

科学の
峰々

93

取材日：2017年7月27日
東京科学機器協会会議室東京工業大学 理学院長
公益社団法人 日本分析化学会 会長

岡田 哲男 先生 に聞く

技術革新を支える必須の
基礎化学「分析化学」：
「イオンクロマトグラフィー」から
「アイスクロマトグラフィー」へ^上聞き手：柴田 眞利 日本科学機器協会 広報委員長
南 明則 同 広報副委員長
佐藤 文俊 同 同
藏満 邦弘 同 専務理事

(取材・撮影・編集協力：クリエイティブ・レイ(株) 安井久雄)

岡田 哲男 先生のプロフィール

〈経歴〉

1981年 京都大学理学部卒業
1986年 京都大学大学院理学部研究科博士課程修了
1986年 静岡大学教養部助手
1990年 静岡大学教養部助教授
1995年 東京工業大学理学部助教授
2000年 東京工業大学大学院理工学研究科教授
2015年 東京工業大学理学系長・大学院理工学研究科理学系長
2016年 東京工業大学理学院長
2017年 日本分析化学会 会長

〈専門分野〉

分離科学、界面化学、溶液化学



分析化学が現代社会の生活を支える

— 岡田先生は長年に渡り「分析化学」の領域で研究をされ、現在は日本分析化学会の会長を務められています。まずは「分析化学の意義」について教えて頂けますでしょうか。

岡田 分析化学とは、物質が何から出来ており、どのような性質や機能を持ち、それらがどのようにして生まれるのかなどを調べ、知ること、そのための方法を考案、開発することを目的とした物質科学の最重要分野の一つです。

また、分析化学が現代社会の生活を支えている基礎化学と言えると思います。

— ふと身近なことを考えると、大気成分や水の成分が計測できているから安心して生活できています。技術革新や経済発展も、様々な“物”の分析が可能だからこそもたらされていると言えますね。

岡田 分析化学は、環境面や医療・健康面、企業における製品開発や評価、食品検査や犯罪捜査など生活に密着した様々な場面に重要な役割を果たしてきました。さらに新しい観点から、これまで出来なかった計測や分析を今後も可能にしていく使命を担っていると思います。

身近に活用されるイオンクロマトグラフィー

— 岡田先生はキャリアの前半を「イオンクロマトグラフィー」中心に新たな計測法を研究・開発し、功績を残されてきました。イオンクロマトグラフィーに馴染みが薄い読者も多いと思われるので、語句の解説を交えて教えて頂けますでしょうか。

岡田 ある物から調べたい物を分離分析する方法に「クロマトグラフィー」と言われるものがあります。イオンクロマトグラフィーは「イオン交換分離」と「電気伝導率検出」という原理の組み合わせで目的の物質を分離分析するものです。

イオンクロマトグラフィーが最初に報告されたのは1975年で、それまで有効な分析手段の少なかった陰イオンの分析にとりわけ有効でした。現在は理論の解明が進み、技術も発達しましたので、手法においても理論においても進歩を遂げています。

そもそもの仕組みを簡単に説明しますと「調べたい物から特定のイオンを分離させて電流を流し、電流が流れる度合いの変化量を見て、このイオンがこれだけの量存在している」ということを見極めるものです。今日でもイオンクロマトグラフィーは排水の水質管理、大気環境測定、食品分野の品質管理などにも広く適用されている分析方法です。

70年代の「公害問題」が研究へのひとつのきっかけ

— 岡田先生は、いつ頃からイオンクロマトグラフィーの研究に携わるようになったのでしょうか。

岡田 1980年代、すなわちイオンクロマトグラフィーが出始めた頃です。私が京都大学に学部生として入学した1970年代後半は「公害」が大きな社会問題となっており、私自身も環境面の研究に興味を抱いていました。学生の頃には、海洋化学で海水を採取分析することも行いました。そうした興味から分析化学の扉を叩き、修士課程でイオンクロマトグラフィーに関わり始めました。しかし当時は、まだ分かっていないことや問題点が山積みという状況でした。

イオンクロマトグラフィーというものが出たばかりの頃ですので問題は挙げればきりがありません。例えばサプレッサーの溶出液が弱酸性なので弱酸の伝導率の検出が出来ません。試料が弱酸であった場合、サプレッサー溶出液中で解離せず測定出来ないことは大きな問題でした。

サプレッサーとは、電気伝導度を調節低減する装置と思ってください。測定したいイオン溶液に電流を流すときに、電気伝導率が高いとノイズが大きくなり、分析結果に影響が出てしまうのです。そのためサプレッサーというものが使われます。

— 1980年頃には、サプレッサーだけでなく、他にも色々な問題があったわけですね。

岡田 問題点の中には「システムピークとよばれる試料イオンによらないピークの出現」がありました。これは端的に言うと、調べている物とは無関係によくわからないピークが分析結果に現れて正確な分析が出来ない場合が度々あったということです。

次に「高濃度共存イオン存在下での微量イオンの定量」です。これは海水などを考えるとわかりやすいのですが、同じ種類のイオンの中に微量に含まれているイオンを測りたいと思っても測定が困難でした。また、測定結果のピークの同定にも問題を抱えていました。

しかしながら、割と早い段階で海外そして日本のメーカーも様々な機器を開発し、周辺技術を進歩させていきました。

例えば検出器の改良として、電気伝導率からイオンを検出するものだけでなく、光や電気化学を利用して検出するものも現れました。また「サプレッサーを用いない」機器も出始めました。

こうした周辺技術が比較的早めに進歩した一方で「イオンクロマトグラフィーとはそもそも何なのか」という定義が曖昧にされて困った事態も起きていました。つまりクロマトグラフィーと“イオン”クロマトグラフィーと何が違うのか、明確にされていない状態だったのです。

研究者の中にはイオン以外のもの

のを分離・検出してもイオンクロマトグラフィーと称していた方もいました。

— 先生は、“そもそもの根本”のところから研究をされてきたわけですね。身近に精通した先輩もいなかった中で、大変なご苦労があったのではないのでしょうか。

岡田 実はそうなのです。(笑) 研究室には液体クロマトグラフィーの測定をした経験者もない状態でした。そこでどうにか論文を片端から手に入れて装置のイメージを膨らませつつ、当時の弱点を整理しながらどう研究すればよいかと思索を重ねる状態でした。

そうして試行錯誤をしていくと、イオン交換と電気伝導率の原理と向き合わざるをえなくなったのです。そこから考えていくと初めて知る発見にも行き着くことが出来、当時の問題点を解決出来る方法を見いだすことが出来ました。

例としては専門的になりますが、イオン交換では電荷と共にイオンの溶媒和が重要な役割を果たしていることなどを見いだすことが出来たのです。

このように原理を理解すると、弱酸であっても強塩基性下で分離から検出を行うと測定出来ることに気付き、また、他の問題点も克服できると考えました。それまではイオンクロマトグラフィーでは測れないとされていた、非常に弱酸性のフェノールやケイ酸、シアン化物イオンなども簡単に測れることを示すことが出来ました。

— かつて問題だった「弱酸性のものが測れない」ということが「測れる」ことになったわけで、これは大発見ですね。いつ頃解明されたのでしょうか。

岡田 京都大学の修士課程の頃に、その論文を発表出来ました。こうした業績もあって助手として就職することも出来ました。もともと私は理学を志向していたこともあり、機器として使える方法もさることながら「なぜそこでそんな現象が起きるのか」ということに興味が働いていたことが、こうした研究結果、そしてその後の研究に繋がったようにも思います。

目に見える現象を生んでいる「何が」を追求!

— 「見えている現象の大もとを追究したい」という興味が、また新しい発見を生み出したわけですね。

岡田 発想の転換と言いましようか、イオンの分離選択性をどうにか変える方法はないものか、と思案しました。これを変えられればイオンクロマトグラフィーで測定出来る物質も増えますし、より正確な測定が行えると考えたわけです。

イオンの選択性というのは、イオン交換体などへのイオンの親和性のことですが、それはドイツのホフマイスターという化学者が提唱した序列に基づき、水中では打破できないものでした。これは「ホフマイ

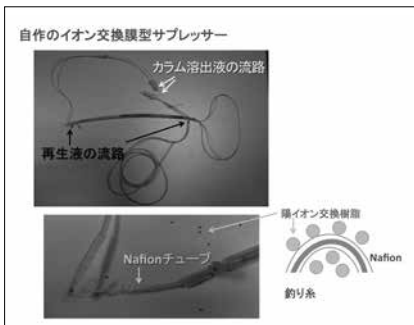
スター型」と呼ばれ、水中でのイオンの物性や構造と関係がありますが、その本質は未解明です。

「ホフマイスター型」の選択性を変えるために考えたのが界面活性剤ミセルを使った方法で「ミセル排除クロマトグラフィー」と名付けました。

界面活性剤がある濃度以上になったときに出来る分子やイオンの集合体のことをミセルと言います。このミセルをイオン交換と同時に使うと、ミセルに対する親和性が強いイオンが先に出てきます。こうして「アンチホフマイスター型のイオン選択性」を比較的簡単に作れることを示すことが出来ました。

— その後は、1988年にアメリカに留学されるわけですね。

岡田 テキサス工科大学に8ヶ月間留学する機会を得ました。そこでインド系アメリカ人の教授のもとでしばらく過ごしたのですが、目からウロコが落ちるような発見がありました。彼は非常にアイデアマンで手先のちょっとした工夫で実験装置を作ったり改良したりして研究を進めていたのです。



— 手先のちょっとした工夫、というと、そのイメージは工作のようなことでしょうか。

岡田 おっしゃる通りです。色々なチューブのようなものを用意して、ああでもないこうでもないと繋いだり組み合わせたりして実験や研究を行うのですが、それによって非常に有益な実験結果や発見が得られるのです。

例えば写真にあるのが手作りのサブレッサーです。チューブをらせん状に巻いたものですが、色々な工夫をするとこれで市販のものよりもはるかに高い性能が出るのです。

— 工夫すれば市販のものよりも高い性能が出るのでしょうか。

岡田 そうなのです。この自作のサブレッサーを使って、イオン排除クロマトグラフィーにおいて弱酸であれば弱酸であるほど高い感度で測ることが出来る、ということを示しました。通常は解離しないものは高い感度で測れないはずですが、自作のサブレッサーとそれに少しの工夫を組み合わせることによって可能になったのです。

このように装置ひとつから自分で手作りして、分かっていないものを解き明かしていくという面白さも分析化学の醍醐味だと思います。アメリカ留学時代は「装置を作る」よりもっと簡素なレベルの、ちょっとした手先の工夫や意識の転換で分かることがある、出来るが増えていくということをもっと知っ

た貴重な期間になりました。

また、アメリカでは「Nonionic Surfactants」という興味深い本を見つけ、これは帰国後、分離や界面のことを研究するきっかけとなりました。

一歩ずつ解明してきた イオン交換の原理

— アメリカから帰国された後、静岡大学ではどのような研究をされたのでしょうか。

岡田 所属したのは教養部でした。当時の国立大学で1、2年次の学生が一般教養を学ぶために設置されていたものです。ですから分析化学や理学を専門に学びたい学生もおりませんでした。

授業を受け持つコマ数が多い上に、実験や研究をやるにしても何から何までを一人で行わなければいけない環境でした。静岡大学の教養部には10年近くいたのですが、私が直接研究指導した学生は2人だけでしたね。(笑)

— そうした環境の中で研究を進めるのは困難だったのではないのでしょうか。

岡田 お察しの通りです(笑)。そうした中で、クロマトグラフィーが成熟してきていたものの、相変わらずそこで起きている現象はまだ未解明な部分も多くありました。そこで溶液平衡や「界面化学」に目を向けました。

検出や評価が難しいといわれていた溶液中の相互作用や界面現象の分析にクロマトグラフィーを使って、それを分離を通して見てみよう、そして界面計測の道具としてクロマトグラフィーが有用であることを示そうと考えました。

— そこに、アメリカで見つけた本の事柄も関わってくるのでしょうか。

岡田 はい。偶然に見つけた本だったのですが非イオン性界面活性剤を構成するポリエーテルについて書かれているものでした。興味のある分野であり、また自分が分かっていない分野だったので購入しました。

— イオンクロマトグラフィーを中心に、物を分離、分析するというスタンスから、「クロマトグラフィーの分離過程で何が起きているのか」を、より詳細に解明する方向へ研究を深めていったということでしょうか。

岡田 そうということになります。多少専門用語が続きますが、先ほど出ましたポリエーテル系の非イオン性界面活性剤は家庭用洗剤などに使われているごく身近な物のひとつです。分子内にエーテル結合を持つ物質ですが、これはカリウムイオンと反応して「錯体」というものを作る性質があります。錯体は“集まり”と簡単にイメージすればいいかもしれません。この性質を利用すると分離がうまくいくのではないかと考

え、実際にものの見事な分離が出来ることがわかりました。

さらにそれを工夫して、溶液中でどのように錯体が出るのか、それをベースにして選択性がどう現れるかなどを示すことが出来ました。

— そうした発見は分析化学の面にもまたフィードバックされ、進歩するものになったと思われませんが、いかがでしょうか。

岡田 有益なフィードバックになったと思います。分析化学的な展開では、先ほど話した研究内容をベースに、温度を変えてグラジエント溶出という短時間で多くの物質を効率的に分離する方法を開発し、またポリエーテルの溶出に伴う電気伝導率の変化を示すことも出来ました。そして、また専門的な言葉が出ますが、キャピラリー電気泳動というものに展開を延長すると、より弱い相互作用を捉えることが出来ました。

さらにクラウンエーテルの“コンビナトリアル二次元分離”にも展開が出来ます。“コンビナトリアル”という言葉は当時ありませんでしたが、今“コンビナトリアル・ケミストリー”は非常に注目されている分野です。

このように分析化学的にも有用であるし、界面でどのように錯生成が起きているかという理論的なことを示す両面を詳しく掘り下げることが出来ました。

— 逆に言うと、界面で何が起きているのか、ということはそれま

ではあまり分かっていなかったということですね。

岡田 そうということになります。電荷を帯びた界面で起きる現象というのはかなり感覚的に捉えられていました。言い方を変えると、かなりいい加減な面があったと言わざるを得ない状況でした。そうしたところを、今申し上げたことに続いて、溶媒や温度など条件が変わった場合のパターンなども研究していき、詳細に理論までを含めて解き明かしていくことになんかの心血を注ぎました。結果、イオン交換という現象では、何が起きているのか、ということはかなり解明出来たように思います。

— そうした数々の功績から1997年「国際イオンクロマトグラフィー賞」を受賞されたわけですね。

“測れない”を“測れる”にする
「アイスクロマトグラフィー」

— お話を伺っていると「何が起きているのか」を「誰も向き合っていない新しいこと」に取り組んでこられた姿勢を感じます。そうした中で現在研究対象とされているものは、どんなことでしょうか。

岡田 最近力を入れているのが「氷」です。最初は氷を使ってクロマトグラフィーを行ってみようという「アイスクロマトグラフィー」から始めました。

その後「凍結」という現象を使

産学官との連携

うと濃縮に使い、そこで起きるとは予想しなかった現象が起きることを見つけました。

実際のアプリケーションとして使えそうなものとしてシクロデキストリン水溶液を凍らせて行った結果があります。これにより、キラルカラムという市販で十数万円してしまうものが、百円ほどで作れてしまいます。

そして氷の中では液相が濃縮されますが、その濃縮される空間の大きさを細かいレベルで制御することも出来ます。温度と濃度を変えることで液相の大きさは数百ナノメートルから数マイクロメートルまで自由自在に大きさを変えることが出来ます。

—— ミクロやナノの話も出てきましたが、「凍らせる」ことで分析の分野で具体的なメリットがあるのでしょうか。

岡田 試料中の量が少ないあまり測定や分析が出来ない物を測れる、ということです。例えば氷の液層にマグネシウムイオンを閉じこめまして、反応する物質を加えますと、 $z\text{mol}$ （zeptoモル=10の -21 乗モル）くらいのマグネシウムがあれば検出が出来るのです。

—— 超微量レベルで測定が出来ると言うことですか。

岡田 そうなのです。先ほど用語が出ましたキャピラリー電気泳動という手法も用いることで1000倍も濃縮できます。するとそれまで測れなかった微量のものを測定することが

出来ることがあります。

こういう凍結による濃縮は、色々な分析をやる前処理の時にも役に立つ可能性を持っています。

実際に企業などの物質分析や測定の現場で、測定したい対象物質が今の10倍に濃縮出来れば可能になる、といったことは多々あると思います。そうした面で、一般の方々の生活にごく近いところに関わる、製品開発や技術革新に貢献出来るように考えています。

また、こうした氷の研究でわかってきた成果を、環境面、生命エネルギーなどの分野にも踏み込んで拡張出来ないか、とも考えています。

—— 公害問題への意識から分析化学、イオンクロマトグラフィーに始まり、そこから溶液や界面の研究、ひいては氷という大変微少なレベルの研究は、我々の生活全般に役立つものに戻ってくるわけですね。

岡田 研究内容が細分化するほどアカデミックになりますが、最終的には人々の生活に役立つものに活用されるのだと考えています。

例えば氷、すなわち凍結の状態を研究していくと、凍らせることによって凍らせていない時には起きない反応が進んだり、出来ない物質が生成されたりするといった特徴的なことが起こります。ところが氷を研究している人は物理の分野などに多く、化学の分野ではとても少ないのです。氷は結晶形が現時点で16種類ほど知られていますが、

私が興味をもっている氷と液相の界面には未解明のことだらけです。

この氷の研究が何と関係あるかという、宇宙とも関係があるのですね。

—— 氷の研究と宇宙の関係とは、どういうことでしょうか。

岡田 宇宙には水だけの星がありますが、そうした星は、高圧の氷などで構成されています。我々が日常的に触れる氷とは違う結晶形の氷が宇宙にはあり、そこではさらに未知の化学が起きているかもしれません。実はそういう分野とも近いのです。

物理と化学の分野が共同して氷のことを研究する土壌は、北海道大学低温科学研究所にもありますし、国際学会もあります。これらを通じ他多分野との連携なども模索しながら、新しい発見が出来ればよいと思っています。

理学はそもそも「何をやらなければいけない」と押しつけられるのではなく「面白いと思うこれをやってみよう」ということが研究の動機になるべき学問でもありますので、そうした好奇心と新発想が新しい発見を生み出し、それが多くの人々の生活を豊かにするものにつながるべきだと考えています。

次号「科学の峰々」では引き続き、岡田哲男先生に技術革新を支える必須の基礎化学「分析化学」：「イオンクロマトグラフィー」から「アイスクロマトグラフィー」へ（下）をお話いただきます。