



## 出 会 い（合 流）と F I A

株式会社デルタ光器

黒石 忠文

### 1. はじめに

日立製作所那珂工場（現日立ハイテクノロジーズ）を退職して、早いとかまだなのか、8年が過ぎたてしまいました。そんな私に FIA 誌に何か原稿を書くようにと言う話が樋口慶郎先生から有りました。退職してから文章を書くことが殆ど無くなり、今更何が書けるか全く自信のないまま引き受けてしまい後悔している所です。何から書いていこうかと考えているうちにどんどん時間が過ぎてしまいました。そこで思いついたのが、日本経済新聞（日立ハイテク退職後通勤電車の中で読み始めた）の朝刊の記事で各界の著名な方が 30 回程度の連載で『私の履歴書』と言うコラムに文章を寄せていることを思い出して、このスタイルで自分自身を暴露してしまうのも一つの方法ではないかと勝手に決めてしました。

FIA 誌にはおおよそ似つかわしくない文章になってしまい、また読者の方々にとっても面白い読み物になりそうに無いと思いますが、お許し願います。私のすべてが白日の下に晒されてしまう事になり私の裸を見たくない方はこの辺で読む事を中断して下さい。

### 2. 昔の話

1947 年 3 月岡山県の北部の津山市で生まれ、小学 3 年生まで県北の小さな町を転々として小学校を 3 回転校し、日本で初めてウラン鉱石の採掘が行われた、人形峠に近い奥津町にも小学 2 年生の折に 1 年間住んでいました。4 回目の転校で岡山市に移りその後、岡山市に定住しました。高等学校は、東岡山工業高校工業化学科に入学しました。学校の授業では、定性分析、定量分析等分析の授業があり、容量分析で滴定の実習が終わった頃、EDTA という聞き慣れない試薬が登場し、キレート滴定という新しい分析方法に出会いました。この滴定については教科書には記載されていなかったにもかかわらず、どういうわけか大変に興味を持ったことを覚えています。試薬メーカーの同仁化学が滴定法の講習会を岡山大学で行うという話があり、一人で講習会に参加しました。今から考えると、この講習会で桐栄先生との出会いがあったのではないかと考えていますがこの時は「キレート」「蟹の爪」等の言葉が強烈な記憶として残りました。余談ですが、私個人のメールアドレス

の一部にも EDTA の文字が入っています。

高校を 1965 年卒業後、岡山市役所に就職しました。水道局への配属を希望したのですが、全く逆の下水処理場に配属になりました。ここでは、下水処理場の流入水と処理後の放流水中のリン、窒素、透視度等の分析、処理装置の運転状態の記録等を行っていました。半年程過ぎた頃、衛生部の公害係へ転属しました。水島コンビナートの大気汚染、海や河川の富栄養化等が大きな問題となっており、岡山市でも、自動車の排ガスによる大気汚染、鍍金工場の排水による水質汚染等が問題となっており、公害係が作られていました。私が配属されたのは係ができて数年後のことでしたが、係とは名ばかりで、分析するための施設、設備は、距離的に近かった岡山大学医学部の公衆衛生学教室の実験室を 2 部屋借りて大気と水質の分析を 2 名で行っていました。私は水質の分析を担当していました。大気では、亜硫酸ガス、粉塵などの測定を行い、水質では河川水中のリン、窒素、カルシウム、マグネシウム、COD、BOD、油分、シアン、六価クロム等の分析を行っていました。この公衆衛生学教室において、新しい元素分析法である原子吸光分析法と出会いました。この分析方法は、原理的には前から知られていましたが、国内では製品化された装置が無く、既存の分光光度計の光源部、分光器、検出部各ユニットを分離して、光源と分光器の間に原子化部のアセチレンバーナーを配置して測定するという物で、高感度で測定するには、光源と分光器の位置、原子化部の位置（光軸）調整などを行って、感度が高くなる位置を探して測定するという装置でした。私の常識では、元素分析は様々な前処理を行って比色分析を行うか、炎色反応、発光分析、ポーログラフ法等が思い浮かびましたが、溶液にした試料をアセチレン炎中に霧状に導入するだけで鉄やニッケル、銅等が測定できることに驚きました。それと同時にこの分析方法の黎明期に基礎実験にかかわることができました。この分析方法の基礎実験を行っていたのが講師の長谷川敬彦先生でした。この分析方法にどういうわけか興味が湧き、勝手に実験の手伝いをはじめました。当初は酸溶解すれば、前処理無しで測定ができるという話でしたが、いざやってみると共存元素の干渉等で良い結果を得ることができませんでした。ここで、昔興味を持った、EDTA、キレート

試薬、溶媒抽出等の知識が夾雑物の除去、濃縮など前処理の役に立つことになりました。この頃出会ったのが、上野景平先生の金属キレート、キレート試薬に関する本でした。溶媒抽出と組み合わせて妨害元素の除去についても（APDC-MIBK 等）実験に参加することができて本来の仕事以上に充実した楽しい日々を過ごすことができました。実験を行っていた 1966 年頃は、実験室で簡単に使用できるイオン交換樹脂、キレート樹脂等はまだまだありません。夾雑物のクリーニングはいわゆる定性分析のテクニックが主に使われていました。（私が知っていたのは、純水製造用に使用していたイオン交換樹脂ぐらいのもので、液体クロマトグラフ分析も、充填剤には分子ふるいを利用したセファデックスで、送液ポンプはなくて、溶離液の入った容器を高所に設置して落差を利用して測定するもので、午後に分析を開始して翌日分離が終了し、これをフラクションコレクタでの分取。薄層クロマトグラフで分離後、分画を掻きとって抽出したものを分光光度計等で測定するという時代でした。）長谷川先生の分析装置に関する基礎実験は、日立製作所那珂工場と進めていたもので、このことがきっかけとなって日立への転職が決まり、約 3 年間の公務員生活が終わりをつげることになりました。公衆衛生学教室に行っている間にもう一つ貴重な経験をすることができました。それは、中国・四国支部の公衆衛生学会が岡山大公衆衛生学教室の担当で実施され、運営の手伝いをすることができて、学会の準備や運営方法を学ぶことができ、この時の経験が後に那珂工場 で FIA 研究会を行ったときに大変役にたつこととなりました。

### 3. 猫の手入社

1968 年 3 月に茨城県勝田市にある、日立製作所那珂工場に入社することができました。この当時の私の茨城県に関する知識は東海村の原子力研究所、水戸の偕楽園（日本三名園、岡山の後楽園、金沢の兼六園）そして常磐炭鉱、筑波山程度でした。上野駅から常磐線下りに乗車して勝田駅（水戸駅の次の駅）で下車。勝田駅の改札を出るとそこは西部劇に出てきそうな平地が広がり、小さな商店が通りに面して並んでいるだけで、駅前に小さな郵便局とパチンコ屋が二軒あるだけでした。ひどいところに来てしまったと一瞬後悔の念が頭の中をよぎりました。

この頃は分析装置の需要が右肩上がりであり、工場は猫の手も借りたいほどの忙しさであり、誰でもよいから人が欲しいという、いわゆる猫の手も借りたいという状態であったことから、私でも入社することが出来たのだらうと思います。設計に配属され、当然原子吸光分析装置の開発を遣ることになると思っていたところ、「二波長分光光度計」の開発をすることになりました。「二波長分光光度計」？、初めて聞く名前でした。この当時の分光光度計は、吸収スペクトルが自動で測定できるという夢のような

分光光度計が普及し始めた時代で、このスペクトルの自動測定ができる装置をダブルビーム分光光度計と呼んでいました。この“ダブルビーム”と“二波長”なにがどう違うのかということも知らないで開発グループの一員になりました。

私が入社した時にはすでに試作品が完成しており、基礎的なデータをとることが最初の仕事でした。ベースラインの平坦度、ノイズ、ドリフトなど電気信号のデータや迷光等装置製作の基礎的な実験を行うことで、物作りに必要な知識、技術を学ぶことができました。モデル名 356 形二波長分光光度計が製品化され、発売を開始すると、アプリケーションの開発を多くの先生方と行いました。

測定する試料に合わせた試料容器（試料セル）、氷を試料の周りに入れて冷却できるセルホルダ、循環水式の恒温試料ホルダ、高温加熱試料ホルダ、液体窒素冷却試料ホルダ、蛍光・吸収同時測定装置、干渉膜厚測定装置、ラッピッドミキシング装置、pH 電極付フローセル、顕微分光測定装置等々、二波長分光光度計を使用させていただき先生方の要望に合わせて今でも分光光度計で使用されている殆どの付属装置を作って多様な試料の測定に対応してきました。この時の物作りの経験から設計、金属材料の加工方法、図面の書き方を覚えることができました。1970 年代は、分光光度計を使って測定することで論文を書くことができた時代で、二波長分光光度計を使用した新しい測定が注目され、特に今までの分光光度計で測定ができなかった濁りの有る試料、固体等あらゆるものが測定の対象となった。植物の切片、藻類、牛乳、イースト菌混濁液等の測定を行い、学校で教わった分光光度計は透明な試料の測定に使用するものだという常識を二波長分光光度計で、みごとにうち破ったことが鮮明に残っています。この二波長分光光度計によってバイオ、植物、医薬等最先端の研究を行っている多くの先生方との出会いがあり、今まで無機分析の知識しか無かった私が、細胞・クロロフィル・ビタミン・チトクロム・ヘモグロビン等の知識をほんの少し得ることができました。その後、微分測定法を応用することで、微量成分の高感度測定や混合成分中の 1 成分の測定法、或いは二つの波長における吸光度変化の同時測定（二現象同時測定法）、さらに酸素電極や蛍光測定を組み合わせた、三現象の同時測定などが可能となって応用分野を拡大することができました。また、臨床検査生化学自動分析装置の開発が行われていた時期と重なり、比色分析や酵素反応の時間変化測定等にもこの二波長測光法が使われ、自動分析装置の測定結果の評価装置として二波長分光光度計と共にかかわることができました。新しい分析装置の開発から測定にまつわる付属装置の設計、製作、共同実験・・・と物作りから測定まで普通では会うことのできない著名な先生方に日立製作所の看板が有ることで実験室にまで入り込んで教えて頂くことができ、また工場にもおいでい

ただいて実験の指導をして頂くことも幾度となくあり、私にとっては、まさしく無料で大学の講義を受けているようなものでした。新しい分析方法や分析装置に関して得られた事を纏めることで、1979年に講談社サイエンティフィックから「二波長分光光度法とその応用」分担執筆を上梓することができました。本の執筆は、私にとってはじめての経験であり、生まれて初めて原稿料を手にすることができました。最初の356形に波長分光光度計は電気回路が、真空管からトランジスタに変わった初期の装置で、その後開発した、557形ではコンピュータが組み込まれて、信号処理がデジタル化されたことでベースラインの平坦度が格段に向上し、微分演算も光学的に一次微分しかできなかったものが四次微分まで簡単にできるようになり、コンピュータの威力をみせつけられました。この微分スペクトル測定のベースラインの平坦度が向上したことで高感度分析法や共存物質によるバックグラウンドの消去法などに应用することができるようになりました。この時、分析化学会の製品紹介で初めて発表をしました。

#### 4. フローインジェクション分析 (FIA)

やっと FIA 誌に関係のある話に到達することができました。

1983年頃、上司の保田さんから、フローインジェクション分析（以下 FIA と記載）をやるようにという話がありました。最初に保田さんから見せられた論文の第一印象は、“こんな方法で本当に測定できるのだろうか？”というのが正直な所でしたが、この時は後々どつぷりと F I A に首まで浸かることになるとは夢にも思いませんでした。実験室に分光器はいっぱい転がっている、これにフローセルを取り付けて、最初はチューブポンプと手動6方バルブを組み合わせる実験を開始しました。試料は食用色素赤色102号です。その結果、色素のピークは得られました。しかし、再現性の良い良質なピークを得るにはポンプの流量、試料注入バルブの切り替え時間などが大きな要因となることがわかり、HPLC用の6方バルブ、プランジャポンプ、PTFEチューブ、反応槽には恒温水槽を組み合わせる実験用のハードはすぐにできました。手始めに分光光度計で再現性の測定を行いました。試料は、前述の食用色素の水溶液です。この色素は、フローセルの洗浄効果等をみるためにこれまでもよく使っていた色素で水によく溶けて、チューブやガラスセルへの吸着も殆どなく廃液もそのまま工場の処理排水系へ流すことができるので FIA の性能確認に最適の試料でした。

J. Ruzicka と E. H. Hansen の論文を見ながら同じデータを取ることはじめました。ポンプ流量、ミキシングチューブの長さ、試料注入量などを変えて実験を進めるうちに、何かわかりませんが、以外に面白いことがわかってきました。チューブの中を流すことで混ざるようで混ざらな

い。混ざらないようで混ざる（キャリア液の純水と色素の混合でまだ反応は起きない状態）という不思議な代物であるというのが第一印象でした。内径 0.5mm の PTFE チューブに流速 0.5mL から 1.0mL/min で 10m 流しても 20m 流してもちゃんとピークは保存されています。

色素による基礎的なデータを得ることができて FIA の感触はある程度掴むことができました。FIA の特徴の一つの多数の試料の迅速分析に向く測定対象として手始めに環境水中のリン、窒素の測定を行うことにしました。環境水の分析なので当然試料の数は多いだろうという単純な理由です。上水試験方法や JIS 工場排水試験法などを参考に試薬や標準試料などを調製して実験を開始しました。この時に教えを乞うたのは、福岡教育大学の大島先生でした。大島先生は、日立が FIA の開発を始める以前から FIA の迅速性、高精度分析性等に着目されて学生実験で河川、湖沼の、窒素などの分析を行っていました。私も何度か訪問したり、先生に工場までおいで頂いたりしながら、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、オルトリン酸などの分析方法を教えて頂きました。装置開発の応用分野を当初環境水中のリン、窒素分析に定め、分析装置として重要な測定再現性の向上に必要な要素として、ポンプ流量の安定性、試料注入量の安定性、反応温度等実験を進めながら解決していきました。たとえば、試料注入を6方バルブで行う場合、手動でバルブの切り替えを素早く行う場合とゆっくり行う場合で得られるピーク高さが違ってくことから、再現性の向上にはバルブ切り替えは常に一定にすることが重要であり、このためには切り替えを自動化することが重要となってきます。反応槽の温度に関しても、亜硝酸のように反応速度が速いものでも室温の影響を防ぐには、40℃とか 50℃にして室温の影響を受けにくくすることで再現性の良いデータを得ることができます。全リン、全窒素などの前処理を想定して100℃以上の加熱を可能にすることにして、製品化したのが K-1000 形フローインジェクション装置でした。この時、分析化学会の会員になり、亜硝酸性窒素の測定で口頭発表（発表は合田）を行いました。

装置構成は、2チャンネルプランジャーポンプ、16方バルブ、2チャンネルサンプリング用チューブポンプ、空気式恒温槽（ヘアドライア式）、バルブ切り替え、チューブポンプ駆動時間制御用タイマー等を筐体にまとめた装置です。検知器、データ処理装置、オートサンブラは既存の装置を使ってシステムを構築しました。サンドイッチ法、高倍率希釈、同時分析、ダブルフローセル等の新しい分析流路を開発し、特許も10件以上出願しました。この装置とオートサンブラ、分光光度計や HPLC 用検出装置、データ処理装置を組み合わせ、JIS 工場排水、工業用水などの分析項目について測定条件の検討を行い測定データの蓄積をしていきました。しかしながら、FIA 法は公定法と違うという見方が一般的で当初予想した環境分析分野へ

はなかなか普及させることができませんでした。この原因の一つは、「FIA は反応の途中でも再現性のよい測定ができるので1時間で50から100検体或いはそれ以上の測定ができる」という情報があまりにもセンセーショナルであったために、実際には殆ど反応終点近辺で測定しているにもかかわらず反応が終わってから測定するということが前提の公定法とは相容れない面があったのではないかと考えています。反応温度を上げて、反応が完結してから測定することも可能ですが、今度は30分間室温放置・・・と公定法に謳われた測定条件との相違が出てくることになります。公定法との違いをできるだけ少なくするための工夫として、私が行っていた方法の一例を紹介すると次のようになります。

- ① 分析に同じ試薬を使用する。
- ② 試薬の濃度が同じになるように濃度を調製する。

公定法と同じ試薬は文字通り同じものを使うわけですが、濃度を同じにする方法は以下のようにして濃度を決めていました。

例えば、50ml メスフラスコで発色操作を行う場合、調製した試薬の注入量からメスフラスコ中での試薬濃度を求めます。次にFIAの流路を決めます。ループ注入する場合、ポンプによって合流させる場合などで希釈倍率を求めます。この希釈率をもとにさきほどのメスフラスコ中でのバッチ法のときの濃度になるようにFIAで使用する試薬濃度を調製します。これですこしは公定法の条件に近づけることができますがやはり同じ条件ではありません。

また、当初はポンプの流量、反応コイル長さ等分析項目に合わせてそれぞれ最適条件を検討して決めていましたが、測定対象の測定感度が得られれば細かい条件設定はしないことにして、ポンプ流量は、0.5 から 1.5mL/min、反応コイル長さ 5m、反応温度 60℃という条件で殆どの測定ができることがわかりました。反応温度を 60℃に設定したのは、室温の影響を防止するためです。亜硝酸性窒素のような反応の早いものを測定する場合も 60℃で測定します。

反応が遅いもの、感度が不足するもの等の測定の場合、試料注入量、試薬注入量、反応コイル長さ、反応温度などを少し変えることでほとんどの場合、実用上必要な感度、再現性などを得ることができました。

環境分析に使用してもらうには、FIA 法を公定法として認めてもらうことが一番の近道ではないかということでJIS 化を進めましょうということから、学、産共同でJIS 化委員会を発足させて、公定法とFIA 法の相関、再現性などのデータをまとめてなんとかJISの通則化までは私の在職中にできましたが、これだけではFIA 法の普及、実用化には十分ではありませんでした。私は途中で退職してしまいましたが、分析項目ごとのJIS 化はその後FIA 誌で樋口先生が何度か報告されている通りです。公定法化に尽

力されました多くの先生方の努力の賜物であると思います。

K-1000 形を売るために公定法化を待っているわけにはいきません。次ぎの狙いを、品質管理、ユーザ独自の検査項目等に着眼して従来の手分析をFIA 法で自動化することで、ルーチン分析の省力化、コスト低減が可能となることをセールスポイントに売り込みを始めました。現状の分析方法をFIA 法に置き換えて、従来法との相関データを提示して受注に結び付けるという、標準のシステムを売ることから比べると効率の良くない方法ですが自動化のシステムになるとかなりの高額になり、赤字を出さなければ社内的には問題が無いという、私にとっては好きなことが自由にできる楽しい仕事でした。開発した主なシステムを紹介します。

#### 4.1 鉄、ニッケル鍍金液中の高濃度鉄とニッケルの測定

磁気ヘッドの鍍金液を測定するもので、原子吸光法での測定が一番簡単な手段ですが、クリーンルーム内で無人運転に近い測定であることからFIA 法での吸光度測定システムを構築しました。鉄は、アスコルビン酸還元、o-フェナントロリン法、ニッケルはイオンの吸光度を測定して鉄、ニッケルの濃度を制御することで鍍金液のパーセントオーダーの濃度管理が高精度ででき、磁気ヘッドの品質の向上が可能になりました。ここで応用したFIA 法は、16 方バルブによる高倍率希釈と、二価鉄、全鉄同時測定等です。また、ニッケルイオンの吸収と鉄イオン、o-フェナントロリン法の影響は日立製作所機械研究所の分析部門の協力で測定が可能であることを確認しました。これによって鉄とニッケル混合試料を分離することなく測定することができました。

#### 4.2 ボイラ水の分析

ボイラに供給する水の測定でヒドラジン、Ca、Mg その他10項目程度の測定で、濃度範囲が広いために、自動希釈の機能を組み込み、スケールオーバーしたら自動で希釈して再測定し、これでも濃度が高すぎた場合はさらに希釈して測定するという2段階の自動希釈で濃度範囲の広い試料に対応した。この時の希釈は、自動制御の可能なオートサンブラを使用して、希釈、測定項目の切り替えなどを行う方法で対応しました。

#### 4.3 土壌中の全クロムの測定

土壌からの抽出処理後の試料をオートサンブラにセットしたものをジフェニルカルバジドで測定する方法を自動化することで分析時間の短縮、省力化が可能となりました。環境分析を目的として六価クロムの反応条件は確立していましたが、全クロム測定法は、山梨大学山根先生に指導していただきシステムを構築しました。反応速度を早くするために、反応温度を100℃にすることで、時間当たりの測定検体数の向上をはかることができました。これには、気泡の発生をおさえるために高圧で送液のできるプラ

ンジャポンプを使用しました。また、アセトン濃度を検討し、公定法よりも低濃度にすることでも気泡の発生を抑えています。

#### 4.4 ビールの苦み成分（イソフムロン）の測定

フッ素樹脂（PTFE）シートを利用して水相と有機相を分離して有機相（クロロホルム）に抽出された苦み成分を測定します。脱気したビールを塩酸酸性にした後、クロロホルム抽出して吸光度測定を行って品質管理に利用されました。この溶媒抽出は、環境分析で陰イオン界面活性剤の抽出法を応用することができました。

#### 4.5 王水中の高濃度白金の測定

白金が塩化スズ溶液と反応して黄色を呈することを利用して自動化システムを構築しました。作業現場からの一定時間ごとに持ち込まれる試料（10 検体程度）をオートサンブラにセットして測定を開始させます。ここでの条件は、高精度分析を要求されていました。測定する試料の濃度は、各処理ラインで同じ処理を行っている為にほぼ一定の濃度の試料を測定します。このことから、求める濃度を基準に低濃度と高濃度の標準試料を作製しておき、試料測定が開始されるとはじめに必ず標準試料の測定を行い、2 点で検量線を作製してから検体の測定を行って濃度を求めるシステムにすることで装置の時間変動を補正して高精度分析を可能にしました。

### 5. おわりに

これまで多くの出会い（合流）が有りました。最初に岡山で就職して岡山大の公衆衛生学教室での出会い。日立製作所那珂工場（現日立ハイテク）での二波長分光光度計の設計、開発、そして使用して頂いた多くの先生方との出会い。FIA の開発に携わってからの出会いとミキシング（交流）そして反応（醸成）して私の中に新しい反応生成物がどんどん記録（データ保存）されてきました。これは私の貴重な財産です。特に FIA に出会ったことで分析化学会、FIA 研究懇談会での発表を通して更に多くの出会いを得ることができました。

また、岡山大学本水先生に推薦して頂き、第 1 号のフローインジェクション分析技術開発賞を頂くことができました。賞を頂くこととはおよそ縁の無かった私がしかも社外の人の推薦で受賞できたことは大変嬉しい出来事でした。FIA ではまだまだやり残した事があります。その一つに「マイクロ FIA」があります。在職中にセミマイクロ FIA についてほんの少しだけ実験して FIA 研究懇談会で発表しましたが、これは、従来のポンプ、検知器等を利用して流路だけを 50mm×100mm 程度のアクリル板を加工して流れの様子を観察しただけです。次の改良をする前に退職してしまい目的を叶えることができなくなりました。今の加工技術を使えば更に小型化が可能で、検知器も LED、光ファイバ、小型分光器等を使用してマイクロ FIA ができ

そうです。

日立製作所の定年退職が近づき、退職したらオートバイで日本一周しようかヨーロッパツーリングツアーに行ってみようかとか遊ぶことを考えていた所、日立製作所在職時に出会った（株）オプトライン（デルタ光器）の社長から手を差し伸べて頂き、今お世話になっております。これもまた、出会いがあったことがこのような結果に結びついたものだと思っています。これからも今迄の出会いを大切に、新しい出会いを楽しみに、己の欲する所に自由に行動し、しかしながら矩を越えないことを处世訓に過ごしていきたいと思っております。分析化学会討論会、年会にもできるだけ参加したいと思います。会場で見かけましたらどうぞ声をかけてください。学問の話はできませんが雑多な話は多少出来るものもあると思います。

手元に昔の資料の紙媒体は多少有るものの、デジタルデータは退職すると手元には何も有りません。記憶をたよりに書きました。記憶が怪しくなっており詳しい数値が書けなくて表現があいまいになってしまいました。間違いが多々あると思いますがご容赦くださいますようお願い申し上げます。お世話になりました先生方に改めて御礼申し上げます。お名前を挙げたいのですが、1 頁ほど紙面が必要になると思いますので割愛させていただきます。