

第27回フローインジェクション分析講演会の講演概要

九州大学工学部 今任稔彦

標記講演会が本年12月6日に愛知工業大学の酒井忠雄先生のお世話で、名古屋市工業研究所で開催され、2件の特別講演、4件の新製品紹介並びに12件の一般講演が行われた。これらの講演概要についてまとめた。講演タイトルは本誌学会情報欄に掲載されている。

武吉らは、環境水中のフェノール類検出のために、公定法であるアミノアンチピリン吸光光度法を利用したF I A系を構成し、その分析諸条件を検討している。その結果、水の流れの中に注入した試料を0.1%アミノアンチピリン溶液の流れに合流させ、さらに0.3%ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)カリウム溶液の流れと合流させ、その溶液の505 nmにおける吸光度を測定する3流路系を構成している。フェノール濃度0.5 ppmまで、ピーク高さ濃度の間に直線関係が得られ、検出下限濃度は4ppbであり、溶媒抽出法を併用するバッチ法に比べて感度を増大させている。

上田らは、染色工場におけるプロセスモニターとしてのF I Aシステムを開発している。特に、染色液中のセルラーゼ活性の測定並びに酸化糊抜剤濃度の測定の自動化を図った。また、染色溶液中には固形物が浮遊しているので、これらを分離してF I A系に導入する方法を確立している。セルラーゼ活性の測定には、水の流れに注入された試料をセルロースとの反応で生成するグルコースを、0.25M NaOHを含む0.01 M フェリシアン化カリウム溶液と合流させ、90℃の反応コイル中で酸化し、減少したフェリシアン化カリウム濃度を420nmの吸光度を測定して定量している。この結果、0.2 g/l - 5.0 g/lのグルコース相当のセルラーゼ活性の測定法を確立した。

下田らは、サヌキ工業(株)の多機能型インテリジェントポンプP U - 5000シリーズの紹介をした。5相ステップモーターにより駆動されたセラミック製の直径7mmと14mmのプランジャーにより安定した送液を可能にしている。さらに溶液の吐出と吸引のタイミングを自由に変えることの出来る運転モード選ぶことにより、極めて微細なコントロールを可能にしている。高粘性や高比重の液体の送液が容易になっている。

樋口らは東京化成工業の窒素酸化物測定装置T C I - N O X 5000シリーズを紹介した。窒素酸化物は天然に様々な形態をとり存在するが、樋口らは、環境中の水質、大気さらには生体試料について、それら実試料中の窒素酸化物の分析法を紹介した。分析法は、亜硝酸イオンとのジアゾ化カップリング反応により生成するアゾ化合物の吸光度を測定する方法であり、硝酸イオンはカドミウム-銅カラムにより亜硝酸イオンに還元して測定する方法を採用している。また、大気中の窒素酸化物の測定法には、取りエタノールアミンを含浸したろ紙に窒素酸化物を捕集し、これを水に抽出してF I A法に導入するものである。実試

料について得られた結果は、従来の J I S 法による分析結果とよく一致していることが示された。

八尾らは、固定化酵素リアクターと電気化学検出器を利用する F I A 法において、基質リサイクリング反応を行わせ増幅された信号により高感度化を図っているが、その際二つの酵素を同時に固定した酵素カラムにおいて、リサイクルする基質なしでも増幅されることを見いだしている。具体的には、乳酸脱水素酵素と乳酸酸化酵素を同時固定した酵素カラムにおいて L-乳酸またはピルビン酸なしに、多量の過酸化水素を生成することを見だし、この現象が二つの酵素の活性部位がお互いに向かい合った状態にあるもの同士で電子移動を行っているものと推測している。

櫻井らは、ラッカーゼをアルキルアミノ化微細孔性ガラスに固定し、これを酵素カラムとし、サーミスター検出器を用いるアスコルビン酸の F I A 法を検討している。すなわち、試料として注入されたアスコルビン酸が、固定化酵素カラムで酸化反応を受け、この際の発熱に伴う温度変化をサーミスター検出器で検出し、アスコルビン酸を定量するものである。再現線も良好で、0.1 - 2.0 mM の範囲でピーク高さと濃度の間に直線関係があり、その傾きは 2.2 K/M であるとしている。用いた酵素は銅酵素であることを利用し、酵素のアポ-ホロ変化に基づく金属イオンの定量への期待を示した。

佐藤は、サーモリシンを上記と同様のガラスピースに固定化し、これを酵素カラムとする金属イオンのバイオセンシングを行っている。すなわち、基質であるオリゴペプチド溶液を酵素カラムに連続的に導くフロー系を構成し、試料の亜鉛イオン溶液を注入する。酵素のアポ状態からホロ状態に変化する際の触媒活性の差により、ペプチド結合の加水分解量が変化するので、これを 345nm の吸光度変化として検出している。この吸光度の変化が注入した亜鉛イオンの濃度と関係している。担体のガラスピースの細孔径の小さいものを利用し、酵素固定化反応の時間を長くすることによりサーモリシンの固定化量の増大を図っている。また、サーモリシンの基質として天然のカゼインの代わりに低分子量の合成オリゴペプチドを用いることにより、亜鉛イオンの計測下限濃度を 0.1 μ M にまで高感度化している。

原口はプラズマ分光法と流れ分析法の結合という題目で招待講演を行った。I C P 発光法や I C P 質量分析法は極めて高感度であり、30-50 の多元素を同時に分析できる優れた分析法であるが、原口はこの方法を種々の実試料に適用し、微量の濃度レベルにある試料の化学形態別分析法を行い、興味ある知見を紹介した。たとえば、イオン交換クロマトグラフ法と結合し、岩石などの地球化学試料中の希土類元素の定量を行った。また、桜の葉や花びらを試料とし、季節ごとの含有元素の変化を調べ、開花時期や冬季の特徴を指摘している。さらに、琵琶湖の水を試料とし、存在する元素の化学種形態別分析を限外濾過濃縮とサイズ排除クロマトグラフ法を併用した複合分析システムにより行った。その結果、多くの微量金属が分子量の異なる二つの高分子態有機化合物に結合してい

ることを明らかにしている。

保母らは、反応熱によるビーム偏向計測法の開発と応用という題目で招待講演を行った。反応熱の発生により、反応場付近に温度勾配が生じ、したがって密度勾配、さらには屈折率勾配を生じる。したがって、この反応場にプローブ光を通しておけば、反応熱によりプローブ光が偏向されるので、偏向の程度を測定すれば反応を起こす成分の計測が可能となる。保母らは、上記の新しい計測装置をHe-Neレーザーとナイフエッジ、フォトダイオードから構成している。四塩化炭素相の上の水相における酸塩基の中和反応熱によるプローブ光の偏向を測定することにより、微量の塩基の測定を行っている。さらに、水/四塩化炭素界面を有するフローセルを考案し、上記の原理をFIAに応用している。また、カタラーゼによる過酸化水素の分解反応をモデルとして、上記の原理を酵素反応系へ応用している。

吉川は、(財)中国技術振興センターの事業で「産業R&Dグループ研究会」の成果をもとに、窒素・リンFIA自動分析装置を開発した。開発した装置の仕様と特徴並びに測定原理が述べられた。さらに、開発した装置の性能について示され、実試料に適用した結果、その分析結果が従来の手分析法の結果と良い相関があることが示された。

服部は、ポンプ、注入器、恒温槽、検出器および電源を一体化し、持ち運びのできるポータブル型のマイクロフローインジェクションシステムを開発した。重量は8kgである。この装置では、従来のFIA装置に比べて流量は1/10程度で、試薬や試料の消費量を低減することができるなどの利点があり、精度や感度については従来と同等あるいはそれ以上の性能をもつ。電源はDC12Vであり、約2Aですべての動作が可能である。

馬らは、マイクロフローインジェクション分析法による硝酸イオンの吸光光度定量法について報告した。試薬とキャリヤーの流量は50 $\mu\text{L}/\text{min}$ であり、試料注入量も20 μL と従来の方法の1/10以下である。検出器には測定波長538nmの干渉フィルターとLEDが用いられている。カドミウム-銅カラムについて顆粒状、線状、粉末状の3種のもので検討され、粉末状のものをガラスカラムに充填したものが最適としている。遅延コイルを組み込み、硝酸イオンと亜硝酸イオンの同時分析が可能であることを示した。

水沢らは、p-ヒドラジノベンゼンスルホン酸と新トリンダー試薬がペルオキシ二硫酸塩の存在下で酸化カップリング反応して黄橙色の色素を生成する反応がセレン(IV)により接触的に加速されることを利用した微量セレン(IV)の高感度なFIA法について報告した。分析諸条件の検討により、0-500 ng/mLの範囲で直線性のより検量線が得られ、検出下限濃度は2 ng/mLである。V(V), Fe(III), Cu(II)などが正の妨害を示すが、EDTA, ニリン酸やフッ化物イオンなどのマスク剤の添加により妨害を軽減できることを示した。

山根らは、従来操作が煩雑で時間を要していたセメントの化学分析をFIA法により迅速に行う方法を示した。Ca, Fe(II), Fe(III), Ti, Pb, Pなどの成分の定量法

を提案しているが、今回は特にAlの定量法について述べられた。発色試薬としてはTiの妨害の少ないエリオクロムシアニンが用いられ、Feのマスク剤にチオグリコール酸がキャリアーに添加されている。pH調整のために酢酸ナトリウム溶液と合流させる3流路系がとられている。1検体当たり分析時間は約3分であり、繰り返し再現性も1.7%と優れた再現性が得られている。

長尾らは、検出器として過酸化水素電極を用い、コレステロールエステラーゼとコレステロールオキシダーゼを固定した酵素カラムを流れの中に組み入れたコレステロールおよびコレステロールエステルの同時F I A法を開発している。すなわち、トリトンX100およびEDTAを含むリン酸緩衝液の流れに試料を注入し、これを酵素カラムに導くことにより、そこで生成した過酸化水素を過酸化水素電極で検出し、コレステロールを定量するものである。2つの酵素カラムは10方バルブで切り替えられ、コレステロールのみあるいはコレステロールとそのエステルの含量定量できる。検量線の直線範囲は 4×10^{-6} - 5×10^{-4} Mであり、検出下限濃度は 1×10^{-6} Mである。

黒石らは、日立製作所が開発したF I A装置を用いて、溶媒抽出法やカラム濃縮法を併用する流れ分析法の応用例を報告した。たとえば、メッキの品質管理のために、電解メッキ液に添加されているジピリジルをモニタする溶媒抽出F I A法を開発している。また、タイヤ用の布の管理のために、これに付着している油分を分析するためのF I A法を開発している。油分をイソオクタンに抽出し、赤外分光検出器で検出している。微量金属をキレート樹脂を充填したカラム上に濃縮し、フレイム原子吸光分析する方法をF I A法を応用し、分析の自動化を図っている。これにより、ソーダー工業でイオン交換膜の劣化に関連して分析が要望されている鉄やニッケルの定量が高感度に行われている。

青木らは、F I A法による水中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの同時定量法を開発している。すなわち、硝酸イオンと亜硝酸イオンを三塩化チタンやヨウ化カリウムで還元し、生成したNOをオゾンと反応させ、生じる化学発光量を測定して硝酸イオンと亜硝酸イオンを定量している。その際、ガラスカラムで自作した気-液分離器を利用している。亜硝酸イオンは 10^{-8} M、硝酸イオンは 10^{-7} M以上で定量できることを示している。開発した方法を、実際環境水の分析に適用し、琵琶湖の水の深さ方向の濃度分布を測定することに成功している。

小熊は、フローインジェクション分析法公定法化分科会の委員として、現在の分科会の活動状況について報告した。標準液および河川水試料中の窒素とリンのF I A計測が6カ所の研究室および会社により行われ、分析結果のクロスチェックが行われた。亜硝酸態窒素と全リンの分析値を除くと、分析結果にばらつきが見られている。この原因は定量法やその条件などが統一されていなかったこと、分析が同時期に行われなかったことが挙げられた。今回の結果を踏まえて、次回は硝酸態窒素、亜硝酸態窒素およびオルトリン酸態リンに限定し、分析法を統一し、2週間以内に分析するとしている。また、従来のJ I S法との比較にはイオンクロマトグラフ法を採用することにしている。