

電解発光—FIA 法開発の思い出  
—一日中友好の懸橋—

京都工芸繊維大学名誉教授  
奈良国立文化財研究所客員研究員  
佐藤昌憲

周知の通り、各種の分析法の中で FIA 法は研究者の創意工夫が生かしやすく、自分が創製したという手造りの喜びが感じられる。私も京都工芸繊維大学に在職中、電気分析を主として研究を進めていたが、その中の一つが電解発光法である。以前から多くの研究者による報告があり、既に FIA 系に対する応用も出始めていた。しかし、当時はカテコールアミンなどの生化学物質の電解分析用として開発されたグラッシーカーボン電極を組み込んだ市販品の薄層セルを改装し、電極表面に光学窓をつけた形式のものが主流であり、電解発光用にはどのような形状で、どのようなフロー系が最適なのかについて詳細に研究した報告は、殆ど無かった。私は、4 回生や修士の学生を相手にしながらそのような問題点について検討を続けていた。ちょうどその時、中国福建省福州大学の陳 曦 (Chen Xi) さんから「自分は電解発光分析法の研究をしており、貴方の論文を読んだが、日本で研究できないだろうか」という手紙がきた。彼の約 10 報の発表論文は殆どが中国語であり、彼の研究能力を完全には判断できなかった。しかし、私は来日して研究したいという彼の熱意を評価し、博士課程では 3 年間研究が継続できるので、文部省に国費留学生として推薦し、来日実現に努力した。1992 年 2 月、大阪伊丹空港に彼を出迎えたが、大変礼儀正しく、人格の素晴らしい人であるという印象を受けた。その日以来、毎日、夜遅くまでまじめに実験し、私の要望を色々入れながら、電解発光セルの形状を器用に手造りで改良し、システムを組み上げていった。途中からは、彼の妻と幼い令息も来日し、私の家族とも楽しく付き合ってくれるようになった。彼の日本語会話は急速に上達したが、特に漢字と平仮名が日本人よりきれいに書けるのには驚かされた。結局、研究生 1 年間と博士課程 3 年間で、幾つかの研究発表と報文ができ、博士論文が完成した。残念ながら、私は彼の博士課程 2 年目の終わりに定年退官したが、同僚の教授を指導教官として研究を継続し、無事に博士論文を提出できた。論文題目は次の通りで、内容は英文で作成されている。

“Studies on the Analytical Application of the Electrochemiluminescence for High-Performance Liquid Chromatography and Flow Injection Analysis”

紙面の都合で詳細な内容の説明は省略するが、新しく得られた幾つかの知見について紹介する。まず、電解発光セルの形状と高感度化についてである。先に述べたように当時は電解分析用の市販品を改装し、電極の対面に光学窓を設けたものが一般的であった。例えば、二つのテフロンブロックの間にテフロンシートを挿入して薄層セルを形成する場合、テフロンシートに作る溶液流路用の切れ目の形状は、キャリアー溶液の入口から出口まで途中

の円形グラッシーカーボン電極の直径に合わせた幅の直線的なものが普通であった。論文では、切れ目の形状をいろいろ試行錯誤的に変えながら、ルミノールの電解発光強度を測定し、最適の形状は電極部分だけ電極の直径に合わせた円形とし、その前後のキャリアー溶液の入口と出口に繋がる部分ではできるだけ切れ目の幅を細くしたものであることを明らかにした。また既存の理論式からも予測されたが、テフロンシートの厚みは、機械的強度の許す限り薄くする方が感度の向上することも分かった。既存の切れ目形状のシートを用いた場合に比べて、電解発光強度は約3倍に向上した。また電極材料もグラッシーカーボン以外に色々検討し、電解電流がほぼ同じでも平滑白金円盤電極では発光強度が約2倍になった。これは、理論式には直接関係ないが電極表面で発光が反射し、検出効率が増大したものと考えられる。電解セル全体は相馬光学の化学発光装置を改装して本体内に装着した。FIA系のシステム構築には基本的にルミノールを試料とし、各種の条件を検討したが、最後に各種のルミノール系化合物の同一モル濃度における発光強度を比較した。その結果、相対発光強度として、ルミノール100、ABEI38、AHEI15、イソルミノール8、フタルヒドラジッド0.5という値が得られた。この発光強度の著しい差がどういう理由によるものか、論文では追求しなかったが後に私は念のため、ルミノールとイソルミノールの蛍光の減衰速度を測定して見た。その結果、ルミノールの方が遥かに減衰速度が遅いことがわかり、ルミノールの電解発光強度が強いのは分子の蛍光減衰速度が他に比べて遅いからであると考えている。

完成したシステムを用い FIA や HPLC 分析を行なったが、その幾つかについて説明する。例えば1級アミノ酸の誘導体化定量には、当時、アミンの誘導体化用に報告されていたジビニルスルホンを、反応条件や反応溶媒を変えることにより、用いることができるようになった。検出限界として、例えば S/N 比3においてグルタミン酸誘導体では50 fmol、セリン誘導体では1 pmol という値が得られた。またアスコルビン酸の定量については分子が電極で酸化される際、ルビジウム・ピピリジン (III) 錯体が共存すると電解発光することを利用する方法を完成した。pH6.5のリン酸緩衝溶液での検出限界は S/N 比3で2 pmol である。市販の飲料水を希釈した試料を HPLC に直接注入し、アスコルビン酸を定量できた。同様に1級アルコール類の定量には、その電解酸化物がルビジウム錯体の共存により電界発光検出することを利用した。検出限界はメタノールで1 nmol である。

現在、彼は福建省廈門大学化学系の助教授として研究を続けている。昨年、分析化学の国際会議 (ASIANALYSIS V) が廈門大学で開催されたおりには、学会の実務で、一番日本語の上手な人としていろいろ活躍している姿を見てとても嬉しかった。

私の長い研究生生活の中でも、彼のような素晴らしい中国青年と出会い、一緒に研究できたことは生涯の思い出である。研究を懸橋とするささやかな日中友好の実践ができたことを大変嬉しく思い、研究における日本と中国の交流が今後ますます促進されることを願っている。