

(株) 日立製作所 計測器事業部

保 田 和 雄

戦後40年の吸光分析の歩みを振りかえってみると、デュボスク、プルフリッヒの比色計の時代から分光光度計、自動分析の時代へと大きな飛躍をとげた。一方これを測光精度の観点からみると、比色計の時代は変動係数(CV)で通常は3%くらいもあり、分析技術の優れた人で1%と言われていた。したがってこの当時よく言われたことは肉目に代る何かがあればもっと精度が上がるのをと、新しい分析機器の出現が待たれていた。戦後の混乱がおさまりにかかった昭和26年頃に分光光度計が輸入され、国産化されたことで吸光分析が大きな飛躍をとげた。すなわち、測光精度が通常の人でもCV1%くらいになり、分析経験の豊かな人だと0.5%にもなった。測定試料を入れるのに、それぞれのキュベットを使用すると、機差、位置精度、光路長の誤差などから精度の改善がままならなかったが、フローセルを用いるシッパ-光度計の開発で一段と精度が改善された。また、セルの内側や外側の汚れで測光精度が損われていた。このためセルをふくのも一つの職人芸であり、これができないと精度の向上はないなどと言われたこともあったが二波長測光の出現によってこの問題が少なくなった。そして自動分析が開発されるにおよんで反応温度、時間が正確に設定されることになった。この結果、分析の精度、再現性は一段と向上し、CV0.5%から0.3%にもおよぶことになった。たしかに種々なことの積み上げでこのように精度が向上したが、革新的な飛躍はここ30年間には見られなかったと言ってもよい。

機器分析の変遷をみると、大体1/4世紀で新しい時代に突入している。原子吸光分析にしてもしかり、吸光分析も同じような歩みを示している。測光精度も機器に依存しているので、当然のこととしてこれにも一つの革新があってしかるべきものと考えられる。吸光分析における分析法の組み立ての一つは試薬との混合、反応時間、手動操作の速い遅いことなどによる時間的な問題が入り込まないようにすることである。自動分析装置でもバッチ式であれ、フロー式であれ現状では混合、反応時間がそれほど最密に設定されてない。言うならば化学反応の基礎である正確な混合、反応という問題に正面から取り組んでなかったと言ってもよかった。

F I A はある意味においては混合、反応時間を1/1000秒のオーダーで最密におさえてい

る分析機器である。これに反応温度を一定にするならば反応系は一定におさえられる。さらにこの方法は密閉系であるため環境から来る汚染を防げるので、これによる誤差を減少できる。微量分析に有用な接触反応は40年も前から一つの手段として用いられていた。左手にストップウォッチを持って反応の変化を追いかけ、当時で既にppmオーダの分析がなされていた。しかし、あまりにも綱渡り的な技術であったため一般化はされるには至らなかった。FIAは条件を整えるのならば、混合、反応時間が一定にできるのでStopped Flow方式の反応速度による分析の機能を持っている。

FIAが本質的にこれらの機能を備えているものならば、この機能を生かすInstrumentationが必要になる。これの鍵になるのが多流路の切替バルブである。二流路を合流させる方法では、たとえ同じ駆動系を用いる2つのヘッドのポンプを用いたとしても混合のタイミングに困難さが残り、精度がけっしてよいとは言えない。基本的には一つの流路の中に試薬、試料を設置するのが望ましい。しかし、例えば還元反応を終えてから後に呈色反応をさすという様な場合には一流路に試薬-試料-試薬という系では不都合を生じる。すなわち、試薬-試料の混合の後に試薬を混合さすという流路が必要になる。Stopped Flowでは、測光しているセルから離れた場所にバルブがあり、ここで流れを止めたとしても試料-試薬の拡散で精度の高い測光はできない。これにはセルの前後をバルブで止めるようにしなければならない。これらの機能の一つにまとめる方法として多流路の切替バルブが開発され、FIAの性能を引き出す一つの道を開いた。そして、上記のようにそれぞれの反応に適応した流路が得られるようになった。