

新奇な化学反応が変えるフロー分析の世界



茨城大学 五十嵐 淑郎

「ゆく川の流れはたえずして、しかももとの水にあらず。よどみに浮かぶうたかたは、かつ消えかつ結びて久しくとどまるためしなし。」誰もが知っている方丈記の冒頭の一節である。FIA 分析を考える時、この一節が頭に思い浮かぶのは筆者だけであろうか。たえまない流れの中によどみができ、混合が起こる。この流れのまじわりこそ化学反応を生み出す原点と見ることができる。本稿では、はなはだ恐縮ではあるが筆者のこれまでの研究の流れを、よどみながら話を進めてみたい。

1984 年のフローインジェクション研究会発足当時、まだ、駆けだしの研究者であった筆者は、高感度分析試薬であるポルフィリン、触媒、微量スペクトル分析などのキーワードで研究を展開していた。関連する反応には、配子交換反応、金属イオン交換反応、光分解反応、酸化還元反応、疎水性会合反応などがある。新しい化学反応を見つけ出すたびに、純粋に自然現象の織りなす化学を楽しんでいたように思う。もちろん、これらの反応は数多く FIA にシステム化され、実用分析に応用されてきた。一方、ポルフィリンはモル吸光係数が 50 万にも及ぶ高感度試薬ではあるが、Lambert-Beer の法則から推算されるように、通常の分光光度計では 10^{-8} M 以下の濃度の金属イオンを定量することに限界があった。この時点で筆者が先の展望を考えた時、この限界を乗り越えるだけでなく、サイエンスの根幹に迫れる高い目標点を設定しなければならないとの決意を持った。七転八倒のあげく筆者の出した答えは“極限計測”である。1 リットル中の 1 分子あるいは 1 イオンの分析法の創造である。1 mol/L (あるいは 1 M) は、1 リットル中に 6.02×10^{23} 個 (アボガドロ数) の分子あるいはイオンが存在する。この個数の桁数を見ただけでも、とてつもない頂きに目標があることが容易に理解できるであろう。まず、手始めに、到達可能な目標から出発することにした。それが、現状を超える“超”のつく分析法である。現状値を 10^3 倍あるいは 10^{-3} 倍超えたところに現状にはない新しいコンセプトがあり、そのコンセプトこそ極限計測への入り口になると考えた。当時研究していた水溶性ポルフィリンの接触分解反応では、触媒の Ru^{3+} 1 個が

200 分子のポルフィリンを分解する。触媒のターンオーバーだけを考えると単純に 200 倍の増感効果を生み、触媒の検出限界は 10^{-10} M に達した。しかし、ポルフィリンの新しい分解機能を見出した側面はあるが、既存の接触分析法の概念を越えるものではない。その後 (1995 年頃)、“反応系の中に触媒となる物質を大量に増加させることはできないか”と考えた。Ru が Ru-ポルフィリン錯体を分解する発想である。予想では、この接触分解反応は急速に進み、反応開始直後に急速な減衰曲線が現れると思われた。ところが、一定の吸光度がしばらく続いた後、突然反応が進行し、Ru-ポルフィリン錯体はすべて分解されてしまった。目視的には、Ru-ポルフィリン錯体の青色が分解物の黄色に変化する。反応途中で青色と黄色の混色である緑色を生じ、青色から緑色に変わる時間を計測すると超微量の触媒計測ができる。現在、 Ru^{3+} の 10^{-14} M が検出できている。速度定数を仮定したシミュレーションでは、理論上、20 分間で触媒を 10^{-30} M (30 万リットル中の 1 イオン) まで検出することが可能である。“極限計測”ができる新しい化学反応を 1 つ手に入れた。この反応をフロー系に応用したことは言うまでもない。CoBRA フローシステム¹⁾ はこうして生まれた。現在は、“光るまでの時間を計測する：化学発光法 (iTem-CL 法)”の装置化を行なっている²⁾。自然現象の多くが微弱発光を持つことから、シグナル強度計測に依存しない iTem-CL 法は、新奇な反応が数多く潜む未開拓の領域である。

極限計測は、筆者の夢かもしれないが、理想的な化学反応に出会うことができれば必ず微量分析の世界が変わり、フロー分析の世界も変えることができると信じている。FIA は HPLC, IC, CE などの既製の機器分析法と比較すると、新奇な化学反応を受け入れるだけの度量があり、また多様性がある。そこが FIA の真価ではないだろうか。FIA の今後の発展を期待したい。

- 1) 五十嵐・加藤：J.Flow Injection Anal., 24, 87(2007).
- 2) 五十嵐ら：日本分析化学会第 58 回年会講演予稿集 p.364(2009) および特許出願 2009-207976.