



機器分析の進歩と今後の展望

Recent Advances and Outlook in Near Future in Instrumental Analysis

武藤 義一*

Giich MUTO

この内容は1979年3月20日、筆者が東京大学教授を停年退官するに当たり行った記念講演の概要を記したもので、筆者が生研在職中に行った機器分析の研究を中心にその進歩のあとをたどり、あわせて近き将来の展望を語ったものであります。

1. はじめに

私が機器分析を研究するようになったそもそもの始めは、製塩の研究からでした。もちろん化学分析の研究はそれ以前から始めており、東大工学部に在学中に卒業研究として恩師の宗宮尚行先生（東大名誉教授、日本学士院会員）のご指導のもとに金属中の微量ガスの分析を行い、また陸軍の技術研究所において各種の有毒ガスの分析法の研究も行った。

終戦後しばらくして岡 宗次郎先生（東大名誉教授、故人）のご指導のもとに製塩の研究のお手伝いをしていられるうちに、海塩の迅速分析法の研究を手がけるようになった。昔の海塩の分析法は製塩業者の製造した塩を大蔵省専売局が収納するときに、専売の地方局の技術課員が俵に詰められている塩をぬき取り、手で握った感覚で水分の%を決定し、水分%と同量%の不純物が含まれるとして、水分%の2倍を100%から減じたものを塩の純分として品位を決定するというやり方であった。これでは科学的でないということで、近代的な分析法の導入についての研究を行った。

当時は新しい分析法が各方面に導入された時期でもあったので、積極的にとり入れることにし、まず永塚澄子技官（現在は東京都立アイソトープ研究所員）の協力によってキレート滴定法によりカルシウムとマグネシウムの定量を行い、和田芳裕助手（現在は東大環境安全センター勤務）の協力によって光電光度法による多くの微量金属の定量や、テトラフェニルほう素法によるカリウムの定量を行うことができた。これらの成果が認められて昭和39年6月に日本塩学会（現在の日本海水学会）から学術賞を受け、またこれらの成果をもとにして海塩・海水・かん水・苦汁の分析についての公定法（いわゆる公社法）を制定することができたが、それについても昭和50年10月に専売公社総裁から感謝状を授与されたが、すべて永塚、和田両氏をはじめ多くの方の協力によるものであるのはいうまでもない。

さて海塩の主成分はもちろん塩化ナトリウム (NaCl) で

* 東京大学名誉教授

あって、90～96%がNaClであるから、したがってナトリウムとして35～38%である。よってナトリウムを直接に正確に測定するのが理想であるが、微量のナトリウムは炎光光度計で測定できるのに、主成分のときは誤差が多くて測れない。なんとかして多量のナトリウムを正確に定量する方法はないかと検討した結果、これは水銀陰極による電解法によるほかはないことがわかり、電気化学的な手法すなわち電示法による分析法の研究を行うに至った。

2. 電示法による分析法の研究開始

電示法による分析法として最初に手がけたのは定電位電解装置の試作であって、水銀陰極の電位を限定電位を超えないようにするためにマジックアイ指示によるモニターを用い、スライダックを手動で調節する装置を組み立ててナトリウムの分離定量を行うことができた。これに力を得て特殊な電動機や断電器などを必要としない自動定電位電解装置の試作に成功し、銅とスズの分離定量を行うことができた。これらの研究は永塚澄子技官の協力によって行ったものである。

このような自動定電位電解装置を用いる定量法を研究しているうちに、せっかく電解電流を流しているのであるからその電気量を正しく測定すれば、わざわざ析出物の重量を化学天秤で測らなくてもよいことに気付き、定電位電解による電量測定すなわち定電位クーロメトリーの研究を行った。まずパラジウムの定量法を確立し、それでパラジウム合金の分析を行うことができた。さらに銅板上の約5 μ mの厚さに張られた金合金の純金の%を測る方法も開発したが、このときさらに精密なクーロメーターの必要なことを感じて演算増幅器を利用した高性能の精密電量計を試作した。この装置を用いるとともに電解槽としてダブルセル、ランニングワイヤー、ガスクーロメトリーセルなども試作し、これらを組み合わせてアルカリ金属、アルカリ土類金属、極微量の重金属類および若干のガスのクーロメトリーを行うことができた。これらは大学院学生であった高田芳矩工学博士（現在は日立製作所日立研究所研究員）がきわめて精力的に研究

に従事したためにできたのであって、かつ、ほかに多くの研究室員が協力してくれたおかげである。

この研究は最近になって基礎的検討を続け、大学院学生であった内山俊一工学博士(現在は埼玉工業大学助手)が中心となって、鉄-NTA錯体にNOを吸収させたとき生成するニトロシル錯体に関して定電位クーロメトリーを行って反応機構を解明するとともに微量NO定量の手がかりを得ることができた。この研究には川瀬三雄工学修士(現在は日本碍子勤務)および永田吉則工学修士(現在は北海道庁勤務)が協力したものである。

3. 液体クロマトグラフィーの研究

化学分析の操作を大別すると分離(separation)と測定(determination)ということになるが、最近の進歩発展のあとをたどると、はん雑な分離操作を行わなくてもよいような測定法の研究が行われて、多くの優れた機器分析装置が開発されたが、その精度が向上してくるとより良い成果を挙げるためには目的成分を分離しなければならなくなり、新しい分離法の開発が要求されるということの繰り返しであるとも言える。その分離法としてもっとも注目されるのはもちろんクロマトグラフィーであって、すでにペーパークロマト、薄層クロマト、ガスクロマトがあらゆる方面で実用化されているが、化学分析としてもっとも望ましい液体クロマトグラフィーはその発展が最後になっていた。ここに着目して溶離液濃度を連続かつ自動的に変化させる装置を試作し、グラディエント法によるイオン交換クロマトグラフィーを行って金属イオンの混合物の迅速分離定量に成功した。つづいて希土類元素の分離法を研究し、これについては電示法よりは近赤外分光分析によることがもっとも優れていることを見い出してその実用化をはかることができた。この研究は研究員であった間宮真佐人工学博士(現在は工業技術院化学技術研究所研究員)が主となり、当時研究室にいた雨宮稔起氏(現在は日本IBM社員)が協力して行ったものである。

その後前述の高田芳矩工学博士が中心となって定電位クーロメトリーが液体クロマトグラフィーにおける検出器として優れていることに着目し、種々の形式の電解セルを試作し、高速液体クロマトグラフに適するフローセルを得ることに成功し、各種微量金属イオンをはじめとしてハロゲン・アミノ酸・フェノール・有機酸・糖質などの検出が可能であり、これらの実用分析機器としてすでに実用化され市販されるに至っている。これらの研究は河口敏雄工学修士(現在は住友化学研究所研究員)をはじめ研究室に所属していた宮下春男技官(現在は通商産業省勤務)その他多くの方の協力によって行われたものである。またクロマトグラフィーの応用については当研究室に派遣されていた中柴篤男氏(花王石鹼栃木研

究所勤務)や関戸不二彦氏(日揮技術研究本部勤務)および星加安之氏(現在は愛知県公害調査センター勤務)が大いに努力をされたのである。

4. イオン電極法の研究

電示法による化学分析の有力手段として最近とくに注目されているものにイオン選択性電極(Ion Selective Electrode, イオン電極という)があり、とくにフッ素電極は優れているのでこれを利用した分析法について研究を行った。フッ素電極を指示極とした定電流クーロメトリーやフッ素電極をフッ素発生極として利用したランタンやアルミニウムなどの定量法も開発した。これらの基礎研究を基礎にしてシリカ・アルミニウム・鉄・カルシウム・マグネシウムなどの工業分析の可能であることを見い出した。この研究は野崎健工学修士(現在は工業技術院電子総合技術研究所勤務)を中心とし、当時ちょうど韓国から研究室に留学中の李龍根教授(延世大学校)と同教授夫人の黄教授(淑明大学校)の協力によって行ったものである。

イオン電極法については最近に至って電位発生機構などの基礎的研究も行われ、児玉俊子理学修士が固体電解質としてタリウムおよびルビジウム-β-アルミナおよびAg₂HgI₄を試料としてX線回折による解析法、遠赤外部吸収測定法ならびに熱力学的考察などによってイオン伝導機構の解明につとめた。

5. 機器分析法の進歩

以上長々と述べたのは私の研究室の行った研究のうち主として電示法を用いる工業分析に関する研究の概要であるが、これらの成果について昭和53年10月に社団法人日本分析化学会より学会賞を受けたが、もともと私個人としてよりは、むしろ私の研究室の行った研究に対するものであることは当然で、これまでにお名前を記した方々だけでなく多くの私の協同研究者のおかげであることは改めて申し上げるまでもないことである。

さて終戦後からの約30年間の機器分析の進歩のあとをたどってみるとまことに感慨無量なものがある。今から15年以上も前に生研におられた高橋武雄工学博士(東京大学名誉教授)は機器分析の特徴として3S(Selectivity Sensitivity, Speedy)であることを提案されたが、これは本質的には今日でも真理である。しかし同じ頃に米国の分析化学者は分析機器の3大特長として、外観がまことにエレガントであること、中の構造がきわめて複雑であって特別な専門家以外にはわからないこと、限られた予算に対して絶望的に高価であること、を挙げているがこれもまことに現実的な側面をよくあらわしていると思う。

それならば現時点での特徴と問われたならば私は敢て

3Pということ挙げようと思う。それはPopularity, Particularity, Pre-Post Systemの3Pである。むかしガスクロマトグラフが日本に導入された頃はひと握りの専門家しか知らないものであって、ガスクロ研究会として集会を申し込んだらば、看板にれいれいしく「瓦斯風呂研究会様」と書かれてあったという、うそのような実話があるが、今日ではほとんどの人がガスクロマトグラフの名前ぐらいは知っているようになった。また新しい機器の開発導入の初期はすべて万能機器として扱われたものであるが、利用法が確立してゆくにつれて次第に単能機器として応用されるようになり、はなはだしいときには特定試料の特定成分ごとに特定の一機器のみが利用されるという状態になりつつあり、それらの多くの機器をコンピューターコントロールしていることも普通に見られるようになってきた。さらにPre-Postシステムというのは測定の本体である機器よりも、その前処理用の付属装置や測定後の処理を行うための処理装置が非常に発達したことで、サンプリングやサンプル前処理を自動連続式に行い、測定後のデータ処理や場合によっては必要な計算からシミュレーション、データ貯蔵などまで行う装置が普通になってきたし、これらの操作や途中の操作変更など予め命令を与えておけば、すべて完全に自動的に実施する機器も多く現れている。

これらのことが実現したのは優れたマイクロコンピュータが利用できるようになったからにはほかならないので、まことにすばらしい成果ではあるがその反面にこれからの分析化学教育はボタンを押す方法だけを教えることになりはしないかとひそかに恐れをいだくものである。それだけでは科学にもっとも必要な自然現象をよく観察するということがおろそかになりはしないかということである。

6. 分析化学の今後の展望

来年のことを言うだけで鬼が笑うといわれるのであるから、分析化学の将来の展望など大それたことはすべきでないかも知れないが、敢てその展望を試みたいと思うのは、ここ数年間に分析化学の各分野において画期的な変革が予想されるからである。

まず分光分析の分野では今日まで微量分析の王座を占めている原子吸光分析がプラズマ発光分光分析(直流プラズマジェット法および誘導結合型高周波プラズマ法)にとってかわられるのではないかと予想されるし、また光音響分光分析法が実用化すると考えられるからである。さらにフーリエ変換赤外分光法の実用化に伴い、従来の

赤外分光器もさらに性能を向上しコンピュータと結合して特に高性能な機器として出現してきていることである。また各種のレーザーがさらに実用化して多くの分光機器に利用されるようになるであろう。これらの乱戦が一つのみものであると言えるが、遠い将来に効率の良いX線レーザーが開発されたらどうなるであろうか。もし兵器として利用されると子供向けの漫画などにあらわれる未来の怪物などの武器が実現するかも知れないのでぞっとする思いである。

次に電気分析の分野ではイオン電極がさらに開発されまた溶出ボルタメトリー、電解化学発光法などがいっその進歩をすると思う。それにも増して最近膜の研究が大いに進歩し、これまでDonnau先生の理論からあまり出ていないのではないかと、思われていたのが急速に進むと予想され、酵素電極の出現をはじめとして生体膜の解明によって新しいセンサーの出現も間もないことであろうと予想される。もしこれが実現すると分析化学のみでなく科学界に新しいセンセーションが起こるのである。

分離分析については高速液体クロマトグラフィーが今や進歩発展のまっ最中で、どうなるのやら予想が困難であるが、マイクロカラムと新しい検出器の組み合わせでまことに興味ある発達をすると思う。

このように見てくると、しばらくはマイクロコンピュータ主導型の機器が進んでゆくであろうが、そのうちに生体現象の解明に伴う生物情報の利用がはじまり、また化学反応をもっと利用した分析機器が再び出現してくるであろうことは疑いのないところである。もし幸いに許されるならばもう少し生きてそれらの出現を見たいものであるとさえ思うに至っている。

7. おわりに

私事で恐縮ですが私は生来の怠け者で勉学も十分にしなかったし、また研究もまことに不十分なものであった。しかしながら何という幸運であろうか、小学校いな幼稚園から大学に至るまで、よき先生、よき友人、よき先輩に恵まれ、さらに大学卒業後はとくに良き後輩諸子に恵まれ、大過なく今日を迎えたばかりでなく、いくつかの栄誉にも浴することができたのは、ひとえにこれらの方々のおかげである。本来ならばこれからは皆様方に恩返しのことをしなければならぬのに、かえって種々のご迷惑をかけることになって、まことに心苦しい次第であるが何卒寛容のほどを願いあげる次第である。

(1979年11月6日受理)