



Flow Analysis I (Amsterdam)

喜納 兼勇

琉球大学地域共同研究センター
機能材料研究所

高知会館で開催された第46回フローインジェクション分析講演会(10・7)で Marek Trojanowicz 教授(以下、マレックさん)と会い、26年ぶりにおおいに歓談できたことは嬉しいことであった。第1回フローアナリシス(1979, Sept. 11-13, Amsterdam)への日本からの参加者は石橋先生と喜納の二人だけで、そのとき以来である。彼は電気分析化学が専門で、液膜型イオン電極の調査のために九州大学には二度程来られたこともあり、石橋先生とは旧知の間柄であった。第8回フローアナリシス(2000, Warsaw)の実行委員長を勤められたので、本会の多くの方が彼の気さくな人柄をよくご存知と思う。日本学術振興会の招きで岡山大・本水研究室に3ヶ月ほど滞在中とのことだった。高知での2日後に、マレック御夫妻は沖縄にも来られ本島南部の太平洋を望むホテルで数日をのんびり過していただいた。紫外線のきつい真っ昼間を避けて、日差しの柔らかな朝夕の海水浴をすすめた。それでも真っ赤に日焼けして岡山に戻っていかれた。マレックさんとの再会を契機に、第1回フローアナリシスに参加したときの前後を回想してみたい。

1979年の春ごろ、ヨーロッパからの呼びかけに石橋先生は参加を躊躇しておられたが、あの頃の Invitation Letter にはまだ威力があり、いくつかの財団からの援助で参加できることになった。喜納は会議のあと、欧州のいくつかの試薬会社との商談をまとめるということで会社から派遣してもらった。ただし、JALの団体旅行ゼロオプション(行きと帰りの日が決まっているだけで、あとは自由行動)を利用する格安プランであった。成田からアンカレッジ(給油地)までは搭乗時間が長く感じられたが、オランダ・スキポール空港までは寝ている間に着いてしまった。スキポール空港駅でユーレイルパスに使用開始のサインしてもらいその後のヨーロッパ内の移動はすべて鉄道を利用することにした。オランダの取引先である J. T. Baker 社が手配してくれた宿はホテルオオクラだった。レストランには日本式の坪庭などがあり、外国に来た感じがしなかった。

9月10日の登録をかねたレセプションは Elsevier 本社の会議室であったが、クッキーとコーヒーで歓談する極めて簡素なものだった。ブダペスト工科大・ブンゴール研のクララ・トースさんらの顔もみえていた。翌日の講演会場の RAI 国際会議場は通常はモーターサイクルの見本市会場ということであり、大会当日の朝まで会場設営に追われている状態であった。特別講演の最初はテクニコン社の Snyder 博士で空気分節連続流れ方式と FIA の比較が述べられた。続いて Ruzicka 教授が FIA の原理と実際の応用例をきれいなスライドで示した。空気分節が無いだけに分散のフローパターンを自在に利用でき、研究者の工夫次第でいかようにも発展できる可能性を感じさせるものであった。石橋先生は Ga の蛍光分析で Al の妨害を速度論的にマスクできることを示した。ルモガリオンとの錯形成速度に両者で約 1000 倍の差があることに基づいて、ミキシングコイルの長さで反応時間を調節すれば、反応速度の遅い Al の妨害なく蛍光測定できた。講演のあと、Congratulation! といって握手を求めてきたのは Bo Karlberg 博士(当時アストラ

製薬) だった。カールベルグさんはビタミン B₁ の蛍光分析と医薬品のクロロホルムへの分配係数を FIA で測定できることを講演し、マレックさんは自作の鉛電極で硫酸イオンを検出する間接法を報告していた。ブラジルからの参加者でパリの空港でトランクを盗まれたという人がいた。検出ピークも手書きの OHP フィルムで堂々と講演しているのには驚かされた。われわれには考えられない度胸である。石橋先生はスライドを二部作成し、ネガフィルムも持参し紛失に用心しておられた。夕方の歓迎会はアムステルダム市内の観光遊覧船の中で行われた。甲板で煙をあげながら鰻(eel)と鱈(herring)が焼かれていて夜店のような雰囲気であった。帰国途中の石橋先生とはコペンハーゲンで落合い、一緒にデンマーク工科大学の Ruzicka, Hansen 研究室を訪問した。Lego ブロックでプレートに固定された FIAstar の装置や、恒温室でガラス電極とガス透過膜を使った炭酸ガス測定の実際をみせていただいた。廊下の突き当たりに、大きな世界地図が貼られていて、FIA の報告のなされた国に赤いピンが立てられていた。その数は 10 本程度だったが、約 15,000 報もの論文が出版されている今日では、全世界にピンが立っているのではなからうか。

石橋研究室で FIA に関心をもたれるようになったのは、定例のセミナーで Ruzicka, Hansen の第一報「迅速連続フロー分析法の新概念」(*Anal. Chim. Acta*, 1975)の文献紹介がきっかけである。しばらくして、石橋先生が理学部と座範政先生の所でリンの分析に FIA を利用していることを聞きつけてこられた。同郷のよしみもあり、さっそく見学させていただいた。大学院生の平井幸雄さんによって組み立てられていた装置は、協和精密のダブルプランジャーポンプ、セプタム型のインジェクター、テフロンコイル、分光光度計のシングルラインであり、レコーダーには再現性の良いピークが記されていた。ポリリン酸の分解に苦心して、かなり長いコイルを使用していること、油浴の加熱槽、それにバックプレッシャーコイルを付けていることに工夫を感じた。

わが国における FIA 研究は、この与座 - 平井グループの研究を先駆けとし、多くの共鳴を得て全国に広まっていった。この手法が蛍光分析の迅速化にも役立つことを直感し、直ちに石橋研究室でも FIA の研究がスタートした。大学院生の白石勝彦君が大環状化合物を用いるカリウムの溶媒抽出蛍光定量をテーマにしていたので、これを FIA に適用することにした。FIA があらゆる反応を細管内でおこなう閉鎖系であることも溶媒抽出に適している。蛍光測光であるので相分離の必要もなく、水・有機溶媒の乳濁液でも再現性の良い検出ピークが得られた。速報にまとめたところ即日受理された。(Received 21, Accepted 22, *Talanta*, 1978) 溶媒抽出 FIA では反応コイルにテフロン管を使用することが重要でガラス管を用いてはうまくいかない。水相の分節と有機相の隣接界面でのみ抽出が起こるのではなく、テフロン内壁が有機溶媒で濡れる事によって壁面に有機相の薄膜ができ、注入された水滴が有機相の鞘の中を流れる抽出モデルが明らかになった。

(Imasaka, *Anal. Chim. Acta*, 1981) 石井大道先生も細管中で溶媒抽出を行う実験を試み、空気中で有機相と水相を分離していても水相から有機相への抽出が起こることを見出しておられる。(第 42 回分化討論会、1982) この場合、水相と有機相とは直接接触しているわけではないので、いったんテフロン管内壁に吸着した金属錯体が有機相に抽出される機構で説明できる。近年、チップを用いたマイクロリアクターの研究が盛んになってきているが、内壁の濡れの性質(親水性、疎水性)を意識的に利用した研究がもっとなされても良いように思う。

ポルトガルで第 10 回フローアナリシス(2006, Porto, Portugal)が 6 日間に渡って開催される。この 30 年を展望するよい機会になるものと期待される。URL は <http://www.ff.up.pt/flow10> である。