解析できる測定装置の開発が要望されていた。これに応えるため2種の溶液を迅速に混合する当時は最も高速性能 (dead time: 1 msec) を備えたストップフロー装置を完成させ, それと同時に, 200 nmの波長幅を1 msecで掃引できるラビッドスキャン分光測定装置を製品化し, ストップフローラビッドスキャン分光測定装置として溶液反応を研究する化学, 生化学の研究分野に普及させた。ダイオードアレー型のイメージセンサーが発売されるといち早く, 分光器の検出器に採用し, マルチチャンネル分光測定装置を国内で最初に実用化し, 温度ジャンプ測定装置, パルスフラッシュ分光測定装置に応用して, さらに高速な反応測定を可能にした。その後めざましく性能が向上したパルスレーザーを用いた光化学反応解析装置¹⁾²⁾を製品化し, ピコ秒からミリ秒(最近ではフェムト秒)の時間領域をカバーできるようにした。上記の各製品は, 今日まで長年にわたって広範囲の物理, 化学, 生物の研究分野で使用され, 研究の発展に大きな役割を担ってきた。1990年にこれらの高速光化学反応解析装置の開発と応用研究^{3)5)~7)}に対して京都工芸繊維大学で博士号を授与された。

2. ナノスケール表面分析装置の開発

同君は, 1982年より㈱ユニソクにおいて, 走査型トンネル顕微鏡の開発に取り組み, 1983年には大気中トンネル顕微鏡を国産で初めて実用化し, 半導体素子, 磁気, 光ディスクの研究に役立たせた。その後急速に拡大するニーズに対応すべく, 超高真空対応のトンネル顕微鏡を製品化し, 半導体, 金属, 超伝導物質等の基礎的研究分野に普及させた。走査型プローブ顕微鏡は, その後世界中の研究部門で多種多様な開発が行われ, 急速に応用範囲の拡大と性能の向上が図られてきた。同君らは, 物理, 化学, 生物の広い分野の研究者の要望に応えるべく開発を続け, 超高真空トンネル顕微鏡⁹⁾, 走査型近接場光学顕微鏡⁴⁾, 超高真空原子間力顕微鏡, 極低温強磁場プローブ顕微鏡等を順次製品化し, 広範囲の研究分野に普及させるとともに, 多数の研究者との共同研究を通じて, 応用研究を推進した。特に超高真空走査型トンネル顕微鏡関連の製品では, 業界一位の納入実績を達成している。現在, 大学や官民研究機関との共同研究^{8)10)~13)}や委託開発プロジェクト等の先端的研究開発を継続して行って, 超高分解能表面分析法の開発とナノテクノロジー関連技術の進展に貢献している。

以上, 長村俊彦君はこれまでの40年間, 常に時代が要求する先端的な技術開発に携わり, 新しい分析装置の製品化と普及に努め, 分析化学の発展と我が国の科学技術の進展に多大な貢献をしてきた。

(㈱島津製作所 千田正昭)

文 献

- 1) J. Spect. Soc. Jpn., 33 126 ('87).
- 2) Rev. Sci. Instr., 60 617 ('87).
- 3) Rad. Phys. Chem., 34 465 ('89).
- 4) 精密工学会誌, 57 1155 ('91).
- 5) Anal. Chim. Acta, 245 199 ('91).
- 6) J. Phys. Chem. Am., 1 3681 ('93).
- 7) Rev. Sci. Instr., 64 876 ('93).
- 8) Surface science, 333 L84, ('97).
- 9) 金属, 67 831 ('97).
- 10) Mikrochim. Acta [Wien] III, 87 ('98).
- 11) Langmuir., 15 6813, ('99).
- 12) J. Supercritical Fluids, 21 174 (2001).
- 13) Rev. Sci. Instr., 72 1914, (2001).

西岡 利勝 氏

(Toshikatsu NISHIOKA)
出光石油化学㈱樹脂研究所



1944年12月福岡県北九州市に生まれる。1970年山口大学大学院工学研究科修士課程修了後、出光興産㈱入社。出光石油化学㈱出向後、商品開発研究所分析グループリーダー、樹脂研究所分析試験研究室グループリーダー及び主任などを歴任。1983年、東京大学より「顕微赤外分光法を中心とした高分子材料の分析化学的研究」により工学博士授与(指導教官:合志教授)。フーリエ分光法国際会議、二次元相関分光法国際会議及びICAS2001先端振動分光シンポジウムのオーガナイザーを歴任。1999年、The Industrial 2D Spectroscopy Award of the International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy 受賞。趣味はスポーツ全般(最近は野球で西武ファン)の観戦、将棋と休日の家事手伝い。

【業 績】

顕微赤外分光を中心とした高分子材料の分析化学的研究

西岡利勝君は、1970年4月出光興産に入社、同年4月出光石油化学へ出向し、1975年からは高分子材料の分析、構造解析研究に従事してきた。研究所ではプレイングマネージャーとして出光石油化学の分析部門をゼロから立ち上げ、高分子材料分析の基礎を築いた。樹脂研究所では主に顕微赤外分光法の基礎的研究及び応用研究に従事し、ポリマー製造プロセス、成形加工現場の未解明現象の解析研究に携わり、ポリマー開発研究に多大な成果をあげた。以下に同君の主な業績について説明する。

1. 顕微赤外分光法の基礎的研究

顕微赤外分光法の基礎的な計測法の検討を行い、アパーチャーサイズ依存性、試料形態の影響などを調べ10 μ mレベルの高分子材料微小部及び微小異物の解析に応用した¹⁾¹⁰⁾¹⁷⁾。また顕微赤外吸収スペクトル測定において最も重要なマイクロサンプリングの研究を行った。ウルトラマイクロームによる切片的の切り出しなど1 μ mレベルのマイクロサンプリング手法を確立し、各種成形品中の微小異物の解析を行った。解析結果はポリマー製造装置及び成形加工現場での製造条件やコンタミ防止対策の指針を提示し、実用的な解析法として採用され、ポリマー製造プロセス及び成形加工現場の品質向上に多大な成果をあげた。また、顕微赤外装置メーカーと共同で赤外顕微鏡の高性能化にも携わった。以上のような成果の公表が顕微赤外装置の普及につながり、企業研究所で汎用的に使用されることになった。

2. 顕微赤外分光法の応用的研究^{2)~9)11)~15)17)18)23)}

顕微赤外分光法とマイクロサンプリングを組み合わせ、異種高分子同士の塗装界面のデプスプロファイル測定を試み、塗装界面の接着機構を解明した。自動車関連の材料開発においてポリウレタン塗料とエチレン-アクリル酸エチル共重合体のエチルエステル基を一部加水分解した共重合体(EAA/EEA)塗装界面付近の分子間相互作用の研究に応用した。ポリウレタン塗料とEAA/EEAの塗装界面における異種高分子同士による混合相の生成と分子間相互作用の生成について議論し、塗装界面の接着機構を世界で初めて解明した。その際、顕微赤外イメージング計測を世界で最初にこれらの試料測定に応用した。確立した技術は自動車材料を始め各種工業材料の塗装・接着分野全般の技術開発研究において採用され、研究のスピードアップに貢献した。また、最近の顕微赤外イメージング計測による研究ではエチレン-プロピレン共重合体パウダーの生長反応解析を行い、触媒開発研究への指針を提示した。なお、この顕微試料調製法は重点領域研究「ニアフィールド・ナノ光学」の中でも活用され、領域代表者の大阪大学・河田聡教授の実験に提供されるなど広がりを見せた。

3. 赤外分光法とX線光電子分光法によるポリプロピレンラミネートフィルムの滑り性低下機構の解明¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁹⁾

ポリプロピレンキャストフィルム中に滑剤としてエルカ酸アミドを添加した試料は、延伸ポリプロピレンフィルムとラミネートしたとき滑り性が低下した。ラミネートフィルムの接着剤と滑剤との相溶性及び分子間相互作用について検討し、滑り性低下機構について考察した。以上確立した技術はポリマー製造プロセスにおける添加剤配合研究に多大な貢献をした。

4. 二次元相関分光法によるアタクチックポリスチレン(PS)とポリ(2-6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(PPE)混合物の立体配座変化と相互作用の研究^{20)~23)29)}

二次元赤外、近赤外及びRaman相関分光法をポリマーアロイの相溶化研究へ応用した。相溶系であるPS/PPEアロイの立体配座及び相互作用の解析を行った。混合物中でPPEと最密充填するPSの主鎖は2909 cm^{-1} の CH_2 非対称伸縮振動によって表され、PPE鎖と緊密に接触したPS鎖の立体配座を表すことを明らかにした。また、PSの芳香環とPPEの芳香環のみならずPSの芳香環とPPEのメチル基との相互作用を発見し、これらが混合物の生成に重要な役割を果たしていることを結論した。以上、確立した技術はポリマーアロイの開発研究において、相溶化評価技術の一つとして振動スペクトルの二次元相関解析が有効であることを世界で初めて実用試料で実証した。

以上、西岡利勝君の顕微赤外分光を中心とした高分子材料の分析化学的研究の業績は分析化学の発展に寄与するところ顕著なものがあり、我が国の高分子工業における分析技術の進歩に優れた貢献をした。

(住友化学工業株式会社 美濃部正夫)

文 献

- 1) 出光石油技術, 31, 14 ('88).
- 2) 分析化学, 38 T59 ('89).
- 3) 高分子論文集, 46 801 ('89).
- 4) 16th FACSS meeting, p. 420 ('89), (Chicago).
- 5) 高分子, 38 901 ('89).
- 6) 17th FACSS meeting, p. 681 ('90) (Cleveland).
- 7) 高分子論文集, 47, 553 ('90).
- 8) 日本分光学会赤外・ラマン・顕微分光法講習会講演要旨集, p. 56 ('91).
- 9) 分析化学, 40 T21 ('91).
- 10) 同上, 40 369 ('91).
- 11) 分析化学, 40 723 ('91).
- 12) 高分子論文集, 48 563 ('91).
- 13) Anal. Sci., 7 supplement, 1633 ('91).
- 14) Appl. Spectrosc., 46 1904 ('92).
- 15) 表面, 30 418 ('92).
- 16) J. Appl. Polym. Sci., 49 711 ('93).
- 17) 博士論文(東京大学), 1993年.
- 18) J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 52 251 ('93).
- 19) SPIE, 2089 472 ('94).
- 20) Macromolecules, 32 6307 ('99).
- 21) J. Phys. Chem. B, 103 6704 ('99).
- 22) Macromol. Symp., 141, 167 ('99).
- 23) Fourier Transform Spectroscopy, Twelfth International Conference, p. 249 ('99).
- 24) Two-Dimensional Correlation Spectroscopy, American Institute of Physics Conference Proceedings, p. 241 (2000).
- 25) J. Phys. Chem. B, 104 679 (2000).
- 26) Appl. Spectrosc., 54 1777 (2000).
- 27) ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine, 2 407 (2001).
- 28) Anal. Sci., 17 supplement, i689. (2001).
- 29) 高分子学会 01-2 高分子表面研究会講演要旨集, p. 13 (2002).

石田 康行 氏

(Yasuyuki ISHIDA
名古屋大学高効率エネルギー変換研究センター助手)



1969年1月三重県に生まれる。1992年名古屋大学工学部合成化学科卒業、同学大学院工学研究科に進学、1995年同博士課程後期課程を中途退学。1994年から1995年まで日本学術振興会特別研究員。1995年名古屋大学工学部応用化学科の助手に就任。この間、柘植 新教授の指導を受け、1999年に「反応熱分解ガスクロマトグラフィーによる高分子材料および天然有機物のキャラクタリゼーション」で博士(工学)の学位を得る。2000年5月から1年間、米国コロラド州立コロラド鉱山大学で客員研究員。2002年に名古屋大学高効率エネルギー変換研究センターの助手、現在は、反応熱分解分析法および質量分析法による天然有機物の構造解析及び各種生体試料中の脂質分析に関する研究を行っている。

【業 績】

反応熱分解分析法による天然有機物及び高分子材料の解析

熱分解ガスクロマトグラフィー(熱分解GC)の手法は、高分子試料などの構造解析を、試料形態による制約をほとんど受けず高感度に行い得る実用分析法として、高分子材料のキャラクタリゼーションの分野で近年大きな比重を占めるようになってきた。しかし、主鎖中に極性基を多く含む天然有機物や縮合系の合成高分子の組成分析や構造解析に対して、熱エネルギーのみで試料を分解する従来の熱分解GCをそのまま適用した場合、一般に分解効率が低く、わずかに生成する分解物もGC分離に適さない強極性化合物である場合が多いため、元の試料の定量的な解析を行うことは困難であった。石田康行氏は、こうした試料に特異な作用をする有機アルカリなどの化学試薬共存下で熱分解を行う反応熱分解GCにより、極性基を有する天然有機物や縮合系の合成高分子の新しいキャラクタリゼーション手法を開拓するなど数々の画期的な研究成果を上げてきた。以下にその大要を紹介する。

1 極性基を有する天然有機物の構造解析法の開発

1) ミジンコ1匹中に含まれる脂質成分の高感度分析法の開発

生態学や微生物学の分野では、同種のプランクトン類の個体間での多様性や、その生活史を詳細に調べるために、動物プランクトン中に含まれる脂質成分の含有量や脂肪酸組成を個体ごとに解析する手法の開発が渴望されている。同氏は、有機アルカリの一種である水酸化テトラメチルアンモニウム $[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}; \text{TMAH}]$ 共存下での反応熱分解GCにより、乾燥重量が μg オーダーと極微量であるミジンコ1匹中に含まれる脂質成分の含有量や脂肪酸組成を迅速かつ簡便に分析する画期的な方法を初めて開発した^{1)~3)}。さらに、その手法を発展的に応用して、ミジンコの棲息水深の違いが各個体中の脂質成分の脂肪酸組成に及ぼす影響⁴⁾やミジンコ個体の脂肪酸組成と、そのミジンコが摂取した植物プランクトンの脂肪酸組成との相関⁵⁾などを詳細に解析し、ミジンコの脂質代謝に関する知見を個体レベルで初めて得ることに成功した。この方法は、ミジンコ個体の生活史やそれらの個体間での多様性などを解析する生態学や微生物学などの領域で実用分析法としても実際に活用されている。

2) 天然油中に含まれる全脂肪酸成分の迅速定量法の開発

TMAH共存下での反応熱分解GCを用いたミジンコ中の脂質分析では、反応分解の際にTMAHにより誘起される不飽和成分の異性化が関与するために、生物学上で関心の高まりつつある、多不飽和脂肪酸の正確な定量が困難であるという問題が残されていた。同氏は、TMAHよりも低温で作用する有機アルカリ試薬として、スルホニウム塩の一種である水酸化トリメチルホニウム $[(\text{CH}_3)_3\text{SOH}; \text{TMSH}]$ に着目し、不飽和成分の異性化を抑制して多不飽和脂肪酸を含む天然油中の全脂肪酸分布を迅速かつ簡便に定量できる新しい反応熱分解法を開

発し、本法が生体試料をはじめ脂質分析へ広く適用できることを示した⁶⁾⁷⁾。

3) 天然物に由来する工業有機材料の精密組成分析法の開発

さらに同氏は、有機アルカリ共存下での反応熱分解GCの手法を、複雑な混合系である天然有機材料の化学組成を精密に解析する実用分析にも拡張してきた。すなわち、反応熱分解GC測定から得られた試料の組成分布のデータを、コンピュータに支援された統計的手法により詳細に解析することによって、食品や医薬品などのコーティング剤として用いられている天然樹脂⁸⁾や、車や床の磨き剤を中心に利用されている天然ワックス⁹⁾などについて、原材料の産地ごとに明瞭に識別することなどを可能にした。本法はそれらの品質管理の現場で実用解析法として採用され始めている。

2 エンジニアリング・プラスチックの精密組成分析および微量・微細構造解析法の開発

また同氏は、有機アルカリ共存下での反応熱分解GCにより、NMRなどの分光学的手法では詳細な解析が困難であった共重合型ポリカーボネート(PC)の共重合組成と末端基濃度の同時解析¹⁰⁾、及びPCや液晶ポリエステル¹¹⁾¹²⁾の合成時に副成する極微量の分岐・架橋構造解析¹¹⁾¹²⁾を行うことのできる画期的な手法を開発した。さらに化学試薬として、硫酸コバルト $[\text{CoSO}_4]$ などの固体酸を用いる反応熱分解GCにより、汎用されているほとんどの溶媒に難溶であるため、これまでNMRでは詳細な解析が極めて困難であった共重合型ポリアセタールの化学組成および連鎖分布を精度良く迅速に解析する方法を開発した¹³⁾。

さらに同氏は、抄紙中に紙質向上のため1%あるいはそれ以下の極微量添加されている、極性基を有する各種の添加剤を、反応熱分解GCにより、試料前処理を行うことなく高感度に定量する迅速分析法を開発した^{14)~16)}。この方法は抄紙工程での品質管理の分野で、新しい実用定量法として活用されている。

以上のように石田康行氏は、各種の天然有機物や高性能高分子材料などの詳細な構造解析を迅速かつ高感度に達成する、独創性や有用性に富んだ実用分析法を開発し、それらの構造キャラクタリゼーションの分野に新しい道を切り拓く数々の成果を上げており、分析化学の発展に貢献するところが大きい。

[千葉大学工学部 小熊幸一]

文 献

- Analyst, 121, 853 ('96).
- 分析化学, 47, 673 ('98).
- Biol. Sci. in Space, 12, 131 ('98).
- Freshwater Biol., 33, 611 ('97).
- J. Chromatogr. B, 716, 39 ('98).
- J. Anal. Appl. Pyrolysis, 49, 267 ('99).
- J. Anal. Appl. Pyrolysis, 印刷中.
- Anal. Chem., 71, 1316 ('99).
- J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58-59, 525 (2001).
- J. Anal. Appl. Pyrolysis, 40-41, 321 ('97).
- Macromolecules, 33, 8173 (2000).
- Polym. Deg. Stab., 79, 85 (2002).
- Macromolecules, 28, 6528 ('95).
- Tappi. J., 77, 177 ('94).
- Anal. Sci., 14, 431 ('98).
- ibid., 12, 835 ('96).

西 沢 精 一 氏

(Seiichi NISHIZAWA)
東北大学大学院理学研究科助手

1967年8月長野県大町市に生まれる。1991年北海道大学理学部化学科卒業、1993年同学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。同年東京大学大学院理学系研究科化学専攻に入学、1996年博士課程修了。同年東北大学大学院理学研究科化学専攻助手となり現在に至る。在学中は、梅澤喜夫教授の指導を受け、「リン酸イオン認識試薬の合成と分析化学的応用」により、博士(理学)の学位を得る。1999年に「水素結合性アニオン認識試薬の開発とその展開」により、第49回日本化学会進歩賞受賞。現在は、東北大学寺前紀夫教授の下で、生体関連物質・イオン検出のための分析試薬開発に関する研究を行っている。

【業 績】

分子複合体形成に基づく分析試薬の開発と液液界面イオン認識

種々の分析対象基質に対する分析試薬開発に関する研究は、化学センサーやクロマトグラフィーなど様々な分析手法の根幹を支える研究領域として位置付けられる。中でも、有機合成化学に基づく有機分析試薬化学の発展には、試薬設計・合成の新しい方法論の提案、ならびに合成試薬が有効に機能し得る分析反応場の構築が重要である。西沢精一氏は、分子・イオン認識試薬の有機合成および分析化学的応用に関する研究を展開し、自己会合型分析試薬や水素結合を利用する分析試薬の開発、さらに油水界面を分析反応場とする特異的錯形成反応の解析において優れた成果を挙げてきている。

1. 自己組織化あるいは分子複合体形成に基づく分析試薬の開発

同氏は、超分子形成に基づく機能・物性発現に着目し、自己集合体形成に基づくエキシマー形成を利用することにより、ピロリン酸イオンの選択的検出に成功した⁴⁾。すなわち、ピレニル基を導入したグアニジニウム誘導体はピロリン酸イオンを鏝型として自己組織化し、サンドイッチ構造が構築される。この自己集合体形成は、ピレニル環同士の相互作用、つまりエキシマー発光により検出可能である。また、クラウンエーテル型蛍光試薬のシクロデキストリン包接錯体を利用することにより、従来では困難であった水中での高感度・高選択的なカリウムイオンの蛍光検出を可能にした⁶⁾⁸⁾。さらに、ピレニル基を導入したグアノシン誘導体が自己組織化した結果、DNA テロメア構造に類似の八量体を形成し、この自己会合体が優れたグアニン検出蛍光試薬として機能することを見いだした。これらの結果は、複数の分子からなる複合体が、個々の分子では得られない機能、あるいは複雑に分子設計された単一レセプター分子に勝る機能を発現した特異な例であり、自己組織化あるいは分子複合体形成に基づく分析試薬の新しい概念を提示するものである。

2. 水素結合性分析試薬の水系への展開

近年、チオ尿素基等を陰イオン認識部位として有する種々の電荷中性の水素結合性試薬の開発が活発に行われている。しかし、これらの試薬の多くは高極性環境下では機能せず、特に水系での機能発現は期待し得ない。これに対し、同氏は、水/有機溶媒混合系において実試料分析が可能な陰イオン呈色試薬の開発に成功し¹⁰⁾、またベシクルを水素結合性試薬⁹⁾の分析反応場として利用することにより、水中におけるアニオン認識を達成した⁹⁾。さらに、水素結合性試薬開発の新しい展開として、同一分子内に正電荷性及び電荷中性の水素結合供与部位を協同的に導入した蛍光試薬が、メタノール中において正電荷性試薬に匹敵する錯形成力を発現し得ることを明らかにした¹³⁾。この結果は、高極性環境下において強力な錯形成を達成するためには、正電荷性結合部位を多用する必要はなく、電荷中性水素

結合部位との併用が有用であることを示唆しており、今後の水素結合性分析試薬の開発にとって重要な設計指針を示すものである。

また、同氏は、意図的に構築した DNA 中の塩基欠損部位を利用することにより、水素結合性試薬による核酸塩基認識を水中で達成できることを見いだした。この結果は、従来法とは質的に異なる SNPs (single nucleotide polymorphisms) 検出法や DNA 損傷部位 (apurinic/pyrimidinic site) 検出法開発の基礎になると期待でき、水素結合性の有機小分子試薬の新しい活用方法を提示している。

3. 油水界面を反応場とする特異的分析反応の解析

油水界面はバルク溶液中とは異なる種々の物理化学的特性を有しているため、油水界面に吸着した分子はバルク中と異なる反応挙動を示すことが期待される。このため、油水界面における錯形成反応の解析は、二相界面を利用する分析手法、たとえば、溶媒抽出機構やセンサー応答機構等を理解する上で重要な知見を与えることが期待される。同氏は、抽出試薬として分析化学的に重要な 8-キノリノール誘導体の油水界面における反応機構を動的界面張力測定およびイオン移動ポラログラフィーにより解析し、反応速度が配位子構造に依存するなど、界面における錯形成がバルク水溶液中と異なる様々な因子に支配されることを明らかにした²⁾⁷⁾。

また、水素結合性陰イオン認識試薬を利用し、イオン移動ポラログラフィーにより、油水界面における陰イオン促進移動過程を初めて解析することに成功し¹¹⁾¹²⁾、単一分析試薬による多種陰イオン検出の可能性を実験的に検証するとともに¹¹⁾、リン酸二水素イオンの高効率輸送を二核錯体(リン酸二水素イオン:試薬=2:1)形成により達成できることを示した。さらに、陰イオン認識部位を導入したクラウンエーテル誘導体⁹⁾が油水界面においてリン酸二水素イオンと高選択的に錯形成することを動的界面張力測定より見いだした¹⁴⁾。これらの結果は、従来見いだし得なかった油水界面の分析化学反応場としての特異性を示唆するのみならず、これまで達成困難であったリン酸イオン等の高親水性陰イオンに対する液膜型イオンセンサーを開発する上で重要な知見を与えている。

以上のように、西沢精一氏は、合成有機分析試薬開発における新しい方法論を提案するとともに、合成分析試薬の油水界面における特異的分析反応を見いだした。これらの研究成果が分析化学の発展に貢献するところは大きい。

〔京都大学大学院工学研究科 垣内 隆〕

文 献

- 1) J. Am. Chem. Soc., 120 11534 ('98).
- 2) Langmuir, 14 4552 ('98).
- 3) Anal. Sci., 14 595 ('98).
- 4) J. Am. Chem. Soc., 121 9463 ('99).
- 5) Chem. Lett., 1999 1185.
- 6) J. Am. Chem. Soc., 121 2319 ('99).
- 7) Langmuir, 15 2575 ('99).
- 8) Anal. Chem., 72 5841 (2000).
- 9) Chem. Commun., 2000 755.
- 10) Tetrahedron Lett., 42 5053 (2001).
- 11) Chem. Lett., 2001 1058.
- 12) Bull. Chem. Soc. Jpn., 74 2343 (2001).
- 13) J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 2002 866.
- 14) New J. Chem., 23 in press.

森 良 弘 氏

(Yoshihiro MORI
ワッカー・エヌエスシーイー(株) R & D グループ マネジャー)

1967年2月兵庫県生まれ。1989年神戸大学理学部卒業、1991年同大学院理学研究科修了(指導教官は故関戸榮一教授)。同年新日本製鐵(株)に入社、エレクトロニクス研究所(現在の先端技術研究所)にて半導体シリコンウェーハ関連の研究開発に従事。1999年に「全反射蛍光 X線分析に用いられる標準試料の作製とその高精度分析への応用」で九州大学より博士(工学)の学位を得る(指導教官は山添 昇教授)。2001年11月よりワッカー・エヌエスシーイー(株)に移り、シリコンウェーハ表面汚染の分析技術及び洗浄技術の研究開発と実用化に従事。趣味は辞典・地図めぐり、ドライブ、古代日本史。



【業 績】

全反射蛍光 X線分析用シリコンウェーハ標準試料の開発と応用

最先端の半導体製造プロセスでは表面の金属汚染を1 pg/cm²以下のレベルで管理する必要があり、そのために様々な高感度分析法が用いられている。中でも全反射蛍光 X線法(total-reflection X-Ray fluorescence: TXRF)は、非破壊で迅速に極微量汚染を分析できるという長所が認められ近年急速に広まった手法である。しかし、普及が進むにつれて定量値が他の装置や手法と一致しないという問題が顕在化した。森 良弘君はこの問題の解決に取り組み、以下に示すような成果を得た。

1 新しいTXRF用標準試料の開発

同君は、TXRF法において試料表面での対象元素の深さ方向分布がわずかに数nm変化しただけで蛍光 X線強度が数倍変動することを指摘した¹⁾²⁾。この知見に基づいて、従来使用されてきた標準試料(物理吸着により作製)における元素の付着形態を解析し、物理吸着を利用した標準試料においては元素の深さ方向分布が試料間で必ずしも一定していないことを見いだした³⁾。すなわち、従来TXRFの校正に用いられていた標準試料は個々に性状が異なっており、それが装置間での定量値の不一致を引き起こしていることを明らかにした。そこで物理吸着に比べて均一性及再現性の面で有利であろう化学吸着を標準試料の作製に用いる検討を行い、「アルカリ性過酸化水素水浸漬(immersion in alkaline hydrogen peroxide: IAP)法」を提案した^{4)~7)}。IAP法は、半導体の洗浄に広く用いられてきた「アンモニア・過酸化水素水洗浄液」に一定量の金属イオンを故意に添加し、これにシリコンウェーハを浸漬することで金属イオンを表面に吸着させる手法である。この洗浄液はシリコンウェーハ表面に付着した微粒子の除去能に極めて優れているが、薬品に含まれるppbレベルの不純物金属が洗浄中に逆に吸着するという欠点が知られており、同君はその欠点の改善を研究テーマの一つとして担当していた。そして、その研究において金属イオンの吸着が溶液-ウェーハ表面(SiO₂)間でのイオン平衡により説明できることを示し⁸⁾、また吸着した金属イオンの深さ方向分布の再現性やウェーハ面内およびウェーハ間での濃度均一性が優れていることを実験で証明した。次いで、IAP標準試料を用いることによりTXRF法の定量性を低濃度領域(pg/cm²レベル)に至るまで確保可能なことを実証し⁹⁾、

簡易定性分析用として見られがちであったTXRF法を極微量定量分析ツールとして活用する道を開いた。

2 分析法標準化への貢献

TXRF法の普及とともにその測定法標準化の気運が高まり共同測定実験が行われたが、当初は機関間での分析値の乖離が極めて大きかった。その最大の原因は先述したような標準試料の性状のばらつきにあることが判明し、IAP標準試料を共通の標準試料として適用することでばらつきは大きく改善された。これを受けIAP標準試料は、ISO/TC201/WG2等が主催した共同測定実験において数回にわたり利用され、その有効性が広く認識された結果、半導体汚染分析における初の国際規格ISO14706(TXRF法による半導体表面汚染分析)において推奨標準試料に挙げられるに至った。

3 応用展開

IAP標準試料は、これまで述べてきた以外にも共同研究等を通じて次のような応用展開の場を得ている。

- 局所汚染試料の平均濃度分析手法を評価するための試料作製¹⁰⁾
 - ウェーハ表面汚染湿式分析の能力評価¹¹⁾
 - TXRFと湿式分析とのクロスチェック¹²⁾
 - Spring-8における放射光TXRFの性能評価
- また、分析用標準試料という枠組みを越え、例えばIAP試料を新規半導体洗浄液で洗浄してその洗浄能力を評価するといった、新たな応用分野への展開例も見られている。

以上のとおり、森 良弘君はTXRF法による定量分析における標準試料の重要性に着目し、新しい標準試料作製法としてIAP法を提案、確立した。数年単位で技術の陳腐化が起こる半導体産業においてIAP法は今後も長期間にわたり活用可能な基盤技術と考えられ、その確立は半導体汚染分析をはじめとした分析化学の発展に貢献するところが大きい。

(群馬大学工学部 角田欣一)

文 献

- 1) Anal. Sci., 12 277 ('96).
- 2) X-Ray Spectrom., 28 421 ('99).
- 3) X線分析の進歩, 27 59 ('96).
- 4) Anal. Sci., 11 499 ('95).
- 5) ibid., 12 141 ('96).
- 6) Spectrochim. Acta, B52 823 ('97).
- 7) Anal. Sci., 16 987 (2000).
- 8) J. Electrochem. Soc., 142 3104 ('95).
- 9) Anal. Sci., 14 275 ('98).
- 10) Anal. Chem., 74 1104 (2002).
- 11) 分析化学, 48 1005 ('99).
- 12) Spectrochim. Acta, B53 2307 (2001).