

ゾーン循環FIA (ZCFIA) の信号の解析と結果に関する考察

李 永生 成澤 芳男*

立教大学理学部 〒171 東京都豊島区西池袋3-34-1

RESEARCH ON THE ANALYSES OF DATA OBTAINED BY ZONE CIRCULATING FLOW INJECTION ANALYSIS

Yongsheng LI and Yoshio NARUSAWA*

Department of Chemistry, Rikkyo (St. Paul's) University
3-34-1, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171, Japan

ABSTRACT Zone circulating flow injection analysis (ZCFIA) is the method of multidetection of a sample zone injected into a closed-flow system formed by connecting the two ports of a single FIA manifold. Using an FIA instrument assembled with a multistep pump, the authors made detections under various fluxes or flow rates to obtain sets of damped response curves. Subsequent analysis of the curves yielded a great deal of information concerning the theory of FIA. The data thus obtained were arranged to clarify the general residence time, flow rate, length and inner diameter of the reaction coil, injected sample volume and dispersion coefficient. As a result, several shortcomings and errors in the former FIA theory were found. A variety of qualitative equations, containing parameters suitable for the various conditions involved, were established and six qualitative conclusions were obtained. These conclusions have an important bearing on the FIA theory and FIA experiments.

This paper presents a detailed description of the relationship between the flow rate and dispersion coefficient of sample zone in FIA based on the above-mentioned data obtained by ZCFIA. According to the general understanding of FIA, the dispersion coefficient also decreases as the flow rate decreases in a tubular conduit. It has been reported, however, that the result may differ depending on how the conditions of the FIA system are set. With the ZCFIA method, except for the preparation of the sample solution, there is no chance of individual error to enter during the measurement. Once the instrument is operated stationarily, detections are made with the sample as it is circulated mechanically in a hermetically closed system. Consequently, this method yields very accurate and highly reliable data. For this reason, the ZCFIA method was applied in this work to identify and to make clear the quantitative comprehensive verification for the FIA theory. The research data obtained this time were analyzed together with the results of an early study conducted by one of the authors. It is considered that the conclusions presented here have a universality since identical results have been obtained using different FIA instruments.

Offprint requests to: Y. Narusawa

1. 諸言

FIA法¹⁾は提唱されてから広い範囲で応用されてきた。今まで何冊ものFIAに関する専門書²⁾⁻⁶⁾が出版された。FIAの実験を指導する理論は普通、専門書²⁾の中の理論に依存する。著者らはFIAに関する研究を行う過程で、時々FIAの理論に矛盾することのあるのに気付いた。特に細いチューブの系で流速を減少させると、分散度も減少するということが通説となっているが、しかしFIA系の条件設定によっては逆の結論となることがある。⁶⁾その点を明らかにする目的で、この研究を始めた。⁷⁾ゾーン循環FIA(Zone Circulating Flow Injection Analysis, 以後ZCFIAと略す)⁸⁾はフローインジェクション分析法(FIA)のシングルラインマニホールドの前後の口を繋いでサンプルをこの循環ラインに注入して測定する方法である。ZCFIA法は装置が安定した後、溶液の調製以外はサンプルはただ密閉系を機械的に循環し、シグナルが測定されるので、測定の個人誤差は導入されない。従って、データの信頼性と正確さは非常に高い。著者らはZCFIA法をFIAの各パラメータ間の相関関係を検証し解明するのに応用した。本研究では速度多段切換え式ペリスタ型ポンプをZCFIAのマニホールドに応用した。この研究で、FIA中の滞留時間、流量、反応コイルの長さと同径、試料の注入量、及び分散度の間の定性的関係を明らかにした。異なる装置によって得られた結論が同じであることを明らかにした。この結果から今までのFIA理論の不十分な点と誤りを見出だし、各種条件下での、六つの定性的結論を得た。これらの結論は、FIAの理論と実験に重要な役割を持つと考える。以下に本研究によって得られた結論を紹介する。

2. 実験条件と方法

1). キャリヤー溶液と試料溶液の調製

- ①. キャリヤー溶液の調製: キャリヤー溶液として、超純水を用いた。流速が速くなるにつれて、気泡が出来やすくなり測定の際に妨害となるので、次の要領で脱気した。メンブランフィルター(孔径 0.45 μm)を用いて減圧ろ過し、減圧したまま超音波洗浄器に入れた。気泡がほとんど出なくなったところで終了し、これをキャリヤー溶液として用いた。
- ②. 試料溶液の調製⁹⁾: ニクロム酸カリウムを110°Cで2時間加熱し0.4000gを秤り取り、超純水を用いて500mlとした。試料溶液は橙黄色溶液($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 800\text{ppm}$)である。

2). 分光検出器の応答時間(response time)

図1 aのように普通のFIAのシングルラインマニホールドを組み立てた。S-3250分光検出器(相馬光学)にクロマトコーダー12記録計(SIC)を取り付け、速度多段切換え式5チャンネルペリスタ型ポンプ(電気化学計器)を用いた。装置が安定し、波長440nmのベースラインが一定になってから、ポンプの回転速度目盛りを10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 99と段々に上げ、キャリヤーの速さに対応する分光検出器の応答時間を求めた。分光検出器の応答時間を0.05秒に設定した場合、ポンプの目盛りが40を超えるとシグナル高Hは減少し、

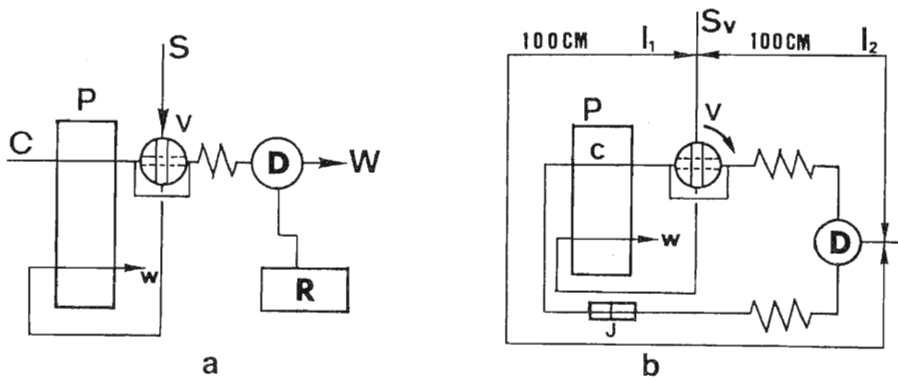


図1. ゾーン循環FIAの実験流路 a: FIA基本流路 b: ZCFIA流路

D—分光検出器； W—排出液； S—試料溶液 ($K_2Cr_2O_7 \cdot 800ppm$; $S_v=100\mu l$)；
P—速度多段切換え式5チャンネルペリスタ型ポンプ； C—キャリアー溶液（超純水）；
R—クロマトコーダー12； J—つなぎ目； $l_1 + l_2 = L$ （反応管路の長さ）；
V—バルブ ||：充填 (LOAD) ≡：注入 (INJECTION).

上に凸の曲線になった（図2 a）。この現象は0.05秒の応答時間では、検出器の応答が流速について行けないことを示す。そこで、検出器中の応答時間に関する電気回路の抵抗を小さくすることにより応答時間を0.01秒に設定し、同様の測定を行った。この場合、検出器の応答は単調増加曲線になった（図2 b）。この応答曲線はFIA-T1-721型装置¹⁰⁾（この装置はシグナル減衰回路がない）で測定したのと同様である。この結果から、応答速度が十分でない検出器を FIA理論の研究に用いると、誤った結論を導くことになる。応答時間0.05の方が0.01より高くなっているが、記録計に設定したシグナル減衰率 (attenuation) の数値が異なっているためである。

3. ポンプの回転速度と流量

ポンプの回転速度と流量の測定法は文献⁹⁾を参考にした。測定結果からポンプの回転速度目盛りに対する流量Qの値を表1に示す。データ処理の結果から次の関係が明らかになった。ポンプの回転速度 (R) と流量 (Q) の関係は正比例である。

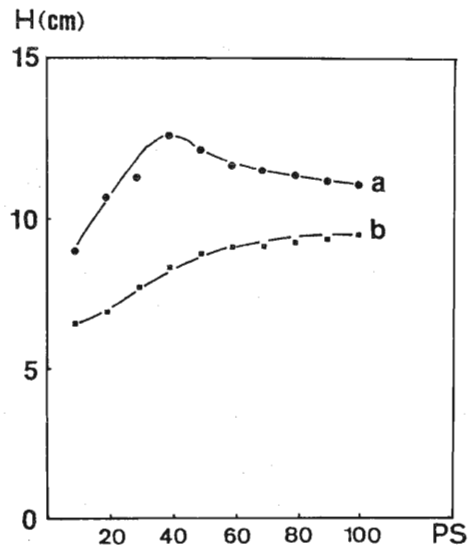


図2. ポンプ回転速度目盛り (PS) とシグナル高 (H) との関係 a(0.05s), b(0.01s)—応答時間

4. ゾーン循環FIAの測定

装置が安定した後、試料の二クロム酸カリウム ($S_v = 100 \mu\text{l}$)⁵⁾ を注入し測定した。

表1 キャリヤー流量(流速)とポンプの回転速度目盛りの関係

ポンプ目盛り	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99
Q(ml/min)	1.02	2.25	3.80	5.84	7.39	9.03	10.7	11.9	12.6	13.2

同様に11回測定してこの組立てた装置の再現性を求めた ($RSD < 0.5\%$)。次に、超純水キャリヤーを反応コイルに満たした後、試料溶液を試料ループに満たしてポンプを止めた(図1 a)。マニホールドの前後の口を気泡が入らないようにして繋ぎ、バルブを充填(Load)から注入(INJECTION)の位置に切り替えた(図1 bに示す)。この後、ポンプと記録計を同時に動かし、12分間測定した。ポンプの目盛りを10-99と変えて各々2回ずつ計20回この操作を行った。最後に分散度(D)を求めるために試料溶液をキャリヤーとして流し H^0 の値を測定した(23.6cm)。測定結果は減衰振動のような一連の曲線である(図3)。反応コイル長さ(L)が200cmである循環システムなので、試料が検出器を通過するごとにピークが現れる。最初のピークは試料ゾーンの行路長が100cmであるが、続いてピークが+200cm毎に現れる。試料ゾーンが分散しながら流れるので、ピークは滞留時間(T)と共に低くなっている。最後には試料ゾーンがキャリヤー溶液と完全に混合するので、応答のシグナル(吸光度H)が一定の値となる。これら10段階の流速での結果を三次元的に描いたのが図3である。この三次元の図がFIA中の純物理現象に関する全ての情報を含んでいる。これを解析すると、様々な条件下でのQ, L, t, r, S_v , D, σ (σ は軸方向の分散:別の論文で紹介予定)とHの間の相関関係を明らかにすることができる。

5. 一連の三次元曲線群の解析

1). 試料ゾーンの細管内理想的流動モデル まず、化学反応を含まない試料ゾーンがFIA系を流れる状態は図4のような理想的模型図で示されると想定する。それを解析して以下の①~⑧式を得ることができる。ここで、Lは反応管路の長さ、 L_r (cm)は物理的な分散が起こっている試料ゾーンの移動距離、 L_s (cm)は注入時の試料ゾーンの長さであるとすると次式が成り立つ。即ち

$$L_s = S_v / \pi r^2 \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで S_v (μl)は試料溶液の注入量であり、r(mm)は反応管路の内径である。 $L_{m,r}$ (cm)は注入された試料ゾーンが分子のブラウン運動のみにより、軸方向を拡散する長さであり、次式が成り立つ。(実は注入される試料ゾーンは軸方向を前後に二つの方向に拡散する。議論を簡便にするため、一方向に拡散するとして解析することにする)

$$L_{m,r} = Q_m t / \pi r^2 \quad \dots \textcircled{2}$$

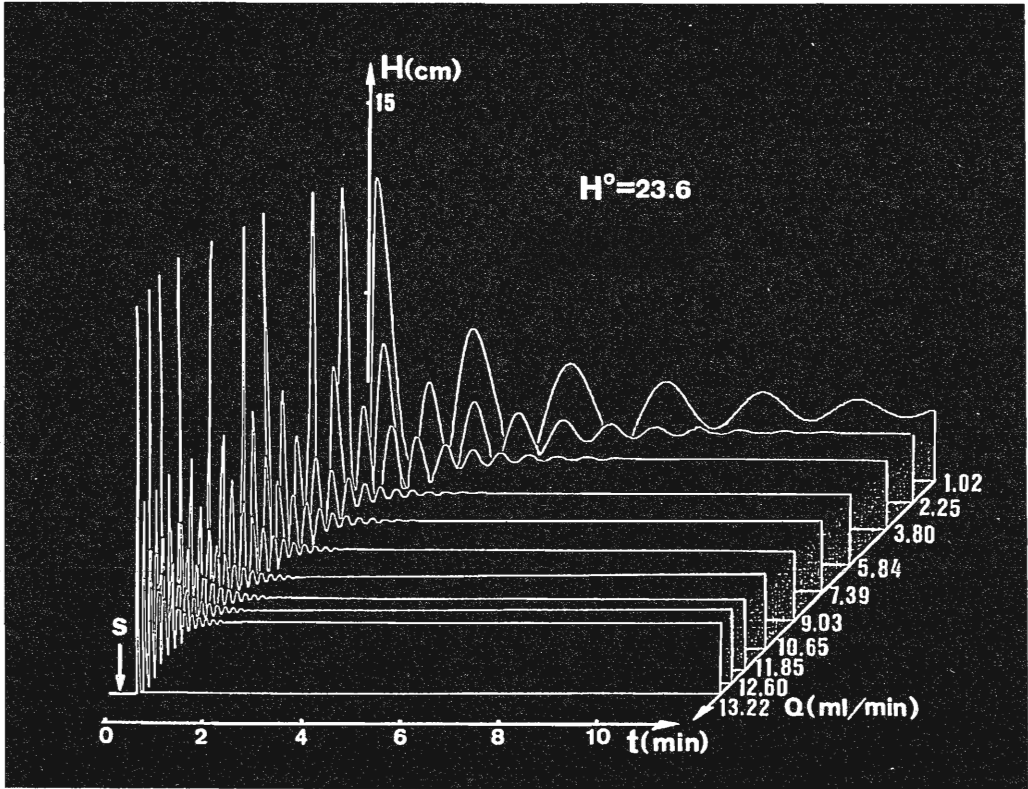


図3. 10段階の流量での測定結果の三次元的表示
 t —消費時間； Q —流量； H —シグナル高； S —測定開始点

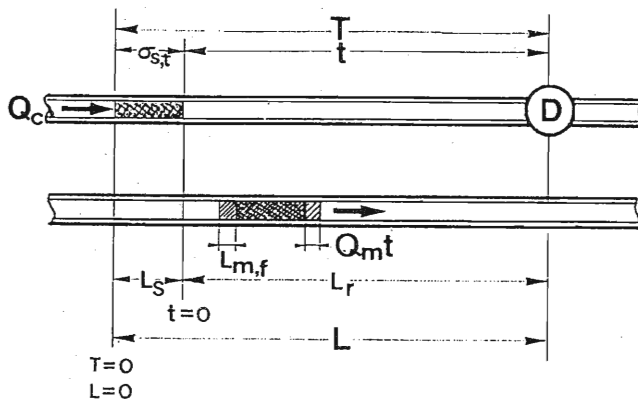


図4. 試料ゾーンの細管内理想的流動モデル
 記号の定義及び説明は本文参照

ここで $Q_m(\text{cm}^3/\text{s})$ は単位時間当たりの分子拡散量であり、キャリアの粘度、性質および試料の分子拡散係数に関係があり、 $t(\text{s})$ は試料ゾーンが注入されてから分散している間の消費時間である。 T を試料ゾーンの滞留時間とすると、

$$T = t + \sigma_{s,t} \quad \dots \textcircled{3}$$

である。ここで $\sigma_{s,t}$ は L_s の長さを持つ試料ゾーンが検出器を通過する時間であり、ピーク幅を表す。記録紙におけるピーク幅を時間で示す場合は $\sigma_{s,t}(\text{s})$ で表示し、ピーク幅を長さで示す場合には $\sigma_{s,t}(\text{mm})$ の記号で示す。 $\sigma_{s,t}(\text{s})$ と $\sigma_{s,t}(\text{mm})$ の関係は $\sigma_{s,t}(\text{mm}) = a \sigma_{s,t}(\text{s})$ である。 a は記録紙の移動速度であり、定数である。本実験の場合 $a = 6 \text{ mm/s}$ となる。試料ゾーンの移動速度と記録紙の移動速度が等しいと $\sigma_{s,t} = L_s$ である。この時次式が成り立つ。

$$\sigma_{s,t}(\text{s}) = \pi r^2 L_s / (Q_m + Q_c) \quad \dots \textcircled{4}$$

ここで、 $Q_c(\text{cm}^3/\text{s})$ は単位時間当たりのキャリア体積（キャリアの流量）である。 Q を試料ゾーンが流れる総流量とすると

$$Q = Q_m + Q_c \quad \dots \textcircled{5}$$

これらから得られる関係式は次の通りである。

$$t = \pi r^2 L_r / Q \quad \dots \textcircled{6}$$

$$T = \{ \pi r^2 (L - L_s) / (Q_m + Q_c) \} + \sigma_{s,t} \quad \dots \textcircled{7}$$

$$L = \{ (T - \sigma_{s,t}) (Q_m + Q_c) / \pi r^2 \} + L_s \quad \dots \textcircled{8}$$

次に、これらの式が正しいかどうかは実験データによって証明される。まず、図3中に示される減衰振動の一連の曲線から Q_c 、 L_r と t の関係を解析し、表2のデータを得た。それより図5及び図6を得た。図5と回帰方程式 $t = b L_r$ によって表3のデータと図7の曲線群を得た。

図7から $Q_c = 0$ の時、 $L_r \neq 0$ であり、 L_r と t の増加に伴って増加する現象がある。これを解析すると、 $Q_c = 0$ の時、 $L_r = L_s + L_{m,r}$ であると推定される。理論式⑧より、 $L = L_s + \{ (T - \sigma_{s,t}) (Q_m + Q_c) / \pi r^2 \} = L_s + (Q_m t / \pi r^2) = L_s + L_{m,r}$ が導びかれ、実験結果からの予想と理論的考察が一致した。即ち、キャリア流速を停止しても、注入された試料ゾーンは分子の運動によって分散し続ける。分散の移動距離はポンプの停止時間とともに単調増加する。

結 果 1 :

1). FIA系で、 L 、 Q 、 T 、 r 、 S_v の間の関係は⑥、⑦及び⑧式の関係を満たす。流量（流速）を一定とした時、試料ゾーンの滞留時間は移動距離に正比例する。移動距離を一定とした時、滞留時間と流量（流速）は反比例する。滞留時間を一定とした時、移動距離は流量（流速）に正比例する。流速を停止すると、注入した試料ゾーンの分散は続けて起こる。分散の移動距離はキャリアの停止時間とともに単調増加する。

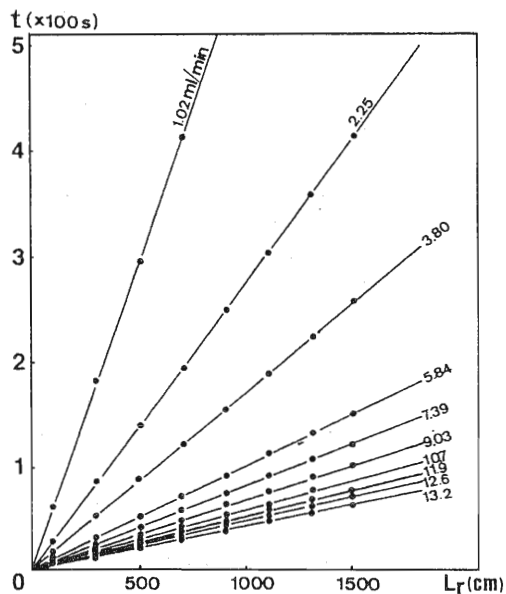


図5. 各流速 Q での t と L_r の関係

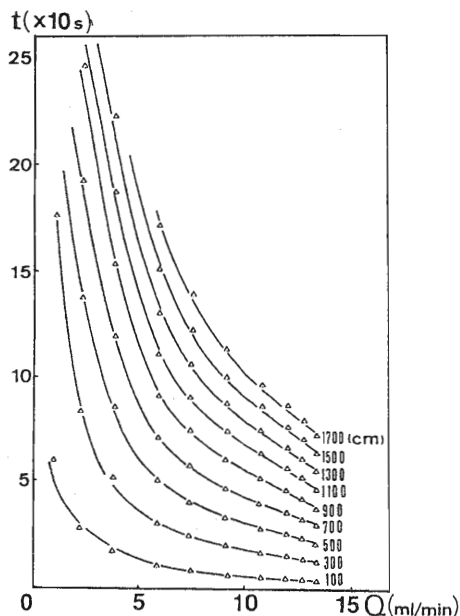


図6. 各行路長 L_r での t と Q 関係

表2 Q_e を一定とした L_r , t の関係と L_r を一定とした Q_e , t の関係

t (s)	L_r (cm)	100	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700
Q_e (ml/min)										
1.02		58.8	176.4	294.0	411.6	529.2	646.8	764.4	882.0	999.6
2.25		27.5	82.5	137.5	192.5	247.5	302.5	357.5	412.5	467.5
3.80		17.1	51.3	85.5	119.7	153.9	188.1	222.3	256.5	290.7
5.84		10.1	30.3	50.5	70.7	90.9	111.1	131.3	151.5	171.7
7.39		8.2	24.6	41.0	57.4	73.8	90.2	106.6	123.0	139.4
9.03		6.7	20.1	33.5	46.9	60.3	73.7	87.1	100.5	113.9
10.7		5.7	17.1	28.5	39.9	51.3	62.7	74.1	85.5	96.9
11.9		5.1	15.3	25.5	35.7	45.9	56.1	66.3	76.5	86.7
12.6		4.7	14.1	23.5	32.9	42.3	51.7	61.1	70.5	79.9
13.2		4.2	12.6	21.0	29.4	37.8	46.2	54.6	63.0	71.4

表3 一連の t (秒) 値に対応した Q_c と L_r の関係

t (s)		20	30	40	50	60	80	100	120	150	200	250
Q_c (ml/min)	L_r (cm) = t/b											
1.02	($b=0.588$)	34	51	68	85	102	136	170	204	255	340	425
2.25	(0.275)	73	109	146	182	218	291	364	436	546	727	909
3.80	(0.171)	117	175	234	292	351	468	585	702	877	1170	1462
5.84	(0.101)	198	297	396	495	594	792	990	1188	1485	1980	2475
7.39	(0.082)	244	366	488	610	732	976	1220	1463	1829	2439	3049
9.03	(0.067)	299	448	597	746	896	1194	1493	1791	2239	2985	3731
10.7	(0.057)	351	526	702	877	1053	1404	1754	2105	2632	3509	4386
11.9	(0.051)	392	588	784	980	1177	1569	1961	2353	2941	3922	4902
12.6	(0.047)	426	638	851	1064	1277	1702	2128	2553	3192	4255	5319
13.2	(0.042)	476	714	952	1191	1429	1905	2381	2857	3571	4762	5952

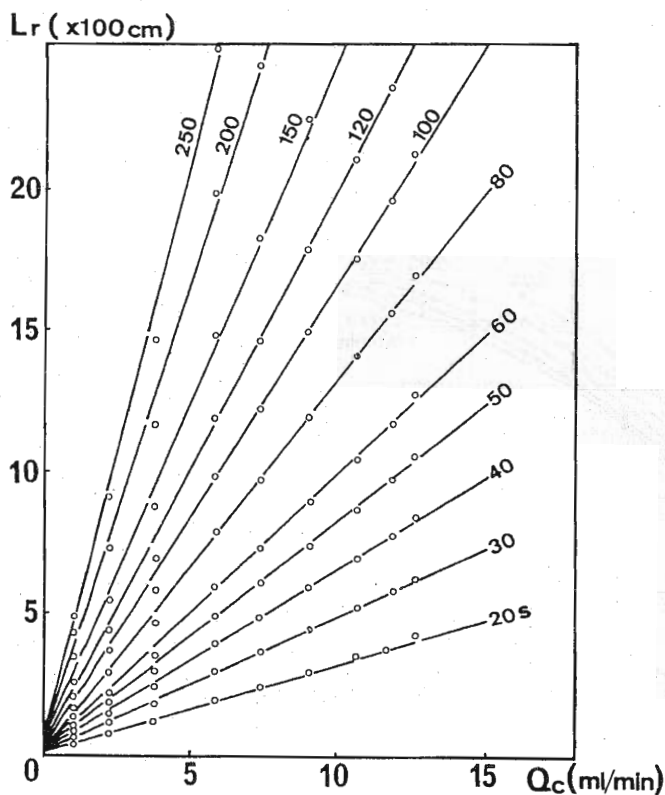


図7. 各時間 t での Q_c と L_r の関係

2). Q, L, T, r, S_v と D の相関関係

分散度 D は、試料ゾーンの初期濃度 C^0 と分散状態での濃度 C^{max} の値から、次式

$$D = C^0 / C^{max} \quad \dots \textcircled{9}$$

で与えられる。クロマトコーダーでは出力シグナルのピーク高 H (cm)と濃度 C^{max} は比例しているのので、次式のように書き直すことができる。

$$D = H^0 / H^{max} \quad \dots \textcircled{10}$$

本実験では $H^0 = 23.6$ であるので、図3におけるピークの高さ H から次式を用いて分散度 D を求めた。

$$D = 23.6 / H^{max} \quad \dots \textcircled{11}$$

図3から解析されたデータを⑪式に代入し計算して表4を作成した。表4中のデータから図8及び9の一連の曲線を描いた。図8、9から次の関係式を得た。

$$\begin{aligned} D &= K_1 L_r^{\mu_1} Q^{-\mu_2} + 1 \quad (0 < \mu_1 < 1, \mu_2 > 0) \\ &= K_1 (L - L_s)^{\mu_1} Q^{-\mu_2} + 1 \quad (0 < \mu_1 < 1, \mu_2 > 0) \quad \dots \textcircled{12} \end{aligned}$$

ここで K_1 は定数、 μ_1 及び μ_2 は条件付き定数である。

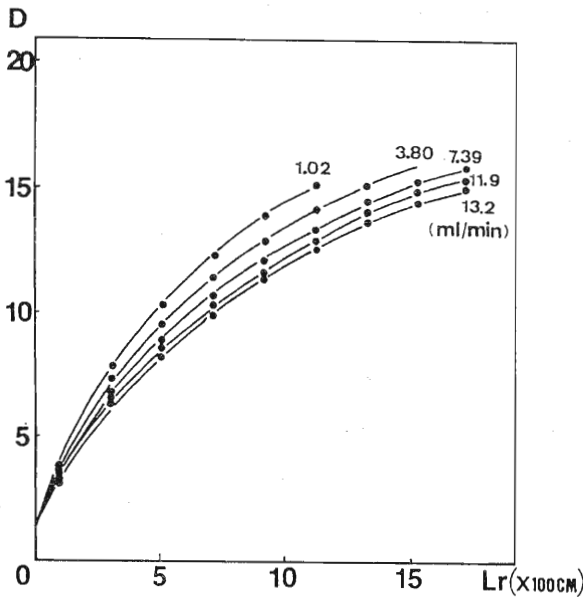


図8. 一定流速 Q での D と L_r の関係

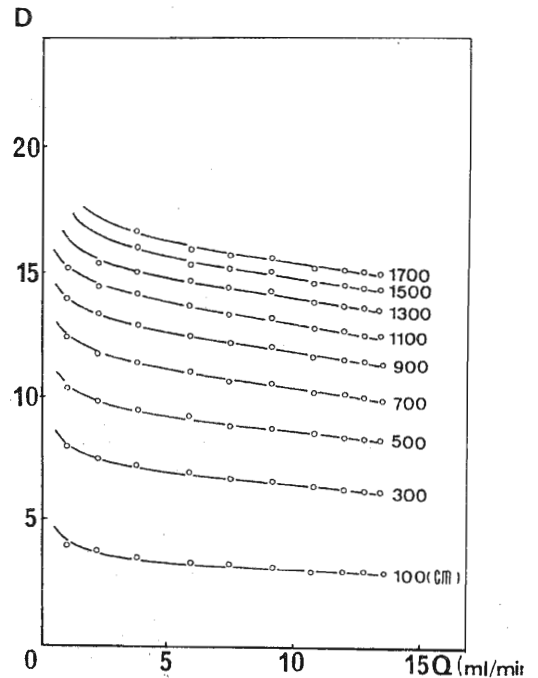


図9. 一定行路長 L_r での D と Q の関係

結果2:

FIA系で、流量、反応管路の内径、試料注入量を一定とすると、反応管路の長さを増加させると分散度も増加するが、反応管路の長さ、内径、試料注入量を一定とすると、キャリアーの流量（あるいは流速）を減少させると分散度は逆に増加する。この結論を考慮すると、細管のシステムで流速を減少させると、分散度も減少するというのは前提条件がなければ誤りになる。

図3の減衰振動の曲線において各ピークを曲線で結ぶと、ある時間における高さHの値が得られる。このHの値を①式に代入してDの値を求める。こうして各流速についてのある移動時間tにおける出力シグナルの高さHと分散度Dの値をまとめたのが表5である。

表5から、t、r、S_vを一定として分散度とキャリアーの流量（流速）との関係を示したグラフが図10である。また図10より、次式が得られる。

表4 Q_c、L_r、t、及びD間の相互関係

Q _c (ml/min)	L _r (cm)	100	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700
	t (s)	58.8	176.4	294.0	411.6	529.2	646.8			
1.02	D	3.87	7.82	10.33	12.39	13.88	15.08			
	t	27.5	82.5	137.5	192.5	247.5	302.5	357.5	412.5	
2.25	D	3.79	7.42	9.83	11.77	13.34	14.40	15.23	15.84	
	t	17.1	51.3	85.5	119.7	153.9	188.1	222.3	256.5	290.7
3.80	D	3.51	7.26	9.60	11.46	12.94	14.22	15.08	15.73	16.05
	t	10.1	30.3	50.5	70.7	90.9	111.1	131.3	151.5	171.7
5.84	D	3.38	6.95	9.27	11.13	12.52	13.76	14.71	15.28	15.79
	t	8.2	24.6	41.0	57.4	73.8	90.2	106.6	123.0	139.4
7.39	D	3.35	6.69	8.88	10.73	12.20	13.33	14.48	15.23	15.73
	t	6.7	20.1	33.5	46.9	60.3	73.7	87.1	100.5	113.9
9.03	D	3.24	6.61	8.81	10.66	12.14	13.45	14.44	15.23	15.90
	t	5.7	17.1	28.5	39.9	51.3	62.7	74.1	85.5	96.9
10.7	D	3.02	6.32	8.45	10.13	11.52	12.76	13.80	14.57	15.13
	t	5.1	15.3	25.5	35.7	45.9	56.1	66.3	76.5	86.7
11.9	D	3.03	6.30	8.43	10.22	11.57	12.73	13.72	14.48	15.13
	t	4.7	14.1	23.5	32.9	42.3	51.7	61.1	70.5	79.9
12.6	D	3.06	6.25	8.40	10.07	11.49	12.52	13.60	14.35	15.03
	t	4.2	12.6	21.0	29.4	37.8	46.2	54.6	63.0	71.4
13.2	D	3.05	6.21	8.33	9.96	11.46	12.59	13.64	14.44	15.03

$$D = K_2 t^{\mu_3} Q^{\mu_2} + 1 \quad (0 < \mu_1, \mu_3 < 1)$$

$$= K_2 (T - \sigma_{s,t})^{\mu_3} Q^{\mu_2} + 1 \quad (0 < \mu_1, \mu_3 < 1) \quad \dots \textcircled{13}$$

K_2 は定数、 μ_3 は条件付き定数である。

結果3:

FIA系で、滞留時間、反応管路の内径、試料注入量を一定とすると、流量（流速）を減少させると分散度も減少するが、流量、反応管路の内径、試料注入量を一定とすると、滞留時間を増加させると分散度は増加する。

表4 から、キャリアーの流量や、反応管路の長さや内径や、注入量などを一定とした時に、試料ゾーンの滞留時間と分散度との関係が得られ、それを図11の曲線群に描き出した。図11の実線は流量を一定とした時の $t-D$ 曲線群であり、点線は反応管路の長さを一定とした時の $t-D$ 曲線群である。図11の曲線群から、次式が得られる。

$$D = K_3 L_r^{\mu_1} t^{\mu_3} + 1 \quad (0 < \mu_1, \mu_3 < 1)$$

$$= K_3 (L - L_s)^{\mu_1} (T - \sigma_{s,t})^{\mu_3} + 1 \quad (0 < \mu_1, \mu_3 < 1) \quad \dots \textcircled{14}$$

K_3 は定数。

結果4:

上式より、FIA系で、反応管路の長さや内径、試料注入量が一定の時、滞留時間が増加すると分散度も増加する。滞留時間、反応管路の内径、試料注入量が一定の時、反応管路の長さが増加すると分散度も増加する。また①式を⑨及び⑩式に代入し、次式が得られる。

$$D = K_1 (L - S_v / \pi r^2)^{\mu_1} Q^{-\mu_2} + 1 \quad (0 < \mu_1 < 1, \mu_2 > 0) \quad \dots \textcircled{15}$$

$$D = K_3 (L - S_v / \pi r^2)^{\mu_1} t^{\mu_3} + 1 \quad (0 < \mu_1, \mu_3 < 1) \quad \dots \textcircled{16}$$

結果5:

FIA系で、反応管路の長さや内径、キャリアーの流量（あるいは滞留時間）が一定の時、試料注入量が大きいほど分散度は小さくなる。試料注入量は反応管路の総容量に等しいと分散度は1になる。⑥、⑦、⑧及び⑭式から、次式が得られる。

$$D = K_3 L_r^{\mu_1 + \mu_3} (\pi r^2 / Q)^{\mu_3} + 1$$

$$= K_3 t^{\mu_1 + \mu_3} (Q / \pi r^2)^{\mu_1} + 1 \quad (0 < \mu_1, \mu_3 < 1) \quad \dots \textcircled{17}$$

結果6:

上式より、FIA系で、試料の注入量、反応管路の長さ（あるいは試料ゾーンの移動距離）、キャリアーの流量（流速）が一定の時、反応管路の内径が大きいほど分散度は大きくなる。また試料注入量、滞留時間、流量（流速）が一定の時、反応管路の内径が大きいほど分散度は逆に小さくなる。

表5 t, r, S_v を一定とした Q_e とD間の相互関係 ($H^0=23.6$)

Q_e (ml/min)	t(s)	20	30	40	50	60	80	100	120	150	200	250
	H(cm)				6.00	5.12	4.36	3.85	3.52	3.13	2.70	2.41
1.02	D				3.93	4.61	5.41	6.13	6.70	7.54	8.74	9.79
	H		5.17	4.45	3.92	3.56	3.16	2.78	2.54	2.27	1.96	1.75
2.25	D		4.56	5.30	6.02	6.63	7.47	8.49	9.29	10.40	12.04	13.49
	H	4.39	3.82	3.36	3.07	2.79	2.41	2.16	1.98	1.79	1.59	1.50
3.80	D	5.38	6.18	7.02	7.69	8.46	9.79	10.93	11.92	13.18	14.84	15.73
	H	3.68	3.09	2.69	2.42	2.21	1.92	1.74	1.62	1.51	1.44	
5.84	D	6.41	7.64	8.77	9.75	10.68	12.29	13.56	14.57	15.63	16.39	
	H	3.39	2.88	2.50	2.23	2.09	1.82	1.65	1.55	1.46	1.41	
7.39	D	6.96	8.19	9.44	10.58	11.29	12.97	14.30	15.23	16.16	16.74	
	H	3.02	2.51	2.02	2.01	1.84	1.63	1.51	1.44	1.38		
9.03	D	7.81	9.40	10.73	11.74	12.83	14.48	15.63	16.39	17.10		
	H	2.85	2.38	2.05	1.89	1.76	1.58	1.49	1.43			
11.9	D	8.28	9.92	11.51	12.49	13.41	14.94	15.84	16.50			
	H	2.83	2.29	1.97	1.76	1.65	1.50	1.45	1.41			
13.2	D	8.34	10.31	11.98	13.41	14.03	15.73	16.28	16.74			

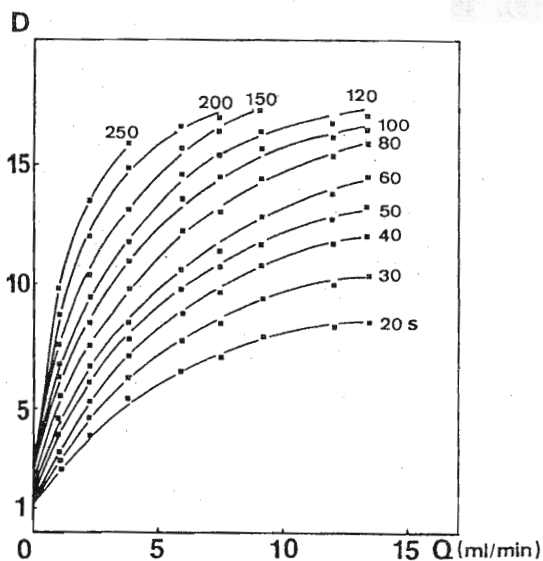


図10. 各時間 t での D と Q との関係

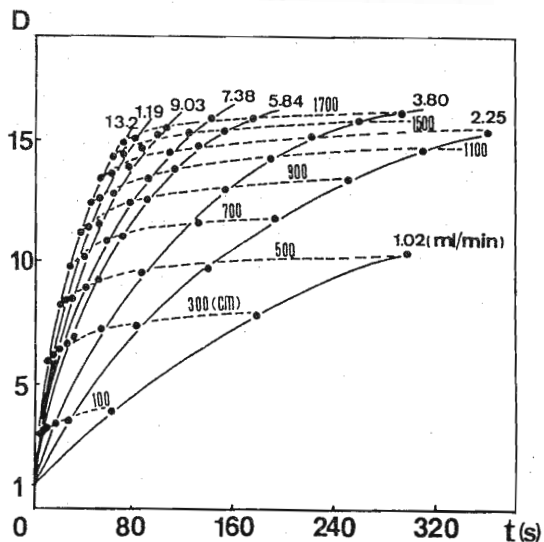


図11. t, L_r, Q 及び D の関係

謝 辞

速度多段切換え5チャンネルペリスタ型ポンプを提供して頂いた電気化学計器株式会社北浜静夫氏に、実験の一部につき手伝いをして頂いた立教大学理学部化学科高橋健君に、また超純水を提供して頂いた野村マイクロサイエンス株式会社に心から感謝致します。

参 考 文 献

- 1) J. Ruzicka, H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 1975, 78, 145.
- 2) J. Ruzicka, H. Hansen, "Flow Injection Analysis," John Wiley & Sons, 1981, 207.
- 3) 上野 景平, 喜納 兼勇, "フローインジェクション分析法入門," 講談社サイエンスティフィク, 1983, ISBN4-06-139527-0.
- 4) M. Valcarcel, M. D. Luque de Castro, "Flow-injection Analysis," 1984, Inprintentasan Poble Cordoba, (Spain).
- 5) H. Hansen, "Flow Injection Analysis," 1986, Polyteknisk Forlag, Trykteknik, (ISBN 87-502-0636-2).
- 6) 李 永生, 承 慰才著, "流動注射分析," 北京大学出版社, 1987, 13209-47-11, p. 19.
- 7) 李 永生, 中国化学会第二回全国FIA學術報告会, (Second National Conference on Flow Injection Analysis), 瀋陽, 1989年10月19-21日.
- 8) A. Rios, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 1803.
- 9) 李 永生, 国外分析計器, 1990, (1), 46.
- 10) 李 永生, 承 慰才, 分析計器, 1986, (3), 46.

(1993年3月8日 受理)