

溶液内の分散現象の解明—特にゾーン循環 FIA 解析式の確立の経緯について†

立教大学理学部化学科

〒 171-0021 東京都豊島区西池袋 3-34-1

成澤芳男 ‡

Elucidation of dispersion phenomena in a solution — Especially on details for establishment of analytical expressions of zone-circulating flow injection analysis†

Yoshio Narusawa‡

Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo (St. Paul's) University

3-34-1, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-0021, Japan

Computer analysis of zone-circulating flow injection analysis data have been investigated. Computer program of high-dimensional modified simplex method developed in our laboratory was satisfactorily used for resolving peaks of ZCFIA damped response curves. As a result, it was found that there were still some essential problems inherent to ZCFIA. At least, the dispersion in a flow system should not be discussed by ZCFIA, if an overlapping effect was not removed properly from ZCFIA data. It was found that there were many conflicts in the manual analysis of ZCFIA data by Li.

† Partly presented at the 30th National meeting on flow injection analysis held at Meiji University, Tokyo, December 5, 1997.

‡ 現在 : 〒 177-0044 東京都練馬区上石神井 3-19-3-102 (有) 成澤計算科学研究所
Present address: 3-19-3-102, Kamishakujii, Nerima-ku, Tokyo 177-0044, Japan. Narusawa
Computational Science Co., Ltd. Tel/FAX: 03-3929-3859 E-mail: narusawa@dd.iij4u.or.

序

本論文では溶液内の分散に関連するゾーン循環 FIA (ZCFIA) 法について、発展の歴史とそれに含まれる問題点、そしてその解決法について著者らが関わったことがらを主な題材として論じたい。著者成澤は原稿執筆の依頼を受けた段階では現職であったが、平成 10 年 3 月末日をもって立教大学理学部を定年退職した。この分野の研究に携わったものとして、これらの状況を正確に記録しておく最後のチャンスであると考えて筆を執った。ZCFIA の学問的評価と一連の論文の公表に関わって数々の問題点を含むので、この機会にきちんと整理しておくことは FIA 研究懇談会にとって重要なことであると思う。

ZCFIA は本来現象論的なものである。FIA Single-line manifold の出口と入口を直接繋いで閉鎖系流路を形成し、試料溶液を注入後、強制的に試料を循環させて周回毎に検出器に到達した試料のシグナルを解析して分散に関する解析式を導くというものである。溶液内の分散現象をより一般的に理論解析することについては、過去に多くの研究者が行って未だに解決を見ない問題が山積しており、複雑である。詳細は S. D. Kolev の総説[1]及び伊永の総説[2]があるので参照していただきたい。

ZCFIA の基となる技術そのものは既に 1985 年 Ríos ら[3]が Anal. Chem. 誌に公表しており、Valcárcel, Luque de Castro の著書[4]に引用されている。Ríos ら[3]が Multi-detection なる名称を提唱したのに対して、李・成澤は本誌 1993 年 1 号[5]に Zone-circulating FIA (ZCFIA) なる用語を提案した。これに先立って、李は 1989 年中国瀋陽における第 2 回全中国 FIA 学会[6]で ZCFIA に基づく研究の口頭発表を行ったと言っているが、講演要旨等の詳細はない。ZCFIA を検索語として STN International の文献検索を行うと 1994 年に公表した、Li, Narusawa 共著の Anal. Chim. Acta 誌の論文[7]が最初に挙がってくる。

上に記したが、ZCFIA は Single-line manifold による FIA 流路の入口と出口を繋ぐだけという単純な回路を構築する[5,7]。その流路に試料溶液を導入し、後はポンプにより強制的に試料を循環させる。スペイン・コルドバ大学の Ríos らの研究では、シグナルは振動しながら減衰するが、試料の送液速度を早くすると振動パターンが密になり、やがてシグナルが一定値に収束する。また、試料量を多くしてゆくと、最後にはシグナルはある一定の高い値に収束するという基本的な結果を報告している[3]。その後、李・成澤は ZCFIA の軸方向分散に関する論文を本誌に報告し、3 つの基本的な解析式を提案した[8]。

初期の研究

李永生氏は 1992 年 4 月より、博士課程後期課程学生として私の指導の下で立教大学においてゾーン循環の研究を推進した。初期段階では主として ZCFIA の有用性が整理された[5,7,8]。ZCFIA の特徴は一度測定系を設定すると、流速を変化するだけで多くのデータが得られ、分散に関するいろいろな関係式が求められるということであった。我々はそれらを整理検討することで、分散に関する新しい解釈ができると期待し、また多くの問題が解決できると考えていた。このとき提案された解析式は基本的には 6 つであった[5,7,8]。すなわち半径方向分散に関してはコイル長と流速の関係式、滞留時間と流速の関係式、コイル長と滞留時間の関係式[5,7]及び軸方向分散に関しては 2 つの解析式と半径方向分散と軸方向分散に関する統一的な関係式[8]が提案された。しかしながら、この時点での解析式はごく定性的なものであって、各減衰パターンは指数函数的に取り扱えるものであるという主張が主な内容であった。すなわち、これらの一連の解析式及び関係式のパラメータはいずれも大雑把な範囲しか示すことができなくて、それらの関係式がどのように妥当なのかに関する検証も全くないのが実状であった。そこで、より定量的な研究、例えば、指数部分の具体的な数値の決定などが必須であると考えてコンピュータによる数値解析を試みることにした。

コンピュータ解析

解析に関する基本的な構想を練って 1993 年 10 月に解析を開始した。まずはじめに実測の ZCFIA データはそのままでは順序に逆転があったり、誤差を含んでいて解析に供すことができない。それでカーブのスージングを行った。このとき用いたのは UBASIC の自作の解析プログラムである[9]。このプログラムの適応性に関しては十分検討してあり、本解析に使用できることを確認してある。我々が提出した初期の解析式では分散度 D から 1 を引いて対数をとると、コイル長の対数と流速の対数に関して直線回帰でフィットできるはずである[10]。他の 2 つの関係式[5,7]についても事情は全く同じである。指数部分のパラメータ μ については初期の関係式をそのまま適用する限り、すべての実験条件で共通値でなければならないので、この点についても最適化を行なう必要がある。いわば三重の最適化という複雑なアルゴリズムが必要なのである。すでに公表したデータ[5]を用いてこの計算を遂行したが、正味 2 ヶ月半程を要した。この解析法と解析結果を纏めて 1994 年 1 月にソフトウェア学会に投稿したのが文献番号 10 の論

文である。得られた係数 K とパラメータ μ の数値が相互に consistent な結果であることから、計算化学的には意味のある結果が得られたが、流体力学的に妥当であるかどうかの検証を行わなければならない。

この困難なコンピュータ解析の過程が新たな問題を浮き彫りにしたと言ってもよい。このコンピュータ解析の結果が明らかにしたことは、オリジナルの ZCFIA データにおける減衰振動曲線は、測定の後半部分ではもっとシグナルが小さくならなければならないということである。すなわち、初期の ZCFIA データは半径方向分散を過小評価している可能性があるということであった。我々はこの点に関して十分な検討を加えるべき必要性を痛感した。なお、FIA では分散 (dispersion) と拡散 (diffusion) は区別してそれぞれ異なる意味として使用される。簡単に言えば、分散は細管中での移動に伴う試料ゾーンの広がり、そして、拡散は試料の移動なしでも濃度勾配によって時間の経過とともに起こる試料ゾーンの広がりを意味する。詳しくは成書[4]もしくは Ruzicka, Hansen の成書[11]を参照されたい。それでこれ以後は解析式における分散の取り扱いを根本的に改めることにした。分散の影響をより詳しく考察した新しいモデル (Fig.1 ~ Fig.3) を考案し、さらに一歩進めた解析結果 (Fig.4 と Fig.5) を加えて ACA 誌に投稿した。これが文献番号 12 の論文である。軸方向分散についても同じように解析を行って、ACA に投稿した。これが文献番号 13 の論文である。これらの論文 (特に 13) では、研究の初期の段階では定数になると考えられていた係数 K_6 及び指数部分のパラメータ値 μ_4 が、実際には定数にならず、大変複雑な値となることが Fig.6 に明確に示されている[13]。この点について、1994 年 12 月第 25 回 FIA 研究討論会当時の著者らの講演要旨には、問題点としてペリスタポンプによる分散現象の攪乱の問題、フローセルの構造の問題、細管の継ぎ目の問題等を挙げて解釈しているが、分散に及ぼす影響は複雑で、問題を正しく解明するに到らなかった。ただし、そのとき既に ZCFIA においてサンプルゾーンが整然と循環しているなら、シグナル面積は物質質量に比例して一定であるはずなので、各ピーク的面積を重ね合わせて仮想 ZCFIA シグナルを求めたらどうなるかという点の指摘を行った。ZCFIA の減衰振動曲線がサンプル量に応じて系が固定されれば常に一定の値で収束するという点を指摘した。すなわち、解析に必要なのはシグナルのオーバーラッピングの正しい処理なのである。ここにおいて問題解決の方向は決定したと言える。事実、早い時期から Zaolan Fang が ZCFIA に内在する問題点に注意していたこともあるようだが[14]、以上のような経過を辿りつつ、簡単な指数式で取り扱い得るとした初期の ZCFIA 解析式の問題点が決定的に明らかにされたのである。

我々はその後、20 次元程度の高次元用改良シンプレックスを開発して見事に ZCFIA の波形分離に成功した[15]。この結果を 1997 年 1 月のオランダの国際会議 ICFA97/JAFIA で発表した[16]。この研究は一般には目立たなかったのかも

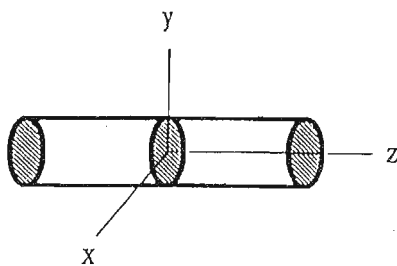


Fig. 1 Three dimensional coordinate of dispersion and diffusion

Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Anal. Chim. Acta*, 296, 129 (1994).

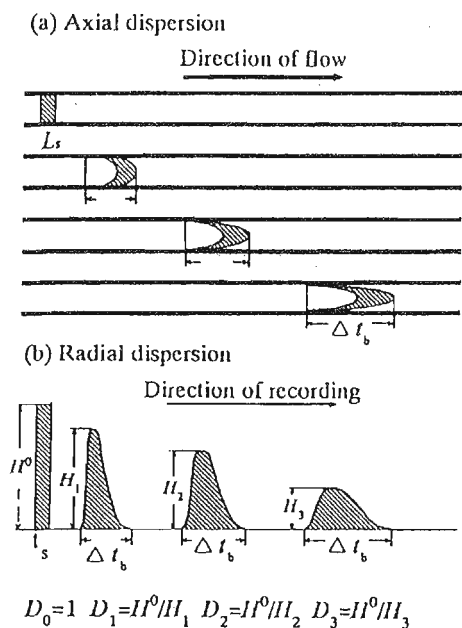


Fig. 2 Schematic representation of dispersion: (a) axial, (b) radial

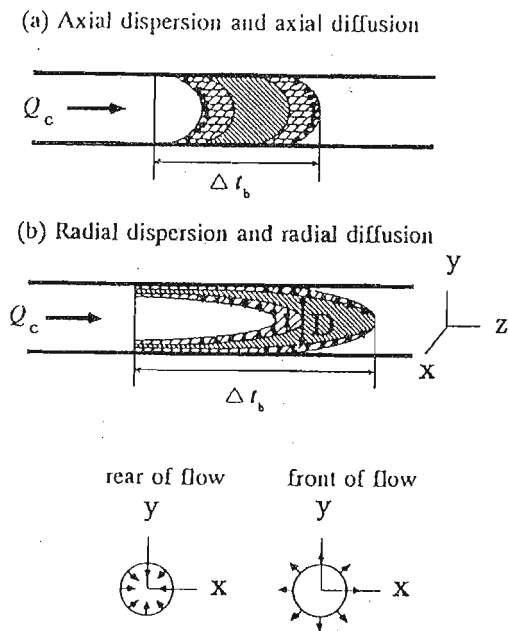


Fig. 3 Schematic representation of dispersion-diffusion model

Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Anal. Chim. Acta*, 296, 129 (1994).

$$\log(D-1) = \log K_1 + \mu_1 \log L_r + \mu_2 \log Q_c$$

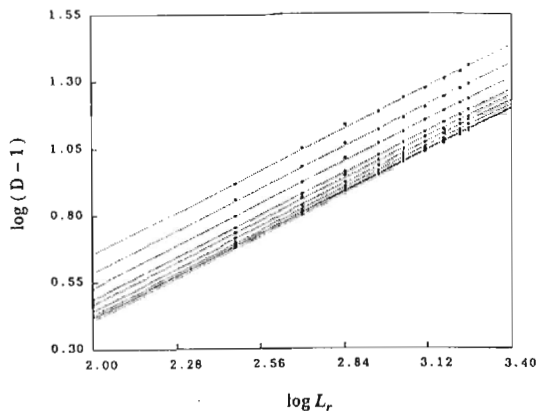


Fig. 4. Relationship between $\log(D-1)$ and $\log L_r$ at each constant value of Q_c . Slope and intercept give μ_1 and a_1 , respectively. Values of Q_c (ml/min) are 1.02, 2.25, 3.80, 5.84, 7.39, 9.03, 10.7, 11.9, 12.6 and 13.2 from top to bottom.

$$\log(D-1) = \log K_1 + \mu_1 \log L_r + \mu_2 \log Q_c$$

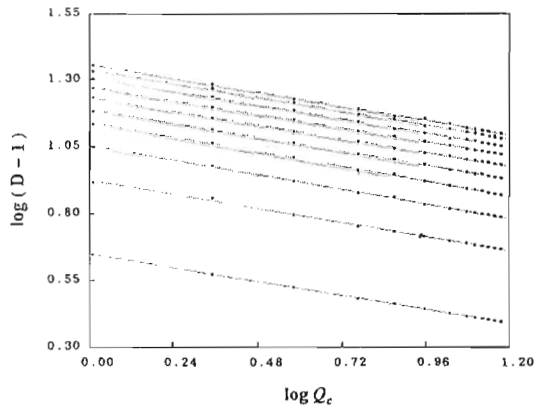


Fig. 5. Relationship between $\log(D-1)$ and $\log Q_c$ at each constant value of L_r . Slope and intercept give μ_2 and a'_1 , respectively. Values of L_r (cm) are 100, 300, 500, 700, 900, 1100, 1300, 1500, 1700 and 1800 from bottom to top.

Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Anal. Chim. Acta*, 296, 129 (1994).

$$\log(D-1) = \log K_6 + \mu_4 \log(D_A - \theta_1)$$

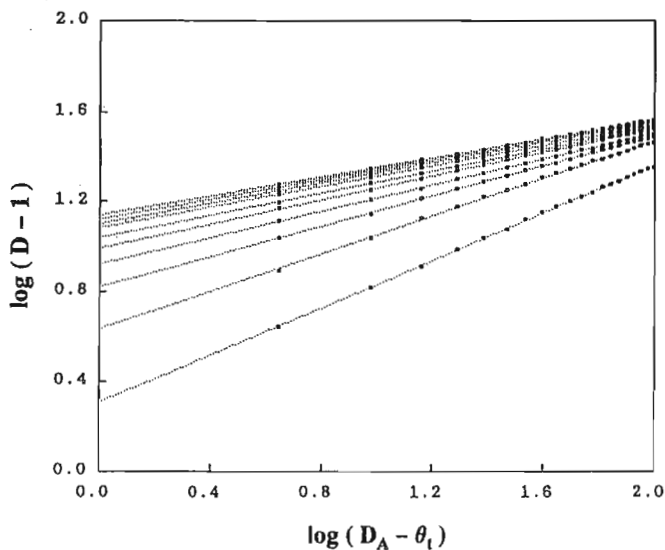


Fig. 6. Relationship between $\log(D-1)$ and $\log(D_A - \theta_1)$ under each constant L_r . Slope and intercept give μ_4 and $\log K_6$, respectively. Values of L_r (cm) are 100, 300, 500, 700, 900, 1100, 1300, 1500, 1700 and 1800 from bottom to top, respectively.

Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Anal. Chim. Acta*, 309, 227 (1995).

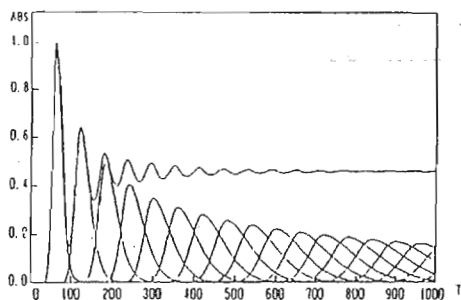


Fig. 7. Schematic representation of ZCFIA signal.

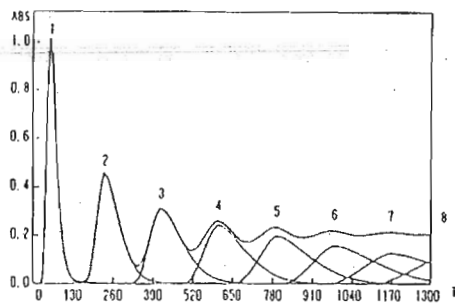


Fig. 8. Peak separation of ZCFIA signal. PS (pump scale): 70 (see text).

Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Talanta*, 45, 519 (1998).

しれないが、オーガナイザーの G. D. Christian 教授の目に止まったようである。論文は *Talanta* 誌に投稿され、1998 年 3 月号に掲載された [17]。Fig.7 は第 1 ピークと第 2 ピークの情報のみから減衰振動曲線の各ピークが同一面積になるように解析したものである。これからコンピュータ解析により予想された後半部分でのシグナルがもっと小さくならなければならないことが波形分離でも追認できた。更に Fig.8 は当研究室で開発された高次元用改良シンプレックス法の適用により波形分離し、その結果を合成して元の減衰振動曲線と一致することを確認した。同教授からは、本年 8 月の ICFA98 に論文を発表するようにとの要請を受けている [18]。既に定年退職している状況であるが、是非ともこの機会に ZCFIA の発展の歴史と現状について国際会議の場で講演したいと考えている。以上、ZCFIA の歴史と発展について、著者が深く拘わったことがらに重点をおいてまとめた。

参考文献

1. S. D. Kolev, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **308**, 36.
2. T. Korenaga, *BUNSEKI*, 1995 (2), 145 (in Japanese). And references cited therein.
3. A. Ríos, M. D. Luque de Castro, and M. Valcárcel, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 1803.
4. M. Valcárcel and M. D. Luque de Castro, *Flow-Injection Analysis — Principles and Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1987.
5. Y. -S. Li and Y. Narusawa, *J. Flow Injection Anal.*, 1993, **10**, 66 (in Japanese).
6. Y. -S. Li, presented at the Second Chinese National Conference on Flow Injection Analysis, Sheng Yang, 19-21 October 1989.
7. Y. -S. Li and Y. Narusawa, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **289**, 355.
8. Y. -S. Li and Y. Narusawa, *J. Flow Injection Anal.*, 1994, **11**, 68 (in Japanese).
9. Y. Narusawa and Y. Miyamae, *J. Chem. Software*, 1993, **1**, 99 (in Japanese).
10. Y. Narusawa and Y. Miyamae, *J. Chem. Software*, 1994, **2**, 1.
11. J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, Wiley, New York, 2nd Ed., 1988.

12. Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **296**, 129.
13. Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **309**, 227.
14. Zaolan Fang, Private communication to Y. -S. Li in 1989.
15. Y. Miyamae, C. -L. Zhang, and Y. Narusawa, *J. Chem. Software*, 1995, **2**, 159 (in Japanese).
16. Y. Narusawa and Y. Miyamae, Partly presented at the 8th International Conference on Flow Injection Analysis, ICFIA97/JAFIA held in Orlando, Florida, January 12-16, 1997.
17. Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Talanta*, 1998, **45**, 519.
18. Y. Narusawa, The Ninth International Conference on Flow Injection Analysis, ICFIA98 to be held in Seattle, Washington, August 23-27, 1998.
19. Y. -S. Li and X. -F. Gao, *Lab. Rob. Autom.*, 1996, **8**, 171.