

FIA法における化学発光検出とその無機陰イオン定量への適用

広島大学理学部 藤原 照文

FIA法は、周知の通り、その装置化が比較的容易で、しかも安価であること、その取扱も簡便で少量の試料と試薬を用いて高精度の定量を迅速に行うことができ、しかも自動化も容易であることなどの特長をもち、システムの小型化の可能性もあるので、最近注目されつつある“on site”でのモニタリングには最適である。ところで、高感度定量にはその検出手段が非常に重要となる。最近の精巧な分析装置は、その制御の自動化が進み高感度で高選択的な定量が容易に行えるなど高性能であるが、一般に高価でしかも大型で複雑である。そのうえ、設置条件に制約があり、維持管理も容易ではないので、フィールド等での使用には不向きである。一方、化学発光(CL)法は、可視・紫外分光法あるいは蛍光分光法と比較して一般的な検出器としての使用はまだなお少ないが、感度が高いということから最近微量分析において有用であることが認められてきた。CL反応は一般に速く、必要な試料と試薬の量は少なく、フロー系でその測定を行うことができる。しかもその装置化に要求される主な構成要素は、発光試薬と試料を混合するセル室と光検出器であり、コストが低く、自分で組み立てることもできる。また、より多く市販されている蛍光測定装置を流用したり、最近特にフロー分析用としていくつかの機器メーカーから市販されている集光効率のより高い専用の検出器を用いることもできる。このようなことから、検出系に組み入れた場合、FIAの特長はすべて生かされるという点で、FIAの高度化に適した検出法であると言える。また、CL法の利点には検量範囲が広いこともあり、これにより分析対象種の濃度に対する適応性が大きくなる。他方、CL法においても、FIAの技術を利用することによって、発光試薬と試料の混合が迅速に再現性よく行うことができるようになる。このため、定常状態のCLを容易に測定でき、その発光強度が混合にはあまり依存しなくなる。また、試薬の混合順や流速を正確に設定できるなど反応条件の制御が可能なので、CL強度をフローセル内で最大にするのに原理的に適しており、発光試薬と分析対象種の組合せの効果的な利用が可能になる。

無機物質のCL分析においては、分析対象種がもつ酸化力や還元力、あるいは触媒や阻害作用によってCL強度に強い影響を与えることを利用する機会が多いことから、その適用は、これらの能力をもつ金属イオンに偏っており、陰イオンに対するものは少ない。FIA法による陰イオンの定量に関する最近の総説¹⁾に引用されている300編余りの文献のうちCL法の適用例は10編程度でハロゲン化物、硫化物、シアン化物、亜硫酸などの陰イオン数種のみであるというのが実状である。このように適用例が少ない理由として、無機陰イオンが関与するCL反応系の欠如が指摘されている。また、ケイ素、リン、ヒ素などの酸素酸イオンはヘテロポリ酸としてルミノールCLにより定量する方法がバッチ法では知られているが、FIA法にはそのままの条件ではヘテロポリ酸の生成が遅く、必要な試薬の数も多いので不都合であり、全ての条件の設定を最初から検討しなければならない。CL検出を用いるFIA法がより広く利用されるためにも、新規なCL反応系を見いだすと共に、既存のものでもFIA法に適用するのに必要な開発を新たに行うなどにより、その分析対象となる無機陰イオン種の拡大を図ることが望まれる。

文献

- 1) D.Chen, M.D.Lugue de Csatro, and M.Valcarcel, *Analyst*, 116, 1095 (1991).