

シーケンシャルインジェクション分析装置の機能と可能性

浅野 泰一

有明高専 一般教育科 〒836-8585 福岡県大牟田市東萩尾 150

1. はじめに

1974年の春に、フローインジェクション技術(FI)が湿式化学分析の分析の簡便・自動化を指向した新しい手段として提案されて以来、既に4半世紀が過ぎ去ろうとしている。この間、FIは、ICP、ICP-MS、AA、蛍光、電気化学、UV/VISなどを検出器として、様々な分野で研究やその応用に活用されて、現在までに約10000報近い報文が報告されている。この技術は、その検出法が多岐にわたるため、固有でしかも汎用の分析機器(FIA)として特定し難いのも事実である。FIAの歌い文句は、簡便・迅速、省試薬、省エネ、低コスト、非熟練、微量試料、耐環境性、連続性、自動化、効率性、信頼性など、時代にマッチした良いことづくめである。しかしながら、FIAは、4半世紀たっても、その基本的な考え方のコストパフォーマンスの良さにもかかわらず、特化した機器は見かけても、市販の汎用FIAが、我々の周りに、溢れているわけでもない。関係者が、尽力しているにも係わらず、JIS化されたわけでもない。EPA法でFIAが公に採用されているのは、現在のところAAのみである(1998年3月現在)。このような現象は、「何故なのか」改めて考えてみる必要がある。

一方、海外に目を向けると、FIは誕生の地であるデンマークから、基礎研究の場をアメリカに移して、流れ系による化学反応場の解析法とその化学計測への応用という観点で、FIからシーケンシャルインジェクション(SI)へと着実に進化している¹⁾。FIからSIへの進化は、結局のところ、FIは研究の手段や特機およびホビーには成り得ても、産業界のフィールドに受け入れられなかったということが、その発端であると考えられる。FIは、送液ポンプをペルスタルチックポンプからステップモーター付きの双方向性シリンジポンプに代えることによって、FIの持つ送液性能の難点が解決され、SIへと新たな展開が開かれたものと考えることが出来る。そしてまた、SIは折から急速に普及してきたPCをこれに結び付け、指令塔兼アナライザーとすることによって、新しいタイプの分析機器すなわちに化学反応計測コンピューターというべきものにまとめられるている。文献によるとこの試みは、1990年に開始されたとされている¹⁾。このスムーズな方向転換には、当事既にAlitea社(スウェーデン)のRovasによって、僅か700US\$というコストパフォーマンスのよい制御可能な双方向性マルチチャンネル・ペルスタルチックポンプを作る技術が、確立されていたということ忘れてはならない。このことは、裏方的な隠れた技術の存在が、技術の進歩には不可欠であるということを示している。その後、毎年SIに関する研究が積み重ねられ^{2,3)}、1996年に至ってUV/VIS汎用化学分析計としての当面の方向性が見い出された。SIに関する研究成果の大きな特色は、化学反応の場を固相表面とするビーズ技術の導入である。これによりSIは、FIに較べてその研究対象領域を一段と広げ、流れ計測の分野に新しい可能性を見出したといつてよい。これらの研究成果を踏まえて、1997年には主として化学反応場解析用の研究支援機器⁴⁾としてシーケンシャルインジェクション分析装置FIALab-3100の名でAlitea Instruments USA(fialab@flowinjection.com, <http://www.flowinjection.com>)より市販されるに至っている。

この冬、筆者はワシントン大学化学科FIALabに遊学し、FIALab-3100の計測システムを組み立てた後、溶液系とビーズ系で基本的な定量プログラムを作成、そのプログラムに基づいて検量線の作成、定量という一連の操作を体験する機会を得た。これらの体験から、この機器は、研究用としては勿論のこと、一般の湿式化学分析計としても近未来指向であり、大きな可能性を持っているとの印象を得た。以下にその概要をのべるので湿式流れ計測に関心を持つ方々の興味を引けば幸いである。なお、ビーズ技術の概要については、「ぶんせき、98年11号」⁵⁾に解説があるので、ここでは製品化されているジェットリングセル(ビーズ対応セル)の構造にふれるに留める。

2. システムの構成と装置の組み立て

FIALab-3100の計測システムは、双方向性24000ステッパー付きシリンジポンプ、反応場としてのホールディングコイル、マルチポート電動バルブ、混合コイル、検出器、光源、光ファイバーケーブル、UV/VIS用PCボード、Windows対応型コンピューターで構成される。図1に示したように、各ユニットをつなぎ、コンピューターにPCボードをセットすると計測システムが完成する。計測のためのソフトウェアは、出荷時にインストールされている。シリンジは、250, 500, 1000, 2500, 5000 μ lの5種類が用意されており、2500 μ l

のシリンジを用いた場合、 $1\mu\text{l}$ の安定送液が可能である。送液チューブは、内径 0.1 から 0.5mm のものが用意されており、目的対象によって使い分けができる。検出器は、5種類用意されている 200nm – 5micron までと適用可能な波長の範囲は広い。測定セルには、通常のプロースルー型であるZセルとビーズ対応型のジェットリングセル(Jセル)が用意されている。Jセルは、図2に示したように、 24VDC リレー付きステンレスロッドが上下することによって、ビーズをセル内に保持したりセル外に洗い流すことができるようになる。ロッドとセル流路の間には約 0.1mm の隙間があり、キャリア溶液はこの隙間からセル外に排出される。従って、計測信号はセル内に詰まったビーズを透過する光を計測することになるので、SIではFIに較べて信号強度は増大する。この技術を用いれば必要に応じて流路に簡単にカラムを作ることができ、SIによる化学計測の多様化が実現できることになる。FIAlab-3100システム構成ユニットの基本構成は、sequential solution handling systemと検出器からなる。これらの価格は、前者が約 $13000\text{US\$}$ 、後者が約 5000 から $7000\text{US\$}$ である。

3. 化学反応のプログラミング

FIAlab-3100では、化学反応場の計測プログラムは自分で組まねばならない。ケミストが計測プログラムを組むために、分かりやすい計測用コマンドが提案されている。FIAlab-3100のプログラミングは容易である⁴⁾。ポンプとバルブの作動シーケンスをdelayとdelay until doneというコマンドを巧みに使ってタイミングをとり、プログラムをつなげてゆく。SYRINGE PUMP-IN, OUT, VALVE POSITION-IN, OUT, ASPIRATE, DISPENSEおよびSTANDARD fia, Unknown fiaなどというコマンドを組み合わせて、キャリアの流量、HCへのサンプルや試薬の導入量、校正などの計測条件をプログラミングする。即ち化学反応のプログラミングである。このように、作成した計測プログラムは、オリジナルなデータとしてAnal.Chem.などで認められている⁴⁾。

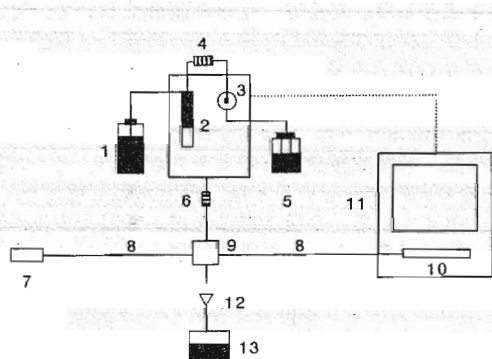


図1. FIAlab-3100の基本構成

- 1: キャリア溶液, 2: シリンジポンプ, 3: 電動バルブ,
- 4: ホールディングコイル, 5: 試薬溶液, 6: 混合コイル,
- 7: 光源, 8: 光ファイバーケーブル, 9: 測定セル
- 10: スペクトロメータ, 11: コンピューター, 12: フィルター,
- 13: 排液

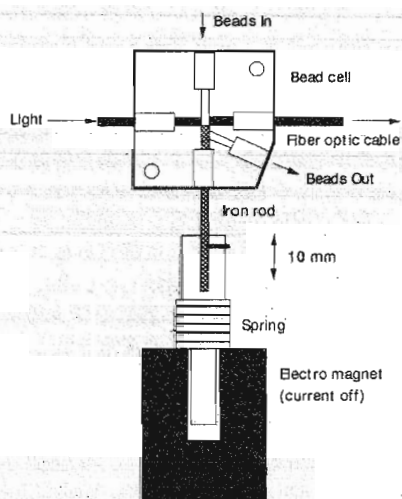


図2. ジェットリングセル外観

4. 測定方法

最初に、計測プログラムをコンピューターにインプットする。オートマチックコントロールをスタートさせると、キャリア溶液によって測定系の洗浄が行われた後、静止したキャリア溶液が満たされているホールディングコイルにサンプル、反応試薬が順次導入される。化学反応がある程度進んだ頃を見計らって、反応ゾーンが検出器に送液され、SIA信号として検出される。FIAlab-3100においては、「SIでは化学反応の計測は、全自動でなければならない」という考えに基づいて、計測は全自動的に行われる。その動きは、さながら忠実な化学反応計測用実験ロボットのようなものである。

5. 機能

FIALab-3100の主な機能は、次の通りである。データサンプリング速度可変、スペクトロメーターのゼロ・スパンおよび吸収曲線の図示、吸光度と透過率の測定、4波長同時モニタリング、SIグラムでのモニタリング、SIピークの3次元プロット、時間計測、総生データの保存、検量線の作成と再校正、検量線の棒グラフ表示、差動計測、データの棒グラフ表示、自動校正と再校正、統計量の算出、SIグラムの重ね合わせ、ピーク高さの算出、ピーク幅の算出、ピーク面積の算出、ピーク時間の計測、繰り返し計測、測定結果の印刷、測定結果のペースト、RS232C付き装置2台の制御、TTL付きエレクトロニクス16ユニットの制御、システムの自動制御とマニュアル制御など多機能にわたる。コンピューターは、各計測ユニットの制御、データ処理、計測結果の表示を担う。

6. 可能性

FIALab-3100は、PC制御によってFIを全自動SI化し、更にこれにビーズ技術を導入することによって、単なる化学成分定量装置から、簡便・高性能な化学反応解析・定量装置へと進化した。計測が全自動化されているので、ビーズ免疫法を適用して、従来SPRでしか出来ないと考えられていた化学物質・生体膜間相互作用のリアルタイム計測や操作が複雑であった免疫サンドイッチ計測などが一段と容易に出来るようになった(6, 7)。また、キャリアの流路に必要なに応じてカラムを構築することなども可能で、濃縮、抽出(8)、分離(9)操作などにも液クロなどとは異なる観点から対応できる。更に、本機器は、4波長同時計測が可能なので、官能成分などの多変量解析などへの応用も考えられる。

以上述べたように、FIALab-3100は、コストパフォーマンスのよい流れ系における化学反応場の解析・定量システムとして、研究と実用の両面で多様性を持っており、溶液化学計測の分野に新境地を開くものとして期待される。

7. まとめ

以上、今世紀末に誕生した最新の湿式化学分析計の概要を報告した。本法は、化学の領域において、流れの中で何が出来るかとの見地から考えられた物理化学的および分析化学的情報を得るための新しい機器として位置付けることができる。筆者は、FIALab-3100に研究と技術の融合を見た。FIは、SI化しビーズ技術を導入することによって、その可能性の間口を新たに拡大した。SIに関する報告は、これまでに約100報程度報告されているが、本機器によるものは現在のところまだ2報である(4, 7)。しかも現時点では、一般ユーザー用の化学分析計測ファイルが殆ど皆無なので、本機器は当面、研究支援機器と考えた方がよい。ビーズ技術やJセルにしても改良点が多々残されている。今後、やらなければならないことは、沢山あると感じた。一方、多くの内外の研究者が本機器に対して、多大な関心を寄せている。今後本機器を用いた研究成果が実り、本機器の可能性に満ちた魅力あるコンセプトが、広く一般に浸透して、この計測技術が化学計測の分野において普及することを期待したい(9)。

最後に、筆者に快く最新の機器を学ぶ機会を与えて下さったクリスチャン教授およびルシシカ教授に対して、この場を借りて心からの謝意を表したい。

文献

- 1) Jaromir Ruzicka and Graham D. Marshall, *Anal. Chim. Acta*, 237 (1990) 329-343.
- 2) Ari Ivaska and Jaromir Ruzicka, *Analyst*, July 1993, Vol. 118, 885-88.
- 3) Jaromir Ruzicka, *Analyst*, September 1994, Vol. 199, 1925-1934.
- 4) Jaromir Ruzicka and Ari Ivaska, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 5024-5030.
- 5) 山根兵, ぶんせき, 1998年第11号, 881-883.
- 6) Bodil Willumsen, Gary D. Christian and Jaromir Ruzicka, *Anal. Chem.*, 1997, Vol. 69, 3482-3489.
- 7) Jaromir Ruzicka, *Analyst*, July 1998, Vol. 123, 1617-1623.
- 8) Braian Dockendorf, David A. Holman, Gary D. Christian and Jaromir Ruzicka, *Anal. Commun.*, 35, No. 12, in press.
- 9) Armand Helbelin, Gary D. Christian and Jaromir Ruzicka, *ICFIA 98*, Abstract, 40, 1998.

Basic Specifications and Possibilities of Sequential Injection Analyzer FIA lab - 3100

Yasukazu Asano,

Laboratory of Chemistry, Ariake National College of Technology

150 Higashihagio, Omuta, Fukuoka, 836-8585, Japan

The FIALab-3100, the most compact and portable Sequential Injection Analyzer is available on the market. The system consists of a solution handling system (FIALab-3000 constructed with a bi-direction 24000 stepper syringe pump and a electric multi - position valve), a UV/VIS spectrometer, a computer, a carrier solution and some reagent solutions. The system have the strong points such as a improvement of research efficiency, a significant decrease in reagent and sample consumption, less waste generation, operator - friendly perfect automation, improved repeatability, a substantial increase in reaction speed and lower cost. This system allows entry into the exciting and rapidly expanding field of flow and sequential injection analysis in both research and practical use. Especially, introduction of bead technology into sequential injection will expand further possibilities of flow analysis. For instance, a bead cell makes a bioligand interaction assay, so far, was thought to be possible only with the use of surface sensing technique such as SPR easier than it.

And also, it is very compatible with other areas of process chemistry such as FT - IR, Flow Cytometry, Mass Spectrometry, and Fluorescence Microscopy. FIALab-3100 was born as a result of fusion of research and instrumentation technology in the evolution process of flow analysis over past 25 years. Thus, it is expected as a new instrument for wet chemistry in next generation in the field of analytical chemistry, physical chemistry and biochemistry, biophysical science, micrototal analysis and the field analysis and so on.
