

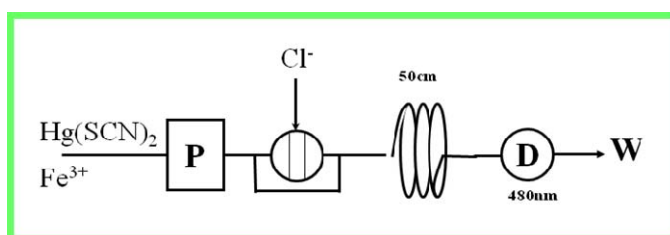
## 基礎講座 流れ分析（フローインジェクション）

### FIA の基礎技術

（愛知工大学・工学部・応用化学科）酒井忠雄

「流れを利用する分析法」には Segmented Flow Analysis (SFA), Flow Injection Analysis (FIA), Sequential Injection Analysis (SIA), Bead Injection Analysis (BIA), Multisyringe Flow Injection Analysis (MSFIA) などその技術は目覚しく発展している。特に装置の利便性・簡易化・小型化・低コスト化・操作の全自動化などは著しく発展しており、Laboratory Test レベルから現場分析レベルでの実用利用へ展開されている。原理は試薬溶液の連続した流れの中に試料溶液を注入し、それぞれの拡散に伴い化学反応が誘発され、その結果生成した反応生成物を吸光光度法、蛍光光度法、化学発光法、電気化学検出法、原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分析法などの生成物の物理・化学特性に合わせて検出を行う方法が基本的な概念である。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（JAFIA）は 1984 年に設立され、「流れ分析法」の学術的・技術的發展に寄与してきている。また 2000 年に分析対象物質別に「FIA 技術論文集」を発刊し、350 項目の分析技術が収録されている。また「流れ分析法」の JIS 化は大きな目標であり、1989 年には JIS K0126「フローインジェクション分析法通則」「JIS K01262001 改正」「改正上水試験法 2001 年」が施行され、現在「硝酸・亜硝酸」「リン」「クロム」「アンモニア」「フッ素」「シアン」「陰イオン界面活性剤」などの JIS 化に向けた実務作業は進められている。

FIA は溶液の流速、反応時間、検出時間を精度よく制御することが可能であるので、化学反応が平衡に達した状態でなくても（反応の過渡的状态）で反応生成物の物質量を定量することができる。これは定量分析の概念を大きく変える方法であるが、**迅速性・簡便性・少試薬化・少試料化**などの点で優れており、「測定技術のスキルフリー化」「廃液が極めて少ない環境低負荷型分析技術」としても高く評価できる。シングルラインの例を下に示す。



Cl<sup>-</sup> 定量の例

# 基礎講座 流れ分析（フローインジェクション）

## FIA を用いる実際分析

（千葉大院工）小熊 幸一

この講義では、初心者の方に FIA に慣れて戴くために、少数の装置と部品の組合せで測定ができる例を紹介することにします。

### 1. アクア錯体の吸光度測定を利用する銅合金中の銅およびニッケルの定量（1 流路系）<sup>1)</sup>

銅（II）およびニッケル（II）は、アクア錯イオンがそれぞれ固有の吸収スペクトルを示すため、各アクア錯イオンの吸収極大波長における吸光度を測定することによって定量することができます。ただし、遷移金属のアクア錯イオンのモル吸光係数は 10 前後と小さいため、主成分の定量に限られます。

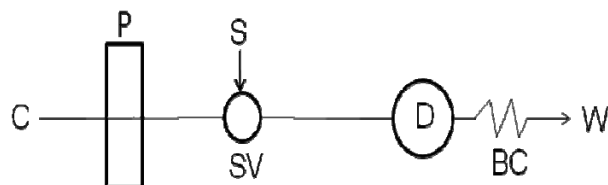
銅の定量の場合、銅合金 60.0 mg を 0.01 M リン酸-7 M 硝酸 10 mL で溶解後、水で 50 mL に希釈して試料溶液とします。ニッケルの定量では、洋白 1.00 g を上記と同様に処理し、試料溶液とします。試料の溶解にリン酸を加えるのは、共存するスズの沈殿を防止するためです。

#### 図1 銅およびニッケル定量用分析システム

C: 1.4 M 硝酸(8.0 mL/min) ; P: ペリスタポンプ ;

S: 試料(318  $\mu$ L); SV: 6 方バルブ ; D: 吸光光度計

[光路長 10 mm / 波長 805 nm(銅), 410 nm(ニッケル)], BC: 背圧コイル; W: 廃液



ニッケルアクア錯体の極大吸収波長は 393 nm で

すが、試料を溶解する時に発生する亜硝酸イオンの妨害を除くために 410 nm で吸光度を測定します。

### 2. 河川水中の硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの定量（2 流路系）<sup>2)</sup>

環境水中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの測定は、富栄養化や窒素循環を研究する上で重要です。ここでは、硝酸イオンを還元する Cu-Cd 還元カラムを組み込んだ分析システムと、発色試薬としてスルファニルアミドと二塩化 *N*-1-ナフチルエチレンジアンモニウムを使用する硝酸イオンと亜硝酸イオンの定量法を解説します。

試料溶液をサンプルインジェクターからキャリア溶液(CS)の流れに注入し、切り替えバルブ(SV)を操作して最初に還元カラム(Red.C)を通過させて硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元します。その後、試薬溶液(RS)と合流させ、硝酸イオンと亜硝酸イオンの含量に相当する吸光度(540 nm)を検出器(D)で測定します。次に、同じ試料溶液を再度注入し、還元カラムを通さずに試薬溶液と合流させ、試料中の亜硝酸イオンのみに相当する吸光度を測定します。2 回の測定の差から硝酸イオン濃度を求めます。

#### 図2 硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの分析システム

CS: キャリヤー溶液 (0.07 % EDTA と 0.3 % 塩化アン

モニウムを含む pH 8.2 の溶液) ; RS: 0.1 % スルファニ

ルアミドと 0.01 % 二塩化 *N*-1-ナフチルエチレンジアン

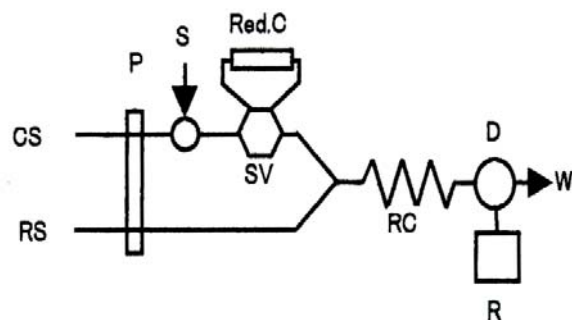
モニウムを含む 0.1 M 塩酸溶液 ; P: ポンプ(1 mL/min) ;

サンプルインジェクター(100  $\mu$ L) ; SV: 切り替えバル

ブ ; Red.C: Cd-Cu 還元カラム(内径 2 mm, 長さ 15 cm) ;

RC: 反応コイル(内径 0.5 mm, 長さ 1 m) ; D: 検出器 ;

R: 記録計 ; W: 廃液



文献 1) 黒田六郎・望月 正・小熊幸一, 分析化学, 29, T73 (1980). JFIA 技術論文集 p.156.

2) 樋口慶郎・山崎隆治・井上亜希子・小川祐子, Separation Sciences '95 講演要旨集 p.101 (1995). JFIA 技術論文集 p.56.

# 基礎講座 流れ分析(フローインジェクション) 化学分析の全自動化

岡山大・院自然 本水昌二 (もとみず しょうじ)

## Ⅰ はじめに

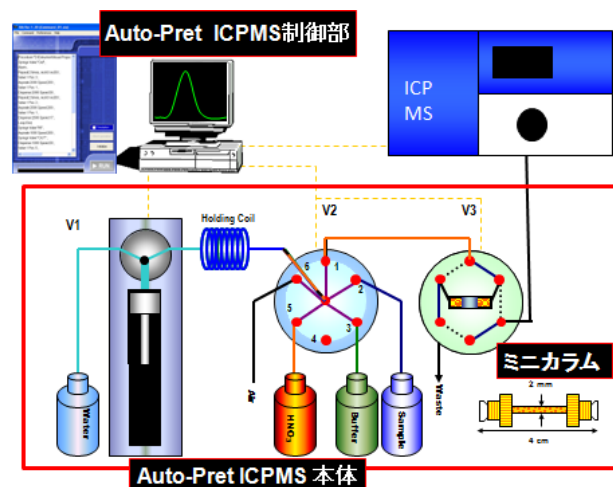
フローインジェクション分析法(FIA)では、溶液反応を行わせる流路を内径 0.5mm 程度の樹脂製(PTFE, PEEK など)の細管やコネクターを用いて構成する。この流路に液体(キャリアあるいは反応試薬液)を定常的に流し、この流れに一定量の試料液を注入し、下流に設置した検出器で目的とする化学種またはその誘導体を測定する。FIA では、多種多様、煩雑な前処理装置(デバイス)を流路に組込むオンライン化の容易さ、様々な検出器との組合せの多様性という利点を活用した自動化学分析装置構築が可能で、分析の高度化(感度、精度、正確さ向上、操作性、迅速性向上など)、分析の質向上が期待できる。

最近では、コンピュータ(PC)の普及と高性能化、更にはPC制御可能なポンプモジュール、バルブモジュールの開発により、コンピュータ制御流れ化学分析装置(Computer-Controlled Flow-Based Chemical Analysis System: CC/FCA)の研究、現場分析への普及が目覚ましい。

CC/FCA では、1990年に開発されたシーケンシャルインジェクション法(SIA)以後、ビーズインジェクション法(Beads injection)、ラボ-オン-バルブ法(Lab-on-Valve)、カラム前処理/自動化学分析法(Auto-Pretreatment システム:Auto-Pret)、同時注入/迅速混合分析法(SIEMA)等が開発され、実際分析に利用されている。これらCC/FCAにより、複雑な反応、前処理など煩雑で時間を要する化学操作も再現性よく、容易に自動化され、分析の質が向上した。

## Ⅱ コンピュータ制御溶液化学分析法

装置構築に必要なポンプ、バルブ等を全てPCにより制御し、化学分析を自動化する装置が現場にも普及してきた。特に煩雑な前処理の自動化に威力を発揮する。例えば、左図に示すPC制御カラム前処理(Auto-Pret)/ICP-MS、-AES、ET-AASが活用されている。



## Ⅲ 今後の展開：コンピュータ支援溶液化学分析

PCによる一貫制御(試料採取から、測定、データ取り込み、処理、レポート提出、更には分析現場への分析結果のフィードバックによる現場制御)システム(Computer-Assisted Flow Chemical Analysis System: CAFCA)がモノ作り産業発展に大きく貢献することが期待され、今後の展開が楽しみである。

## Ⅳ おわりに

PCの性能は格段に向上し、しかも価格も大幅に下落している。数万円のPCを用い、ポンプ、バルブモジュール等を組み合わせた流路を構築すれば、かなり複雑な溶液化学分析、原理的には現在手作業で行われているすべての化学分析、の自動化が可能である。分析法にはそれぞれ固有の利点、欠点がある。これらを十分に理解・習得し、いかに効果的に活用するか、溶液ハンドリングをいかに簡便化、短縮化、分析の質向上化するか。ここに分析化学者・技術者が担うべき基本的に重要な役割がある。

## 基礎講座 流れ分析（フローインジェクション）

### FIA を用いる環境分析

手嶋紀雄（愛知工大），樋口慶郎（(株)小川商会），朴善姫（(株)相馬光学），  
大野慎介（(株)三菱化学アナリテック）

#### 1. はじめに

流れ分析法は、化学分析における精度・感度・確度の向上，迅速化，簡便化・自動化など分析技術の高度化に寄与し，かつゼロエミッション・グリーンケミストリー構想を推進する方法としても高い評価を受け，研究のみならず，実際の分析現場で普及を続けている。さらに，世界的な趨勢としてのグローバルスタンダード化の流れに相まって，現在，「流れ分析法による水質試験方法」（仮称）が新たな JIS として，検討されている。これにより，流れ分析法のさらなる普及・発展が期待できる段階にきている。

#### 2. アンモニアの FIA

従来から，日本国内では，脈流が小さく，反応効率の向上と耐久性に優れていることからダブルプランジャーポンプが主として用いられてきた。しかし，このことは装置の大型化と高コスト化の原因となっている。本講座では，小型・低コスト化を可能にするペリスタ型ポンプ（ローラーポンプ）を採用し，白色 LED と干渉フィルターを用いた小型フローセルを検出器として，空気恒温槽内に格納した一体型 FIA 装置を用いてアンモニア体窒素の定量を行う。

#### 3. オンサイトで測定可能な FIA による環境水の硝酸・亜硝酸イオンの定量システム

FIA を用いる環境水中の硝酸，亜硝酸の測定方法は，多くの研究者によって報告され，実用化されている。しかし，サンプルを実験室へ輸送する途中で，化学組成が変化したり，汚染が起こったりする可能性があるため，オンサイトで測定可能な FIA 装置が望まれる。そこで PC 制御されたソレノイドポンプを使用したコンパクトで安価なオンサイト型 FIA システムを紹介する。

#### 4. フッ素・全シアン蒸留装置及び FIA 装置

本講座では，懸濁物のない工場排水や沈殿物を含んだサンプルに至る多様な水試料に適用できるバッチ式のフッ素，全シアン用の小型蒸留装置を紹介する。この蒸留装置は最小限の実験スペースでフッ素を同時に 4 検体，または全シアンを同時に 8 検体蒸留が可能である。さらに公定法に比べて試薬の使用量は 10 分の 1 程度，蒸留時間は約 2-3 倍短縮され，ランニングコストの削減だけでなく，作業効率の向上を図ることができる。また，蒸留後に得られる留出液を一斉に分析できるフッ素，シアン分析用の FIA 装置を紹介する。

#### 5. シーケンシャルインジェクション技術を用いる試料のオンライン前処理と機器分析とのカップリング

シーケンシャルインジェクション分析（SIA）法とは，PC 制御されたシリンジポンプ及びマルチポートバルブを用いてサンプルと試薬を逐次細管内へ注入し，双方向の流れにより混合・化学反応を行わせ，反応生成物を検出器に導いて測定を行う方法である。この SIA の技術をベースとしたカラム前処理/自動化学分析法（Auto-Pretreatment システム:Auto-Pret）が開発された。Auto-Pret システムは，種々の機器分析装置（黒鉛炉原子吸光，ICP-AES，ICP-MS など）と連結され，優れた自動前処理能を発揮している。