



分かれ道 ー後編ー

筑波大学名誉教授 河畠 拓治

5. 筑波大学時代

1985年の夏のある日、田中先生から筑波大学で分析化学の教授を公募しているが、知っているかとお電話があった。その少し前に鹿児島大学教養部長宛にその公募書類が届いていて、化学教室に掲示してあった。記憶は正確ではないがそれには分析化学（地球化学を含む）、年齢50歳までであった。業績以外は筆者に当てはまるなどと思っていたものの他人ごとと思っていたのである。それでもこのような公募書類は教養部に普通は来ないのでどうしたのかなと疑問に思っていた。そして追いかけるように先生から応募してはどうかとお勧めがあった。しかし私では無理です、とんでもありませんとお断りした。それはバツファロー時代に日本人研究者との話のなかで、どこか良い大学はないものかと話をしたおり、“水は高いところから低いところに流れるのが普通であり、その逆はあり得ない”と言われ、さらに“もし移ることがあっても理学部だけかせいぜい修士の大学院があるところ”とも言われていたからである。それでも田中先生は、応募しなければそれまでで何も無い、けれど応募することによってひょっとすると結果が吉とでるかもしれないから応募しなさいよと言われた。とにかくチャンスは掴まなければ何も生まれないとのことであった。そこでよく考えたすえに有り難くお言葉に従うことにして、論文の作成にとりかかった。書くものがあるのであればなにもっと早くに書かないかと言われそうであるが、切羽詰まると早くなるのである。推薦書は田中先生、木羽先生をはじめ多くの先生方をお願いしたところ、すべての先生方からすぐに承諾のお返事をいただき、有り難いことであった。その中に酵素電極の原稿を書きさいにいろいろとお教をいただき大変お世話になった東工大資源化学研究所（長津田）の鈴木周一教授がおられる。縁もゆかりもない筆者に多くの文献を送って下され、のち研究室の見学をさせてもらったり、研究班に仲間入りさせていただいたりした。応募するときは埼玉工大に勤務しておられたが夏休み中で手紙をみるのが遅くなったということで直接筑波大に推薦書を送るからとのことであった。深く感謝申し上げたことは言うまでもない。

翌年2月初めに筑波大学の日高人材教授からお手紙が届いた。それには2月中旬に化学研究科の2年生の研究発表会とその審査があり、教授全員が集まるのでそのときに来



筑波大学自然系学系棟



鈴木周一教授 於 鹿児島大



左から一人おいて原田 馨教授（宇宙化学）、日高人材教授（無機化学）、筆者

てもらいたいとあり、いまのところ応募者のなかの一番目になっているが、一度会ってから決めたいとのことであった。その日は早めに大学に伺った。教室には技官の女性がいる、まだ発表が終わっていないので教室でお待ちくださいとのことであった。待つこと1時間ほどで日高先生が教室に戻られた。ダグラス・マクダニエルの無機化学の訳者としてお名前は知っていたが、お会いするのはそのときが初めてであった。長身に痩せぎすのどこか古武士の雰囲気を感じているという印象を持った。日高先生にはそのごいろいろとお世話になるのである。

学生の発表が終わってから化学系長以外の教授はあとはよろしくと部屋に戻られたとのことで日高先生と化学系長のお二人からいろいろとお話を伺った。お二人の言われることには“論文の数は決して多くはない。それでも教養部という研究環境のかならずしもいいとはいえないところで、ある程度系統だった仕事をしている点を評価しました”さらにつづけて“もし決まることになれば、化学研究科博士課程（5年一貫制）と理工学研究科（修士課程）の担当になるので、そこで研究に力を入れてもらいたい。そういう環境で論文ができないようであれば困ります”と釘をさされた。そのご1、2回ほど手紙のやり取りがあり、5月に入ってから大学の人事委員会にかけるとの連絡があった。筑波大ではまず学系（化学系）で人選し、化学系から5人の教授、それに自然学類、第三学群、第二学群から5人の教授を人選し、計10人で業績審査をする。そして次に全学の人事委員会で、化学系の代表が業績報告ののち投票に入るのである。そこで1票でも反対があれば次回の委員会で再度やりなおすというもので大変面倒なのである。また、委員の欠席は許されないので全員集めるのは至難の技である。結果は人事委員会が無事におわり、6月には割愛願いが届き7月に採用との連絡があった。

その連絡があるまでは、ほぼ採用は間違いのないことと思われたものの、採用がいつになるか分からず、また鹿大の前期の試験が実施できないことも考えられたので、学生には毎時間レポートを要求し、翌週には必ず提出するようにと指示した。そのかわり毎回レポートをチェックして返却することにし、それを基に成績をつけると伝えたおかげで学生はコピペもしないで他人の丸写しせず、欠席もせず必死になってレポートの提出を果たした。あとで漏れ聞いたところによると、筆者の心臓の具合が悪く手術するらしいとの噂がとび、それこそ単位が出なくなるとは大変とばかりに頑張ったとのことである。全員に優の成績をつけ、最後の講義が終わったときに学生から花束を贈られ感激したことが昨日のことのように思い出される。

昭和61年7月16日付けの発令があり、宿舎も決まり筑波での生活が始まった。のちにつくば市となるが宿舎は郡と町の、大学は郡と村のつく住所だった。筑波万博が閉幕



赴任した年の筆者と集中講義に来られた田中先生

したあとだったので、道路はある程度整備されていたものの、最終学年の大学院生に聞くと大学に入ったころは雨が降ると道がぬかるんで休講になったり、宿舎の住民に聞くと何足もの靴がぬかるみに埋まっているとのことであった。人工の街といわれているがほのかに外国の雰囲気があり、筆者はこの街が好きである。筑波での生活がはじまって、すぐの8月に化学研究科の指導教官としての審査があるといわれて驚いた。採用のときにもう済んでいるものとばかり思っていたのにというのが偽らない気持ちであった。8月中に審査をすまないと大学院学生の指導も講義もできないのでとのことであった。10月になって今度は理工学研究科担当の審査がありますと言われてまた驚いた。博士課程の担当が合格したのにという気持ちである。そのごは博士課程担当が優先され、修士課程担当は自動的に承認されることになったようである。

筑波大に採用が決まったとき、千葉大の黒田六郎教授からは『得難いチェアであるから大切に研究に精進し発展させてもらいたい』というお手紙をいただいた。また、日大の内海 諭教授からは東京文理大のときのご自分の出身の研究室の教授になったことのお祝いの言葉とともにますます研究に励むようにとの叱咤激励をいただいた。一方、不愉快に思われた方々もおられたことも耳にしているが致し方ないことと思っている。

2学期からは直ちに3年生に対する分析化学の講義が始まるのでその準備に入った。これまで通り手書きのプリント作成である。定性分析から始まり重量、容量と進むもので木羽、大橋、田中、菅原の諸先生の講義内容がもとなったものである。2学期と3学期で（筑波大は3学期制である）講義すべきことの大半を終えた。もう一つは化学研究科と理工学研究科の分析化学特論の準備である。これは反応速度分析法の内容で板書のみで行った。この大学院の講義内容はその他大学における集中講義の内容のもと



左から小熊，善木，出口，喜納 各先生



The 18th ICFIA 2013 にて

(最前列左より酒井先生，本水先生，長岡各先生。
二列目左，塚越先生)



左二人目から中井先生，筆者，杉谷先生



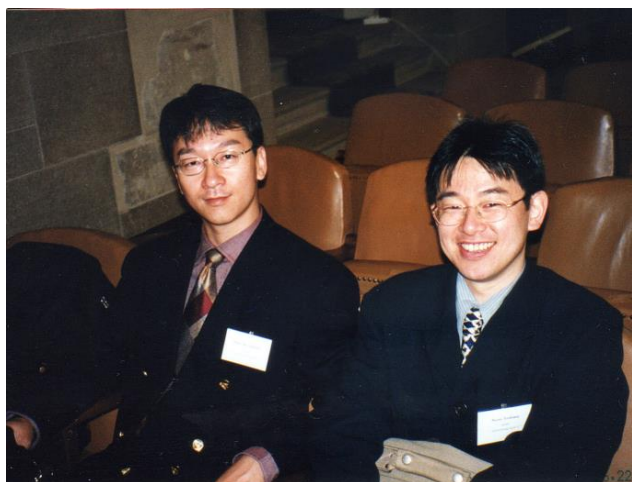
テーブル中央左から小堤先生，佐藤先生

になった。一番最初の集中講義の経験は鹿児島大学時代に行った熊本大学（出口敏雄教授）の分析化学特論であり，その次が東海大学海洋学部（岡部史郎教授）の海洋化学である。海洋化学の内容は筆者の南極海行きのさいの海洋観測体験と鹿児島大学に集中で来られた名古屋大学の金森悟教授の海洋科学の講義を参考にし，それに反応速度分析法を加えたものである。集中講義はそこ，岡山大（本水昌二教授），新潟大（澤田 清教授），茨城大（大橋弘三郎教授），佐賀大（田端正明教授），鹿児島大（米原範伸教授），千葉大（小熊幸一教授），群馬大（板橋英之助教授），鳥取大（中野恵文教授）など呼んでいただいた。単発では名古屋大（柘植 新教授），愛知工大（酒井忠雄教授）があるが，筑波に行ってから最初の集中講義は岡山大学である。本水先生にはそのご FIA 関連はもとより教科書の執筆時にもいろいろとお世話になった。

筑波大に来たということは，筆者の研究を発展させることが大きな目的であり，研究の方向をどうしようかと色々考えた。一つはこれまでの反応速度分析（接触分析）を続け，次は活性化剤に関連して溶液中の錯体の構造と機能を

調べ，バイオセンサーの開発も続ける。そのほか金属の酸化還元反応における各種配位子の効果を研究し新しいポテンシオメトリーを開発することに方針を決めた。最後の配位子の効果を利用するポテンシオメトリーは実は筆者が筑波大に赴任するに当たって，田中先生から持参金（？）としていただいたテーマである。昔から温めておられたテーマで一つ発展させてみないかと勧められたものである。

赴任した年は 4 年生の女子学生が一人いて，杉谷嘉則助教授（のち神奈川大学教授）指導のもとに光音響法を用いる卒業研究を行っていた。初めて知る方法だったので興味を持ち接触分析法と組み合わせることを考え，共同研究を開始し，杉谷氏の光音響の講義を大学院の学生とともに受講した。田中先生にその話を伝えるとそれは面白いとやはり興味を持たれた。ある程度の成果が得られたので，論文として投稿した。ところが審査の結果は光音響法と接触分析を組み合わせる理由が分らないと却下されてしまった。この分野はそのような訳で頓挫してしまい今でも残念に思っている。大学院には化学研究科 5 年生の M 君と I 君が，理工学研究科には 2 年生の A 君がそれぞれ在籍中でいずれ



左より板橋氏，手嶋氏（プラハにて）



左より板橋先生，澤田先生，筆者（2000 日露分析化学セミナー）

も立派な業績を挙げていた。筆者のテーマを遂行する学生は次年度まで待たなければならなかった。翌年に 5 人の学生が研究室に入って来た。二人の女子学生は接触分析を，あとの 3 人の男子学生は杉谷氏と中井 泉講師（のち東京理科大学教授）が指導することにして研究指導が始まった。さらにその翌年には全員が大学院に進学し鹿児島大学教養部の時と大きく違うことを実感した。すでに講師一人を採用してもよいことになっていて，溶液中の金属錯体の構造解析をやってもらうために分子研の大滝仁志教授に適任者の人選を依頼し，そこで赴任して来たのが小堤和彦君である。小堤君は口数は決して多くないが，そのタイプにありがちな緻密な思考の持ち主であった。よく学生を指導し多くの業績を挙げた。のちに当時近畿大学理工学部在職中の大滝氏の要請により助教授として転出することになる。最初の学生が大学院に入学したときに群馬大学の修士から化学研究科 3 年次に編入してきたのが現在群馬大学理工学研究院環境創生部門の教授となっている板橋英之君である。そのとき 4 年生として研究室に配属になったのが栗原 誠君（現在静岡大学教育学部教授）と梅津一之君である。板橋君には各種酸化還元反応系に適当な配位子を加えての新しい滴定法の開発と梅津君には配位子緩衝剤存在下におけるポテンシオメトリーをやってもらい，4 年生の栗原君と卒業研究で接触分析法を行った化学研究科の M さんにはテーマ変更で錯体の構造解析（EXAFS による）をやってもらうことにした。構造解析の指導は小堤君である。小堤君はそれまで分子科学研究所で滴定カロリメトリーや溶液の EXAFS 法による錯体の構造解析に精通していて，データ解析のプログラミングも自身の作成によるものを持っていた。つくばにある高エネルギー物理学研究所放射光実験施設における放射光による EXAFS スペクトルを測定しその解析を行った。さすがに大滝先生が仕込んだだけのことはあると感心もし安心もしたものである。EXAFS 法（Extended



左より田中，寺田，澤田 各先生

X-ray Absorption Fine Structure) は，小堤君の文章を借りれば，系に含まれるある原子の吸収端から高エネルギー側に現われる微細構造（振動構造）が X 線の吸収原子近傍の原子配列に由来することに基づく構造解析法である。この振動部分は吸収係数の 10% 程度の大きさをもっており，この振動構造を解析することによって溶液中における金属錯体の構造決定を行うものであるというものである。高エネ研での EXAFS 測定のさいにはその他の大勢の学生が手伝いに行き食料や飲み物を抱えてのまるでピクニックにでも行くように浮き浮きしていた。新潟大の澤田 清教授のところから佐藤敬一助手（のち新潟大学助教授）を採用したのもこの頃である。佐藤君は新潟大助教授のとき確か分子研に派遣された。澤田氏は筆者の高校，大学，大学院の後輩である。金沢では中学，高校生対象の高峰賞という権威ある賞があり，その受賞者でもある。田中先生の優秀な学生の一人である。優秀な学生として忘れてはならないのが舟橋重信君（田中先生の後継者）である。筆者と同室で実験をした。筆者が手回しの計算器で計算し，一方，舟橋君は算盤でパチパチと計算していた。珠算一級保持者であり，



左より長谷川，熊丸，舟橋 各先生，筆者

データー処理についてはいつも教えてもらっていた。

板橋君は、群馬大学における指導教官の赤岩英夫教授の言によれば「あいつは変わったところがある」とのことであつたが、初めて会ったときには詳しいことは言えないものの大いに驚いた格好をしていた。非常に馬力があり筆者の雑用（タイプ打）など、力（りき）を入れてやりますというわけで徹夜で仕上げてくれ、当然自分の実験も力を入れていた。梅津君の配位子緩衝液中のポテンシオメトリーの成果については田中先生の思い入れもあり大喜びされた。きわめて優秀な学生の一人に数えることができる。理工学研究科修了後に化学研究科への編入を勧めた。「ドクターに行かないか」と。「どっかに行けと言われても」と軽くはぐらかされてしまった。就職した会社からはよその大学院に派遣されたときいた。栗原君は大学院の入試のときにさっさと問題を解き時間があるのにのんびりしていた。そのときの試験監督員だった筆者はもう少し頑張れないものかとやきもきしたが無事合格の運びとなり安心したことを覚えている。大学院の初めの頃は化学発光を利用する過酸化水素の定量と生体成分の分析への応用というテーマを手がけた。グルコース，尿酸，コレステロールなどは酵素反応により過酸化水素を生成するのでその測定値から各基質を定量するものである。測定にはフロー法を用いた。ある程度の成果をみたので，3 年次から卒業研究につづいてまた錯体の構造解析のテーマにもどった。テーマが変わっても栗原君は完遂するという自信があつたからである。ここでは錯体生成のエンタルピー変化をカロリメトリーにより決定し，あわせて溶液 X 線回折法および EXAFS 法によりその錯体の構造解析を行い，そのデータを基に熱力学的パラメータを解釈することによって配位子と金属イオンとの錯形成反応に及ぼす溶媒効果や配位子の置換基効果の検討を行うものである。データ解析は小堤君のほかにも固体の EXAFS に精通している中井氏が指導した。栗原君の 2 年後輩に現在愛知工業大学工学部応用化学学科バイオ環境化学専攻教授

の手嶋紀雄君が研究室に入ってきた。手嶋君の優秀なことは誰しも認めるところであるが，本人の思うところがあり大学院は理工学研究科を受験した。化学研究科はそのままに進学できるが，理工学研究科修了後化学研究科に編入となると入試があり面倒である。ところがある時化学研究科への編入を希望していることを知り大いに喜んだ。研究のテーマが終始金属イオンの酸化還元電位に及ぼす配位子の作用とその分析化学的応用というもので，これで板橋，手嶋の両君によってこの分野の発展が期待できたからである。

筑波大学で初めての大役が博士論文の審査会であつた。研究室の二人の学生の論文審査である。形の上で指導教官になっていたのので，理博審査委員会で業績や化学研究科における審査結果などを報告しなければならないのである。長い間教養部にいたので，そのような経験は全くなく，そこで日高先生からいろいろとアドバイスをしていただいた。業績説明の仕方から最後の投票の仕方までこまかく教えていただいた。例えば投票用紙には，合格をいうことで「合」と書いたりすると無効になることがあるので注意するように言われた（そのさいの書く決まりがある）。当日審査委員会の部屋に入ると，正面にあご髭を蓄えた威厳に満ちた方が座っておられた。その両側にはずらりと審査委員が並び，圧倒された（かろうじて化学系の委員の顔は認識できた）。一人の審査が終わり，投票に入り，それが済むと次にまた一人というように進行するのであるが，二人分の審査が無事に終わったときには正直ほっとしたことを覚えている。そのご化学系選出の審査委員を数年つとめ，化学系長のときにはめぐりあわせて審査委員長を仰せつかった。威厳なものにもない筆者がその席に座るとは思いもしなかったのに。最初は投票用紙に「合」と書いてある用紙を見つけて（説明しなかったのが失敗であつた），これをどうするかなどと皆にはかったりし，不慣れを絵に描いたような委員長であつた。

化学系の教授の人数が少ないこともありいろいろな役職を仰せつかった。まず最初が大学院化学研究科長である。次にアイソトープセンター長，化学系長（評議員兼任）とすべて日高先生の推薦であつた。発令は文部大臣であつた。最後に分析センター長となった。若手からはやっと分析センター長になりましたねといわれた。分析化学が専門だから当然早くに分析センター長になると思っていたようである。学系には色々事情があるのである。センター長の仕事の一つに年 1 回のセンター長会議への出席があり全国のアイソトープセンターや分析センターの先生方とお会いした。中の一人に筆者が金沢の国民学校の 1 年生の時の担任の先生のご子息にお会いすることがありびっくりした。そのときの担任の先生は産休でお休みになったことがあり，そのときの子供さんですかと聞いたところ，いやそれは弟



左より筆者，酒井先生



左より山根先生，筆者



左より樋口先生，本水先生，板橋先生



左より石橋先生，筆者，赤岩先生，伊豆津先生

ですとの返事であった。筑波大が当番のときは似合わないながら筆者が会を取り仕切った。

学会活動としては 1989 年に行われた第 10 回フローインジェクション分析講演会の世話役代表をやらせていただいた。その少し前から噂は聞いていたものの、正式の話ではなかったので、のんびりしていたのである。急遽、中井、小堤両君を世話役の仲間に入れて計画を練った。講演発表者の募集を行い、座長の決定である。酒井忠雄、伊永隆史、佐藤生男、八尾俊雄、石橋信彦、本水昌二、山根 兵の諸先生と筆者である。特別講演は昭和薬学部の上 章夫教授の co-factor の化学発光アッセイとその FIA 法への応用という内容であった。もう一つの目玉は FIA について考えるという総合討論でこれは桐榮恭二先生と和田弘子教授（名工大）に話題提供をお願いした。慣れないとはいいながら皆様にいろいろとご迷惑をおかけしたことがあり反省している。

1991 年には Flow Analysis V が熊本で開催された。その数ヶ月前に実行委員長の九大石橋信彦教授からお電話があり、招待講演で接触分析の FIA への応用について講演しませんかとお誘いを受けた。題名は "Flow-injection analysis of trace elements by use of catalytic reactions" ではどうでしょう



筆者登壇，座長の石橋先生と（シンガポール）

ということで、原稿の作成に入った。丁度検査入院とぶつかり、板橋君に何回も病院まで原稿を取りに来てもらい、力を入れて仕上げてもらった⁴⁾。Flow Analysis V の受付のところで石橋先生にお会いしたところ、8 月というのに風邪を惹いてしまい調子が悪いとのことであった。学会当日は少し質問などされてお元気かなと思っていたのに、やはり調子がよくないので今坂（藤太郎助教授）君の車で博多に帰り医者に行って来るとのことであった。筆者の講演の



左より一人おいて手嶋先生、筆者、浅野先生、今任先生

当日筆者のあとに石橋先生の特別講演が予定されていたのにお姿が見えず心配していた。実はそのときすでにご訃報の知らせが掲示してあったのに迂闊なことに気が付かなかったのである。石橋先生には九州支部時代に幹事会やその他の講演会で接触分析法やバイオセンサー（酵素電極）の講演者に推薦して下さるなど本当にお世話になった。筑波大に来る際にもお世話になった。訃報を知ったときは愕然として、言葉を失った。

Flow Analysis VII (1997) はサンパウロの北西約 185 km のところにある Piracicaba というところの Aguas de Sao Pedro という小さな町で行われた。サンパウロは大変危険なため、学会事務局の手配で空港に着くと同時にバスに案内され、空港から 3 時間ほどで現地のホテルに着いた。ここは温泉のあるリゾート地である。ホテルの中に温泉があり、手嶋君と入りに行った。なんと個室の温泉である。湯船の目の前になにかボタンがあったので、手嶋君に押してみても言って間もなく、「どうした」と若い男が飛んで来た。ボタンを押したのが手嶋君なのにどうして筆者のところのドアを開けられたのかわからないが面白い経験であった。ところで 3 年前スペインで行われた Flow Analysis VI の参加者は同伴者を含めて 13 名であったのに、VII では今任稔彦先生、浅野泰一氏（電気化学計器）、手嶋君の皆さん、それに筆者と同伴者を含めての 5 名であった。多くの方々の予定がたなかったようである⁵⁾。Flow Analysis VII では目玉の一つに円卓会議が開かれた。この会議は Julian Tyson 教授 (Univ. of Massachusetts) の提案によるもので、パネラーは Tyson 教授、Elo H. Hansen 教授 (Univ. of Stockholm), Ivano G. R. Guts 教授 (Univ. of San Paulo), Yuri A. Zolotov 教授 (Russian Academy of Sciences and Lomonosov Moscow State Univ.), Jacob F. van Staden 教授 (Univ. of Pretoria, South Africa), Gary D. Christian 教授 (Univ. of Washington), それに筆者である。

実は最初 JAFIA 会長の本水昌二教授に声がかかったのに大学院入試とぶつかり、筆者に声がかかったものである。会議のテーマが分析化学教育における FIA というもので、筆者は日本の大学の学生実験で FIA がどの程度実施されているか、またその問題点は何かについて話すことにした。日本ではわずかに岡山大学理学部、東京大学工学部、筑波大学化学系の 3 大学しか実験に FIA を取り入れていないことを知りそのことを述べ、その内容として学生数、用いられている反応の原理、マニホールド、フローパターン、実試料の分析結果などを紹介した（岡山大の大島光子先生、東京大工学部の北森武彦教授から大変多くの貴重な資料をいただいた）。装置として日立、東京化成工業、サヌキ工業の 3 社の製品を紹介した（この 3 社しか資料を送って来なかった）。最後に、学生実験用の安価な製品が開発されれば今よりももっと多くの大学の学生実験で FIA が取り入れられるのではないかと提案を行った。例えばとして、浅野氏から提供していただいた電気化学計器製の ORP 電極を示しながらシアン化物イオン測定のアイディアを紹介した。なお、円卓会議の詳細については今任先生が大半を書かれた記事があるので参照されたい⁶⁾。サンパウロは大変危険ということを聞いていたのに、今任先生は最初なかなか現れずどうしたのかと皆で心配していた。初日のオープニングセッションのあとのレセプションの最中にひょっこり現れた。聞けばサンパウロで過ごしてから会場に来たとのこととでその度胸の良さに感心した。また、今任先生の講演が一般講演と思い込んでいたのに招待講演であることを知り、大慌てでその夜は不眠不休で招待講演用に改訂に取り組んだと聞いた。御蔭で大変分かり易い講演であった。人生何が起こるか分からないのである。帰りの飛行機の中で隣合わせたサンパウロ在住の日本人ご婦人からは無事で帰ることが何よりのお土産ですといわれた。帰国してからテニス仲間に話をすると“そんな土産は要らないのに”といわれた。

1991 年には Anal. Sci 誌と、同じく Bull. Chem. Soc. Jpn 誌の編集委員をやらせていただいた。Anal. Sci 誌の編集委員長は千田 貢教授（京都大）で大変お世話になった。Bull. Chem. Soc. Jpn の方は、委員長の赤岩先生から一人委員に空きがあるので、推薦するよということで委員にして頂いた。そのうち J. Flow Injection Anal. の編集委員長を 1995 年に和田先生から引き継いだ。雑用は手嶋君に頼んだ。のち委員長を酒井忠雄教授に引き継いだ。そのとき酒井先生のところでお世話になっていた手嶋君が裏方として働いた。こういうことは若いうちに経験しておくといろいろ勉強になる。かつて日立の保田和雄氏から“ものごとを頼むときは一番忙しい人に頼むのが一番だ”と聞いたことがある。暇な人に頼むと仕事が遅いということも聞いた。FIA 研究懇談会では、本水先生、酒井先生には本当にお世話になった。



左より鈴木先生，赤岩先生，蟻川先生，筆者



左より澤田，藤原，紀本，矢野，蟻川 各先生



左より四ツ柳先生，筆者，高木先生，角田先生，中村先生，河川先生，紀本先生



左から H. A. Mottola, G. Werner, J. Ruzicka, H. Freiser,



左より田端先生，山田先生，筆者

1994年には、どうしたわけか分析化学会事務局から分析化学会の副会長になりましたという電話があった。これは前もっての連絡がなかったので、絶句してしまった。全国区で推薦されたようである。会長は赤岩先生である。ここからご迷惑の掛けっ放しが始まるのである。丁度化学系長の仕事と分析化学会の会議とぶつかったことがあり、また

間に合うと思った常磐線の延着とぶつかったり、赤岩先生が「本来ならば河嶋さんが座長としてやるべきところ、居ないので私が代わりにやります」といわれているところに、そっと部屋に入るといふこともあり、本当に申し訳ないことをしたと今もって反省している。

昭和 62 年か 63 (1988) 年頃に学会でお会いした大滝先生から昭和 64 年 (のち平成元年) にハワイで環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM '89) が開かれるのでひとつ接触分析分野のシンポジウムをやってはどうかと勧められた。そこで佐賀大学の田端正明教授とオクラホマ大学の Horacio A. Mottola 教授に声をかけて “Kinetic Aspects in Analytical Chemistry” というテーマで実行することにした。田端氏は反応速度論的手法を駆使しての理論に裏打ちされた分析法について立派な業績を挙げていたし、モットラ教授は Anal. Chem. の総説を毎回執筆されていて世界的に大変有名であった。田端氏は澤田氏と同期で田中先生の弟子の中の優秀な研究者の一人である。PACIFICHEM '89 の日本人の座長は酒井先生、山根先生、田端先生、それに中野君である。中野君は初めてのことであり、このときのこ



原先生（塚越先生ご提供）

とをよく覚えているそうである。運転資金としていくつかの会社から援助をお願いした。田中先生や同志社大の原正教授がシンポジウムに華を添えてくださった。原先生は同志社大学の学長をされたと同った。そののち分析化学会のいろいろな委員会で大変お世話になった。そのときはお弟子さんの大学院博士課程修了直後の学生塚越一彦氏を同道されていて、塚越さんは大変上手に講演したことを覚えている。塚越さんは一度会社に入り、のちに九州大学の高木 誠教授の研究室に移り九州大学助教授を経て、同志社大に移り現在教授である。高木先生にハワイでの塚越さんのことを話したとき、「彼は出来ますよ、大変優秀です」と言われた。次の PACIFICHEM は 1995 年に開かれた。今度のテーマも同じ内容で *Mechanistic Aspects in Analytical Chemistry* という題名で行った。オーガナイザーの一人にワシントン大学の G. D. Christian 教授を、それに前と同じく田端氏と筆者の 3 人である。座長を何人か候補を挙げたところクリスチャン先生はあまり賛成でなく、結局クリスチャン先生、田端氏、それに筆者が努め上げた。クリスチャン先生のルートで論文は、通常の審査を経て *Talanta* に掲載された。前回は折角モットラ先生が *Analyst* の編集員だったのに、*Analyst* に掲載することを考えなかったことが悔やまれた。

定年が近づいてきたので *J. Flow Injection Anal.* の編集委員長を辞任することにした。1998 年 8 月シアトルで開かれた第 9 回国際フローインジェクション分析学会においてクリスチャン教授から “Certification of Achievement” を授与された。レセプションの席上クリスチャン教授の挨拶があり、“長年編集委員長をして来たことへの労をねぎらい、定年の機会にこれを授けるものである” といわれた。レセプション終了後多くの方々から「お前は何歳か」、「日本の大



左より一人おいて Simon 教授夫人，Christian ご夫妻，小熊先生，筆者



左より米原先生，池田先生

学の定年は何歳なのか」とロクに質問され閉口した。若く見えたようである。同じ年にフローインジェクション分析学術賞を頂き、この年はあたり年であった。翌年 1999 年 9 月 9 日には日本分析化学会賞を頂いた。これには澤田嗣雄教授（東京大）と二瓶好正教授（東大，東京理大）に大変お世話になった。推薦者の澤田先生のおすすめで業績説明を二瓶先生をお願いしたのである。そのご、審査委員から、“業績はともかく二瓶先生の説明は素晴らしいもので、この業績しか無いと思わせるものであった” と聞いた。ちなみに「接触酸化還元反応における配位子効果と分析化学的応用」という題である。受賞講演の当日に山本勇麓教授（広島大，福井工大）から、今日の様に 9 が並ぶのは縁起がいいですよといわれた。山本先生は旧制第四高等学校（金沢）から京都大学へ進まれ、広島大学をご定年後福井工大に移られた。山本先生からは同じ金沢ということで “河畠さんは後輩になるね” といわれて、筑波大に来る時に大変お世話になった。四高ご出身では池田重良教授（阪大）がおられる。池田先生は東北大学時代に多くの接触分析法の開発をされた関係で、筆者が大学院学生の頃から今にいたるも



左より原口先生，筆者（学会賞受賞時）



左より筆者，木村先生

お会いする度に接触分析法を発展させるようにと叱咤激励していただいている。

1996年には化学系の外部評価を実施した。数年前から外部評価の実施に向けて1995年5月にその年度に実施することがきめられ、江崎玲於奈学長と何人かの副学長の了解を得て企画立案に入り、全国的視野にたつて外部評価委員長として山本明夫氏（日本化学会会長）を選出した。委員長就任の依頼に化学研究科長と就任依頼に伺い、同時に委員長から各分野の委員の推薦を仰いだ。化学系教授の意向をも踏まえて委員には井口洋夫（分子研名誉教授）、大木通則（東大名誉教授）、大滝仁志（東工大名誉教授、立命館大）、野依良治（名古屋大教授）、平石次郎（工技院院長）、安井昭夫（日本化学会副会長）の各氏を選んだ。筆者は化学系長という責任上化学系および関連組織の概要を説明し、研究分野別教官や学生数、教官の受賞状況、研究費採択状況などについて説明し、化学研究科や理工学研究科についてはそれぞれの担当者が説明した。外部評価の報告書を平成8年7月に公にした。その報告書には各研究室の研究概要がまとめられている。分析化学研究室のところでは職員として筆者と栗原助手の二人しかいない。皆がそれぞれ自身の道に邁進して行ったのである。

ここでスタッフやその指導を受けた学生諸君の研究の概要を少し紹介させていただきたい。

配位子の作用を利用した新規ポテンシオメトリーの創成である。これはある金属イオンの酸化還元系に適切な配位子を共存させると系の電位が変化し、反応を目的に合うように進ませることができる。この現象を利用して配位子共存下の新規酸化還元反応系の設計を試み、新しいポテンシオメトリーを開発し、これらの反応系をフローインジェクション分析法（FIA）へ応用し、金属イオンおよび有機化合物の定量法や金属錯化容量の測定法の開発を行った。

Fe(II)は二リン酸またはEDTAの添加によってFe(III)/Fe(II)系の条件電位を低下させFe(II)の還元力を増大

させる。一方、Cu(II)と特異的に錯形成するネオクプロイン（NC）を添加するとCu(II)/Cu(I)系の電位が上昇するのでFe(II)によるCu(II)の滴定が可能となる。EDTA共存下Fe(II)によるV(V)の滴定では、V(V)-EDTA錯体の生成が滴定反応に不利に作用するが、Zn(II)過剰の配位子緩衝液とすることにより鋭敏な終点検出を可能とした。V(V)はNC共存下Cu(II)によって、また2,2'-ビピリジン（bpy）や1,10-フェナントロリン（phen）共存下Fe(III)によって滴定された。さらに、bpyまたはphen共存下でCo(III)/Co(II)系の電位が低下することを利用してV(V)またはCr(VI)によるCo(II)の滴定をも可能にした。

FIA法を利用することでさらにいろいろなことを行うことができる。たとえば、酸化還元対V(V)/V(IV)の同時定量がある。すなわち、phen共存下でFe(III)によるV(IV)の酸化反応を行わせ、生成するFe(II)-phen錯体の吸光度（510 nm）の増加からV(IV)の定量（正のFIAピーク）を行う。一方、FIAシステムの系内にあらかじめFe(II)-phen錯体を生成させておき、Fe(II)によるV(V)の還元反応を二リン酸の共存で進ませることによりFe(II)-phen錯体の吸光度の減少からV(V)の定量（負のFIAピーク）を行うものであり、FIAならではの方法といえよう。さらに、NC共存下のFe(II)によるCu(II)の還元反応は、添加する配位子の濃度により反応速度が加速されることから、EDTA、NTA、クエン酸などの錯形成剤のFIA測定が行える。また、この加速作用はAl(III)やZn(II)などにより失われることを利用し、リバースFIAによる金属錯化容量（complexing capacity, CC）の測定法へと発展させた。特に二成分の定量法や金属錯化容量の測定法のアイデアは手嶋君によるもので筆者は高く評価している。

もう一つ手嶋君のアイデアを紹介しよう。修士までは主に金属イオン同士の酸化還元反応にける配位子の作用について検討してきたが、Fe(III)/Fe(II)系の条件酸化還元電位におよぼす配位子の作用を有機化合物の酸化還元反応に拡張

した。つまり phen 共存下で Fe(III)がシステインをシスチンに、ヒドロキノンを経由してキノンに酸化することを、またニリン酸共存下で Fe(II)がキノンをヒドロキノンに還元することをポテンシオメトリーにより明らかにし、一方システインの溶存酸素による酸化が Cu(II)によって触媒されるとの文献よりヒントを得て、phen 共存下 Fe(III)によるシステインの酸化反応に微量の Cu(II)が存在すると、定量的に Fe(III)は Fe(II)に還元され Fe(II)-phen 錯体が速やかに生成することを確かめた。この原理を FIA に導入し、Cu(II)の新しい FIA-接触分析法を開発した。

筆者の定年近くに理工学研究科に進学して来た学生に勝又英之君（現三重大）がいる。勝又君は流速変化に基づくフロー滴定法を開発した。この方法によりセリウム(IV)による Fe(II)の、また、Cr(VI)と Fe(II)の電位差滴定などを行った⁷⁾。化学研究科への編入を希望したが筆者の定年との関係で、宇宙化学研究室に所属した。お蔭で宇宙化学、地球化学、環境化学への知識も広がり将来の発展が期待される。

溶液中の金属錯体の熱力学的構造化学的研究は栗原君と多くの学生によって行われた。水溶液中における Fe(III)-Tiron 錯体及び Cu(I,II)錯体、Cu(II)-bpy, phen, アミノカルボキシラト錯体の構造解析を EXAFS 法により行い、錯体の構造パラメーターを決定した。一例を挙げると Cu(II)-py（ピリジン）錯体は歪んだ 6 配位八面体であるのに対して、Cu(I)-py 錯体は 3 配位構造であることや、py などのかさ高い配位子は錯体中で水和している水分子と立体的な相互作用が大きいことなどを明らかにした。py およびその誘導体は、金属イオンと安定な錯体を生成するため、配位子の置換基が錯形成におよぼす効果を検討するのに適した配位子である。そこで DMF およびアセトニトリル（MeCN）中にける Cd(II)イオンと py, 2-メチルピリジン（2Me-py）、3-メチルピリジン（3Me-py）、4-メチルピリジン（4Me-py）、2,4-ジメチルピリジン（2,4Me₂-py）との錯形成の熱力学パラメーターを滴定カロリメトリーにより決定し、配位子の置換基や溶媒が錯形成におよぼす効果について検討した。

バイオセンサーおよび化学発光による生体成分（アスコルビン酸、アセチルコリン、コリン、グルタミン、グルタミン酸、尿酸、コレステロール、グルコースなど）の分析法の開発などもある。この分野では群馬大出身の長谷部隆君がいる。長谷部君は博士号を取得してから製薬会社の研究所に入り、ハーバード大学の岸 義人教授の研究室に出張して教えを受けた。岸氏は名古屋大の筆者の 2 年後輩に当たり学生の時から秀才の誉れが高く実験も巧みで博士課程修了の時点で何十報という論文があったと聞いている。菅島にも一緒に行っている。天然物有機化学平田義正教授のお弟子さんの岸氏の研究室に筆者の弟子が教えを乞いに

行くとはまさに奇遇としか言いようがない。

接触分析法は多くの学生の努力によって順調に研究が進んでいった。定年に近いころ鹿児島大学から富安卓滋助手（現教授）が国内留学生として学位取得のために筆者の研究室に入った。初速度法による定量法による定量を行った。米原先生のご指導のもとすでに十分博士号を取得するだけの論文数があった。ここでは研究室の優秀なスタッフや学生の研究の内容について詳しく述べる余裕がないので、文献を挙げるにとどめる⁸⁾。

既に紙数が大幅に超過してしまった。最後に総合研究班に入れていただいたり、海外におけるシンポジウムなどで、多くの方々を知り合いになりまたお世話になったことは忘れられない思い出である。思いつくままに重複する方もおられるがお名前を列举すると熊丸尚宏（広島大）、多賀光彦（北大）、渡辺寛人（北大）、舟橋重信（名古屋大）、四ツ柳隆夫（東北大）、鈴木信男（東北大）、大島光子（岡山大）、善木道雄（岡山理大）、小熊幸一（千葉大）、田中秀治（徳島大）、松本和子（早大）、高村喜代子（東京薬大）、梅澤喜夫（東大）、保母敏行（都立大）、蟻川芳子（日本女大）、成沢芳男（立教大）、中村 洋（東京理大）、渡辺邦洋（東京理大）、長谷川祐子（東京理大）、喜納兼勇（現琉球大）、樋口慶郎（現小川商会）、矢野良子（東京高専）、伊豆津公祐（信州大）、石井幹太（明治大）、田中 明（熊本大）、ほか大勢の先生方である。

6. おわりに

19 年余を過ごした鹿児島大学教養部から筑波大学化学系に赴任し、定年までの 12 年余の間に卒業研究の学生をはじめ、大学院修士課程理工学研究科、環境科学研究科、教育研究科、バイオシステム研究科および博士課程化学研究科の院生にいたるまで、およそ 60 余名が研究室に配属になり研究に励んだ。4 年生の大半が大学院に進学したことを考えると、述べ人数は 150 人を超える。これらの学生およびスタッフの日夜たゆまない研究のお蔭で、ある程度の研究



岸氏と、学生の頃。

業績を挙げることができた。ここにいたるまでの道のりは決して平坦ではなくまた真っ直ぐな一本道ではなかった。幾筋にも分かれていてその都度多くの先生方や友人学生達の後押しや援助を受けて、まずまずの道を辿りここまできたのである。厚くお礼申し上げ感謝して筆を擱く。

最後に酒井忠雄先生と今任稔彦先生には本文の執筆を勧めていただいたことをありがたく厚くお礼申し上げるとともに、原稿の仕上がりが大変おそくなったことを深くお詫び申し上げます。また、原稿中への写真の挿入には手嶋紀雄氏の手を煩わせたことに厚くお礼申し上げます。

4) T. Kawashima, S. Nakano, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 167

(1992).

5) 手嶋紀雄, *J. Flow Injection Anal.*, **14**, 185 (1997).

6) 今任稔彦, 河嶋拓治, *J. Flow Injection Anal.*, **14**, 190 (1997).

7) 河嶋拓治, 手嶋紀雄, 勝又英之, *J. Flow Injection Anal.*, **15**, 198 (1998).

8) T. Kawashima, N. Teshima, S. Nakano, "Catalytic Kinetic Determinations: Nonenzymatic" in "Encyclopedia of Analytical Chemistry; Applications, Theory and Instrumentation", vol. 12, pp 11034–11070, ed. by R. A. Meyers, John Wiley & Sons, Chichester (2000).