

2010 年度 フローインジェクション分析研究懇談会 各賞受賞者

2010 年度 JAFIA の各賞受賞者が下記の通り決定しました。受賞者の方々の栄誉を称え、ますますのご健勝とご研究のご発展をお祈りいたします。

(1) FIA 学術賞 (FIA Award for Science)

Assoc. Prof. Spas D. Kolev (School of Chemistry, The University of Melbourne, Australia)

業績「Development of flow injection and sequential injection analyzers for environmental and industrial monitoring and analysis」

Assoc. Prof. António Osmaro Santos Silva Rangel

(Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa, Portugal)

業績「Development and application of flow-based techniques to food and environmental analysis」

手嶋紀雄 氏 (愛知工業大学工学部 准教授)

業績「環境・生体負荷物質評価のための高機能フローインジェクション分析」

(2) FIA 進歩賞 (FIA Award for Younger Researchers)

大下浩司 氏 (吉備国際大学文化財学部 講師)

業績「新規反応系に基づく高機能フローインジェクション分析法の開発」

(3) FIA 技術開発賞 (FIA Award for Technical Development)

阪本一平 氏 (矢部川電気工業株式会社 代表取締役)

寺本要一 氏 (同 開発室室長)

大島真由美 氏 (同 研究員)

業績「フローコントローラーの開発とそのイムノアッセイ法への応用」

(4) FIA 論文賞 (FIA Award for Original Papers)

中村栄子 氏 (横浜国立大学大学院 教授)

庄司 貴 氏 (同 大学院生)

業績「Flow injection analysis with spectrophotometry for ammonium ion with 1-naphthol and dichloroisocyanurate」 *J. Flow Injection Anal.*, **26**, 37–41 (2009).

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

Spas D. Kolev

**Associate Professor and Reader,
School of Chemistry, The University of Melbourne, Australia**



Born 1958; **Qualifications:** M.Sc. (Chemistry) University of Sofia (1982, Bulgaria); PhD (Analytical Chemistry) Budapest University of Technology and Economics (1988, Hungary); **Academic Positions:** Senior Assistant Professor (1988-1990, University of Sofia, Bulgaria); Research Fellow (1990-1992, University of Twente, The Netherlands); Principal Assistant Professor (1992-1996, University of Sofia, Bulgaria); Research Fellow (1996-2001, La Trobe University, Australia); Lecturer (2001-2003, The University of Melbourne, Australia); Senior Lecturer (2003-2007, The University of Melbourne, Australia); Associate Professor and Reader (2007-present, The University of Melbourne, Australia); **Honorary Appointments:** Adjunct Senior Research Fellow (1998-present, University of South Australia); Honorary Research Associate (2001-present, La Trobe University, Australia); Visiting Professor (2004, 2006, 2008, Miyazaki University, Japan); **Awards:** Ronald Belcher Memorial Award (1988, Pergamon Press); Lloyd Smythe Analytical Division Medal (2009, Royal Australian Chemical Institute); JAFIA Medal (2010, Japanese Association of Flow Injection Analysis); **Membership of Editorial Boards:** Environmental Modeling and Assessment (1996-present, Springer); Sensors (2001-present, MDPI, Basel); International Journal of Analytical Chemistry (2008-present, Hindawi); Talanta (2010-present, Elsevier); Editor-in-Chief of Membranes (2010-present, MDPI, Basel)

Mathematical Modeling of Flow Injection Analysis Systems

Mathematical modeling in Flow Injection Analysis (FIA) plays a crucial role in understanding the principles of this powerful analytical technique. Model simulations provide a better understanding of the physicochemical processes involved in the generation of the analytical signal. The results obtained allow the optimization of the design and operational parameters of FIA systems in terms of sensitivity, sampling rate and selectivity. In this way the amount of experimental work required to achieve these goals can be carried out more efficiently.

Numerous mathematical models of FIA systems employing ideas from different scientific areas (*e.g.* statistics, chemical engineering, artificial intelligence, chromatography) have been developed so far [1-16]. Depending on the availability of information regarding the relationships between the parameters of the modeled systems, two different modeling approaches have been employed.

In one of these approaches the FIA system is described only on the basis of its input-output relationships without taking into consideration the real processes responsible for the transformation of the input into output. The associated models are often referred to as “black box” models and they are generally applicable within the region of experimental data used for their development [1,16]. The simplest “black-box” models, from a mathematical point of view, are the so-called regression models. They are based on the use of equations (*e.g.* polynomials, power or exponential functions) relating a response variable (*e.g.* peak height, travel time, dispersion volume) and several predictor variables (*e.g.* flow rate; sample volume) [1]. The use of artificial neural networks [17] or impulse-response functions [18] allows the construction of more sophisticated “black-box” models which have higher predictive power and can take into account the influence of the individual components of the modeled systems.

The other approach in the mathematical modeling of FIA systems is based on the

comprehensive theoretical understanding of the physicochemical processes taking place, and the ability to describe these processes mathematically. Such models are often referred to as analytical-experimental models [1,16]. In the case of simple flow configurations, this involves the use of fundamental physicochemical constants (*e.g.* diffusion coefficients, kinetic rate constants) and directly measurable parameters (*e.g.* flow rates, geometrical dimensions) only. However, in most cases, due to the complexity of the systems of interest, the corresponding models include empirical parameters that can only be determined experimentally. Analytical-experimental models can be further subdivided into probabilistic and deterministic models [1,16]. The former models view processes at the molecular level, where movements of particles are stochastic in nature. Most probabilistic models employ the “random walk” approach [19,20]. The great majority of the deterministic models applied to FIA systems have been borrowed from chemical engineering and are in most cases either distributed-parameter models or lumped-parameter models [21,22].

The distributed-parameter models take into account detailed variations in behaviour of the system from point to point and are represented by the so-called dispersion models (*e.g.* convective-diffusion equation [23-25], axially-dispersed plug flow model [26-27]), which are based on the analogy between mixing in actual flow and a diffusional process; as a result of this they use diffusion equations with modified diffusion coefficients.

Lumped-parameter models are suitable for the mathematical description of systems where variations in behaviour from point to point throughout the modeled flow system are relatively small and therefore can be ignored. The system can be viewed as homogeneous with respect to its properties and dependent variables. The tanks-in-series models are typical representatives of the lumped-parameter models and they view the flow system as composed of a finite number of ideally mixed tanks connected in series [21,22]. These models have been used frequently for the description of FIA systems [28,29].

A critical comparison of the mathematical models outlined above with respect to their predictive power, the complexity of their mathematical treatment, and the requirements for computation time when applied to FIA systems of different complexity, has revealed that the axially-dispersed plug flow model offers an acceptable compromise between the conflicting requirements for mathematical simplicity and predictive power. It can therefore be used as the basis for a unified approach to the modeling of FIA systems [16].

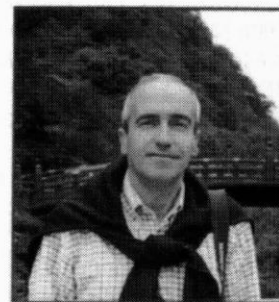
References

- [1] *Theoretical basis of Flow Injection Analysis* in SD Kolev and ID McKelvie (Eds) *Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques*, Elsevier (2008); [2] *Flow Injection Analysis*, Wiley (1988); [3] *Flow-Injection Analysis: Principles and Applications*, Horwood (1987); [4] *Flow Injection Atomic Spectroscopy*, Dekker (1989); [5] *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VCH (1993); [6] *Anal. Chem.* **50** (1978) 832A; [7] *Anal. Chem.* **53** (1981) 20A; [8] *Trends Anal. Chem.* **1** (1982) 188; [9] *Anal. Chim. Acta* **154** (1983) 1; [10] *Anal. Chim. Acta* **179** (1986) 1; [11] *Chemické Listy* **81** (1987) 243; [12] *Crit. Rev. Anal. Chem.* **17** (1987) 231; [13] *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* **45** (1990) 1045; [14] *J. Chromatogr. Sci.* **29** (1991) 258; [15] *Anal. Chim. Acta* **267** (1992) 1; [16] *Anal. Chim. Acta* **308** (1995) 36; [17] *Anal. Chim. Acta* **20** (1992) 127; [18] *Anal. Chim. Acta* **214** (1988) 77; [19] *Anal. Chim. Acta* **165** (1984) 227; [20] *Anal. Chim. Acta* **194** (1987) 49; [21] *Process Analysis and Simulation. Deterministic Systems*, Wiley (1968); [22] *Adv.Chem.Eng.* **4** (1963) 95; [23] *Talanta* **28** (1981) 11; [24] *Anal. Chim. Acta* **158** (1984) 67; [25] *Anal. Chim. Acta* **229** (1990) 183; [26] *Anal. Chim. Acta* **185** (1986) 315; [27] *Anal. Chem.* **60** (1988) 1700; [28] *Anal. Chim. Acta* **268** (1992) 7; [29] *Anal. Chem.* **56** (1984) 943; [29] *Anal. Chim. Acta* **200** (1987) 1.

António Osmaro S. S. Rangel

Associate Professor, Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa, Porto, Portugal

Born 1962; Degree in Chemistry, University of Porto, 1985; PhD, Universidade Católica Portuguesa, 1991; Post-doc scholarship researcher, Loughborough University, UK, 1992; Director of the Centre of Biotechnology and Fine Chemistry, Porto, 1998-2004; Associate-Director of Escola Superior de Biotecnologia and/or member of the Direction Board, 1997-2004; President of the Scientific Board of the Escola Superior de Biotecnologia, 2010; Editorial Advisory Board member of *Analytica Chimica Acta* and Associate member of *Journal of Flow Injection Analysis*; President of the Analytical Division of the Portuguese Chemical Society.



Development and application of flow-based techniques to food and environmental analysis

Food and environmental samples present a high level of complexity and variability, which make them quite a challenge for the analytical chemist. These samples have to undergo a number of physical and chemical manipulations before the instrumental measurement. The research activity has been focused in making a contribution to devise flow-based techniques to handle the abovementioned analytical treatments in foods (wine, beer, dairy, vegetables) and environmental (natural waters, effluents, soils, plants) samples. Special emphasis has been devoted to present robust and simple manifolds that could preferentially be able to perform the whole analytical process, avoiding the need for sample treatments (dilution, pre-concentration, separation) before its introduction into the manifold. Additionally, these methods aimed to require reduced amounts of reagents and produce low amounts of effluents.

Concerning flow-based methods for food analysis, a number of major outputs could be cited: a) sequential injection/lab-on-valve biochemical kinetic assays [1,2]; b) flow techniques to study dynamic bioprocesses like cod-desalting [3], sugar fermentation, with enzymatic monitoring of glycerol production [4], and study of phosphate leakage from lactic acid bacteria induced by phenolic acids [5]; c) spectrophotometric methods for assessing anti-oxidant properties in different foods [6-8]; d) automation of the determination of several parameters in wine like ethanol, using the enzyme either in solution [9-11] or immobilized [12], glycerol [10,11] sugars [13], organic acids [14-16], sulphur dioxide [17-20] and carbon dioxide [20] with in-line gas-diffusion, titratable acidity [15], metals [16, 21-23], the turbidimetric determination of sulphate [24], and also flow-based methods for monitoring dairy products [25-27] and vegetables [28], mainly using flow injection and sequential injection analysis, with spectrophotometric and potentiometric detection; e) multi-commuted system for the atomic absorption determination of mercury, using cold vapour atomization [29]; f) implementation of in-line digestion of foods aided by UV radiation [30-32] and in-line separation methods, either gas-diffusion for the determination of sulphur dioxide [17-19, 33], or with an in-line immobilized reducing agent [34].

Regarding flow-based techniques for environmental analysis, the main issues involved: a) development of flow-based techniques for the determination of trace levels of iron and phosphate in waters, using long pathlength liquid waveguide capillary cells [35-37] or solid phase extraction with a luminescence phosphate optosensor [38]; b) sequential injection and multi-commuted methods for the determination of routine parameters like phosphorus [39], also involving a standard addition method in SIA [40], nitrogen species [41], alkalinity [42], chlorine, employing an alternative reagent with lower toxicity

(tetramethylbenzidine) [43] or with gas-diffusion separation [44], hardness [42], metals [45-48], sulphate [49,50], and chloride in waters (river, estuaries and sea water) displaying different working ranges with the same manifold [51]; c) in-line treatment for separation of the analytes from the matrix [48, 52], digestion aided by microwave radiation [53], direct introduction of plants resorting to slurry sampling [54], and in-line extraction of the analyte from soils [55].

A parallel line of research was devoted to monitoring phytoremediation studies of soils [56] and the use of constructed wetlands to treat industrial liquid effluents [57].

Some reviews could also be mentioned involving sequential injection analysis of waters [58] and wines [59], multi-commuted flow techniques for the determination of iron [60], turbidimetric and nephelometric flow analysis [61], flow analysis in general [62], chemiluminescence phosphorus analysis [63], and elemental soil analysis [64]. A book chapter on food, beverages and agricultural applications was also published [65].

As final comments, I would emphasize the merits of the sequential injection approach to provide robust manifolds for multi-determinations, for achieving different dynamic ranges with the same manifold and for manipulating samples in a way similar to batch systems (particularly useful for complex treatments like digestions). Flow injection systems are quite simple and useful in many circumstances and do not require computer control. Multi-commuted, multi-pumping systems, and microSIA/lab-on-valve, together with miniaturised spectrophotometers, electrochemical, and other detector devices, are quite valuable tools for increasing the portability of the apparatus. Anyway, I think the choice for one or a combination of flow-based approaches must be made according to each particular analytical challenge.

I would also like to thank all my co-workers and colleagues who made this work possible, as well the funding institutions.

References

- [1] *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 2071-2075 (2010);
- [2] *Talanta*, **77**, 494-499 (2008);
- [3] *Food Control*, in press (2010);
- [4] *Appl. Biochem. Biotech.*, **160**, 1664-1673 (2010);
- [5] *Microchim. Acta*, **159**, 87-93 (2007);
- [6] *Anal. Chim. Acta*, **592**, 193-201 (2007);
- [7] *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5241-5246 (2006);
- [8] *Talanta*, **68**, 207-213 (2005);
- [9] *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 19-23 (2006);
- [10] *Anal. Chim. Acta*, **458**, 131-138 (2002);
- [11] *Anal. Chim. Acta*, **416**, 205-210 (2000);
- [12] *Am. J. Enol. Vitic.*, **50**, 259-263 (1999);
- [13] *Talanta*, **52**, 59-66 (2000);
- [14] *Anal. Chim. Acta*, **366**, 187-191 (1998);
- [15] *Analyst*, **123**, 661-664 (1998);
- [16] *Talanta*, **81**, 1735-1741 (2010);
- [17] *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 3415-3422 (2009);
- [18] *Anal. Chim. Acta*, **427**, 279-286 (2001);

- [19] *Analyst*, **125**, 1501-1505 (2000); [20] *Analisis*, **28**, 77-82 (2000); [21] *Anal. Sci.*, **12**, 889-891 (1996); [22] *Analyst*, **121**, 1047-1050 (1996); [23] *Am. J. Enol. Vitic.*, **41**, 284-288 (1990); [24] *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 59-64 (2003); [25] *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 6887-6890 (2004); [26] *Int. Dairy J.*, **16**, 1442-1447 (2006); [27] *Food Control*, **15**, 609-613 (2004); [28] *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **31**, 1071-1109 (2000); [29] *Anal. Sci.*, **22**, 861-864 (2006); [30] *J. Food Sci.*, **67**, 3280-3283 (2002); [31] *Ital. J. Food Sci.*, **14**, 9-16 (2002); [32] *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366**, 112-115 (2000); [33] *J. Inst. Brew.*, **104**, 203-205 (1998); [34] *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **38**, 533-544 (2007); [35] *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, **7**, 795-802 (2009); [36] *Microchem. J.*, **93**, 153-158 (2009); [37] *Talanta*, **77**, 527-532 (2008); [38] *Anal. Chim. Acta*, **506**, 17-24 (2004); [39] *Anal. Chim. Acta*, **572**, 148-154 (2006); [40] *J. Flow Injection Anal.*, **20**, 187-192 (2003); [41] *Anal. Methods*, **1**, 195-202 (2009); [42] *Anal. Sci.*, **20**, 1205-1210 (2004); [43] *Talanta*, **72**, 1186-1191 (2007); [44] *Talanta*, **68**, 268-273 (2005); [45] *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, 1171-1179 (2008); [46] *J. AOAC. Int*, **88**, 639-644 (2005); [47] *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 119-122 (2002); [48] *Talanta*, **62**, 395-401 (2004); [49] *Water Res.*, **37**, 4243-4249 (2003); [50] *J. AOAC International*, **84**, 59-64 (2001); [51] *J. Environ. Monit.*, **4**, 458-461 (2002); [52] *J. Environ. Monit.*, **11**, 228 - 234 (2009); [53] *Talanta*, **64**, 1283-1289 (2004); [54] *Anal. Sci.*, **24**, 601-606 (2008); [55] *Microchem. J.*, **83**, 75-80 (2006); [56] *Plants Indigenous to Esteiro de Estarreja - Potential for Heavy Metal Phytoremediation*, In *Soil Remediation*, Edited by Lukas Aachen and Paul Eichmann, New Science Publishers (2009); [57] *Water Res.*, **41**, 1790-1798 (2007); [58] *Anal. Chim. Acta*, **648**, 7-22 (2009); [59] *Anal. Chim. Acta*, **513**, 3-9 (2004); [60] *Trends Anal. Chem.*, **25**, 583-588 (2006); [61] *Spect. Lett.*, **39**, 547-579 (2006); [62] *J. Flow Injection Anal.*, **19**, 3-8 (2002); [63] *Talanta*, **66**, 341-347 (2005); [64] *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **31**, 1051-1109 (2000); [65] *Food, Beverages and Agricultural Applications*, pag. 513, In *Comprehensive Analytical Chemistry, Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques*, Vol. 54, Edited by S. D. Kolev and Ian D. McKelvie, Elsevier (2008).

2010年度 日本分析化学会・フローインジェクション分析研究懇談会
フローインジェクション分析学術賞

手嶋紀雄君

Norio TESHIMA

愛知工業大学工学部准教授

1968年7月長野県に生まれる。1996年3月筑波大学大学院博士課程化学研究科修了(博士(理学)の学位取得)。1996年4月日本学術振興会特別研究員, 1997年4月筑波大学助手(化学系), 1998年4月愛知工業大学講師(工学部応用化学科), 2001年4月同助教授。2007年4月同准教授(職名変更), 現在に至る。2003年8月から1年間テキサス工科大学留学。日本分析化学会「ぶんせき」・「分析化学」誌編集委員, 中部支部庶務・会計幹事, FIA研究懇談会事務局, 本誌編集委員等歴任。



【業績】

環境・生体負荷物質評価のための高機能フローインジェクション分析

手嶋紀雄君の業績は, 新規レドックス反応の設計と FIA への導入, 反応速度を用いる FIA, 新しい流れ分析法・デバイスの開発に大別され, これらの成果は, 環境水, 排水, 医薬品, 生体試料中の環境・生体負荷物質の評価に応用されている。以下に主な研究の概要を紹介する。

1) 新規レドックス反応の設計と FIA への導入 同君は, 金属イオンのレドックス電位が, 配位子との錯形成により大きく変化することに着目し, その効果をポテンシオメトリーにより理論的に検討した。その結果, 1,10-フェナントロリン(phen) [1,2]または2,4,6-トリス(2-ピリジル)-1,3,5-トリアジン(TPTZ) [3]の存在下で Fe(III)が V(IV)を定量的に酸化することを明らかにした。逆反応であるニリン酸存在下の Fe(II)による V(V)の還元反応を組み合わせ, 飲料水中の V(IV,V)の FI 同時分析に応用し, V は 5 価として存在することを解明した[3]。また Nitro-PAPS の存在下で Fe(III)が Co(II)を酸化することを見出し, 生成物である Fe(II)-Nitro-PAPS 錯体の吸光度を利用する Co の FIA を開発し, Co 合金やリョウブ中の Co 定量に応用した[4]。Fe(II)と Cu(II)とのレドックス反応を用いる天然水の金属錯化容量(CC)のリバース FIA は, Al, Zn, Cd, Pb といった多種の金属 CC 値を初めて同一方法で評価した研究である[5,6]。一方, ヒドロキシルアミン(NH₂OH)とホルムアルデヒド(HCHO)との縮合反応によって残留する NH₂OH による Fe(III)-phen 錯体の還元反応を用いて, 排水中 HCHO の FIA を開発した[7]。

2) 反応速度を用いる FIA 反応速度分析法の1つである接触分析法を用いると, 触媒元素の高感度分析を行うことができる。同君は, Fe(III)によるシステインの酸化反応に Cu が触媒として作用することを見出し, 生じた Fe(II)を phen[8]あるいは TPTZ[9]により吸光検出するサブ μg mL⁻¹Cu の FIA を開発した。同一の指示反応に複数の元素が触媒として作用する場合, 互いに妨害するが, 特定触媒の作用を増幅する活性化剤を添加することにより, Fe と Cu

を分別できることを発見し[10,11], 種々の環境水中の Fe と Cu を逐次定量することに成功した[12]。一方, 反応速度差を用いるアスコルビン酸とシステイン[13], 及びアスコルビン酸とグルタチオン[14]の FI 同時分析法を開発し, 医薬品やサプリメントの評価に応用している。

3) 新しい流れ分析法・デバイスの開発 同君は新しい流れ分析の概念の提出にも意欲的に取り組んだ。ストップフロー法の1つである Stopped-in-Loop Flow Analysis [15,16], 試薬再生 FIA[17]などである。これらは試薬の消費量並びに廃液量の削減を達成するものでユニークな手法である。一方, FIA 用のデバイスとして, マルチチャンネルフローセル[18], FEP (Fluorinated Ethylene Propylene 共重合体) Teflon[®]を用いる安価な液体コア光導波路吸光検出器[19], 新規標準ガス発生器[20]を開発し, 血清分析や呼気分析に応用した。更に熱高効率白金黒リアクター[21], FI とキャピラリー電気泳動のインターフェース[22]等, 独創的な FIA 用デバイスを創出した。

以上の研究業績はいずれも, 環境・生体化学分析の高選択性・高感度化・自動化・迅速化・マイクロ化を進展させるものであり, FIA 研究の発展に貢献するところ顕著なものがある。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文献

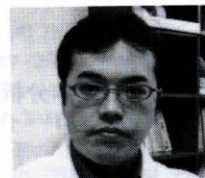
- [1] *Chem. Lett.*, **21**, 2227 (1992). [2] *Anal. Sci.*, **10**, 207 (1994). [3] *Anal. Sci.*, **24**, 371 (2008). [4] *分析化学*, **53**, 291 (2004). [5] *Talanta*, **40**, 101 (1993). [6] *Anal. Sci.*, **15**, 807 (1999). [7] *分析化学*, **59**, 273 (2010). [8] *Talanta*, **50**, 41 (1999). [9] *Anal. Sci.*, **19**, 731 (2003). [10] *Chem. Lett.*, **28**, 521 (1999). [11] *Talanta*, **60**, 1177 (2003). [12] *Anal. Sci.*, **20**, 171 (2004). [13] *Anal. Chim. Acta*, **438**, 21 (2001). [14] *分析化学*, **57**, 327 (2008). [15] *Anal. Sci.*, **23**, 1 (2007). [16] *Talanta*, **79**, 517 (2009). [17] *Talanta*, **68**, 253 (2005). [18] *Anal. Chim. Acta*, **557**, 387 (2006). [19] *Anal. Chim. Acta*, **535**, 189 (2005). [20] *分析化学*, **57**, 605 (2008). [21] *Anal. Chim. Acta*, **510**, 9 (2004). [22] *Anal. Sci.*, **23**, 751 (2007).

2010年度 日本分析化学会フローインジェクション分析研究懇談会
フローインジェクション分析進歩賞

大下 浩司 君

Koji OSHITA

吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科 講師



1975年岡山県倉敷市に生まれる。2003年岡山大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了。博士(理学)取得。同年中国科学院理化技術研究所研究員、同年岡山大学大学院自然科学研究科講師(中核的研究機関研究員)、2004年関西高等学校常勤講師(理科)等を経て、2005年吉備国際大学社会学部助手。2007年同文化財学部助教、2009年講師、現在に至る。

【業績】新規反応系に基づく高機能フローインジェクション分析法の開発

大下浩司君は、水溶液内における分析対象物に対する高選択的な反応(高選択的水溶液内反応)とイオン種に対する高選択的な吸着・分離・濃縮反応(高選択的固相抽出反応)等の新規反応系の創出と、連続流れ式FIA装置ならびに非連続流れ式SIA装置の開発による分析プロセスのオンライン化と自動化を達成し、迅速、簡便、高感度、高選択性、高再現性を備えた高機能フローインジェクション分析法を開発した。以下に、その研究概要を記す。

1 新規な高選択的水溶液内反応系の創出に関する研究

過酸化水素の酸化還元反応や1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド(EDC)の縮合反応に対して選択性の高い反応系を創出し、FIAへ応用した。Fe(II)存在下、過酸化水素により、クロモトローブ酸は酸化され蛍光強度が減少する反応系を見出した。その選択性の高い触媒反応を利用し、過酸化水素を高選択的定量できる連続流れ式FIA装置の開発に成功した¹⁾。また、生化学分野において、カルボン酸に対するアミド結合やエステル結合の形成に利用されているEDC(水溶液内縮合試薬)の反応残査や純度計測可能な高感度FIA装置を開発した。マロン酸とエチレンジアミンのEDC縮合反応の生成物が、光吸収を示すことを見出し、その新規反応系に基づき、EDCを高感度定量できる連続流れ式FIA装置を開発した²⁾。更に、分析試薬溶液を間欠的に必要量のみ流す非連続流れ式SIA装置の開発にも成功した³⁾。

2 新規な高選択的固相抽出反応系の創出に関する研究

キレート樹脂の化学構造を系統的に設計し、精緻に有機合成することによって、金属イオンに対するキレート樹脂の固相抽出反応(吸着・分離・濃縮)のメカニズムを解明し、それらの成果をもとに、21種の新規固相抽出剤(キトサン基材キレート樹脂)を開発し、新規な固相抽出反応系を創出した⁴⁾⁻²⁰⁾。水溶液内の金属イオンに対する吸着速度や吸着容量等の吸着性能について、疎水性合成有機基材に比べ、親水性キトサン基材が抽出性能に優れていることを実証した⁴⁾²¹⁾。キレート官能基近傍の立体構造が吸着選択性に影響を与え、立体障害の増大に伴い吸着選択性が向上することを証明した⁹⁾。また、キレート官能基を基材に直接結合したキレート樹脂は、電荷の局在化によるイオン交換能の向上に伴い吸着選択性は低下し、その一方、スパーサーアームを介してキレート官能基を結合した樹脂は、キ

レート官能基の空間的自由度の向上に伴い金属イオンに対する最適な配位が可能となり、吸着選択性が向上することを見出した⁹⁾。更に、キトサンはアミノ基や水酸基を有するため、金属イオンに対してイオン交換や水素結合が相加的に機能し、キトサンに特有な認識能の存在を証明した⁶⁾⁷⁾。また、キレート樹脂内に存在する吸着力の異なる強い吸着サイトと弱い吸着サイトの存在を実験的に突き止めた⁸⁾。

3 連続流れ式FIA装置および非連続流れ式SIA装置の開発

ペリスタポンプやダブルプランジャーポンプを用いて、試料溶液、緩衝液、反応液、溶離液等の各種溶液を、連続的に送液する非間欠式FIA装置(連続流れ式FIA装置)やシリンジポンプを用いて各種溶液を非連続的に送液する間欠式SIA装置(非連続流れ式SIA装置)の開発と応用に成功している。自ら合成開発したキトサン基材キレート樹脂を充填したミニカラムを備えたFIA装置やSIA装置を開発し、ICP-MSやICP-AESとカップリングしたオンライン前処理法を構築した⁷⁾¹¹⁾¹²⁾¹⁹⁾²²⁾。また、試料の注入、金属イオンの分離・濃縮、計測、データ処理の一連の分析プロセスのコンピュータ制御による自動化を達成し、分析前処理の迅速化、簡便化、高再現性を実現した。更に、SIA装置3台を並列に連結したTriplet SIA装置の開発にも成功し、煩雑な分析前処理操作の迅速化を進めた¹¹⁾。

以上の通り、同君は、新規な水溶液内反応系や固相抽出反応系の創出に基づく、高機能なFIA開発を推進してきた。今後もFIAの発展に大きく貢献することが期待される。

(フローインジェクション分析褒章委員会)

文献

- 1) *Talanta*, (2010), in press. 2) *Anal. Sci.*, **25**, 389 (2009). 3) *J. Flow Injection Anal.*, **26**, 27 (2009). 4) *Analyst*, **127**, 1713 (2002). 5) *Anal. Sci.*, **23**, 1431 (2007). 6) *Anal. Chim. Acta*, **480**, 239 (2003). 7) *Talanta*, **74**, 977 (2008). 8) *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **9**, 811 (2003). 9) *Anal. Sci.*, **23**, 1203 (2007). 10) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1555 (2003). 11) *Anal. Chim. Acta*, **639**, 51 (2009). 12) *Talanta*, **76**, 1256 (2008). 13) *Talanta*, **66**, 136 (2005). 14) *Anal. Sci.*, **24**, 1537 (2008). 15) *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **9**, 1039 (2004). 16) *Anal. Chim. Acta*, **542**, 207 (2005). 17) *Anal. Chim. Acta*, **581**, 214 (2007). 18) *Anal. Sci.*, **24**, 665 (2008). 19) *Anal. Sci.*, **25**, 51 (2009). 20) *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 1927 (2008). 21) *Anal. Sci.*, **18**, 1121 (2002). 22) *J. Flow Injection Anal.*, **19**, 143 (2002).

2010年度 日本分析化学会・フローインジェクション分析研究懇親会

フローインジェクション分析技術開発賞

阪本 一平 KAZUHIRA SAKAMOTO

寺本 要一 YOICHI TERAMOTO

大島真由美 MAYUMI OSHIMA

矢部川電気工業株式会社 開発室



阪本 一平

寺本 要一

大島真由美

阪本 一平：昭和36年神奈川大学工学部電気工学科卒業 昭和63年～矢部川電気工業(株)代表取締役

寺本 要一：昭和44年名古屋電気通信工学院電子工学科卒業 昭和60年～矢部川電気工業(株)開発室長

大島真由美：平成22年九州大学大学院工学府化学システム工学専攻博士後期課程修了 平成18年入社開発室

[業績]

フローコントローラの開発と

そのイムノアッセイ法への応用

1. フローコントローラの開発

平成15年より九州大学大学院工学研究院応用化学部門今任稔彦教授と「界面活性剤及びその関連物質の高感度、迅速、簡易計測システムの開発」⁶⁾の共同研究を開始した。当時パソコンのバージョンアップの戦国時代で工業用としてのパソコンの通信の信頼性がなかった。そこでパソコンを使わない工業用シーケンサーによるタッチパネル式の計測装置を開発することとした。平成19年にシリンジポンプ、スマートバルブを備えたタッチパネル式プログラマブル流体移送制御装置（フローコントローラ）を製品化した。当時タッチパネル式分析計は、世界でも皆無であった。このフローコントローラは、プログラム機能、ネットワーク機能を有したパソコンを使用しない工業用として生産工場の試薬分注ラインを制御する装置である。近年低流速分注、脈動のない分注、安定繰返分注等で全自動高品質・高性能分注装置として海外からも注目されている。拡張シリンジ、拡張バルブ等をフローネットでの増設やEthernetにより運転状態遠隔監視もできる工業用装置である。分注装置として欠かせないフローコントローラ¹⁾（PRO-6000）、バルブセレクター²⁾（VS8）、省電力電磁弁³⁾（EVC）、チップ固定化装置⁴⁾は、全て特許申請している。各種センサーに接続すれば分析計として環境汚染物質計測装置となる。

2. イムノアッセイ法への応用

2-1. 表面プラズモン共鳴センサを検出器とする農薬類の自動イムノアッセイ装置の開発⁷⁻¹⁰⁾

開発したフローコントローラにポータブル型表面プラズモン共鳴センサを装備し、2,4-Dやメチルパラチオンなどの農薬の自動イムノアッセイ法を確立している。

2-2. 磁気ビーズを利用する界面活性剤の化学発光イムノアッセイ装置の開発¹¹⁻¹²⁾

開発したフローコントローラにフォトンカウンティングユニットを用いる化学発光検出センサを装備し、界面活性剤抗体を固定化した磁気ビーズを利用して界面活性剤の化学発光イムノアッセイ法を確立している。検量線データは内蔵自動検量線生成器⁵⁾により自動演算するため全自動計測装置として製品化している。

以上フローコントローラの特徴を生かし、環境汚染物質計測し、製薬関連の試薬分注装置として注目され、FIA分析法及び分析学会の発展に貢献するところ顕著なものがある。

（フローインジェクション分析褒章委員会）

文献及び参考資料

- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| 1) 特願2009-019944号、 | 2) 特願2009-282430号、 |
| 3) 特願2010-136772号、 | 4) 特願2010-136771号、 |
| 5) 特願2010-176477号 | 6) H17新産業創造基金 |
| 7) 分析化学56-9P705 | 8) 東京コンファレンス2003 |
| 9) 7 th EAC P11-234 | 10) Analytical Sci. 25 |
| 11) Analytica Chim 600 | 12) H21試作開発等支援事業 |

2010 年度日本分析化学会・フローインジェクション分析研究懇談会 フローインジェクション分析論文賞受賞論文

論文題名 : Flow Injection Analysis with Spectrophotometry for Ammonium ion with 1-Naphthol and Dichloroisocyanurate

(1-ナフトールとジクロロイソシアヌル酸を用いたアンモニウムイオンの吸光光度検出/フローインジェクション分析法)

掲載誌 : Journal of Flow Injection Analysis, 26, 37-41 (2009).

著者名 : Takashi Shoji, Eiko Nakamura
(庄司 貴, 中村栄子)

所属 : Yokohama National University (横浜国立大学)



本論文は環境水中のアンモニア態窒素の簡便な定量法の構築を目的とし、インドフェノール青 (以下、IP 青と記す) 法の発色試薬に、1-ナフトールとジクロロイソシアヌル酸ナトリウム (以下、DIC と記す) を用いて二流路 FIA を検討したものである。IP 青法はアンモニアの定量法として広く用いられ、発色試薬のフェノール化合物としてフェノール、サリチル酸ナトリウム、チモール、1-ナフトールなどが、塩素化剤として次亜塩素酸ナトリウム、DIC、クロラミン T などがこれまでに報告されている。また、感度を増加させるためにアセトンやシアノ基を含む化合物ニトロプロシッドナトリウム (以下、Np と記す) の添加が行われている。フェノール化合物の中にはサリチル酸ナトリウムのように Np の添加が発色に不可欠なものもある。

本論文では、種々のフェノール化合物での IP 青発色における Np などの増感効果が手分析法で検討され、その結果からフェノール化合物としてフェノールより毒性が低く、試薬の調製も容易で、発色に Np の添加が不要な粉末固体試薬の 1-ナフトール、塩素化剤として滴定による有効塩素量の測定が不要な DIC が選択されている。試料を注入するキャリアー溶液である DIC 溶液の流れに、1-ナフトール溶液の流れを混合し、反応コイル内で IP 青を生成させる二流路 FIA が構築されている。DIC 溶液中には反応に適する pH11~12 を得るのに必要な水酸化ナトリウムとこの pH での試料中の金属イオンの水酸化物生成を防ぐためのクエン酸三ナトリウムが混合され、また、1-ナフトール溶液は水、アセトン、エタノールの混合溶媒で調製されている。DIC 溶液の DIC 及び水酸化ナトリウム濃度、1-ナフトール溶液の 1-ナフトールやアセトン濃度、流

量、反応コイルの長さ、反応恒温槽の温度などが詳細に検討されている。増感効果のあるアセトンが 1-ナフトール溶液中に水 : アセトン : エタノール = 4 : 1 : 5 の割合で添加され、1-ナフトール濃度 24 g L^{-1} で良好な結果が得られている。なお、アセトンは他のフェノール化合物を用いた IP 青発色に増感効果があると報告されており、本試薬の系でもその効果が確かめられたことになる。報告のある他の増感剤のうち Np 以外の四ホウ酸ナトリウムや Mn(II) についても検討され、これらの増感効果は非常に小さいという結果が得られている。また、サリチル酸ナトリウムを用いての IP 青発色には、アセトンの増感効果は無いことも確認されている。DIC 溶液には DIC 濃度 1.2 g L^{-1} 、NaOH 濃度 14.5 g L^{-1} 、クエン酸三ナトリウム濃度 4 g L^{-1} のものが、反応コイルにはキャリアー溶液と試料の混合用に 2 m 、これと 1-ナフトール溶液の混合用に 6 m のものがそれぞれ用いられている。流量は 0.5 mL min^{-1} 、反応恒温槽温度は 40°C としている。構築した方法での検量線は $0 \sim 4 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ で良好な直線関係を示し、 $2 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ での 10 回の繰り返し実験の相対標準偏差は 0.6% 、ブランクの標準偏差の 3 倍で求めた検出限界は $0.013 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ である。この方法の河川水及び海水での添加回収実験でも良好な回収率が得られている。

以上、本論文は低毒性の試薬を使用した簡便なアンモニア態窒素定量のための二流路 FIA で、蒸留前処理操作なしに河川水や海水試料での分析を可能にしている。現在、流れ分析法の JIS 化が進行中で、低毒性な試薬による FIA の研究は今後も重要である。

以上の理由により、本論文を 2010 年度 FIA 論文賞受賞論文に値するものと認め、選定した。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)