

### FIA システムの設計に魅せられて

小 熊 幸 一

#### はじめに

筆者のフローインジェクション分析 (FIA) との付き合いは、多分 1978 年に始まったと思われる。当初はまったくの手探り状態で、今にして思えば苦笑してしまうほど無茶苦茶な実験をしていた。例えば、ガラス管を細工して作ったフローセルを島津 UV-180 型ダブル・ビーム型分光光度計のセル室に取り付け、ひどい脈流を発生するデルタポンプと、動きの悪いスライド式のインジェクターを使って着色溶液を蒸留水の流れに注入し、FIA シグナルらしきものをペンレコーダーで記録した。フローセルの形状が適切でなかったために得られた検量線はひどく湾曲してしまっただが、シグナルの再現性は予想外によかったことが印象に残っている。

以来、クロマトグラフィーによる分離分析に加えて、ささやかながら FIA に関する研究に 30 年余りにわたって携わってきた。筆者を FIA のとりこにしたものは、苦心して設計した FIA システムが目的の分析を達成したときの喜びであった。また、FIA と長年にわたって関わる過程で、FIA の研究そのものにおいて、さらには FIA の研究を通じた多数の方々との交流の中で、それぞれ楽しい思い出ができ、千葉大学に奉職した長い年月に彩りが添えられたように思う。本稿では、その懐かしい思い出の一端を述べてみたい。

#### 稚拙な FIA システムでスタート

Ruzicka と Hansen が発表した FIA の論文に感化され、上記のように若干見当違いな実験で FIA に対する取り組みがスタートした。しばらくして、国産のペリスタポンプが入手でき、島津製作所のカタログに内容積 0.3 mL の吸光光度分析用フローセルを発見、早速購入して分光

光度計のセル室に取り付けた。その結果、直線性のよい検量線が得られるようになり、望月正君が熱心の実験してまとめた各種銅合金中の銅の定量法を FIA の最初の論文として「分析化学」誌に技術論文として発表することができた。

上記に続いて取り組んだ仕事は、黒田六郎先生が長年研究されて来られたケイ酸塩分析の自動化であった。その際にこだわったことは、米国の Ingamells が提案したメタホウ酸リチウム融解法で調製したケイ酸塩試料溶液を共通の出発試料溶液として、目的元素を次々と定量しようとしたことである。この融解法は、もともと原子吸光法での試料溶液調製に使われていたもので、融成物を希塩酸に溶解してもシリカの析出が起これずに保存できることに着目した。当研究室で考案したケイ酸塩の主成分と中成分の FIA による定量法を Fig.1 に示す。望むらくは FIA システムに一つの試料溶液を注入するだけで全目的成分が同時定量できることであったが、そのようなシステムを開発できなかったことが心残りである。

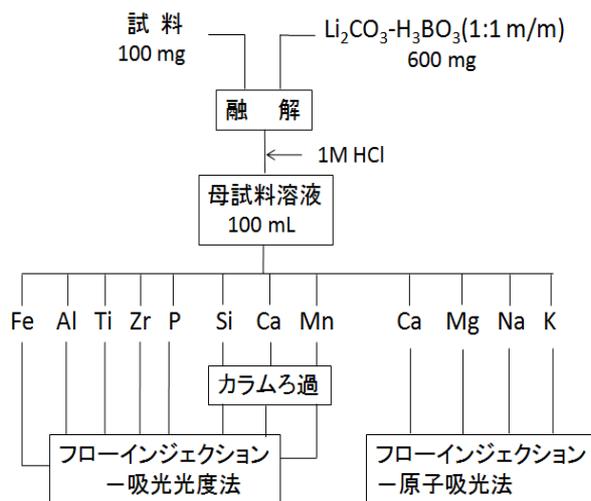


Fig.1 FIA によるケイ酸塩の体系的分析

## Fe(II)のFe(III)への光酸化とその応用

1987年の10月に熊本大学で日本分析化学会第36年会が開催された折、修士課程の学生であった奈良正君が山形大学工学部阿部重喜研究室の発表が面白かったと教えてくれた。その内容は、タイロン並びに酢酸イオン共存下でFe(II)が空気酸化される際の反応速度を測定し、Fe(II)とFe(III)を同時吸光度定量するものであった。阿部研究室では、反応開始後1分ごとに反応液を分取して吸光度測定していたため、これをFIAによって簡便化しようと思いついた。そのとき着目したことは、FIAではキャリヤー流量を一定に保つことによって、分析成分と検出試薬との混合から検出までの時間、すなわち反応時間を制御できるという、空気分節流れ分析法にはないFIAの特長であった。また、まったくの思いつきであったが、紫外線の照射でFe(II)の酸化が促進されるのではないかと考え、秋葉原の電気街で買い求めた6Wの殺菌灯に長さ2m、内径1mmのポリエチレンチューブを巻き付けて使ったところ、予想通りFe(II)の定量的な酸化が確認できた。一方、Fe(III)の還元には、硝酸銀の希硝酸溶液に金属亜鉛片を加えて銀を析出させ、これをPTFEチューブに詰めた小さなカラムを利用した。また、そのころRiosらが報告したマルチ検出を採用することも試み、Fe(III)と全鉄の同時定量、Fe(II)、Fe(III)、Ti(IV)の同時定量を達成し、発表することができた。これらの研究成果は、奈良君が阿部研究室の研究発表を聴き、それに興味を持ってくれたお陰と感謝している。さらに、これらの研究をした期間は「化学の面白さは反応にあり」を堪能したひととき一時であり、今なお忘れられない。

## 分離・濃縮と検出とのオンライン化

卒業研究の時から長らくイオン交換クロマトグラフィーを扱ってきたこともあって、FIAシステムに分離・濃縮用のカラムを比較的容易に

導入することができ、ケイ酸塩中のジルコニウムの定量はその最初の例である。陰イオン交換樹脂をPTFEチューブに詰めてカラムを作り、希硫酸溶液系からZr(IV)をカラムに吸着させてマトリックス成分から分離し、塩酸で溶離するとともに溶出液にアルセナゾIII溶液を加えて吸光度検出した。実験台上でカラム分離し、溶出液を処理して全容フラスコ中で発色させて吸光度測定する従来法に比べ、分離と検出をオンライン化した本法は極めて簡便であることを実感した。

その後、Pb(II)に高選択的な樹脂(PbSpec<sup>®</sup>)が市販されていることを三浦勉さん(日本分析センター、現産総研)から教えて戴き、早速、鉄鋼と河川水中の鉛のFIA定量に応用した。PbSpec<sup>®</sup>は、疎水性樹脂にクラウンエーテルを担持したもので、その名のとおり鉛を選択的に吸着し、しかも小体積のシュウ酸アンモニウム水溶液あるいは希硫酸溶液で溶離回収できる優れた特性を持っている。具体的には、1 $\mu$ gの鉛を1mL、50mL、100mLいずれの1M硝酸溶液からPbSpec<sup>®</sup>のカラムに吸着させても、0.1Mシュウ酸アンモニウム溶液で溶離してフレイム原子吸光法(FAAS)で検出するとピーク高さはまったく同じであった。そのため、FAASの従来法の検出感度を100倍改善できた。これらの成果は、日産化学工業(株)から博士後期課程に社会人入学していた関達也さんの学位(博士)論文の一部を構成している。PbSpec<sup>®</sup>は、上記の他、海水中の鉛の定量や釉薬から溶出する鉛の迅速定量にも応用した。

その他の吸着剤としては、従来のイオン交換樹脂やキレート樹脂、種々の試薬を担持した樹脂などを利用して環境試料や鉄鋼中の微量元素の定量を構築した。手作りのイオン交換カラムの例をFig.2に示す。それらの研究を進める過程で体得した経験則は、FIAシステムに組み入れる程度の小型カラムに金属イオンを捕集したい場合、その金属イオンは約1000を超える分

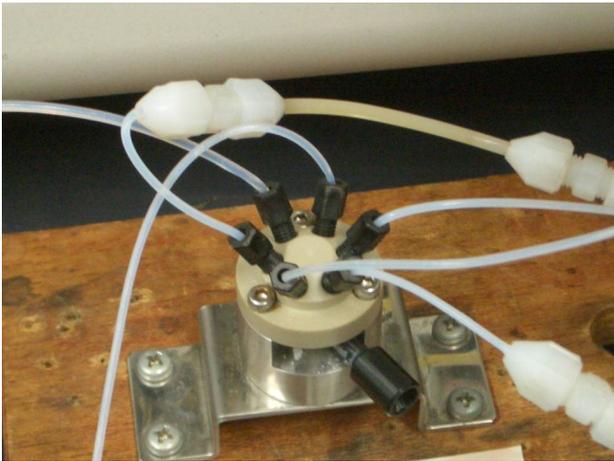


Fig.2 手製の分離濃縮用イオン交換カラム

配係数を持つ必要がある，ということである。また，通常のイオン交換樹脂は吸着力が強く，定量的な捕集に利用できるが，一般にイオン交換樹脂から目的イオンを回収するために多量の溶離液を必要とするため，濃縮率が思いの外小さい，ということである。したがって，カラムを用いてオンライン濃縮する場合には，目的成分を容易に溶離できる吸着剤と溶離液の組み合わせを選択することが肝要であることを痛感した。

いずれにせよ，試料溶液を2時間ほどかけてイオン交換樹脂カラムに通し，カラムに吸着した金属イオンをさらに1時間以上かけて溶離し，吸光度法により定量していた頃を思い返すとき，FIAによる自動化でもたらされた分析時間の短縮は驚異的と言える。

## FIA 研究を通じた人的交流

FIA 研究会（後に FIA 研究懇談会）には，会の設立当初から参加し，多くの方々から研究についてご指導を戴くと同時に，学会（研究）活動の楽しさを教えて戴いた。また，Flow Analysis や ICFIA へは諸般の事情で大分遅れて参加し始めたが，ツアーを組んで一緒に参加した日本の研究者の皆さんのお陰で珍しくかつ楽しい思い出がたくさんできたことを感謝している。さらに，外国人研究者との交流も回を追うごとに密になり，国際会議への参加が楽しみになった。今でも思い出すのは，プラハでの ICFIA'99 の折，初対面の Prof. G. D. Christian (Gary) から「ネクタイをしていると切ってしまうぞ」と話かけられたことである。以来，Gary の形式にとらわれない率直な態度を見習おうと心がけてきたが，「形式に拘る日本人」から未だ脱出できていない。

## 謝辞

引込み思案の筆者が，FIA 講演会や Flow Analysis, ICFIA に参加し，充実した学会活動ができたのは，本水昌二前委員長，酒井忠雄現委員長を始めとする本研究懇談会の皆さんのお陰であり，心から感謝の意を表します。また，本稿執筆の機会を戴いた今任稔彦編集委員長にお礼申し上げます。