

LALCシステムの開発

桐 栄 純 一
馬 場 信 行

Development of Laboratory Automation Liquid Chromatograph

Jun-ichi TOEI
Nobuyuki BABA

Recently it has been pointed out that laboratory automation (LA) just as office automation has a great power to speed up daily experiments in research laboratories. Based on our conclusion that liquid chromatograph (LC) should play a key role of LA, we constructed a new LALC system for the coming LA age. This LALC system controlled by computer is fully automated, very flexible, and features many unique functions. In this paper, we describe the details of our LALC system and its successful applications to flow injection analysis (FIA).

1. はじめに

最近の高度情報化社会においては、単純作業からの解放・情報の集積や合理化・省力化の観点から OA (オフィスオートメーション) や FA (ファクトリーオートメーション) の充実がめざましいものがある。またそれらにつられるかのように、複雑化する研究情報への的確な対応・研究のスピードアップ等の理由から LA (ラボラトリーオートメーション) への要求も内外で強く叫ばれている。しかし現状での LA への対応と云えば、市販のマイコンソフトウェアの有効利用・あるいは分析機器の制御とデータ処理といった限られた範囲のものであり、実験あるいは実験室へ直接入り込んでくるような積極的な対応の LA はほとんど見られなかった。と言うのも現在 LA システムにまず要求される「新しい実験や測定に対して即座に対応できるような極めてフレキシブルでかつプログラム容易なシステム」という内容が装置上の理由がらなかなか設計できなかったからに他ならない。

ところでバイオケミストリーや新素材の研究が研究部門の主流を占める今日、LC (液体クロマトグラフィー) を中心とする分析機器がコンピュータを十分に駆使して LA の中核を占める時代が来つつあるように思われる。その主な理由としては、従来データ処理に限られていた LC のコンピュータの利用がシステムコントロール、更

にはデータベース等へと徐々にその適用範囲を広げ始めた事があげられる。また部品単位へのコンピュータの利用も著しく、当社が昨春上市し好評を博している CCP & 8000 シリーズを見ても明らかなようにコンピュータの持つ計算・記憶能力を効率良く利用して装置自身の持つ性能、機能性は極めて高められていると言える。その反面操作性がやや複雑になった気配はあるのだが。

さて汎用性は高いが安価でコンピュータ利用効率率は低

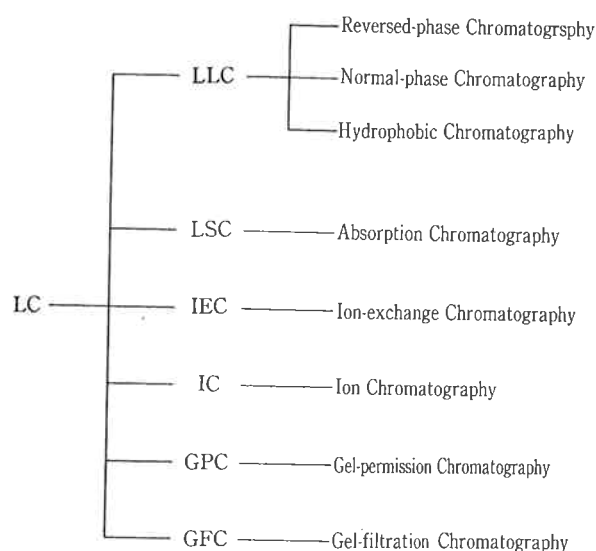


Fig. 1 Classification of liquid chromatography

い GC (ガスクロマトグラフィー) や高価で融通性のない分光分析装置が LA 化の軸になる事を躊躇している今日、今や多機能で融通性の高い LC システムが LC 以外の分析法をも包含して LA の中核となる日が確実に近づいていると言っても過言ではないであろう。しかし LC の分野においても素直に LALC への道が通じているわけではない。確実に機能アップを続ける装置 (ハード) に較べて Fig. 1 に示すように LC のソフトは高度化・細分化を重ねており必ずしも多機能・高性能な装置と豊富で細分化したソフトウェア (情報) を研究者自身が使い切れていないのが実情である。日々の日常分析がますます研究者の手に移りその出来の可否が研究全体の成否を重大に左右する現在、このハードとソフトのギャップを埋める事がまず LALC への飛躍の最初の課題であると言える。

次にもう少し具体的に話を進めて LALC への道を考えるに、まず「分析」という行為を振り返ってみたい。



「分析」という行為は上図に示したように「前処理」「測定」「解析・データ加工」という3つの行程に分類でき、どの段階も均等に重要である。しかし分析機器の現段階でのコンピュータ利用は「測定」行程では積極的に進んでいるものの、その前後の「前処理」「データ解析」に関しては今一步の感がある。そこで、「前処理」と「解析」へのコンピュータ利用へ一歩踏み込む事が次の LALC への課題であると判断した。「前処理」に関しては最近分析化学の分野で集目を集めている FIA (Flow Injection Analysis) の技術に着目し、東洋曹達独自の FIA システムを構築し FIA を LALC に取り込む事に成功するとともに、なおかつ「解析」に関してはコンピュータとして市販のオフコンを採用し OA とのリンクを高めるとともにシステムプログラムのほとんどを高級汎用言語 BASIC でプログラムし、ライブラリー・データベース等の構築の基礎作りを行なった。

また LALC への最後の課題として、LALC がいかに多くの実験室机上の技術を負担できるかという事があげられる。Fig. 2 に示すように LC 以外にも我々の周辺で日常の実験を支えしかも自動化 (コンピュータ化) を待っている技術は多い。前述のようにその中の1つの

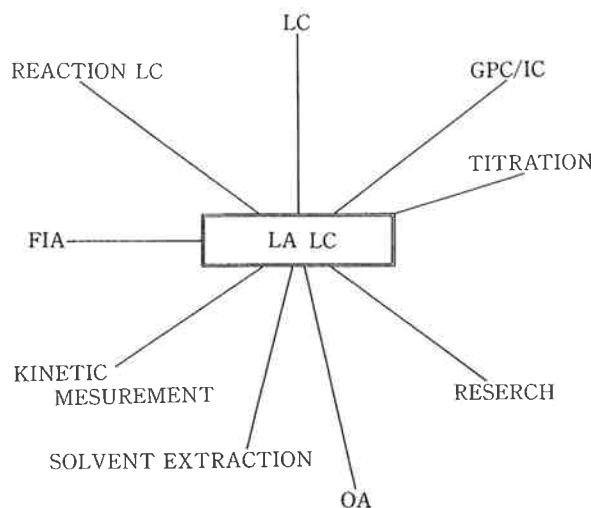
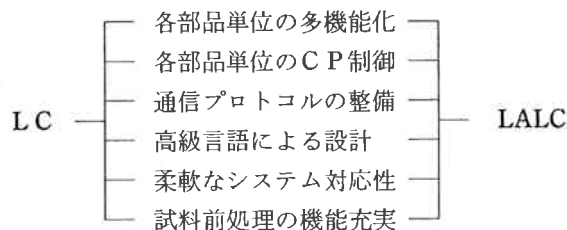


Fig. 2 Territory of LALC system

FIA へのアプローチへは4年の研究の結果から成功したものの、散在するその他の分析法へのアプローチが成功すれば「パーソナルデータステーション」としての LALC の位置は更に高まるであろう。他の分析法に関して溶媒抽出・ストップフローについては応用例として紹介するが、既に GC, 反応速度についても一部適用プログラムが進行中であるものの今回の研究報告の中の言及は差し控えたい。

また LC から LALC への飛躍の具体的な検討項目を下記のようなものとし、その項目1つ1つについて改めて見直し作業を行なった。



2. LALC の装置の構成と概要

(1) システム設計

CCPM 多機能型ポンプを中心とする CCP & 8000 シリーズは LC の部品単位にコンピュータを組み込んだ融通性の高い高機能型商品シリーズである。これら LC の各部品単位を柔軟性良く結合する方法としては

1. システムコントローラを中核にすえその制御下に各部品を順次結合させるビルドアップ型
2. 市販のオフコン (パソコン) を中心に、オフコンの機能を失なう事なく各部品を結合させるトータルシステム型

の2通りが考えられ前者においては、経済的かつ必要に

応じて随時最小限のシステム構築ができる反面、解析・データ加工が難しく操作性も悪く他の分析とのデータの整合性に乏しい等の欠点がある。また後者においてはデータの整合性・市販ソフトの有効利用・システムの能力をフルに発揮できる反面、高価で難解な欠点がある。このように両者両様の考え方・特徴があり前者に関しての発表・報告の場は他に譲るとして来たるべき LALC 時代への柔軟な対応には後者が適切と判断し、LA 時代の当事業部の対応の原型としての試作機を開発した。

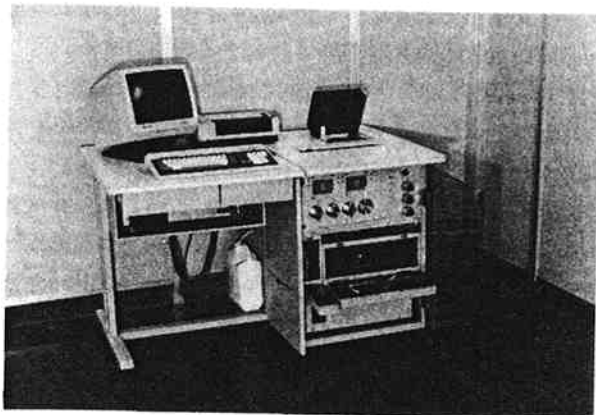


Fig. 3 General view of labo-automation liquid chromatograph system LALC

特にシステム設計に当って留意した点は、

1. 極めて簡単な操作性
2. 広い応用性
3. 迅速な柔軟性

であり、第1次試作機としてはこれらの点をほぼ満足するものであった。Fig. 3 にはその外観を、そして Fig. 4 には具体的なシステム構成を示す。その内容は CP (オペレート7000) の制御のもとに

- 送液部 (3ヘッドの CCPM 樹脂製)
- 試料注入部 (3対応新規試料注入部)
- 恒温槽
- 反応槽
- UV-VIS 検出器
- 新規バルブ採用のオートサンプラー
- 流路変更バルブ
- その他 (電磁弁・シリンジポンプユニット)
- プリンタープロッター

が全てテンキー・ファンクションキー操作の下に動くものである。装置全ての接液部は樹脂仕様とし、耐圧は 70 kg/cm^2 とした。

(2) 送液系

送液系を設計するにあたり留意した点は、多くのシス

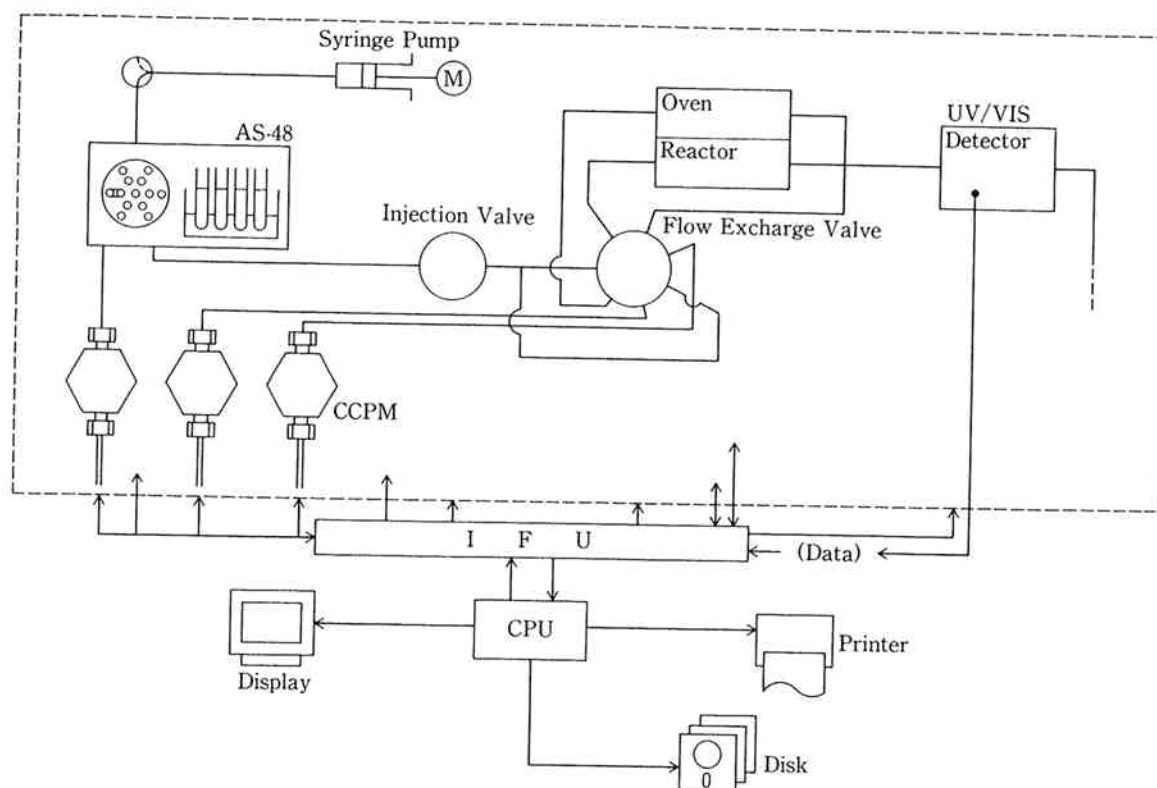


Fig. 4 Flow diagram of LALC

テム・分析に対応できる柔軟性に加えて多種類の溶離液が仕様可能な材質、更には効率の良い溶離液運営という点で、標準仕様は CCPM 樹脂仕様3ヘッドとし更に1ヘッド追加可能な仕様とした。

(1) CCPM

既に CCPM に関しては多くの発表・報告があるのでここでは簡単に今回の試作機のポンプシステムの概略のみ述べる。CCPM は「クイックリターン」「レシプロ」「デュアル」の3種類の吐出モードが選べしかも吸引・吐出グラジエントができるのが大きな特徴の一つとなっている。それら CCPM の条件を満たす3ヘッドのポンプを中核に、更に1台ヘッドを追加しても同様に作動する仕様とした。そのグラジエントファイル等 CCPM コントローラの持つ機能はオフコン側で持たせる事とし現在プログラム作成中である。

(2) 樹脂仕様

送液ポンプの樹脂化は既にイオンクロマト・生化学システムでは必須のものとなっており、当社でも樹脂製ポンプシステムは HLC-601 で採用している²⁾。今回はその実績をもとに CCPM ポンプを樹脂化したもので、材質はヘッドには kel-F、アキュムレータ・圧力検出器には kel-F、テフロンを使用した。またアキュムレータは容積 500 μl のダイヤフラム式を採用し、CCPM 内部の論理回路も樹脂仕様用に若干修正を行なった。Fig. 5 には CCPM 樹脂仕様品で流量グラジエント(クイックリターンモード)を行なった際の圧力変化図を示す。極めて円滑に流量グラジエントが実現でき CCPM 金

属仕様にはわずかに及ばないものの、液クロ用ポンプとしては高い性能である事が確認できた。

(3) 制御

従来 CCPM のコントローラ⇄本体間の通信は8ビットシリアルであるが、オフコン側の通信形態は16ビットパラレルである。オフコンと本体の間にパラシリ変換器を介して通信を行なう事とした。すなわちコントローラ、本体間の通信においてはパラシリ変換器は通信を中継するのみで、オフコン側から本体を制御する場合にのみパラシリ変換器で16ビットパラレルを8ビットシリアルに(あるいはその逆)変換して通信する仕様とした。

その結果、試作機においてはオフコン側から CCPM コントローラ側からの2方法でポンプ本体を選択して制御する事が可能となった。Fig. 6 にはオフコン側から BASIC で CCPM を制御した場合のフローグラジエント圧力変化図を示したものである。専用コントローラからの制御とほとんど同等な精度で CCPM の持つフローグラジエント機能が実現できたと言える。

(3) 試料注入部(インジェクター)

通常の LC システムの試料注入部はそのほとんどがレオダイン型の6方バルブよりなっている。この型のインジェクターは試料を「栓流」としてループに注入する機能を持ち、その機能のみ実現するには高い精度、少ないデッドボリュームのものである。しかし試料を「栓流」として注入する以外の機能、例えば最近増えつつあるプレカラム分析法(試料と試薬を反応させた後、反応生成物をカラムへ搬送する分析法)への対応として「複数液

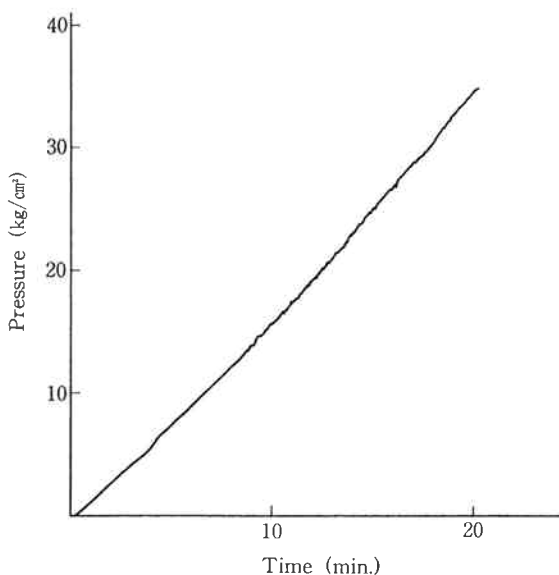


Fig. 5 Pressure pattern of flow gradient controlled by controller

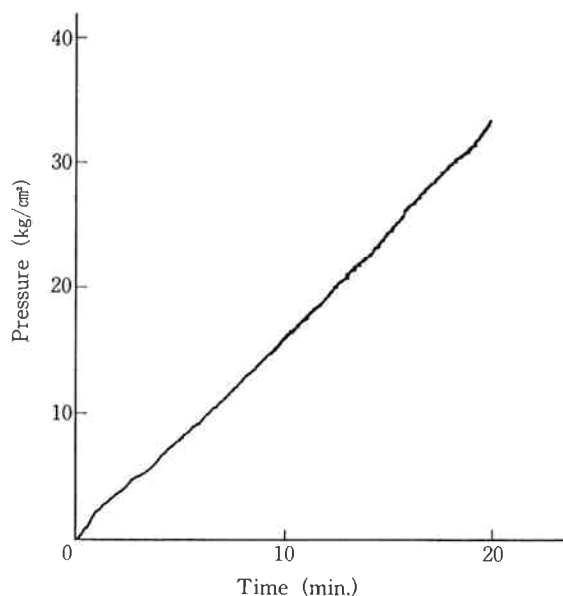


Fig. 6 Pressure pattern of flow gradient controlled by computer

の同時注入」あるいは「流路切換えと試料注入を同時に
行なう」等の機能はなく融通性のある対応に欠けるとい
う欠点があった。LALC システムが融通性のあるシス
テムを目指す以上高まりつつあるプレカラム・自動前処
理の要望に対処する必要があると判断し、新たな多機能
な試料注入部の設計・試作を行なった。その結果数種類
のユニークな機能を持ったインジェクターが生まれたが³⁾⁻⁶⁾
今回の試作機には3対応14方バルブを採用した。
Fig. 7 にそのロータとステータの略図を示した。その
主な特徴は、

1. 通常の試料のみの「柱流」注入が可能
2. 2液(例えば試料/試薬)の同時並列型注入(マ
ージングゾーン注入)も選択すれば実現可能

の2つの機能を同時に持ったという点である。その内容
は、従来の2位置(load, injection)単機能型のバルブ制
御から新たに3位置(load, injection, reagent injection)
選択二機能型の対応を開発したもので、Fig. 8 にそれ
ぞれ3つの状態の流路図を示したものである。バルブの
回転はコンピュータから制御するとともに、フォトセン
サーによって3位置の正確な位置決めを行なった。また
形状がやや大きめになったため、ステータ材質は kel-
F、ロータはテフロン接液部とし接続は変則フレアフィ
ットを用いた。

Fig. 9 にこのインジェクターで同じ試料を5度注入
した際の注入再現性を測定したチャートを示す。複雑な
構造にもかかわらず従来の6方バルブ型インジェクター
とほぼ同等の注入再現性を示している。今後 LC シス
テムに柔軟性が要求されるにつれこれら多機能型インジ
ェクターの価値がますます増すものと推定できる。

(4) カラム恒温槽

最近 LC の中でもイオンクロマト、アミノ酸分析等
カラム温度が著しく分離を左右する事が多くなってきて
いる。そこで LALC システムにおいてもカラム恒温槽
を設けた。方式は CO-8000 をベースに熱風循環方式を
採用し、温度設定以外にオフコンへの温度表示も可能と
した。槽容積も小型化したが、30 cm (内径 4 mm) の
カラムが最大6本設置できる構造とした。またオフコン
側から BASIC によって温度グラジエントをもかけら
れる事とし、設定温度範囲は室温+10°C から 100°C
までとした。Fig. 10 にはカラム装着時のプログラム・
実測値の温度グラジエントの温度曲線を示したもので
ある。槽容積の小型化から極めて精度あるグラジエント
が可能になった。またプログラム作成によりユーザの
条件にあった温度制御(フィードバック機能等)が可能
になる事は言うまでもない。

(5) 反応槽

従来の LC の場合とは異なり反応型 LC, FIA 等の反
応に対応できるシステムにおいては、反応槽の設置は不
可避である。反応槽も RE-8000 をベースに方式は熱風
循環式とし、恒温槽以上に小型化を計りイオンクロマト
用カラム(内径 4 mm, 長さ 5 cm)が2本程度入る大き
さとした。この大きさでは FIA 等の反応コイルは充分
入ると言える。Fig. 11 には室温から 125°C まで温度
を上げた際の(コイル装着時)槽内の温度変化を記録し
たものであるが、約35分と極めて短い時間で槽内の温
度が室温から高温で一定になった事がわかる。

(6) 検出器

現在の LC 分析の検出器の主流はやはり UV, 次に
RI 検出器である。逆相・薬品分析においては 254 nm
を中心とする UV 波長が、また反応液クロ・FIA では

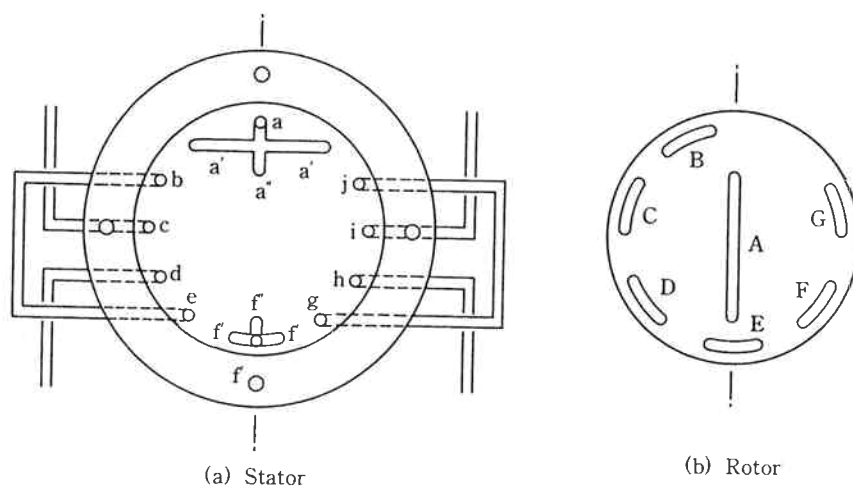


Fig. 7 Structure of 14-port injection valve

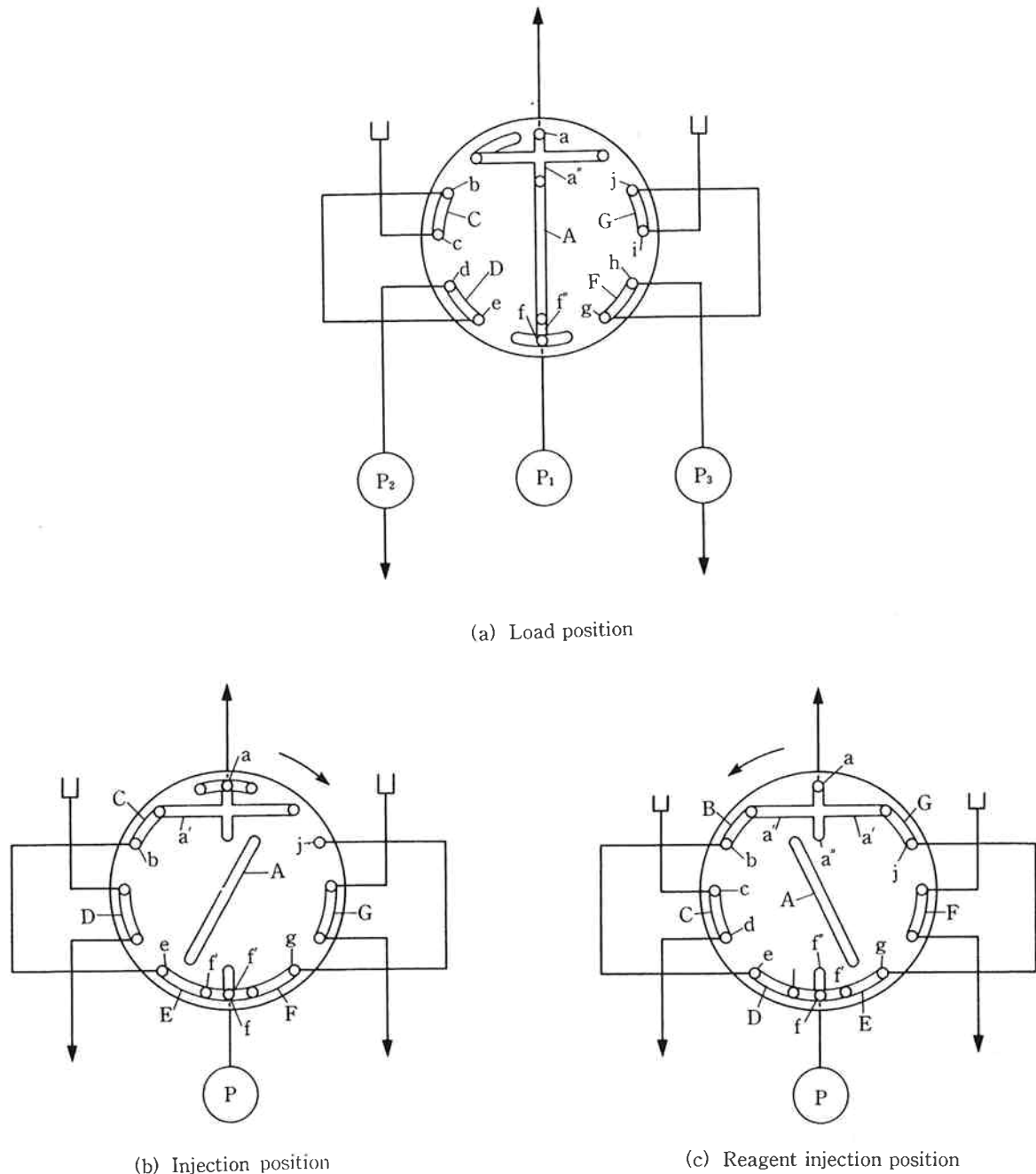


Fig. 8 Flow pattern of 14-port injection valve

550 nm 近辺の VIS (可視)波長が多く用いられている。現在当 LALC システムの対応可能な検出器を順次増やしているが、今回の試作機の標準仕様は UV-8000 をベースにした UV-VIS 検出器とした。その主な制御の内容は

1. 波長の自動検出
2. レンジの自動設定
3. オートゼロの自動設定

であるが、その他柔軟性のあるシステム対応を可能とするために新たに、

○樹脂仕様セルの製作

○検出波長を 200 nm~700 nm に拡大

といった機能を盛り込んだ検出器を新規開発した。

(7) 流路変更バルブ

通常の LC から反応 LC, FIA へと応用範囲を広げるにあたって、特に流路を自在に設定できる事がシステム

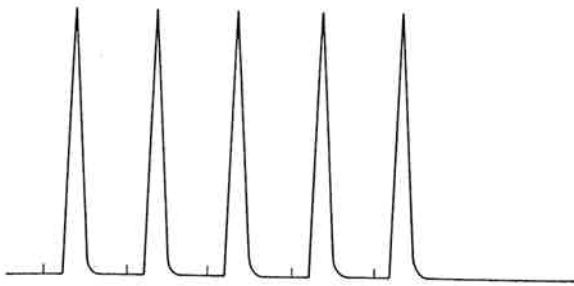


Fig. 9 Reproducibility test of injection
Sample: 0.1% Acetone in H₂O
Detector: 254 nm 0.32 OD/Fs

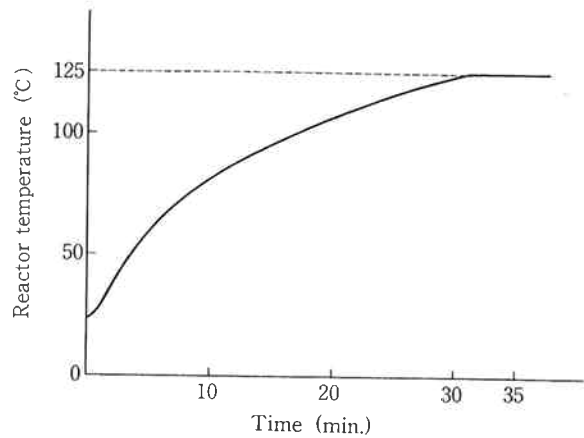


Fig. 11 Temperature change of reactor

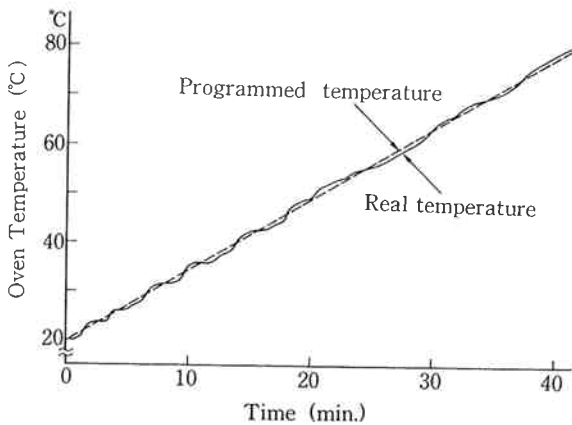


Fig. 10 Temperature gradient pattern

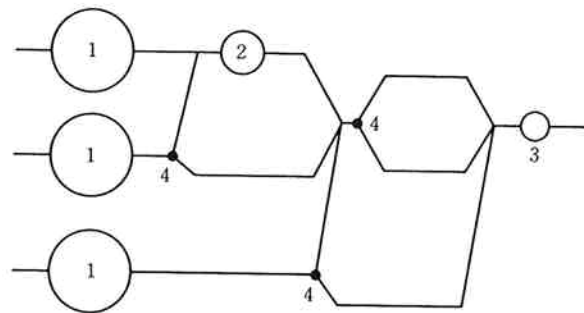


Fig. 12 Flow diagram of old-type LALC system
1: Pump 2: Injector 3: Detector
4: Flow change-over valve

に課せられた大きな課題となってきた。前処理・溶媒交換等自動化の声が高くなればなるほどその要求は増えてきているが、小さな装置で自在に流路を設定する事は装置上の難しさからなかなか実現できなかった。例えば Fig. 12 に示す筆者らが設計した流路構成システムは、3個の3方バルブを制御し $2^3=8$ 通りの流路構成を可能にするもので従来型のシステムより優かに融通性の高いものと言えるが、それでもバルブ切換えにデッドボリューム（死容積）があり装置的に大がかりになる上不経済である等の欠点も抱えていた。そこでデッドボリュームもなく装置的に小さくて経済的な流路構成システムの開発を検討した結果、Fig. 13 に示すような新規流路変更バルブを試作・開発した⁸⁾。7方バルブを基準としたこのバルブの接続は Fig. 14 のようで、ポンプからの3つの入液系と4つの出液系が交互に接続されてロータが順次360/7回転するごとに7通りの流路構成が可能になると言うものである。これによって小型な装置でデッドボリュームのない流路切換えが可能となった。

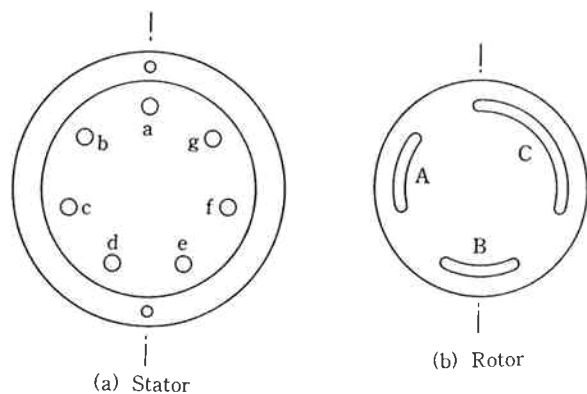


Fig. 13 Structure of 7-port valve

バルブ自体が小型化できたので流路変更バルブ接液部の材質はエンジニアリングプラスチックの PPS（ポリフェニレンサルファイト）を採用した。これらエンプラは従来のテフロン系材質に較べ優かに堅く、耐圧性・摺動性を要求される液クロ用バルブに適していると言え

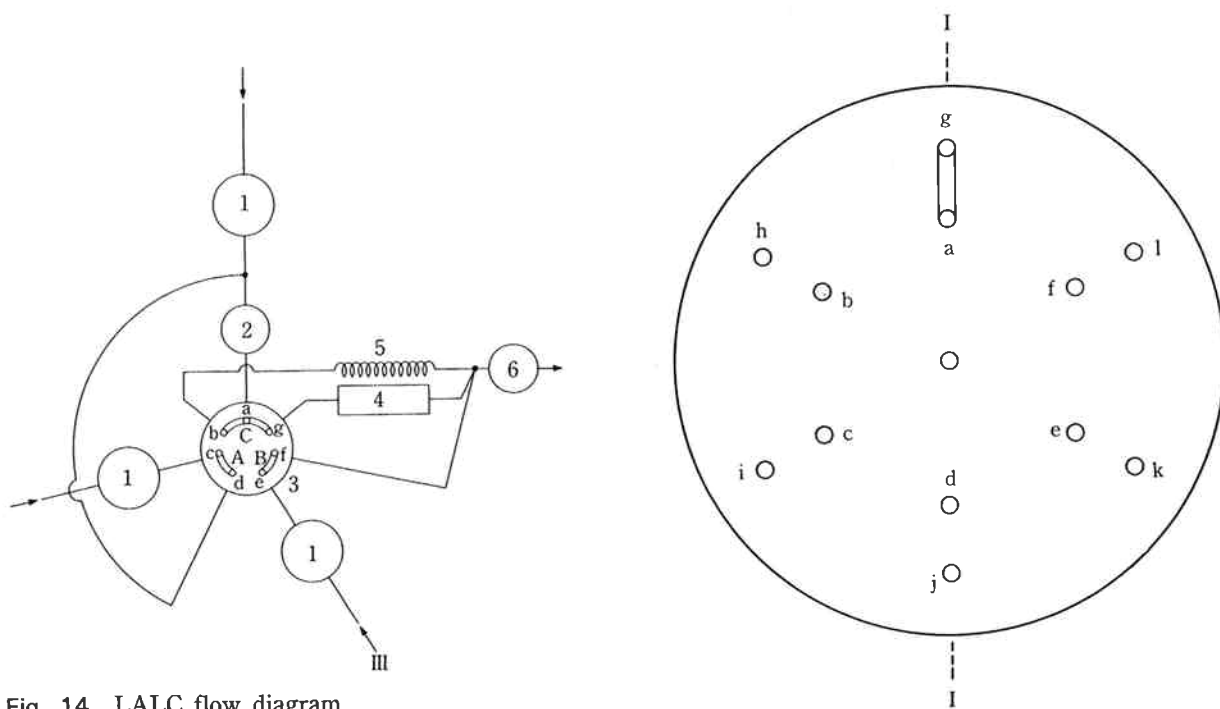


Fig. 14 LALC flow diagram

1: Pump 2: Injector 3: Flow change-over valve

4: Column 5: Reaction tubing 6: Detector

る。今後の加工技術の進歩の如何によっては液クロ用接液部材質として発展の余地は大きいと思われる。

〔8〕 オートサンプラー

LALC システムにおいては夜間無人運転・自動分析の必要上オートサンプラーは必需品と判断した。そこで、オートサンプラーとして多種類の試料（特に生体試料）を取扱う事が可能なように冷却機能も装備可能である AS-48 を基準に若干の機能をつけ加えたものを標準仕様とした。

既に述べたように部品単位に多機能化が要求されている現在、オートサンプラーもその例外ではない。そこで多機能化を実現できるオートサンプラー用バルブも新規

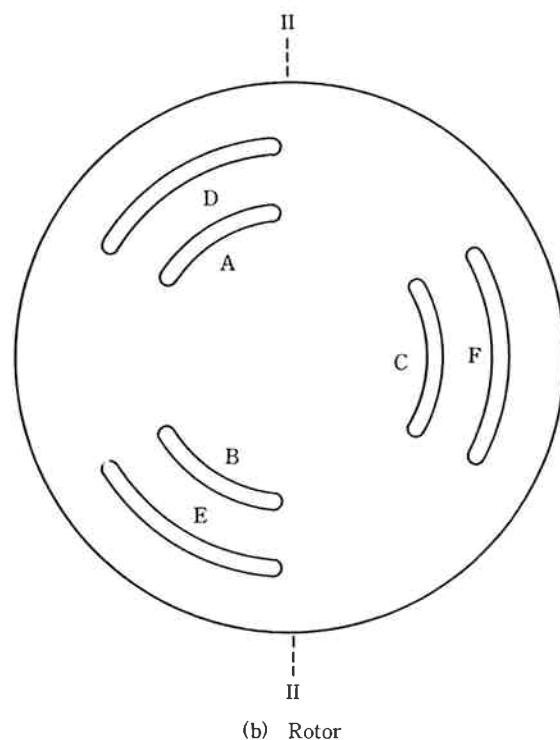


Fig. 15 Structure of 13-port valve

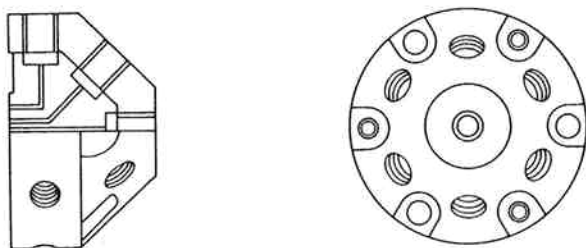


Fig. 16 Structure of 13-port autosampler valve

に設計・開発した。Fig. 15 がそのステータとロータの概略図で2重6方を基準とし、インジェクター同様正逆回転可能な3位置対応とした⁷⁾。Fig. 16 はその断面図

で、バルブを小型化し配管を容易にするため工夫を加え接液材質は PPS とした。これは1つのバルブで6方バルブ2個の機能をもつもので、Fig. 17 は1つの試料を2つの異なった流路に注入する機能を実現する際の配管でありこの配管を用いて筆者らは FIA において試料中の Ca, Mg の分別定量に成功し、これを報告した。¹⁰⁾ このバルブにおいても流路切換え・試料注入とその用途は広く、更に付設のシリンジユニットを組み合わせれば効果的な応用が可能である。

〔9〕 プリンター

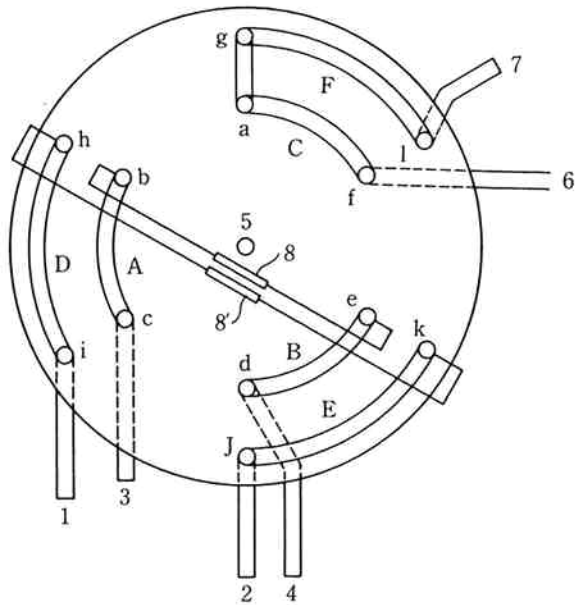
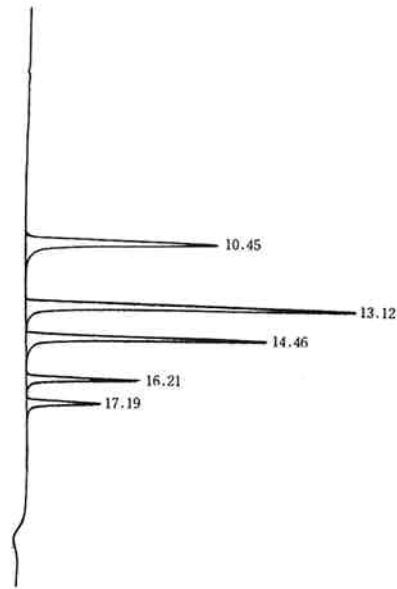


Fig. 17 Flow diagram of double injection
 1:A flow in 2:A flow out 3:B flow in
 4:B flow out 5:Close 6:Sample in
 7:Sample out 8, 8':Loop

プリンターは CP-8000 にも使用している PP-8000 プリンタープロッターを使用し CP からのセントロニクス接続とした。通常データチャートは元より、グラジエントカーブのシステム状態表示等もプリント可能とした。Fig. 18 はシステム状態表示の一例を、Fig. 19 にはデータチャートの一例を示した。

〔10〕 その他

オートサンプラーの項でも述べたように〔2〕～〔10〕の通常の液クロ各部品単位以外に本システムは次のものを



| NO. | MK | TIME | AREA | HEIGHT | WIDTH | A-% |
|-----|----|-------|-------------|--------|-------|--------|
| 1 | B | 10.45 | 1.44093E+03 | 86.8 | 14.2 | 25.641 |
| 2 | B | 13.12 | 1.97577E+03 | 148.6 | 11.1 | 33.379 |
| 3 | U | 14.46 | 1.34965E+03 | 107.4 | 10.9 | 24.017 |
| 4 | E | 16.21 | 5.57482E+02 | 49.7 | 5.9 | 9.928 |
| 5 | U | 17.19 | 3.95765E+02 | 33.0 | 10.4 | 7.043 |

Fig. 19 Example of analysis

```

*****
TSK-LALC SYSTEM CONDITION
*****

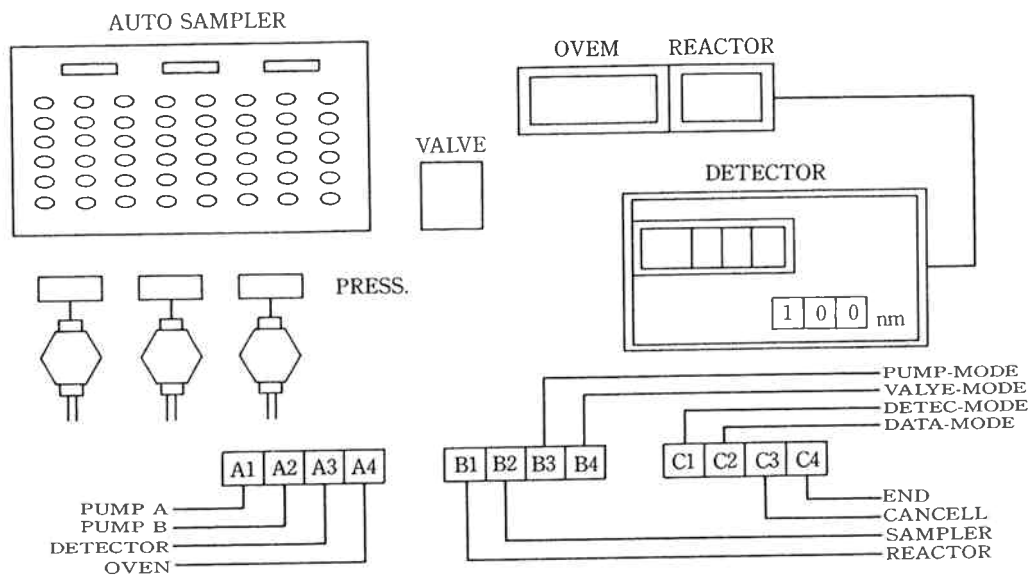
PUMP-A1 FLOW RATE      1.5          ML/MIN.
PUMP-A2 FLOW RATE      1.          ML/MIN.
PUMP-B1 FLOW RATE      .77         ML/MIN.

DETECTOR WAVELENGTH    254          NM
DETECTOR RANGE         4( .16 )
VALUE                   1
OVEN TEMPERATURE       40 (SET)     29 (REAL)
REACTOR TEMPERATURE    40 (SET)     37 (REAL)
*****
    
```

60/10/29 15:50:05

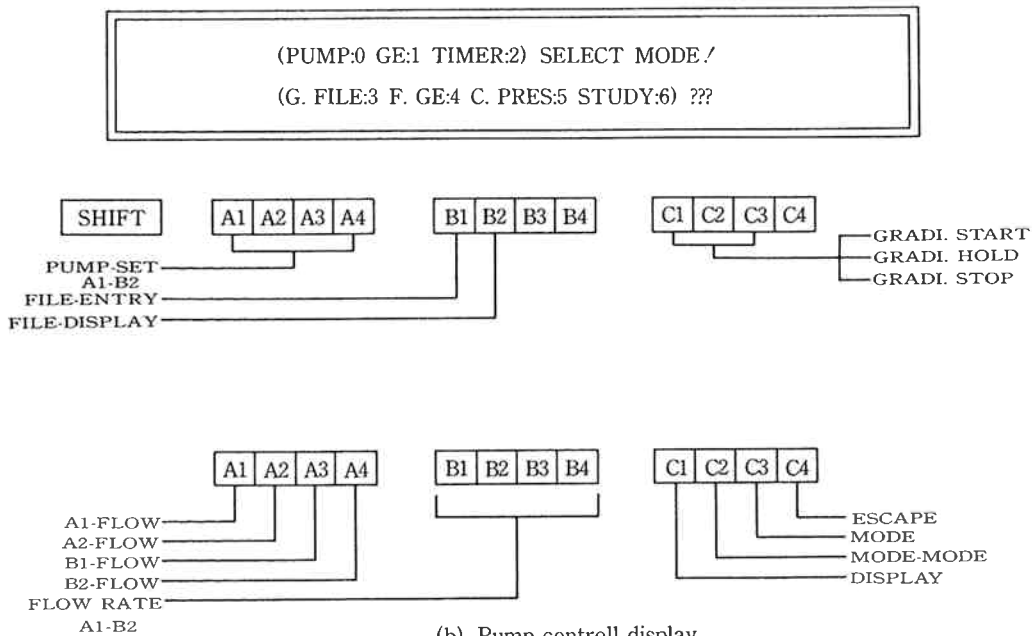
Fig. 18 Print of system condition

TSK-LALC SYSTEM



(a) System controll display

PUMP CONTROLL MESSAGE DISPLAY



(b) Pump controll display

Fig. 20 Display of LALC

別途装備している。

○電磁弁 5

○シリンジユニット (含電磁弁1)

電磁弁においては溶離液の選択・そして吸引側のグラジエント弁として、またシリンジユニットは試料・試薬の吸引・吐出用更には前処理用の簡単なポンプとして応用できる機能を備えている。

(11) コンピュータ

中央制御用のコンピュータの条件としては

1. 耐久性及び実績
2. BASIC の高速処理能力
3. OA とのリンク
4. 豊富なソフトウェア
5. 上位コンピュータとの相関

等があげられ、CP-8 model III の後継機種であるオフコンの o-7000 (ナショナル) を選択した。

(12) 操作

本 LALC システムは極めて簡便な操作性のシステムを目指しており、例えば日常のルーチン化された分析については全ての条件をフロッピーに保持しておき必要に

応じてそのフロッピーをセットしスタートボタンを押すだけで全てのシステム・分析が稼動する仕様とした。また通常の分析においても対話形式の設定機能を持ち、CRT ディスプレイに表示された内容に従ってファンクションキーおよびテンキーを操作するのみで、全てのパラメータが設定できる事とした。

例えば Fig. 20(a) にはシステム設定画面を、同 (b) にはポンプコントロール画面の一例を示す。これら画面プログラムは全て BASIC によってプログラムされており、従来のようにユーザが改変しようと思ってもできなかったり新しい要求・ニーズに即座に対応できなかったりした欠点を解決するとともにシステムイメージをあげ、プログラム作成の手間を大幅に緩和したものである。o-7000 ではグラフィック画面は9画面まで持つ事ができるが、現在

○システム画面

○ポンプコントロール画面

○検出器コントロール画面

○バルブ・恒温槽コントロール画面

○データ処理画面

```

10000 RETURN
10010 POND=1
10020 RETURN
10030 PAREN
10040 PARACT P3 ID 50 URGENCY 2
10050 WAIT EVENT EV1
10060 PDI%-DST%(1)
10070 OUT 2:'3008'
10080 IN 1:PDI%
10090 OUT 2:'8006'
10100 WAIT EVENT EV1
10110 PDI%-DST%(1)
10120 OUT 2:'3006'
10130 IN 1:PDI%
10140 OUT 2:'8006'
10150 FFS(POND)=INT(FLT(OR%(AND%(PDI%,'0F00'),AND%(SR%(PDI%,8),'0GFF')))/10)
10160 POND=POND+1
10170 IF POND>3 THEN POND=1
10180 PPC=PPC+1
10190 PRINT CSR(24,2);PDI%,PDI%,PPC
10200 GOTO 10050
10210 PAREN
10220 PARACT P4 ID 70 URGENCY 4

```

Fig. 21 BASIC program of LALC

の5つをボタン操作によって瞬時に切替える事とし、通常のクロマトチャート・グラジエントカーブ等も表示できる事とした。Fig. 21 に示すようにそのプログラムのほとんどは BASIC により書いた。

3. 応用例 (FIA を中心にして)

LALC の応用例は数多いが、従来の LC に関しては既に多数の発表・報告があるのでここでは LALC の研究の一環として取り組んできた FIA についてのみ少し触れておきたい。FIA は1975年にデンマークの Ruzicka らによって提唱された極めて合理的かつ簡便な自動分析手法である。その原理を大まかにまとめると、「キャリア液として適当な液体 (主に試薬溶液) をセグメント化 (分節化) しないで連続的に流しておき、それに液体試料を注入し、注入された試料は1つの試料ゾーンを形成して検出器に向って輸送されてゆき試料物質が検出器のフローセルを通過するに従って吸光度、電極電位、その他の物理的パラメータの変化が連続的に記録される」

というものであり⁹⁾、従来の試料調整・混合・分離等の手動操作を機械化したプロセスで置き換える事により各操作の再現性を低下させる事なく試薬・試料溶液の必要量を格段に減少させるとともに、時間・労力の大幅な節約を実現させる分析手法である。既に FIA に関する論文は内外で300を越え、最近では FIA 研究会も設立され半年に一度開催される講演会では筆者らも新規バルブを用いた分析法を発表している¹⁰⁾。

この FIA を振り返ってみると、システム的には LC の分離カラムを反応チューブに置き換えただけで LC と FIA はほとんど同じ構成と言ってよい。ただ具体的

な LC と FIA の内容となると各部品単位で、相違があらちこちに見うけられ、LC, FIA, そして IC (イオンクロマトグラフ) および反応液クロにおいて各装置に要求される機能は必ずしも同じではなく、それらを整理し直す事はこれら全ての分析法を包含して LALC をめざす上で不可欠な事である。Table 1 にその項目別の相違を示したが、これら各項目については今や装置的にカバーしきれない問題ではなく、今回の LALC システムは CCP & 8000 シリーズをベースに現実的な対応をしたものと言える。

さて FIA について筆者らは数々の応用例を開発したが、その中でカラム化 FIA, FIA 溶媒抽出, ストップフロー FIA について3例の応用例を紹介したい。

(1) カラム化 FIA

試薬を溶離液として用いる FIA とカラムを用いて分離を実現する LC の混合した形がいわゆる「オンカラム」(カラム化 FIA) と呼ばれる試薬を溶離液としてそのままカラムに通液し、その流れの中に試料を注入してカラム内で反応と分離が同時に起こりそれをピークとして分析するという方法である。4年前前から分析研究室においてこのカラム化 FIA を研究中であり、塩水中の微量 Mg, Ca の分析に応用しよい結果を得ている。その内容や Ca 専用分析計 TSK-CA01 については既に一部を報告・公表している¹¹⁾¹²⁾ が改めてその概要を LALC システムの一部として報告したい。

Fig. 22 がそのシステムのフローダイヤグラムである。発色条件の溶液をそのままカラムに通液し分離液として用いる方式であるが、発色条件での試薬の安定性にやや問題があるので一担安定な保存液として試薬を保存し、分析 (すなわちカラム) の直前で緩衝液と混合させて発色条件を実現させて分析するシステムを採用した。試薬としては PC (クレゾールフタレインコンプレキソン) を用い、カラムにカチオン交換ゲル (TSK-IEX-SCX) を用いた。キレート試薬 (今の場合 PC) とカチ

Table 1 Comparison of LC and FIA

| | | LC | 反応LC | IC | FIA |
|------|----|-------|-------|-------|--------------------|
| ポンプ | 耐圧 | 高 | 高 | 低 | 低 |
| | 材質 | SUS | SUS | 樹脂 | 樹脂 |
| | 吐出 | Qリターン | レシプロ | Qリターン | レシプロ |
| 注入部 | | 通常6方 | 同左 | 同左 | 2液同時注入 |
| カラム | 材質 | SUS | SUS | 樹脂 | 樹脂 |
| | 長さ | 30 cm | 15 cm | 5 cm | ミニカラム |
| 恒温槽 | | 必要 | 必要 | 必要 | 不必要 |
| 反応槽 | | 不必要 | 必要 | 不必要 | 必要 |
| 検出器 | | UV・RI | UV・蛍光 | CM | VIS |
| 流路構成 | | 不必要 | 必要 | 不必要 | 必要 |
| その他 | | なし | 混合器 | なし | 混合器 相分離器 反応器 |

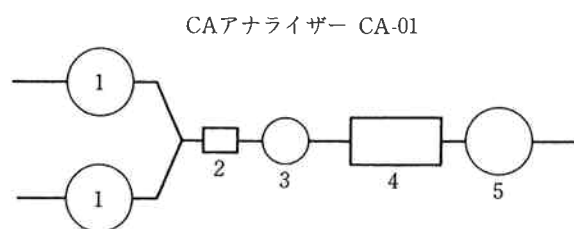


Fig. 22 Flow diagram of CA analyzer
1: Pump 2: Mixing column 3: Injector
4: Column 5: Detector