

私のFIA研究を顧みて

元立教大学理学部教授
(有) 成澤計算科学研究所
取締役 成澤芳男

〒177-0044 東京都練馬区上石神井3-19-3-102
e-mail:narusawa@dd.iij4u.or.jp

FIA研究の初期

私のFIA研究の初期段階は環境試料中のシリカをいかに分析するかということであった。東ソーのTSK-gel SAXという液クロ用陰イオン交換カラムを用い、HPLC-FIA手法によるケイ酸イオン、リン酸イオン、およびヒ酸イオンの分離に関する基礎的な研究を行い、Anal. Chim. Acta誌(1988年)に公表した[1]。与座範政先生のリンの分離に関する論文を参考にさせていただいた。この研究内容を日本化学会中国・四国大会で発表した際、本水昌二先生から、実試料の分析をしてはどうかというコメントを頂いたことを記憶している。それで岡本研作氏(筑波国立公害研究所当時)から環境標準試料を入手し、シリカとリンの分析を行なうことを計画した。実試料分析ということになると、シリカに関しては分離波形がダブルピークになり、波高比が実験条件により異なるという厄介な問題に直面し、Anal. Chim. Acta誌に発表した基礎研究[1]では不十分であった。それで試料を溶融する方法を開発した。環境標準試料は揮発性成分が80~90%で試料をそのまま溶融することはできない。試料を白金ルツボに入れ熱盤上で炭化・灰化し、融剤と混ぜて溶融するという方法を開発して、1988年Fresenius Z. Anal. Chem.誌に公表した[2]。ヒ素は環境標準試料中の含有量が少なく、この方法では検出されない。ゲルマニウムも分析可能であるが、これらの成分に関しては数年の研究を要し、日本化学会誌のゲルマニウム特集号(1994年)にICP-MS法による環境標準試料中のゲルマニウム及びヒ素の同時定量と題して公表した[3]。

FIA研究の中期

1991年6月頃李永生氏(当時中国東北電学学院)から日本でリンとシリカの分析の研究をしたい旨の手紙を貰った。留学生の場合、受入側が入国管理局で来日者の在留資格証明書を入手できるように法律改正が行われた直後であった。入国管理局に足繁く通って在留資格証明書を入手し、中国の李永生氏に郵便で送った。すぐには返事が返ってこなかったが、その年の11月頃になって来日した。会ってみるとなかなかの好青年であるように思えた。中国でやっていたシリカとリンに関する研究をまとめて数編の論文を公表した。翌年4月には大学院化学専攻後期課程に私が指導教授となって進学することになった。大変研究熱心であると見受けられたので、1992年度には卒研生の指導の一部を任せたともある。この頃からゾーン循環FIA(ZCFIA)の研究が開始された。ZCFIAについては李氏が中国である程度の実験を行っており、基礎的なノウハウを蓄積していたからである[4]。この時期は他に中国から張崇良氏が来日し、私の研究室で博士課程後期課程の大学院生として定常状態流れ分析法や新滴定法の研究に従事していた[5, 6]。ZCFIAの実験では多くの情報が得られた。循環チューブ中を流れる試料溶液のゾーンの諸性質が基本的には指数関数で表現出来るというのが当時の解釈の骨子であった。1993年頃まではデータをマニュアルで解析していて、結果をAnal. Chim. Acta誌に公表した[7]。私はマニュアル解析では不十分と考えた。それで、より定量的な議論のためにはコンピュータによる解析を行う必要があるのではないかと李氏に相談をもちかけた。ところが、全く意外なことに李氏は「コンピュータは自分に関係がないから、先生が勝手

にやってくれ」という返事であった。しかたなく、私は研究の継続と深化の観点から、当時大学院前期課程の宮前雄一氏と共同してZCFIAのためのコンピュータ解析のプログラム開発と解析の研究に着手した。約3ヶ月の解析の後1994年1月に結果を、*J. Chem. Software*誌に投稿した[8]。その後、分散のモデルを新しく構築し、さらに解析を進め、結果を*Anal. Chim. Acta*誌に1994年と1995年に2報公表した[9, 10]。しかしながら、1995年は私のFIA研究におけるもうひとつのターニングポイントを数える年となった。それまでのZCFIAデータの解釈に関して決定的な疑問が抱かれたのである。すなわち、1995年の*Anal. Chim. Acta*誌[10]に発表した、軸方向分散と半径方向分散の指数係数の関係を示すグラフ(Ref. 10 Fig. 6)を精査すると一本の直線関係を示さず、コイル長(L_c)の違いによって切片と勾配がそれぞれ異なるという結果になっていたからである。よく考えてみれば、これはZCFIAデータはすべて指数関数で解釈できるとする前提が成り立たないことを意味している。従来解釈に誤りがあると結論されたのである。

FIA研究の後期

それでこの問題を解明するために全く別のアプローチをすることになったのである。私は研究の初期の段階でZCFIAの減衰振動曲線を解析的に解くという計画をしたことがあった。数学を専門とする研究者に相談したが、この計画は結果的に用いるべきパラメータ数が非常に多くならざるをえなくなるだろうという理由ですぐにあきらめざるをえなかった。そこで今度は多変数を含むシミュレーションプログラムを開発し、*J. Chem. Software*誌(1995年)に発表した[11]。これを用いてZCFIAの波形解析を行ったのである。我々はZCFIAデータが単純な指数関数では表せなくなる原因は循環における試料ゾーンの重なりにあると考えた。すなわち、ZCFIAの最初の2つないし3つ目のピークはそれほどサンプルの循環による問題を含まないから、そのピークデータによって各種パラメータを設定して、そのあとに続く減衰振動曲線のシミュレーションを続けていくと、振動ピーク

の後の方になるにしたがって実験値とのフィットが悪くなるのをみきわめたのである。すなわち、原因がZCFIAではサンプルの周回遅れによるオーバーラッピングの問題であることが明らかとなり、ZCFIAデータを単純な指数関数で解釈する方法は根本的な欠陥を含んでいることになるのである。単純な指数関数を仮定して求めた数値を用いては、溶液内の分散の問題を議論することはできないと結論された。この事実は*Talanta*誌(1998年)に公表した[12]。

参考文献

- [1] Y. Narusawa, *Anal. Chim. Acta*, 204 (19 88) 53.
- [2] Y. Narusawa, T. Katsura and F. Kato, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 332 (1988) 162.
- [3] Y. Narusawa and I. Matsubara, *Nippon Kagaku Kaishi*, (1994) 195 (in Japanese).
- [4] Y. -S. Li, Presented at the Second Chinese National Conference on Flow Injection Analysis, Sheng Yang, 19-21 October 1989.
- [5] C. -L. Zhang and Y. Narusawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (1994) 2994.
- [6] C. -L. Zhang and Y. Narusawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (1997) 593.
- [7] Y. -S. Li and Y. Narusawa, *Anal. Chim. Acta*, 289 (1994) 355.
- [8] Y. Narusawa and Y. Miyamae, *J. Chem. Software*, 2 (1994) 1.
- [9] Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Anal. Chim. Acta*, 296 (1994) 129.
- [10] Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Anal. Chim. Acta*, 309 (1995) 227.
- [11] Y. Miyamae, C. -L. Zhang and Y. Narusawa, *J. Chem. Software*, 2 (1995) 159 (in Japanese).
- [12] Y. Narusawa and Y. Miyamae, *Talanta*, 45 (1998) 519.

後書き

この度フローインジェクション分析研究懇談会より学術栄誉賞をいただきました。私の研究が賞に値すると思っていなかったので、望外の喜びであります。ここに記して関係の方々に厚く御礼申し上げます。

最近の我が国研究者の国内外における発表を見聞すると以前に増して国際的に評価されるようになっております。従って、今後益々外国から研究者が集まり、国内外の研究者との国際的な共同研究もその機会が増してくると思えます。研究成果のプライオリティの問題については、今後一層留意して研究を進められるよう祈念します。