



流れ分析におけるアンペロメトリー検出の効用

東京薬科大学名誉教授

高村 喜代子

電気化学的酸化還元反応に基づく電流を捉える、いわゆるアンペロメトリック計測型検出は、流れ分析における検出法としていまさら珍しい方法ではない。しかし筆者の思い違いかもしれないが、いまひとつ汎用されているとまではいえない感がする。誰でもごく気軽に利用するのを阻む潜在的理由は、もしかしたら電気化学に対するある種のアレルギーにあるのかも知れない。でも、この方法では電気化学的に活性な物質しか検出されないで、他法に比べて選択性が優れているという大きな特徴がある。もちろん感度も優れている。この点から見ると、「複雑、多量のマトリックス中の微量成分を測定する」ことの多い生体成分、食品成分分析などに有用な場合が多い。

筆者は 1980 年始めごろから、フローシステム用電流計測型検出器の試作と利用を行ってきた。まず手がけたのが、柑橘類果実に含まれる生薬成分の一つであるシネフリン (Synephrine) であった。試料抽出液の紫外・可視スペクトルは複雑な含有成分によるたくさんのピークを現すのに比し、試作した検出器が描く HPLC のチャートにはシネフリンとその類縁化合物 (*N*-methyltyramine) に対応する 2 個のピークしか見られず、そのシグナルの単純さに驚かされた。この検出法の適用は実試料中の上記 2 者の定量だけにとどまらず、ピコモル・レベルのシネフリン光学異性体の分離定量をも可能にした。さらに、たった 1 個のミカンでも、摂取後の尿中シネフリン濃度の経時変化を計測することができた。

HPLC/電流計測型検出は、カテコールアミン類のようなフェノール性化合物の定量に非常に有効である。たとえば、緑茶に含まれるカテキン類の光学異性体の分離定量、ならびに緑茶摂取後の血中カテキン濃度の経時変化追跡にもきわめて好結果が得られている。今日の健康食品ブームを背景に関心が高まっているカテキン類の分離定量は意義が大きいと思う。

もう一つの具体例として、筆者らによる種々の有機酸類の FIA/電流計測型検出法に触れよう。一般に脂肪酸類あるいはカルボン酸類は容易には酸化還元反応

を受けない。そこで、キノンのボルタンメトリーを利用して、これら弱酸を電気化学的に検出する方法を考案した。実際には、ビタミン K₃ のようなキノンの電解還元を酸の検出に利用した。キノンを水、アルコールのような両性溶媒中、非緩衝条件下で還元すると、ボルタモグラム上に 1 段のキノンの還元ピークが出現する。この溶液中に酸が共存すると、キノンの還元電位が約 0.2 V 程度正電位側にシフトするために、新たな還元ピークが出現する。この新ピークの高さが酸濃度に比例する事実を測定原理としている。

そこでカーボン電極内蔵のフロー型酸測定装置を作製し、これを検出器とする FIA 系を構築した。キノンと過塩素酸リチウムを含む水もしくはエタノール溶液をキャリアー液とする、単純な一流路系であった。これによれば、実試料中に混在する酸類の総濃度に対応するフローシグナルが得られたので、酸の総量の測定が可能であった。本法は従来の滴定法よりはるかに高感度で精度も優れ、簡易な操作で 1 試料につき 1 分という迅速分析を可能ならしめた。実際にこの方法を油脂中遊離脂肪酸総量 (油脂酸価) の測定、果汁やコーヒーなどのカルボン酸類の定量、リパーゼ、エステラーゼなどの酵素活性測定などに応用して好結果を得た。

本法では、キノンをメディエータ役の試薬に利用することにより、酸の検出を容易ならしめた。また、この検出器は HPLC 用検出部としても有用であり、種々の有機酸の分離定量にも成功した。流れ分析以外の応用例としては、この原理を利用して電池駆動型の小型酸度センサーを開発した。いずれにせよ、酸測定の原理が従来法のように中和滴定に基づく限り、簡易迅速な自動計測用小型デバイス化は困難である。キノンをメディエータとする本法は従来法とまったく発想の軌を異にすればこそ、それを可能ならしめたといえよう。

上記の例でお判りのように、アンペロメトリー検出法は感度・選択性に優れた有用な方法である。アンペロメトリー検出法がさらに気軽に利用されるよう、願うところ大である。