

電気化学的誘導体化と吸光検出又は蛍光検出をオンライン接続したFIAシステム

山梨大学教育学部 山根 兵

FIAでは注入されたサンプル中の目的成分をできるだけ高感度に、かつ選択性良く検出定量するために適当な反応試薬を加え、生成した誘導体又は関連生成物の光学的特性（たとえば吸光度）を測定することが広く行なわれている。このような検出のための反応をかなり厳密にコントロールできることもFIAシステムの大きな特長の一つともいえるが、複雑な反応を組み入れたりすると多種類の試薬溶液を送ることになり、キャリアを含めると3~4チャンネルのFIAシステムもめずらしくない。本稿では選択性や感度増大に加えて送液チャンネル数を少なくできるという特長を持った電気化学反応を誘導体化手段とするFIAについて紹介する。

抗しゅよう薬のEtoposideとTeniposideはそれぞれ+500mVと+450mV (vs. Ag/AgCl) で電気化学的に酸化されると365nmに吸収極大を持つ化合物に変わる。電気化学反応器をon-lineで組み入れた吸光度検出FIAによって血しょう中のこれら成分の定量が行なわれ、従来のHPLCとそん色のない結果が得られた^{1, 2)}。尿中のホモバニリン酸はアルカリ性のもとで $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ により酸化し、二量体を生成させることによって蛍光光度定量されるが、酸化剤を用いないで電気化学的に酸化する蛍光検出連続流れシステムが検討され、ピークの広がり少ない高感度ポストカラム検出システムとしてすぐれていることが報告されている。³⁾ 同様にチアミンはcyanogen bromideや $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ などの酸化剤によりチオクロムを生成するので、その蛍光測定により定量されている。Kusubeら⁴⁾は酸化剤を用いる代わりにグラッシーカーボンを作用極とする電気化学反応器をon-lineで接続した蛍光検出FIAシステムを報告している。このようなシステムでは、設定された電位において電気化学的に活性で、しかも生成物が適当な光学的性質を示す成分のみが検出されるわけで、選択性や感度を増すための有効な手段の一つとなり得ることを示している。また、誘導体化のための反応試薬を送る必要が無くなれば、送液ポンプ数も少なくすみ、マニホールドの単純化も可能で、多数のポンプによる送液を必要とするシステムにおける問題点、例えば、混合が不均一になりやすい、サンプルの希釈による感度の低下、脈流によるベースライン変動の増大、コスト高、などがかなり軽減されるのではないかと、という期待をこの電気化学反応を導入したシステムは持たせてくれる。

1. M. A. J. Van Opstal, J. S. Blauw, J. J. M. Holthuis, W. P. Van Bennekom, A. Bult, *Anal. Chim. Acta*, **202**, 35(1987)
2. M. A. J. Van Opstal, P. Krabbenborg, J. J. M. Holthuis, W. P. Van Bennekom, A. Bult, *J. Chromatogr.*, **432**, 395(1988)
3. K. Uchikura, *Anal. Sci.*, **6**, 351(1990)
4. K. Kusube, K. Abe, O. Hiroshima, Y. Ishiguro, S. Ishikawa, H. Hoshida, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 3589(1983)