

# 石橋信彦先生を偲んで

喜納兼勇

(株) 同仁化学研究所

861-22 熊本県上益城郡益城町田原2025-5

石橋先生が急逝されてから2年が経った。あの衝撃的な出来事が昨日のように思い出される。ラスベガスでの第4回FIA国際会議で「第5回会議は是非日本でやりたい」と名乗りをあげ、熊本の紹介パンフレットを配って諸外国の方々の理解を促したのは石橋先生であった。日本でやることに決ってから着々と準備は重ねられた。熊本工業大学の華麗なレセプション・ホールを借用して8月21日(水)から24日(土)の会期で順調に開催された。その前の週から先生は風邪気味で体調がすぐれないとは聞いていたが、21日の夜、キャッスルホテルで開かれた歓迎会では終始上機嫌で参加者の間をグラス片手にまわっておられた。22日の朝、ポスターセッションの会場出口で先生とお話したのが最期となった。今でも、あの温顔の先生が、「やあ」と片手を挙げて出てこられた光景を思い出す。昼頃、激しい動悸がするとのことで、熊工大近くのY内科で診察をうけたあと、先生はマイカーの運転を今坂さんにまかせて、福岡に帰られたのであった。愛車にはワープロが二台も積まれていたと聞いた。宿舎でも、あとに続くICAS'91での特別講演の草稿の推敲をされていたのであろう。余りにも多忙であったが、最期まで気を抜くことのない先生の几帳面さが伺われる。先生の多岐にわたる業績を振り返り、衷心より先生のご冥福をお祈り申し上げたい。

先生の研究のスタートはイオン交換膜である。今日のように優れた膜が存在しない1950年代に、ポリマーの重合条件を系統的に調べて、イオン交換膜を自ら合成する事から始めておられる。これにより「イオン交換膜の固定イオン濃度と選択性の関係、膜内におけるイオンの自己拡散係数、膜を通してのイオン及び水の移動、毛管模型によるイオン交換樹脂の内部状態の検討」などイオン交換膜の基礎的な性質を明かにしている。これらのデータは膜を用いる電解透析によってイオンの分離、濃縮、交換を意図した工業にとっては先駆的なものと評価され、この業績に対し電気化学協会の第一回佐野進歩賞が与えられている。その当時、海水をイオン交換膜によって脱塩し、工業用水を大量に製造する試みが米国を中心になされるようになってきた頃で、ほとんど同じ様なデータがJ.Phys. Chem.などに見受けられる様になっていた。のちに「あの当時は新着雑誌を開けるのが恐かった」と述懐されている。最先端の研究とはそう言うものかもしれない。これらの成果をもとに学位論文「イオン交換膜の選択透過性とその応用に関する研究」がまとめられている。先生のイオン交換膜への愛着は深く、九大を定年退官後、近畿大学九州工学部にお移りになって、「最近では優れた膜ができ

ているから、卒論の学生と一緒にまた電解透析による酸・塩基の製造など昔の追試を始めるよ」と言われたのを思い出す。先生の膜現象へのこだわりを見ると、イオン選択性電極は遥か1950年代後半にそのルーツをたどることが出来るわけである。1967年にはカルフォルニア大学海水脱塩研究所のSpiegler所長の招きに応じて、ご家族共々渡米されている。「電解槽の組み立てにベニヤ板を切ったり、樹脂膜を張ったりの大工仕事に一年を要した」と笑っておられたが、数年後にSpiegler所長から送られてきた論文原稿は数十ページに及ぶ大部なものであった。Saline Water Conversion誌に載っているはずである。塩水の流れを二つに分けて一方に陽イオン交換膜、他方に陰イオン交換膜をおけば、環状のイオンの流れを生じることになり環の上下に磁場を生じるとの考えでの実験もやられたと伺ったが、結果はどうなったか聞きそびれた。

先生の専攻は工業物理化学で坂井・清山研究室において研究のスタートを切られたことは先に述べた通りであるが、工業分析化学教室になってからも引続き行っていた研究に非水溶液からのアルミニウムの電着がある。 $\text{LiAlH}_4$ を溶解したエーテル浴から鉄の表面にアルミニウムをメッキしようとする意欲的のものである。非水溶液中から電析されるイオン種の同定にはイオン交換樹脂による解析がなされている。研究の途中で見いだしたポリ塩化ビニル添加剤による鏡面メッキなどは自慢のサンプルであった。この研究は芳尾真幸さん（現佐賀大教授）が苦心のうちに完成され幾つかの特許となっている。芳尾さんが佐賀大に移られて以後、石橋研究室の研究テーマは名実ともに工業分析化学が中心となっていった。

初期の研究は有機試薬を用いる金属イオンの溶媒抽出比色定量である。モーリンを用いる比色分析を初めて分化年会に持って行ったときに「これで良いのだろうか、恐る恐るであった」市販の試薬を用い金属を代えて分析法を作ることに独創性を感じなかったと言われた。この逸話は石橋研で学ぶ者にオリジナリティーの大切さと研究の厳しさを教えるものであった。1966頃の研究は模索の時で、あらゆる方面の卒論研究題目が見受けられる。ポーラログラフィー、放射性同位体希釈分析法、溶媒抽出比色分析など実に様々で相互の関連はない。この時期の報告の中で「アルカリ、アルカリ土類金属のポーラログラフィーが実験化学講座で引用されたのは、多少とも独創性があると言われたようで、うれしかった」と言われた。先生はそれくらいに人真似でない研究を志向しておられたのである。

そのうちに比色分析の面で界面活性剤ミセルによるモル吸光係数増大効果が見出されて高感度比色分析に新局面をひらいたことや、イオン会合体を溶かした有機溶媒が高い選択性をもつイオン電極の液膜となることの発見などにより、石橋研究室の独自性がようやく確立されてきた。この後の研究はこの二つのテーマが主体となって展開していった。1974年には「溶媒抽出および液膜型イオン電極に関する研究」で日本分析化学会学会賞を受賞された。それまでの受賞者の中で46歳の若さは新記録であった。

界面活性剤ミセルの存在で高次の錯体が形成されモル吸光係数が著しく増大する現象に基づく比色分析法の高感度化は小原人司さん（北九州高専教授、故人）の学位論文としてまとめられた。そのあとミセルによる増感効果は蛍光分析から化学発光分析に至るまで広く認められ感度増大の常識となっている。分析の実用性を重んじられた先生にとって我が意を得たものと言えるであろう。

イオン会合体をニトロベンゼンに溶かし液膜とするイオン選択性電極では過塩素酸イオン、ヨウ化物イオン、チオシンアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、フタル酸イオンなどに感応する電極が作られた。大学院生の吉田信男さんがバイイオニック電位から電極の選択性を予測する方法を見つけていた。彼はその後、このテーマをまとめて理学博士の学位を得ている。瀬戸英昭さん（三井金属）、城昭典さん（現熊本大教授）らはニュートラルキャリア電極の応答挙動の理論的研究を展開していた。液膜の他に固体電解質を用いた種々のイオン電極は堀ノ内和夫さん（住友化学）が検討した。U字管の低部にニトロベンゼン液膜を入れて、両側に既知濃度の水溶液を満たし膜電位を測定するという簡単な装置で、イオン選択性の序列はホフマイスター系列に従うことや電極の応答感度を支配するのは膜界面のイオン濃度であることなど、現在知られている重要な知見はほとんどこの時期に明かになっている。自らの知見と内外の文献をもとに「非ガラス膜イオン選択性電極」についての総説を書いておられる（分化1971）。これはイオン電極についての初めてのテキストとして広く読まれた。先生は液膜の選択性をコンマ幾つかでも向上させることに熱心であった。「分析に限れば桁違いの選択性の差で無ければ有意とはならない。しかし、コンマ幾つかの差が効いてきて大きな差になる事もあるのだ」といわれた。先生は液膜による多層膜の電解分離を考えておられたのかも知れないと今になって思う。

アルカロイドに見られるように生理活性物質の多くが有機カチオンであることに注目してビタミン電極を始めとする多くの医薬品電極が作成された(BCSJ 1973)。その一部は市販品となっている。この分野は医薬品に応答する電極を主題とする国際会議が開かれるまでに発展している。イオン電極の研究は城先生のあと今任稔彦さん（現九大教授）に引き継がれ、より使いやすい高分子膜型へと発展した。今任さんがイオン電極の研究により分析化学会奨励賞を受けたときに、先生はことのほか喜ばれた。

石橋研究室の雑誌会は毎週金曜日に教授室で行なわれていた。デンマーク工科大学のルシシカ、ハンセンらのフローインジェクション分析法(FIA)が紹介されたのもこの雑誌会においてであった。分析化学のすべての単位操作をテフロンの中で行なわせる自動分析法の発想はたいへん魅力的であった。当時、九州大学理学部大橋研究室ではポリリン酸の研究が行なわれており、カラムクロマトグラフィーで得られる大量のフラクションの分析にFIAが用いられていることを聞いたので、与座範政さんに見学を申し込んだ。リンの分析はモリブデンブルー法で行なっていたが、ポリリン

酸のオルトリン酸への分解もテフロン細管内で行なっており自動分析の威力をまざまざと見せつけられた。早速、ポンプやインジェクターを入手し、石橋研でも装置が組み立てられた。先生はFIAがイオン電極の流れ分析への応用に有用なことと同時に溶媒抽出、滴定、重量分析など反応を伴う操作の簡便化にも優れていることを見てとった。白石勝彦さん（新日鐵）がニュートラルキャリアーを含んだ1,2-ジクロロエタンの溶媒流れの中にカリウムイオンとANSを含む試料を注入して蛍光法でカリウムを分析することを検討した。Talanta誌に速報として投稿されたこの超微量溶媒抽出に関する論文はチャルマース編集長により即日受理された(Talanta 1978)。FIAに溶媒抽出を持ち込んだ最初の例である。その後、市島真司さん（東洋鋼板）が多孔質テフロン膜を装着した相分離装置を完成させ、溶媒抽出FIAはより汎用性のある装置となった。

先生は滴定曲線に見られる緩衝領域を利用して滴定法をFIAによって行なう巧妙な方法を考案した。これは中和滴定、酸化還元滴定、キレート滴定を迅速に行なえる方法として評価が高い。第一回のフローアナリシス国際会議（アムステルダム）では反応速度差を利用したアルミニウム共存下のガリウムの蛍光定量を講演された。この時のわが国からの参加者は石橋先生と筆者の2人だけであった。

石橋先生が力を入れた研究にレーザーの分析化学への応用がある。1973年頃、電気工学科の宮副研究室で前田三男助教授が窒素レーザー励起の色素レーザーを盛んに研究していた。先生は光源としてのレーザーの優れた特性は分析化学に必須のものになるとの確信を抱いておられた。卒論で電子衝撃の研究を終えた今坂さんの修士論文のテーマとして波長可変色素レーザーが与えられた。今坂さんが宮副研究室に日参する日々が続いた。励起光源の強さに比例して蛍光分析の感度は向上する。当然のごとくレーザー励起蛍光分析法は手始めにやられた。その後、サーマルレンズ吸光分析法、時間分解蛍光分析法、超音速分子ジェットを用いる方法と華々しい発展をみた。今坂さんはレーザーの分析化学的応用に関する研究で日本化学会進歩賞を受賞している。

先生のお生まれになった筑後地方は芸術に優れた人物を輩出している。文学の北原白秋、絵画の坂本繁次郎、青木繁、音楽の古賀正夫などである。先生も音楽や文学に造詣が深かった。還暦のお祝いにはみんなでモーツァルトの音楽ソフトをお贈りした事を思い出す。文学では漢文を好み、会話の随所に漢文がでてくる。いわく、汗牛充棟、九仞の功を一簣に欠く、屋上屋を架すなどである。今日の学生諸君に分かるだろうか。アルゴンレーザーなどの大型機器を利用した分析法に対し、あるときから「今の装置では牛刀鶏肉だ」と言われるようになったことを記憶している。この言葉に発奮したのか今坂先生はコンパクトで安価な半導体レーザーの応用で新境地を開きつつあり、半導体レーザーの応用に関する論文がAnal. Chem誌のAページと表紙を飾ったことは記憶に新しい。先生は空理空論を排し、広領域の実学としての分析化学を主張された。講座名をApplied Analytical Chemistryと訳したことにその意気込みを感じる。