

# F I A におけるポンピング機能の発達

徳島大学総合科学部

伊 永 隆 史

1975年に Ruzicka, Hansen によって Flow Injection Analysis (F I A) と命名され公表された最初の論文以来、欧米では F I A に使用されるポンプはペリスタポンプが最適とされてきた。しかし、ペリスタポンプにはチューブの収縮によりある程度脈流を吸収できる長所がある反面、①長時間使用によるチューブの摩耗、②反応促進に有利な高温での使用に不適、③高圧での使用は不可などの短所があることがしだいに明らかになった。

わが国では、九州大学で F I A がいち早く導入され、工学部、理学部などで研究成果や翻訳書などが発表され始めると、急速に全国へ広まって行った。手近にあったペリスタポンプや器具類を寄せ集めて、私が F I A を開始したのは1978年10月のことで、理学部大学院を修了後、民間会社を経て岡山大学工学部助手に着任し、大学内環境管理の業務を担当し始めたばかりの頃であった。早速、科研費・奨励研究(A)でプランジャーポンプと分光光度計の申請を行ったところ、運良く採択され、その後の研究進展に大いに役立った。

最初に F I A で実験したのは、それまで慣れ親しんでいたニトロソジメチルアミノフェノール試薬による鉄(II)の定量であったが、ペリスタポンプを用いた一流路システムではどうしても再現性が得られず、結局論文にできなかつたことが思い出される。原因は、細管内流動現象の特性が当時は全く理解できず、それとペリスタポンプに特有の流量不安定性が重なったため、反応チューブ長と流量との最適化がうまくいかなかったことにあるのだが、図らずもペリスタポンプを用いる F I A の難しさや欠点を認識することになった。

ところが、科研費で購入したプランジャーポンプを使い始めると状況が一変した。チューブ長にかかわらず、常に再現性ある F I A ピークが得られ始めたのである。高温高圧下での F I A も可能となり、国際誌の査読で当時は F I A とは認められないとの審査意見が付けられた50 mのテフロンチューブに30分かけて通液する化学的酸素消費量(COD)の仕事が生まれるきっかけとなった。

1984年頃からは、細管内流動に伴う対流・拡散現象を解明するための理論・実験研究<sup>1)</sup>に興味を移し始めたが、その手法を応用して理想的な F I A 用ポンプを追求するため、各種の市販ポンプについてポンピング機能の解析を試みたことがある。その結果、F I A 専業メーカー S 社製のリニアカム式ダブルプランジャーポンプが新しい可能性を示唆していることに気付いた<sup>2, 3)</sup>。それまで F I A 用途に転用されていた H P L C 用ダブルプランジャーポンプは高圧吐出機能を優先して設計されているため、1ストロークで数百 $\mu$ l ずつのセグメントを交互に押し出し、両プランジャーの移動距離で流量を制御する機構を有する。それに対し、リニアカム式ポンプは F I A における液混合機能に着眼し1ストロークで数 $\mu$ l ずつを交互に吐出し、両プランジャーの往復運動速度で流量制御する機構を有していた。

このリニアカム式ポンプは、F I A用ポンプとしての完成度は高いものと多くのユーザーから評価されていたが、また理想的なポンピングには及ばないと考えられた。1988年頃からS社と頻繁に意見交換を行うようになり、細管内流動の理論と実験データをもとにした設計条件が種々検討された結果、2~3年後には試作1号機ができあがった。岡山大学で1~2年をかけて入念に機能評価を行い、新しい「 $\mu$ l単位の正確な吐出送液とインラインでの完全混合を特長とするコンピュータ制御方式マイクロポンプ」として1994年1月 Anal. Chem. 誌に公表した<sup>4)</sup>。

この1号機は容量5 mlのプランジャー1対を持ち、コンピュータ制御により両プランジャーからそれぞれ1~5 $\mu$ l ずつをパルス状で交互に分割吐出することを可能にしている。これにより、①プランジャー内の溶液をパルス状に分割吐出しながらプランジャーを押し切る方式のため往復運動とボール弁を用いる従前の送液方法に比べ流量精度が高い、②微量に分割して両プランジャーから交互に吐出するため層流流れプロフィールに沿って広がる液々界面での半径方向の分子拡散を効果的に利用、③インラインでの混合効率が高いためわずかの移動距離・滞留時間で完全混合を速やかに達成可能、④ベースラインの安定性に優れているため100~1000倍の電気的感度拡大が可能、⑤超微量流量数 $\mu$ l/minから数ml/minまでの広範囲にわたって高い流量精度で操作可能となるなど、F I Aにとって理想的特性を有するポンプの出現が期待できる<sup>5)</sup>。現在、本格的上市を前に機能強化が図られている。その主な機能は、①微量パルス分割交互吐出、②微量パルス分割交互吐出量可変、③微量パルス分割同時吐出、④微量パルス分割交互往復連続吐出など、7~8モードが考えられ、ポンピング機能を発展的にとらえて、グラジエント<sup>6)</sup>をはじめ、精密分注とか、精密輸液とか、液体精密計量とかの用途開発も併せて検討されている。

Ruzickaら<sup>7)</sup>も最近サインカーブを描きながら送液を行う新型ポンプを提案しているが、このような高性能ポンプの開発を契機に、F I Aが生まれ変わる可能性がある。すなわち、F I Aは従来のように単に安価で、簡便な分析方法を提供するのではなく、正確で、かつ精度の高い分析結果を与え、しかもコスト・パフォーマンスに優れたコンピュータ制御の高度な自動化学分析機器として再評価を受けることが可能になろうとしている。

#### 文 献

- 1) 伊永隆史, ふんせき, 145 (1995).
- 2) T. Korenaga, et al., Anal. Sci., 7, 515 (1991).
- 3) T. Korenaga, Anal. Chim. Acta, 261, 539 (1992).
- 4) T. Korenaga, et al., Anal. Chem., 66, 73 (1994).
- 5) 小島次雄, 伊永隆史, 日本学術振興会創造機能化学第116委員会業績報告, 46, 189 (1994).
- 6) T. Korenaga, T. Kojima, Proc. Intern. Forum on Chemistry of Functional Org. Chemicals, p.75 (1994).
- 7) J. Ruzicka, G.D. Marshall, G.D. Christian, Anal. Chem., 62, 1861 (1990).