

2011 年度 フローインジェクション分析研究懇談会 各賞受賞者

JAFIA Awards 2011

2011 年度 JAFIA の各賞受賞者が下記の通り決定し、2011 年 12 月 2 日（金）に愛知工業大学で開催の Mini-Symposium on Flow Injection Analysis with Professor Gary D. Christian・第 49 回フローインジェクション分析講演会において表彰されました。

受賞者の方々の栄誉を称え、ますますのご健勝とご研究のご発展をお祈りいたします。

(1) FIA 学術賞 (FIA Award for Science)

大野 典子 氏 (朝日大学経営学部 教授)

Prof. Dr. Noriko OHNO (School of Business Administration, Asahi University)

業績「新規 FIA システム開発と環境・医薬・生体試料の高度化分析への応用」

高柳 俊夫 氏 (徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 教授)

Prof. Dr. Toshio TAKAYANAGI (Institute of Technology and Science, The University of Tokushima)

業績「溶液内分析化学反応の探索とそのフロー分析法開発への活用に関する研究」

(2) FIA 進歩賞 (FIA Award for Younger Researchers)

床波 志保 氏 (大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 特別講師)

Dr. Shiho TOKONAMI (Research Organization for the 21st Century, Osaka Prefecture University)

業績「電気的手法を利用したフローインジェクション分析法のための新規検出器の開発と機能解析に関する研究」

2011 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学術賞

大野典子君

Noriko OHNO

朝日大学経営学部教授

1953年愛知県に生まれる。1977年名古屋市立大学薬学部薬学科卒業。同年4月岐阜歯科大学化学助手, 1985年4月朝日大学(岐阜歯科大学より名称変更)教養部助手, 1987年4月講師, 1991年10月助教授となる。1993年4月経営学部助教授, 1998年12月教授, 現在に至る。1983年薬学博士の学位を取得。日本分析化学会「ぶんせき」誌編集委員, 中部支部庶務・会計幹事等を歴任。



【業績】

新規 FIA システム開発と環境・医薬・生体試料の高度化分析への応用

大野典子君は, FIA の特長をいかした迅速・高感度・高選択的なフロー分析システムの開発をめざし, 金属イオンの高感度分析システム, 溶媒抽出 FIA システム, 医薬品の高感度迅速定量システムを構築した。これらシステムを環境試料や医薬品, 生体試料の分析に応用しその有用性を証明した。

(1) 水溶性試薬による金属イオン分析の高度化

水溶性の高いキレート試薬の FIA への導入を検討し, 金属イオン分析の高度化を進めた。ニトロソフェノール化合物の鉄錯体は 750nm 以上の長波長に吸収極大を持つので, 試薬や共存イオンの影響が極めて少ないことに着目し, 鉄の選択的定量システムを構築した。^{1,2)} モル吸光係数の大きなピリジルアゾ系の 5-Br-PSAA を用いてパラジウム³⁾, ニッケル⁴⁾, 鉄⁵⁾ の定量の高感度化を図った。鉄・銅とも 2 価のみが反応することを利用して, ダブルフローセルを装着したシステムを開発し, 還元剤と酸化剤を効果的に添加して 1 注入による鉄と銅の 2 成分別定量⁶⁾ を行い, 血清測定に応用した。⁷⁾ ニトロ-PAPS を用いて ppb レベルの高感度分析システムを開発し, 環境水やボイラー水に含まれる鉄, 銅を定量した。⁸⁾ 鉄, 銅, 亜鉛の反応条件の違いに着目し, 3 成分を分別定量できる条件を確立し⁹⁾, また環境負荷削減にも取り組み, 完全自動化 SIEMA によるパラジウムの定量システムを構築した。¹⁰⁾

(2) 溶媒抽出 FIA システムの開発と高機能化

一塩基酸色素 TBPE とアミンとの会合体は昇温すると解離し消色するが, 第四級アンモニウム塩会合体は変化しない。¹¹⁾ そこで, 温度制御機能付フローセルを装着した昇温時測定システムを開発し, アミン共存下第四級アンモニウム塩の選択的定量を可能とした。^{12,13,14)} 温度制御セルは測定時の厳密な温度設定が可能で他分野への応用が期待される。¹⁵⁾ 第四級アンモニウム塩はキニーネあるいはキニジンが共存すると二塩基酸色素と三元イオン会合体を作り抽出性が向上する。¹⁶⁾ この三元イオン会合体抽出を FIA に導入し陽イオン界面活性剤を定量した。¹⁷⁾ ダブルメンブラ

ン相分離器¹⁸⁾で安定した相分離を行い, 抽出試薬を有機溶媒に溶かして用いることで安定なベースラインの確保を実現した。

(3) 高感度・迅速フローシステムの開発と医薬・生体試料への応用

消毒薬アクリノールはアセトン添加によって蛍光強度が倍増した。これを利用し単流路フローシステムによる高感度迅速定量を確立した。¹⁹⁾ ベルベリンは有機相中で水溶液中の 1 万倍以上の強い蛍光を示すことを見出し²⁰⁾, 10^{-9} M オーダーの高感度定量システムを考案し, 生薬や医薬品の分析に応用した。²¹⁾ 尿中クレアチニン値は尿濃度補正值として用いるため迅速に多検体を定量することが求められ, 100 検体/時の迅速定量システムを構築し²²⁾, 臨床分野への応用を可能にした。

以上, 大野典子君の業績は, 高感度で迅速性, 選択性に富む新規フローシステムを開発し, 環境・医薬・生体試料への応用を検討したもので, 環境分野および臨床分野の分析の高度化に寄与し, FIA 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褒賞委員会)

文献

- 1) 分析化学, 33, 331(1984).
- 2) Analyst[London], 112, 1127(1987).
- 3) Anal. Chim. Acta, 214, 271(1988).
- 4) 分析化学, 39, 399(1990).
- 5) J. Liber. Art. Asahi Univ., 16, 87(1990).
- 6) Anal. Chim. Acta, 261, 197(1992).
- 7) J. Flow Injection Anal., 9, 58(1992).
- 8) J. Flow Injection Anal., 19, 35(2002).
- 9) 分析化学, 46, 937(1997).
- 10) Anal. Sci., 26, 143(2010).
- 11) Analyst[London], 106, 584(1981).
- 12) Anal. Chim. Acta, 255, 135(1991).
- 13) Chemistry Letters, 1991, 163.
- 14) Anal. Sci., 7, 297(1991).
- 15) J. Flow Injection Anal., 10, 2(1993).
- 16) Mikrochim. Acta, 106, 45(1992).
- 17) Fresenius J. Anal. Chem., 349, 475(1994).
- 18) Anal. Chim. Acta, 276, 127(1993).
- 19) 分析化学, 43, 231(1994).
- 20) Anal. Sci., 8, 377(1992).
- 21) Anal. Chim. Acta, 308, 329(1995).
- 22) Anal. Chim. Acta, 308, 446(1995).

2011 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学術賞

高柳俊夫君

Toshio TAKAYANAGI

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授



1966年12月埼玉県に生まれる。1994年3月東北大学大学院工学研究科修了(博士(工学)の学位を取得)。1994年4月岡山大学助手(理学部化学科), 2002年4月岡山大学大学院自然科学研究科助手(配置換), 2007年4月同准教授。2011年11月徳島大学大学院教授(ソシオテクノサイエンス研究部), 現在に至る。この間, 2002年6月から10ヵ月間テキサス工科大学客員研究員。日本分析化学会「分析化学」誌編集委員, 産官学連携委員会委員, 中国四国支部会計幹事・庶務幹事・常任幹事, クロマトグラフィー科学会評議員・編集委員, 本誌編集委員等歴任。

【業績】

溶液内分析化学反応の探索とそのフロー分析法開発への活用に関する研究

高柳俊夫君の業績は, 物質情報を検出方法に接続するための分析化学反応と分析試薬の開発に関する研究, 並びに, それら反応, 試薬を活用する FIA, SIA による装置開発, 分析法開発に特徴づけられる。以下に主な研究の概要を紹介する。

1) FIA, SIA に適合する分析化学反応と検出試薬の開発

同君は, 物質の検出に適合する分析化学反応と検出試薬の開発に関する研究を進めた。従来の吸光検出試薬, 蛍光検出試薬による誘導体化反応に加えて, オゾン定量のための紫外光照射によるクロモトロープ酸の活性化と化学発光反応[1,2], 臭化物イオン[3], ヨウ素酸イオン[4], 鉄イオンおよび銅イオン[5], 臭素酸イオン[6]定量のための速度論反応, フルオロ界面活性剤定量のための C-F 結合切断反応とフッ化物イオンの検出反応[7,8], 等の分析化学反応を開拓してきた。また, 検出試薬として, 先にあげた化学発光試薬としてのクロモトロープ酸に加えて, 酸化発色試薬としてのフェニレンジアミン[5], プロクロペラジン[6], フッ化物イオンの蛍光検出試薬としてのシリルしたフルオレセイン[9]を開発した。

2) FIA, SIA 装置開発に関する研究

テキサス工科大学 Dasgupta 研への留学を期に, 計測機器の自動制御をはじめとする分析装置開発に関する研究を進めた。気相中オゾンの定量[1]では, 化学発光検出のための気液接触セルと連続モニタリング装置の開発を行った。また, マイクロ FIA 装置[10,11], ガス拡散/吸収装置[12,13], 中和反応の当量の検出のための流量比フィードバック変化[14], LabVIEW プログラム制御によるソレノイドポンプ駆動の吸光検出 FIA 装置[15], 化学発光 SIA 装置[16,17]を開発してきた。

3) FIA におけるオンライン前処理の活用と高感度化

オンラインでの分離・濃縮を活用してスペシエーションを含む金属イオンの FIA 法を開発した。目的金属種に選択的な捕集濃縮剤を開発し, ICP-AES による FIA, SIA の前処理として活用した[18-21]。また, オンラインカラム分離によりビタミン C 類を分別定量した[22]。

一方, 資源を多量に消費する原子スペクトル分析法の問題点に対処するために, 省資源化の観点から普遍的な吸光検出, 蛍光検出によるフロー分析法の高感度化を図った。フィルター前処理-蛍光検出 FIA による nM レベルの溶存アルミニウムの定量[23]を実現した。前項の分析化学反応と検出試薬の開発, 装置開発もこの観点に基づくものである。

以上の研究業績はいずれも, 溶液内での分析化学反応を巧みに活用し, 省資源化を含むフロー分析法の高度化を進めた研究であり, FIA 研究の発展に寄与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学術賞委員会)

文 献

- [1] *Anal. Chem.*, **75**, 5916 (2003). [2] *Talanta*, **66**, 823 (2005). [3] *Talanta*, **68**, 951-956 (2006). [4] *J. Flow Injection Anal.*, **23**, 13 (2006). [5] *Anal. Chim. Acta*, **576**, 261 (2006). [6] *Anal. Chim. Acta*, **580**, 68 (2006). [7] *Anal. Chim. Acta*, **600**, 147 (2007). [8] *Talanta*, **74**, 1224 (2008). [9] *Talanta*, **84**, 1361 (2011). [10] *J. Flow Injection Anal.*, **16**, 79 (1999). [11] *J. Flow Injection Anal.*, **17**, 188 (2000). [12] *Anal. Sci.*, **17**, 1285 (2001). [13] *J. Flow Injection Anal.*, **18**, 156 (2001). [14] *分析化学*, **53**, 1 (2004). [15] *分析化学*, **55**, 707 (2006). [16] *Talanta*, **79**, 1089 (2009). [17] *分析化学*, **59**, 715 (2010). [18] *Talanta*, **72**, 1609 (2007). [19] *J. Flow Injection Anal.*, **25**, 73 (2008). [20] *Anal. Sci.*, **24**, 1537 (2008). [21] *Anal. Chim. Acta*, **639**, 51 (2009). [22] *Talanta*, **79**, 1055 (2009). [23] *J. Flow Injection Anal.*, **27**, 152 (2010).



1980年1月山口県生まれ，山口県育ち。2007年大阪府立大学大学院工学研究科修了，博士(工学)取得。同年広島大学研究員，同年山口東京理科大学研究員，2009年大阪府立大学研究員を経て，2010年大阪府立大学特別講師，現在に至る。

【業績】電気的手法を利用したフローインジェクション分析法のための新規検出器の開発と機能解析に関する研究

床波志保君は、金属ナノ粒子の二次元固定に関する卓越した技術開発を行い、それを利用した斬新なセンサ開発を行っている。その成果は、原著論文21編，総説と解説3編，著書2編にまとめられている。以下、研究概要を示す。

1. 金ナノ粒子を利用したナノ空間の創成と電気抵抗検出型センサの開発

ナノサイズ化された金属はバルクとは異なる電気、磁気、光学的性質を示すため、近年様々な分野で応用研究が行われている。同君は、チオールと金が化学吸着することに着目し、バインダーとして直鎖チオールを用いて自己集成的に金ナノ粒子を絶縁基板上へ集積させた基板の作製に成功した¹⁻³⁾。本手法は、バインダー分子と絶縁基板を金ナノ粒子分散液中に添加して攪拌するだけで得ることができる。隣り合う粒子同士はアルキルチオールで架橋されており、チオールを選択することで粒子間距離を任意に(0.3~1.5 nm)調節することができるため、基板の抵抗を自在に制御可能(絶縁体~半導体~導電体)である事を見出した。さらに同君は、粒子間に形成されたナノ空間を利用した電気抵抗検出型DNA検出法の開発を行った。DNA二重らせん構造において0.3 nm間隔で存在する塩基が π スタッキングし、ホッピング伝導を引き起こすことが明らかとなり、DNAは導電性を有すると認識されている。同君は、粒子間のナノ空間をDNA鎖長に調節することでDNAの二重鎖形成に伴うDNA自身の微小な電気信号(電気抵抗変化)を高感度に検出することを可能にした。このシステムを用いる事で、蛍光色素などによるラベル化剤を用いず、1分以内という極めて迅速かつ簡便にターゲットDNAの検出を行うことに成功した。また、金ナノ粒子固定膜に形成されたナノ空間はDNAの一塩基多型診断を行うことに適していることが明らかとなった^{4,9)}。

2. 高感度分析を可能にする金属ナノ粒子の開発

磁性ナノ粒子は分離・回収能力に優れるため近年のバイオ分析分野で注目されている。同君は、磁性

ナノ粒子および二元系金属ナノ粒子の化学合成に関する研究にも取り組んだ。永久磁石として知られるサマリウム・コバルト合金(SmCo₅)の化学合成において、合成系中に第三成分として銅を添加することで安定な結晶構造と常温において高い保磁力(1200 Oe)を有するSmCo₅合金磁性ナノ粒子の調製に成功した¹⁰⁾。反応系中に銅を添加することにより、銅が触媒的に作用することでSmとCoの合金化が促進されるという新たな知見を見出した。

さらに同君は、金ナノ粒子分散液にAgイオンを添加するという単純な手法でAu/Ag二元系金属ナノ粒子の合成に成功した。生成したナノ粒子のグルコース酸化触媒活性を調べた結果、単元のAuもしくはAgナノ粒子に比べ1桁以上高い活性を有している事を明らかにした¹¹⁾。

この他にも、金ナノ粒子とDNAの相互作用を利用したナノワイヤーの構築¹²⁾やフロー溶液中におけるATP増幅システムの構築¹³⁾においても成果を挙げている。

以上のように床波志保君は、これまでにない独自の方法で金属ナノ粒子を作製、配列することで生み出された新たな特性を利用し、検出困難な物質のラベルフリー高感度計測を可能にした。これらの研究および成果は非常に独創的であり、また得られた知見を基に今後、新たな分子認識FIA法の進歩と発展に大きく貢献することが期待される。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文 献

- 1) *Chem. Commun.*, **2003**, 1038, 2) *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D558 (2009), 3) *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D1 (2011), 4) *Anal. Chem.*, **80**, 8071 (2008), 5) *Electroanalysis*, **4**, 355 (2008), 6) *J. Electrochem. Soc.*, **155**, J105 (2008), 7) *Solid State Ionics*, **177**, 2317 (2006), 8) *Bunseki Kagaku*, **55**, 919 (2006), 9) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3280 (2005), 10) *Chem. Lett.*, **38**, 682 (2009), 11) *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10336 (2010), 12) *Nano Lett.*, **3**, 1391 (2003), 13) *Sens. Actuator B-Chem.*, **142**, 118 (2009),