

理学博士藤永太一郎君の「微量電気分析法の開発」 に対する授賞審査要旨

藤永太一郎君は多年にわたってボルタンメトリーを中心にした微量電気分析法の開発に専念して独創的な研究を進め、分析化学の特に方法論の展開において主導的な役割を果たした。その業績は世界的に高く評価されている。

同君の主要な研究はつぎの五つに分類される。

(1) 矩形波パルスによる示差ポーログラフイー

古典ポーログラフイーが積分形であるのに対し、藤永君は定量感度と分解能を高めることを意図して微分形ポーログラフイーの開発研究を始めた。同君は複式回転スイッチによって直流電流に矩形型パルス電圧を重畳することに成功し、新しい示差ポーログラフ法を開発した。これによって、定量感度の向上、多成分の同時微量分析および多量成分中の微量成分の定量分析が可能になった。これは今日最高感度のポーログラフ分析法として広く用いられている Differential Pulse Polarography の先駆をなすものである。

(2) 高正電位あるいは高負電位参照電極を用いる短絡電流滴定法

通常の電流滴定ではポテンシオスタット等の外部加電圧装置によって電圧を加え、滴定下の電解電流の変化によって定量を行うが、藤永君は高正電位（二酸化マンガン電極）あるいは高負電位（亜鉛電極）の参照電極を用い、参照

電極—指示電極間の電流を測定すると、無加電圧の短絡電流測定が可能になることを明らかにした。種々の高電位参照電極の開発によって、加電圧装置を必要としない高感度容量分析法が確立された。

(3) 電流規制ポーログラフイー

Heyrovsky・志方による古典ポーログラフイーは、滴下水銀電極と対極との間に加える電圧を徐々に変化させてその際流れる電流を測定する電位規制方式であるのに対して、藤永君は滴下水銀電極と対極との間に流す電流を徐々に変化させてその際生ずる電位変化を測定する電流規制ポーログラフイーを創始した。この方法は高い溶液抵抗によってもその電流電位曲線はほとんど影響を受けないという極めて有用な特徴を有しており、液抵抗の大きい非水溶媒や油と水界面における微量電気分析法として発展し、最近のイオン電極や液々分配平衡などの解析法に新しい展開を示している。

(4) 電解クロマトグラフィとクロポテンシオメトリー

藤永君は上述(1)～(3)のバッチシステムにおける微量電気分析法の開発に続いて、流体力学的効果を取り入れたフローシステムの電解クロマトグラフィを開発した。これはグラシーカーボンあるいは銀などの細粒状電極物質を充填したカラム電極を動作電極とし、試料溶液を流通しながら電解する迅速全電解法である。この方法は通常の電解に比して電解時間が極めて短縮されかつクロマト的分離分析が行われるのが特色であり、短寿命化学種や高放射性核種の迅速分離定量に俾力を發揮した。ついで藤永君はカラム電解と電量分析法を巧みに組合わせたクロポテンシオメトリーを開発し、自動制御システム化した超微量絶対定量分析法へと発展し、海水中の極微量金属イオンの自動連続分

析を可能にした。カラム電解法はまた今日の Hydrodynamic Voltammetry の基礎を拓いた研究として高く評価されている。

(5) イオン電極ポルタンメトリー

藤永君は液／液界面のイオン移動反応による電位発生機構を動的平衡論によって解析したイオン電極ポルタンメトリーを提唱した。このイオン電極ポルタンメトリーは、液滴電極を用いる油／水界面の電流規制ポーログラフィーによって定量的に実証された。電流規制法によると高い液抵抗によっても影響を受けないため、複雑な電気回路を用いずにイオン電極電位を測定できるため従来試行錯誤的困難さを伴ったイオン選択性電極の開発研究の体系化を容易にすることができた。更にこの方法は生体膜におけるイオン移動や生体内の電気生理の解明に強力な研究手段を与えるものとして特に注目されている。

藤永君は四〇年にわたって分析化学の研究に専念し、特に微量電気分析法の開発に上述のごとく独創的な成果を挙げた。つとに近畿工業化学会賞・日本分析化学会賞を受けているが、上述(1)～(4)に対し一九八三年分析化学界で最も権威あるタランタ国際賞が授与されている。また上述(5)に関しては一九八一年 The Royal Society of London に招かれて講演を行うなど同君の業績は国の内外から高く評価されている。

一、主要な論文目録

[1] 矩形波パルスによる示差ポーログラフィーについての論文

1. Studies on the Polarographic Analysis. XI. New Differential Polarography with One Dropping Electrode. Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 68 (1952) (M. Ishibashi).
 2. Differential Technique in the Polarographic Analysis. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 33, 107 (1955).
- [2] 高田龍太郎と石橋雅義の用いる短絡電流測定法とその研究の論文
3. Studies on the Polarographic Analysis. (XVIII) Direct Reading Concentration-meter. The Use of Amperometric Titrations III. Researches with Short-Circuited System. 1st Intern. Pol. Cong. Prague, I, 115(1950) (M. Ishibashi).
 4. Amperometric Titrations. IV. The Use of Metal Electrode of High Negative Potential and its Application to the Determination of Sulfur in Pyrite. Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 142 (1952) (M. Ishibashi).
- [3] 電流測定法と電極反応の研究
5. ポーラログラフによる分析化学的研究 (25) 電流規正ポーラログラフ (1) 電化, 24, 375 (1956) (石橋雅義).
 6. ポーラログラフ法による分析化学的研究 (36) 電流規正ポーラログラフ (3) 日化, 81, 1549 (1960) (石橋雅義, 伊豆津公祐).
 7. Current Scanning Polarography at the Dropping Mercury Electrode. J. Electroanal. Chem., 4, 287 (1962) (K. Izutsu).
 8. Constant-Current Polarography and Chronopotentiometry at the Dropping Mercury Electrode. Progress in Polarogr. Interscience, 201 (1962).

[4] 離液クロマトグラフィーによる微量分析の進展

9. 電解を用いる新しいクロマトグラフ法 日化, 84, 941 (1963) (永井外代士, 岡崎 敏, 高木智香恵).
10. 電解クロマトグラフによる工化, 67, 1798 (1964) (岡崎 敏, 高木智香恵).
11. Electrolytic Chromatography. Rev. Polarogr. Japan, 14, 164(1967) (K. Izutsu, S. Okazaki)
12. 電解クロマトグラフによる放射性核種の迅速分離 日化, 89, 673 (1968) (伊豆津公佑, 小山睦夫, 岡崎 敏, 辻 和郎).
13. Electrolytic Chromatography and Coulometric Detection with the Column Electrode. Pure Appl. Chem., 25, 709 (1971).
14. クロマトソングラフによる工化, 868 (1972) (岡崎 敏, 山田 武).
15. Electrolytic Chromatography and Coulopotentiography. A Rapid Electrolysis at the Column Electrode Used for the Preparation, Separation, Concentration, and Estimation of Trace and/or Unstable Substances. "CRC" Critical Reviews in Analytical Chemistry, 6, 223 (1977) (S. Kihara).
16. グラフターカマー・カラム電極をセンサーとするクロマトソングラフによる工化, 10, 1615 (1980) (中田隆二, 岡崎 敏).
17. フローターカマーによるリン酸の迅速定量法 分化, 29, 367 (1980) (岡崎 敏, 堀 智孝).
18. フローターカマーによる天然水中の溶存ケイ酸の定量法 分化, 30, 582 (1981) (堀 智孝, 伊藤忠史, 岡崎 敏).
19. Studies of Lead-Complex Formation in Sea Water by Anodic Stripping Methods. Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 2283 (1982) (R. Nakata, S. Okazaki).
20. アルカリ性溶液中における金属イオンのクロマトソングラフ的挙動 日化, 779 (1982) (中田隆二, 今北

藪, 岡崎 敏).

21. Electrolytic Reduction of Molybdophosphate in Aqueous Acetonitrile and Its Application to Flow-Coulometric Determination of Orthophosphate. *Talanta*, 30, 925 (1983) (T. Hori).
22. Collection of Trace Metals from Sea Water by Column Electrolisis for Neutron Activation- γ -Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 149, 67 (1983) (R. Nakata, S. Okazaki, T. Hori).

[5] ヤクハシ 敏, 岡崎 敏, 原 博一, 日化, 10, 1645 (1980) (原 博一, 岡崎 敏).

23. Ion Selective Electrodes Responsive to Anionic Detergents. *Anal. Chem.*, 46, 12 (1974) (S. Okazaki, H. Freiser).
24. Effect of Phenol Derivative on the Selectivity of Organic Sulfonate Selective Electrode. *Chem. Lett.*, 1201 (1978) (S. Okazaki, H. Hara).
25. P-トオクチャルフェノールを液膜中に添加したフェオン界面活性剤選択性電極 日化, 10 1645 (1980) (原 博一, 岡崎 敏).
26. On the Enhancement of the Selectivity of Organic Sulfonate Ion Electrode by Alkylphenols. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53, 3610 (1980) (H. Hara, S. Okazaki).
27. Enhancement of Selectivity of a Benzoate-Sensitive Liquid Membrane Electrode by Alkylphenol. *Anal. Chim. Acta*, 121, 119 (1980) (H. Hara, S. Okazaki).
28. Preparation and analytical Evaluation of Liquid Membrane Electrodes Based on Solid-solvents. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54, 2904 (1981) (H. Hara, S. Okazaki).
29. イオン選択性電極による硝酸イオン, 亜硝酸イオン二成分系の同時定量 日化, 30, 86 (1981) (原 博一, 岡

崎 敏).

30. An Evaluation of Ion-exchange Membrane Electrodes. Bull. Chem. Soc. Japan, 54, 1257 (1981) (H. Hara, S. Okazaki).
31. Current-Scan Polarography at the Aqueous/Organic Solution Interface. Bunseki Kagaku, 31, E297 (1982) (S. Kihara, Z. Yoshida).
32. Voltammetric Interpretation of Potential at Ion-Selective Electrode Using Current-scan Polarography at Aqueous/Organic Solution Interface. Bunseki Kagaku, 31, E301 (1982) (S. Kihara, Z. Yoshida).
33. Recent Advances in Analytical Potentiometry with Ion-Selective Electrodes. Phil. Trans. Roy. Soc. London, A305, 631 (1982).
34. イオン電極反応論 神戸学院大学紀要, 91 (1983).
35. The Polished Precipitate Electrode: A New Voltammetric Method with the Solid Electrode. Talanta, 31, 720 (1984) (T. Kimoto).
36. 新・イオン電極反応論 (I) 化学, 39, 761 (1984) (木原壮林).
37. 新・イオン電極反応論 (II) 化学, 39, 840 (1984) (木原壮林).

[9] 丹波暎輝編

1. ポーラログラフ分析法 (1956) 丸善 (石橋雅義共著).
2. 微量電気分析法 (1960) 共立出版 (伊豆津公佑共著).
3. 自動滴定 (1964) 誠文堂新光社 (岡正太郎共著).

4. 定量分析実験法 (機器編) (1965) 富山房 (石橋雅義共編).
5. イオン平衡 (1960) 化学同人 (関戸栄一共訳, フライザー著).
6. 溶液内の化学反応と平衡 (1975) 丸善 (佐藤昌憲共訳, シェルロー著).
7. トレーンス・アナリシス (1978) 化学同人 (池田重良共編).
8. 基礎分析化学 (1980) 朝倉書店.
9. 琵琶湖の環境化学 (1981) 日本学術振興会 (堀 智孝共著).
10. 酸・塩基の理論 (1985) 化学同人 (藤永薫共訳, フライソントン著).