

# F I A システムを用いる触媒反応速度法

山根 兵

山梨大学教育学部化学教室  
〒400 甲府市武田4-4-37

---

Catalytic Kinetic Methods of Analysis with Flow INjection System

Takeshi YAMANE

Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University

Takeda-4, Kofu 400

A review is presented of catalytic kinetic methods of analysis using flow injection system. The continuous flow systems consisting of the measurements of light absorption, fluorescence and chemiluminescence are mainly described with emphasis on the highly sensitive determination. (51 references).

---

## 1. はじめに

触媒反応を利用した反応速度法の特徴の一つは手持ちの機器を活用するなどして比較的簡単な装置で、しかもあまり費用をかけなくても高感度分析ができることである。しかし、この方法には本質的に動的な要素があり、平衡状態で測定する方法に比べて時間というファクターが加わるため、ともすれば複雑な方法という印象を与えがちであり、優れた特徴を持ちながら、一般の関心はまだまだ低いというのが現状である。

連続流れ分析法として最近注目されているF I Aは化学反応による過渡的信号を測定するという点においては動的な性格を持ち、細管内を移動する過程での分散や反応時間、溶液の送液速度などを厳密に制御することができるため反応条件の制御が容易となり、反応速度法に適したシステムと考えられる。従来のバッチ法では試料や試薬溶液をピペットで反応容器に移し、良く混合して反応させ、ストップウォッチを片手にシグナルを読み取るという光景を思い浮かべる方もあるかと思われるが、F I Aによれば少量の試料を注入後は数十秒～数分後に記録されたピークの高さを測定するだけであるから操作は非常に単純化され、しかも精度の向上、分析時間の短縮という点でも大幅に改善されることが明らかにされており、これまでの反応速度法のイメージを変えるものとしての期待も大きい。もちろん、これ以前にも分節を伴う連続流れシステムによる反応速度法の試みはあったが、装置が複雑なことや種々の理由で殆ど発展をみていない。

F I A—反応速度法の論文が現れるようになったのは1979年頃からとみられ、まだ日が浅いためか他のF I Aの研究に比べると報告例は少ない。それでも最近では増加傾向にあり、特に我が国の研究者によるものが大きな割合を占めていることは特筆に値する。本総説では1986年4月頃までに発表された主な研究報告をとり上げ、F I A—反応速度法（触媒反応を用いる）の概要について紹介する。なお酵素触媒反応を用いるF I Aについては本誌に八尾の総説<sup>1)</sup>があるので、ここではとり上げなかった。

## 2. 吸光度検出—F I Aシステム

F I Aでは種々の検出法が用いられるが、その中では吸光度検出が簡単なため最も多く用いられている。反応速度法にF I Aシステムを導入する場合、触媒反応に基づく反応物または生成物の一定時間後の濃度変化（吸光度変化）を測定するという、いわゆる定時間法が一般的であるので反応時間も分析感度に大いに関係する。この反応時間は反応コイルの長さおよび内径、送液速度などに依存するが、輸送過程での分散もまたこれらと密接な関係がある。すなわち、分析感度は送液速度に大きく影響され、これが小さくなるほど感度は高くなる。送液速度が一定では反応コイルを長くするにつれてピーク高さも増すが、ある長さをこえると余り変わらずにピーク幅のみ大きくなるという状況が一般に観察されている。これは送液速度が小さく、反応コイルが長いほどサンプルゾーンの滞留時間が長くなり、結果的に反応時間の増加につながるからである。しかし反

応コイルを長くすると分散の効果も大となり、ピーク高さに目立った増加が認められなくなったものと考えられる。

反応速度法では適切なる指示反応の選択（開発）と反応条件の設定が重要なことは言うまでもないが、更に F I A の導入にあたっては上述のような分散や反応時間を考慮したシステムの設計にこれから紹介するどの研究報告にも多くの苦心が払われている。なお、以後の文中では次のような簡略した表現を用いた。

相対標準偏差→R. S. D.、分析速度→R. A.、検出下限→L. D.

#### a. バナジウムの定量

F I A—反応速度法の初期の研究としてクロモトロブ酸—臭素酸塩系反応における触媒作用に基づいた V (V) の定量法が報告されている<sup>2)</sup>。

マニホールドおよび分析シグナルを Fig. 1 および Fig. 2 に示す。反応のモニターには黄色反応生成物による吸光度の増加が 430nm にて測定された。

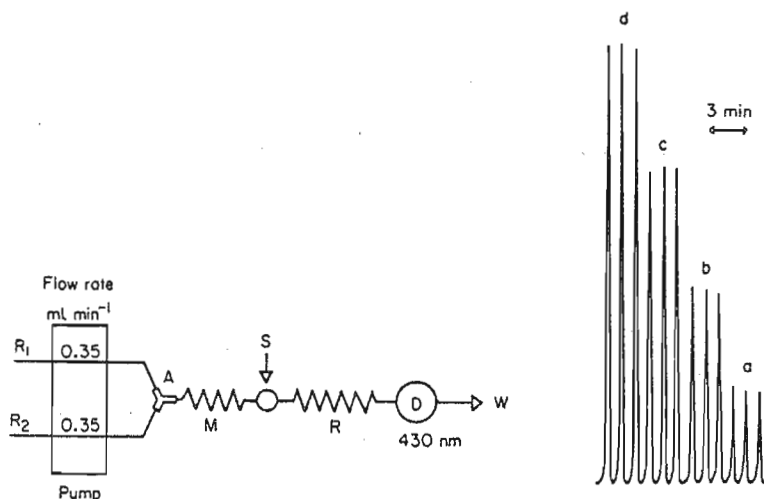


Fig. 1. Schematic diagram of the flow injection system for catalytic photometric determination of vanadium. (R1) Chromotropic acid solution; (R2) bromate solution; (M) mixing coil (150 cm); (R) reaction coil (300 cm); (S) sample injection; (W) waste.

Fig. 2. Typical continuous signal traces for vanadium (40-160 ppb) by flow injection analysis. (a) 1.2 ng V; (b) 2.4 ng V; (c) 3.6 ng V; (d) 4.8 ng V.

30  $\mu$ l のサンプル注入で L. D. は 1ppb、R. A. は 60/h であった。60ppb 溶液をくり返し注入した場合の R. S. D. は 2.0% と再現性は良好である。F I A システムでは試料溶液を注入して数分後に記録されたピーク高さを測定するだけであるから、同じ反応系を用いたバッチ法にくらべて操作は極めて簡単となり、分析時間は 1/10 以下に短縮された。試料量が異なるので感度を単純に比較するには問題があるが、絶対量では F I A システムの方が

L. D. ははるかに低い。

臭素酸塩によるビンドシエラードグリーンのロイコ塩基の酸化反応を用いる F I A により 0~80ppb (試料注入量: 20 $\mu$ l) の V が定量され<sup>3)</sup>、R. A. は 60/h である。

そのほかに臭素酸塩による没食子酸の酸化反応を指示反応とする V の定量に関してはすでにバッチ法において詳しく検討されているが、F I A の適用も検討されている<sup>4)</sup>。

#### b. モリブデンの定量

極微量 Mo (VI) を定量するため、過酸化水素による I<sup>-</sup> の酸化反応を用いた F I A が検討された<sup>5)</sup>。触媒反応速度は K I 濃度に大きく依存するので、F I A のように反応時間が短くても高感度が得られるようにバッチ法におけるよりも K I 濃度をかなり高くしてある。200 $\mu$ l の試料注入で L. D. は 0.7ppb、R. S. D. は 0.83% (50ppb)、R. A. は 90/h であった。非触媒反応速度がかなり大きいのでベースラインが送液速度の変動による影響を受けやすく不安定となるので、3ppb 以下の試料については特別の注意が必要である。本法により河川水や海水の分析が試みられているが、土壌の 0.1M NaOH 抽出液の分析においては有機物含有率が高いと測定波長 (350nm) での吸光度が高くでてくるなどの問題もある。

この反応系では Mo (VI) のほかに W (VI) や V (V) も触媒として作用するのでこれらを F I A で定量するための基礎的検討が行われ、さらにはイオン交換分離とこの検出反応を on-line で結んだ連続流れシステムが検討されている<sup>6)</sup>。この場合、Mo の感度が一番高く、ついで W、V の順であった。

#### c. コバルトの定量

バッチ法によるコバルトの定量にはこれまで多くの指示反応が提案されているが、F I A のために新しい指示反応が種々検討されている。

過酸化水素による SPADNS の酸化 (退色) 反応をもとに ppb レベルの Co (II) が 60/h で定量された<sup>7)</sup>。分散をできるだけ抑えながら反応時間を長くして感度を上げるには Stopped flow という手段があるが、非触媒反応が大きいと流れを停止中にベースラインが大きく上昇してしまうので適用が難しい。ところが、この反応系は非触媒反応が小さいので通常モードでの F I A はもちろん、Stopped flow による感度増加をはかることができる。ここでは、新たに反応コイル内でサンプルゾーンを停止させる方式をとったのでポンプを停止するタイミングが難しいとか、ポンプを止めても流れはすぐには止まらないといった問題が無く、しかも反応温度の制御が容易である。

新しく開発されたプロトカテキユ酸-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系反応を指示反応とする F I A では<sup>8)</sup>炭酸ナトリウム溶液中におけるプロトカテキユ酸の Co (II) 触媒酸化による橙色生成物 ( $\lambda_{\max}$ =480nm) の吸光度が測定され、キャリアー (水、サンプル注入)、プロトカテキユ酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液および炭酸ナトリウム溶液が別々に送液されたのち合流混合される。75 $\mu$ l の試料注入で L. D. は 0.2ppb、R. A. は 50/h、R. S. D. は 1.5% (10ppb) であった。この

も反応により生成するFe(II)も同時にFe(III)に変わるので反応試薬の濃度が一定に保たれるしくみになっている。この反応系では非触媒反応速度が無視できぬ程度に大きいのでベースラインの変動が問題となったが、試料溶液(20 $\mu$ l)とS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>溶液(20 $\mu$ l)を同時に注入することで変動を抑えるよう工夫されている。L. D.は0.25ppm、R. A.は325/h、R. S. D.は2%。血清中のCuに適用された。

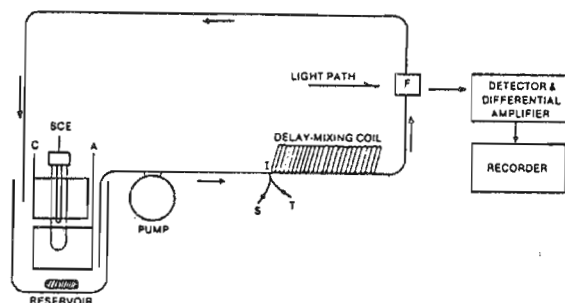


Fig. 6. Schematic diagram of closed-flow system for Cu(II) determinations.

(A)anode; (C)cathode; (SCE)saturated calomel electrode; (I)injection port for the simultaneous injection of sample, (S), and thiosulfate, T; (Delay mixing coil)length 4.0 m, i.d. 1.32 mm; (F)10 mm flow cell(10  $\mu$ l).

過酸化水素の存在下、4-アミノアンチピリンはN, N-ジメチルアニリンと縮合して紫色化合物( $\lambda_{\max}=555\text{nm}$ )を生成するが、この反応への触媒作用を利用したFIAにより0~5ppbのCu(II)が30/hで定量された<sup>18)</sup>。

#### f. 鉄の定量

p-アニジンとN, N-ジメチルアニリンとの反応によりN-(p-メトキシフェニル)-N', N'-ジメチル-p-フェニレンジアミンが生成する。これは過酸化水素により酸化されて青色の化合物( $\lambda_{\max}=735\text{nm}$ )を生成するが、この反応における触媒作用を利用して0~5ppbのFe(III)がFIAにより定量された<sup>19)</sup>。

過酸化水素の存在下、4-アミノアンチピリンがN, N-ジメチルアニリンと反応して紫色化合物( $\lambda_{\max}=555\text{nm}$ )を生成する反応においてCu(II)のほかFe(III)も触媒として作用する。0-フェナントロリンがアクティベーターとして加えられ、170 $\mu$ lの試料注入で0~10ppbのFeが30/hで定量できた<sup>20)</sup>。

#### g. I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>の定量

As(III)-Ce(IV)反応はI<sup>-</sup>の指示反応としてよく知られているが、通常は硫酸酸性で行われ、毒性の強い試薬の取り扱いにはとくに注意が必要である。出口ら<sup>21)</sup>はFIAシステムの導入を検討し、簡単な操作で50ppb以下のI<sup>-</sup>を30/hで分析できることを示した。反応のモニターにはCe(IV)の還元による退色が312nmで測定された。L. D.は1ppb、R. S. D.は2.7%(10ppb)であった。感度を上げるために反応温度を60 $^{\circ}$ Cとし、また精度

を上げるために冷却チューブ（20℃）を通したのちフローセルに導入することや、気泡除去器をフローセルの前に取り付けるなどの工夫がされている。

SCN<sup>-</sup>もI<sup>-</sup>と同じようにこの反応系において触媒作用を示すことが見出され、I<sup>-</sup>とSCN<sup>-</sup>の同時定量FIAが検討されているが<sup>22)</sup>、これについては本誌総説<sup>23)</sup>を参照されたい。

ジルコニウムとキシレノールオレンジまたはメチルチモールブルーとの錯形成反応における触媒作用に基づいてF<sup>-</sup>が定量されているが、従来のバッチ操作では長時間を要するめんどろな方法も、FIAシステムにより短時間に分析することができた<sup>24)</sup>。235μlの試料の注入で0.01~2ppmのF<sup>-</sup>を40/hで分析できる。R. S. D. は1.5% (0.25ppm)。天然水中のF<sup>-</sup>の定量では蒸留分離後に本法が適用された。

酸性溶液中で過酸化水素によってピロカテコールバイオレットは酸化され、退色するが、この反応を利用したBr<sup>-</sup>定量のためのFIAシステムも検討されている<sup>25)</sup>。

### 3. 蛍光検出-FIAシステム

これまでに報告されているFIAでは反応生成物の蛍光強度の変化が測定されている。したがって吸光度検出システムの場合と同様に反応コイル内での分散や反応時間を考慮したフローシステムの設計がなされている。

#### a. 銅の定量

アルカリ溶液中での溶存酸素による2, 2'-ジピリジルケトンヒドラゾン (DPKH) のCu(II)触媒酸化反応の生成物は溶液を酸性にすると蛍光を発する。したがってCuを定量するには触媒酸化の後に溶液を酸性にして蛍光を測定することになるが、FIAによれば操作は極めて簡単になる (Fig. 7)<sup>26)</sup>。60μlの試料注入で8~30ppbが定量でき、R. S. D. は2.3%、R. A. は100/hである。

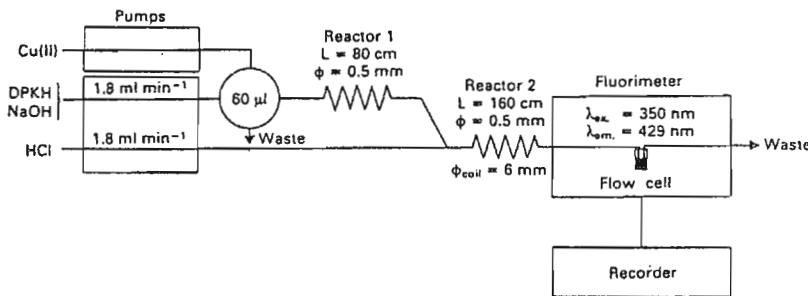


Fig. 7. Scheme of the manifold.

しかし、この方法では多くの陰、陽イオンが妨害するので、それらの影響を抑え、しかも検出下限を下げるためにマニホールドを若干変えた Stopped flow-FIAが検討された<sup>27)</sup>。検出器の中でのサンプルゾーンの停止時間が15secの場合、0.2~2ppbのCu

を72/hで定量できた。R. S. D. =1.4%。通常モードのF I Aにくらべて Al(III)、Cr(III)、Sn(II)、Fe(III)、Mg(II)などの影響が少なくなり、米、バナナや血清中のCuの定量に応用された。

#### b. マンガンと鉄の同時定量

過酸化水素によるサリチルアルデヒドチオセミカルバゾンとの酸化反応を用いるMn(II)とFe(III)の同時定量F I Aが<sup>28)</sup>、また、ジピリジルジケトンフェニルヒドラゾンと2, 2'-ジピリジルケトンヒドラゾン-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反応系を用いるCu(II)とHg(II)の同時定量F I A<sup>29)</sup>が検討されているが、小熊、黒田の総説<sup>23)</sup>を参照されたい。

#### 4. その他の検出法を用いるF I Aシステム

As(III)-Ce(IV)反応系の反応熱を測定する熱検出-F I AによるI<sup>-</sup>の定量が報告されている<sup>30)</sup>。このシステムでは熱の損失を最小に抑えるためにnon porousビーズを詰めたリアクターが用いられている。120μlの試料注入で0.01~10μMのI<sup>-</sup>が定量できる。

ヨウ素とアジ化物との反応も硫黄化合物の指示反応として昔から知られているが、白金電極を用いたアンペロメトリーによりヨウ素濃度をモニターするF I Aが検討されている<sup>31)</sup>。10μlの試料注入で検出下限はチオ硫酸塩、2-メルカプトピリミジン、2-チオウラシル、2-チオバルピツール酸、6-メルカプトプリンでは0.1ppm、硫化物、システイン、チオ尿素、グルタチオンでは0.2ppmである。(近年、この反応はinduced reactionと呼ばれているが、以前から触媒反応と一緒に扱われているのでここに含めた)。

#### 5. 化学発光検出-F I Aシステム

化学発光検出法は検出下限が低い、応答の直線範囲が広い、装置が簡単などの特徴があり、最近注目されている。この場合には反応に基づく過渡的な発光現象を測定するので他の検出法を用いるF I Aとは若干の相違がある。通常、発光強度は反応開始後短時間のうちに最高値となるから、注入された試料と試薬が混合された後はできるだけ短時間に測定する必要があり、反応速度、送液速度、注入から測定セルまでのコイルの長さ、測定セルなどが感度に複雑に関係する。

RuleとSeitz<sup>32)</sup>は過酸化水素によるルミノールのCu(II)触媒反応を用いたF I Aシステムにより10nmol/lまでの過酸化水素を検出した。細いチューブをコイル状にした測定セルを光電子増倍管の前面に置いた測定装置をつくり、反応条件を変えることにより反応速度が大きい場合と小さい場合について諸因子とピーク高さの関係が詳しく検討されている。

過酸化水素によるルミノールのCo(II)触媒反応を用いたF I Aにより、極微量のCo(II)が定量された<sup>33)</sup>。Fig. 8に示すようなマニホールドで発光強度は試料(Co)を

注入して3秒後に最高となり、以後は急速に衰える。Fig. 9のような形状の測定セルでは6コイルのもので最高強度が得られた。2コイルでは滞留時間が短く感度は最も低い。10または100 $\mu$ lのサンプルで $10^{-3}$ ~100ngのCoが定量でき、L. D.は0.1pgである。

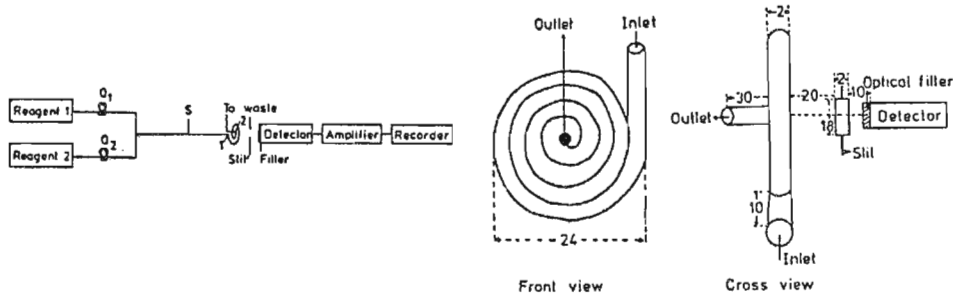


Fig. 8. Flow injection apparatus used for chemiluminescence measurements.

$Q_1 = 0.08$ ,  $Q_2 = 0.04 \text{ ml s}^{-1}$ ; 100 mm of teflon tube, 3.5 mm i.d., from sample injection point to cell entrance(1). point 2 is the cell exit.

Fig. 9. The 4-coil glass flow cell and its position with respect to the detector(dimensions in mm).

Nakaharaら<sup>34)</sup>は没食子酸-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系反応を用いたFIAによりCo(II)の定量を行った。測定セルとして透明PVCチューブ(内径0.8mm、長さ90cm)をコイル状に巻いて使用した。10 $\mu$ lの試料でL. D.は0.04ng、R. A.は20/hであった。検量線は $10^{-11}$ ~ $10^{-8}$ ngの広い範囲にわたって直線となり、R. S. D.は5.9%である。

化学発光といえばこれまでルミノール、ルシゲニン、ロフィン、没食子酸などの過酸化水素酸化反応が比較的良好に知られているが、感度や選択性を考慮した反応系がこのほかにも種々検討されている。

ルミノールのアルカリ溶液に超音波を照射して生ずる化学発光を利用してCo(II)が定量された(Fig. 10)<sup>35)</sup>。L. D.は0.07pgと非常に高感度であり、しかも過酸化水素を酸化剤に用いる方法にくらべて選択性もすぐれている。

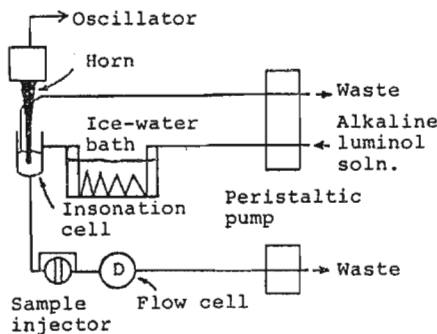


Fig. 10. Experimental setup.

Cu(II)定量のための反応系として、フラビンモノヌクレオチド-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系が良好な感度および選択性を与えることが示されたが<sup>36)</sup>、その後の研究で陽イオン界面活性剤ミセル溶液中でのO-フェナントロリン-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系が検出感度および選択性に極めて優れていることが明らかにされた<sup>37)</sup>。応答は20 $\mu$ lの試料注入で $8.0 \times 10^{-14}$ ~ $2.0 \times 10^{-9}$ gの広い範囲で直線を示し、R. S. D.は1.7%、R. A.は180/hである。ウサギ水晶体中



のサブピコグラム量のCuの定量に応用された<sup>39)</sup>。

そのほか、新しい反応系を開発する試みとして7、7、8、8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)-溶存O<sub>2</sub>-NaOH-エオシニY系を利用するMnのFIAが検討されている<sup>40)</sup>。これはMn(II)の触媒作用によって生じる弱いTCNQの化学発光が界面活性剤溶液中で効率良くエオシニYによって増感されることを利用するもので、20μlの試料でL.D.は0.01ng、シグナルの直線領域は10<sup>-8</sup>~10<sup>-5</sup>Mであった。

ある種のアミノ酸はCo(II)と錯体を生成してルミノール-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Co(II)反応系の化学発光強度を減少させる。これを利用したアミノ酸のFIAが報告されている<sup>41)</sup>。キャリアー中のアミノ酸が別に送られてきたCo(II)と錯体を生成するとフリーのCo(II)が減少し、発光強度の低下によりピークを生ずる。L.D.は錯生成定数に関係し、0.004~20nmolであった。同様な原理でHaraら<sup>42)</sup>もルミノール-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cu(II)系によるFIAによりα-アミノ酸を定量している。16種類のアミノ酸について検討されL-アスパラギン酸のL.D.は2.7ngである。そのほかにもCuやCo触媒とポリペプチド錯形成によりルミノール-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系の化学発光強度が低下するのでアルブミン、グロブミンなどのプロテインのFIAも検討されている<sup>43)~45)</sup>。

ルミノール-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cu(II)、Co(II)系を利用して反応物である過酸化水素そのものを高感度に検出、定量することも検討されているが(例えば文献32)、過酸化水素を生成するような酵素反応との組合せで他の成分を定量しようという目的の場合が多く、これについては今回は省略する。

## 6. 分離カラムを on-line 接続したFIAシステム

反応速度法はすぐれた感度が得られるにもかかわらず実際分析に広く利用されているとは言い難い。その理由の一つとして選択性の問題があげられる。ある反応系において1成分だけが触媒するという例は非常に少なく、定量という観点からすればサンプル中の共存成分が試薬と反応したり、イオン強度の変化等により反応速度が影響を受けることも考える必要がある。この対策の一つとして分離との組み合わせがある。しかし、バッチ法で行っていたのでは煩雑な操作と労力、時間がかかり、汚染や損失などの新たな問題を生ずる恐れがある。そこで反応速度法-FIAの研究の進展とともに、これに分離をon-lineで接続する試みがなされている。先のプロトカテキユ酸-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系反応によるMn(II)の定量システムと酒石酸塩を溶離液として用いる陽イオン交換分離をon-lineで直結した感度および選択性のすぐれたFIAシステムが開発された(Fig. 11)<sup>46)</sup>。この例では濃縮も可能で、濃縮・分離・反応検出のステップがすべて1種類の溶離液で連続して行われるように設計してあるので、試料のくり返し注入が容易にできる。しかも試料を注入したのち、分離から検出までがすべてクローズドシステムなので操作が簡単なだけでなく、汚染や損失の問題が少ないなど極微量成分分析法としてすぐれた特徴を有する。河川水や湖水<sup>46)</sup>および高純度アルミニウム<sup>47)</sup>の分析に応用され、良好な結

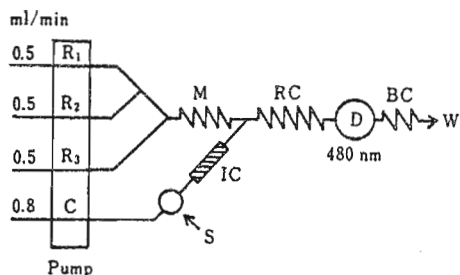


Fig. 11. Schematic diagram for on-line cation-exchange separation and catalytic detection of manganese in continuous flow system.

(R1)Protocatechuic acid; (R2)hydrogen peroxide; (R3)sodium carbonate solution; (C)carrier (eluent); (IC)separation column; (S)sample injection; (M)mixing coil(1.5 m); (RC)reaction coil(5.0 m long); (BC)back-pressure coil; (D)spectrophotometer; (W)waste.

果が得られた。

また、溶離液組成を変えることによって Co(II)とMn(II)の相互分離および検出が可能であり、ppb レベルのCoとMnの同時測定も可能なことが明らかにされている<sup>48)</sup>。この例のように2成分以上が触媒として、あるいは阻害剤として働くような反応系はクロマトグラフィーにおけるポストカラム高感度検出システムとしての利用にも興味を持たれるところである。前記のルミノール-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Co(II)化学発光反応系を用いたFIA<sup>41)</sup>はそのままHPLCにおけるアミノ酸のポストカラム検出システムとして応用された。

フェノールフタリン-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系反応にCu(II)、Fe(III)、Co(II)が触媒作用を示すことから、液体クロマトグラフィー(イオン交換)による分離とこの検出反応を結合することによってこれら3成分が定量された<sup>49)</sup>。Co(II)は70分程度で最後に溶出する。Fe、Cu、CoのL.D.はそれぞれ0.5、0.05および0.2ppbである。

そのほか、ルミノール-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Co(II)化学発光反応に対する阻害作用を利用するZnおよびCdの定量が報告されている<sup>50)</sup>。陰イオン交換カラムをサンプル流路に組み入れ、Zn(II)とCd(II)をクロロ錯体として相互分離したのち化学発光反応系に導入し、発光強度の減少からそれぞれが定量された。100μlの試料注入のとき、L.D.はZnで5ppb、Cdで3ppb、1サンプル当りの分析時間は3分以内である。

タイロン-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系反応を用いたFIAシステムで水中の極微量Co(II)を定量する際、感度不足を補うため濃縮を主目的とした陽イオン交換カラムを組み込んだ方法も検討されている<sup>51)</sup>。2mlの試料を注入したとき、5~200pptのCoが約20分で定量された。R.S.D.は7.8%(5ppt)。

## 7. おわりに

以上述べたように反応速度法にF I Aシステムを導入することにより高感度という特徴を失うことなく操作の単純化、分析時間の短縮や精度の向上などに著しい進展がみられる。更には必要な試料量が数10～数100 $\mu$ lと少なくすむようになり、適当な分離法との on-line 結合による選択性の改善や数成分の同時定量などといった実用的にも興味ある展開が期待できるようになった。今後はF I Aに適した新しい指示反応系の開発や分離濃縮法の開発などによって適用範囲を広げるためのいっそうの努力が望まれるところであり、特色ある極微量成分分析法としての発展が期待される。

## 文献

- 1) 八尾俊男, F I A 研究会誌, 2, 115 (1985).
- 2) T. Yamane, T. Fukasawa, Anal. Chim. Acta, 119, 389 (1980).
- 3) 平山和雄, 宇野原信行, 日化誌, 1981, 98.
- 4) 深沢 力, 川久保進, 岡部常夫, 水池 敦, 分析化学, 33, 609 (1984).
- 5) Fang-Zhao-Lun, Xu Shu-Kun, Anal. Chim. Acta, 145, 143 (1983).
- 6) 山根 兵, 有賀雄三, 第47回分析化学討論会要旨集 2A02T (1986).
- 7) T. Yamane, Anal. Chim. Acta, 130, 65 (1981).
- 8) T. Yamane, Mikrochim. Acta, 1984I, 425.
- 9) 河島拓治, 南降 郎, 阿多誠文, 鎌田政明, 中野恵文, F I A 研究会誌, 2, 40 (1985).
- 10) T. Deguchi, A. Higashi, I. Sanemasa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 295 (1986).
- 11) 山根 兵, 山梨大学教育学部研究報告, 31, 47 (1980).
- 12) T. Yamane, Bunseki Kagaku, 33, E203 (1984).
- 13) 川久保進, 大村公昭, 深沢 力, 日本分析化学会第33年会要旨集, 3C13 (1984).
- 14) S. Maspoeh, M. Blanco, V. Cerda, Analyst, 111, 69 (1986).
- 15) 山根 兵, 野沢保彦, 分析化学, 33, 652 (1984).
- 16) 河島拓治, 南降 郎, 鎌田政明, 中野恵文, 日本分析化学会第34年会要旨集 1F03 (1985).
- 17) S. M. Ramasamy, H. A. Mottola, Anal. Chim. Acta, 127, 39 (1981).
- 18) 中野恵文, 岡田美奈, 河島拓治, 第15回中部化学関係学協会支部連合秋期大会 2C01 (1984).
- 19) 河島拓治, 阿多誠文, 鎌田政明, 中野恵文, 第15回中部化学関係学協会支部連合秋期大会, 2C02 (1984).

- 20) 中野恵文, 倉地真由美, 河島拓治, 日本分析化学会第34年会要旨集, 1F02 (1985).
- 21) 出口俊男, 田中 明, 実政 勲, 永井英雄, 分析化学, 32, 23 (1983).
- 22) A. Tanaka, M. Miyazaki, T. Deguchi, Anal. Lett., 18, 695 (1985).
- 23) 小熊幸一, 黒田六郎, F I A研究会誌, 2, 98 (1985).
- 24) 戸田敬, 実政勲, 出口俊男, 分析化学, 34, 31 (1985).
- 25) 米原範伸, 広田理子, 鎌田政明, 日本分析化学会第34年会要旨集, 1F05 (1985).
- 26) F. Lazaro, M. D. Lague de Castro, M. Valcarcel, Analyst, 109, 333 (1984).
- 27) F. Lazaro, M. D. Lague de Castro, M. Valcarcel, Anal. Chim. Acta, 165, 177 (1984).
- 28) F. Lazaro, M. D. Lague de Castro, M. Valcarcel, ibid, 169, 141 (1985).
- 29) F. Lazaro, M. D. Lague de Castro, M. Valcarcel, Z. Anal. Chem., 320, 128 (1985).
- 30) J. M. Elvecrog, P. W. Carr, Anal. Chim. Acta, 121, 135 (1980).
- 31) J. Kurzawa, ibid, 173, 343 (1985).
- 32) G. Rule, W. R. Seitz, Clin. Chem., 25, 1635 (1979).
- 33) J. L. Bulguela, A. Townshend, S. Greenfield, Anal. Chim. Acta, 114, 209, (1980).
- 34) S. Nakahara, M. Yamada, S. Suzuki, ibid, 141, 255 (1982).
- 35) M. Yamada, S. Suzuki, Chem. Lett., 1983, 783.
- 36) M. Yamada, S. Suzuki, ibid, 1982, 1747.
- 37) M. Yamada, S. Suzuki, Anal. Lett., 17(A4), 251 (1984).
- 38) 石井幹太, 山田正昭, 鈴木繁喬, 分析化学, 35, 373 (1985).
- 39) 石井幹太, 山田正昭, 鈴木繁喬, 分析化学, 35, 379 (1985).
- 40) 上山 悟, 山田正昭, 鈴木繁喬, 第46回分析化学討論会要旨集, 1D05 (1985).
- 41) A. Macdonald, T. A. Nieman, Anal. Chem., 57, 936 (1985).
- 42) T. Hara, M. Toriyama, T. Ebuchi, M. Imaki, Chem. Lett., 1985, 341.
- 43) T. Hara, M. Toriyama, K. Tsukagoshi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1382 (1983).
- 44) T. Hara, M. Toriyama, K. Tsukagoshi, ibid, 57, 289 (1984).
- 45) T. Hara, M. Toriyama, K. Tsukagoshi, ibid, 57, 1551 (1984).
- 46) T. Yamane, Anal. Sciences, 2, 191 (1986).
- 47) 山根 兵, 北村照夫, 日本分析化学会第35年会要旨集, 1D10 (1986).
- 48) T. Yamane, Y. Nozawa, The 1984 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 01P78, December 1984, Honolulu (U. S. A).
- 49) 前小尾千秋, 水庭文雄, 八野耕明, 第45回分析化学討論会要旨集, 1D19 (1984).
- 50) J. L. Bulguela, M. Bulguela, A. Townshend, Anal. Chim. Acta, 127, 199 (1981).
- 51) 前小尾千秋, 水庭文雄, 宇佐美勝久, 大角克己, 日化誌, 1983, 1023.