

大 谷 肇 氏

(Hajime OHTANI
名古屋工業大学大学院工学研究科 教授)



1958 年 2 月 8 日愛知県名古屋市に生まれる。1980 年名古屋大学工学部合成化学科卒業、1985 年同大学院工学研究科合成化学専攻博士後期課程単位取得満期退学、同年工学博士（名古屋大学）。1986 年名古屋大学工学部助手、1995 年同大学理工学総合研究センター助教授、1998 年同大学院工学研究科助教授、2005 年名古屋工業大学大学院工学研究科教授、現在に至る。1992 年日本分析化学会奨励賞、2012 年りそな中小企業振興財団中小企業優秀新技術・新製品賞産学官連携特別賞、2015 年「分析化学」論文賞、2016 年「分析化学」論文賞、2019 年日本塗装技術協会賞編集委員長賞受賞。2008～2009 年度本会高分子分析研究懇談会運営委員長、2013 年度中部支部長を歴任。現在、日本化学会東海支部長。

【業 績】

試料の分解反応を利用する実用ポリマー材料分析法の開発と応用

今日の社会において不可欠なものとなっている各種ポリマー材料は、組成や構造が複雑な混合系であり、その分析はしばしば大きな困難を伴う。大谷 肇君は、こうした複雑な分析対象に対しては、あえて試料を分析可能な状態まで分解して生成物を詳細に解析し、その情報を手掛かりに元の化学構造を明らかにする方法が効果的かつ実用的であるとの考えから、分解反応を利用する材料分析手法の開発と高性能化、および様々な実用ポリマー分析への独創性の高い応用研究を精力的に行ってきた。以下に同君の主な業績を紹介する。

1. 分解分析システムの機能拡張と高性能化^{1)~7)}

熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) に代表される熱分解分析法に関して、同君は、装置メーカーとも協力しながら長年にわたって分析システムの開発と高性能化を進めてきた。その結果、現在では国際的にも他の追随を許さない優れた熱分解分析システムとして、国内外の様々な分野で幅広く用いられている。しかし、本手法は制御が難しい熱分解反応を利用していること、および揮発性生成物のみが解析対象となる GC を用いていることから、本質的な制約があり、大きな課題となっていた。そこで同君は、GC よりも解析対象が格段に広い液体クロマトグラフィーや質量分析法により、豊富な構造情報を含む低揮発性分解生成物を含めて分析することを可能にする独自の熱分解ユニットを開発した。また同君は、有機アルカリを分解反応試薬として用いる反応熱分解法により、通常の熱分解 GC-MS では測定が難しい、各種縮合系ポリマー試料などの詳細な化学構造解析を可能にできた。

2. 不溶性ポリマー材料の架橋ネットワーク構造の精密解析^{8)~19)}

同君は、熱分解 GC-MS の手法により、多元共重合組成の精密分析や、立体規則性、分岐、末端基などの微細構造の高感度解析が可能であることを、世界に先駆けて次々に発表してきた。中でも、架橋ネットワーク構造は、その形成がポリマーを不溶化させるため最も難しい解析課題であるが、同君はまず反応熱分解 GC-MS により、紫外線硬化樹脂の化学構造、および樹脂材料の加熱成型過程やリサイクリング工程で形成される架橋構造などを詳細に解析することに成功した。加えて、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-MS) と試料の超臨界メタノール分解を組み合わせた独自の手法を開発し、紫外線硬化樹脂中に重合度 1000 を超える非常に長連鎖

の架橋ネットワークが形成されていることを実証した。さらに、高分解能 MALDI-MS の活用により、より構造が複雑な共重合型の紫外線・電子線硬化樹脂の架橋ネットワーク構造の詳細な解析にも成功するとともに、従来不明確であった電子線硬化メカニズムを初めて明らかにし、大きな注目を得ている。

3. ポリマー材料の劣化状態の解析と劣化メカニズムの解明^{20)~22)}

有機物であるポリマー材料は、その使用による経年劣化が不可避であり、その状態変化の解析と評価が一般に必要となる。しかし、ごくわずかな組成や構造の変化が、材料物性の著しい低下を招くことが少なくないため、その解析は容易ではない。そこで同君は、微量・微細構造をも高感度に解析できる熱分解分析法の特性を生かして、各種ポリマー材料の劣化解析にも取り組み成果を上げてきた。さらに、その解析対象を文化財などにも拡張して、その保存修復に大きく寄与する成果を上げた。

4. 質量分析法および分離分析法の新たな展開^{23)~27)}

同君は、試料の分解反応を利用する分析法の基礎となる、分離分析法および質量分析法の新たな展開に関する基礎研究を、共同研究者との協力により行ってきた。その結果、ポリマー試料の新たな泳動分離分析や質量分析などの実現に成功した。

以上、大谷 肇君は、熱分解分析研究に関して国際的にも当該分野をリードする研究者として高く評価されている。さらに、質量分析法などを中心としたポリマー材料分析全般にも幅広く取組んで数々の研究成果を上げてきた。これらの業績は分析化学の発展に貢献するところ大である。

〔名古屋大学大学院工学研究科 馬場嘉信〕

文 献

- 1) 分析化学, **59**, 693 ('10).
- 2) *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **106**, 160 ('14).
- 3) *ibid.*, **113**, 22 ('15).
- 4) *ibid.*, **113**, 165 ('15).
- 5) *RSC Adv.*, **6**, 46108 ('16).
- 6) *Anal. Chem.*, **88**, 5462 ('16).
- 7) *Anal. Sci.*, **33**, 1085 ('17).
- 8) *Macromolecules*, **33**, 8173 ('00).
- 9) *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 85 ('02).
- 10) *Macromolecules*, **36**, 4750 ('03).
- 11) *Anal. Sci.*, **21**, 513 ('07).
- 12) *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 1781 ('08).
- 13) *Polym. Chem.*, **1**, 1056 ('10).
- 14) 分析化学, **60**, 239 ('11).
- 15) *Anal. Sci.*, **27**, 1053 ('11).
- 16) *Mass Spectrom.*, **3**, S0041 ('14).
- 17) *Anal. Sci.*, **31**, 79 ('15).
- 18) *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **124**, 677 ('17).
- 19) *Polym. Chem.*, **8**, 1155 ('17).
- 20) *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1467 ('09).
- 21) *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 460 ('09).
- 22) *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 671 ('13).
- 23) *Anal. Sci.*, **30**, 767 ('14).
- 24) 分析化学, **64**, 451 ('15).
- 25) 同上, **65**, 737 ('16).
- 26) *Anal. Sci.*, **35**, 169 ('19).
- 27) *Analyst*, **114**, 3428 ('19).

竹 中 繁 織 氏

(Shigeori TAKENAKA)
(九州工業大学工学研究院 教授)

1959 年 9 月福岡県に生まれる。1982 年九州工業大学環境工学科卒業。1985 年九州大学総合理工学研究科博士後期課程中途退学。1985 年九州大学工学部助手。1988 年「ビリジン系 N-メチリドとオレフィン類との 1,3-双極性環状付加反応」により工学博士（九州大学）。1991 年 4 月九州工業大学情報工学部助教授。1994 年 4 月～1995 年 3 月文部省在外研究員として米国ジョージア州立大学 W. David Wilson 教授に師事。1996 年 4 月九州大学工学部転任。2005 年九州工業大学工学部教授。本学会九州支部長、分析化学討論会実行委員長を歴任。2015 年高分子学会三菱化学賞。2018 年日本分析化学会「分析化学」論文賞。趣味は考古学。



【業 績】

四本鎖 DNA 構造を利用した新しい分析法の開発

竹中繁織君は、四本鎖 DNA 構造形成に注目して分光学的及び電気化学的バイオセンシング法の開発を独創的なアプローチにより展開した。生体内のカリウムイオン、ナトリウムイオンを蛍光イメージングできる試薬を開発するとともに、癌マーカーとして知られているテロメラーゼの簡便な電気化学的検出法を開発し、口腔癌診断へ展開した。これらの成果は四本鎖 DNA 構造を巧みに利用することによって初めて実現できたものである。以下に同君の主な業績の概要を 2 項目に分けて要約する。

1. 生体内のカリウムイオンまたはナトリウムイオンのレシオ型リアルタイム蛍光イメージング試薬の開発^{1)~11)}

生体内のカリウムイオン、ナトリウムイオンは膜電位の調節に重要な働きを担っており、脳や神経の活動に重要であることは古くから知られている。しかし、均一水溶液中でこれらアルカリ金属イオンを選択的にイメージングできる試薬は開発されていなかった。同君は、グアニン (G)-リッチな DNA が四本鎖構造を形成する際にカリウムイオンによって安定化されることを明らかにし、これをカリウムイオンのレシオメトリー蛍光イメージングへ展開した。すなわち、四本鎖 DNA 形成可能な DNA 断片の両末端に蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) 可能な色素対を導入したプローブを構築し、これがカリウムイオン存在下で四本鎖構造を形成して FRET が起こることを明らかにした。最終的に均一水溶液中で 200 倍以上のナトリウムに対するカリウム選択性を実現した。この試薬にビオチンを導入することによって細胞質に留め、アポトーシス過程における細胞からのカリウムイオン流出をリアルタイムでイメージングすることに世界で初めて成功した。更に糖鎖を介してこの試薬を細胞表面に局在化させることに成功し、細胞表面上でのカリウムイオン濃度変化のイメージングも世界に先駆けて成功している。同君はこれらの試薬を potassium sensing oligonucleotide (PSO) と名付けている。

同君は、更に DNA 配列による四本鎖構造の違いと DNA 配列の改変によってナトリウムイオンで効果的に四本鎖を形成する配列を見だし、FRET 色素対の導入によってナトリウムイオンを蛍光イメージングできる試薬、sodium sensing oligonucleotide (SSO) の開発に成功している。

本開発によって神経や脳の解析に加え、イオンチャネルを標的とした医薬品の安全性試験における有用なツールを提供できると期待される。

2. 電気化学的テロメラーゼアッセイを利用したがん診断チップの開発^{12)~20)}

細胞が癌化するとテロメラーゼと呼ばれるテロメア DNA を

伸長する酵素が発現するようになり、不死化する。従って、テロメラーゼ活性を検出することができれば癌診断が可能となる。しかし、テロメラーゼは不安定な RNA を含む複合タンパク質であるので簡便な検出法が期待されていた。

同君は、これまでフェロセン化ナフタレンジイミド FND を利用した遺伝子の電気化学的検出法を世界に先駆けて開発し、癌関連遺伝子の検出を実現してきた。FND は縫込み型インターカレータであり、この性質を利用して DNA プローブ修飾電極と組み合わせ電気化学的 DNA チップを開発してきた。

最近、ナフタレンジイミドが四本鎖 DNA にも強く結合することが明らかとなってきた。同君は、電子過剰な G-カルテットと電子欠乏性のナフタレンジイミドのスタッキング相互作用に着目し、より強く四本鎖構造に結合する FND 誘導体を見出した。これを DNA 修飾電極と組み合わせ、テロメラーゼにより伸長された DNA がつくる四本鎖構造の検出に成功した。九州歯科大学口腔外科との共同研究により従来法に比べ高感度で、口腔内のブラッシングのみという非侵襲癌診断を可能にした。現在、様々な種類の癌に対する診断法に発展させている。

さらに同君は環状ナフタレンジイミドが四本鎖構造に特異的に結合することを見出した。四本鎖構造はテロメア DNA だけでなく癌遺伝子のプロモーター領域にも見いだされており、同分子がこれらの検出に有用であることを明らかにした。この環状ナフタレンジイミドにフェロセンを導入した電気化学活性リガンドは、それを実現する試薬として世界的に評価されている。

以上、竹中繁織君は、四本鎖 DNA 形成促進を利用してカリウムイオンのレシオ型蛍光イメージング試薬 PSO の開発に成功した。さらに DNA 配列の改変によってナトリウムイオンの蛍光イメージング試薬 SSO の開発にも成功した。加えて四本鎖 DNA に対する電気化学活性リガンドによって高感度なテロメラーゼ活性検出を実現し、口腔癌の臨床診断へ展開した。これらの業績は分析化学の発展に貢献するところ大である。

〔理化学研究所 前田瑞夫〕

文 献

- 1) *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14286 (2002).
- 2) *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 1006 ('03).
- 3) *Angew. Chem.*, **44**, 5067 ('05).
- 4) *Spectrochimica Acta Part A*, **64**, 835 ('06).
- 5) *ChemBioChem.*, **7**, 1730 ('06).
- 6) *Anal. Chim. Acta*, **581**, 125 ('07).
- 7) *Bioorg. Med. Chem.*, **16**, 9871 ('08).
- 8) *Spectroscopy*, **24**, 325 ('10).
- 9) *Anal. Sci.*, **27**, 1167 ('11).
- 10) *ibid.*, **35**, 85 ('19).
- 11) *Chem. Commun.*, **48**, 4740 ('12).
- 12) *Anal. Chem.*, **72**, 1334 ('00).
- 13) *Nucl. Acids Res.*, **32**, e141 ('04).
- 14) *Anal. Chem.*, **77**, 7304 ('05).
- 15) *ibid.*, **84**, 1772 ('12).
- 16) *Clin. Chem.*, **59**, 289 ('13).
- 17) *Chem. Commun.*, **50**, 5967 ('14).
- 18) *Electroanalysis*, **28**, 503 ('16).
- 19) *J. Inorg. Biochem.*, **167**, 21 ('17).
- 20) *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **27**, 329 ('17).

辻 幸 一 氏

(Kouichi TSUJI
大阪市立大学大学院工学研究科 教授)



1963 年 6 月 11 日兵庫県に生まれる。1992 年東北大学大学院工学研究科博士課程修了（博士（工学））。同年同大学金属材料研究所助手，2002 年大阪市立大学大学院工学研究科助教授，2008 年同教授，現在に至る。1998～1999 年ベルギー・アントワープ大学にて客員研究員（JSPS 特定国派遣研究者）。2000 年英国バース大学にて客員研究員。2001 年スイス・バーゼル大学と IBM チューリヒ研究所にて文科省在外研究員。2004～2007 年 JST さきがけ研究員。1997 年日本分析化学会奨励賞，2012 年大阪ニュークリアサイエンス協会賞を受賞。2015 年より X 線分析研究懇談会委員長。2017～2018 年度日本分析化学会近畿支部支部長・本会理事。

【業 績】

高感度化と多次元化を目指した新規 X 線元素分析法の開発と応用研究

辻 幸一氏は，X 線全反射現象の理解と利用を軸として，X 線分析法の高感度化と，微小部から深さ方向元素分析，二次元・三次元元素分布解析へと多次元化を目指した装置開発と基礎応用研究に取り組んできた。以下に同君の主な業績を紹介する。

1. 高感度蛍光 X 線表面分析法の開発と国際標準化^{1)～6)}

全反射蛍光 X 線（TXRF）分析法は開発当初から半導体ウェーハの迅速な表面分析法として研究が進められてきた。辻君は薄膜解析を目指して斜入射・斜出射条件下での蛍光 X 線強度計算法を確立するとともに，TXRF 法の微量分析法としての特徴に注目し，反射板を利用した多重反射による TXRF 法の高感度化を提案するなど独自に研究を進めた。また，TXRF 定量分析精度の向上を目指して，レジストパターン膜を有する試料保持基板を考案し，試料液滴から薄膜様乾燥痕を再現性よく作製することに成功した。同君は TXRF 法をいくつかの環境・バイオ試料に適用し，本手法の有効性を実証するとともに，ISO/TC201 の活動を通じて TXRF 分析法の国際標準規格の発行にも尽力した。

2. 斜出射 X 線分析法の開発と局所表面元素分析^{7)～11)}

X 線領域にも光学における相反定理が成り立つことから，X 線全反射測定の前過程，すなわち X 線を試料表面からすれすれの角度で検出しても TXRF 法と同様の分析特性が期待される。そこで，同君は電子プローブ微小部 X 線分析法に斜出射法を適用し，その有効性を実証してきた。さらに同手法を荷電粒子励起 X 線発光法や微小部 XRF 法にも展開し，材料表面の局所元素分析を可能とする斜出射 X 線分析法としてその体系化に取り組んだ。

3. 共焦点型微小部 XRF 分析装置の開発^{12)～24)}

同君は，実験室において微細 X 線ビームを得るために，ポリキャピラリー X 線集光素子の分析特性を詳細に評価した。同君はこの X 線集光素子を微小部 XRF 分析に適用し，この研究に関して先導的な役割を果たした。特にこの素子を励起側と検出側に利用する共焦点型微小部 XRF 分析（CM-XRF）の研究に取り組み，二波長励起の CM-XRF 装置や世界最高レベルの空間分解能を有する真空仕様の CM-XRF 装置の開発に成功した。

同君は CM-XRF 法における試料の走査によって，いくつかの分析モードが選択できることに着目し，その有効性を示して

きた。例えば，自動車塗膜片に対してはその試料に特徴的な深さ方向元素分布が非破壊的に得られることを明らかにし，工業製品に対して特定の分析深さでの試料内部構造を元素分布として可視化できることを示した。さらに同君は，CM-XRF 法を溶液試料に世界で初めて応用し，塩水中での鉄鋼試料の腐食過程を「その場」モニタリングすることにも成功した。

4. 蛍光 X 線元素イメージング法の開発^{25)～30)}

同君は走査型 XRF イメージングの研究と並行して，二次元 X 線検出器（X 線カメラ）を用いた非走査 XRF イメージングの研究も進め，顕著な成果を得ている。元素識別イメージングを行うために，X 線カメラに分光機能を付加することを考え，以下の 2 手法により研究を進めた。その一つは波長分散型 XRF イメージングであり，同君は，二次元コリメーターを利用することで分光結晶による波長分散後の XRF 強度分布を X 線カメラで可視化することに成功した。本法は元素毎に回折角を走査する必要があるものの，広い分析視野からの特定元素の分布情報を極短時間に可視化できる特徴がある。

もう一つの方式は，エネルギー分散型 XRF イメージング法であり，同君は X 線カメラと試料間に直線型ポリキャピラリー素子を配置し，シングルフォトンカウンティング解析によって多元素同時イメージングできることを実証した。加えて，同君は圧縮センシング技法を用いた画像再構築により高解像度化を研究しており，実用化が期待されている。

以上，辻 幸一氏は，蛍光 X 線分析の高感度化と多次元化に取り組み，X 線分析により得られる情報量を飛躍的に高め，その応用分野を開拓してきた。これらの業績は，分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔京都大学大学院薬学研究科 石濱 泰〕

文 献

- 1) *X-Ray Spectrom.*, **31**, 358 ('02). 2) *ibid.*, **45**, 197 ('16). 3) *Spectrochim. Acta B*, **61**, 389 ('06). 4) *ibid.*, **101**, 6 ('14). 5) *ibid.*, **144**, 68 ('18). 6) 分析化学, **54**, 749 ('05). 7) *Anal. Chem.*, **71**, 2497 ('99). 8) *ibid.*, **71**, 5033 ('99). 9) *ibid.*, **81**, 3356 ('09). 10) *Spectrochim. Acta B*, **57**, 897 ('02).
- 11) *Spectrochim. Acta B*, **60**, 1381 ('05). 12) ぶんせき, **2006**, 378. 13) *X-Ray Spectrom.*, **36**, 145 ('07). 14) *ibid.*, **42**, 123 ('13). 15) *ibid.*, **42**, 374 ('13). 16) *Anal. Sci.*, **24**, 99 ('08). 17) *ibid.*, **24**, 843 ('08). 18) *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 305 ('11). 19) *Anal. Chem.*, **83**, 3477 ('11). 20) *Adv. X-ray Anal.*, **54**, 238 ('11).
- 21) *Spectrochim. Acta B*, **61**, 460 ('06). 22) *ibid.*, **113**, 43 ('15). 23) *Powder Diff.*, **30**, 109 ('15). 24) 分析化学, **66**, 713 ('17). 25) *Anal. Chem.*, **83**, 6389 ('11). 26) *Spectrochim. Acta B*, **83-84**, 56 ('13). 27) X 線分析の進歩, **48**, 159 ('17). 28) 分析化学, **66**, 901 ('17). 29) *Adv. X-ray Anal.*, **61**, 180 ('18). 30) ぶんせき, **2019**, 146.

田 中 俊 逸 氏

(Shunitz TANAKA)
北海道大学名誉教授)



1953 年 4 月青森県弘前市に生まれる。1976 年東北大学理学部化学科卒業。1979 年北海道大学理学研究科修士課程修了。1980 年同大学理学研究科博士後期課程中途退学後、同大学理学部助手。1992 年同大学理学部助教授。1993 年同大学大学院地球環境科学研究科助教授。1999 年同大学大学院地球環境科学研究科教授。2018 年定年により退職し、現在に至る。1996-1997 年「ぶんせき」、2000-2001 年「分析化学」、2005-2007 年「Analytical Sciences」各編集委員。2007 年日本分析化学会北海道支部長。2016 年日本分析化学会第 65 年会実行委員長。2015-2016 年日本分析化学会理事、2017-2018 年副会長などを歴任。趣味：ジョギング、歩くスキーなど。

【業 績】

環境汚染物質の電気化学的検出と分離科学に基づく環境修復技術の開発に関する研究及び学会への貢献

田中俊逸君の研究は、吸着濃縮ボルタンメトリー法の開発に始まり、その研究で得られた高感度なボルタンメトリー法を利用したタンパク-リガンド相互作用の電気化学的検出に関する研究を経て、内分泌かく乱物質の電気化学的スクリーニング法へと展開したものである。同時に、分離科学を駆使しながら環境汚染物質の除去や回収に関する種々の環境修復技術とそのための材料の開発を行ったものであり、分析化学の環境修復分野への展開を開拓したものである。以下に同君の研究業績及び学会等への貢献について紹介する。

1. タンパク-リガンド相互作用の電気化学検出

ビタミンの一つであるビオチンは、タンパク質であるアビジンと特異的に強く結合することから、表面修飾や酵素アッセイ法など様々な分野で分子接合の手段として用いられている。しかし、アビジン、ビオチンともに電極応答を示さないため、この相互作用を電気化学的に検出することはできなかった。そこで電極活性なドウノマイシンとビオチンを結合させたりガンドを調製し、このリガンドのビオチン部位が嵩高いタンパク質のアビジンと結合するとドウノマイシン部位の電極応答が減少することを利用して、アビジン-ビオチン相互作用を電気化学的に検出することに成功した¹⁾。この方法は 17 β -エストラジオールに電極活性基を導入したブローブリガンドを調製することで、レセプターとそのリガンドとの相互作用の電気化学的検出に応用された。電極活性リガンドと内分泌かく乱作用が疑われる化学物質とをレセプターの結合サイトに対して競争させることによって電極非活性な化学物質のエストロゲンレセプターへの結合能を評価でき、この方法が簡便で高感度な内分泌かく乱物質のスクリーニング法となりうることを示した²⁾。さらに、電極上に固定化された DNA にインターカレーションによって臭化エチジウムを集積し、この臭化エチジウムと平面構造を有する環境汚染物質とを DNA の結合サイトに対して競争させることによって、電極非活性な環境汚染物質を電気化学的に検出することを可能とした³⁾。

2. 環境汚染物質の除去・回収のための環境修復技術の開発

同君はまた、分離科学を活用しながら汚染サイトから汚染物質を除去するための環境修復材料・技術の開発を行った。一つは「磁性分離に基づく吸着材の開発」であり、表面をステアリン酸あるいはフェニル基で修飾した疎水化マグネタイトにより芳香族化合物の磁性分離を試み、対象物質の疎水性因子と磁性分離挙動の関連について考察した⁴⁾。さらに、セシウムに対す

る吸着能力を有するブルシアンブルーをマグネタイト表面に修飾した吸着材を調製し、水溶液からのセシウムイオンの磁石による回収に成功している⁵⁾。もう一つは「比重の制御に基づく浮上する吸着材の開発」に関するものであり、アルギン酸ゲルビーズの中に「重り」と「浮き」を導入することで、吸着材が一旦水底に沈降した後、ある一定時間後に水面に浮上する吸着材を開発した⁶⁾。さらに、自発的に水中で浮沈を繰り返す材料の開発にも成功しており、この材料に吸着能を付加することによって、吸着材自らが鉛直運動する間に水中の汚染物質を吸着し、最終的に水面に浮上することから、かく拌が難しい水環境での汚染物質の除去に道を開くものとして期待できる。

その他、エレクトロカイネティック法による土壌からの汚染物質の除去や、汚染物質の電気化学的捕集と分解に関する研究においても顕著な成果を上げている⁷⁾。

3. 国内外における環境汚染調査

同君は中国やタイ、インドネシア、バングラデシュなど現在環境汚染が進みつつある発展途上国の汚染状況の調査に関する研究を実施した。2005 年 11 月に発生した中国の松花江の汚染事故では、河川水、河川堆積物、表面氷、松花江に生息している魚体中のニトロベンゼン濃度について調査報告している⁸⁾。また、インドネシアの河川で行われている小規模金精錬プロセスで発生する水銀汚染の調査、札幌市を流れる河川中の 17 β -エストラジオールの測定を行うとともに、鉄道駅構内の鉛汚染の汚染経路を鉛同位体比の測定から推定している。

4. 日本分析化学会への貢献

北海道支部においては、支部長を始め長きにわたり幹事を務め、その間多くの支部事業に関わるとともに、当該支部が担当した年会や討論会の実行委員を務めた。特に、第 65 年会においては実行委員長として会を成功に導いた。本部での活動としては、「ぶんせき」、「分析化学」、「Anal. Sci.」の学会誌の編集委員の他、理事、副会長を務め、学会の維持発展に貢献した。

以上、田中俊逸君の環境汚染物質の電気化学的検出と分離科学に基づく環境修復技術の開発に関する研究は、分析化学の環境修復分野への展開を開拓し、この分野の研究発展に貢献した。さらに、本会会員として学会の活動に貢献するところ顕著なものがある。

〔金沢大学 井村久則〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **67**, 299 ('95).
- 2) *ibid.*, **74**, 533 ('02).
- 3) *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4240 ('06).
- 4) *J. Hazardous Materials*, **196**, 327 ('11).
- 5) *Chem. Lett.*, **41**, 32 ('12).
- 6) *J. Environ. Chem.*, **23**, 187 ('13).
- 7) *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3805 ('05).
- 8) *Anal. Sci.*, **26**, 519 ('10).

藤 原 学 氏

(Manabu FUJIWARA)
(龍谷大学理工学部 教授)

1958 年 9 月兵庫県に生まれる。1981 年大阪大学工学部応用化学科卒業。1983 年大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了。1985 年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程 2 年次中退後、同年福岡大学理学部助手。1987 年工学博士 (大阪大学)。1991 年龍谷大学理工学部助手。その後、同大学理工学部講師、助教授を経て、2001 年同大学理工学部教授。現在に至る。1997 年近畿支部幹事、2009 年常任幹事 (提案公募型セミナー担当)。2015 年第 13 回 DV-X α 研究協会学術賞。2017 年第 77 回分析化学討論会実行委員長。2018 年放送大学滋賀学習センター客員教員。趣味：街歩き、映画鑑賞など



【業 績】

考古・環境・金属試料の電子状態分析に関する研究及び学会への貢献

藤原 学氏は、これまで分子構造と化学的性質の相関関係を電子の観点から総合的に解析するため、X 線光電子分光法 (XPS) を中心とした X 線分析、NMR 分析、蛍光分析、熱分析、分子軌道計算など多くの科学分析手法を用い、多様な物質を対象にした研究を行ってきた。考古試料については、特に物質の電子状態と色の関係に注目し、古代から用いられている無機顔料を混合・加熱・膠添加などの条件で分析評価を行った。また、環境分析のために用いられている試薬や森林土壌の腐植化過程など幅広い分野へ電子状態分析の解析手法を広げ、それぞれで画期的な成果を数多く報告し注目されている。化学結合及び電子状態についての基礎研究を実試料の解析に展開し、分析化学とそれが含まれる物質科学の学問分野の発展に繋げた。以下に研究業績と学会への貢献について紹介する。

1. 錯体化学研究の分析化学的应用への研究

金属錯体の性質や機能の多くは、有機配位子から金属イオンへの電子供与の程度によって決定される。そこで、種々の置換基を導入した金属錯体を新たに合成し、それらの機能が置換基効果と集積化効果¹⁾により大きく変化することを明らかにした。それぞれの有機配位子の特徴を活用することによって、金属イオンとドナー原子間の配位結合の強さだけでなく、錯体生成反応速度の違いにより高選択的に抽出分離できた。新規金属錯体の合成と評価についての多くの研究によって、錯体化学で得た知見を分析化学的に展開する道筋を示した。

2. 分子構造と化学的性質の相関関係の総合解釈研究

14 員から員数を拡張した 18 員および 22 員の大環状テトラアザ配位子を簡便に合成することに成功²⁾した。それぞれの配位子が生成する金属錯体の配位構造が異なり、これは分子設計を行う上で非常に有用な知見である。また、種々の金属錯体の X 線吸収分析と分子軌道計算を行い、中心金属イオンの電子状態および配位構造がスペクトルにおよぼす影響について詳細に検討した。電子密度と XPS のサテライトピーク強度との相関を議論し、XPS 法の状態分析法としての有効性を示すとともにその対象領域を広げた。これまで金属錯体の XPS 測定の場合は非常に少なかったが、世界的に先鞭をつける形でその測定例³⁾を大幅に増やした。さらに、一般的に測定される高強度の軌道電子だけでなく、他の低強度の軌道電子⁴⁾およびオージェ電子から得られるスペクトルの有用性についても多くの成果を出し、分子構造と化学的性質の相関関係を総合的に解析する手法の展開に貢献した。

3. 金属錯体の分子軌道計算と X 線分析の展開

金属錯体は、結晶中においても分子間相互作用が弱いため分子として見なすことができる。このことは、真空中に一分子が存在するとしてその電子の分布とエネルギーを求める分子軌道計算に適している。一方、XPS 法は Li 以上の全元素を一つの測定ポイントでほぼ同時に分析することができる。そこで、錯体分子内での原子間の電子授受と全構成原子の電子状態を明

らかにするため、分子軌道計算と XPS 法を組み合わせる総合的に評価する手法⁵⁾を開発した。金属錯体の化学結合状態の解析を広範に行い、それぞれで独創的な多くの成果を上げた。さらに、測定中に XPS のピーク形状が変化することを見いだし、一定時間ごとに測定を繰り返すことで時間分解 XPS スペクトル^{6,7)}を得ることに成功した。得られた成果は生体や環境物質についても簡便な評価法として活用でき、分析化学とその境界にある学問分野の発展に大いに寄与できる。

4. 電子の観点からの考古・環境試料等の特性解析に関する研究

電子状態と色の関係について明らかにするため、古代から考古試料の彩色に用いられている顔料の科学分析を行った。大谷コレクションの一部である埴仏、土偶、金銅仏、古銭、文書等に対し、一般的な蛍光 X 線分析法による評価だけでなく、考古試料では全く例のない分析化学的手法を展開した。特に、江戸時代前期に製作された奈良絵本断片で使用された辰砂と鉛丹の混合顔料について詳細に科学分析を行った。XRF と XRD だけでなく考古試料ではこれまでほとんど測定例のない XPS 法も用いて両顔料を混合・加熱・膠添加による化学状態と色の变化^{8,9)}を検討した。混合により、XRD ピークのシフト、XPS ピークのシフトと分裂が観測され、顔料間に比較的強い相互作用 (Hg...O, Pb...S) が生じていることが初めて示唆された。これは、本研究で開発した分析化学的手法を新たな分野へ適用したものであり、電子の観点から物質の特性を解析する取組は考古学研究者からも注目されている。さらに、この分析化学的手法を、環境試料や生体試料へも展開させた。

5. 日本分析化学会への貢献

1997 年より日本分析化学会近畿支部幹事を務め、現在までその任を果たしている。2017 年 5 月に龍谷大学で開催された第 77 回分析化学討論会において実行委員長を務め、多くの委員の方々の協力を得て盛会に導いた。分析化学の関連学協会の活動も積極的に行っており、環境計量士研修会、環境分析技術協議会研修会、滋賀県産業支援プラザ技術研修講座等で機器分析化学に関する講演・講義を行い、分析化学の普及に努めた。それ以外にも生化学や触媒化学などの研究者との共同研究を積極的に推進し、自らが持っている分析評価技術の領域を他分野へ大きく拡張した。

以上、藤原 学君の各種機器分析法の展開、考古・環境・金属など多様な試料の電子状態分析に関する一連の研究、学会活動さらに分析化学の普及活動に関して本会会員としての貢献するところ顕著なものがある。

(梶島津製作所 鈴木康志)

文 献

- 1) *Polyhedron*, **4**, 1051 ('85).
- 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3443 ('90).
- 3) *Anal. Sci.*, **9**, 289 ('93).
- 4) *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **74**, 201 ('95).
- 5) *Adv. Quantum Chem.*, **29**, 357 ('97).
- 6) X 線分析の進歩, **30**, 153 ('99).
- 7) *Anal. Sci.*, **17**, i1065 ('01).
- 8) X 線分析の進歩, **48**, 149 ('17).
- 9) *Proceeding of the International Symposium on History of Indigenous Knowledge (Saga, Japan)*, **8**, 108 ('18).

横井 邦彦 氏

(Kunihiko YOKOI)
大阪教育大学 教授



1955 年 7 月大阪市に生まれる。1979 年大阪大学理学部化学科卒業。1981 年同大学院理学研究科博士前期課程無機及び物理化学専攻修了。同年 7 月同博士後期課程同専攻退学後、大阪教育大学助手、1987 年同講師、1992 年同助教授、1998 年同教授、現在に至る。その間 1984 年理学博士（大阪大学）、1989-1991 年リバプール大学（英国）研究員（文部省在外研究員、ラムゼーフェロー）。日本分析化学会近畿支部幹事、常任幹事、庶務幹事、2000-2002 年「ぶんせき」編集委員、2015 年～現在、展望とトピックス委員会委員。2018 年度日本化学会化学教育賞。

【業 績】

電気化学的高感度分析法の開発ならびに分析化学教育と学会への貢献

横井邦彦氏はモリブデンイオンの電極反応、溶存化学種間の平衡に関わる研究を行っていた。1989 年頃からは電気化学的高感度分析法と金属イオンスペシエーションへの応用並びに光分解前処理法の開発に従事し、分析化学教育にも積極的に取り組んできた。これらの業績と学会への貢献について紹介する。

1. モリブデンイオンの電極反応、化学平衡の解析

硫酸酸性水溶液中の Mo(VI) の直流ポーログラムは硫酸及び Mo(VI) の濃度に応じて複雑に変化するため、電子移動数や電極反応機構について様々な議論が提出されていた。横井氏は定電位電解法、各種のボルタンメトリーならびに吸収スペクトルを用いて、電極活性種である Mo(VI) の特徴、接触反応に参画する Mo(V) の電極反応と溶液内イオン間平衡を説明した。さらには、X 線吸収スペクトルを解析し、Mo(VI)-酸素間の結合次数や Mo(VI) 二量体における構造的特徴を明らかにした。

2. 吸着濃縮ボルタンメトリーによる金属イオンの高感度定量法の開発と応用

吸着濃縮ボルタンメトリーでは金属イオンが酸化状態を維持したまま濃縮されるため、多くのイオンが定量可能となる。横井氏はマンデル酸を吸着濃縮用配位子として、Ti(IV) 並びに Mo(VI) 錯体を水銀電極上へ濃縮し、還元生成した Ti(III) 並びに Mo(V) による塩素酸イオン共存下の接触反応を併用した高感度定量法を開発した。また、1-ニトロソ-2-ナフトールを用い、過酸化水素による増感を利用した Fe(III)、チオシアン酸イオンによる Cu(II)、カルセインブルーによる Cd(II) 及び Pb(II) 等の定量法も開発した。これらの方法は海水、河川水などの分析へ応用された。霞ヶ浦湖水中の Fe(III) のスペシエーションにも携わり、総濃度が外洋より著しく高いにも関わらず無機態の濃度に大差ないこと、錯生成の条件安定度定数が外洋よりも大きな値であることなどの結論を得た。また、標準試料のフミン酸やフルボ酸と Cu(II) の条件安定度定数を求め、複数の配位サイトが存在することも示唆している。

3. 高出力低圧水銀ランプを用いた光分解前処理法

有機物により錯生成されている金属イオン溶存種の濃度を電気化学的に求めるには、有機物の分解が必要であった。高圧水銀ランプ (H-Hg) による光分解では、試料が高温となることや一部の有機物が分解困難なことが課題となっていた。横井氏は低圧水銀ランプ (L-Hg) から放射される 254 nm 及び 185 nm の光が室温下では H-Hg に比べて相対的に強いことに着目

し、450 W H-Hg よりも 70 W L-Hg では検討した全ての試料で著しく速く分解できることを見いだした。この方法で河川水中 Ni(II) の inert 錯体濃度を見積もることができた。さらに 400 W L-Hg により、多数のアミノ酸、単糖、二糖、オリゴ糖、多糖類、フルボ酸及びタンニン酸も分解可能となった。また、溶存酸素に加えて水の分解からも生じるヒドロキシルラジカルが間接的に有機物を分解していることを示した。近年は河川水中の溶存態リン化学種のスペシエーションへ応用できることを明らかにしている。

4. 分析化学教育への貢献

横井氏は、液体化学分野の翻訳、分析化学上のトピックスの紹介、電気分析化学関連の解説に加えて、近畿支部が中心となった「はかつてなんぼ」シリーズの「はかつてなんぼ学校編」(2002, 丸善)の編集・執筆に携った。分析化学が教育上重要であると再認識されたことを受けて、「はかる」ことを中等教育理科から生活の分野まで拡大した「自然科学のためのはかる百科」(2016, 丸善)を編集・執筆した。加えて、分析化学を基礎として、初等中等教育に向けた実験書や「化学と教育」誌に解説し、ICAS (2001) や近畿支部の提案公募型セミナー (2010) では人格形成において分析化学の特質が重要であると説き、第 62 年会 (2013) では大学入試問題での分析化学の役割に関わる講演を行った。さらには、日本化学会近畿支部化学教育協議会委員長を 2009 年から 10 年間務め、初等中等教育の児童・生徒・教員を対象に分析化学を背景として化学教育・普及活動を展開した。

5. 日本分析化学会への貢献

横井氏は第 48 年会 (1998) ではプログラム委員として分析化学教育関連シンポジウムを、また、多数の年会や討論会においてミキサーや懇親会を企画・運営するなど実行委員として学会の活性化に尽力してきた。さらには、「ぶんせき」編集委員、展望とトピックス委員会委員を務め、近畿支部では 1993 年から幹事、常任幹事、庶務幹事、学会実行委員会委員などを歴任している。

以上、横井邦彦氏の電気化学的高感度分析法の開発ならびに分析化学教育と学会への貢献は、分析化学の発展に大きく寄与した。さらに分析化学会員として学会の活動に貢献するところ顕著なものがある。

〔京都大学大学院農学研究科 加納健司〕

文 献

- 1) *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 191 ('82).
- 2) *Anal. Chim. Acta*, **245**, 167 ('91).
- 3) *Electroanalysis*, **4**, 65 ('92).
- 4) *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 364 ('99).
- 5) *Wat. Res.*, **41**, 775 ('07).

横山 拓史 氏

(Takushi YOKOYAMA)
(九州大学名誉教授)

1980 年九州大学大学院理学研究科博士課程修了後、同年九州大学理学部助手、1989 年九州大学教養部助教授、1994 年九州大学理学部助教授、2001 年九州大学大学院理学研究院教授。2002 年米国ペンシルベニア州立大学地球科学科訪問教授（8 か月間）。2017 年 3 月に九州大学を定年退職、名誉教授。退職後、2018 年 2 月まで九州大学大学院理学研究院学術研究員。2005 年～2006 年「分析化学」編集委員、2007 年日本分析化学会理事、2008 年日本分析化学会九州支部支部長、日本分析化学会第 57 年会実行副委員長、2011 年第 47 回 X 線分析討論会実行委員長などを歴任。また、30 年近く「九州支部主催分析化学講習会」の原子スペクトル分析の講師。2015 年より展望とトピックスの編集委員。

【業 績】

資源・環境化学分野における分析化学ならびに学会への貢献

横山拓史君は、我が国の未来に大きな影響を及ぼす環境・エネルギー・資源化学分野で顕著な活動が続け、自身で構築あるいは改良した分析原理や技術を駆使して研究に取り組んできた。同君は、分析化学の様々な原理が適用できる天然試料を研究対象に選び、そのモデル実験を構築し、定量・状態分析化学を中心に据えた研究を展開し、自然の仕組みの解明をめざした。以下に同君の研究業績および学会等への貢献について紹介する。

1. シリカスケールの分析化学

シリカスケールとは、シリカを主成分とするケイ酸質沈殿物であり、地熱発電所を運営する上で大きな障害となっている。シリカは SiO_2 であるので、多くの研究者がシリカスケールの生成機構を研究する上でシリカスケールを純粋な非晶質シリカとみなしてきた。しかし、横山拓史君はその単純なモデルでは自然界でのシリカスケール生成現象が理解できないと考え、地熱熱水およびシリカスケールを徹底的に分析した。その結果、シリカスケールが生成する際にアルミニウムが熱水からシリカスケールへ濃縮することを見いだした。同君はモデル実験からの分析化学的基礎情報と地熱発電所でのフィールド実験の結果に基づいて「アルミニウムが関与する新しいシリカスケール生成速度式」を提案した¹⁾。この速度式には、過飽和モノケイ酸濃度に加えて「シリカスケール生成に関与するアルミニウム濃度」が導入された。このアルミニウム濃度は、ケイ酸溶液中の微量アルミニウムの状態分析化学研究から導かれたものである²⁾³⁾。

同君はまた地熱熱水とシリカスケール試料が地熱系の元素循環研究に適していると考えた。何故なら我々の目で様々な元素を取り込んだシリカが沈殿しており、熱水とシリカスケール試料が同時に入手できるので、真に分析化学原理に基づいた研究が可能であるためである。たとえば金を例にとると、熱水からシリカスケールへの金の分配比が 10^6 オーダーであること⁴⁾、金含量がアルミニウム含量と正の相関があることを見いだした。その結果を基に、「アルミニウムが金を集める新しい浅熱水性金鉱床の生成機構」を提案した。

2. 酸性雨に関連するアルミニウムの分析化学

酸性雨により溶出したアルミニウムの生物毒性は、フリーのアルミニウムイオンやその加水分解化合物で強く、一方、錯体になると毒性はかなり低下することが生理学研究から明らかに

されている。横山拓史君は、配位子として、土壌溶液、地下水や湖水に含まれるフミン酸に注目し、そのモデル物質⁵⁾とアルミニウムイオンとの酸性条件での反応について多核 NMR を駆使して研究した。最終的にフミン酸の一つであるフルボ酸について、アルミニウム-フルボ酸錯体の生成定数を独自の方法で決定し、酸性条件でフミン物質がキレート効果によりアルミニウムイオンと安定な錯体を生成することを明らかにした⁶⁾。

3. 海産マンガンクラスト中の貴金属元素に関する分析化学

海山の山頂付近には、海水から二酸化マンガン ($\delta\text{-MnO}_2$) が沈殿しており、マンガンクラストと呼ばれている。これに燃料電池の電極に必要な白金が農集しており、将来の資源として期待されている。しかし、この濃縮機構は謎のままであった。横山拓史君は、研究の結果、マンガンクラストには白金に加えて金も濃縮されていることを世界で初めて見いだした。さらに同君は、マンガンクラストへの金と白金の濃縮機構を解明する目的で、海水中で同じ平面四角形の四配位構造である金(III)と白金(II)の二酸化マンガンへの吸着挙動を研究した。吸着実験と状態分析により、金(III)は吸着後構造が歪むことにより金(0)に自動還元されること⁷⁾、白金(II)は Mn(IV)により Pt(IV)に酸化されることで二酸化マンガンの構造中に取り込まれることを明らかにした⁸⁾。

4. 日本分析化学会への貢献

横山拓史君は本会に入会以来、九州支部を中心に、日本分析化学会において多方面にわたって活動してきた。日本分析化学会九州支部会計幹事、同庶務幹事、「分析化学」編集委員、本部理事、九州支部支部長、X 線分析討論会実行委員長などを務めた。この間 30 年近く「九州支部主催分析化学講習会」の原子スペクトル分析の講師を務め、3 度実行委員長を務めるとともに、講習会の運営改革にも関わった。退職後ではあるが、引き続き「展望とトピックス」委員を務めている。

以上、横山拓史君の資源・環境化学分野での分析化学を通しての研究は、社会に対する分析化学の重要性を示すとともに、この分野の研究発展に大きく寄与した。さらに、分析化学会会員として学会の活動に貢献するところ顕著なものがある。

〔九州大学大学院工学研究院 片山佳樹〕

文 献

- 1) 地熱, **39**, 357 ('02). 2) *J. Chromatogr.*, **403**, 151 ('87). 3) *J. Colloid & Interface Sci.*, **141**, 559 ('91). 4) *Geochem. J.*, **30**, 175 ('96). 5) *Anal. Sci.*, **29**, 843 ('13). 6) *Polyhedron*, **72**, 135 ('14). 7) *Anal. Sci.*, **21**, 789 ('05). 8) *Miner. Deposita*, **51**, 211 ('16).

三宅 司 郎 氏

(Shiro MIYAKE)
麻布大学生命・環境科学部 教授



1959 年 7 月大阪市に生まれる。1982 年北海道大学水産学部を卒業し、同年から上野製菓株式会社、1987 年から株式会社ヤトロン、2000 年から株式会社堀場製作所に在籍し、研究・開発に従事。2018 年麻布大学教授に着任、現在に至る。1992 年大阪大学にて博士学位(医学)を取得、2010 年日本分析化学会にて先端分析技術賞 CERI 評価技術賞を受賞。2016 年日本分析化学会近畿支部幹事、翌年同常任幹事。2016 年から日本薬学会食品汚染物試験法専門委員、2018 年から生物化学的測定研究会副会長、2019 年から日本食品衛生学会活性化委員と調理技術教育学会運営部会員。趣味：山歩き、魚の飼育、読書、旅行

【業 績】

抗体を用いることによる新規分析技術の開発とその応用

三宅司郎氏は、大阪大学微生物病研究所に出身して携わったウイルス構造タンパク質の解析の研究の過程で、モノクローナル抗体作製技術を習得した。博士学位を取得後は、この技術を応用して食品への残留が問題となっていた農薬に対する抗体作製を開始した。研究を開始した 1992 年頃は、抗体を用いた分析技術を有機溶媒抽出が必要な農産物中の残留農薬分析に適用することは困難とされていた。しかし同氏は、多数作製したモノクローナル抗体の中には、有機溶媒耐性を示し、残留農薬分析に適するものが存在することを見いだした。その後、カビ毒を分析対象に加えるとともに、ELISA、抗体アフィニティカラム、イムノクロマト、表面プラズモン共鳴を利用したイムノセンサ (SPR-イムノセンサ) を新たな分析技術として開発してきた。最近では、対象を細菌や動物細胞、さらには細胞間接着因子の相互作用に広げて、新しい分析技術を積極的に開発している。以下に同氏の主な業績について説明する。

1. 農薬に対する抗体の作製とその応用

農薬は、これまでに 800 種類程度が合成され、その基本構造の違いによって分類されている。同氏は、各農薬の構造全体や部分構造を模倣した数多くの誘導体とタンパク質との結合体を調製して抗原とし、作製した抗体の反応特性を詳細に比較した。¹⁾ その結果、(1) 分子量が 200 以上あれば対象農薬に高い反応性を示すモノクローナル抗体が作製可能なこと、(2) モノクローナル抗体の一部にはメタノールに耐性を示すものが存在すること、(3) 抗原の置換基や基本構造の修飾、および作製したモノクローナル抗体のスクリーニング技術により、開発目標の分析技術に必要な検出感度や交差反応性を制御可能なことなどを見いだした。

2001 年以降は、作製した抗体を利用した ELISA 試薬の製品化を開始 (合計 20 種類) した。これらの試薬は、現在に至るまで、国内の農業協同組合、アメリカ合衆国やタイなどで残留農薬の迅速検査に使用されている。その後研究面においては、新しく開発された農薬に対応した抗体作製を進めるとともに、より迅速に分析が可能なイムノクロマトや多成分の同時検出が可能な SPR-イムノセンサを開発しており、実用化が期待される。

2. カビ毒に対する抗体の作製とその応用

カビ毒アフラトキシン (AF) は、従来 AFB₁ (10 µg/kg) を基準値に規制されてきたが、食品衛生法の改正に伴い 2011 年 11 月からは AFB₁, B₂, G₁, G₂ の総量 (10 µg/kg) 規制に移行した。同氏は、この規制に対応した分析技術に必須である試料クレンジング用のモノクローナル抗体を作製し、その抗体を用いたアフィニティカラムを製品化した。²⁾ このカラムは、

60 % 以下のメタノールですべての AF と特異的に結合し、80 % 以上で失活してすべての AF を溶出させるという、試料のクレンジングに適した性質を持つ。総量規制への移行に際しては、このカラムを用いた分析条件が確立され、現在に至るまで AF 分析用の標準的な抗体アフィニティカラムとして食の安全・安心に貢献している。

他にも、広範囲の食品への汚染が問題となっているオクラトキシンにおいて、AF と同様にメタノール耐性の性質を持つ抗体を作製し、抗体アフィニティカラムを製品化した。オクラトキシンは基準値設定の準備が進んでおり、その分析条件の確立に貢献できると期待されている。また、国内で生産される麦類で問題となっているトリコセセン系カビ毒の一種デオキシニバレノールとニバレノールに対する抗体作製に着手している。これらのカビ毒はタンパク質との結合に使える官能基が各 3~4 個存在する OH 基のみであることから、抗体作製が困難なカビ毒として知られている。同氏のアプローチが期待される。

3. 新たな分析対象への SPR-イムノセンサの応用

同氏は、農薬の SPR-イムノセンサを開発する過程で、そのセンサの特性が細菌や動物細胞などの同時多抗原検出に適していることに気づいた。すなわち、これらの細菌や細胞は表面抗原の多様性によって分類される。そこで、最大 96 種類の抗体との反応性を同時検出可能な SPR-イムノセンサを適用すれば、迅速な分類方法を提供できる。

まず、腸管出血性大腸菌の O 抗原 10 種類の同時検出を試みた。しかし、抗原抗体反応に伴う信号は検出できたものの、グリシン緩衝液などの一般的な方法では抗体に結合した細菌を除去できず、センサを再生できなかった。同氏は、ゼラチンゲルを用いた物理的な方法により大腸菌を除去することに成功した。³⁾ その結果、高価なセンサを繰り返し使用可能になり、実用的な SPR-イムノセンサを構築できた。大腸菌の除去条件は、サルモネラ菌や緑膿菌に適用でき、さらにヒト由来細胞株である HEK293T やマウス骨髄細胞から分化誘導した肥満細胞へも適用できた。⁴⁾⁵⁾ ゼラチンゲルが、汎用性の高い細胞除去方法であることを見だしつつある。また、抗原抗体反応という親和性の高い相互作用だけでなく、比較的親和性の低い細胞接着因子間相互作用についても SPR-センサが応用可能なことを見いだしている。⁶⁾ 今後の発展が期待される。

以上、三宅司郎氏の抗体を用いることによる新規分析技術の開発に関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、分析技術の開発とその普及に極めて優れた貢献をなしたものである。

〔理化学研究所 前田瑞夫〕

文 献

- 1) *J. Agr. Food Chem.*, **61**, 12459 ('14).
- 2) *ibid.*, **57**, 8728 ('09).
- 3) *Anal. Chem.*, **88**, 6711 ('16).
- 4) *Anal. Sci.*, **35**, 223 ('19).
- 5) *ibid.*, (March, 29th '19).
- 6) *Front. Cell Dev. Biol.*, (August, 7th '18).

宮 野 博 氏

(Hiroshi MIYANO)
(味の素株式会社 理事)

1959 年 8 月東京都に生まれる。1986 年東京大学大学院薬学系研究科修士課程修了，同年味の素株式会社入社。2015 年同社理事/イノベーション研究所基盤技術研究所長，2019 年同社研究開発企画部 現在に至る。1992 年東京大学にて薬学博士を取得。2015 年(一社)科学技術と経済の会技術経営・イノベーション賞科学技術と経済の会長賞，2019 年科学技術分野(開発)の文部科学大臣表彰。2007-2009 年「ぶんせき」編集委員(2009 年副委員長)。2015-2017 年日本分析化学会「産業界における研究開発と分析ソリューション」企画運営委員長。現在日本分析化学会副会長，クロマトグラフィー科学会理事。趣味：美術館巡り，古典落語鑑賞。

【業 績】

アミノ酸メタボロミクスのプラットフォーム構築と社会実装

宮野 博氏は国内でいち早くメタボローム研究¹⁾²⁾に着手し，特に重要な代謝物でバイオマーカーとしてのポテンシャルが高いアミノ酸類について，独自の試薬によるプレカラム誘導体化 LC/MS を開発した。本手法は装置化され，生化学や多方面で活用されているだけでなく，学会や業界と連携し，血漿アミノ酸濃度の標準測定法として，アミノ酸メタボロミクス研究の有用なプラットフォームとなっている。更に，本法による膨大な解析により，血漿遊離アミノ酸濃度が疾病等のリスクスクリーニングに有用であることが見出され，臨床検査機関に広く展開されるに至っている。以下に同君の主な業績について説明する。

1. LC/MS/MS アミノ基プレカラム誘導体化試薬の開発と応用^{3)~7)}

多様性を有する生体内代謝物を解析するためには，網羅的な測定では定量性が十分保証されないと考え，プレカラム誘導体化-LC/MS/MS によるアミノ基化合物のフォーカストメタボローム解析手法を開発した。同君の開発した誘導体化試薬は，いずれもイオン化効率の高い構造を有するだけでなく，その誘導体は MS/MS における衝突誘起解離により試薬とアミノ基との結合部位で開裂を引き起こすように設計されている。代表的な試薬である 3-aminopyridyl-*N*-hydroxysuccinimide carbamate (APDS) では，試薬骨格に由来する *m/z* 121 のブリカーサーイオンを用いて，試薬と結合したアミノ基化合物だけを，マスキロマトグラム上に抽出することが可能となる。また，哺乳動物血漿等の体液中のアミノ酸を含むアミノ基を有する 100 以上の異なる分析種を 10 分以内に測定した。これは誘導体化によるカラム分離性能の向上と質量分析とを組み合わせにより実現したものである。また，よりイオン性の高い骨格を有する試薬では，アトモレベルの分析が可能となり，微量な試料での測定が可能となるばかりでなく，アミノ酸発酵菌の生産性向上研究等に応用された。

2. LC/MS 高速アミノ酸装置の開発と普及⁸⁾

同君は，(株)島津製作所と共同で，APDS を試薬とするプレカラム誘導体化 LC/MS 自動アミノ酸分析装置 UF-Amino Station を開発し，9 分で 38 成分以上のアミノ酸・アミノ酸関連物質の一斉分析を可能とした。本装置は，自動プレカラム誘導体化システム導入と試薬，移動相類すべてを専用キットとして和光純薬工業(株)が生産・販売する体制をとったため，使用者の調製誤差等を最小限に抑える工夫を加えたことが特徴である。従来はニンヒドリンによるポストカラム誘導体化法を原理とするアミノ酸分析計による研究がほとんどであり，生体アミノ酸分析では 2 時間を要していた。一方，逆相-プレカラム誘導体化-UV/蛍光検出法によるアミノ酸分析は，分析時間を短縮することは可能となったが，対象となるアミノ酸成分数に限界があった。本法及び本装置は，これらの問題点を解決する画期的なものであり，また内標準法による定量値は，実試料でニン

ヒドリン法と良い相関を示した。

3. 血漿アミノ酸分析の標準化と基準範囲の設定^{9)~13)}

採血・検体の管理方法から APDS プレカラム誘導体化 LC/MS によるアミノ酸濃度測定に至るすべての工程をバリデートすることで血漿アミノ酸分析を標準化した。これを用いて，血漿中に比較的多く含まれ，これまでの報告で疾患や栄養状態との関連性が強く指摘されている日本人における 21 種類のアミノ酸濃度の基準範囲を設定した。これらは，先に挙げた企業との連携だけでなく，日本臨床化学会，日本アミノ酸学会，産総研などとのプロジェクトによって達成されたものである。標準化された血漿アミノ酸試験法の手順は，受託検査機関等に展開され，臨床アミノ酸分析として普及しつつある。

4. 血漿アミノ酸プロファイルによる疾病リスクスクリーニングへの高速アミノ酸分析の適用^{14)~16)}

本分析法で得られた膨大なデータと統計的解析から，血漿アミノ酸濃度から“現在がんである可能性”と“4 年以内に糖尿病を発症するリスク”及び“10 年以内の脳卒中・心筋梗塞を合わせた発症リスク”の評価が可能であることを見だし，“アミノインデックス®リスクスクリーニング (AIRS®)”として，広く事業展開されている。一度の採血で，複数のがん罹患リスク及び生活習慣病発症リスクを早期に検出できることが特徴であり，企業の健康診断等での利用が進んでいる。正確なアミノ酸定量による疾病リスクスクリーニングの実用化に大きく寄与し，現代社会の早期診断早期治療の道に貢献した。これはメタボローム解析の社会実装の国内最初の例である。多成分・一斉・高速分析に偏っていたメタボロミクス研究に一石を投じ，“正確に定量する”ことの重要性を再認識させた貢献は大きい。

また，同君は，産業界の立場から分析化学会活性化の取組みに積極的に活動し，“産業界における研究開発と分析ソリューション”企画運営委員長を務め，年会での産業界シンポジウムや討論会での産業界 R&D 紹介ポスターで中心的な役割を果たしてきた。

以上，宮野 博君のアミノ酸メタボロミクスのプラットフォーム構築と社会実装に関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，分析技術の開発とその普及に極めて優れた貢献をなしたものである。

(京都大学大学院農学研究科 加納健司)

文 献

- 1) *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 551 ('07).
- 2) *ibid.*, **57**, 1119 ('09).
- 3) *Anal. Chem.*, **81**, 5172 ('09).
- 4) *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 1483 ('09).
- 5) *Biomed. Chromatogr.*, **24**, 683 ('10).
- 6) *J. Biotechnol.*, **128**, 93 ('07).
- 7) *ibid.*, **147**, 17 ('10).
- 8) 島津評論，**69** [1・2] 47 ('12).
- 9) *J. Chromatogr. B*, **998-999**, 88 ('15).
- 10) *Clin. Chim. Acta*, **455**, 68 ('16).
- 11) *Ann. Clin. Biochem.*, **53**, 357 ('16).
- 12) 臨床化学，**47**, 64 ('18).
- 13) ぶんせき，**2019**, 58.
- 14) *PLoS One*, **6**, e24143 ('11).
- 15) *Sci. Rep.*, **5**, 11918 ('15).
- 16) *ibid.*, **7**, 14485 ('17).

山 本 博 之 氏

(Hiroyuki YAMAMOTO
量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学部門
高崎量子応用研究所 副所長)



1959 年 12 月宮城県仙台市に生まれる。1983 年東京理科大学理学部応用化学科卒業，1988 年東京理科大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了，理学博士。同年日本原子力研究所に入所。2003 年中性子利用研究センター主任研究員，2005 年法人統合により日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門研究主幹，2012 年同部門研究主席，2016 年量子科学技術研究開発機構に転籍，高崎量子応用研究所副所長（東海駐在），現在に至る。日本分析化学会関東支部常任幹事，*Anal. Sci.* 編集委員等を歴任し，現在，関東支部副支部長，茨城地区分析技術交流会幹事。趣味：クラシック音楽，旅行。

【業 績】

量子ビームを利用した表面ナノ領域における解析技術の高度化と普及

山本博之君は，1980 年代にナノテクノロジーが材料開発のキーワードとして普及し始めた当初より，既に年々微細化しつつあった各種デバイスの分析手法を探索する重要性とそれをさらに高精度化する必要性を強く認識してきた。この時期に急速に発展した量子ビームを用いる技術を駆使することでこの課題に取り組み，表面ナノ領域における高精度な深さ方向分析法の開発とそれらの分析技術の向上に資する様々な現象解明に関して優れた業績を挙げている。以下に同君の主な業績について説明する。

1. 放射光を用いた高エネルギー X 線光電子分光法 (XPS) による非破壊深さ方向分析法の開発^{1)~13)}

固体表面の深さ方向分析は，ナノ領域における材料開発の進歩とともに近年非常に高い精度さが求められている。しかしながら，従来の手法の多くはイオン照射を用いたスパッタリングによる破壊法で，試料の損傷とともに元素組成や化学状態の変化が避けられなかった。深さ方向分析が非破壊的に可能となれば精度さの飛躍的な向上につながる。

同君は，光電子の脱出深さがその運動エネルギーに依存することに着目し，励起源として通常広く用いられる Mg や Al の特性 X 線よりエネルギーの高い 2~5 keV 程度の放射光 X 線を用いた。これにより光電子の運動エネルギーを連続的に変化させ，分析深さを制御することができる。

同君の開発した放射光を用いた高エネルギー XPS により，表面から数~数十 nm 領域における非破壊深さ方向分析が可能となった。特に，化学状態が変化しないことは本法の大きな特徴である。また本法は，スパッタリングでは困難とされてきた金属，半導体/絶縁体界面や超薄膜，浅いイオン注入層等の解析に極めて有効で，Si/Ge 半導体界面，シリサイド系半導体表面の評価など，数多くの優れた成果を得ている。また，本成果の端緒となる平成 8 年頃は SPring-8 の供用開始以前であり，同君の提案した原理を基にした手法が後に SPring-8 をはじめ多くの放射光施設で汎用的に用いられ普及したことは，放射光を用いた高エネルギー XPS が優れた分析法であることを示している。

2. 二次イオン質量分析法 (SIMS) における二次イオン放出効率の向上^{14)~19)}

SIMS は，表面ナノ領域の優れた分析法として知られるが，基本原理となるイオン化過程が不明確で，放出粒子のごく一部しかイオン化されないことなどが問題点となっていた。照射イオンの数に相当する一次イオン電流密度を増大させれば放出イオンの絶対量も増加し感度は向上するが，イオン照射に伴う表面損傷が顕著となるため，深さ分解能の劣化は避けられない。

このため，これらの課題を克服する以下の技術を開発した。

同君は，一次イオンとして Ar^+ 、 O_2^+ 等に代え SF_5^+ 等，分子径の比較的大きなイオンを用いることに着目し， $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の電流密度においても二次イオン強度が大きく増大することを明らかにした。さらにこの場合，クラスターイオンの顕著な放出がみられ， Si_6^+ では 100 倍以上となる重要な現象を見いだしている。これらは，分子イオン中の複数の原子が連続的に表面原子に衝突することにより，表面励起状態が持続する疑似的な非線形効果が局所的に表れたこと，大型のイオンが表面に衝突することにより極表面層に薄く広がった励起領域が生成したことなど表面励起プロセスの変化が影響しているものと解釈した。

この頃より同君が提案した手法と同様に，分子イオンや C_{60} などのクラスターイオンを一次イオンとする研究が世界的に広がり，半導体材料表面の有機物や高分子材料の表面処理後の評価をはじめ，フラグメント化しやすい不安定な分子等，従来まで分析が困難であった試料を対象とした多くの論文が報告されている。このように，表面励起プロセスの制御により感度や深さ分解能の向上だけでなく，より広範な分析に道を拓いたことは同君の卓越した業績として挙げられる。

3. 地域に根差した学会活動への貢献²⁰⁾

これらの技術開発とともに，同君は茨城地区分析技術交流会の代表幹事などを務め，20 数名の幹事と地区の活動に長年貢献してきた。毎年開催される分析技術交流会には 100 名以上の参加者があり，協賛企業の参加，展示，ポスター賞創設，支部長表彰等，様々な企画を通して地区の活性化に取り組んでいる。地区の活性化は学会全体の底上げにもつながるものであり，会員減少の歯止めとなるばかりでなく他地区においてもモデルになり得ると考える。

以上，山本博之君の量子ビームを利用した表面ナノ領域における解析にかかる業績は，材料分析技術の高度化と普及を通じて分析化学の発展に大きく貢献しており，技術功績賞にふさわしいものである。

〔広島大学大学院工学研究科 早川慎二郎〕

文 献

- 1) *Surf. Interf. Anal.*, **48**, 432 ('16).
- 2) *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2950 ('11).
- 3) *ibid.*, **256**, 3155 ('10).
- 4) *Proc. of "Asia Steel Int. Conf. 2009"*, S11-21.
- 5) ぶんせき, **2009**, 612.
- 6) *J. Phys.: Conf. Series*, **100**, 012044 ('08).
- 7) *Thin Solid Films*, **461**, 99 ('04).
- 8) *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **206**, 321 ('03).
- 9) *Thin Solid Films*, **415**, 138 ('02).
- 10) *Anal. Sci.*, **17** (ICAS2001), i1073 ('01).
- 11) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (suppl. 1), 305 ('99).
- 12) *Surf. Sci.*, **349**, L133 ('96).
- 13) 分析化学, **45**, 169 ('96).
- 14) *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **206**, 42 ('03).
- 15) *Appl. Surf. Sci.*, **169**, 305 ('01).
- 16) *J. Trace Microprobe Tech.*, **19**, 571 ('01).
- 17) 放射線化学, **71**, 17 ('01).
- 18) *Proc. of "The 12th Int. Conf. on SIMS"*, 295 ('00).
- 19) *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2406 ('98).
- 20) ぶんせき, **2019**, 130.

勝 田 陽 介 氏

(Yousuke KATSUDA)
(熊本大学大学院先端科学研究部 助教)

1982 年愛知県名古屋市に生まれる。2007 年大阪薬科大学製薬学科卒業、2009 年同大学大学院薬学研究科博士前期課程修了、2012 年京都大学理学研究科博士後期課程修了。在学中は千熊正彦教授、杉山 弘教授の指導を受け、2012 年に「DNA おりがみ法を用いた DNA ナノ構造体の構築及び高速原子間力顕微鏡を用いた酵素反応の一分子観察」というタイトルにて博士（理学）の学位を得る。2012 年京都大学物質・細胞統合システム拠点特定研究員（上杉志成研究室）を経て、2017 年 4 月より現職。現在は細胞内の RNA 特殊構造を検出するシステムの開発に取り組んでいる。趣味はスキューバダイビング。

【業 績】

核酸を使った生体分子観察システムの開発及び RNA 非標準型特殊核酸構造同定システムの開発

勝田陽介君は核酸や化合物をツールとして利用し様々な生命現象を明らかにする研究を展開している。同君がこれまでにやってきた研究を大きく区分すると、① DNA ナノ構造体を利用した種々の酵素反応一分子観察、②細胞内特殊高次構造 mRNA を検出する方法の開発、の二点になる。以下に業績内容を記す。

1. DNA ナノ構造体を利用した酵素反応の一分子観察法確立^{1)~4)}

DNA 修飾酵素や修復酵素は基質となる 2 本鎖 DNA を折り曲げることによって、酵素活性を発揮し機能する。この反応機構を考慮すると、これらの酵素反応は、基質となる DNA 鎖の張り方によって制御が可能であると考えられる。勝田君らのグループではこの仮定をもとに、張り方の異なる 2 本鎖 DNA を導入した二次元 DNA ナノ構造体の構築とその反応場でのそれぞれの 2 本鎖 DNA と酵素の反応を見た。反応場である二次元 DNA ナノ構造体は、内部に 40 × 40 nm の空間を有する「DNA フレーム」構造を用いた。この構造は 4 箇所の結合点を有し、2 本の異なる 2 本鎖 DNA を架橋することが可能である。この DNA フレーム構造に、一方は空間と同じ長さ（64 bp：塩基対）の DNA 鎖を、他方には 10 bp のゆとりをもたせた DNA 鎖（74 bp）を架橋させた。これによって、きっちりと張った 64 bp と緩んだ 74 bp の基質 DNA を導入した。

さらに同君らは基質 DNA との反応時に 55°-59° 折り曲げることが知られている DNA メチル化転移酵素 EcoRI methyltransferase (M. EcoRI) が、基質の 2 本鎖 DNA に結合する様子を高速 AFM を使用して 1 分子の動的挙動を観察した。また、メチル化の反応制御を見るため、メチル化後に制限酵素 EcoRI で切断することで、64 bp の DNA 鎖に比べて 74 bp が切断されにくい、つまりメチル化が起こりやすいことが AFM による観察で明らかになった。また、上記の方法でリアルタイム PCR を用いてメチル化の定量を行うと上記の AFM で観察された結果との一致が見られた。これらの結果は、反応機構をもとに基質の 2 本鎖 DNA の張り方を変化させることで、酵素反応の制御が可能であることを示している。また、損傷した塩基を修復除去する T4 pyrimidine dimer glycosylase と 8-oxoguanine glycosylase に関しても同様のナノ構造体を作成し、反応の制御と高速 AFM による 1 分子の挙動の観察を行った。

2. RNA G-quadruplex 選択的安定化化合物 RGB-1 を用いた細胞内 RNA G-quadruplex の網羅的探索法の確立⁵⁾

RNA の四重鎖構造（RNA G-quadruplex）は情報解析技術発展により、がん関連遺伝子に偏在していると示唆されているが、細胞内において、どの mRNA のどの位置で該当構造を構築しているかは明らかになっていない。もちろん、RNA G-quadruplex 構造の機能に関しては試験管レベルの実験においてタンパク質翻訳反応を抑制することが解明されたが、細胞内におけるこの構造の役割に関してはあまりよくわかっていない。今後、細胞内 RNA G-quadruplex の存在位置を特定していくことは、この構造の機能を解明する足掛かりになることは明らかである。

勝田君らのグループではこれまでに、RNA G-quadruplex に対して高い選択性を有する化合物 RGB-1 を化合物ライブラリーのスクリーニングにより見いだしている。RGB-1 は細胞内においても RNA G-quadruplex への高い選択性を維持することが可能であり、この特徴を維持したまま、RNA G-quadruplex を有する遺伝子の内在性タンパク質翻訳反応を抑制することに成功している。以上を踏まえると、細胞内において mRNA 中に RNA G-quadruplex が存在すれば、その遺伝子発現量は RGB-1 処理により変調するはずだ。実際にがん遺伝子 NRAS に着目して検討を行ったところ、今まで報告されていなかった位置にも RNA G-quadruplex が存在していることを明らかにしている。

しかし、一つずつ標的タンパク質の量を比較する検討は時間・手間を考えると効率的ではない。被推薦者らのグループではこの問題を解決するために、一度に百種類程度のタンパク質発現量を評価できる抗体アレイを用いて網羅的にタンパク質発現量の定量的な比較を行い、細胞内 RNA G-quadruplex を効率よく探し出す手法を開発することに成功した。

以上のように勝田陽介君は DNA オリガミ法により作製した DNA フレームを利用して、溶液中では評価が難しい酵素反応の一分子観察を行い、更にケミカルライブラリーから自ら見いだした RNA G-quadruplex 特異的結合化合物 RGB-1 を利用して独自の RNA 特殊核酸構造同定システムの確立に成功している。これらの研究結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。

〔元九州大学工学研究院応用化学部門 今任稔彦〕

文 献

- 1) *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5, 1592, ('10). 2) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9412 ('10). 3) *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16311, ('10). 4) *ibid.*, **136**, 211 ('14). 5) *ibid.*, **138**, 9037, ('16).

小林 宏 資 氏

(Hiroshi KOBAYASHI)
(信和化工(R&D グループ 課長代理))

1976 年 5 月大阪市に生まれる。1999 年京都工芸繊維大学繊維学部卒業。2001 年同大学大学院工芸科学研究科博士前期課程修了。2003 年同大学大学院工芸科学研究科博士後期課程進学、2006 年同博士後期課程単位取得退学。2007 年信和化工株式会社入社。大学・大学院では一貫して田中信男教授に師事し、モノリス型シリカカラムを対象として、クロマトグラフィーの原理ならびに限界について研究を行う。現在はモノリス型シリカの特性を活かした分離分析システムの開発に取り組んでいる。2018 年度液体クロマトグラフィー研究懇談会努力賞受賞。現在、同懇談会役員として活躍中。



【業 績】

モノリス型シリカカラムの開発と多様な分離分析への応用

小林宏資君は、モノリス型シリカを高速液体クロマトグラフィー (HPLC) へ適用するための構造制御の研究ならびに微小カラムの開発を行ってきた。また、従来の粒子とは異なる形状を有するカラム充填剤の特性を比較評価する方法を開発した。さらに、上記技術を展開し、ガスクロマトグラフィー (GC) 用新規シリカ多孔質体を開発するなど、多様な化合物に対する高性能分離分析を目指したモノリス型シリカカラムの応用研究に取り組んでいる。同君の主要な研究業績は以下のとおりである。

1. GC 用多孔質シリカ吸着剤の開発

GC では、珪藻土を担体とした充填カラムが汎用されるが、その一方、珪藻土は天然資源であるため、再現性や供給安定性に課題がある。同君は、モノリス型シリカの技術に応用することで、珪藻土担体と代替可能な GC 用多孔質シリカ担体を開発した¹⁾²⁾。開発した多孔質シリカ担体は、人工的に製造するものであり、珪藻土担体が抱える天然資源としての問題 (枯渇、社会情勢) を解決し、安定供給を実現した。また、このシリカ担体は高純度シリカで形成されているため、残存金属への接触による分析種の変性や吸着が抑制された。このように、同君は、GC 用担体の安定供給に関する不安を除き、気体成分の分離分析を必要とする産業基盤の安定化に大きく貢献した。

2. 高分離能モノリス型シリカキャピラリーカラムの開発による HPLC の高性能化と理論構築

同君は、モノリス型シリカを HPLC へ適用する研究ならびに微小カラムによる超高性能分離の実現に向けた研究に従事し、モノリス型シリカの問題であった加熱処理による収縮や構造不均一化に対し、独自の発想で熱収縮を抑制する手法を開発し、モノリス型シリカを内径 50~100 μm のフューズドシリカキャピラリーカラム内で作製することに成功した^{3)~5)}。このカラムは、分析時間 10 分間で段数 5 万以上の高速高性能分離を達成するとともに、HPLC において段数 10 万以上が実現可能であることを実証した^{3)~7)}。そして、さらなる高性能化によって、超高压 HPLC に相当する分離性能がモノリス型カラムでも得られることを示した^{7)~9)}。また、固定相と溶質との相互作用についての研究に取り組み、固定相の種類による保持特性の違い¹⁰⁾や、固定相表面における物質挙動の評価^{11)~13)}など、ミクロな分子挙動の理解においても一定の成果を挙げている。

カラム充填剤構造と分離性能と相関研究では、Poppe プロットに応用により、異なる構造を持つ充填剤の性能比較を実現し、粒子充填型カラムにおける段数と分析時間の限界を示す一

方、モノリス型シリカカラムではその限界値が高いことを示した¹⁴⁾。

3. 生体高分子分離へのモノリス型シリカキャピラリーカラムの応用

同君は、モノリス型シリカキャピラリーを用いるタンパク質の精密分離に取り組んでいる。ここでいう精密分離は、①翻訳後修飾などタンパク質修飾部位の差異に基づく精密分離と、②細胞や組織で発現した多種タンパク質の一斉精密分離である。これら困難な精密分離の実現に向けて、同君は、研究機関との共同研究を推進している。

タンパク質修飾部位の差異に基づく精密分離へ向けた研究では、フラーレン特有の高密度 π 電子を吸着原理として利用したカラムを開発し、同カラムが糖鎖を重合度に基づいて分離する特性を見いだした。また、フラーレン-ポリエチレングリコール複合体が γ -グロブリンに対して、通常の逆相 HPLC では得られない特異な分離を示すことを見いだした¹⁵⁾。本研究成果は、多様な特性を有するタンパク質に対し、化合物の複合化による新規な吸着メカニズムの創出を試みた成果であり、HPLC 用カラムにおける新しい分離吸着メカニズムの構築を狙う意欲的な研究と言える。

一方、細胞中等で発現した多種のタンパク質一斉分離へ向けた研究では、高分離能モノリス型シリカキャピラリーに対する低吸着性の表面修飾技術を開発し、タンパク質の一斉分離へ向けたタンパク質蛍光化-ナノフロー LC-ミクロ蛍光検出システムの構築に取り組んでいる。

これら新規な相互作用を用いたタンパク質微小構造変化に基づく分離分析ならびに高分離能カラムによるタンパク質の一斉分離分析は、細胞や生体組織の研究や機能解析の基礎となる分析技術をもたらすものと期待される。

以上のように、小林宏資君は、モノリス型シリカカラムの開発と応用に関する研究に取り組み、気体から生体高分子に至る様々な成分の分離分析において成果を挙げている。これらの研究成果は、今後の分析化学の発展に大きく寄与するものと期待される。

〔京都大学大学院工学研究科 大塚浩二〕

文 献

- 1) 特許第 5629042 号 ('18).
- 2) 日刊工業新聞 (12/11/19).
- 3) *J. High Resolut. Chromatogr.*, **23**, 111 ('00).
- 4) *J. Chromatogr. A*, **960**, 85 ('02).
- 5) *Anal. Sci.*, **18**, 89 ('02).
- 6) *J. Sep. Sci.*, **27**, 1292 ('04).
- 7) *Anal. Chem.*, **73**, 420a ('01).
- 8) *J. Chromatogr. A*, **961**, 53 ('02).
- 9) *Anal. Chem.*, **78**, 7632 ('06).
- 10) *Chromatographia*, **60**, S19 ('04).
- 11) *J. Chromatogr. A*, **1109**, 2 ('06).
- 12) *J. Sep. Sci.*, **29**, 2452 ('06).
- 13) *Anal. Sci.*, **22**, 491 ('06).
- 14) *J. Chromatogr. A*, **965**, 35 ('02).
- 15) 特願 2018-17179.

下 赤 卓 史 氏

(Takafumi SHIMOAKA)
(京都大学化学研究所 助教)

1982 年 11 月鹿児島県に生まれる。2006 年広島大学理学部化学科卒業，2008 年同大学大学院理学研究科博士課程前期修了，2011 年同博士課程後期修了。在学中は大野啓一教授，勝本之晶助教（現福岡大理学部教授）の指導を受け，2011 年に学位論文「赤外分光法と量子化学計算による液相中における水およびメタノールの水素結合パターン解析」で博士（理学）の学位を得る。2011 年 4 月より現職。現在は，有機フッ素材料が示す諸物性について分子間相互作用の視点から統合的に理解すべく，振動分光法を中心に界面化学的手法等も併せて研究に取り組んでいる。趣味は，野球観戦（カープ，高校野球）と歴史博物館めぐり。

【業 績】

プロトン伝導膜中の吸着水及び有機フッ素鎖の役割に関する振動分光学的研究

下赤卓史君は，機能性材料の物性や分子集合構造を分子間相互作用の視点から理解するため，振動分光法を中心に，量子化学計算やケモメトリックスによるスペクトル解析を組み合わせた研究を行ってきた。特に，物性や分子集合構造に水が関わる系に関して主体的に研究を行っており，最も重要な成果は，プロトン伝導性材料で燃料電池のキーデバイスとして知られる Nafion の研究に集約される。以下に業績内容を記す。

1. 赤外分光法と量子化学計算による Nafion 膜中の第 3 の水“束縛水”の吸着構造の解明^{1)~4)}

Nafion は大半がパーフルオロアルキル (R_f) 骨格で構成され，側鎖末端にスルホン酸 (SA) 基を持った高分子である。膜中の微量水の存在により SA 基は酸解離し，プロトンの供給源の役割を担っている。これまで，Nafion 中の水は SA 基に吸着した水と水とその周りの凝縮水の 2 種類のみが議論されてきた。これら 2 種の水の分子間相互作用や運動性を評価するため，¹H NMR により Nafion 膜の吸湿過程の化学シフトとスピン-格子緩和速度を測定し，水と水に比べ約 25 倍も運動性が低い，第 3 の束縛水の存在を新たに見いだした¹⁾。

束縛水の吸着構造を解明するため，Nafion 膜を加熱し水が脱離する過程を赤外 (IR) 分光法と量子化学計算で解析した²⁾³⁾。常温では SA 基は酸解離してアニオン化し，脱離したプロトンは水とされたヒドロニウムイオンとして含まれていた。乾燥過程ではまず凝縮水由来のバンドが消失し，その後指紋領域で非常に複雑なスペクトル変化が起こり，140°C で変化が止まった。過去の研究では，140°C では SA 基から水分子が完全に脱離した状態だと考えられていたが，量子化学計算を用いて解析した結果，このスペクトル変化は脱水とおおよそ SA 基の中性化による複雑な変化で，140°C でも脱離しない束縛水が残っていることがわかった。この束縛水は，酸解離していない中性の SA 基と 2 か所で水素結合した環状の会合構造を形成していることも突き止めた²⁾³⁾。この特徴的な会合構造により，束縛水の低い運動性も説明できる。3 種の水の存在は質量分析法でも確認でき，束縛水は SA 基が熱分解する温度まで残って，異常に強く吸着していることもわかった。3 種類の水の存在を受け，Nafion 膜中の水分量変化を ¹H NMR を用いて定量的に解析した結果，水クラスターやヒドロニウムイオンのサイズは最大でも 10 分子程度であることも明らかにした⁴⁾。

2. パーフルオロアルキル孤立鎖が示す“分子水”との親和性^{5)~10)}

Nafion の大半を占める R_f 鎖の存在によって，膜表面は撥水性を示し分離膜として機能する。Nafion に限らず， R_f 材料は撥水・撥油性を示すことが知られているが，下赤君はこれらの

表面物性の起源を包括的に説明できる，Stratified Dipole-Arrays 理論⁵⁾の構築にも携わった。この理論によると，(1) C-F 結合に生じる大きな双極子由来の相互作用，(2) R_f 鎖内の F 原子間の反発によるねじれ構造の二つの因子により， R_f 鎖は自発的に強固な二次元集合構造を形成する。 R_f 鎖の分子振動は炭素骨格の振動が支配的であることを踏まえて整理し， R_f 鎖長に依存する集合能の違いを明らかにし^{5,6)}，長鎖の R_f 鎖の集合力は水素結合よりも強固になることも明らかにした⁷⁾。また， R_f 鎖はねじれ構造に起因するアトロプ異性を示すが，同じ異性の R_f 鎖どうしが集まることをラマン光学活性測定により明らかにした⁸⁾。

一方，分子集合していない R_f 孤立鎖は大きい双極子モーメントが露わになった状態であり，バルク物性とは逆に水分子と親和性を示すことが予想される。自己集合しない短鎖の R_f 鎖をもつ両親媒性化合物について水面上での表面電位測定を行い， R_f 鎖は水への溶解性はないものの気-水界面の分子水と強固に相互作用していることを明らかにした⁹⁾。また，PTFE テープを引き延ばしてアモルファス化すると，表面の R_f 孤立鎖に大気中の水分子が吸着し，容易に脱離しないことを ¹H NMR により明らかにした。興味深いことに，引き延ばし前後で水滴の接触角に変化はなく，水滴のスケールでの親和性は低いことが分かった¹⁰⁾。

このように， R_f 鎖と水との親和性は一義的に決まらず，それぞれのスケール（集合系もしくは分子スケール）によって異なることを明らかにした。Nafion の R_f 鎖はプロトン移動に関与しないと考えられてきたが，凝集を阻害する複雑な骨格構造をもつために“分子水と親和性が高い”孤立鎖としての性質を示すはずで， R_f 鎖は親水的なパスとなりうることを意味する。つまり，SA 基だけがプロトン移動の役割を担うというこれまでの説の誤りを示唆しており，高効率の燃料電池の実現に向けた新たな材料開発に指針を与える重要な成果と言える。

以上のように，下赤卓史君は振動スペクトルをはじめとする実験データを詳細に読み解くことで，Nafion の構成要素である SA 基と R_f 骨格の両方について，水との相互作用に関する既存の概念を書き換える成果をあげた。分光法を駆使することにより，プロトン伝導膜を含むフッ素科学の学理構築に貢献した点は評価に値し，分析化学が新しい化学の発見につながることを示す成果と言える。

〔桐堀場製作所 野村 聡〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **85**, 7581 ('13).
- 2) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8843 ('15).
- 3) *Jasco Report*, **57**, 1 ('15).
- 4) *J. Phys. Chem. B*, **119**, 8048 ('15).
- 5) *ChemPlusChem*, **79**, 1421 ('14).
- 6) *J. Phys. Chem. A*, **121**, 8425 ('17).
- 7) *J. Phys. Chem. C*, **122**, 22018 ('18).
- 8) *J. Phys. Chem. A*, **123**, 3985 ('19).
- 9) *J. Colloid Interf. Sci.*, **483**, 353 ('16).
- 10) *J. Phys. Chem. B*, **120**, 2538 ('16).

田 邊 一 郎 氏

(Ichiro TANABE
大阪大学大学院基礎工学研究科 助教)



1985 年 4 月茨城県に生まれる。2008 年東京大学工学部応用化学科卒業，2010 年同大学大学院工学系研究科博士前期課程修了，2013 年同博士後期課程修了。在学中は立間徹教授の指導を受け，「単一銀ナノ粒子の形態と光学特性のプラズモン共鳴による制御」で博士（工学）取得。2013 年関西学院大学大学院理工学研究科博士研究員，2014 年日本学術振興会特別研究員（PD），2015 年関西学院大学理工学研究科任期制助教を経て，2016 年大阪大学大学院基礎工学研究科助教，現在に至る。減衰全反射型の遠紫外分光装置を活用し機能性材料の電子励起スペクトル研究を進めつつ，同装置による遠紫外域で動作する表面プラズモン共鳴センサー応用にも取り組んでいる。趣味は読書。

【業 績】

機能性材料の遠紫外域における電子励起吸収分光研究

田邊一郎君はこれまでに，減衰全反射法を採用した遠紫外分光装置（ATR-FUV 装置）を活用することで，酸化チタン（TiO₂）をはじめとした無機半導体材料や，新規電解液としても注目されるイオン液体などの，機能性材料の電子励起吸収分光研究を進めてきた。主な研究成果を，以下の 2 点にまとめる。

1. 無機半導体粉末のスペクトル測定と光触媒活性評価

TiO₂ をに代表される無機半導体材料は，光触媒や太陽電池としての活用が注目される機能性材料であり，バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射することでその機能を発現する。同君は，大学院生時代に扱ってきた金属ナノ粒子と TiO₂ との複合材料を ATR-FUV 研究に展開し，その結果，金属ナノ粒子（Pt, Pd, Au）の修飾に伴う TiO₂ 粉末の電子状態変化と光触媒活性変化との間の関係を明らかにしてきた^{1)~5)}。すなわち，金属修飾に伴う TiO₂ との間の電子移動などの電子状態変化（＝スペクトル変化）が大きいほど，光触媒活性が大きく増強されることが分かった。さらに，既存の ATR-FUV 装置に，試料に紫外～可視域の光を照射しながら測定可能な独自のセットアップを構築し，光照射に伴う金属ナノ粒子修飾 TiO₂ のスペクトル変化を検出した⁶⁾。また，TiO₂ 以外にも酸化亜鉛（ZnO）や硫化亜鉛（ZnS）などの粉末でのスペクトルを測定し，既報の単結晶の反射スペクトルから得られる光学特性と照らし合わせることで，粉末の ATR スペクトルでは材料の屈折率 n の影響を強く反映したスペクトルが得られることを明らかにした。すなわち，粉末試料では単結晶試料と比較して散乱の影響が大きいことを明らかにし，試料形態をモデルに取り入れた電磁場計算（FDTD 計算）からもそのことを示した⁷⁾。本手法は，従来 TiO₂ などの遠紫外域を含む分光測定で利用されてきた放射光測定と比較すると，1 m³ 程度のスペースで，安価な重水素ランプ光源を用いて簡便に測定することができる。また，試料を真空中におく必要がないという点も大きな長所である。

2. イオン液体のスペクトル測定と電気化学系への展開

イオン液体は，室温で液体として存在する，アニオンとカチオンのみから構成された塩であり，その高い電気伝導度や不揮発性・難燃性の特徴から，優れた特性と高い耐久性・安全性を持つ新しい電解液として注目を集めている。同君は，種々のイオン液体の ATR スペクトルを測定し，量子化学計算による帰属を明らかにした⁸⁾。イオン液体の種類によって，主にアニオン内の電子励起に帰属されるもの，主にカチオン内の電子励起に帰属されるもの，あるいはそれらに加えてアニオン/カチオン間の電子移動に伴う遷移吸収が検出されるものがあった。特に，波長 200 nm 以下の吸収は汎用の紫外可視分光装置では測定することができないため，本手法を用いることで初めて測定することができた。また，波長 200 nm 以上の波長域において

も，その非常に高い吸光係数のために純粋なイオン液体を再現性良く測定するのは困難であり，既報の多くは透明な溶媒で希釈した溶液を測定してきた。しかし，イオン液体は溶媒と強く相互作用し粘性などの各種物性も大きく変化するため，純粋なイオン液体の電子励起スペクトルを再現性高く簡便に測定することのできる本手法の有用性は高い。さらに最近では，電気化学環境下で測定可能な候補者独自のシステムを構築し，イオン液体の電極電位に依存したスペクトル変化の検出に成功した⁹⁾。具体的には，ATR プリズムに蒸着した Pt 電極上にイオン液体を滴下し，対極と参照極をイオン液体中に差し込むことで三電極系を構築した。その結果，ヨウ化物アニオンと 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンから構成されるイオン液体（BMIM-I）において，ATR スペクトルの明瞭な印加電圧依存性が明らかとなった。特に，アニオン/カチオン間の電子移動に伴う吸収強度が大きく変化していることから，ポテンシャルに追従した両者間の相互作用の変化を検出していると考えられ，そのことは分子動力学計算による電位に依存した電極近傍のアニオン密度依存性の変化からも支持された。このような電圧印加の影響は，電極界面近傍に形成される電気二重層に集中するため，表面敏感な ATR 法の強みを活かした系であると言える。

以上のように田邊一郎君は，適切な装置改造を施すことで，酸化チタンなどの光機能性材料では光照射中の，イオン液体などの電気化学材料では電圧印加下での，機能性材料の電子励起に伴う吸収スペクトルの測定を実現した。構築したシステムと知見は，他の幅広い材料群にも適用可能である。例えば，リチウムイオン電池で現在実用されている有機溶媒や，新規トランジスタとして注目される有機半導体材料にも本系を適用し，研究を進めている。他にも，ATR プリズムを介して試料系の環境を自由に制御できるという強みを活かすことで，新しい表面プラズモン共鳴（SPR）センサーの開発にも取り組んでいる^{10)~12)}。遠紫外域を利用することで，「物質が高い屈折率をもつ紫外域を利用することによる高いセンサー感度」「各物質がもつ固有の電子共鳴波長付近での急激な屈折率変化を利用した物質選択的センシング」「波長の短い光を利用することによる高い表面感受性」といったアドバンテージが見込まれ，既にモデル系において実証されつつある。これらの成果は，新しい分光手法としての本系の今後の発展を期待させ，今後の分析化学の発展に大きく寄与するものである。

〔NTT 物性科学基礎研究所 上野祐子〕

文 献

- 1) *Chem. Commun.*, **50**, 2117 ('14).
- 2) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 7749 ('14).
- 3) *RSC Advances*, **5**, 13648 ('15).
- 4) *J. Mater. Chem. C*, **4**, 7706 ('16).
- 5) 分析化学, **66**, 319 ('17).
- 6) *Spectrochim. Acta, Part A*, **197**, 103 ('18).
- 7) *ChemPhysChem*, **17**, 516 ('16).
- 8) *Analyst*, **143**, 2539 ('18).
- 9) *Anal. Chem.*, **91**, 3436 ('19).
- 10) *Opt. Express*, **24**, 21886 ('16).
- 11) *Chem. Lett.*, **46**, 1560 ('17).
- 12) *Sci. Rep.*, **7**, 5934 ('17).

西 尾 友 志 氏

(Yuji NISHIO
 (株)堀場アドバンスドテクノ 開発本部要素開発部
 チームリーダー)



1975 年 5 月岐阜県に生まれる。2000 年三重大学工学部分子素材工学科卒業，2002 年京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程修了。2002 年株式会社堀場製作所入社，環境プロセスシステム開発部水質計測開発部配属。2005 年，開発センター配属となり，pH 応答ガラスに関する研究を担当。2012 年より開発本部液体計測開発部。2013 年に三重大学大学院工学研究科博士後期課程に入学，金子 聡教授の指導を受け，2016 年に「新規 pH 応答ガラス電極の開発に関する研究」にて博士（工学）の学位を取得。2017 年株式会社堀場アドバンスドテクノ出向，開発本部要素開発部へ配属。2019 年より現職。現在は，pH ガラス電極を中心とした水質測定用化学センサーの研究開発に取り組んでいる。趣味は，釣りと旅行。

【業 績】

新規 pH ガラス電極に関する研究

西尾友志氏は，pH 応答ガラス表面分析によって得た知見を基に，応答性や化学的耐久性に優れた pH ガラス電極の研究開発を行ってきた。また同氏は，酸化チタンによる光触媒効果を利用し，紫外光の照射のみで自己洗浄できるセルフクリーニング pH 電極など，既存の pH ガラス電極とは異なるユニークな電極を開発している。以下に主な業績内容を示す。

1. 表面分析法を用いた pH 応答ガラス応答機構の解明と pH 応答性の改良^{1)~5)}

pH 応答ガラスが発見されてから 110 年以上経過した現在でも，いまだに pH 応答ガラスの電位発生機構には未解明な部分がある。西尾友志氏は，より革新的な pH 応答ガラスを開発するために電位発生機構から見直しを行った。SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) や ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いて，構成元素の深さ方向分析を行ったところ，ガラス表面から深さ約 100 nm の間で H と Li の濃度に変化が見られた。このことから同氏は，界面には水和遷移層（水和層）が生じており，電位発生機構が相界電位による応答機構であると考えた。さらに水和層を薄くできれば pH 応答が速くなると推測し，ガラスのバルク構造骨格を強化することで水和しにくくする（水和層を薄くする）ことを試みた。pH 応答ガラス中の La_2O_3 の一部を Sc_2O_3 や Y_2O_3 に置換したところ，予想どおり応答速度が向上することが確かめられた。これらの応答ガラスは，不斉電位が $\pm 30 \text{ mV}$ 以内であり，pH 4 と pH 9 の間でネルンスト電位に対し 98 % 以上の感度を有するなど，実用上問題のない性能であることが確認された。また Sc_2O_3 を添加したガラスは，水和層の厚みが約 100 nm から約 40 nm と薄くなり，水道水の応答速度は T_{90} = 約 30 秒から 15 秒へと向上が見られた。

同氏はこれまでの知見をさらに発展させ，ランタノイドを添加したアルカリ溶液用 pH 応答ガラスや，微小 pH 電極用の電気抵抗が低い pH 応答ガラスなどの新しいガラスを開発した。これらのガラス組成設計に関する知見は，後述のノンシリケート pH ガラスなどにも応用できると期待される。

2. 酸化チタン (TiO_2) 光触媒をコーティングしたセルフクリーニング pH 電極の開発⁶⁾⁷⁾

工業用途では電極が長期間にわたりサンプルに浸漬されるので，経時的な汚れが問題となる。汚れに対する代表的な対処は，作業による電極の洗浄や校正などの定期的なメンテナンスであるが，作業への負荷や安全上のリスクが大きいという問題があった。

そこで同氏はガラス電極の汚れ問題に対し，光触媒効果（光誘起親水性，光分解）を利用した自己洗浄機能を有する UV-LED 内蔵型の電極を提案した。具体的には，pH 応答ガラス膜部と液絡部に酸化チタン (TiO_2) をコーティングし，電極内部からこれらの部位へ紫外光を照射する構造になっている。

この電極は，pH 4 と pH 9 間で理論感度に近い感度を示し，不斉電位も実用上問題ない範囲であった。 TiO_2 コーティング部の触媒効果は，所定量のメチレンブルー溶液へ UV-LED を点灯した本電極を浸漬させ，分解量を分光光度計で測定することによって確認された。また，微生物汚れに悩む化学工場の放流槽にて現場実装試験を実施したところ，外部からの洗浄を行うことなく 3 か月間汚れが分解され続け，結果として応答ガラス部や液絡部が清浄な状態を維持した。同条件で 3 か月間運転し汚れが付着した従来型電極と比較して，応答時間や感度は極めて良好な結果であった。この効果によってユーザーのメンテナンス負荷を大幅に低減できることが期待される。またこの技術は，他のイオン選択性電極や光学系の窓材の防汚など広範な応用が期待できる。

3. ノンシリケート pH 応答膜などに関する研究⁸⁾

pH 応答ガラスは主成分が SiO_2 であるため，強アルカリやフッ化水素酸溶液など特殊なサンプルに対する化学耐久性が低く，これらのサンプル中では寿命が短い。一般に SiO_2 中の O の一部を N で置換したガラス（オキシナイトライドガラス）は化学耐久性が高いことが知られている。そこで同氏は従来の pH 応答ガラスに Si_3N_4 を添加してガラスを作製し，その化学耐久性を調べた。その結果，通常の pH 応答ガラスに比べて，珪素やリチウムの溶出量は約 1/2 であり，化学耐久性の高い pH 応答ガラスとして機能することが分かった。さらに近年では，ノンシリケートであり撥水性で電子伝導性を有する鉄-ピスマス系の pH 応答ガラスなどを三重大と共同開発している。

以上のように西尾友志氏は，表面分析で得られた知見を基に，応答性，メンテナンス性，化学的耐久性などに優れた pH 電極を開発し，pH 応答ガラスの可能性を広げることに貢献した。これらの成果は，様々な工業現場のみならず，医用や製薬，バイオ用途などへの応用が期待され，今後の分析化学の発展に大きく貢献すると期待される。

〔埼玉工業大学先端科学研究所 丹羽 修〕

文 献

- 1) 分析化学, **65**, 267 ('16).
- 2) 同上, **64**, 519 ('15).
- 3) 科学技術研究, **4**, 47 ('15).
- 4) 同上, **7**, 35 ('18).
- 5) 分析化学, **68**, 103 ('19).
- 6) EICA 環境システム計測制御学会, **69** (2, 3), 4 ('18).
- 7) ISA Analysis Division, 2-(2) ('18).
- 8) Studies in Science and Technology, **4** (2), 185 ('15)

片岡 由行 氏*

(Yoshiyuki KATAOKA)
(株)リガク 顧問

河野 久征 氏

(Hisayuki KOHNO)
(株)リガク 顧問

河原 直樹 氏

(Naoki KAWAHARA)
(株)リガク X 線研究所 XRF 研究部要素技術課 課長

越智 寛友 氏

(Hirotomo OCHI)
(株)島津総合サービスリサーチセンター

西 埜 誠 氏

(Makoto NISHINO)
(株)島津製作所分析計測事業部グローバル
アプリケーション開発センター

中村 秀樹 氏

(Hideki NAKAMURA)
(株)島津製作所分析計測事業部グローバル
アプリケーション開発センター 課長



片岡由行氏



河野久征氏



河原直樹氏



越智寛友氏



西埜 誠氏



中村秀樹氏

*1949 年広島県生まれ。1973 年大阪大学工学部応用物理学卒業。1975 年大阪大学大学院工学研究科応用物理専攻修士課程修了。同年理学電機工業株式会社に入社し、蛍光 X 線分析の分析センターに配属。1982 年に米国現地法人 Rigaku/USA Inc. に赴任。スタンダードレス分析や理論マトリックス補正係数計算など FP 法関係の検討を始めた。1986 年に帰国し、ソフト設計に配属となり、FP 法を含めたソフトウェア開発に従事。2001 年に日本分析機器工業会優秀従業員賞を受賞。2008 年執行役員に就任、2016 年より顧問として現在に至り、FP 法を含めた後進の指導・支援にあたっている。

【業績】

ファンダメンタルパラメータ法 (FP 法) の開発と蛍光 X 線定量分析の高精度化

FP 法は、試料から発生する蛍光 X 線の強度を、蛍光 X 線の物理的な発生プロセスを忠実に反映した理論計算式を使用して計算し、定量分析に使用する方法である。この理論強度計算式は、1966 年に白岩・藤野により二次励起項を修正した計算式が確立された。1968 年に Criss・Birks により FP 法の定量演算方法が発表されたが、FP 法の普及までにはさらに時間を要した。理学電機工業(株) (現(株)リガク) は 1980 年代に世界に先駆けて FP 法を搭載した波長分散型蛍光 X 線分析装置を開発し、続けて(株)島津製作所も同様の装置を開発した。この 2 社は、機能拡張などの改良を重ね、現在まで FP 法の分野で世界をリードしてきている。FP 法は、蛍光 X 線分析の革新的な技術革新であり、蛍光 X 線分析の産業界、公的研究機関における蛍光 X 線分析の用途拡大に大きく貢献した。片岡氏ら 6 名は、開発当初から開発リーダーとして本技術開発に携わった。現在に至るまでの業績を紹介する。

1. スタンダードレス分析¹⁾²⁾

標準試料を用いずに、組成の不明な試料を分析する方法で、定性分析で検出された元素の X 線強度から FP 法により定量値を求める方法である。微量から主成分まで分析できるので、RoHS 対応のスクリーニング分析をはじめとして広く使用されるようになった。また、めっき厚さなど薄膜試料にも適用できる。この方法は、あらかじめ純物質など代表的な標準物質を測定して、装置感度係数が登録されているので、分析対象試料にあわせた標準試料が不要である。分析にあたり、試料が金属か酸化物のいずれかなど、最低限の試料情報で分析ができる。

2. 薄膜 FP 法³⁾⁴⁾

蛍光 X 線分析では薄膜の検出感度が優れており、元素により異なるが 0.02 nm~20 μm 程度までの膜厚測定が行える。蛍光 X 線強度の理論計算は多層薄膜試料にも適用でき、従来は蛍光 X 線分析法では分析が行えなかった、多成分系の単層薄膜や多層膜試料の膜厚・組成の同時分析が行える薄膜 FP 法を

開発した。この方法は、ITO 膜など半導体関係の電子材料やめっきをはじめとして多く利用されるようになっていく。また、バルクと薄膜の両方の試料において、測定強度と理論強度との間に直線相関が得られるため、たとえば、純金属などバルク標準物質を標準試料として、薄膜試料の分析が行える長所もあり、研究開発目的にも有効である。また、前述のスタンダードレス分析にも、薄膜 FP 法が利用されている。

3. 理論マトリックス補正係数を使用した検量線法⁵⁾

合金や鉱石などの酸化物試料の多くは、得られる検量線への共存元素の影響が顕著であり、マトリックス補正を行う必要がある。従来は、多数の標準試料を用意して、実験的に補正係数を求めていたが、FP 法による理論強度計算を利用して、標準試料測定なしで信頼性の高い補正係数が計算できるようになった。この方法は、鉄と鋼やセメントなどの分析で JIS 規格として利用されている。また、近年では、粉末試料のガラスビード法による分析で強熱減量や強熱増量の影響をうけない補正係数を用いた分析⁶⁾や、粉末プレス法による分析では、コンプトン散乱線を用いた散乱線内標準の検量線の共存元素補正係数を FP 法で計算し、鉱石試料などの重金属元素分析の精度を向上させる方法も開発され⁷⁾、利用されている。

4. 散乱 X 線を用いる FP 法

蛍光 X 線分析では、散乱 X 線も同時に測定される。散乱 X 線強度の理論計算を用いる FP 法の開発と実用化は 1990 年代になってから本格的に始まり⁸⁾⁹⁾、不定形な樹脂などのバルク試料の形状および主成分補正、不定形なめっき試料の膜厚測定、蛍光 X 線だけでは測定困難な樹脂の膜厚・成分の同時定量、樹脂中の炭素、酸素、水素の分析¹⁰⁾などに用いられている。従来から分析されてきた金属、セラミックスの分野だけでなく、標準試料の少ない食品、医薬品、環境分析などの定量分析に応用されている。

以上、本受賞者 6 名は、日本国内のみならず海外も含めて、当初の FP 法開発から現在に至る機能拡張、改良を主導して進め、蛍光 X 線分析技術の発展に寄与したのみならず、普及活動にも活発に取り組み、産業界や公的機関に大きく貢献した。

[元(株)ブリヂストン 加藤信子]

文 献

- 1) X 線分析の進歩, 19, 307 ('88).
- 2) Adv. X-ray Anal., 49, 255 ('06).
- 3) ibid., 33, 213 ('90).
- 4) 島津評論, 49 (1.2), 85 ('92).
- 5) 同上, 47 (1), 151 ('90).
- 6) Adv. X-ray Anal., 55 242 ('12).
- 7) Metal. Anal., 31, 18 ('11).
- 8) 分析化学, 43, 371 ('94).
- 9) X 線分析の進歩, 37, 45 ('06).
- 10) 特許第 2732460.

高 貝 慶 隆 氏*

(Yoshitaka TAKAGAI)
福島大学共生システム理工学類 准教授

古 川 真 氏

(Makoto FURUKAWA)
(株)パーキンエルマージャパン
プリンシパルアプリケーションケミスト

松 枝 誠 氏

(Makoto MATSUEDA)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

亀 尾 裕 氏

(Yutaka KAMEO)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究主席

鈴 木 勝 彦 氏

(Katsuhiko SUZUKI)
国立研究開発法人海洋研究開発機構海洋機能
利用部門海底資源センター センター長



高貝慶隆氏



古川 真氏



松枝 誠氏



亀尾 裕氏



鈴木勝彦氏

* 1976 年宮崎県生まれ。2003 年茨城大学大学院博士後期課程修了(在学期間短縮修了)。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 年より現職。2013 年より同大学環境放射能研究所(兼務)。その間、日本学術振興会海外特別研究員(兼務・米国ウェイクフォレスト大学)。2011 年日本分析化学会奨励賞受賞。

【業 績】

放射性ストロンチウムの迅速分析装置の開発

高貝慶隆氏、古川 真氏、松枝 誠氏、亀尾 裕氏、鈴木勝彦氏らのグループは、放射性ストロンチウムの迅速分析装置(以下、本装置と記す)を開発した。本装置は、東京電力福島第一原子力発電所事故を契機として開発され、高周波誘導結合プラズマ-四重極質量分析(ICP-QMS)を基軸とする放射性ストロンチウム(^{90}Sr)の自動分析装置である。この装置は、オンラインカラム分離¹⁾、ダイナミックリアクションセル(DRC)¹⁾、混合ガス効果²⁾、内標準補正シグナル積算法³⁾、定量・回収率同時測定法(スプリット法)⁴⁾の機能を複合し、 ^{90}Sr の定量分析に特化したものである。以下、高貝氏らの業績を紹介する。

^{90}Sr の公定分析法である文部科学省法[シュウ酸沈殿-ミルキング-低バックグラウンドガスフロー法(LBC法)]では2週間~1か月の分析時間を要するが、開発した自動分析装置では最短10分*で測定することができる[*注)測定時間は注入する試料量に依存し最大で40分程度]。また本装置は、 ^{90}Sr の質量分析において最大の課題となる同重体の分離を、容易に解決できるという特長を有する。つまり、 ^{90}Sr (半減期29年)は、娘核種 ^{90}Y (64時間)および最終生成物(孫核種) ^{90}Zr がいずれも質量数90であり、同重体の関係にある。加えて、 ^{90}Zr は環境中に豊富に存在するため、現存の高性能質量分析計を用いたとしても共存する ^{90}Sr を単離計測することはできなかった。高貝氏らは、装置内に三つの分離機構、すなわち「(1)オンライン固相濃縮分離」、「(2)ダイナミックリアクションセルによる分離」、「(3)四重極MSによる分離」を備えることで、この課題の解決に取り組んだ。それぞれは既存の技術であるが、単独に用いた場合では、この同重体干渉の分離に十分な効果を与えられない。しかし、三つの分離機構を一連のシステムとして稼働させると、それらの効果は相乗的に働き、 ^{90}Sr に対して環境中に 10^{12} 倍存在する ^{90}Zr 同重体の干渉を除去できるこ

とが示された¹⁾。さらに、感度とデータの信頼性を高めるために、(i)混合ガスによる分析感度の増感機構²⁾、(ii)分析精度を高める分析データ補正機構(内標準補正シグナル積算法³⁾)、(iii)一回の試料注入で ^{90}Sr 定量とカラムの回収率を同時に測定する機構⁴⁾、また、(iv)専用の計算解析ソフトウェア「QuickSR」も合わせて開発された。これらを備えることで、熟練したスキルを有する技術者だけでなく、誰でも簡単に運用できる実用性の高い分析装置となった。また、この装置は、放射性の標準物質を使わずに ^{90}Sr を定量することもでき、試料水をオートサンブラにセットするだけの非常に簡便な全自動分析システムである。そのため、原子力災害などの放射能分析において、LBC法のような人間の手を介して前処理-測定を行う方法よりも分析業務従事者の被ばくを最小限に抑えることができ、放射線防護の面でも評価できる。

これまでは、半減期が1000年を下回る短半減期の核種については、質量分析計では実用的な分析はできないとされてきたが、同氏らはこの挑戦的な課題に取り組み、本装置の開発を通じて解決策を実証した。この質量分析技術の短半減期核種への展開ならびに実用的な自動分析システムの開発は、放射性核種の分析分野に大きな影響を与え、すでにこの装置を利用した研究が多数報告されている。また2011年の東京電力福島第一原子力発電所(1F)事故の後、国家的危機にあった1Fの汚染水処理ならびに汚染水の分析業務は、本装置の登場により大幅にスピードアップされ、実用的手法として社会に貢献している。

以上、高貝氏らのグループは、従来の放射能分析やICP-MS分析では達成できなかった分析化学的課題を、化学分離システムや自動化システムとの組み合わせによって打開し、先端分析技術としての新しい可能性を見いだした。先端分析技術賞 JAIMA 機器開発賞としてふさわしい業績である。

(東京電機大学 保倉明子)

文 献

- 1) *Anal. Methods*, **6**, 355 ('14).
- 2) *Anal. Sci.*, **34**, 471 ('18).
- 3) 分析化学, **66**, 181 ('17).
- 4) *Anal. Chem.*, **88**, 9397 ('16).

上 野 祐 子 氏

(Yuko UENO
(NTT 物性科学基礎研究所))

1972 年 4 月広島県に生まれる。1997 年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了、2002 年同大学にて「Spectroscopic Analysis of Functions of Nanostructured Porous Materials and Molecular Structures of their Adsorbates」で博士号（理学，論文）取得。1997 年日本電信電話㈱入社，2004 年カリフォルニア大学バークレー校化学工学科/ローレンスバークレー国立研究所材料科学部門にて博士研究員。2018 年より NTT 物性科学基礎研究所特別研究員。現在は主にマイクロデバイスを用いた化学・バイオセンシングの研究に従事。趣味は旅行と読書。



【業 績】

分子認識機能材料の創生とマイクロ分析への応用

上野祐子氏は，分子間相互作用を巧みに制御することにより，独創的な分子認識機構を有する材料を創生し，この機能をマイクロデバイス技術と融合することにより，微量試料で高速・高感度・高選択な分子検出を可能とするバイオセンサを実現してきた。ここでは，主な業績として，「多孔質分子認識素子の創生とマイクロガス分析デバイス応用」および「グラフェンバイオインターフェースの構築とマイクロバイオセンシング応用」の二つのテーマについて紹介する。そのほかにも微小電極を用いたマイクロバイオセンサー，分子間水素結合を直接検出するためのテラヘルツ分光分析用の分子認識素子の開発，テラヘルツイメージングを用いた食品・医薬品分析手法の開拓などの研究を手掛けており，ハイインパクトな学術誌，国内外での招待講演，国内外での登録特許など，優れた研究業績をあげている。以下に，同氏の主要な業績を記す。

1. 多孔質分子認識素子の創生とマイクロガス分析デバイス応用

多孔質機能材料であるメソポーラスシリカを用いて，メチル基一つ分というごく僅かなサイズ差の分子同士を，数十倍以上の選択性で見分ける分子認識素子を実現した。メソポーラスシリカは，周期的に配列した直径数 nm のメソ孔と，サブ構造として直径 1 nm 以下のマイクロ孔を有する。マイクロ孔径と吸着特性の関連を詳細に解明し，ベンゼンの吸着に有利なマイクロ孔径は，平均孔径および分布が約 0.45 nm および約 0.1 nm であることを決定し，合成条件を最適化することにより，所望の細孔径および表面シラノール密度を有したメソポーラスシリカを制御性よく合成することに成功した¹⁾²⁾。このメソポーラスシリカをマイクロデバイスのチップ内に固定し，簡易なデバイス構造でごく僅かなサイズ差の分子同士を数十倍の選択性で見分け，かつ極めて短時間で測定が可能な携帯型マイクロガス分析システムを開発した^{3)~5)}。このシステムは携帯可能な大きさであり，従来大型の分析装置を必要としていた環境中の微量なベンゼン，トルエン，キシレンガスを，任意の時間と場所において妨害ガスから分離し，それぞれを識別して検出可能であり，排気ガスモニタリングなどの実環境で有用性を実証した。本成果については国内外で多数の特許登録を行い，グループ企業への技術移転を行った。マイクロ流路を用いた研究は，液体試料を対象としたものが多かった中で，他に先駆けてガス分析への展開をはかった点で，学術的にも意義深い。

2. グラフェンバイオインターフェースの構築とマイクロバイオセンシング応用

グラフェンに代表される二次元（2D）材料は，マイクロデ

バイスへの適応性が極めて高いことに注目し，固体表面で分子認識材料として動作する機能を付与したグラフェン分子インターフェースを，他に先駆けて実現した^{6)~8)}。この分子認識システムは，グラフェンが可視光のすべての波長領域において，蛍光共鳴エネルギー移動の優れたアクセプターとして動作すること，また sp^2 ドメインに， π - π 相互作用により，アプタマなどの 1 本鎖 DNA がよく吸着すること，という二つの特徴を巧みに利用しており，他の 2D 材料では実現できない機能の付与に成功している。このインターフェースをマイクロデバイス技術と融合することにより，試料溶液をデバイスに滴下するだけというワンステップかつ簡便なオペレーションで，疾病マーカー等の簡易な検出が可能なオンチップ型バイオセンサを実現した⁹⁾。毛管現象を用いたマイクロ流路への液滴導入により，必要な試料の量は 1 μ L 以下，測定時間は 1 分以内である。また，集積化・アレイ化が容易であるというマイクロデバイスの特長を活かし，複数流路を 1 枚のチップに搭載し，異なる種類のアプタマをバタン修飾することで，多成分同時検出にも成功した。グラフェンおよびアプタマは，化学的，熱的安定性に優れた物質であるため，常温常圧の遮光雰囲気下で 1 か月以上保存したバイオセンシングデバイスは，作製直後と同程度の検出性能を示すことを実証した。現在は，本成果の発展系として，細胞などが内包可能な，生体適合性の高い高分子材料で構成された 3 次元（3D）のマイクロ構造体の内壁に，グラフェンバイオインターフェースを構築することに成功しており，新奇な時空間センシング・可視化技術の実現を目指している¹⁰⁾。

以上のように，上野祐子氏は，分子間相互作用を利用した分子認識素子を創生し，これをマイクロ分析技術と融合することにより，材料の機能を最大限に利用したバイオセンシングデバイスを実現している。このような新奇なセンシングデバイスの発展は，分析化学の今後の発展に寄与するところが極めて大きい。このように同氏は学術面での優れた功績に加え，Anal. Sci. の編集委員をはじめとして分析化学会の様々な活動に尽力されており，分析化学会女性研究者ネットワークセミナーにも設立当初から積極的に参加するなど，今後も分析化学会において女性研究者を牽引し，その支援に協力していただけるものと期待している。

〔慶應義塾大学大学院薬学研究科 金澤秀子〕

文 献

- 1) *Chem. Commun.*, **6**, 746 ('04).
- 2) *New. J. Chem.*, **29**, 504 ('05).
- 3) *Anal. Chem.*, **74**, 1712 ('01).
- 4) *ibid.*, **73**, 4688 ('01).
- 5) *ibid.*, **74**, 5257 ('02).
- 6) *ACS Sensors*, **1**, 710 ('16).
- 7) *Chem. Commun.*, **49**, 10346 ('13).
- 8) *J. Mater. Chem. B*, **1**, 1119 ('13).
- 9) *Anal. Chim. Acta.*, **866**, 1 ('15).
- 10) *Sens. Mater.*, **30**, 2989 ('18).

吉田 裕美 氏

(Yumi YOSHIDA
京都工芸繊維大学分子化学系 准教授)



1969 年 7 月京都府福知山市に生まれる。1992 年同志社大学工学部卒業，1998 年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了，同年「イオンの液液，液膜および膜電位の基礎電気化学的理解」により博士（理学）。1999 年京都工芸繊維大学大学院工学科学研究科助手，2007 年同助教，2008 年同准教授，現在に至る。2001 年スイス連邦工科大学ローザンヌ校招聘教員，2016 年ハーバード大学客員研究員。2014 年日本ポーラログラフ学会志方メダル受賞。2009–2011 年「ぶんせき」編集委員，2014–2017 年「Analytical Sciences」編集委員。現在，日本分析化学会女性研究者ネットワーク幹事，日本分析化学会近畿支部庶務幹事。

【業 績】

液液，膜界面でのイオン分配に関する電気化学的理解と分析法への応用

吉田裕美氏は，水相|有機相界面でのイオン分配に関する電気化学的概念に立脚して，分析化学的手法（イオン対抽出・イオン選択性電極）の理論的解釈と実験的検証を行い，さらに同知見に基づいて，親水性イオンの界面移動自由エネルギーの評価法，参照電極として機能し得る導電性高分子被覆電極，電量測定型液液界面電解フローセルなど分析化学的手法を開発してきた。一方，水相|有機相界面におけるイオン分配に関する概念に基づいて細胞膜での物質輸送や薬物透過の理解を試みており，イオン分配の観点から有機液膜と脂質二分子膜の類似点と相違点に着目した興味深い知見を得ている。以下に同君の主要な研究業績を紹介する。

1. イオン対抽出分配比と水相|有機相間移動自由エネルギーの関係^{1)~3)}

吉田氏は，水相-有機相や水相-膜間などの異相界面において，イオンの分配平衡を包括的に説明できる理論を示し，それを実験的に証明して，水-有機相界面が関わる分離法（イオン対抽出）に応用している。従来，イオンの分配は，イオン対や金属キレート錯体のような電荷をもたない中性化学種が界面を横切ることによって生じると考えられていた。これに対して，同氏は，「イオンの分配は，カチオンとアニオンが独立してかつ同時に移動することで生じる」と仮定しても 2 相間でのイオン分配を説明できることを実験的に示した。アルカリ金属イオンや界面活性イオンの抽出分離反応に応用したのみならず，同概念に従って超親水性イオンの溶媒間移行エネルギーの評価方法を提案し， UO_2^{2+} ， NpO_2^{2+} ， NpO^{2+} ， PuO_2^{2+} の溶媒間移動自由エネルギーの値を，世界に先駆けて発表した。

2. リン脂質膜におけるイオンの分配・吸着平衡に関する研究^{4)~8)}

吉田氏は，業績 1 で見いだした水相|有機相界面におけるイオン分配平衡の概念に基づいて，細胞膜の基本骨格であるリン脂質膜を介したイオン透過機構の理解を試みている。リポソームを用いたイオンの抽出実験において，蛍光性カチオンのリポソーム膜（脂質二分子膜）への分配比が，共存するアニオンの種類や濃度に依存することを見だし，脂質二分子膜においても，水|有機相界面と同様のイオン分配平衡が成立することを，世界で初めて実証した。この事実は，イオン性物質の細胞膜透過性を共存イオンの種類や濃度で制御できることを示唆している。一方，同氏は，水|有機相界面に形成したリン脂質単分子層を用いて，イオンのリン脂質膜表面への吸着特性についても調査した。親水性アニオン，疎水性カチオンは結合せず，親水性カチオンのみが中性リン脂質の親水性表面に結合することを見いだした。特に Arg や Lys などの塩基性アミノ酸がリン脂質と特異的に結合することは，多数の塩基性アミノ酸から構成されるペプチドが生体膜透過において特異的な機能を発現することからも興味深い。

3. イオン選択性電極 (ISE) での電位，選択性のボルタメトリ的解釈⁹⁾

ISE での電位や選択性の理論的評価法は十分確立されているとは言えず，IUPAC で認証されているイオン選択性電極電位の理論式 Nicolsky-Eisenman (N-E) 式でさえ，限られた条件下でしか電位応答や選択性を予測できない。吉田氏は，イオン対抽出法によって見積もった分配比と ISE での電位や選択性との関係を示す理論式を誘導し，その妥当性を実験的に証明した。さらに，N-E 式の物理化学的意味を明らかにし，N-E 式によって ISE の選択性，検出限界を正確に評価するための実験条件を提案した。提案した理論式によれば，イオン対抽出の分配比から，ISE での電位や選択係数のみならず検出限界も定量的に予測できる。

4. 導電性高分子被覆電極の開発と液液界面薄層電解フローセルへの応用^{10)~13)}

導電性高分子被覆電極はイオン伝導性と電気伝導性を相互に変換する機能を有するため，主に全固体型イオンセンサーの内部電極として国際的に研究されてきたが，電極電位安定性が乏しく，実用的に使用できないと認識されてきた。吉田氏は，導電性高分子の酸化状態と電極電位との関係について基礎的研究を行い，酸化状態を 50 % に調整し，有機溶液中の支持電解質を導電性高分子内にドーブすれば，安定な電位を示す導電性高分子被覆電極が作成できることを見いだした。この条件下では，導電性高分子は酸化還元緩衝剤として機能するため，導電性高分子被覆電極は 20 日以上安定な電位を示し，電流を流しても電極電位が影響されにくい。同氏は，開発した同電極導電性高分子被覆電極を有機相用の参照電極兼対極として用いることで，薄層にした水相と有機相からなる液液界面薄層電解フローセルを開発し，イオン移動に基づく電量測定法を実現した。開発した電解セルは 2 電極式と格段に単純な構造であるため，印刷技術による電解セルの多量生産が可能である。キャリアブレーションを必要としないイオンセンサーとして，遠隔医療における血中電解質臨床検査の現場分析などへの応用が期待される。

以上，吉田裕美氏は，液液界面でのイオン分配に立脚して，実用的な分析デバイスの開発をすると同時に，脂質二分子膜へのイオン性分子の分配機構に関する基礎的研究も行っている。これらの結果は，遠隔医療における臨床検査の現場分析やイオン性薬物の細胞導入への応用など，診療・医薬品開発の観点から社会に大きく寄与するものと期待される。

〔京都大学大学院薬学研究科 石濱 泰〕

文 献

- 1) *Anal. Chim. Acta*, **373**, 213 ('98), 2) *ibids.*, **452**, 149 ('02), 3) 分析化学, **51**, 1103 ('02), 4) *J. Electroanal. Chem.*, **578**, 17 ('05), 5) *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **6**, 61 ('05), 6) *Chem. Lett.*, **35**, 132 ('06), 7) *Langmuir*, **32**, 10678 ('16), 8) 分析化学, **67**, 581 ('18), 9) *Anal. Chim. Acta*, **98**, 269 ('98), 10) *Anal. Sci.*, **26**, 137 ('10), 11) *J. Electroanal. Chem.*, **707**, 95 ('13), 12) *Anal. Sci.*, **30**, 351 ('14), 13) *J. Electroanal. Chem.*, **825**, 8 ('18)