

(1) 日本分析化学会学会賞・学会功労賞・技術功績賞・奨励賞 受賞者一覧および業績概要（1991年度～2006年度）

学会賞

1997年度 北海道大学大学院工学研究科教授 渡辺寛人
「ミセル相を場とする分離法の研究」

2006年度 北海道大学大学院理学研究院教授 喜多村 昇
「単一微粒子計測法の開発と分析化学的展開」

学会功労賞

2003年度 藤女子大学大学院人間生活学研究科教授 長谷部 清
「電気化学検出法の開発と環境分析への貢献」

2006年度 北見工業大学名誉教授 厚谷 郁夫
「原子スペクトル分析の感度向上」

技術功績賞

1997年度 旭川工業高等専門学校教授 大石公之助
「原子スペクトル分析装置の開発と普及」

奨励賞

1997年度 北海道大学大学院理学研究科助手 古月 文志
「両性分子型固定相を用いる液体クロマトグラフィーの開発」

2004年度 北海道大学大学院理学研究科助手 石坂 昌司
「時間分解全反射蛍光法による液液界面の微視的構造と機能評価」

有功賞

1992年度 新日本製鐵（株）室蘭製鐵所 長谷部敏雄

1993年度 工業技術院地質調査所北海道支所 横田節哉

1995年度 北海道工業技術研究所 中川孝一

1996年度 北見工業大学技術部 阿部 清

このひと

1997年度日本分析化学会学会賞を
受賞される

渡辺 寛人 君

(Hiroto WATANABE
北海道大学大学院工学研究科教授)



1934年7月札幌市生まれ。1958年北海道大学工学部応用化学科卒業、1960年同大学院修士課程修了。同年神鋼フェウドラ一樹入社。1963年室蘭工業大学工業化学科講師、1964年同助教授、1985年北海道大学工学部教授、工業分析化学第二講座担当。1994年大学院重点化により分子化学専攻生物機能化学講座に配置換え。1971年「高分子量アミンによる金属イオンの溶媒抽出における選択性の向上に関する研究」により工学博士。1970～71年カナダ国立科学院にて文部省在外研究員。1994年ITAS '94実行委員長、1995年度本会副会長及び第44年会実行委員長。趣味は読書、フルート演奏、テニス。

渡辺寛人先生とお付き合いは、先生が北大工学部の工業分析化学第二講座を担当され、筆者が後に第一講座を担当するという巡り合わせが生じてからである。

分析化学の一利用者に過ぎない筆者が持つ先生のご専門についての知識は、界面活性剤を用いる分離法に関する研究、である。お人柄については、何事も極めて柔軟に思考し、かつ実行なさる方であるということ強く感じている。先生の読書域をみても濫読と自称されるが、興味の範囲は極めて広く、聞いたこともない出版社から出ている本を読んでおられ、またその速度が極めて速い。環境問題はもとより、文化、経済（『日本の化学産業・なぜ世界に立ち遅れたか』伊丹敬之著、を見せてくださったのも渡辺先生である）、音楽、絵画、版画等々に該博な知識を持っておられる。従って、困ったときには先生にご相談すれば必ず適切な指針をいただける。

5年ほど前に、ある学会誌で、「科学と文化のかかわり」と題する特集を組むことになり、その学会の北海道支部と東北支部が企画を担当したので、迷わず渡辺先生にご参加いただいた。先生の部屋でご相談し、キーワードは、日本人と科学、科学技術のインパクト、自然科学と人間の共存、先達の間隙、というご提案があり、また二つの支部の特徴を出す記事をどうしようということになったが、先生は即座に、中野益男先生（帯広畜産大：縄文クッキーの化学）、高取健彦先生（現東大医学部：化学と裁判）、毛利 衛宇宙飛行士（宇宙生活の話）、吉田仁志先生（北大名誉教授：教育について）の執筆候補者を挙げられ、先達には宮澤賢治、真島利行、中谷吉郎をご提案いただき、この極めて一般的ではあ

るが、考えようによっては日本の科学・技術を論評することとなる大テーマを上手にまとめていただいた。

先生は1994年から生物機能化学講座に所属しておられるが、大学院重点化の際に、先生に強引にお願いして、この講座に生物計測化学分野という研究室を作っていただき、工学部の化学系に何とかバイオの教育研究体制を整えていただいた。生物のご専門ではないにもかかわらず、その名を冠した研究室を始動されるについては、室蘭工大時代に室住正世先生の側で超純水製造のためのクリーンルームの建設現場におられたというご経験が一役買っていると想像できるが、やはり先生の飛び抜けた柔軟性がそうさせたのであろう。その後のご研究でみごとに、生物計測化学分野の名にふさわしい成果をあげられておられる。

先生は教育について、特に実験のあり方は、学生が自ら考えながら操作を進めるよう指導することが大切であるというのがご持論で、これに従い、実験を担当する教官は毎年実験書を改訂している。また、先生の教育に対する思想は、『ところで、古代メソポタミアでも書記になる子供たちは粘土板のノートに楔型文字を刻み、文字を学んだという。いまま、献身し努力に明け暮れる数年間を経ずに、身につくものはないであろう。しかし、「何を、いつ、どこで、どのように学ぶのか」、若者たちにとって決断するのは難しいようだ。粘土板の時代から5000年を過ぎても、まだ、教育が議論されているということは、答えがないということだろう。教育とは永遠の試行錯誤であるらしい。』という先生のご講演（IDEセミナー報告書、学生と教師、民主教育協会、1996）にまとめられている。

いつも、裏方に徹しておられる渡辺先生が、この度は表に立ち、学会賞を受けられることは、日ごろそのことを不満に思っていた後輩にとって、極めてうれしい慶事である。

〔北海道大学大学院工学研究科 古市隆三郎〕

【業績】

ミセル相を場とする分離法の研究

渡辺寛人君は一貫して、溶質の二相間分配に基づく分離化学の研究に従事し、溶媒抽出や前濃縮の化学の進歩に貢献するとともに、界面活性剤ミセル溶液の特性である可溶化現象と相分離現象を分析化学に導入し、ミセルを分離場とする分析化学の新領域を開拓するなど、独創的な研究を展開してきた。なかでも、同君が考案したミセル水溶液の相分離に基づく分離法は、分光分析やクロマトグラフィーの前分離法として広く普及しているのみならず、疎水性膜タンパク質の分離・精製法としてバイオテクノロジーの領域まで応用が拡大しており、分離法としての普遍的地位を確立している。同君の一連の研究は、ミセル相を場とする分離法を初めて開発したものと位置づけられ、関連領域の論文や総説にしばしば引用されている。以下に同君の研究成果の概要を述べる。

1. ミセル水溶液への可溶化とその応用

水に難溶な有機化合物はミセル溶液に可溶化される。同君はこの事実に着目し、有機溶媒による抽出操作が必要な水に難溶なキレートミセル溶液に可溶化して、あたかも水溶性キレートのように扱える分析法を1974年に提案¹⁾²⁾している。この方法は分析操作の簡略化や廃液処理の容易化のみならず、有機溶媒による実験者への健康上の影響が避けられるなどの特徴を有する。同君は、可溶化現象が溶媒抽出の二相間分配に酷似する擬相モデルで説明されることに着目し、ミセル-水相間に溶質が分配する単一相溶媒抽出法を着想した^{1)~4)}。ミセルにキレート化剤とキレートが分配するため、両者の関与する化学平衡がシフトすることに注目して、非イオン性界面活性剤のミセル溶液中における錯形成平衡を定量的に取り扱い⁴⁾¹²⁾¹⁷⁾¹⁸⁾、ミセル-水相間におけるキレート化剤とキレートの分配定数を測定して、分離場としてのミセルの分析化学的特性の評価に成功した。分配定数の分子容依存性などから、キレート化剤はミセルの親水性部に、キレートは疎水性部に分配されると結論し、通常の溶媒とは異なるミセルの溶媒特性を初めて明らかにした¹²⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。かくして、擬似的分配平衡を伴う錯形成反応の定量的取り扱いが可能になり、同君はマスクング剤の選択まで含めたキレートの吸光光度法の条件設計^{5)~10)}、ミセルHPLCにおいて過剰のキレート化剤の溶出を抑制しながらキレートを分離する条件設計¹⁷⁾、タンパク質とミセルとの相互作用の解析²¹⁾、化学発光

におけるミセル増感効果^{14)~16)19)20)}等多数の成功例を報告し⁶⁾¹¹⁾、分離場としてのミセルの分析化学的有用性を実証した。可溶化の手法は、今や分析化学における一般的な方法論の一つとして、国際的に広く使用されるようになってきている。

2. ミセル水溶液の相分離に基づく分離法

同君は更に、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤ミセル溶液が曇点以上の温度で、活性剤に富む相(活性剤相)と水相の二相に分離する事実に注目して、新規分離法を開発²²⁾²³⁾している。この方法は temperature-induced phase separation (TIPS法)、曇点抽出法などと呼ばれている。同君はTIPS法におけるキレートの二相間分配平衡を広範に検討し^{30)~34)}、上述の擬相モデルによって求めたミセル-水相間の分配定数が妥当であることを示すと同時に、TIPS法の分析化学的成功例²³⁾²⁹⁾を多数示して、通常の溶媒抽出法と同様、キレートの分離分析に有効であることを明らかにした。更にキレート化剤とキレートの分配定数をオクタノール-水間の分配定数と比較するなどして³³⁾³⁴⁾、可溶化の場合と同様、キレート化剤とキレートの分配機構が異なることや、キレート化剤とキレートの分子容とそれらの分配定数の関係を検討し、活性剤相がキレートの微小なサイズ差を認識する効果を示すことなど、通常の溶媒抽出法とは異なる抽出特性を次々と明らかにしている^{30)~34)}。このTIPS法(1976年)に続き、D. W. Armstrong教授によるミセル液体クロマトグラフィーの提案(1981年)、続いて寺部茂教授によるミセル動電クロマトグラフィーの開発(1983年)に及んで、micelles in separationsという新たな分野が誕生した。同君の研究は、まさにこの新分野の誕生の契機となるものであった。TIPS法は、吸光、蛍光、りん光分析法などへの応用にとどまらず、溶媒抽出法とHPLCとの関係同様、上記二つのクロマトグラフィーの前分離法としても、広く使用されるに至っている。更に1981年、C. Bordier教授がTIPS法を用いて疎水性膜タンパク質の抽出に成功し、これによりTIPS法の応用範囲は疎水性膜タンパク質にまで拡大した。細胞膜中には膜酵素、イオンチャンネルタンパク質、レセプターなど興味深い機能を有するタンパク質が存在するが、いずれも疎水性膜タンパク質であるため、それらの分離精製は容易ではない。デキストランゲルなどの大口径カラムを用いて、界面活性剤溶液に可溶化した膜タンパク質を超低速で、繰り返しクロマト分離することを要する。TIPS法はこのめんどろで、長時間を要する分離操作を大幅に簡易化するもので

ある。しかし、TIPS法で使用可能な非イオン性界面活性剤はトリトンX-114など一、二に限られ、タンパク質の変性を伴う場合があるなど、改善を要することが明らかになってきた。最近、同君は任意の非イオン性界面活性剤について、それらミセル溶液の曇点をポリエチレングリコールなどの水溶性ポリマーで制御し、膜タンパク質の可溶化から相分離までの操作を任意の温度で行うことができる polymer-induced phase separation 法を新たに開発し³⁵⁾³⁷⁾、ジエチルアミノエチルデキストランをあたかもマスク剤のように用いて、疎水性膜タンパク質の抽出選択性を規制する方法を発見するなど、本法の普遍化に成功し、この分野の研究をリードしている。

3. 金属イオンの溶媒抽出と予備濃縮

同君は新規工業抽出剤の開発を目的に、アルキルフェニルヒドロキサム酸系キレート化剤を取り上げ⁴⁷⁾、アルキル基の電子供与性が構造により異なることに着目し、カルボニル基の α 炭素に一級から二級までのアルキル置換基を導入したキレート化剤を多数合成して、構造と選択性の関係を検討した^{48)~53)}。ランタノイド(III)間の分離係数と置換基のタフトの極性置換基定数(σ^* 値)との相関性を検討し、 α 位炭素にメチル基を導入して分岐鎖を増すと、原子番号の大きいランタノイド(III)間の分離係数が大きくなることを見いだした⁵²⁾⁵³⁾。このアルキルフェニルヒドロキサム酸によるランタノイド(III)の溶媒抽出法は、既に工業化試験が終了し、将来の実用化が期待されている。また、同君は予備濃縮にも広く関心を示し、キレート沈殿の回収^{53)~55)}、ED-TA化学結合型シリカ⁶⁰⁾、ODSシリカによる8-キノリノールキレートの捕集⁵⁷⁾など⁵⁸⁾⁵⁹⁾、いずれも先駆的な研究を展開している。

4. その他

以上のほかに同君は、生体成分の分離化学的研究に必要な分析法として、ESR法⁶¹⁾や酵素触媒-化学発光反応系^{62)~69)}を取り上げ、基礎と応用の両面からの検討を行い、多くの新規分析法を開発している。

以上、渡辺寛人君はミセル相を場とする分離分析化学の新領域を開拓して、その発展を先導した一連の研究業績は、分析化学の発展に貢献するところ極めて大きい。

〔大阪大学大学院理学研究科 渡會 仁〕

文 献

- 1) *Talanta*, 21, 295 ('74).
- 2) 分析化学, 23, 396 ('74).
- 3) 同上, 25, 35 ('76).
- 4) 同上, 25, 667 ('76).
- 5) 同上, 26, 86 ('77).
- 6) 同上, 26, 196 ('77).
- 7) 同上, 26, 635 ('77).
- 8) *Talanta*, 24, 752 ('77).
- 9) 分析化学, 28, 154 ('79).
- 10) *Talanta*, 26, 959 ('79).
- 11) 分析化学, 29, 137 ('80).
- 12) *Anal. Chim. Acta*, 147, 339 ('83).
- 13) 分析化学, 35, 556 ('86).
- 14) *Anal. Sci.*, 6, 645 ('90).
- 15) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1991 ('91).
- 16) *Chem. Lett.*, 1991, 1719.
- 17) *Anal. Sci.*, 9, 255 ('93).
- 18) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 3676 ('93).
- 19) *Chem. Lett.*, 1994, 113.
- 20) *Anal. Sci.*, 10, 589 ('94).
- 21) *Anal. Sci.*, 12, 569 ('96).
- 22) 分析化学, 25, 808 ('76).
- 23) 同上, 26, 252 ('77).
- 24) 同上, 27, 189 ('78).
- 25) *Talanta*, 25, 585 ('78).
- 26) 分析化学, 28, 154 ('79).
- 27) 同上, 28, 366 ('79).
- 28) 同上, 31, 471 ('82).
- 29) *Bunseki Kagaku*, 33, E211 ('84).
- 30) *Anal. Sci.*, 1, 41 ('85).
- 31) 日本化学雑誌, 1986, 901.
- 32) *Anal. Sci.*, 3, 433 ('87).
- 33) *ibid.*, 5, 577 ('89).
- 34) *Mikrochim. Acta*, 106, 83 ('92).
- 35) *Anal. Sci.*, 10, 299 ('94).
- 36) *ibid.*, 10, 379 ('94).
- 37) *Trends Anal. Chem.*, 14, 213 ('95).
- 38) 分析化学, 12, 352 ('63).
- 39) 同上, 14, 213 ('65).
- 40) 同上, 14, 1127 ('65).
- 41) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 1006 ('67).
- 42) *Anal. Chim. Acta*, 38, 547 ('67).
- 43) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 620 ('68).
- 44) 日化, 89, 280 ('68).
- 45) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 100 ('70).
- 46) *Anal. Sci.*, 5, 429 ('89).
- 47) *ibid.*, 5, 735 ('89).
- 48) *ibid.*, 6, 877 ('90).
- 49) *ibid.*, 7 (suppl.), 835 ('91).
- 50) *ibid.*, 8, 767 ('92).
- 51) *Anal. Sci.*, 9, 345 ('93).
- 52) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 1002 ('94).
- 53) *ibid.*, 67, 2107 ('94).
- 54) *Talanta*, 19, 1363 ('72).
- 55) 分析化学, 28, 258 ('79).
- 56) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 411 ('80).
- 57) *Anal. Chem.*, 53, 738 ('81).
- 58) *Talanta*, 28, 774 ('81).
- 59) *ibid.*, 28, 613 ('81).
- 60) *Anal. Sci.*, 2, 131 ('86).
- 61) *Arch. Biochem. Biophys.*, 275, 354 ('89).
- 62) *Anal. Sci.*, 6, 763 ('90).
- 63) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 2501 ('92).
- 64) *Anal. Sci.*, 8, 785 ('92).
- 65) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 1301 ('94).
- 66) *J. Biolumin. Chemilumin.*, 9, 279 ('94).
- 67) *Anal. Biochem.*, 223, 323 ('94).
- 68) *Anal. Sci.*, 11, 581 ('95).
- 69) *J. Biolumin. Chemilumin.*, 11, 123 ('96).

2006年度日本分析化学会学会賞受賞者

喜多村 昇 氏

(Noboru KITAMURA)
(北海道大学大学院理学研究院教授)



1953年7月東京都に生まれる。1976年東京都立大学工学部工業化学科卒業。1978年東京工業大学大学院総合理工学研究所電子化学専攻博士課程退学。1978年同学資源化学研究所助手。「光誘起電子移動反応に関する研究」により理学博士。1984～1985年日米科学技術協力事業派遣研究員（ノースカロライナ大学チャペルヒル校）。1988年科学技術振興機構・創造科学技術推進事業・種微変換プロジェクト技術参事。1993年北海道大学理学部教授。1995年同大学院理学研究科教授。2006年同大学院理学研究院教授。1999年日本化学会学術賞受賞。2003年光化学協会賞受賞。2002年度日本分析化学会副会長。2004年度日本分析化学会北海道支部長。

【業 績】

単一微粒子計測法の開発と分析化学的展開

喜多村 昇君は、単一微粒子のレーザー操作・顕微計測法の開発に基づき、溶液中の単一イオン交換樹脂や単一液滴などの微小空間で起こる分析化学基礎過程の特徴を明らかにするとともに、時間・空間分解分光法やマイクロチップなどを用いたマイクロ分析化学の研究に成果を挙げ、国際的に高い評価を得ている。以下に、その業績を要約し、紹介する。

1. 単一微粒子のレーザー操作・顕微計測法の開発と単一微粒子化学への展開^{1)~23)}

同君は、マイクロメートルサイズの単一微粒子のレーザー操作法にいち早く着目し、これと種々の顕微計測法を組み合わせることにより、世界に先駆けて単一微粒子の *in situ* 分析法を開発している。すなわち、溶液中のイオン交換樹脂、微小液滴、マイクロカプセル、生細胞などの単一微粒子を顕微鏡下において自在に操作しながら、これを吸収分光分析、定常光/ピコ秒時間分解蛍光分光分析、ラマン分光分析、電気化学分析する方法を確立した。また、顕微吸収測定においては、微粒子のレーザー操作が不可欠であることや、観測される吸光度は試料形状や試料中の溶質の空間分布に依存することを実験的、理論的に示すなど、計測に与える諸要因を明らかにし、その方法論を確立した。さらに、単一微粒子のレーザー操作・顕微計測法とマイクロ管路や高圧セルなどを組み合わせた新しい手法も開発している。これに基づき、従来は微粒子集合体を対象として研究が行われてきた分析化学のいくつかの問題に対して新たな視点を与えた。たとえば、共焦点型蛍光顕微鏡によるイオン交換樹脂中の溶質の空間分布測定や溶質間の励起エネルギー移動ダイナミクス測定などに基づき、単一イオン交換樹脂中において溶質が時間とともに拡散する過程を世界で初めて明らかにしている。さらに、単一油滴のレーザー操作・顕微分光・マイクロ電気化学法に基づき、単一油滴/水界面を経て進行するイオン移動や物質移動過程の詳細を解明した。また、これにとどまらず、微小油滴の化学反応においては、反応収率に油滴サイズ依存性が現れる場合があることを実験的に示すと同時に、レーザー誘起単一微小油滴形成現象を液/液抽出化学へ展開して成果を得ている。このような研究を通し、微粒子集合体を対象とする研究では解明することのできない新たな知見を得ることに成功し、単一微粒子化学の研究分野を開拓した。

2. 時間分解分光分析およびマイクロチップ化学に関する研究

上記の単一微粒子にかかわる研究のほか、以下のような新たな手法を取り入れて研究を進め、成果を挙げている。

時間分解全反射蛍光分光法による油/水界面化学の展開^{24)~29)}

油/水界面は、溶媒抽出や相間移動触媒などの分離現象・反応に重要な役割を果たす反応場であるが、その分子レベルの構造に関しては未知の部分が多く、さらに油/水界面の動的挙動に関する実験的研究は極めて限られていた。同君は、油/水界面の空間次元性に着目した全反射条件下における励起エネルギー移動や動的蛍光異方性などのピコ秒～ナノ秒蛍光ダイナミクス測定に基づき、油/水界面の微視的構造（平坦性、厚さなど）を明らかにするとともに、溶媒極性や水素結合機能、分子認識機能、プロトン移動反応性などの油/水界面機能を分子レベルから明らかにしている。

ポリマー基板マイクロチップの創製と化学的応用^{30)~37)}

同君は、1988年からレーザーと微細加工を用いた化学の研究を展開してきた。特に、1993年当時からポリマー基板マイクロチップに着目し、その作製法を開発・確立した。さらに、マイクロ電極やマイクロヒータを集積化したチップの開発も行い、これに基づいた分析・計測化学の研究や光・熱・電気化学反応の研究などに展開して成果を挙げている。特に、これらのチップと1で述べた種々の顕微計測法を組み合わせ、チップ中における種々の化学過程を空間分解計測することにより、マイクロチップ化学の特徴を明らかにしている。

以上、喜多村 昇君は単一微粒子および顕微計測という新しい視点から研究を進めるとともに、時間・空間分解計測やマイクロチップ化学の研究も展開して多くの成果を挙げており、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔東北大学大学院理学研究科 寺前紀夫〕

文 献

- 1) *Pure Appl. Chem.*, **67**, 79 ('95).
- 2) *Anal. Sci.*, **12**, 49 ('96).
- 3) *J. Phys. Chem.*, **99**, 4745 ('95).
- 4) *ibid.*, **100**, 1494 ('96).
- 5) *ibid.*, **100**, 6749 ('96).
- 6) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 997 ('96).
- 7) *ibid.*, **71**, 1065 ('98).
- 8) *ibid.*, **74**, 705 ('02).
- 9) *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2908 ('98).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, **418**, 129 ('00).
- 11) *J. Electroanal. Chem.*, **494**, 41 ('00).
- 12) *J. Org. Chem.*, **67**, 2524 ('02).
- 13) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4495 ('02).
- 14) *Anal. Chem.*, **68**, 409 ('96).
- 15) *ibid.*, **69**, 4304 ('96).
- 16) *ibid.*, **70**, 51 ('98).
- 17) *ibid.*, **70**, 105 ('98).
- 18) *ibid.*, **70**, 111 ('98).
- 19) *ibid.*, **71**, 842 ('99).
- 20) *ibid.*, **71**, 4338 ('99).
- 21) *Anal. Chem.*, **72**, 339 ('00).
- 22) *ibid.*, **73**, 366 ('01).
- 23) *ibid.*, **77**, 6055 ('05).
- 24) *ibid.*, **71**, 419 ('99).
- 25) *ibid.*, **71**, 3382 ('99).
- 26) *ibid.*, **73**, 2421 ('01).
- 27) *ibid.*, **75**, 6035 ('03).
- 28) *ibid.*, **76**, 5075 ('04).
- 29) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1983 ('01).
- 30) *Anal. Sci.*, **16**, 871 ('00).
- 31) *Anal. Sci.*, **19**, 391 ('03).
- 32) *ibid.*, **20**, 783 ('04).
- 33) *Lab. Chip*, **2002**, 231.
- 34) *Anal. Chem.*, **75**, 2086 ('03).
- 35) *Langmuir*, **19**, 8484 ('03).
- 36) *Analyst*, **128**, 1401 ('03).
- 37) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1331 ('04).

2003年度日本分析化学会学会功労賞受賞者

長谷部 清氏

(Kiyoshi HASEBE)
藤女子大学大学院人間生活学研究科教授



1939年香川県に生まれる。1964年立命館大学理工学部卒業。1966年北海道大学大学院理学研究科修士課程修了、1966年北海道大学助手、1970年同講師、1973年同助教授(一般教育等)、1992年同教授。1993年北海道大学大学院地球環境科学研究科教授、2003年同定年退官、名誉教授。同年藤女子大学大学院教授。1974～1976年コロラド州立大学博士研究員。北海道大学副学長補佐、文部科学省大学入試の改善に係る会議協議員、1998～2003年国大協第2常置委員会専門委員。本会常議員、理事、北海道支部長、*Anal. Sci.*、編集委員等を歴任。現在、本会北海道支部参与。

【業績】

電気化学検出法の開発と環境分析への貢献

長谷部 清君は、約40年間一貫してその時々遭遇する環境問題について、分析化学の立場から電気化学検出器を主体とする新規な分析法を考案し、それらの解決を達成してきた。ポーラログラフ法の定常波、いわゆる拡散電流を扱うほかに、異常波としての極大波を積極的に定量分析に取り入れる新規な手法、接触触媒反応を電気分析法に組み合わせる手法などを構築し、高選択及び高感度化、極微量検出能の開発・応用を展開してきた。

1. 化学反応を伴う反応系を利用する電気分析法の開発

同君は、当時環境汚染対象物として注目を集めていた合成洗剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩(ABS)を電気化学活性なメチレンブルー(MB)と錯体(イオン対)を形成させた後、有機溶媒に抽出し、MBの還元電流を計測することによりABSを間接定量する分析法を開発した¹⁾。この業績は同君の分析化学の研究における記念すべき第1報である。共存する妨害物質について吸光度分析法と比べて同程度であるが、検出感度では10～50倍の改善が図られた。MBを利用する他の分析法として、石油に含まれる硫黄をジメチル-*o*-フェニレンジアミンと反応させてMBに定量的に変換した後、電気分析検出法による高感度定量法の開発に成功している²⁾。

2. 極大波の積極的利用による高感度電気分析法の開発

同君のこの分野の研究として、自動車社会の到来に起因する冬期間のスライディングの利用による車粉塵公害に関するものがある。北海道のような雪国では春先、鼻炎アレルギー患者が急増し、その原因が車粉塵であることを実証するために、同君はスライディングの鉄である鉄に注目し、ターゲット金属として鉄の高感度分析法の開発に成功した。試料である降雪(冬季)と降雨(夏季)中の鉄をEDTAあるいはその類似化合物と次亜臭素酸の接触触媒反応系を構築することで、この増幅効果を利用して試料中の微量鉄の分析を行い、降雪中の鉄成分が降雨中のその10～50倍高濃度であり、この結果を基にスライディング(鉄)の身体への影響について行政へ提言した³⁾。

同様の接触触媒反応を用いる分析法に、小児がんの一つ神経芽細胞腫の罹患情報である乳幼児尿中のパニルマンデル酸の検出法がある。この手法は、札幌市衛生試験所との共同研究として発展し、がん患者の早期発見に貢献した⁴⁾。この手法はさらに流れ分析法(FIA)へと発展し、省力化に成功した⁵⁾。環境分析関連の問題では、化学肥料による環境水中の富栄養化が重要な問題となり、同君は、河川水中の硝酸塩の微量定量、また家畜飼料中の硝酸態窒素の高感度定量法を開発している⁶⁾。飼料中の高窒素含量は乳牛の腹部膨張を引き起こし、死をもたら

すために飼料の調整が必要であり、この問題が解決できた。酪農学園大学との共同研究としてその有用性と情報を的確に掌握できることとなった。

3. 環境ホルモンに関する研究

北海道羅臼漁業協同組合で漁業に携わる人が漁網による肌荒れに悩むとの情報から、漁網中の化学成分を分析する必要性が急務となり、同君は電気分析検出により高感度に分析できる手法を構築した⁷⁾。漁網中にはジブチルスズ化合物及びトリブチルスズ化合物が含まれ、これらの化合物が原因物質であることを実証できた。このことはその後、新聞にも取り上げられて話題となったが、当時これらの化合物が内分泌乱乱物質であることは知られていなかったが、昨今、環境汚染物質の一つとして注目されている。その後、同君は検出手法は異なるが、他の有機スズ化合物分析法の開発にも成功している⁸⁾。

4. 酵素触媒反応を利用する電気分析法の開発

同君は酵素触媒反応の特異性に着目し、新規な電気分析法の構築に成功した。バイオセンサーの開発⁹⁾、アゴ酵素利用によるバイオアッセイ¹⁰⁾などがあり、これまで定量が困難であった有機酸の簡便かつ高精度な分析法として注目された。

5. 地域社会への貢献

以上のように同君の研究業績は、電気分析検出法の高感度化にむけた手法の構築と、それに基づく分析法を用いて環境分析の問題解決に貢献しており、取り扱った環境試料は多岐にわたる。一方、同君は、教育者として、分析化学を志す多くの大学院生を育成・指導し、実社会に送り出し、さらに分析化学の啓蒙のために日本分析化学会北海道支部編集等の教科書・実験書の執筆にかかわるとともに、社会の要請に応じて開催された、北海道大学公開講座(札幌市教育委員会後援)や、札幌市生涯学習センター“ちえりあ”主催の市民講座の講師として環境分析の講演をするなど、学会活動の一端である社会貢献にも大きく貢献してきた。

以上、長谷部 清君の電気化学検出法の開発と環境分析に関する一連の業績は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[東北大学大学教育研究センター研究部 斎藤紘一]

文 献

- 1) 分析化学, 14, 491 ('65).
- 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 2110 ('70).
- 3) *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 323, 464 ('86).
- 4) *Anal. Chem.*, 59, 373 ('87).
- 5) *Analyst*, 112, 1593 ('87).
- 6) *Talanta*, 31, 319 ('84).
- 7) *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 310, 234 ('82).
- 8) *Anal. Sci.*, 9, 517 ('93).
- 9) *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 348, 1769 ('94).
- 10) *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 36, 157 ('95).

厚谷 郁夫 氏

(Ikuko ATSUYA
 (財)オホーツク地域振興機構理事長, 北見工業大学名誉教授・元学長)



1939年1月函館市に生まれる。1961年3月弘前大学文理学部理学科卒業。1961年4月、東北大学金属材料研究所技術補佐、同年8月助手、1971年2月助教授に昇格。その間、1968年、東北大学より理学博士授与、1968年8月～1970年7月までフンボルト留学生として、ゲッチンゲン大学無機化学研究所に留学。1971年4月北見工業大学助教授、1976年11月同大学教授に昇格。その間、1974年7月～1976年8月までハーバード大学医学部生物物理研究室客員研究員。1988年10月～1993年3月、北見工業大学学生部長兼任、1995年7月～1996年3月まで同大学付属図書館長兼任。1996年4月～2002年3月まで北見工業大学学長。2004年4月財団法人オホーツク地域振興機構理事長就任、現在に至る。

【業 績】

原子スペクトル分析の感度向上

厚谷郁夫君の「原子スペクトロメトリーの感度向上」は独創的な発想で新しい高感度分析方法を確立し、その応用を試みたものである。原子吸光分析法(AAS)の黎明期の頃、有機溶媒効果による感度増大について研究¹⁾し、原子吸光分析の原子化機構を明らかにし、その応用として有機溶媒抽出を用いた鉄鋼および種々の金属中の微量元素の定量を可能にした。さらに黒鉛加熱炉AASにおいては、世界で初めて黒鉛ミニチュアカップ(ミニ・カップ)を開発し、AASによる固体試料の直接定量法を確立した²⁾。この固体粉末試料のAASに関する一連の研究の成果は画期的なものであり、フレームレスAASの高感度化のための新しい展望³⁾⁴⁾を拓いた。

原子発光分光分析の高感度化に関する研究については、直流プラズマ光源の分光分析への応用を中心に分光分析光源としてのプラズマ光源について検討し、新しいプラズマ発光分光分析法を確立した⁵⁾。

1. フレーム AAS の高感度化と応用

フレーム AAS に関する研究としては、1969 年以降分析化学誌をはじめ日誌などに発表してきた。本研究では有機溶媒の添加あるいは抽出により測定感度が 3～10 倍増大することが明らかとなり、比噴霧効率と呼ぶ因子を導入することで、その効果を充分説明することができ、感度向上のための基本的考え方を示した。その主な応用として、MIBK 抽出法を利用したアルミニウム地金・合金中の微量鉄、微量銅あるいは種々金属中の微量亜鉛の定量法を確立した。

2. フレームレス AAS の高感度化とその応用

2.1 固体(粉末)試料の黒鉛ミニチュアカップ/AA 直接定量法の確立 中空陰極ランプからの光をさえぎることなく、固体・粉末試料を原子化部へ容易に充填し、かつ測定後容易に取り出せ、しかも連続的測定が可能な黒鉛ミニ・カップを開発した。ミニ・カップにより固体・粉末試料の AAS 直接定量を可能にし、いろいろな生物試料中の鉛、クロム、マンガン、ビタミン B₁₂ 中のコバルトなど多種元素の直接定量を可能にしたほか、ミニ・カップの特性についても検討した。また、試料の灰化段階で揮散しやすいカドミウム、ヒ素の直接定量ではマトリックスモディファイアの添加で直接定量が可能になることを明らかにした。検量線の作成方法について、独自に開発したマグネシウム-8-キノリノール共沈合成標準試料を用いる方法および 3 点評価標準添加法を提案することによって正確度の高い新しい方法を確立した。

2.2 生物粉末試料の前灰化濃縮/AAS 直接定量法の開発 生物粉末試料中の目的元素濃度が低すぎて AAS 直接定量法でも定量困難な試料に対して生物粉末試料の前灰化濃縮法を開発した。本法の応用としては、sub-ppm レベルのコバルト、ニッケル、鉛などの定量を可能にした。さらに本法を適用した場合の濃縮倍率が生物試料中のカリウム、マグネシウムなどの濃度に依存していることを明らかにし、濃縮倍率を求める実験式を提案した。目的元素がセレンの場合、前灰化濃縮のためのマトリックスモディファイアを開発したほか、このとき生じるカリウムのセレンに対する分光干渉についても明らかにした。

2.3 有機試薬共沈粉末試料の AAS 直接定量による高感度化 摩周湖水のような自然水試料中の sub-ppb レベルの超

微量元素の定量を可能にするため、有機試薬共沈粉末試料/AAS 直接定量法を開発した。多元素同時共沈を必要とするときはマグネシウム-8-キノリノール共沈が有効であり、選択的・特異的共沈が必要ならば、ジメチルグリオキシム-ニッケルまたはパラジウム系を用い、超微量金属共沈のための補助錯化剤を添加する方法を確立した。本法では、500～1000 倍の高感度化が可能になることを明らかにし、これら一連の研究を分析化学総説にまとめて発表した。

また、生物試料の分析において固液抽出/AAS 直接定量が可能であること、さらに鉄鋼中の 0.00001% レベルのカルシウムの定量においては、溶解に使用する酸のコンタミネーションのため定量不可能であるが、固体試料の直接定量では可能になることなど新しい方法を開発してきた。

3. プラズマ発光分光分析に関する研究

原子発光分析の分野においても、直流アークジェット光源の特性、特に温度分布、発光特性について明らかにし、その特性を活かして当時定量困難であった鉄鋼中の微量アルミニウム、ホウ素の定量、希土類元素の定量、あるいは鉄鉱石中のマグネシウム、カルシウムの同時定量を可能にした。

また、ヘリウムマイクロ波誘導プラズマを用いる発光分光分析においては塩化カリウム共存による感度増大の機構について明らかにしたほか、メタロエンザイム中の亜鉛の定量、水銀、ヒ素の定量を可能にした。

高周波アルゴンプラズマトーチ光源を用いる発光分光分析においては、多量の鉄の共存による増感効果および共存元素の影響が抑制されることを明らかにし、鉄鋼中の微量クロム、マンガン、モリブデンの定量を可能にした。また、ヒ素は水素化合物として高周波プラズマトーチに導入し、ヒ素の高感度分析が可能になることを明らかにした。

高周波誘導プラズマ(ICP)を光源として用いる研究では新しい試料導入・受光システムを開発し、ICP 発光分光分析法による固体試料の直接定量法を確立した。

4. 日本分析化学会への貢献

同君は 1962 年に本会へ入会し、1986 年 4 月から 1999 年 3 月まで 13 年間北海道支部幹事、1999 年から 2006 年 3 月まで 7 年間北海道支部参与として本会の発展に貢献してきた。その間、1878 年から 1990 年までの 2 年間、「分析化学」の編集委員を担当した。また 1991 年 9 月には ICAS '91 の組織委員として ICAS '91 Joint and Satellite "KITAMI" Conference を開催した。その他 1984 年～1994 年まで International Colloquium—Solid, Sampling with Optical Atomic Spectroscopy (隔年開催)の Scientific Committee のメンバーとして尽力してきた。この国際会議との関連で ICAS '91 の Satellite "KITAMI" Conference 開催を可能にするなど国際的にも貢献してきた。

以上、厚谷郁夫君の原子スペクトロメトリーの感度向上に関する一連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。

〔武蔵工業大学工学部 平井昭司〕

文 献

- 1) 日化, 1965(8), 1145.
- 2) 分析化学, 31, 708 ('82).
- 3) Fresenius' Z. Anal. Chem., 329, 750 ('88).
- 4) Anal. Sci., 13, 189 ('97).
- 5) Fresenius' Z. Anal. Chem., 225, 121 (1967).

1997年度日本分析化学会技術功績賞受賞者

大石公之助君

(Konosuke OISHI
旭川工業高等専門学校教授)

1938年3月北海道空知郡中富良野町に生まれる。1961年東北大学理学部物理学科卒業、1962年東北大学物理学専攻修士課程中退し、(株)日立製作所に入社。1973年那珂工場光学装置部主任技師、1986年計測器事業部副技師長を勤めた後、1996年同社を退社、現在に至る。1977年大河内記念技術賞、1982年関東地方発明表彰で東京通商産業局長賞、1983年全国発明表彰で科学技術庁長官賞を受賞。1993年工学博士(東北大学)。1994年北見工業大学客員教授。趣味は囲碁(五段)。

【業績】

原子スペクトル分析装置の開発と普及

大石公之助君は1962年(株)日立製作所に入社、米国Perkin-Elmer社との技術提携部門を経て、1965年から32年間、計測器事業部那珂工場において原子スペクトル及びプラズマイオンを応用した微量元素分析装置の開発に従事した。1986年より計測器事業部副技師長として勤務した後、1996年同社を退社し、現在旭川工業高等専門学校教授として在職している。(株)日立製作所において、世界初の多元素同時分析原子吸光分光光度計(Z-9000形)、後に各社のICP発光分析装置に採用されたプログラム逐次波長走査法の高周波プラズマ発光分析装置(M-300形)及び世界初の窒素のマイクロ波プラズマ(N₂-MIP)を用いたMIP-MS元素分析装置(P-7000形)を開発し、研究活動はもとより環境分析、医学、臨床検査、半導体デバイス製造工程など広い分野の微量分析の発展と普及に貢献した。それらの功績で大河内記念技術賞、東京通商産業局長賞、科学技術庁長官賞等を受賞している。以下に同君の主な業績について説明する。

1. 多元素同時分析原子吸光光度計の開発^{1)~11)}

原子吸光分析法が世に出た2~3年後の1968年に、既にA. Walshは多元素同時分析化への研究を進めていた。しかし当時の技術では、同時分析できる元素に制約がある、検量線のダイナミックレンジが狭い、という決定的な2点の不都合を解決できなかった。この後、多くの研究者が種々の方法を試みたがいずれも解決策とはならず、原子吸光分析法はその後約20年間も、一元素ずつの分析法にとどまらざるを得なかった。しかし同君



は以下の新技術を開発して、これらの課題を解決し世界に先駆けて多元素同時分析原子吸光法の実用化を可能にした。

第一に、多波長の同時バックグラウンド補正の課題があった。この目的には、同君らが発明した“試料に磁場を加える偏光ゼーマン法”^{1)~6)}が最適であり、この採用により測光法の課題を解決した。次に、光学系では複数の光線を1本に束ねて、一つの高温炉に導く必要があった。そこで同君は、天体観測で用いられるCassegrain-typeの焦点光学系の応用に気づき、4本の中空陰極ランプから放射される光線を1本に束ねる方法を考案した^{7)~9)}。更に、原子吸光光度法のダイナミックレンジが1~2けたで狭いという課題があった。原子吸光分析のダイナミックレンジを3~4けたまで拡大しなければ、試料の濃度が多岐にわたる多元素の同時分析はできない。この課題に対して同君は、一定の吸光度における吸収スペクトルの時間幅を計測する方法を開発した¹⁰⁾¹¹⁾。この方法によりダイナミックレンジを3~4けたにまで拡大するという目的を達成した。同君による多元素同時分析原子吸光光度計の開発により、研究活動はもとより環境試料分析の能率向上、内標準法による医学、臨床検査分析の精度向上、電子材料の製造工程における不純物管理の能率向上など、世界11か国にわたり広い応用分野において利用され、分析技術の精度及び能率の向上に貢献し、大きな影響を与えた。

2. マイクロ波プラズマ発光分析装置の開発^{12)~14)}

1960年の初期から、世界的に溶液試料の発光分析法の研究が活発に進められた。当時の最大の難問は、高温

プラズマに溶液試料をどうすれば効率よく導入できるかであった。一方、従来のアーク、スパーク光源に比べてはるかに安定な高周波プラズマトーチを生かす分光器についてはあまり目を向けられていなかった。当時、多項目の測定を行うには高価で分析波長の変更が困難な、多チャンネルの分光器を用いることが常識とされていた。この時期に、同君は画期的なプログラム逐次波長走査法を考案した¹²⁾¹³⁾。そして、絶えず波長校正を行うことにより分光器の精密な温度制御を不要化した。その結果、発光分析装置の小型化、低価格化が促進されることとなった。この発明¹⁴⁾は ICP 発光分光分析装置の登場よりも数年早く、1970 年に高周波プラズマ発光分析装置 (M-300 形) に採用した。後に、世界初の MIP 光源は単峰温度分布のため共存物の干渉において ICP 光源に凌駕される結果となったが、発光分析用途の分光器については、その後の ICP 発光分析装置が同君の発明によるプログラム逐次波長走査法の考え方を採用するところとなり、装置の小型化、低価格化、操作性の向上に与えた影響は極めて大きい。

3. マイクロ波プラズマ質量分析装置の開発^{15)~17)}

1986 年ころから V. A. Fassel らのグループにより開発された誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) が普及するにつれ、アルゴン及びその化合物イオンによる分光干渉のため、分析できる元素に制約があることが指摘されはじめた。そこで同君はこの改善を図るため、高周波プラズマ発光分析装置 (M-300 形) を共同開発した村山精一氏とともに、放電ガスの選択性に優れた MIP のドーナツ温度分布化の検討を開始した。1988 年に岡本幸雄氏の共同研究への参画を得て、ICP と類似のドーナツ温度分布を持つ N₂-MIP をついに誕生

させた¹⁵⁾。そして 1990 年に世界初の N₂-MIP をイオン源とする MIP-MS 元素分析装置 (P-7000 形) を実用化した¹⁵⁾。

また、同君はこの世界初の N₂-MIP の質量分析装置の普及にも力を注いだ。妨害スペクトルが少なく水溶液以外の有機溶媒試料及び気体試料の直接分析が可能等の特徴により、装置は半導体デバイス製造用途の高純度有機溶媒から医学分野の生化学試料分析に応用され始め、未知の ppt レベルの分析を開拓するところとなった。

同君は、上記以外にも日本における 1970 年代の微量金属分析に革新をもたらした国産初の原子吸光度計 (207 形) の光学系を設計した。二波長分光光度計 (356 形) から展開された二波長測光法は臨床検査の血液自動分析装置に応用され、世界中に広く用いられている。

以上、大石公之助君の原子スペクトル分析装置の開発と普及に関する一連の業績は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔広島大学理学部 熊丸尚宏〕

文 献

- 1) 特許, 1030510 ('73).
- 2) 同上, 1050317 ('73).
- 3) 同上, 1065720 ('76).
- 4) U. K. Patent, GB2085157B ('81).
- 5) U. S. Patent, 4449820 ('84).
- 6) *ibid.*, 4867562 ('89).
- 7) EU. Patent, 0390072B1 ('90).
- 8) U. S. Patent, 494825 ('90).
- 9) Deutshes Patent DE3701783C2 ('87).
- 10) 分光研究, 39, 88 ('90).
- 11) *Anal. Sci.*, 2, 109 ('86).
- 12) 日立評論, 53, 665 ('71).
- 13) Proceedings of IUPAC '73ed., p. 83 ('73).
- 14) 特許, 826061 ('70).
- 15) 日本分析化学会第39年会講演要旨集, p. 454 ('90).
- 16) *Spectrochim. Acta*, 49B, 901 ('94).
- 17) *Anal. Chem.*, 67, 1568 ('95).

1997年度日本分析化学会奨励賞受賞者

古月 文志 君

(Bunshi FUGETSU (Wenzhi HU)
北海道大学大学院理学研究科助手)



1963年11月中国吉林省に生まれる。1985年東北電力学院(中国)卒業、1993年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。日本学術振興会特別研究員、通産省工業技術院資源環境技術総合研究所技官を経て、1996年北海道大学大学院理学研究科助手となり、現在に至る。名古屋大学では原口紘彦教授の指導を受け「Multi-Functional Liquid Chromatography Using Bile Micelle-Coated Stationary Phase」により工学博士の学位を得る。現在はオーストラリア国タスマニア大学客員研究員(文部省在外研究員、Paul Haddad 教授)。

【業績】

両性分子型固定相を用いる液体クロマトグラフィーの開発

従来のイオンクロマトグラフィーでは、1) 電気伝導度等のはん用検出法では超微量レベルの検出が不可能である、2) 陽イオンと陰イオンを同時に分離できない、3) 生体試料では除タンパク前処理が必要である、などの問題があった。古月文志君は、これらの問題を解決するために、正・負両電荷を同時に有する分子(両性分子)を固定相に取り込み、純水を移動相とする全く新しいイオンクロマトグラフィーを開発した。更に、陰・陽両イオン種の同時分離法、並びにイオン交換基封入型ミセルを用いる生体試料直接分析用固定相の開発にも成功した。以下にその研究成果の概要を紹介する。

1) 両性分子を固定相に、純水を移動相に用いる静電イオンクロマトグラフィー: 試料が両性分子固定相を通過すると、試料中の陽イオンは固定相の負電荷に引かれると同時に正電荷に反発され、陰イオンも同様に引力と斥力を受ける。そのため、従来のイオン交換固定相と比べて、固定相への保持は弱く、追い出しイオンが不要であるため溶出は純水で十分である。すなわちこの方式ではイオン交換を必要としない。この分離分析法を、静電イオンクロマトグラフィー¹⁾²⁾と命名した。純水は電気伝導度が極めて低いため、従来法と比べ、シグナル/ノイズ比が飛躍的に向上し、超微量レベルを直接検出することが可能となった³⁾⁴⁾。この方法の実際的应用も試みられている^{5)~7)}。

2) 強/弱-両性分子固定相を用いる陰・陽イオンの同時分離法: 弱陰イオン交換機能と強陽イオン交換機能とを併せ持つ分子を固定相として用い、陰・陽イオン同時分離型イオンクロマトグラフィーを開発した。陰イオンの分離は上記の静電機構により、また陽イオンの分離は通常のイオン交換機構による^{8)~10)}。すなわち、このタ

イプは、複合型イオンクロマトグラフィーである。この研究成果により、装置の簡便化、はん用化、小型化、省エネルギー化及び効率化が実現した。

3) 生体試料分析用イオン交換基封入型ミセル固定相の開発: イオン交換基が内部に閉じ込められているコール酸やその誘導体のミセルを固定相として用い、生体試料を除タンパク前処理することなく、直接注入して分離分析できる新手法を開発した^{11)~15)}。生体試料がこのような固定相を通過する際、小サイズのイオンはイオン交換によって保持・分離され、一方、タンパク質などの高分子量成分はミセルに入ることができないため、迅速に排除・溶出される。本法を用いて光学異性体も同時に分離できる¹⁶⁾。

以上、古月文志君の研究は、イオンクロマトグラフィーについての新しい原理の導入を含む基礎研究^{17)~19)}、並びにイオンクロマトグラフィー以外の流れ分析法の各分野^{20)~26)}への応用・展開に関するものであり、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔東北大学大学院工学研究科 四ツ柳隆夫〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **65**, 2204 ('93).
- 2) *ibid.*, **66**, 2514 ('94).
- 3) *ibid.*, **67**, 3713 ('95).
- 4) *J. Liq. Chromatogr.*, in press.
- 5) *J. Chromatogr.*, **723**, 251 ('96).
- 6) *Anal. Chim. Acta*, **322**, 43 ('96).
- 7) *ibid.*, **299**, 249 ('94).
- 8) *Anal. Chem.*, **66**, 765 ('94).
- 9) *Anal. Sci.*, **11**, 999 ('95).
- 10) *J. Liq. Chromatogr.*, in press.
- 11) *Anal. Chim. Acta*, **285**, 335 ('94).
- 12) *ibid.*, **289**, 231 ('94).
- 13) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1420 ('94).
- 14) *Anal. Chim. Acta*, **267**, 141 ('92).
- 15) *Anal. Sci.*, **8**, 507 ('92).
- 16) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1967 ('93).
- 17) *Chromatographia*, **33**, 58 ('92).
- 18) *ibid.*, **33**, 63 ('92).
- 19) *J. High Resolut. Chromatogr.*, **15**, 275 ('92).
- 20) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 966 ('93).
- 21) *J. Chromatogr.*, **517**, 257 ('90).
- 22) 分析化学, **38**, 419 ('89).
- 23) 環境科学会誌, **2**, 41 ('89).
- 24) *Anal. Chim. Acta*, in press.
- 25) *J. Chromatogr.*, **557**, 441 ('91).
- 26) *Anal. Sci.*, **7** (suppl.), 135 ('91).

石坂昌司氏

(Shoji ISHIZAKA
北海道大学大学院理学研究科助手)



1972年北海道に生まれる。1995年北海道大学理学部化学科卒業、1997年同学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。1998年同学大学院理学研究科化学専攻博士課程を中退、北海道大学大学院理学研究科助手に採用され現在に至る。この間、喜多村 昌教授の指導を受け、「Time-Resolved Total Internal Reflection Fluorometry Study on Chemical and Structural Characteristics at Liquid/Liquid Interfaces」で博士(理学)の学位を得る。現在は、分子認識場としての油水界面の特異性に関する研究を行っている。趣味は、重要文化財めぐり。

【業績】

時間分解全反射蛍光法による液液界面の微視的構造と機能評価

液液界面は、溶媒抽出や相間移動触媒などの分離現象・反応に重要な役割を果たす反応場であるが、その分子レベルの構造に関しては未知の部分が多い。「水と有機溶媒が接した界面において、水分子と有機分子は、どの程度混ざり合っているのか」という問題に明確に答えた実験結果は、これまでほとんど見られない。石坂昌司氏は、液液界面の空間次元性に着目し、二つの実験的手法を提案した。これらの手法に基づき、液液界面の微視的構造と界面張力との間に相関性があることを初めて実験的に証明した。また、界面の微視的構造と溶媒環境の特異性の評価や分子認識場としての界面の特異性に研究を展開し、顕著な成果を挙げている。以下に、同君の主要な業績を記す。

1. 液液界面の微視的構造に関する実験的評価法の提案

液液界面における反応や現象の解明には、界面の分子レベルでの構造に関する知見が必要不可欠である。これまでに、熱力学および電気化学的手法を用いた液液界面に関する研究が広く行われ、早くから界面の微視的構造解明の重要性が指摘されていた。近年、分子動力学計算によるコンピュータシミュレーションや、SHGやSFG、準弾性レーザー散乱法などの界面選択的分光学的手法によって、界面の微視的構造に関する活発な議論がなされている。このような研究背景のもと、同君は、時間分解全内部反射蛍光法を用い、液液界面の微視的構造を評価する新たな実験的手法を提案した^{1)~3)}。すなわち、液液界面に吸着した分子の回転次元性を評価することにより、液液界面の厚さを見積もることができることを提案した³⁾。また、更に広範囲での界面の空間的な乱れの評価法として、界面吸着分子間での励起エネルギー移動による消光反応のダイナミクスを解析する手法を提案し、種々の液液界面系に適用して成果を挙げた³⁾。

これらの新手法による測定結果から、水/四塩化炭素界面は、分子レベルでシャープな界面(<10 Å)であり、比較的広範囲(~70 Å)で平らな界面を形成していることを明らかにした。一方、水/1,2-ジクロロエタン界面は、厚さ~10 Åの界面が70 Åの空間範囲において揺らいていることを示した。以上の結果を、分子動力学計算の結果と比較、考察し、ナノメートル層における液液界面構造を詳細に論じた。また、他の溶媒系においても系統的な実験を行い、吸着分子の回転自由度および励起エネルギー移動の次元が、界面張力および溶媒間の溶解度との間に相関性を示すことを実験的に見いだした⁵⁾。以上の結果は、関連する研究分野に有用な知見を与えるものである。

2. 液液界面の溶媒環境が有する特異性の評価

液液界面は、厚さが1ナノメートル程度と極めて薄い領域において、溶媒構造、静電ポテンシャル、分子間相互作用等が急激に変化する特異な二次元空間である。そのため、液液界面は、バルク中とは異なる反応挙動が期待される特異な反応場として注目されている。同君は、界面の溶媒環境と微視的構造の関係に関する系統的な研究を展開した。

動的蛍光異方性の手法を液液界面に適用し、界面に吸着した蛍光プローブ分子の回転緩和速度を測定することにより、界面の溶媒粘度は水相と有機相の間であり、有機相の粘度に依存して変化することを実験的に明らかにした²⁾。

また、界面吸着分子の蛍光ダイナミクスの解析から、界面に吸着した分子が受ける界面の極性を実験的に評価し、界面における溶媒極性が水相と有機相のほぼ中間であることを実験的に検証するとともに、界面の微視的構造がその極性に影響することを初めて見いだした⁴⁾。これらの結果は、界面における反応機構や輸送現象を理解するうえで、有用な知見を与えるものである。

3. 液液界面の微視的構造に基づいた機能反応への展開

上記の液液界面の微視的構造と溶媒環境の特異性に関する研究から、液液界面に吸着した分子はバルク水相に比べ分子の運動性が規制されること、更に、界面は溶媒極性がバルク水相に比べ低いという性質を有することから、タンパク質の結合部位に類似した反応場であると捉えた。これらの点に着目し、生体反応を模倣して、水相にリポフラビン分子を、四塩化炭素相に人工レセプター分子を溶解させ、液液界面にモデル系を構築した。分子認識前後におけるリポフラビン分子の体積の変化を、分子回転速度の変化として評価することにより、液液界面を隔てて形成される三点水素結合を介した分子認識錯体の直接測定に成功した⁶⁾。この研究は、水溶性イオンや分子の分子認識場としての液液界面機能の新たな実験的評価法を提示している。

以上のように、石坂昌司氏は、液液界面における分子運動や蛍光寿命ダイナミクスを巧みに利用し、新しい方法論を提案した。同君の液液界面構造と機能に関する系統的な研究アプローチと実験結果は、界面分析化学の発展に貢献するところが大きい。

[大阪大学大学院理学研究科 渡會 仁]

文献

- 1) *Anal. Sci.*, **12**, 701 ('96). 2) *Anal. Chem.*, **71**, 419 ('99).
3) *ibid.*, **71**, 3382 ('99). 4) *ibid.*, **73**, 2421 ('01). 5) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1983 ('01). 6) *Anal. Chem.*, **75**, 6035 ('03).