

フローインジェクション分析における オンラインカラム分離と前濃縮

小熊 幸一

千葉大学工学部分析化学教室：〒263 千葉市稲毛区弥生町

On-line Column Separation and Preconcentration in Flow Injection Analysis

Koichi Oguma

Laboratory for Analytical Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Chiba

Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263 Japan

The use of on-line column separation and preconcentration in flow injection analysis is reviewed. The literature survey reveals that the developed methods for the on-line separation and preconcentration have greatly improved the sensitivity and selectivity of flow injection analysis.

1. はじめに

フローインジェクション分析法(FIA)は、高い正確さと精度をもつ自動分析法として様々な分野で広く適用されている。通常の(normal) FIAの基本は、液体の試料をキャリヤーの流れに注入して最終的に検出器に導くことにある。試料が注入バルブから検出器へ移動する間に、試料はキャリヤーにより必ず希釈される。この現象は分散(dispersion)と呼ばれるFIAの特徴の一つであって、高濃度成分を希釈して検量線の直線域拡大に活用することができる。しかしながら、低濃度成分の場合、この分散に基づく感度低下は望ましくない。また、妨害成分を含む試料では、その妨害成分をフローシステム中で分離することができれば好都合で

ある。

低濃度成分に対する在来のバッチ前濃縮法は、通常、長時間と多くの操作を必要とし、実験環境からの汚染の可能性が大きい。ところが、前濃縮にフローインジェクション法を利用してオンライン化すると、これらの難点が克服されるばかりでなく、妨害成分の分離も可能となり、FIAの感度向上と選択性の改善を同時に達成することができる。そのため、オンライン濃縮を取り入れたFIAの報告が年々増加する傾向にあり、原子スペクトル法を検出に用いた場合はFig.1¹⁾に示すとおりである。従来、FIAで利用されている主な前濃縮法は、液-液抽出、カラム濃縮、沈殿の三つのグループに分類

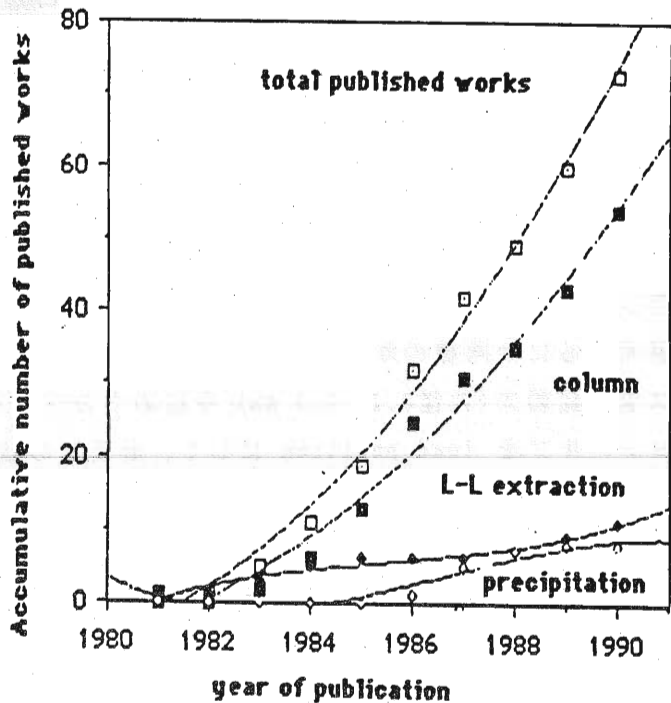


Fig.1 Development of the literature published about on-line preconcentration in atomic spectrometry (based on the number of papers having appeared in Chemical Abstracts up to 1990)

ることができ、すでに成書²⁾³⁾や総説¹⁾⁴⁾にもとりあげられている。本総説では、1991年以降の文献をもとに、オンラインカラム分離及び前濃縮について、最近の動向を紹介したい。

2. イオン交換カラムの利用

市販のイオン交換樹脂をテフロンチューブその他に詰めて小型カラムを作成し、フローシステムに組みこむことが多い。イオン交換樹脂としては通常の強酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂、キレート樹脂が用いられている。実験者が8-キノリノールをシリカゲルに固定化したもの、あるいは樹脂中に固定化したものをカラムに利用した例もある。

Pavonら⁵⁾は、水試料(都市水、河川水)中のウランとトリウムを定量するた

め、Fig.2 に示すフローシステムを構築した。濃縮用カラム(PC)は、50 mm x 2 mm i.d.のガラス管に Dowex 50-X8 (20~50メッシュ)を詰めただけのもので、インジェクションバルブのサンプルループの位置に取り付けてある。ウラン(VI)をウラン(IV)に還元するには同様のガ

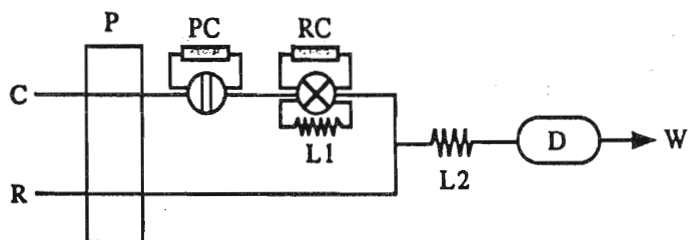


Fig.2 Flow-injection manifold for Th and U. C=3.6 M HCl; R=2x10⁻⁴ M ArsenazoIII - 1 % Triton X-100 - 3.6 M HCl; P=pump; PC=preconcentration column; RC=reduction column; L1=by-pass coil (50 cm); L2=reaction coil(50 cm); D=detector; W=waste.

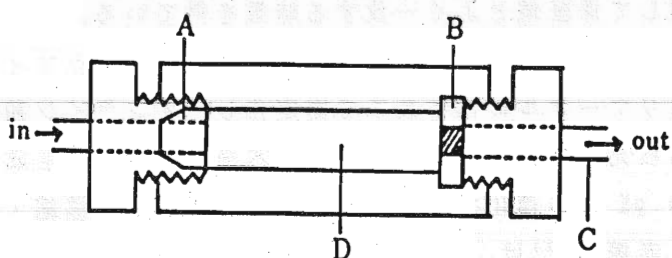
ラス管に鉛粉末(粒径0.1~0.3 mm)を詰めたカラム(RC)を使用する。インジェクションバルブを load position にして、必要量の試料溶液(pH 1.0~5.4)をイオン交換カラムにポンプを用いて流す。次にバルブを injection position にし、キャリアー溶液(3 M HCl)で両元素を溶離する。トリウムのみを定量するとき、バイパスコイル(L1)を通したのちアルセナゾIII溶液と混合して発色させ、665 nmの吸光度を測定する。ウランを検出するとき、還元カラムを通してからアルセナゾIIIと混合、発色させるが、このときトリウムが共存すればこれも同時に発色する。従って、ウランとトリウムを含む試料では、同一の試料につき還元カラムを通す場合と通さない場合の計2回の測定を行う必要がある。通常の水試料に含まれる濃度レベルの陽イオンやフミン酸は妨害せず、14.4 mlの試料を用いたときの検出限界は0.5 µgU/l及び0.6 µgTh/lであって、分析元素を添加した水試料(12~48 µg/l)についての回収率は92~98%である。

微量のスズを水素化物発生原子吸光法で定量するにあたり、試料マトリックスを改善し、最適かつ再現性のある水素化物発生条件を達成するため、陰イオン交換による分離濃縮が試みられている。イオン交換カラムは、Eppendorf pipette tipに90 mgのDowex 1-X8(80~100メッシュ)を詰めて作成したもので、これに2 M HCl溶液からスズのクロロ錯体を吸着させる。スズを0.1 M HNO₃で溶離し、水素化物にしてAASで検出するが、2.7 mlの試料を用いて濃縮係数は3.5、検出限界は0.08 µg/l、試料処理速度は毎時72試料である。3種類の缶詰食品の酸分解物にスズを添加して分析したところ、94~102%の回収が得れた⁶⁾。

通常のカイ酸塩岩石中には100 ppm前後のジルコニウムが含まれているが、

これを直接定量することは妨害の点から困難である。よって、試料(100 mg)をメタホウ酸リチウムで融解、希塩酸溶液(100 ml)とし、フローシステム内で希硫酸と混合したのちジルコニウムを陰イオン交換樹脂(Bio·Rad AG 1-X8) カラム(90 mm x 1 mm i.d.) に分離濃縮することが提案されている。カラムに逆方向から希塩酸を流してジルコニウムを溶離し、アルセナゾⅢ溶液と混合して吸光検出する。約4 ml の試料溶液を用いれば、岩石試料中 4 μ g/g までのジルコニウムの定量が可能⁷⁾。また、水、茶葉分解物、茶とコーヒーの浸出液に含まれるアルミニウムは、6~24 ml の試料溶液を用いてオンライン陽イオン交換(SCXカラム)により前濃縮すれば、亜酸化窒素-アセチレンフレイムAASにより 75 ng/ml までの定量は容易である⁸⁾。

定量成分を相互にオンライン分離した例としては、河川水中のナトリウム、カリウムの両イオンを陽イオン交換カラム(TOSOH IC カチオン、12 mm x 2.5 mm



i.d.、Fig.3 参照)で分離し、クラウンエーテルと染料陰イオン TBPE(テトラ

Fig.3 Cation-exchanger column. A=PTFE ferrule; B=filter(pore size 2 μ m); C=PTFE tubing(o.d. 1.6 mm, i.d. 0.5 mm); D=cation exchanger. Column was composed of poly(chlorotrifluoroethylene).

ロモフェノールフタレインエチルエステル)を含むベンゼン-クロロベンゼン(1:1)に抽出、相分離ののち有機相の吸光度を測定して両アルカリ金属イオンを定量した研究⁹⁾、海水中のヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンを陰イオン交換カラム(Bio·Rad AG 1-X4, 100 mm x 0.5 mm i.d.)で分離し、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンによるチオシアン酸イオンの分解反応に対する接触作用を利用して両イオンを高感度定量した研究¹⁰⁾がある。

キレート樹脂は従来から重金属の濃縮によく用いられているが、最近では岩石中の銅の濃縮に Chelex 100 カラム(4 mm i.d. x 40 mm)が採用されている。試料(1~5 g)をフッ化水素酸と過塩素酸で分解、塩酸溶液としてから、塩化アンモニウム共存下でアンモニアアルカリ性にして鉄を沈殿、ろ別し、ろ液を試料溶液(25~100 ml)とする。この溶液の必用量(3.5~50 ml)をフローシステムに導入、カラムに銅を吸着させる。希硝酸で溶離した銅をジエタノールジチオカルバミン

酸錯体として吸光検出する。試料処理速度は測定に利用する試料体積により毎時 2~30 試料であって、岩石試料中 $0.4 \mu\text{g/g}$ 程度までの銅を妥当な精度と正確さで定量することができる¹¹⁾。

Schramel ら¹²⁾は、パーソナルコンピュータ制御のオンライン前濃縮システム (TRACECON, Knapp GmbH Graz, Austria) にエチレンジアミン三酢酸 (EDTrA) セルロースのカラム (20 mm x 3 mm i.d.) を組み入れ、ICP-AES を検出に用いて生体標準試料中の銅、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、亜鉛、バナジウムを同時定量している。試料は硝酸で分解、pH 4 に調整してから分析システムに導入する。カラムに吸着した金属を 2 M HNO_3 -2 M HCl で溶離し、ICP-AES で検出する。5 ml 負荷した場合、濃縮係数は 3.9 (銅)~7.9 (亜鉛)。多数の標準試料の分析に適用して保証値とよく一致する結果を得ている。

8-キノリノールを市販のカラムクロマトグラフィー用シリカゲルまたはビニルポリマーゲルに化学反応で固定化し、オンライン前濃縮に利用した例も多い。これら充填剤は、8-キノリノール本来のキレート生成能を保持しており、試料溶液の pH を最適化することによって、選択的な濃縮・分離を達成することができる。

赤塚ら¹³⁾は、8-キノリノールを固定化したシリカゲルのカラム (250 mg I-8-HOQ) を Dionex 製のキレーション・イオンクロマトグラフ IC/ICP 装置に取り付け、ICP/MS を検出器として環境水 (河川水、海水) 中のカドミウム、銅、ニッケル、鉛、亜鉛、コバルト、マンガンの同時定量を行った。5 ml の試料溶液を分析システムに吸引し、緩衝液により pH 8 としてからカラムに通して目的元素を吸着させる。1.5 M HCl -0.1 M HNO_3 で溶離して検出するが、検出限界 (3σ) は 7 ppt (Cd) ~130 ppt (Zn) である。なお、試料溶液をあらかじめ pH 8 に調整してから分析システムに導入すると、ブランク値が低下し検出限界は 3 ppt (Cd) ~80 ppt (Zn) に改善される。同様の濃縮カラムを用い、ストリッピングボルタンメトリーで検出することにより海水中の銅、鉛、カドミウム、ビスマス、インジウム、亜鉛を定量した研究もある¹⁴⁾。この場合、前濃縮効率とボルタンメトリーの効率が元素により異なるため、用いる試料溶液の体積を定量する元素によって変える必要があり、ビスマスとインジウムは隣接する多量の銅、鉛、カドミウムのピークの影響で定量が困難である。本法では 5~10 ml の試料を使って数十 ng/l の定量が可能で、試料処理速度は毎時 3~5 試料である。

銅 (II) / 1,10-フェナントロリン錯体を過酸化水素により酸化する際の発光は、銅の高感度定量法として Yamada らにより提案されているが、これを海水中の銅

の定量に適用しようとする
と共存する多量のマグネシ
ウムが著しい負の妨害を与
える。よって、Coale ら¹⁵⁾
はビニルポリマーに固定化
した8-キノリノールのカラム
により 4 ml の海水から
銅を分離濃縮し、先の化学
発光法で定量した。検出限
界は < 0.4 nM、1 試料の分
析時間は約 8 分である。

さらに、海水中の鉄(II)及
び全可溶性鉄の定量にも同
じカラムを採用している
(Fig.4 参照)。ただし、検
出には鉄(II)/プリリアン
トスルホフラビン/過酸化
水素の化学発光を利用し、
アスコルビン酸により鉄
(III)を還元した。4.4 ml
の試料溶液による検出限界
は 0.45 nMで、1 試料の分
析時間は約 5 分であり、
shipboard analysisも試み
られている¹⁶⁾。また、Ola-
fsson のロイコマラカイト
グリーン/オートアナライ
ザー法は外洋のマンガン
の鉛直分布を測定するには感
度が不足するため、Resing
ら¹⁷⁾はビニルポリマー/8-
キノリノールのカラムによ

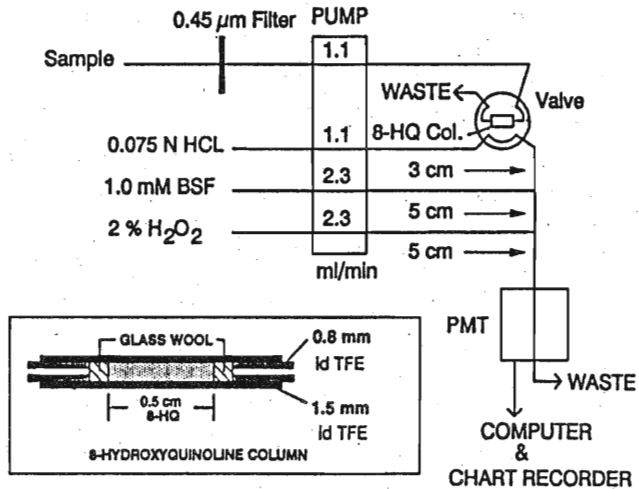


Fig.4 Reaction manifold for FIA-CL determination of iron in seawater.

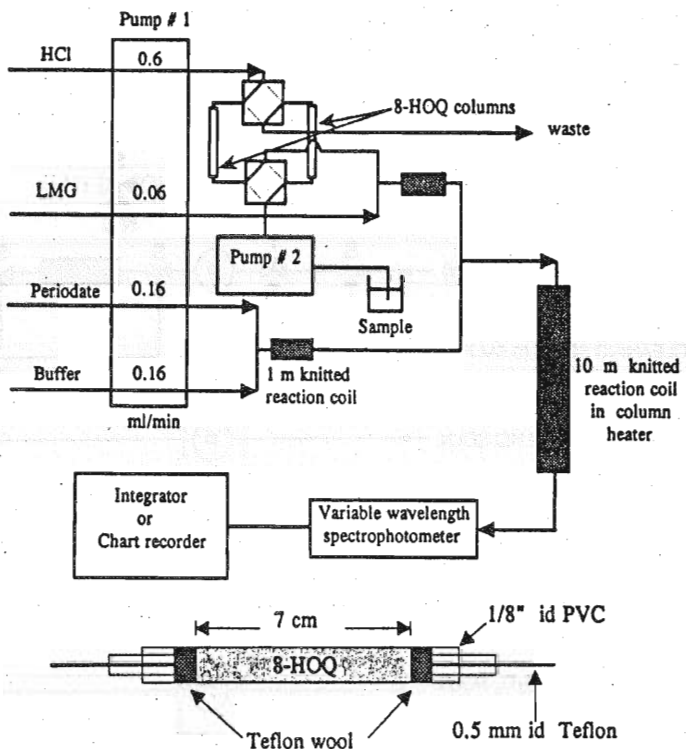


Fig.5 FIA manifold for pre-concentration/LMG detection of Mn^{2+} in seawater (upper) and 8-quinolinol column (lower).

るオンライン濃縮を採用、15 mlの海水の使用で 36 pM の感度を得て所期の目的を達成している (Fig.5 参照)。

架橋ポリマーを合成する際に8-キノリノールを固定化した樹脂も使用されている。原料は、レゾルシノール(R)、ヒドロキノン(HQ)、ホルムアルデヒド(F)、フルフルール(FU)、ベンズアルデヒド(B)、8-キノリノール(8HOQ)であり、8HOQFR、8HOQFHQ、8HOQFUR、8HOQFUHR、8HOQBR の計 5 種のキレートイオン交換体が合成されている。これらの樹脂を詰めた小型カラム(40 mm x 2 mm i.d.)に適切な pH に調整した溶液を通して鉛を吸着させ、次いで 50 μ l の 2 M HNO₃ で溶離してフレイム AAS により定量することが試みられている。5 ml の試料溶液を前濃縮に用いると検出限界(3 σ)は 10 ngPb/ml であるが、実試料への適用性は検討されていない¹⁸⁾。なお、上記樹脂のうち、8HOQFR と 8HOQFHQ については、銅の濃縮に利用されている。pH 2~3.5 に調整した試料溶液 15 ml を使い、先と同型のカラムに吸着させた銅を 50 μ l の 0.5 M HCl で溶離してフレイム AAS で測定すると検出限界(3 σ)は 5 ngCu/ml である。この場合も実試料への適用性は検討されていない¹⁹⁾。

Obata ら²⁰⁾は、Fig.6 に示すように、海水中の鉄(III)の高感度な shipboard

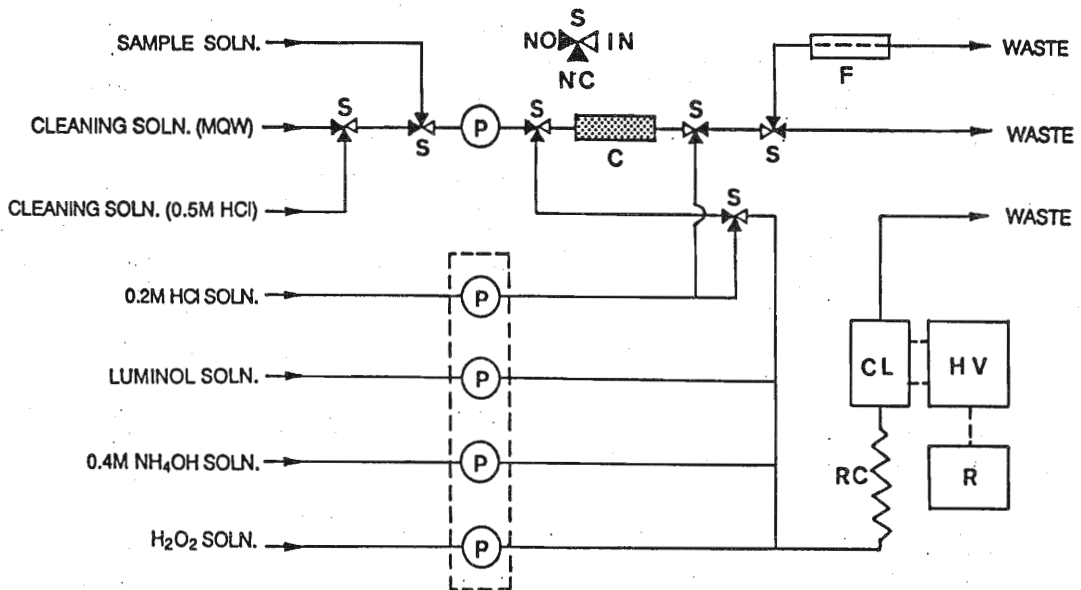


Fig.6 Flow concentration and CL detection systems for automatic determination of iron(III) in seawater. P=Peristaltic pump(dashed line means interlocking); S=solenoid valve(NO=normal open, NC=normal closed, IN=inlet); C=MAF-8HQ resin column; RC=reaction coil; CL=CL detection cell; HV=high-voltage supply; R=recorder; F=flowmeter.

analysisのため、MAF-8HQ (8-quinolinol-immobilized fluoride containing metal alkoxide glass)樹脂カラムによる濃縮とルミノール-過酸化水素系の化学発光検出を組合せている。この樹脂は、市販のキレート樹脂および検討したいくつかの合成キレート樹脂に比較して、鉄の不純物の含有量、使用中の膨潤・収縮の程度、溶離のしやすさの上で最良であった。18 ml の試料溶液から MAF-8HQカラム (50 mm x 4 mm i.d.)に濃縮した鉄を 0.2 M HCl で溶離し、感度の高いルミノール-過酸化水素系の化学発光法で検出して、0.05 nM の検出感度を得た。これは先の Coale ら¹⁶⁾の方法よりも高感度であり、南北太平洋で採取した海水中の鉄の定量が可能となり、鉛直分布図を作成することができた。

この他のキレート試薬を含む吸着剤の例としては、エリオクロムブルーブラック R を Amberlite XAD-2 に担持して水試料中のニッケルの選択的な濃縮に利用した研究²¹⁾、クロモトローブ 2B を Bio-Rad AG 1-X8 に担持して水試料その他のアルミニウムの濃縮に利用した研究²²⁾、天然水中の水銀化学種のスペシエーションをガスクロマトグラフィー(GC)で行うため、メタクリル酸グリシジル粒子 (Spheron E 300)とジチオカルバミン酸塩から合成した樹脂のカラムを含む FIシステムを前濃縮のためにのみ用いた研究²³⁾が報告されている。

3. 疎水性吸着剤カラムの利用

疎水性のポリスチレン樹脂や含フッ素樹脂のカラムは、疎水性の金属キレートの吸着剤として、例えば水試料中の微量金属の前濃縮に、従来からオフラインでしばしば利用されてきている。最近では、逆相液体クロマトグラフィー用のカラム充填剤であるオクタデシル基(C₁₈)を結合したシリカ(ODS)のミニカラムが、微量金属のオンライン前濃縮に用いられ、FIA の高感度化に貢献している。なお、有機溶媒への抽出を solvent extractionと呼ぶのに対して、疎水性吸着剤への吸着を利用する手法を sorbent extractionと呼ぶことがある。

Welz のグループは、この分野の研究を精力的に展開していて、その一つ²⁴⁾では、目的元素をジエチルジチオカルバミン酸(DDTC)錯体として容積 100 μ l の ODS カラムに捕集し、エチルアルコールまたはメチルアルコールで溶離してフレイム AAS により検出している (Fig.7 参照)。試料溶液の負荷時間は 3.3 ml/min の流量で 20 secであるが、これにより 19~25 の濃縮係数が得られる。検出限界 (3 σ)は 0.3 μ gCd/l、3 μ gPb/l、0.2 μ gCu/lであり、海水を用いた添加実験において良好な回収率が得られた。さらに、定量感度を改善するため、DDTC錯体

を容積 15 μ l の ODS カラムに濃縮し、続いてエタノールで溶離、錯体を最も高濃度で含む溶出液の部分 (40 μ l) を黒鉛炉に直接移して (eluate zone sampling) 定量することを試みている。3 ml の試料での濃縮係数は約 20、検出限界は 0.8 ngCd/l、12 ngCo/l、17 ngCu/l、6.5 ngPb/l、36 ngNi/l

であり、海水試料の分析に適用して好結果を得ている²⁵⁾。また、天然水中のクロム(VI)および全クロムの分別定量の場合にも同様な方法を採用し、12 倍の増感効果、16 ng Cr(VI)/l 及び 18 ng total Cr/l の検出限界 (3σ) が達成され

ている。なお、全クロムの定量にあたっては、クロム(III)をペルオキシ二硫酸カリウムであらかじめ酸化してからフローシステムに導入する必要がある²⁶⁾。高純度試薬中のカドミウムと鉛の定量では、濃縮用のカラムをさらに小型化し (8 mm x 1.2 mm i.d.)、DDTC 錯体の溶離に先だちカラムに空気を通して溶液を除き、80 μ l のメタノールで溶離 (0.08 ml/min)、すべての溶出液を 80 $^{\circ}$ C に加熱した黒鉛炉に導入した。3 ml の試料溶液を用いた場合の濃縮係数は、30 μ l の水溶液の直接注入と比較して、カドミウム 62 及び鉛 64、検出限界 (3σ) は 0.7 ngCd/l 及び 4.5 ngPb/l に向上した。なお、添加実験の回収率は 97~104 % であった²⁷⁾。

DDTC 錯体の ODS への前濃縮は、マイクロ波プラズマ原子発光法とも組み合わせられ、人工海水中の銅の定量に適用されている。1 ml の試料溶液を用い、エチルアルコールを溶離液として、連続吸引の場合の約 25 倍の感度 (検出限界 0.16 ngCu/ml) が得られた。FI 法を利用すると、連続試料導入に比較して、測定時間が短縮され、メモリー効果が低減する利点がある²⁸⁾。

河川水中の有機スズのスペシエーションの研究においては、ODS カラムは前濃縮とオンカラム誘導体化の双方に利用されている (Fig. 8 参照)。研究対象の化学種は、モノブチル-、ジブチル-、トリブチル-並びにモノフェニル-、ジフェニル-

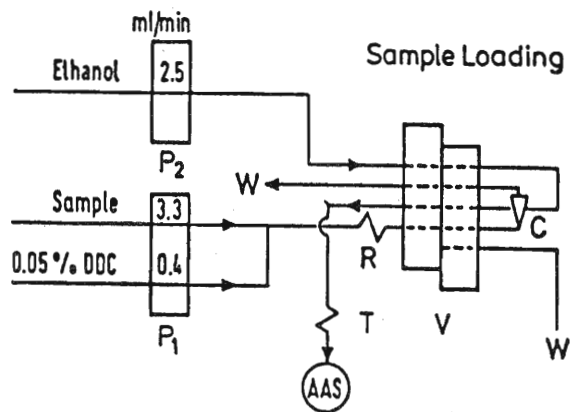
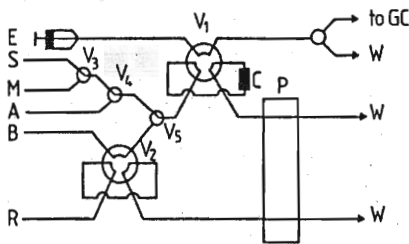


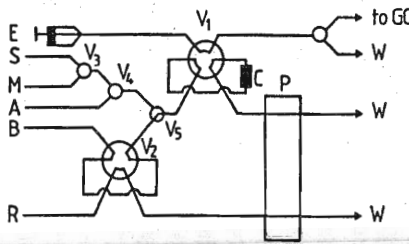
Fig. 7 FI manifold for on-line sorbent extraction column pre-concentration. P₁, P₂=Pumps; V=injector valve; C=conical column packed with C₁₈ sorbent; W=waste; R=reaction coil (40 mm x 0.5 mm i.d.); T=transport conduit (250 mm x 0.35 mm i.d. knotted reactor); AAS=flame atomic absorption spectrometer.

-、トリ
フェニ
ル-の各
スズ化
合物で
ある。
ODS の
カラム
に吸着
している有機
スズ化
合物に

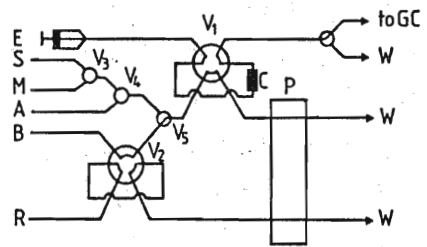
I. Preconcentration



II. Derivatization



III. Elution



IV. Washing

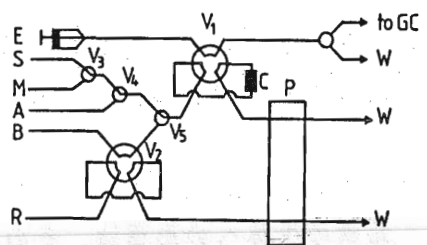


Fig.8 Flow manifold used in on-line preconcentration-derivatization of organotin compounds. B=Buffer; E=eluent; S=sample; R=derivatizing reagent; M=methanol; A=air; P=peristaltic pump; V_1, V_2 =six-way valves; V_3-V_6 =three-way valves; C=preconcentration microcolumn; W=to waste.

ウムを反応させてエチル化し、
空気でカラムを一旦乾燥させ
たのち250 μ lのメタノール
で溶離する。溶出液をキャピ
ラリーGCに供し、分離したス
ズ化合物をマイクロ波プラズ
マ原子発光により検出する。
10~15mlの試料があれば十分
で、検出限界0.1 ng/lが達成
されている²⁹⁾。

スチレン-ジビニルベンゼ
ン共重合体(Polysorb MP-1)
も疎水性吸着剤として、シア
ン化物処理溶液中の金の定量
に使用されている(Fig.9 参

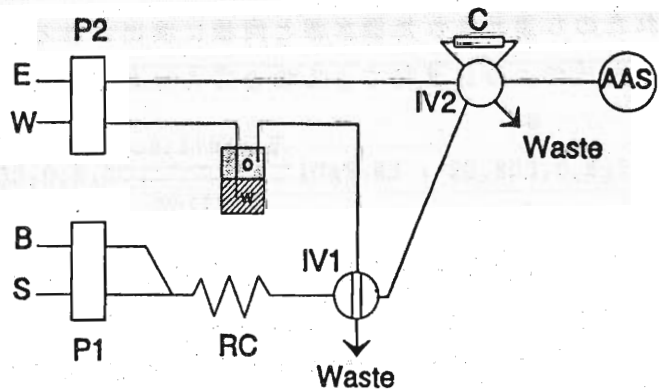
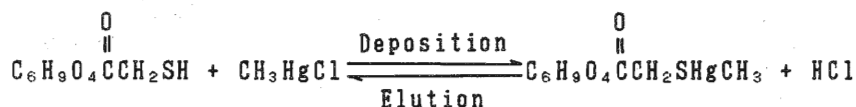


Fig.9 Manifold for the trace enrichment of gold using a supported liquid membrane (SLM). P1, P2=Peristaltic pumps; RC=reaction coil; IV1, IV2=injection valves; C=microcolumn packed with Polysorb MP-1; B=buffer stream; E=elution solvent (methanol); O=organic phase; S=sample stream; W=water.

照)。この場合は、先ず濃縮用カラムに少量(10 μ l)の抽出剤溶液を流し、吸着剤表面に有機相の薄膜(supported liquid membranes, SLMs)を形成させる。次に試料溶液を一定時間カラムに通して金のシアノ錯体を濃縮したのち、メタノールで有機相ごと溶離、フレイムAASで定量する。抽出試薬として3種類検討したが、最もよい結果を与えたものは、リン酸トリ-n-ブチル(TBP)-ヘプタン(1:1)で1%(m/v)に希釈したトリデシルアミン(TDA)である。TBPは弱塩基性アミンの塩基性を高め、金シアノ錯体の抽出率を向上させる。シアノ化物処理溶液の典型的な液性であるpH 10では、ODSよりもPolysorb MP-1の方が安定でカラム充填剤として適している。本法によれば、0.01~0.1mg/lの範囲で金の定量が可能であり、検出限界は0.005 mgAu/lである³⁰⁾。

4. その他の吸着剤カラムの利用

元素の生体への影響は、その元素の酸化状態や化学形態により著しく異なることから、先のスズ化合物の研究²⁹⁾にもあるように、環境試料中の元素のスペシエーションにFIAがしばしば適用されている。Jianら³¹⁾は、sulphydryl cottonのカラムを水試料中の無機水銀とメチル水銀の逐次定量に利用した。無機水銀は、カラムに吸着されず、SnCl₂で還元され相分離されたのち原子蛍光法で検出される。カラムに吸着されたメチル水銀は3 M HClで溶離され、Br⁻/BrO₃⁻で酸化されたのち還元され無機水銀と同様に検出される。メチル水銀の吸脱着のプロセスは次式のように進行するものと考えられている。



メチル水銀の検出限界は、0.5 mlの試料で6 ng/lである。

水中のクロムの濃縮には2種類の吸着剤が検討されている。先ず、カラムクロマトグラフィー用の活性アルミナ(酸性形)のカラム(50 μ l)を用いた場合、Cr(VI)はpH 2でアルミナに吸着し、0.5 M NH₄OHにより溶離され、Cr(III)はpH 7でアルミナに吸着し、1 M HNO₃により溶離される(Fig.10 参照)。検出はフレイムAASによるが、検出限界(3 σ)は1.0 μ g Cr(III)/l及び0.8 μ g Cr(VI)/lである。飲料水、河川水、湖水を用いて添加実験を行い、90~106%の回収率が得られた³²⁾。また、酸化ジルコニウムを担持したシリカゲル(ZrO₂=3.25%)を吸着剤に使用すると、pH~3の溶液からCr(VI)を選択的に捕集することができ、0.1 M トリ

ス(ヒドロキシメチル)メチルアミンで溶離することができる。試料溶液は前もってpH 3とし、流量3.4 ml/minで所定の時間(1~6分)カラム(20 mm x 3 mm i.d.)に通す。検出は、ジフェニルカルバジドを用いる吸光光度法による。天然水にCr(VI)を添加し、2 ppbの濃度レベルでr.s.d. 2.4%を得ている³³⁾。

中性の酸化ホスフィン(例えば酸化トリ-n-オクチルホスフィン)が塩酸あるいは硝酸

から金を選択的に抽出し、しかもその抽出定数が他の多くの元素に比して数桁も高いことにヒントを得て、不活性な繊維に中性の酸化ホスフィンを結合させた8531 fibreを用いて鉱石や冶金試料中の金の前濃縮を行った研究がある。試料は王水で分解し、5~25%の王水のまま分析に供する。カラムに吸着した金はチオ尿素溶液で溶離し、フレイムAASで定量する。抽出剤のマトリックスを繊維にすると、樹脂をマトリックスとした場合よりも溶離段階でのテイリングが少ない。本法は、検出限界(3 σ) 0.2 ngAu/lであって、Au>0.01 g/tの試料に適用可能である³⁴⁾。

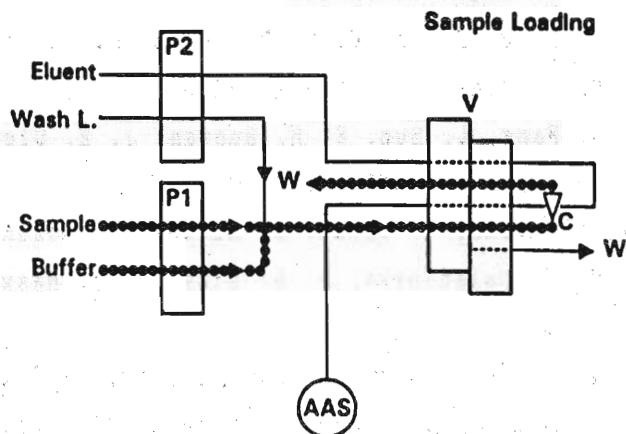


Fig.10 Manifold for on-line pre-concentration of Cr(III) and Cr(VI). V=Injector valve; P1, P2=peristaltic pumps; C=microcolumn packed with activated alumina(acidic form); W=waste; AAS=flame atomic absorption spectrometer.

文 献

- 1) V. Carbonell, A. Salvador, M. de la Guardia: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 342, 529 (1992).
- 2) M. Varcárcel, M. D. Luque de Castro: *Non-chromatographic Continuous Separation Techniques*, The Royal Society of Chemistry (1991).
- 3) Z. Fang: *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VCH, Weinheim (1993).

- 4) M. D. Luque de Castro, M. T. Tena: *Talanta*, 40, 21 (1993).
- 5) J. L. P. Pavón, C. G. Pinto, E. R. García, B. M. Cordero: *Anal. Chim. Acta*, 264, 291 (1992).
- 6) Z. Fang, L. Sun, E. H. Hansen, J. E. Olesen, L. M. Henriksen: *Talanta*, 39, 383 (1992).
- 7) R. Kuroda, K. Oguma, K. Kitada, S. Kozuka: *Talanta*, 38, 1119 (1991).
- 8) H. J. Salacinski, P. G. Riby, S. J. Haswell: *Anal. Chim. Acta*, 269, 1 (1992).
- 9) 吉田 耕、本水昌二: *分析化学*, 40, T107 (1991).
- 10) K. Oguma, K. Kitada, R. Kuroda: *Mikrochim. Acta*, 110, 71 (1993).
- 11) E. M. Pedrazzi, R. E. Satelli: *Talanta*, 40, 551 (1993).
- 12) P. Schramel, L. Xu, G. Knapp, M. Michaelis: *Mikrochim. Acta*, 106, 191 (1992).
- 13) 赤塚邦彦, J. W. McLaren, S. S. Berman: *分析化学*, 42, 423 (1993).
- 14) B. Daih, H. Huang: *Anal. Chim. Acta*, 258, 245 (1992).
- 15) K. H. Coale, K. S. Johnson, P. M. Stout, C. M. Sakamoto: *Anal. Chim. Acta*, 266, 345 (1992).
- 16) V. A. Elrod, K. S. Johnson, K. H. Coale: *Anal. Chem.*, 63, 893 (1991).
- 17) J. A. Resing, M. J. Mottl: *Anal. Chem.*, 64, 2682 (1992).
- 18) R. Purohit, S. Devi: *Anal. Chim. Acta*, 259, 53 (1992).
- 19) R. Purohit, S. Devi: *Talanta*, 38, 753 (1991).
- 20) H. Obata, H. Karatani, E. Nakayama: *Anal. Chem.*, 65, 1524 (1993).
- 21) E. Olbrych-Śleszyńska, K. Brajter, W. Matuszewski, M. Trojanowicz, W. Frenzel: *Talanta*, 39, 779 (1992).
- 22) P. Fernández, C. P. Conde, A. Gutiérrez, C. Cámara: *Talanta*, 38, 1387 (1991).
- 23) H. Emteborg, D. C. Baxter, W. Frech: *Analyst*, 118, 1007 (1993).
- 24) Z. Fang, T. Guo, B. Welz: *Talanta*, 38, 613 (1991).
- 25) M. Sperling, X. Yin, B. Welz: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 343, 754 (1992).
- 26) M. Sperling, X. Yin, B. Welz: *Analyst*, 117, 629 (1992).

- 27) B. Welz, M. Sperling, X. Sun: Fresenius' J. Anal. Chem., 346, 550 (1993).
- 28) Y. Madrid, M. Wu, Q. Jin, G. M. Hieftje: Anal. Chim. Acta, 277, 1 (1993).
- 29) J. Szpunar-Łobińska, M. Ceulemans, R. Łobiński, F. C. Adams: Anal. Chim. Acta, 278, 99 (1993).
- 30) M. J. C. Taylor, D. E. Barnes, G. D. Marshall: Anal. Chim. Acta, 265, 71 (1992).
- 31) W. Jian, C. W. McLeod: Talanta, 39, 1537 (1992).
- 32) M. Sperling, S. Xu, B. Welz: Anal. Chem., 64, 3101 (1992).
- 33) C. R. M. Peixoto, Y. Gushikem, N. Baccan: Analyst, 117, 1029 (1992).
- 34) W. Qi, X. Wu, C. Zhou, H. Wu, Y. Gao: Anal. Chim. Acta, 270, 205 (1992).