

## 1998 年度各賞受賞者の決定と表彰について

社団法人 日本分析化学会 フローインジェクション分析研究懇談会は創立 15 周年を迎えるにあたり、研究懇談会規約の改定を行い(1997 年 12 月)、新たに表彰規定を設け、1998 年 3 月 1 日より施行した。これらの規約、規定に基づき 1998 年度の各賞の受賞者の推薦を会員に依頼すると共に、褒賞委員会を組織した。褒賞委員会は表彰規定にのっとり、会員から推薦された各賞の応募者を慎重審議し、受賞候補者を決定し、本研究懇談会委員長に報告した。

なお、本年度は 15 周年に当たり、しかも初めての表彰であることを鑑み、既に過去において FIA に関する顕著な業績を挙げ、更に本研究懇談会の発展に多大の貢献をなしてこられた会員に対して特別賞の贈呈が、褒賞委員会で審議された。その結果、15 周年特別賞として、「フローインジェクション分析学術榮譽賞」の受賞候補者を決定し、本研究懇談会委員長に報告した。

以上の経過をへて決定された各賞の受賞者の表彰式が、1998 年 12 月 1 日~2 日に九州大学 国際ホールで開催された「第 33 回フローインジェクション分析講演会-15 周年記念講演会」第 1 日目に行われた。

表彰式では、褒賞委員会委員長(小熊幸一:千葉大学工学部)及び副委員長(酒井忠雄:愛知工業大学)より選考経過の報告がなされ、ついで各賞の授与が行われた。

各賞の受賞者は次の各氏である。なお、フローインジェクション分析学術賞、技術開発賞及び進歩賞の受賞者のプロフィールは次頁以降に掲載されている。

### (1) フローインジェクション分析学術榮譽賞

石橋 信彦 氏 (故: 元 九州大学教授・工学部)  
大倉 洋甫 氏 (元 九州大学教授・薬学部)  
黒田 六郎 氏 (元 千葉大学教授・工学部)  
佐藤 昌憲 氏 (元 京都工芸繊維大学教授・繊維学部)  
鈴木 繁喬 氏 (元 東京都立大学教授・工学部)  
桐栄 恭二 氏 (元 岡山大学教授・理学部)  
山本 勇麓 氏 (元 広島大学教授・理学部)

以上 7 名の諸先生に、顕著な学術研究業績「フローインジェクション分析とその分析化学的応用に関する研究」に対し、本賞を贈呈し、榮譽を称えた。

### (2) フローインジェクション分析学術賞

与座 範政 氏 (元 九州大学助教授・理学部)  
河崑 拓治 氏 (筑波大学教授・化学系)  
和田 弘子 氏 (名古屋工業大学教授・工学部)

### (3) フローインジェクション分析技術開発賞

山本秀雄, 前小屋千秋, 平田源蔵, 黒石忠文 氏 (株式会社日立製作所計測器事業部, 日立協和エンジニアリング株式会社)  
讃岐 三之助 氏 (サヌキ工業株式会社)

### (4) フローインジェクション分析進歩賞

受田 浩之 氏 (高知大学助教授・農学部)  
正留 隆 氏 (有明工業高等専門学校助教授・物質工学科)  
板橋 英之 氏 (群馬大学助教授・工学部)

### 与座 範政 君

(Norimasa Yoza、福岡大学理学部・非常勤)



沖縄県久米島に生まれる(1935)。九州大学大学院理学研究科博士課程を修了;理学博士(1964)。九州大学理学部助手、同助教授を経て、停年退職(1998)。無機リン化合物の迅速分析法(FIA, HPLC)を開発し、天然酵素による無機リン化合物の分子認識・加水分解反応を速度論的に解明した。

#### 【業績】

#### 無機リン化合物のフローインジェクション分析法の開発と酵素分解反応の速度解析への応用

与座範政君は、ひたすら無機リン化合物を研究対象にしているが、初期の古典的な分析化学的研究に関連して、朝日学術奨励賞(朝日新聞社、1966;大橋茂と共同)を受賞した。その後、FIAとの出会い(1975)が転機になって、生体系におけるリン化合物の動態・迅速な酵素反応の速度論的解析を企画した。非常に多種類(約50)のポリリン酸イオンを迅速分析するためには、検出系と分離系の高機能化が必要である。まず、検出系の高機能化をめざして、高温・高圧 FIAリアクターを開発した(文献 1-3)。このFIAシステムを高速液体クロマトグラフィー(HPLC)のポストカラム反応検出系として結合し、FIAモードとHPLCモードに互換的に利用できる HPLC-FIAシステムを確立した[4-7]。

上記のHPLC-FIAを利用して、無機リン化合物を加水分解する天然酵素の活性、即ち加水分解速度を測定した。無機ポリリン酸イオン(P-O-P 結合)やフルオリン酸イオン(P-F 結合)は天然酵素によって特異的に分子認識されて、加水分解される(100億倍加速)ことや、生体系において、それぞれ重要な役割と機能を分担していることがわかった[8-10]。また、無機ポリリン酸イオンが、生命の起源(誕生)を支配するキー化合物であるこ

とも提唱している[11]。

同君は、上記のような研究活動に関連した50編のオリジナル論文の他に、多数の総説と解説、著書・訳書[12-15]を公刊した。

以上、標題に関する同君の研究は先駆的、かつ独創的であり、フローインジェクション分析及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

#### 文献

- 1) 第38回分析化学討論会、1977年6月(奈良)。
- 2) Anal. Chim. Acta, **111**, 163(1979)。
- 3) Anal. Chim. Acta, **115**, 269(1980)。
- 4) J. Chromatogr., **318**, 319(1985)。
- 5) J. Chromatogr., **348**, 27(1985)。
- 6) J. Chromatogr., **350**, 119(1985)。
- 7) J. Chromatogr., **350**, 461(1985)。
- 8) J. Chromatogr., **325**, 385(1985)。
- 9) Chem. Lett., **1997**, 491。
- 10) Chem. Lett., **1997**, 53。
- 11) Viva Origino, **26**, 43(1998)。
- 12) ぶんせき, **1978**, 50; **1980**, 555; **1984**, 513。
- 13) フローインジェクション分析法, 化学同人(1983);原著は J. Ruzicka & E. H. Hansen の初版(1981)。
- 14) 機器分析入門, 第2版, 13章, 日本分析化学会九州支部編, 南江堂(1989)。
- 15) 図説 フローインジェクション分析法, 廣川書店(1989)。

## 河 寛 拓 治 君

Takuji KAWASHIMA  
筑波大学化学系教授



1936年1月石川県金沢市に生まれる。1959年金沢大学理学部化学科卒業。1961年名古屋大学大学院理学研究科修士課程修了後、同博士課程進学。1963年12月名古屋大学理学部助手。1967年鹿児島大学教養部助教授、1975年同教授、1986年筑波大学化学系教授、分析化学研究室を主宰し現在に至る。1972年「微量セレンの分析法」の研究により理学博士。1974年10月より1年間米国ニューヨーク州立大学（バッファロー校）留学。J. Flow Injection Anal. 編集委員長, Anal. Sci. 及び Bull. Chem. Soc. Jpn. 編集委員, 日本分析化学会副会長を歴任。

### [業績]

#### 新しい接触反応およびポテンシオメトリーの設計と FIA への新展開

接触分析法は、通常の分析法に比べて数桁も高感度に定量を行うことができるが<sup>1)</sup>、試薬の添加順序や反応時間を厳密に制御する必要があり、しばしば熟練を要する。一方、フローインジェクション分析法(FIA)は、このような条件を厳密に制御できる点に着目し、河寛拓治君は FIA を利用する接触分析法の開発を精力的に進めてきた<sup>2)</sup>。特に、各種配位子(活性化剤)を共存させることで、金属イオンの接触作用を著しく高めるというユニークな手法により、著しい高感度化を図った。更に、同様な発想で通常は進まない酸化還元反応であっても、適当な配位子を共存させることで系の電位を目的に合うように変え得ることを理論的に考察し、新規なポテンシオメトリーを創成し、広く FIA へと展開した。以下に、研究の概要を紹介する。

1. 接触反応の設計と FIA への展開: 同君は、*N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン(PPDA)が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によって黄色化合物を生成する反応が、pH 11 付近で Co(II) によって接触的に促進され、タイロンが有効な活性化剤として作用すること、pH 0.5 にすると黄色化合物はモル吸光係数の大きな青色化合物に変化することを見いだした。反応の pH と吸光度測定で pH が異なるとパッチ法では操作が煩雑となるが、塩酸を最後に送液する FIA マニホールドで、海水中のコバルトの分析を行った<sup>3)</sup>。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在下で PPDA と *m*-フェニレンジアミンとの色素生成反応を利用して、Cu(II)<sup>4)</sup> およびミセル系における Fe(II,III)<sup>5)</sup> の接触分析法を構築した。Cu(II)にはピリジンとアンモニアが<sup>6)</sup>、Fe(II,III)には酢酸イオンが活性化剤として作用することを示した。3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン(MBTH)と *N,N*-ジメチルアニリン(DMA)との反応を利用する Co(II)<sup>6)</sup>、Cu(II)<sup>7)</sup>、Mn(II)<sup>8)</sup> の接触分析法では、活性化剤としてそれぞれタイロンと炭酸水素ナトリウム混合系、ピリジン類、クエン酸を用いて高感度化を図っている。4-アミノアンチピリンと DMA に

よる V(IV,V)の接触分析法<sup>9)</sup>は、溶媒抽出法を併用し、天然水中の V(IV)と V(V)の分別定量を可能にした。過ヨウ素酸塩によるピロガロール化学発光、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によるルミノール化学発光を利用した Cr(III)<sup>10)</sup>、Fe(II)<sup>11)</sup>の接触分析法で、後者はクエン酸が Fe(II)の分析感度を著しく高めるのに、Fe(III)に対してはマスク剤として働くことを利用し、天然水中の全鉄と Fe(II)の同時定量法を開発した。

2. ポテンシオメトリーの FIA への展開: ポテンシオメトリーにおける配位子の効果を理論的に考察して設計された新しい反応系を FIA へと展開し、Cr(VI)<sup>12)</sup>、V(IV)<sup>13)</sup>、Fe(II)<sup>14)</sup> の定量法を確立した。これらを Fe(III)/V(IV)<sup>15)</sup>、Fe(III)/Cr(VI)<sup>16)</sup>、V(V)/V(IV)<sup>16)17)</sup>、Fe(II)/V(IV)<sup>18)</sup> の二成分同時定量法へと発展させた。これらの方法は、極めて斬新なアイデアであり、多成分同時定量への発展が期待される。更に、これらの原理をアミノポリカルボン酸や縮合リソ酸類の分析法に応用し、天然水中の金属錯化容量の測定法へと発展させた<sup>19)</sup>。金属錯化容量の測定に酸化還元反応を利用し、しかも FIA 法を巧みに利用した研究としては世界で最初のものであり、高く評価できる。

以上、河寛拓治君の接触分析法とポテンシオメトリーの開発と FIA への応用に関する一連の業績は、優れた着想と独創性を有するものであり、フローインジェクション分析及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[フローインジェクション分析奨賞委員会]

### 文献

- 1) *Trends Anal. Chem.*, **16**, 132 ('97).
- 2) *Anal. Chim. Acta*, **261**, 167 ('92).
- 3) *J. Flow Injection Anal.*, **2**, 40 ('85).
- 4) *Talanta*, **44**, 765 ('97).
- 5) *ibid.*, **42**, 1051 ('95).
- 6) *ibid.*, **43**, 1519 ('96).
- 7) *J. Flow Injection Anal.*, **10**, 245 ('93).
- 8) *Anal. Sci.*, **7**, 97 ('91).
- 9) *Anal. Sci.*, **5**, 69 ('89).
- 10) *Talanta*, **40**, 75 ('93).
- 11) *Anal. Chim. Acta*, in press.
- 12) *Anal. Sci.*, **11**, 693 ('95).
- 13) *Anal. Lett.*, **24**, 1219 ('91).
- 14) *Anal. Sci.*, **7**, 163 ('91).
- 15) *Talanta*, **43**, 1755 ('96).
- 16) *Chem. Lett.*, 1992, 2227.
- 17) *Anal. Sci.*, **10**, 20 ('94).
- 18) *J. Flow Injection Anal.*, **10**, 215 ('93).
- 19) *Talanta*, **40**, 101 ('93).

和田 弘子 君

( Hiroko WADA  
名古屋工業大学工学部教授 )



1937年5月名古屋市に生まれる。1960年名古屋市立大学薬学部卒業。同年名古屋工業大学技術員、1962年同助手、1969年同講師、1971年同助教授を経て、1982年同教授となり、現在に至る。1969年「ピリジルアゾ化合物およびチアゾリルアゾ化合物の分析化学への応用」により理学博士。1969～1971年米国アリゾナ大学出張。1991年度日本分析化学会中部支部長。1992～1995年 *J. Flow Injection Anal.* 編集委員長。

## 【業績】

### 新規な水溶性アゾ化合物の開発とFIAへの応用

和田弘子君は、一貫して有機呈色試薬の開発に従事してきたが、水溶性の試薬の重要性にいち早く着目し、スルホ基を導入したヘテロ環アジ及び  $\alpha, \alpha'$ -ジヒドロキシアゾ化合物の合成に先駆的な仕事を行った。そして、その特性を生かして、様々な金属イオンに対する均一系のFIA-吸光光度定量法を開発した。以下に、一連の仕事を大別しながらその概要を述べる。

1) アルカリ土類金属イオンは、一般に反応性が低いために、適切な吸光光度定量試薬は少ないとされていた。同氏はまず、第二の金属イオンとそれに対する呈色試薬、多座配位子を含む反応系を利用することにより、Caを間接的に定量する方法を開発した<sup>1)10)</sup>。一方、従来の  $\alpha, \alpha'$ -ジヒドロキシアゾ化合物に適切な置換基を導入することにより、実用に耐える安定性を有する誘導体を合成し、Mgの単独定量<sup>2)</sup>やCa, Mgの分別定量法を確立した<sup>3)</sup>。更に、キレート樹脂を組み込んだFIAシステムを構築し、食塩電解溶液などの濃厚な食塩水中のCa, Mgの比色<sup>10)12)</sup>あるいは蛍光定量<sup>15)</sup>を可能とした。

2) 窒素原子を介して芳香環にスルホ基を導入した一連の水溶性の試薬を合成した。その反応性の詳細な検討に基づき、Fe<sup>3)</sup>、Cu<sup>4)</sup>、Cd<sup>18)</sup>のFIA-比色定量法を開発した。またマルチチャンネル検出器を利用するFe, Cuの同時定量法を確立した<sup>11)</sup>。更に、血清試料を直接注入できるCuの定量システムを提案した<sup>14)</sup>。

3) ヘテロ環を含むジアゾニウム塩と官能基を持たない成分をカップリングすることにより得られる試薬が、極めて僅かな種類の金属イオンとしか反応せず、高い選

択性を有することを明らかにし、Cu<sup>7)</sup>およびAg<sup>9)</sup>の高選択的な定量法を開発した。

4) 置換不活性なCo(III)-水溶性アゾ化合物錯体をイオン対抽出試薬とし、クリプタンドを抽出試薬として用いることにより、K<sup>16)</sup>のFIA-比色定量法を確立した。また、フッ化物イオンのFIA-比色定量法<sup>6, 17)</sup>も報告している。

5) 化学反応を伴うFIAでのシグナルプロファイルを、細管中での化学反応の速度と物質の拡散を考慮して予測できることを示した<sup>8)</sup>。またマニホールドの構成成分であるポンプ、ミキシングコイル、ジョイントがFIAのピーク形状に及ぼす影響を明らかにした<sup>13)</sup>。

以上、和田弘子君の開発した水溶性アゾ化合物およびこれを用いるFIAに関する研究は、純粋化学として高い評価を受けると共に、その実用性も分析の現場で十分に証明されており、フローインジェクション分析及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

## 文 献

- 1) *Anal. Chim. Acta*, 145, 135 ('83).
- 2) *Anal. Chim. Acta*, 149, 291 ('83).
- 3) *Anal. Chim. Acta*, 153, 199 ('83).
- 4) *Mikrochim. Acta*, 1983 III, 235 ('83).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, 159, 289 ('84).
- 6) *Anal. Chim. Acta*, 172, 297 ('85).
- 7) *Anal. Chim. Acta*, 176, 41 ('85).
- 8) *Anal. Chim. Acta*, 179, 181 ('86).
- 9) *Anal. Chim. Acta*, 182, 157 ('86).
- 10) *Mikrochim. Acta*, 1985 III, 393 ('86).
- 11) *Anal. Chim. Acta*, 200, 515 ('87).
- 12) *Anal. Chim. Acta*, 214, 439 ('88).
- 13) *Anal. Chim. Acta*, 220, 293 ('89).
- 14) *Anal. Chim. Acta*, 261, 87 ('92).
- 15) *Anal. Chim. Acta*, 261, 275 ('92); *Chem. Express*, 4, 381 ('89).
- 16) *Anal. Chim. Acta*, 281, 95 ('93).
- 17) *Analyst*, 118, 219 ('93).
- 18) *Talanta*, 41, 799 ('94).

## 受田 浩之 君

Hiroyuki UKEDA

高知大学農学部助教授

1960年3月福岡県七州市に生まれる。1982年3月九州大学農学部卒業、同大学院農学研究科に進学、1986年7月同博士課程中途退学。その後、九州大学農学部食糧化学工学科助手を経て1991年4月現職、現在に至る。1991年～1992年、ドイツ国立バイオテクノロジー研究所客員研究員。九州大学では成島豊教授、松本清教授の指導を受け、「酵素センサー及び補酵素再生系センサーの開発に関する研究」により農学博士の学位を得る。現在は食品機能の解明を目指した分析化学的、生化学的研究を行っている。1995年度日本食品科学工学会奨励賞受賞。



### 【業績】

#### 固定化生体触媒を用いた食品のフローインジェクション分析

食品は複雑な多成分共存系から成り、各成分は動的平衡下にあるため、種々の外因的条件はもとより、生化学的な内因的条件によっても速やかに変化する。従って、その評価並びに機能の解明には、高い選択性と迅速性を有する分析法、特に前処理を省略し得る分析法の開発が必須である。受田浩之君は固定化生体触媒の持つ卓越した選択性とフローインジェクション分析(FIA)法の有する簡易・迅速性とを組み合わせ、食品試料に対する理想的な分析システムの開発を試みつつある。以下にその概要を述べる。

1) 固定化酵素-FIAシステム：固定化酵素の中で、補酵素NADの関与する脱水素酵素の実用的な利用は遅々として進んでいない。この理由は、食品成分の妨害を受けにくい指示反応の設定が困難であったことによる。そこで、ビタミンK<sub>3</sub>をメディエーターとして用いた補酵素再生系並びにNADH酸化酵素による補酵素再生系を創案し、食品試料に対して妨害を受け難い酸素電極を検出端とした脱水素酵素の基質定量法を提案している<sup>1)~5)</sup>。さらに、並列に複数の固定化酵素リアクターを配置した複数流路に、単一或は複数の検出器を配置した2つのタイプの多成分同時定量用FIAシステムを開発している<sup>6)~8)</sup>。本FIAシステムは1回の分析で同時に複数の異種成分を測定し得る多機能性を有するもので、食品試料の総合的な品質及び機能判定を可能とする。さらに、食品試料の評価因子として重要であるにもかかわらず特異的分析法に乏しい乳糖、果糖及び亜硫酸を対象とした固定化酵素-FIAシステムを開発し、実試料への適用を行っている<sup>9)~11)</sup>。最近、固定化酵素を不安定な酵素基質の発生源として利用する新規FIAシステムの開発に着手している。その一例としてスーパーオキシドジスムターゼ(SOD)活性測定用のFIAシステムを開発し<sup>12)13)</sup>、従来法の分析時

間を10倍以上短縮することに成功した。

このほか、FIA技法に基づいてグルタルアルデヒド活性化担体への蛋白質結合過程の動力学的解析を試みているが、本研究成果は酵素リアクターの安定化に対しても有益な情報を与えるものと期待される<sup>14)15)</sup>。

2) 固定化微生物-FIAシステム：食品分析分野への微生物の利用は酵素に比べて進んでいない。その理由は、微生物の特異性が酵素ほど高くないことによる。しかしながら、微生物の有するユニークな群特異性を利用すれば、酵素分析の設定が困難な分析項目に対して簡便な分析システムを構築できることを牛乳の鮮度指標である遊離低級脂肪酸の分析システムの開発を通じて明らかにした<sup>16)~18)</sup>。また培養に用いる炭素源の制御により、同じ菌株を異なる物質の分子識別部位に利用できることを実際の食品試料を対象とした有機酸の分析システムを試作することで明らかにしている<sup>19)</sup>。これらの研究は、食品分析における固定化微生物の有用性を実証した極めて実用性の高い研究であると考えられる。

以上、受田浩之君の固定化生体触媒を用いた食品のフローインジェクション分析に関する研究は、FIA法の有用性を食品工業に認知させた先駆的な研究であり、フローインジェクション分析及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

### 文 献

- 1) *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1879 (84). 2) *ibid.*, **53**, 2909 (89).
- 3) *分析化学*, **38**, T165 (89). 4) *Anal. Sci.*, **9**, 779 (93). 5) *ibid.*, **10**, 445 (94). 6) *J. Biotechnol.*, **14**, 115 (90). 7) *分析化学*, **39**, 723 (90). 8) *Electroanalysis*, **4**, 545 (92). 9) *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 2131 (85). 10) *Anal. Chem.*, **58**, 2732 (86).
- 11) *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 2347 (89). 12) *Anal. Biochem.*, **251**, 206 (97). 13) *J. Flow Injection Anal.*, **15**, 39 (98). 14) *Anal. Sci.*, **9**, 617 (93). 15) *Anal. Chim. Acta*, **308**, 261 (95).
- 16) *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **195**, 1 (92). 17) *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 2324 (92). 18) *Anal. Sci.*, **10**, 683 (94). 19) *ibid.*, **11**, 941 (95).

## 正留 隆 君

Takashi MASADOME

有明工業高等専門学校助教授



1960年3月長崎県に生まれる。1984年3月九州大学工学部応用化学科卒業、同学大学院工学研究科に進学、1986年3月修士課程修了。その後、有明工業高等専門学校助手を経て、1994年6月現職、現在に至る。九州大学では石橋信彦教授、今任稔彦教授の指導を受け、1993年「高分子膜型界面活性剤電極の開発とその応用に関する研究」により博士（工学）の学位を得る。現在、化学センサーの開発とその応用に関する研究を行っている。

### 【業績】

#### 高性能界面活性剤電極検出器を用いる界面活性剤並びに高分子電解質のFIA法の開発

界面活性剤は、消毒剤、殺菌剤、洗剤として、工場、病院、家庭などにおいて広く利用されている。また、イオン性高分子電解質は化学工業プロセスにおける濃厚なセラミックス泥しょうの分散剤あるいは浄水処理場における凝集剤として利用されている。また、ヘパリンのような生化学的に重要な高分子電解質も多い。そこで、正留 隆君は、界面活性剤ならびに高分子電解質の高感度で迅速かつ簡便な分析法の開発を目的として、界面活性剤電極を検出器とするFIA法を開発した。以下、これらの研究の概要を説明する。

1) 高性能界面活性剤電極の開発とそのFIA用検出器への応用：環境分析の分野において界面活性剤の高感度で迅速かつ簡便な分析法の開発が望まれている。界面活性剤電極を検出器とするFIA法は、界面活性剤の高感度で迅速かつ簡便な分析法の開発に対する要望に応えるものである。しかし、従来の界面活性剤電極を、FIA法などの流れ分析に使用する場合、感応膜中のイオン交換体が試薬溶液流れへ溶出し、電極の安定性と寿命の面で大きな障害となっている。そこで、正留 隆君は界面活性剤電極を検出器とするFIA法の構築のために、まず、従来の界面活性剤電極の高性能化を検討した。感応膜としてイオン交換体を添加しないポリ塩化ビニルと可塑剤のみからなるものを用いることにより、陰、陽イオン性界面活性剤に応答する電極を開発し、この電極が約160日間にわたる連続使用が可能であり、実用上十分な寿命を持っていることを示した<sup>1,2)</sup>。またこの電極は河川水などに共存する無機イオンの影響をほとんど受けず、界面活性剤にきわめて高い選択性をもっていることを明らかにした。同君は開発した界面活性剤電極をFIA法の検出器へ応用し、イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤の迅速分析法を開発している。陽イオン性界面活性剤に対しては $10^{-8}$ Mの検出限界が得られ、本法が従来法より優れた感度をもつことを明らかにした<sup>3)</sup>。

また、同君は $\text{Na}^+$ や $\text{Ba}^{2+}$ イオンを含む試薬液流れを用いることにより、 $\text{Na}^+$ や $\text{Ba}^{2+}$ イオンと錯形成した非イオン性界面活性剤を陽イオン性界面活性剤として検出することにより、非イオン性界面活性剤を検出する方法も開発している<sup>4-6)</sup>。考案した方法により非イオン性界面活性剤に対して $10^{-5}$ Mの検出限界が得られ、洗剤中の非イオン性界面活性剤を直接定量することが可能である。

2) 界面活性剤電極を用いる高分子電解質の滴定分析法並びにFIA法の開発：正留 隆君は、高分子電解質の定量

のために用いられてきたコロイド滴定の高精度化と迅速化を目的として界面活性剤イオンをマーカーイオンとする界面活性剤電極による電位差滴定法<sup>7-9)</sup>を開発すると共に、その方法をFIA法<sup>10)</sup>へ応用している。すなわち、陰イオン性高分子電解質の定量の場合には、試料である陰イオン性高分子電解質溶液にマーカーイオンとしてドデシルベンゼンスルホン酸（DBS）イオンを $10^{-5}$ M程度添加する。指示電極としては、DBSに反応する本研究で開発した電極を用いる。滴定剤としては、ポリ（塩化ジアルリルジメチルアンモニウム）（Cat-floc）溶液を用いる。滴定終点において、滴定剤とマーカーイオンであるDBSイオンのイオン会合体の形成に伴う遊離のDBSイオンの濃度の減少の検出を指示電極で検出するものである。さらに、同君は開発した電位差滴定法をFIA法に適用している。すなわち、Cat-flocとDBSの混合溶液流れを試薬液とし、この流れに陰イオン性高分子電解質溶液を注入する。Cat-flocと陰イオン性高分子電解質溶液のイオン会合体の形成に伴う遊離のDBSイオンの濃度増加を開発した界面活性剤電極で検出するものである。流れ系に $\text{H}^+$ イオン形の陽イオン交換樹脂カラムを組み込むことにより、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンなどの多価陽イオンによる陰イオン性高分子電解質の定量の妨害を除去している。これにより $10^{-5}$ M程度の陰イオン性高分子電解質の定量が1時間当たり10試料程度の分析速度で可能であり、環境水中の凝集剤などの高分子電解質実試料の分析が可能であることを示している。以上の研究成果のほか、FIAによる界面活性剤の分析法に関する総説を本研究会誌<sup>11)</sup>に発表するとともに、蛍光検出に基づく陽イオン性界面活性剤のFIA法<sup>12)</sup>の開発も行っている。

以上、正留 隆君のこれらの一連の業績は界面活性剤並びに高分子電解質の環境モニタリングや品質管理において、イオン電極を検出器として用いるFIA法の新しい応用分野を拓くものであり、フローインジェクション分析及び分析化学の発展に貢献するとこそ顕著なものがある。

（フローインジェクション分析褒賞委員会）

### 文献

- 1) *Anal. Sci.*, **2**, 487 (1986).
- 2) *Anal. Sci.*, **3**, 121 (1987).
- 3) *分析化学*, **40**, 1 (1991).
- 4) *Anal. Sci.*, **6**, 605 (1990).
- 5) *分析化学*, **39**, 519 (1990).
- 6) *分析化学*, **40**, 7 (1991).
- 7) *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 596 (1995).
- 8) *Fresenius J. Anal. Chem.*, in press.
- 9) *Anal. Commun.*, **34**, 257 (1997).
- 10) *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 901 (1997).
- 11) *J. Flow Injection Anal.*, **13**, 120 (1996).
- 12) *Anal. Lett.*, **31**, 1071 (1998).

板橋 英之 君

(Hideyuki ITABASHI)  
群馬大学工学部助教授



1962年10月群馬県桐生市に生まれる。1986年群馬大学工学部応用化学科卒業、1988年同修士課程修了後、筑波大学大学院化学研究科に進学、1991年同博士課程修了、筑波大学助手、群馬大学助手を経て、1997年10月現職。現在に至る。群馬大学では赤岩英夫教授の、筑波大学では河嶋拓治教授の指導を受け、1991年理学博士の学位を得る。現在、FIAを利用した金属イオンのスペシエーションに関する研究を行っている。

【業績】

微量金属イオンの化学形態別フローインジェクション分析に関する研究

環境水中の微量金属イオンが生体に与える影響はその化学形態により異なることから、溶存微量金属イオンの化学形態別分析は環境化学的に重要である。板橋英之君はこの分野の研究において、金属イオンの酸化還元反応に及ぼす配位子の作用を利用した多価金属イオンの酸化状態別FIA及びリバースFIAによる天然水の金属錯化容量の新たな測定法を開発し、天然水中の金属イオンの化学形態に関する有用な知見を得ている。以下にその研究の概要を紹介する。

1) 酸化還元反応を利用した多価金属イオンの状態別FIAの開発：同君は、溶液中の金属イオンの化学形態別定量法の確立には金属イオンの酸化還元反応に関する知見が重要との観点から、多価金属イオンの酸化還元反応に及ぼす配位子の効果をポテンシオメトリーを用いて詳細に検討し、その結果をもとに、新しい反応系を用いた鉄(II)、バナジウム(IV, V)、クロム(VI)のFIAを開発した<sup>1), 2), 4), 7), 8), 15)</sup>。この方法は、鉄(II)とバナジウム(V)及びバナジウム(IV, V)の分別同時定量を可能にし、新規な分別FIAとして注目されている。また、通常の条件では反応が進行しないとされている鉄(II)による銅(II)の還元反応が29-ジメチル-1,10-フェナントロリンの存在下で定量的に進行することを見いだし、この酸化還元反応に及ぼす各種錯形成剤の速度論的效果を利用したアミノポリカルボン酸類のFIAを開発した<sup>3)</sup>。この方法は1時間当たり180試料の迅速な定量が可能であり、 $10^{-6}$ Mオーダーのニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸及びニリン酸の分別FIAを可能にしている。

2) FIAを用いた天然水の金属錯化容量に関する研究：同君は、環境問題との関連におい

て、天然水中の微量金属イオンの化学形態を見積もるためには天然水の金属錯化容量に関する知見が重要との観点から、新規な金属錯化容量の測定法を開発し、天然水試料に応用した<sup>9), 10), 19)</sup>。特に、環境分析においては迅速な測定法が必要との観点から、天然水試料の流れの中に試薬を注入するリバースFIAを用いて、1時間に120試料の金属錯化容量の測定が可能に極めて斬新な分析法を開発した<sup>5)</sup>。この方法は銅(II)、カドミウム(II)、鉛(II)、亜鉛(II)、アルミニウム(III)など多くの金属錯化容量を測定することが可能であり、各金属錯化容量の値の比較から、配位子の性質に関する情報が得られるため、天然水中の配位子のキャラクタリゼーションの新手法として期待されている。さらに、最近では、環境そのものを模写した疑似環境FIAの新概念を考案し、天然水の金属イオン緩衝能の測定法に応用している。この他にも同君はキレート抽出系の解析と金属イオンの接触分析法の設計の基礎に立って<sup>11)-13), 16), 19)</sup>、超微量金属イオンのFIAも開発している<sup>6), 20)</sup>。

以上、板橋英之君の微量金属イオンの化学形態別フローインジェクション分析に関する研究は、綿密な化学反応の解析の上に立つ新規なFIAの開発であり、フローインジェクション分析および分析化学の発展に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文献

- 1) *Anal. Sci.*, **7**, 163 (91)
- 2) *Anal. Lett.*, **24**, 1219 (91)
- 3) *Anal. Chim. Acta*, **261**, 213 (92)
- 4) *Chem. Lett.*, **1992**, 2227
- 5) *Talanta*, **40**, 101 (93)
- 6) *ibid* **40**, 75 (93)
- 7) *J. Flow Injection Anal.*, **10**, 215 (93)
- 8) *Anal. Sci.*, **10**, 207 (94)
- 9) *ibid*, **10**, 341 (94)
- 10) *ibid*, **10**, 675 (94)
- 11) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 3260 (94)
- 12) *Anal. Sci.*, **11**, 291 (95)
- 13) *ibid*, **11**, 289 (95)
- 14) *ibid*, **11**, 263 (95)
- 15) *ibid*, **11**, 693 (95)
- 16) *ibid* **12**, 985 (96)
- 17) *Analyst*, **121**, 1515 (96)
- 18) *Anal. Sci.*, **13**, 411 (97)
- 19) *ibid*, **13**, 921 (97)
- 20) *Talanta*, **45**, 549 (98)



1998年度 日本分析化学会・フローインジェクション分析研究懇談会  
フローインジェクション分析技術開発賞

山本 秀雄君 前小屋 千秋君  
YAMAMOTO Hideo MAEKOYA Chiaki  
株式会社日立製作所計測器事業部 日立協和エンジニアリング株式会社  
平田 源蔵君 黒石 忠文君  
HIRATA Genzou KUROISHI Tadafumi  
株式会社日立製作所計測器事業部 株式会社日立製作所計測器事業部

山本秀雄君：1940年東京都北区に生まれる。1958年日製産業（株）入社。日立製理化学機器の販売業務に従事、1982年より現職、市場調査製品開発、学会等の業務担当

前小屋千秋君：1944年北海道函館市に生まれる。1964年（株）日立製作所入社 鉄鋼分析の業務に従事。1990年よりFIAの応用分野開発業務担当。1995年より現職

平田源蔵君：1947年福島県喜多方市に生まれる。1967年（株）日立製作所入社 GC, LCの開発業務に従事。

1993年よりLC, FIAの応用分野の開発業務担当

黒石忠文君：1947年岡山県津山市に生まれる。1968年（株）日立製作所入社 二波長分光光度計の開発業務に従事。

1981年よりFIAの装置、応用分野の開発業務担当



山本 前小屋  
平田 黒石

【業績】

フローインジェクション分析法を応用した分析の自動化、システム化製品の開発

フローインジェクション分析法という新しい概念が発表されてから、日本国内においても早くから分析化学への応用が試みられてきた。新しい分析手法に黎明期から深くかかわり、この特長に着目し、湿式化学分析の自動化に取り組んできた。以下主な業績について説明する。

1. 実験室のルーチン分析の自動化

初期のフローインジェクション分析は、ポンプやバルブを実験台に並べて測定を行っていた。誰にでも扱えるようにするにはどうすれば良いかということから、ポンプ、バルブ、恒温槽などを一体化した、操作性の良い装置の必要性を痛感し、K-1000形フローインジェクション装置を製品化し、この装置を利用して実験室のルーチン分析の自動化を行った。主なものを以下に示す。

(1) 硝酸・亜硝酸の分析<sup>1, 2, 3)</sup>

この分析は飲料水などの分析で広く行われている分析で、検体数が多いためFIA法によって分析の自動化、省力化が可能となる。またバルブを利用して還元カラムの分析流路への脱着が簡単になり操作性の向上がはかられている。

(2) 鉄の分析

この分析は飲料水の分析で行われている全鉄の分析や二価、三価鉄の分別測定などがある。この形態分析<sup>4, 5, 6)</sup>はFIA分析法を応用することで簡単に測定することができる。この分析手法は、りんとけい素の分別分析など従来単項目ごとの分析であったFIA法で多項目

分析、同時分析の可能性を示した。

2. プロセス分析の自動化

(1) めっき液のオンラインモニタ<sup>7)</sup>

FIA法の特長を最大限生かす応用として、製造現場において品質管理、工程管理に应用することである。

この分野への業績として、めっき液のオンラインモニタシステムについて説明する。薄膜磁気ヘッドのめっき工程において、めっき液中の二価鉄、三価鉄の濃度管理が重要であり、前述の分別測定的手法を利用することでシステムを構築することができた。

3. 試料前処理の自動化<sup>8, 9, 10)</sup>

元素分析における共存物の除去、測定微量元素の濃縮等の前処理操作をキレート樹脂を利用した密閉流路系で行った。2~3分のスループットで、20~30倍の感度向上や海水、飽和食塩水の塩類除去等で実用化ができた。

以上一連の業績は化学分析の自動化、省力化システムの提供によりフローインジェクション分析及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文 献

- 1) 特願昭58-66151 2) 特願昭56-185326  
3) 第44回分化学討論会 1B07T(1983) 4) 第7回FIA講演会 7(1987) 5) 特願昭56-108268  
6) 特願昭62-93050 7) (株)日立製作所 技術資料  
8) 分化学第35年会 2E01(1986) 9) 第50回分化学討論会 2F16(1989) 10) 第50回分化学討論会 2F17(1989)



讃岐三之助君

Sannosuke Sanuki

サヌキ工業株式会社代表取締役



1939年山形県酒田市に生まれる。1958年山形県立酒田商工高校機械科を卒業。千代田化工建設㈱を経て日本電子㈱に入社 LC 開発設計担当として世界最初の全自動FIA/酸分析計開発、製品化に尽力した。その後競走馬理化学研究所向け全自動薬物抽出装置を開発、作業環境の改善に貢献した。1975年サヌキ工業㈱を設立、代表取締役就任、現在に至る。現在、フローインジェクション分析研究懇談会委員。1996年液体クロマトグラフィー貢献賞を受賞。

【業績】

フローインジェクション分析のための新規送液システム及び周辺機器の開発

讃岐三之助君は日本電子㈱に入社して以来、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の開発に従事してきた。特にHPLC黎明期におけるプランジャー型ポンプ、インジェクターでは、外国製品の模倣によらない製品開発に責任者として深くかかわり、アミノ酸分析計では、世界に先駆けて全自動化を果たした。

同社を退社し、湿式化学分析に対する分析機器の開発・製造・販売を一貫して行うべくサヌキ工業㈱を設立してからは、配管接続部品に至るまで独創性と使用者視点を標榜した製品を供給している。

視差屈折計用に開発された無脈流ポンプ(DM2M型)がフローインジェクション分析用ポンプに最適である事を1985年に桐榮恭二先生(岡山大学理学部)に見いだされてからは、フローインジェクション分析用機器の開発に傾注し、今日のフローインジェクション分析装置の普及に大きく貢献した。以下に同君の主な業績について説明する。

1) フローインジェクション装置の高性能化

我国最小径プランジャー、最小ストローク、リニアカムにより構成されたDM2M型ダブルプランジャーポンプは、従来のペリスタ型ポンプにおける恒温槽の利用制限やHPLC用ポンプにおけるダンパーを排除し、セグメンターの形状検討や、チューブ交換から分析者を解放した。

又、セラミック製6方バルブ(SVM-6M2型)により金属イオンの影響や、メンテナンスの煩雑さも解消された。

より一層の利便性を追求した6方セラミックサンプルインジェクター、6方セラミック気泡抜きバルブを装備したF1-300シリーズを発表、極めて安価にフローインジェクション(FIA)装置を組立ることが可能となった。

又、後継機種として発表されたDMX-2000シリーズ・SR-3000シリーズを初めとして1997年発表されたRX-700シリーズ・F1-3000Vシリーズに至るまでプランジャーシール等の消耗品は全て共通化されており使用者の利便性は極めて高い。

更にドライヒート密閉型反応コイル恒温槽R-3000C型により環境に影響されない高感度分析が容易に行う事が可能となった。又、オートサンプラーSS-3600型によりFIAの特長のひとつである省力化が飛躍的

に向上した。

2) 試料前処理装置との一体化

肥料生産工場における製品品質管理用として試料の粉碎、溶解、希釈、濾過の前処理行程及びFIA装置への分配を全て自動化し、装置コントロールからデータ管理まで全てパソコンで行うFIAによる6項目同時分析装置を開発した。

又、樹脂生産工場における製品品質管理用として試料の加熱抽出、濾過、希釈の前処理行程及びFIA装置への供給を全て自動化した。装置コントロールからデータ処理まで全てパソコンで行い、試料情報や分析結果はホストコンピュータとLANで接続されている。

3) 多項目同時分析計の開発

同時に複数の項目をFIAにより分析するため、1997年、多機能オートサンプラーSS-5000型及びマルチタスクワークステーションFS-7098型を開発した。

このシステムにより試料毎に分析項目を任意に指定でき最大6項目の同時分析が行える。また希釈機能を有しているため高濃度試料への対応も容易に行える。

4) 懸濁物混在試料対応前処理装置の開発

下水試料等への対応として加熱分解装置、濾過装置の開発を進めており、オートサンプラーSS-5000型接続方式の全自動濾過装置を1998年発表した。

5) ゼロエミッション化

従来のカム駆動方式プランジャーポンプと全く異なるコンセプトにより1996年に開発されたインテリジェントポンプPU-5000型により最小1 $\mu$ l単位の送液コントロールや、試料溶液と試薬溶液の混合比も任意に設定可能となり、ゼロエミッション化への可能性を示した。

以上、讃岐三之助君のフローインジェクション分析のための新規送液システム及び周辺機器の研究は、FIA法の理解、新たな装置の開発両面において優れた独創性を有しており、フローインジェクション分析及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文 献

- 1) *Anal. Chim. Acta* 261, (92)
- 2) 16FIA 講演要旨 5-6(92)
- 3) 53 分化討論会 IT01-02(92)
- 4) *Anal. Chem.* 66, 73-78(94)
- 5) 27FIA 講演要旨 3(96)
- 6) ICFA 53, (98)
- 7) PAT.2037877(94) 2029946(96) 2552584(96)