

1999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日より施行いたしました。これらの規約、規定に基づき1999年度の各賞の受賞者の推薦を会員に依頼すると共に、褒賞委員会が組織されました。過日、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、その結果は本研究懇談会委員長に報告されました。

なお、本年度も昨年に引き続き、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ました。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栄誉賞」の受賞候補者が決定され、本研究懇談会委員長に報告されました。

以上の経過を経て決定された各賞の受賞者の表彰式は、1999年11月27日に山梨大学工学部で開催されました「第36回フローインジェクション分析講演会」の場で行われました。

表彰式では、褒賞委員会委員長(酒井忠雄:愛知工業大学)及び副委員長(山根兵:山梨大学)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ました。

各賞の受賞者は次の各氏であります。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おりますので、ご参照ください。

(1) フローインジェクション分析学術栄誉賞

石井 大道 氏 (熊本工業大学教授:元 名古屋大学教授・工学部)

成澤 芳男 氏 (成澤計算機科学研究所代表取締役:元 立教大学教授・理学部)

両氏の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、栄誉を称えた。

(2) フローインジェクション分析学術賞

小熊 幸一 氏 (千葉大学教授・工学部)

喜納 兼勇 氏 (機能材料研究所・代表取締役)

(3) フローインジェクション分析技術開発賞

樋口 慶郎, 柳沢 亜希子, 玉之内 啓満 氏 (東京化成工業株式会社)

(4) フローインジェクション分析進歩賞

林部 豊 氏 (三菱マテリアル(株)総合研究所)

以上の各賞受賞者の方々に深甚なるご祝辞を申し上げます。

(JAFIA 事務局)

小 熊 幸 一 君
Koichi OGUMA
千葉大学工学部教授



1943年1月埼玉県大宮市に生まれる。1965年東京教育大学理学部化学科卒業、1967年同大学院理学研究科修士課程修了。1967年工業技術院東京工業試験所研究員、1968年千葉大学工学部助手、1971年同講師、1985年同助教授、1992年同教授、分析化学研究室を主宰し現在に至る。1975年「イオン交換クロマトグラフィーによる金属イオンの分析化学的研究」により理学博士。1980年8月より8月間カナダトロント大学に留学。日本分析化学会副会長、「ぶんせき」編集委員長。

[業績]

地球化学試料の自動分析に関する研究

小熊幸一君は、分析者の熟練さに依存せず高精度・高速度を特徴とするフローインジェクション分析(FIA)を活用して、従来高度の熟練と長時間を要したケイ酸塩分析を高速・高精度化した。これらの研究は、学術的のみならず実用的にもきわめて意義深いものがある。また、FIAを用いた天然水中の微量成分の定量法は、環境化学的に極めて貴重である。

1. ケイ酸塩分析の自動化 FIAは、原則的に溶液試料に適用されるものであり、その限りにおいて高速度を発揮する。したがって、FIAを地質試料に適用する際には、試料分解を含む前処理をいかに簡単・迅速化するかがポイントの一つである。小熊君はこの点を重視し、ケイ酸塩をメタホウ酸リチウム融解して調製した塩酸性試料溶液を分析元素すべてに共用することを主眼とし、その他の前処理を最小限に留めた体系的分析法を開発した。すなわち、下記のようにオフライン・オンラインでのイオン交換分離の採用や各種マスキング剤の的確な選択に分析化学者の真骨頂を発揮している。

まず、NaとKでは、2台の原子吸光装置を併用し、キャリアーに注入した試料溶液を二分割して各装置のネブライザーに導入、同時定量した。本法では融剤が干渉抑制剤となり、改めて干渉抑制剤を加える必要がないのが特色である¹⁾。Caの吸光度法²⁾では、妨害となるFe(III)をあらかじめリン酸セルロースカラムにより除去の後、Caの発色試薬に α -クレゾールフタレインコンプレキソン、Mgのマスキング剤に8-キノリノールを採用した。Caの原子吸光定量³⁾では、Mgのは原子吸光定量の場合⁴⁾と同様、干渉抑制剤のLaをマーキングゾーン法で試料に添加し、試薬消費量の節約を図っている。

Mnの定量には、ホルムアルドキシム吸光度法を用いた。ケイ酸およびFe(III)の妨害は、それぞれフッ化水素酸処理、およびリン酸セルロースカラムろ過により前分離する。2価重金属の妨害は、2-アミノエタンチオールにより抑制可能である⁵⁾。Pの定量には、モリブデン青法を用い、ケイ酸の妨害は酒石酸で排除した⁶⁾。Zrは含有率が低いため、陰イオン交換樹脂カラムによるオ

ンライン濃縮を行い、アルセナゾIII法による吸光定量を可能にした⁷⁾。

2. 天然水中微量成分の定量 陰イオン交換樹脂カラムを組み入れたシステムによる海水中のI及びIO₃の逐次定量⁸⁾は、海水の酸化還元電位を考察する上からも価値ある研究である。また、独自に開発した選択的吸着剤あるいは市販固相抽出剤によるオンライン濃縮を用いた海水中Uの吸光定量法⁹⁾及び河川水中Pbの原子吸光/ICP-MS定量法¹⁰⁾を開発した。これらの分析法は簡便迅速であり、今後の水質モニタリングに汎用されることが期待される。

以上の他、Fe(II)-Fe(III)¹¹⁾、Fe(III)-Ti(IV)¹²⁾、Fe(II)-Fe(III)-Ti(IV)¹³⁾の同時定量または逐次定量法は、酸化還元反応とマルチ検出を巧みに組合わせたものである。また、コンピュータ制御による試料注入法を開発し¹⁴⁾、これを用いて湿式亜鉛精錬工程液中のCdの定量に対し5桁に及ぶダイナミックレンジを実現した研究¹⁵⁾、Cu(II)のアクア錯体及びEDTA錯体の低モル吸光係数に着目した各種合金中のCuの吸光定量の研究¹⁶⁾もある。

以上、小熊幸一君の地球化学試料の自動分析に関する一連の研究は、分析化学の発展に寄与するばかりでなく、高い実用性を備えたものとして地球化学、環境化学、材料開発等の周辺分野の進歩発展にも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褒賞委員会]

文 献

- 1) 分析化学, 29, T73 (1980).
- 2) 分析化学, 32, T79 (1983).
- 3) Mikrochim. Acta (Wien), 1984 I, 377.
- 4) 分析化学, 34, T98 (1985).
- 5) 分析化学, 35, 690 (1986).
- 6) Anal. Sci., 3, 251 (1987).
- 7) 分析化学, 36, 851 (1987).
- 8) Analyst (London), 113, 1557 (1988).
- 9) Analyst (London), 115, 431 (1990).
- 10) Talanta, 38, 1119 (1991).
- 11) Fresenius' J. Anal. Chem., 341, 545 (1991).
- 12) Mikrochim. Acta (Wien), 110, 71 (1993).
- 13) Anal. Sci., 11, 401 (1995).
- 14) 分析化学, 45, I (1996).
- 15) Fresenius' J. Anal. Chem., 355, 144 (1996).
- 16) submitted to Talanta.
- 17) K. Oguma and T. Suzuki, to be submitted to Anal. Sci.

喜納兼勇君

Ken'yu KINA

(有)機能材料研究所・代表取締役

1944年11月那覇市に生まれる。1963年那覇高校卒業(16期)。1968年琉球大学理工学部化学科卒業。1970年岡山大学大学院理学研究科修士課程修了。1970年岡山大学理学部助教、1971年九州大学工学部助手。1979年同仁化学研究所開発課長、取締役開発部長、同営業部長、同学術部長を経て、1999年4月より機能材料研究所代表取締役。現在に至る。1985年「蛍光分析法の高感度化に関する研究」により工学博士。1979年度日本分析化学会奨励賞受賞。



【業績】

フローインジェクション蛍光法および自動分析用の水溶性試薬の研究

喜納兼勇君は1975年のRuzicka, Hansenの論文「迅速連続フロー分析法の新概念-FIA-」に啓発されて、直ちに自らの研究テーマである蛍光分析法の高感度化、微量化、測定の迅速化へFIAの応用を展開している。まず初めに、FIAがあらゆる反応を細管内で行う閉鎖系であることに着目し、溶媒抽出法への適用を考えた。大環状化合物を含む有機溶媒を流れ系に用い、ppmレベルのカリウムの蛍光定量法を可能としている。¹⁾ 更に、同君は蛍光強度がミセル効果によって著しく増大する事を見出し、ミセル増感蛍光法²⁾を提案していたが、これをFIAに適用して、ガリウムの蛍光定量において、アルミニウム共存による正の妨害を速度論的にマスクできることを示した。これは連続流れのコントロールにより、滞留時間を厳密に一定にできるFIAの特性を利用したものであり、反応速度差に着目したFIAの最初の例である。³⁾

その後、同君は(株)同仁化学研究所に転出し、同社において自動分析に使用できる水溶性比色試薬の開発を精力的に行っている。配管部分にポリマー材料を多用する自動分析器機においては、管壁への色素沈着などに起因するトラブルを避けるために、試薬は水溶性であることが望ましい。高感度比色試薬として知られていたニトロソフェノールのパラ位のアミノ基にスルホプロピル基を導入し、試薬の性能を損なう事なく水溶化できることを示した。得られたNitroso-PSAPは鉄(II)の特異的比色試薬として臨床検査の現場で広く用いられている。⁴⁾

高感度比色試薬の分子設計に当たって「チャーゾドキン説」を積極的に活用し、分子の両端に電子供与基と電子吸引基を持つ構造が鋭敏な発色を示すことを、いくつもの水溶性ピリジリアゾ化合物の合成を通じて実証した。亜鉛(II)に対して13万のモル吸光係数を示す5-Br-PAPS,⁵⁾

N-N配位で選択性の向上をねらった5-Br-PSAAなどを合成している。5-Br-PSAA-鉄(II)錯体は配位子置換不活性であり、EDTAでも分解されない。⁶⁾ 電子吸引基として強力なニトロ基を有するNitro-PAPS⁷⁾やピリジリアゾ安息香酸系の試薬は、コバルト、ニッケルでは10万を超えるモル吸光係数を示すことを見出ししている。⁸⁾ これらの水溶性ピリジリアゾ化合物は多くの研究者の関心をあつめ、多成分同時分析、品質管理のFIAに利用されている。

一方、和田らにより合成されたTAMSMBが試薬、金属錯体のいずれも水に可溶なことに着目し、血清中の0.6~1.3ppmレベルの銅(II)のFIAが可能であることを示した⁹⁾

この他、過酸化水素の高感度検出試薬としての水溶性ジフェニルメタンベース¹⁰⁾及び乳酸脱水素酵素の活性測定用の水溶性テトラゾリウム塩¹¹⁾なども報告している。

同君は試薬開発のかたわら、FIA解説のための連載執筆などを続け^{12), 13)}後にこれらを取りまとめて単行本として出版した。¹⁴⁾この入門書は中国語にも翻訳され、本邦および中国のFIA研究の立ち上げに大きく寄与している。

以上、喜納兼勇君のFIA蛍光法および自動分析に適した多くの水溶性試薬に関する一連の先駆的研究は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励賞委員会)

文献

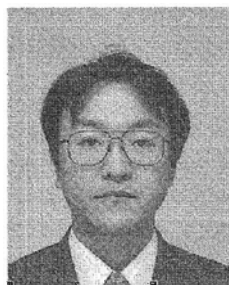
- 1) *Talanta*, 25, 295('78).
- 2) *Anal. Lett.*, 5, 637('72).
- 3) *Anal. Chim. Acta*, 114, 325('89).
- 4) 分化, 30, 635('81).
- 5) *Clin. Chim. Acta*, 120, 127('83).
- 6) *Anal. Chim. Acta*, 151, 457('83).
- 7) *Clin. Chim. Acta*, 171, 19('88).
- 8) *Anal. Sci.*, 1, 461('88).
- 9) 分化, 23, 776('83).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, 153, 191('83).
- 11) *Anal. Chim. Acta*, 159, 395('85).
- 12) ドーজনニュース 17, 13('80)~25, 9('82).
- 13) ぶんせき, 789('80).
- 14) フローインジェクション分析法入門(講談社)('83).

林部 豊 君

Yutaka HAYASHIBE

三菱マテリアル株式会社 総合研究所

分析・材料評価センター 研究員



1964年12月長野県長野市に生まれる。1989年千葉大学大学院工学研究科修士過程修了。1989年4月三菱マテリアル株式会社(旧三菱金属株式会社)入社。同年7月より総合研究所勤務し現在に至る。1994年「光吸収法による非鉄金属元素の高感度・高精度・迅速定量に関する研究」により博士(工学)。

[業績]

フローインジェクション分析法による非鉄製錬工程管理分析における全自動・高感度・高精度定量法に関する研究

非鉄金属製錬における製品規格の厳格化及び品質管理の強化に伴い、製造工程制御のための工程管理分析は益々高度化しており、連続的に流れる工程液のオンラインモニタリングが必要となっている。また、分析における自動化・省力化は昨今の製造業を取巻く社会環境から強く要求されている。林部 豊君は優れた特徴を有するフローインジェクション(FI)分析法を採用し、吸光光度法を検出法の基本として電解液管理分析の自動化を達成し、様々な工程管理分析の高感度化・高精度化を達成し、FIAの工程管理分析に対する有用性を証明した。以下に、研究の概要を紹介する。

1. 金属電解工程管理分析システムのFIA化：亜鉛電解液製造工程において、電解液中の不純物量を制御することは直接金属亜鉛の純度を決定する因子となるため非常に重要である。同君は先ずFIシステムの安定性を長期間維持するために試薬バックグラウンド測定法を確立し、亜鉛電解液中のコバルト濃度把握のための全自動システムを構築した^{1,2)}。即ち測定に先立ち、発色試薬のみをシステムに導入して試薬のバックグラウンド変化量を測定し、試料測定時の吸光度から差し引いて装置の変動をキャンセルする手法を提案した。また、試料を数m l単位でシステムに導入することにより、試料溶液の非分散ゾーンを形成させ、高塩濃度溶液中の有色成分について塩濃度変化に影響されないFIAにおける吸光検出法を提案し、亜鉛電解液中の銅の迅速定量を実現した^{3,4)}。さらに、FIシステムのダイナミックレンジ拡大のため、コンピュータで正確に制御したキャリアー流量と試料注入時間に基づく新しい試料注入法⁵⁾を確立し、さらにイオン交換分離カラムを組み込んだ分析システムを構築した。これを亜鉛電解製

錬でも最も重要な管理項目の一つであるカドミウムの分析に適用して、5から6桁に及ぶ広いダイナミックレンジを達成することができた⁶⁾。この他、銅電解製錬工程液中の銅及びニッケルにつき、1台の検出器・1回の試料注入でこれら2成分を逐次分析可能なシステムを構築し、現場工程管理に適用した⁷⁾。

2. 極微量不純物分析の高感度化：高純度非鉄金属中の極微量不純物元素を正確かつ高感度に測定するため、ICP-AES または ICP-MS の自動前処理-試料導入にイオン交換法を導入したFIシステムを構築し、これを99.9999%以上の純度を保証するコンタミネーションフリーの分析システムであることを検証した^{8,9)}。いずれも、今後のFI分析法の適用範囲を飛躍的に拡大することが期待される。さらには工程排水で問題となり、かつ環境化学分野で注目を集めている金属元素を対象にして、高選択的な新規イオン交換分離濃縮法を確立した。これら成果を、工程排水中のカドミウムの分離濃縮に適用し、高感度吸光光度法を検出法とする全自動FIAシステムにより、環境基準の1/10レベルのカドミウムを、正確かつ高感度・高精度に定量可能とした¹⁰⁾。

上述のように、林部 豊君の行ってきた研究は、非鉄金属電解工程管理並びに環境・地球科学で重要な金属元素の定量法の感度、精度、迅速性の向上を目的とした独創的分析法の確立であり、分析化学のみならず周辺関連分野の進歩発展に寄与すること多大である。

[フローインジェクション分析褒賞委員会]

文献

- 1) 分析化学, 41, 633(92).
- 2) Talanta, 41, 531(94).
- 3) 分析化学, 42, T99-T103(91).
- 4) 分析化学, 44, 491(95).
- 5) Anal.Sci., 11, 401(95).
- 6) Fresenius' J.Anal.Chem., 355, 144(96).
- 7) 分析化学, 48, 509(99).
- 8) Anal.Sci., 11, 13(95).
- 9) Fresenius' J.Anal.Chem., 353, 162(95).
- 10) Analyst[London], 121, 7(96).

樋口慶郎君 柳澤亜希子君 玉之内啓満君
Keiro HIGUCHI Akiko YANAGISAWA Hiromitsu TAMANOUCI
東京化成工業株式会社 FIA 事業部

樋口慶郎君: 1981年3月岡山大学大学院理学研究科修士課程修了、同年東京化成工業(株)入社、現在に至る。1999年岡山大学大学院博士課程修了、博士(理学)の学位を得る。岡山大学では桐榮恭二教授、本水昌二教授の指導を受ける。現在、オンラインデバイスを組み込んだ高機能 FIA システムの開発を行っている。

柳澤亜希子君: 1994年3月東洋大学工学部応用化学科卒業、同年東京化成工業(株)入社、現在に至る。有機化学の知識と実績を生かし、現在、前処理反応系を組み込んだ高感度 FIA 測定法を開発を行っている。

玉之内啓満君: 1996年3月東京薬科大学大学院薬学研究科修了、同年東京化成工業(株)入社、現在に至る。東京薬科大学では高村喜代子教授の指導を受ける。現在、オンサイト分析を指向したポータブル FIA 装置の開発を行っている。



柳澤 樋口 玉之内

【業績】

新規高機能デバイス開発と窒素、リン、硫黄化合物のフローインジェクション分析への応用

FIA に利用できる高機能デバイスに注目して新規設計・開発を行ってきた。そして、それに伴う新たなセンシングシステムや反応試薬・反応系を開発して新規 FIA システムの構築を行い、環境科学・生命科学の分野で重要な役割を担う窒素、リン、硫黄化合物の化学分析の高度化を達成してきた。以下に主な業績について説明する。

1. オンライン還元システムによる窒素酸化物の定量
硝酸イオン分析のためのオンライン還元システムを新たに構築した。本システムではカドミウム-銅を充填したマイクロカラムとキレート試薬を含むキャリアー溶液系のカップリングにより定量的な還元率の長期間維持が可能となった¹⁾。また、本システムと拡散型サンブラー捕集法をカップリングすることにより大気中の一酸化窒素、二酸化窒素の同時測定法の高度化に寄与した^{2) 3)}。また、血液などを亜鉛イオンを含む除たんぱく反応系により処理することで本システムは生体試料中の極微量一酸化窒素代謝産物の定量も可能とした^{4) 5)}。
2. 新規ガス拡散システムの開発とアンモニアの定量
新規ガス拡散セルと小型空気恒温槽を用いたガス拡散システムを開発し、アンモニアや総炭酸の定量に応用した⁶⁾。これまで取り扱い難いとされていたガス拡散法が、容易に実用に供することが可能になり、ガス拡散法の高選択的機能が有効に利用できるように先鞭をつけた。
3. 紫外線照射分解によるリン化合物の定量
リン化合物の定量において、高温加熱を行う代わりに、紫外線エネルギーを利用する光酸化分解システムを開発した。このシステムでは大掛かりな電源

や部品を必要としない低圧水銀ランプ(4W)で目的を達成した点で有用性はきわめて高い。実際に、本システムを用いて環境水を定量した結果は、加熱分解法による結果と良好な相関を示す⁷⁾。

4. 硫酸イオン定量用反応促進剤固定化カラムの開発
沈殿生成反応を促進するための高機能デバイスとして、反応促進剤固定化反応カラムの新規開発を行い、硫酸イオンの吸光光度定量に応用した⁸⁾。

5. ポータブル FIA 装置の開発とオンサイト分析
近年、オンサイト分析は、化学分析の新たな高度化の方向として捉えることができる。従来の FIA 装置を小型化、軽量化、省電力化の立場で見直し、新しくポータブル FIA 装置を開発して、窒素酸化物⁹⁾、陰イオン界面活性剤¹⁰⁾、硫酸イオン¹¹⁾のオンサイト分析に応用した。このポータブル FIA 装置では、発光ダイオード(LED)を光源とし、バッテリーでの駆動を可能としている。

以上、各種高機能デバイスの開発とそれに伴う最適化学反応系の構築による窒素、リン、硫黄化合物の化学分析の高度化と、オンサイト分析を志向したポータブル FIA 装置の開発は、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) Separation Sciences'95 講演要旨集, p.375(1995).
- 2) Abstract of ICFA'95, p.54(1995).
- 3) 特願平1-254347. 4) NO 研究の基礎と臨床 vol.2, NO 研究会編, p.15(1996).
- 5) Anal.Sci., 15, 129(1999).
- 6) 分析化学, 48, 253(1999).
- 7) Anal.Sci., 14, 941(1998).
- 8) Abstract of ICFA'95, p.67(1995).
- 9) 分析化学, 48, 477(1999).
- 10) Abstract of ICFA'98, p.35(1998).
- 11) Abstract of ICFA'99, p.107(1999).