

## ゾーン循環FIAの信号の解析結果による軸方向分散

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

## AXIAL DISPERSION OF SAMPLE ZONE BY ANALYZING DAMPED CURVES WITH ZONE CIRCULATING FLOW INJECTION ANALYSIS

Yongsheng LI and Yoshio NARUSAWA\*

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

**Abstract** By analyzing a series of damped response curves obtained by ZCFIA (Zone circulating flow injection analysis), we have obtained in the previous paper three fundamental qualitative equations expressing the relationships among the dispersion coefficient and FIA parameters ( $L_r$ ,  $Q_c$ ,  $t$ , etc.). The present paper deals with the relationships among axial dispersion ( $\sigma_t$ ) and FIA parameters, obtained by the analyses of the damped response curves extensively. Three qualitative equations have been derived as shown in the following equations:

$$\sigma_t = K_4 L_r^{\mu_1} Q^{\mu_2} + \theta_t \quad (\mu_1 \geq 1, \mu_2 < 0)$$

$$\sigma_t = K_5 Q^{\mu_2} t^{\mu_3} + \theta_t \quad (\mu_2 > 0, \mu_3 \geq 1)$$

$$D = K_6 (\sigma_t - \theta_t)^{\mu_4} + 1 \quad (0 < \mu_4 \leq 1)$$

where symbols should be referred to the text.

The present paper has discussed discrepancies among the equations proposed by the present authors and the other investigators. As the six fundamental equations including those of the previous paper are able to explain the phenomena occurring in the usual FIA investigations, these equations will play an important role in the field of FIA theory and experiments as well as the development of the FIA instrumentation.

## 1. 緒言

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という方法をRiosら<sup>1)</sup>は1985年に初めて提案し、化学反応の次数と速度定数の測定に応用した。その後1988年に黒田ら<sup>2)</sup>はZCFIAの減衰振動曲線の最初のピーク高さと同定状態の高さを利用して、鉄(Ⅱ)及び鉄(Ⅲ)の

同時定量を行った。1989年、Li<sup>8)</sup>はこのZCFIAに基づいて軸方向分散とFIAパラメータの相関関係の研究を始め、研究成果の一部を発表した。Riosらはこの方法をマルチ検出法と命名したが、著者らはその名称がこのマニホールドの機能を適切に表現していないと考え、これを新しくゾーン循環FIA法<sup>4)</sup> (Zone Circulating Flow Injection Analysis, ZCFIA)と定義し、さらに著者ら<sup>5)</sup>はこのZCFIA法を分散理論に関する各パラメータ間の相関関係を深く掘り下げて解明するために応用した。本研究では、速度多段切換え式ペリスタ型ポンプをZCFIAのマニホールドと組み合わせて、化学反応を含まない系における一連の減衰振動応答曲線を得た。これらの曲線群を詳細に解析してFIA諸パラメータと分散度及び軸方向分散の関係を明らかにした。その結果、軸方向分散と滞留時間、流量、細管の長さと同径、サンプルの注入体積及び分散度の間の定性的関係を明らかにした。それぞれの前提条件を満たす数々の定性的方程式を導びき、7つの定性的な結論を得た。さらに本研究で得られたFIA諸パラメータと分散の相関関係に基づく立体模型“中国王冠模型”を描きだした。

本論文は著者らの既発表論文<sup>4)</sup>に続いて、ZCFIAの可能な限りの情報データを応用して全面的にFIAにおける軸方向分散とFIA諸パラメータ間の相関関係について論じる。その結果、従来定説となっているFIAの規則に不十分な点や誤りのあることを見出した。化学反応を含む系の分散は大変複雑である。1981年Painton, Mottola<sup>6)</sup>が、1985年Riosら<sup>1)</sup>が、1988年Kurodaら<sup>2)</sup>が、そして1990年Chun, Ingle<sup>7)</sup>が主として応用面の研究を行っているが、その後発展がない。将来はそのような系に関する研究が必要になるであろうが、現状は結局化学反応のない系の分散の基礎的研究が必要なのである。以下に本研究によって得られた結果を紹介する。

## 2. 実験条件と方法

キャリアー溶液と試料溶液の調製法及び本研究で使用した装置とマニホールドは、参考文献<sup>4), 5), 8)</sup>に詳細に記述されている。

## 3. 減衰振動曲線の獲得

FIA装置が安定した後、まず試料として二クロム酸カリウム溶液を注入し、440 nmにおける二クロム酸イオンの吸光度を11回測定し、再現性の良好なことを確認した(RSD<0.5%)。次に純水キャリアーを細管に満たし、試料溶液を試料ループに満たしてポンプを止めた。マニホールドの前後の口を気泡が入り込まないようにして繋ぎ、バルブを充填 (LOAD) から注入 (INJECTION) の位置に切り替える。その後、ポンプと記録計を同時に動かし減衰振動曲線を測定した。測定結果の例はFig. 1に示す。10段階の流速で同様の測定を行い、一連の減衰振動曲線を得た。これらの曲線を解析して、様々な条件下でのQ, L, t, r, S<sub>v</sub>, D, σ及びAあるいはHとの間の相関関係を明らかにした。

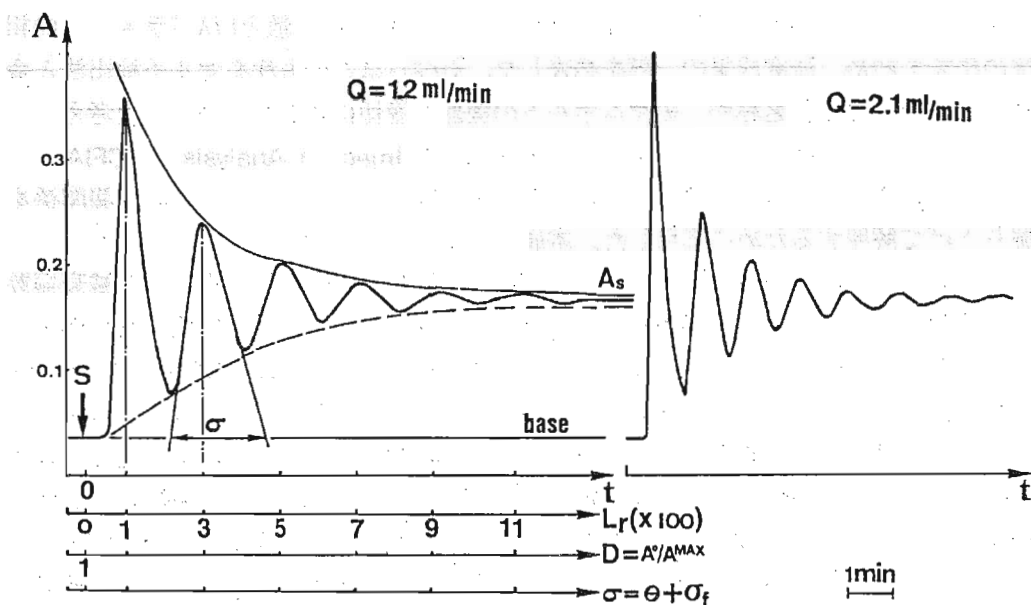


Fig. 1. Expression of FIA parameters in damped curves

#### 4. 試料ゾーンの細管内における理想的流動に関する方程式

Q, L, r, S<sub>v</sub>, Tの相関関係 化学反応を含まない試料ゾーンがFIA系を流れる状態は以下の方程式(1)~(10)に従う。これらの式は既報論文<sup>4)</sup>にて発表したものを一部補足修正した。

$$L_s = S_v / \pi r^2 \quad \dots (1)$$

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

$$T_o = t + \sigma_t = T + T' \quad \dots (3)$$

$$\theta_t(s) = \pi r^2 L_s / Q_c = S_v / Q_c \quad \dots (4)$$

$$\sigma_t = \theta_t + \sigma_{t, t} \quad (s) \quad \dots (5)$$

$$\sigma_l = \theta_l + \sigma_{l, t} \quad (mm) \quad \dots (6)$$

$$Q = Q_m + Q_c = \pi r^2 (F_m + F_c) \quad \dots (7)$$

$$t = \pi r^2 L_r / Q \quad \dots (8)$$

$$T_o = \pi r^2 (L - L_s) / (Q_m + Q_c) + \sigma_t \quad \dots (9)$$

$$L = (T - \sigma_t) (Q_m + Q_c) / \pi r^2 + L_s \quad \dots (10)$$

これらの式において、 $L$  (cm) は注入時の試料フラグの長さであり、 $S$  ( $\mu$ l) は試料溶液の注入体積であり、 $r$  (mm) は細管の半径である。 $L_m$  (cm) は注入された試料ゾーンが軸方向を分子のブラウン運動により拡散した長さであり、 $Q_m$  (cm<sup>3</sup>/s) は単位時間当たりの分子拡散量であり、キヤリヤーの粘度、試料の分子拡散係数に関する因子である。 $t$  (s) は試料ゾーンが注入されてから検出器に達する時間 ( $L$  に対応した時間) である。 $\theta$  は出力ピークの幅の中に含まれる試料フラグの幅である。 $\sigma$  は対流と分子拡散による試料ゾーンの軸方向の分散であり、ピーク幅を表す。 $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  は試料ゾーンの広がりのみに基づく軸方向の分散である。記録紙におけるピーク幅を長さで示す場合には、 $\sigma_1$  (mm) の文字で表示し、ピーク幅を時間で示す場合は  $\sigma_1$  (s) と  $\sigma_2$  (mm) の関係は  $\sigma_1$  (mm) =  $a\sigma_2$  (s) である。 $a$  はチャートノズルと  $\sigma_1$  の関係であり、定数である。本実験の場合  $a = 6$  (s/mm) である。 $Q$  (cm<sup>3</sup>/s) はキヤリヤーの流量であり、試料ゾーンの対流・拡散に関する因子である。 $Q$  は試料ゾーンが流れる全流量である。 $F_m$  は試料ゾーンの平均分子拡散速度であり、 $F$  はキヤリヤーの平均線流速である。 $L$  (cm) は物理的な分散が行われている移動距離である。 $T$  はゾーンの総滞留時間であり、 $T$  はゾーンの滞留時間であり、 $T'$  はピークの最大値が現れてからベースラインに戻るまでの時間である。 $L$  は細管の全長である。

### 5. $Q, L, T, r, S$ と $\sigma$ の相関関係

$\sigma$  は軸方向分散で、その大きさはFIA系で試料の注入から流出までの間に示す試料ゾーンの長さあるいは試料ゾーンの広がり程度の程度を示す長さである。Fig. 1に  $\sigma$  がシグナルのピーク幅であることを示した。  
 $\sigma$  (mm) の値はFig. 1のようにピークの両側の変曲点の接線が  $A = 0$  の横軸を切る時の幅から求める。 $t$  (s) は各ピーク間の時間である。Fig. 1のように解析して 100, 300, 500, 700, 900, 1100, 1300, 1500及び1700cmの細管の長さに対応する  $Q, L, t, D$  及び  $\sigma$  のデータを求めてTable 1を作成した。

まずTable 1中のテータからFig. 2及びFig. 3に示す一連の曲線を得た。Fig. 2より、細管の長さを一定とすると、 $\sigma$  と  $Q$  は反比例の関係になっている。Fig. 3を解析して、キヤリヤーの流量あるいは流速を一定とすると、 $\sigma$  と  $L$  は正の比例関係になっていることがわかる。Fig. 2中の  $Q$  の値が無限大に近づくとき  $\sigma$  の値は一定値になる。この現象の物理的意味は試料が注入されてから、瞬間に試料ゾーンがキヤリヤーにより検出器に押し流れて分子拡散による軸方向の分散が行われないまま検出器を出るからであると解釈することができる。すなわち、細管の長さを一定としたとき、キヤリヤーの流速がある臨界点に近づくにつれ、軸方向の分散は段々小さくなって、 $\sigma$  の値は試料ゾーンの固有の長さに漸近する。Fig. 3において  $L$  をゼロにしても  $\sigma$  の値がゼロにならないのは注入

Table 1 Data obtained by the analysis of relationships among FIA parameters

$Q_c$ (ml/min)	$L_r$ (cm)	100	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700
1.02	t (s)	58.8	176.4	294.0	411.6	529.2	646.8			
	D	3.87	7.82	10.33	12.39	13.88	15.08			
	$\sigma$ (mm)	7.4	14.1	19.7	27.1	38.9	58.8			
2.25	t	27.5	82.5	137.5	192.5	247.5	302.5	357.5	412.5	
	D	3.79	7.42	9.83	11.77	13.34	14.40	15.23	15.84	
	$\sigma$	3.3	6.5	8.3	11.3	15.1	21.1	30.4	44.0	
3.80	t	17.1	51.3	85.5	119.7	153.9	188.1	222.3	256.5	290.7
	D	3.51	7.26	9.60	11.46	12.94	14.22	15.08	15.73	16.05
	$\sigma$	1.9	3.9	4.8	6.5	8.9	12.2	17.3	24.7	32.9
5.84	t	10.1	30.3	50.5	70.7	90.9	111.1	131.3	151.5	171.7
	D	3.38	6.95	9.27	11.13	12.52	13.76	14.71	15.28	15.79
	$\sigma$	1.1	2.2	2.8	3.5	4.6	6.5	9.2	13.2	18.7
7.39	t	8.2	24.6	41.0	57.4	73.8	90.2	106.6	123.0	139.4
	D	3.35	6.69	8.88	10.73	12.20	13.33	14.48	15.23	15.73
	$\sigma$	1.0	1.8	2.2	2.8	3.2	4.7	6.2	8.5	11.8
9.03	t	6.7	20.1	33.5	46.9	60.3	73.7	87.1	100.5	113.9
	D	3.24	6.61	8.81	10.66	12.14	13.45	14.44	15.23	15.90
	$\sigma$	0.9	1.4	1.7	2.0	2.5	3.1	4.0	5.6	7.5
10.7	t	5.7	17.1	28.5	39.9	51.3	62.7	74.1	85.5	96.9
	D	3.02	6.32	8.45	10.13	11.52	12.76	13.80	14.57	15.13
	$\sigma$	0.8	1.2	1.5	1.8	2.2	2.8	3.5	4.8	6.6
11.9	t	5.1	15.3	25.5	35.7	45.9	56.1	66.3	76.5	86.7
	D	3.03	6.30	8.43	10.22	11.57	12.73	13.72	14.48	15.13
	$\sigma$	0.7	1.1	1.4	1.6	2.0	2.4	3.2	4.2	5.6
12.6	t	4.7	14.1	23.5	32.9	42.3	51.7	61.1	70.5	79.9
	D	3.06	6.25	8.40	10.07	11.49	12.52	13.60	14.35	15.03
	$\sigma$	0.7	1.0	1.2	1.5	1.9	2.4	3.1	4.2	5.8
13.2	t	4.2	12.6	21.0	29.4	37.8	46.2	54.6	63.0	71.4
	D	3.05	6.21	8.33	9.96	11.46	12.59	13.64	14.44	15.03
	$\sigma$	0.6	0.9	1.1	1.3	1.7	2.1	2.9	3.9	5.1

された試料ゾーンが固有の長さ $L_s$ を持ち、この $L_s$ が検出器を通るとき、分散されなくてもある通過時間がかかるからである ( $\theta$ ,  $L_s$ )。  $L_r$  がゼロであるときの縦軸  $\sigma$  の値は試

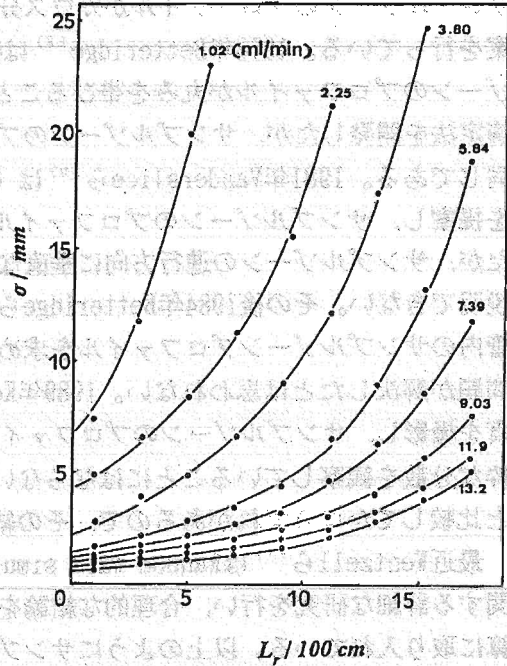
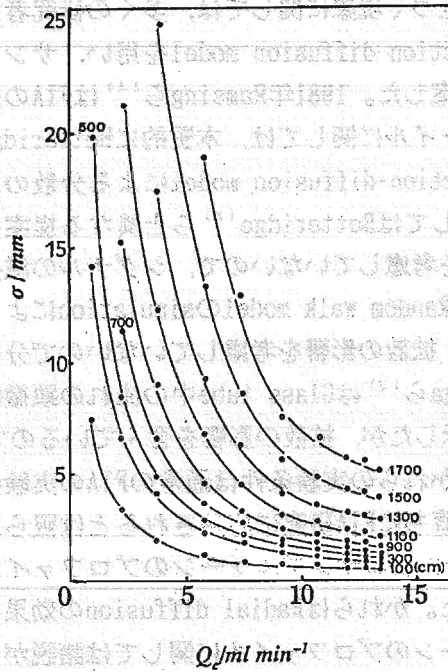


Fig. 2. Relationships between  $\sigma$  and  $Q$  at various path lengths  $L_r$ .

Fig. 3. Relationships between  $\sigma$  and  $L_r$  at various flow rates  $Q$ .

料ゾーンの固有の長さ ( $L_r$ ) に対応する時間 ( $\theta$ ) である。Fig. 2 及び 3 から次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} \sigma_t &= K_4 L_r^{\mu_1} Q^{\mu_2} + \theta, \\ &= K_4 L_r^{\mu_1} (Q_m + Q_c)^{\mu_2} + \pi r^2 L_r / Q_c. \quad (\mu_1 \geq 1, \mu_2 < 0) \dots (11) \end{aligned}$$

ここで  $K_4$  は定数である。上式は FIA パラメータの広い範囲で成り立つ関係である。なお、Vanderslice らの方程式<sup>10), 11)</sup> 及び Korenaga の実験式<sup>12)</sup> は上式と似ているが、これらの式中には軸方向分散に影響を与える試料注入体積が考慮されていないので、FIA パラメータの狭い範囲でしか成り立たない。条件を限定しないと一般的には成り立たない関係である。従って、本研究で得られた Fig. 1 及び式 (11) によって次の結果が得られた。

結果 7 (結果 1-6 は文献<sup>4)</sup> を参照)

FIA 系で、応答ピークは、細管の長さが長く、しかも試料ゾーンの滞留時間も長いとき応答ピークの形はガウス分布に近づく。

サンプルゾーンのプロファイルがガウス分布に近づく現象に関しては、多くの研究者が提案を行っている。1978年Betteridge<sup>13)</sup>はConvection-diffusion modelを用い、サンプルゾーンのプロファイルが丸みを帯びることを提案した。1981年Ramsingら<sup>14)</sup>はFIAの迅速滴定法を開発したが、サンプルゾーンのプロファイルに関しては、本質的にBetteridgeと同じである。1981年Vandersliceら<sup>10)</sup>はConvection-diffusion modelによる分散の理論を提案し、サンプルゾーンのプロファイルに関してはBetteridge<sup>13)</sup>らと異なる提案をしたが、サンプルゾーンの進行方向に垂直な分散を考慮していないので、シグナルの減少が説明できない。その後1984年Betteridgeら<sup>15)</sup>はRandom walk modelのsimulationにより細管内のサンプルゾーンプロファイルを求めたが、拡散の影響を考慮していないので分散の問題が解決したとは思われない。1989年Korenagaら<sup>16)</sup>はGlass tube中の流れの顕微鏡写真を撮影し、サンプルゾーンのプロファイルを示したが、拡散の影響を含んでいるので、純粋な分散を観察していることにはならないし、かれらの実験条件は通常のFIAの実験条件と比較してかなりずれがあるので、その結論が直ちにFIA研究に応用されるとは限らない。最近Wentzellら<sup>17)</sup>はRandom walk simulationによるサンプルゾーンのプロファイルに関する詳細な研究を行い、合理的な結論を与えた。かれらはRadial diffusionの効果を計算に取り入れている。以上のようにサンプルゾーンのプロファイルに関しては諸説があって、結論が得られていないのが現状である。

次に、Flow-cellの容量と形状に関する研究がいくつかある。1981年Reijnら<sup>18)</sup>はFlow-cellを自作し、光路長を長くしSingle bead string reactorを用いて分散をできるだけ抑えてGauss分布曲線のシグナルの測定に成功した。しかしサンプルゾーンのプロファイルに関しては触れていない。1986年Stone, Tyson<sup>19)</sup>はFlow-cellの容量と形状に関する詳細な研究を行い、 $8\mu\text{l}$ のFlow-cellでのDispersion coefficient  $D$ とFlow rate  $Q$ との関係曲線を測定したが必ずしも系統的な結果を得ていないが、Vitamin  $B_{12}$ の結果は、著者ら<sup>4)</sup>のFig. 9の結果と定性的に一致している。しかし、流速の速いところでカーブの落ち込みがあり、恐らく分光器の応答速度の問題であろうと思われる。なぜならこの現象は単調減少<sup>4)</sup>でなければならない。かれらが使用した分光器のダンピング回路がどうなっているのかということとコイル長が明記されていないので正確な議論はできない。実験上の観点から前報<sup>4)</sup>及び本論文の測定結果を過去の文献のデータと比較検討することによって、データが正しいかどうかの判定基準が与えられる。理論的には今後の検討が必要であろう。

## 結果 8

FIA系で、試料の注入体積、細管の長さと同径が一定のとき、キャリアの流量（流速）を大きくすると、注入した試料ゾーンの軸方向の分散（ピーク幅）は減少する。そして、キャリアの流量（流速）、試料の注入体積、細管の内径が一定のとき、ゾーンの移動距



離（あるいは細管の長さ）が長くなるほど、注入した試料ゾーンの軸方向の分散（ピーク幅）は大きくなる。

### 結果9

FIA系で、キャリアーの流量（流速）と細管の長さを一定とした時、応答シグナルのピーク幅は試料の注入体積と正の直線関係になる。キャリアーの流量（流速）、細管の長さ  
と試料の注入体積を一定としたとき、軸方向の分散（ピーク幅）は細管の内径の2乗と正  
の直線関係になる。

続いて、Table 1中のデータを解析して、Fig. 4の一連の曲線を得た。Fig. 4を解析して、次の関係式と結果10が得られた。

$$\begin{aligned}\sigma_t &= K_5 (Q_m + Q_c)^{\mu_2} t^{\mu_3} + S_v / Q_c \\ &= K_5 (Q_m + Q_c)^{\mu_2} t^{\mu_3} + \pi r^2 L_s / Q_c \quad (\mu_2 > 0, \mu_3 \geq 1) \quad \dots (12)\end{aligned}$$

$K_5$  は定数である。滞留時間がやや小さいとき、試料ゾーンの分子拡散の距離は試料プラグの固有長さより小さく、即ち、 $K_5 Q^{\mu_2} t^{\mu_3} < S_v / Q_c$  である。もし滞留時間が長い時、試料ゾーンの分子拡散の距離は試料プラグの固有長さより大きくなる。即ち  $K_5 Q^{\mu_2} t^{\mu_3} > S_v / Q_c$  である。Fig. 4中にこの曲線の現象が示されている。曲線の交点は、 $K_5 Q^{\mu_2} t^{\mu_3} = S_v / Q_c$  が成り立つ点である。

### 結果10

FIA系で、キャリアー流量（流速）、試料の注入体積、細管の内径を一定とした時、試料ゾーンの滞留時間が増加するほど、試料ゾーンの軸方向の分散（ピーク幅）は大きくなる。また、注入体積、細管の内径を一定としたとき、滞留時間が短い場合に、キャリアーの流量（流速）を増加させると試料ゾーンの軸方向の分散（ピーク幅）も減少するが、滞留時間が長い場合に、キャリアーの流量（流速）が増加するほど試料ゾーンの軸方向の分散（ピーク幅）は逆に増加する。

この後半の結果は文献<sup>15), 16)</sup>の結論及び前出の結論8の前半の結論と逆になっている。これは前提条件が同じでないことによる。したがって、FIA系でFIA諸パラメータと分散度及び軸方向分散との間にある相関関係を定義する場合は必ず前提条件を付けなければならない。

### 結果11

FIA系で、試料ゾーンの滞留時間、キャリアーの流量（流速）、細管の内径を一定とし



たとき、応答シグナルのピーク幅は注入体積と正の直線関係になる；また、滞留時間、流量及び注入体積を一定としたとき、試料ゾーンの軸方向の分散（ピーク幅）は細管の内径の2乗と正の直線関係になる。

### 6. Dと $\sigma$ の関係

Table 1から、Q（あるいはL）不変の時に、分散度Dとピーク幅 $\sigma$ の関係を実線グラフ（あるいは点線グラフ）にして、各ゾーンの移動距離 $L_r$ と各流速Qで結んだ関係をFig. 5に示す。参考論文<sup>4)</sup>の式⑫、式⑬を式(11)、式(12)に別々に代入して次の式を導出した。

$$D - 1 = K_6 (\sigma_r - S_v / Q)^{\mu_4} \quad (0 < \mu_4 \leq 1, ) \quad \dots (13)$$

$K_6$ は定数であり、 $\mu_4$ は細管の長さやキャリアーの流速などに関する定数である。この方程式とFig. 5に基づいて、次の結果が得られた。

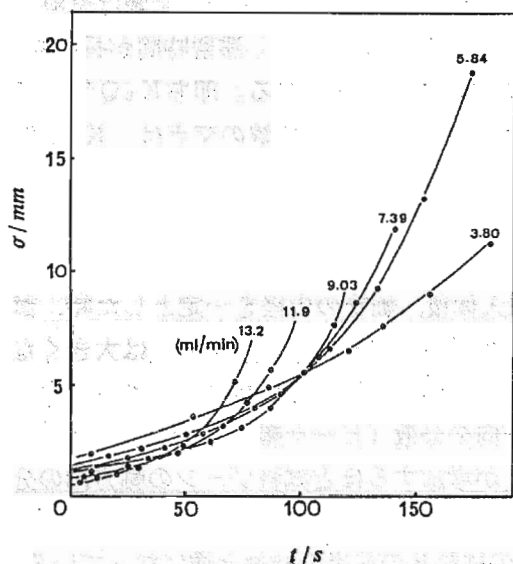


Fig. 4. Relationships between  $\sigma$  and  $t$  at various flow rates  $Q$ .

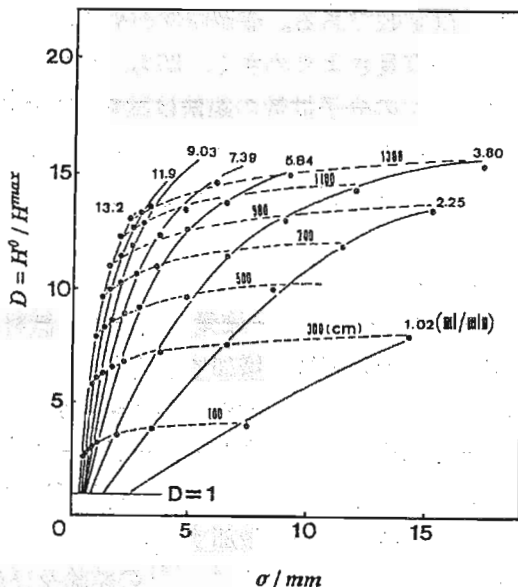


Fig. 5. Relationships between  $\sigma$  and  $D$  at various  $Q$  or  $L_r$ .

### 結果 12

FIA系で、流量（流速）を一定としたとき、試料のゾーンの移動距離が長くなるほど、

分散度と軸方向の分散（ピーク幅の値）は大きくなる。また、ゾーンの移動距離あるいは細管の長さを一定としたとき、流速が速くなるほど、分散度と軸方向の分散（ピーク幅の値）は小さくなる。また、FIA系で、試料の注入体積とキャリア流速を一定とした時、ゾーンの分散係数が増加すると、軸方向分散量も増加する。

ここで、注意すべきことは、もし前提条件がないと、この結果は成立しないことがある。例として、 $S_v$ が増加すると、 $D$ が減少するが、逆に $\sigma$ が増加するという結果になる。

試料注入体積とキャリア流量は $D$ と $\sigma$ との関係に影響を与える主な因子となっている。式(13)の物理的意味は $Q$ によって試料ゾーンの“純軸方向の分散”と“純分散度”とが正の比例的関係になっている。 $K_0$ は単位の“純軸方向の分散”の値によって“純分散度”の変化を引き起こす値である。単位は $\text{cm}^{-1}$ あるいは $\text{mm}^{-1}$ である。

### 結果13

FIA系で、試料ゾーンの分散度とキャリアの流量（あるいは流速）、細管の長さ及び試料ゾーンの滞留時間という三つの主要パラメータはそれらの相関関係を表すのに、一つの方程式に同時に含ませるのは不可能であることになる。

### 7. “中国王冠” 立体模型

全部を解析して得たデータと理論計算によって、 $T$ 、 $Q$ 、 $L$ 、 $S_v$ 、 $r$ 、 $D$ 、 $\sigma$  諸変数

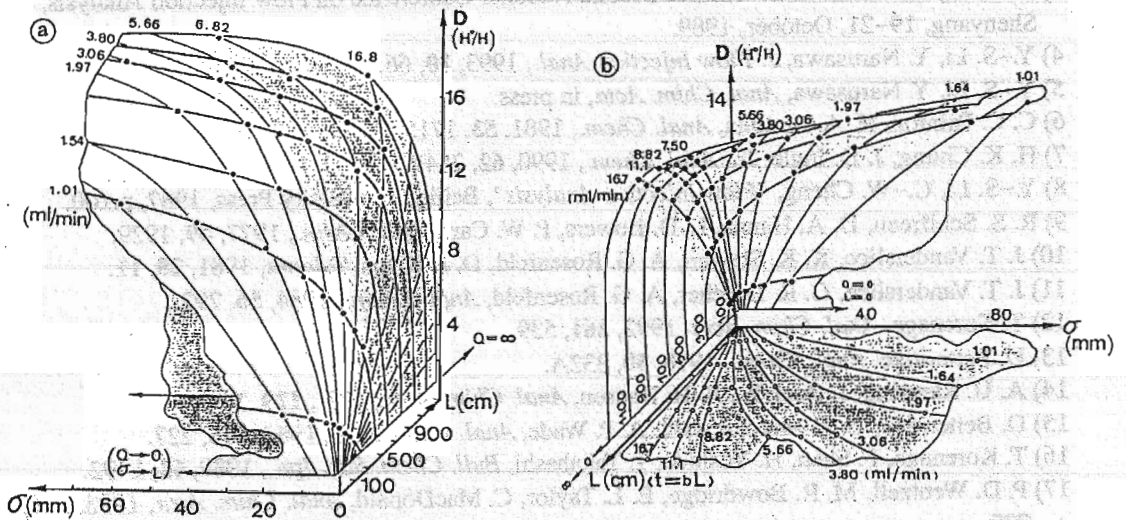


Fig. 6. “The Chinese Crown Model” containing overall information on FIA theory.

を含む複雑な相関関係を示す、FIAに関する多くの情報を含む三次元立体模型を描き出し、Fig. 6 に示す。この立体図は中国の昔の王冠に看立て、中国王冠模型という名前を付けることにする。Fig. 6 ②において、右側面に投影されるのがサンプルゾーンの移動距離 $L_r$ （あるいは $t$ ）と分散度 $D$ の定性的関係であり、底面に投影されるのがサンプルゾーンの移動距離 $L_r$ （あるいは $t$ ）と軸方向の分散 $\sigma$ （ピーク幅）の定性的関係であり正面に投影されるのが分散度 $D$ と軸方向の分散 $\sigma$ の関係である。三つ投影面は $Q$ 、 $L$ “網の線”によって結んだ。Fig. 6 ③は、Fig. 6 ②を裏側から見た図である。この模型は様々なFIA自動分析法を確立するために条件を最適化したり分散理論を更に深く研究するとき及び新分析技術の開発をするとき等に重要な役割を果たすものと考えられる。潜在的な能力があることは論をまたないであろう。

## 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て野村マイクロサイエンスに心から感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) A. Ríos, M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 1803.
- 2) R. Kuroda, T. Nara and K. Oguma, *Analyst*, 1988, **113**, 1557.
- 3) Y.-S. Li, Presented at the Chinese Second National Conference on Flow Injection Analysis, Shenyang, 19-21, October, 1989.
- 4) Y.-S. Li, Y. Narusawa, *J. Flow Injection Anal.*, 1993, **10**, 66.
- 5) Y.-S. Li, Y. Narusawa, *Anal. Chim. Acta*, in press.
- 6) C. C. Painton, H. A. Mottola, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 1715.
- 7) H. K. Chung, J. D. Ingle, Jr., *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2547.
- 8) Y.-S. Li, C.-W. Cheng, "Flow Injection Analysis", Beijing University Press, 1987, p.100.
- 9) R. S. Schifreen, D. A. Hanna, L. D. Bowers, P. W. Carr, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 1929.
- 10) J. T. Vanderslice, K. K. Stewart, A. G. Rosenfeld, D. J. Higgs, *Talanta*, 1981, **28**, 11.
- 11) J. T. Vanderslice, G. R. Beecher, A. G. Rosenfeld, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 292.
- 12) T. Korenaga, *Anal. Chim. Acta*, 1992, **261**, 539.
- 13) D. Betteridge, *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 832A.
- 14) A. U. Ramsing, J. Ruzicka, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 1981, **129**, 1.
- 15) D. Betteridge, C. Z. Marcezewski, A. P. Wade, *Anal. Chim. Acta*, 1984, **165**, 227.
- 16) T. Korenaga, F. Shen, H. Yoshida, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 1492.
- 17) P. D. Wentzell, M. R. Bowdridge, E. L. Taylor, C. MacDonald, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **278**, 293.
- 18) J. M. Reijn, W. E. Van der Linden, H. Poppe, *Anal. Chim. Acta*, 1981, **126**, 1.
- 19) D. C. Stone, J. F. Tyson, *Anal. Chim. Acta*, 1986, **179**, 427.

(Received February 12, 1994)

(Accepted March 24, 1994)