

フローインジェクションーオンラインーカラム前濃縮／原子スペクトル分析法

平田静子

中国工業技術研究所 〒737-0197 呉市広末広 2-2-2

Flow injection on-line column preconcentration/atomic spectrometry for determination of trace metals

Shizuko HIRATA

Marine environment Section, Chugoku National Industrial Research Institute,
2-2-2 Hiro-suehiro, Kure 737-0197, Japan

Recent advances in the design and application of flow injection on-line column preconcentration/atomic spectrometry are reviewed with the objective of providing with the figures of instrumentation and signals of analytes. Atomic spectrometry method contained are atomic absorption spectrometry (AAS), electrothermal AAS, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), and ICP-mass spectrometry (MS). In addition, chemiluminescence detection (CL) suitable for onsite analysis is also contained. These methods are sensitive and powerful for trace metal determinations in environmental, natural and seawater.

1. はじめに

1972年に Winefordner らのグループ¹⁾はフレイム原子吸光法(FAAS)に対して新しく試料導入系を提案した。1975年には Ruzicka と Hansen²⁾がパイオニア的研究であるフローインジェクション分析法 (FIA) を発表した。明らかに、FIA-AAS として定義される報告は 1979年^{3),4)}に 2報発表され、1報は Wolf と Stewart³⁾によるものであり、もう 1報は与座ら⁴⁾によるものであった。1980年代に入り、フローインジェクション (FI) 法と原子スペクトル分析法との連携は様々の形式で進められた。1990年代には分析機器メーカーによるハードの機器開発とソフトウェアの開発と相まって FI と原子スペクトル分析法との連携に関する論文が増大した。

1972年から 1995年における FI と FAAS との連携については Fang ら⁵⁾によって Journal of analytical atomic spectrometry 誌 (JAAS) (1996)に優れた総説が記載されている。彼らは過去になされた論文の数とこれら論文の研究分野の傾向・方向に焦点をあて、FAAS、技術、応用分野と分析化学種に沿って総括した。1989年には Burguera⁶⁾によって、1995年には Fang⁷⁾によって単行本が出版されている。本稿ではオンラインーカラム前濃縮技術と FAAS、電熱原子吸光法(ETAAS)、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)、およびオンサイト分析法として近年注目を集め

Table 1 Flow injection on-line column preconcentrating/atomic spectrometry

On-line column Preconcentrating	Characteristic	Element
FI-AAS	Simple Manual operation Application is wide Mono element and/or Several elements Running cost is cheap	Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Pb, Cr(III), Ag, Au, Ga, In
FI-ETAAS	Sensitive Small volume of injection Organic solvent Mono element and/or Several elements Automated operation	Cd, Pb, Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Mo,
FI-ICP-AES	Sensitive Multi element Resistance element Bio element Organic solvent Manual and/or automated Operation	Al, Ti, Cr(III), P, V, Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Dy, Fe, Ga, La, Mn, Sc
FI-ICP-MS	Sensitive Multi element Resistance element Bio element Organic solvent Automated operation	Mn, Co, Al, V, Mo, Ni, Zn, Cu, U, Cd, Pb
FI-CL	Sensitive On site analysis Monoelement Manual and/or automated Operation	Mn, Co, Cu, Fe(II), Fe(III), Cr(III),

ている化学発光分析法(CL)との連携について概説する。これらの方法の特徴を Table 1 に示す。

2. FI-online-column/FAAS

FI は初期には AAS の試料導入手段として利用されたが、すぐに化学反応や試料前処理操作のための理想的な道具であることが見いだされた。これに関して 1982 年の Astrom⁸⁾, 1983 年の Olsen ら⁹⁾の論文は特に意味のあるものであった。1994 年の終わりには 600 以上の論文の

発表され⁵⁾, オンラインの分離・濃縮システムに関連する論文の数は、この分野で 200 以上あり、全 FI-FAAS の 1/3 を占める。

Kamson と Townshend¹⁰⁾はイオン交換樹脂(アンパーライト IRA-400 と De-acidite FF)をもちいて Ca の測定を妨害するリン酸と硫酸イオンの除去に使用した。Malamas ら¹¹⁾は多孔性ガラスに 8-キノリノールを固定化したカラムを用いて Cu, Co, Cd, Ni, Pb, Zn の濃縮を行い、20 倍/min の効果を得た。Fang ら^{12),13)}はダブルカラムを試作し、Chelex-100, 8-キノリノールを

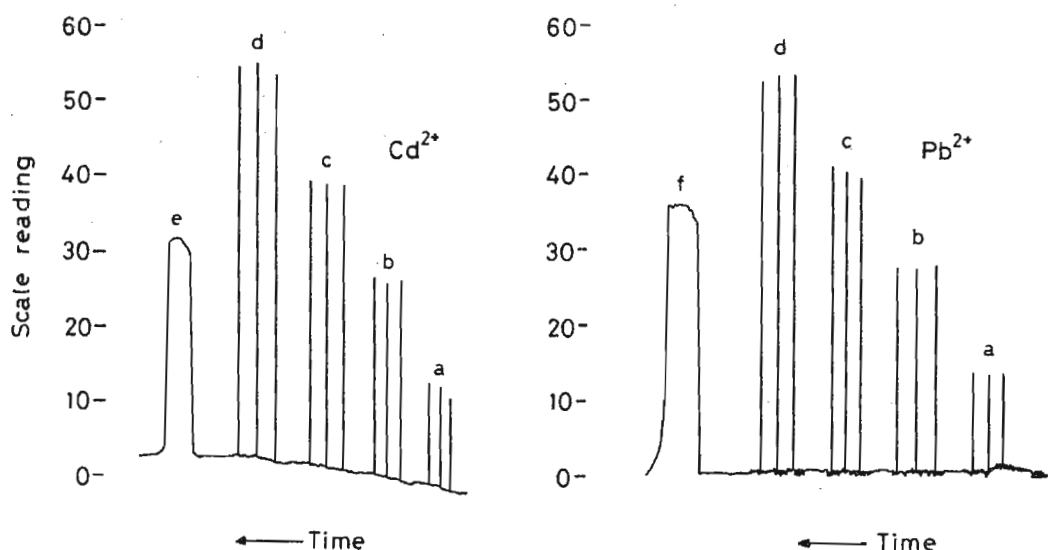


Fig. 1 Responses to (a) 5, (b) 10, (c) 15 and (d) 20 ml of $5 \mu\text{g l}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ and $100 \mu\text{g l}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ by the on-line column preconcentration a.a.s. system, and of (e) 500 and (f) 10 mg by the conventional continuous aspiration a.a.s.

固定化した多孔性ガラス、弱酸型陽イオン交換樹脂 122 型の吸着能を比較した。マトリックスのない標準液において Cu, Cd, Pb, Zn でいずれも 47-105 倍の増感効果を得た。

平田らは Chelex-100 のミニカラムを用いて $\text{Cd}^{14)}$ や Zn のオンライン濃縮を行い、約 20 倍の増感効果を得た。さらに Chelex-100 樹脂は酸とアルカリ溶液で膨潤・収縮するが、Moromac A-1 は体積変化を起こさないため、FIA システム中で使いやすい。Moromac A-1 を用いて Co と $\text{Ni}^{16)}$, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, $\text{Cr(III)}^{17)}$ などの濃縮を行った。本システムでは溶離液の拡散をなくすために、溶離の前にアルゴンガスで分節を行い、高感度化を図った。FAAS では通常、溶液の吸い上げ速度は $4\sim 5 \text{ ml min}^{-1}$ であるので、本システムでは溶離液の流速を 4.85 ml min^{-1} とした。得られたシグナルを Fig. 1 に示す。

初期の研究によって、試料量が極めて少ない場合を除いて、スプレーチャンバーの比較的大きな容積は試料の分散に大きく寄与しない。分

散は $20 \mu\text{l}$ 量の場合、 0.5 mm の内径で、チューブの長さ 10 cm のシグナルと単に等しく、 $45 \mu\text{l}$ のサンプル量導入で 90% 以上の定常シグナルが達成できることが示された¹⁸⁾。この期間中に AAS への FI 試料導入に関連して価値ある結果が得られている。

(a) 2 ml min^{-1} 以下の極めて低いキャリヤーの流速の場合、または広いピーク (即ちベースラインへ 20s 以上たってもどる) の場合には、一般にピーク面積によるデータ処理よりもピーク高さによるデータ処理の方が分析精度が高い。

(b) 典型的な FI 条件下では、サンプルの粘度と温度変化は FAAS のシグナルに左程大きな影響を示さない¹⁹⁾。

(c) サンプルフローが途切れた時は、希れに FI-FAAS 系の感度を改良する²⁰⁾。

Fang と Welz²¹⁾ は高い FAAS の大きい吸い上げ量に対して低い溶離液速度による感度の低下を改善するために、円錐形のカラムと 3 次元無配向反応器を使用した (Fig. 2)。この反応器は別

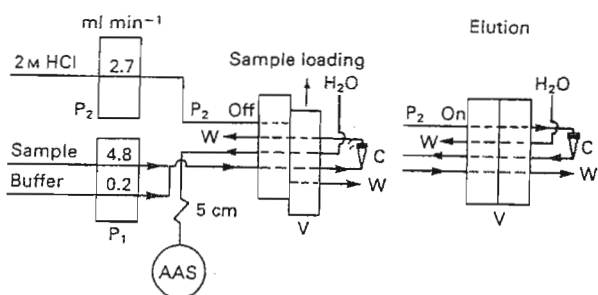


Fig. 2 Flow injection manifold for the on-line ion-exchange pre-concentration system: P₁ and P₂, pumps; C, conical column; V, injector valve; W, waste. The flow injection instrument was programmed for a 20-s sample loading sequence and a 10-s elution sequence.

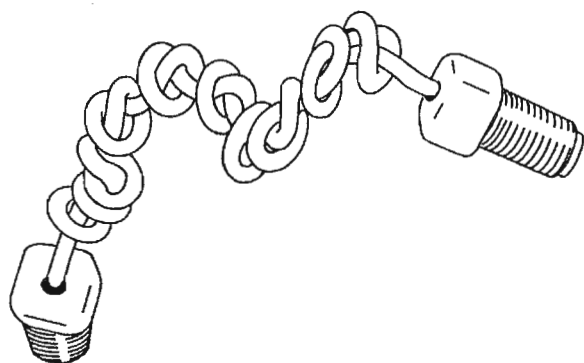


Fig. 3 A knotted reactor.

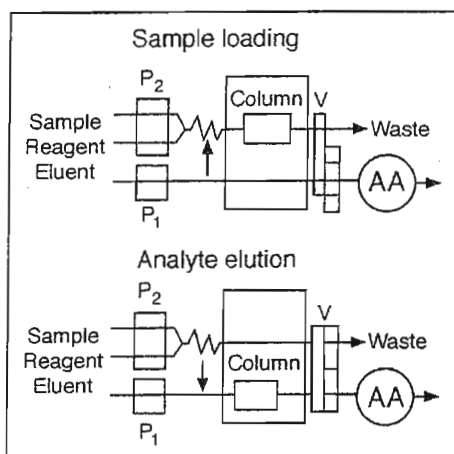


Fig. 4 Flow injection manifold for on-line pre-concentration. V, Injection valve; P₁ and P₂, peristaltic pumps with flow rate of 8.5 and 4.0 ml min⁻¹, respectively; AA, atomic absorption spectrometer.

名, Knotted Reactor(ノットド反応器)⁷⁾と呼ばれ、テフロンチューブを編むことにより形成される (Fig. 3)。コイル状の流れが2次元方向であるのに対し、方向が3次元であることに基づいている。Engelhardt と Neue²²⁾ (1982)によって HPLC の感度改善に始めて導入された。

最近, Tong ら²³⁾はC₁₈を固定化したシリカゲルをマイクロカラムに詰め、オンライン前濃縮/FAAS法により、Fe, Co, Ni, Mn と Zn について迅速で高感度な分析法を開発した (Fig. 4)。金属は 5,7-ジクロロオキシシンと弱酸性または中性溶液から錯体を生成させ、カラムに吸着させる。前濃縮された元素は酸性化されたメタノール (pH 2)で溶離される。回収率は 98%以上で増感効果は1分間のサンプリングで Fe が 60 倍, Co が 80 倍, Ni が 80 倍, Mn が 80 倍, Zn が 60 倍であり, DL は 4.0(Fe), 1.0(Co), 1.0(Ni), 0.5(Mn), 0.5 ppb(Zn)であった。

3. FI-online-column/ETAAS

ETAASは多くの元素の定量に対して最も感度の高い分析法の1つであり、その検出力は、低い濃度のピコグラム範囲まで及ぶ。しかし、実際のサンプルにおいては、分析元素は付随元素からの干渉に強く依存し、複雑なマトリックスの存在下では最適な検出力と正確さを発揮することができない。

ETAASにおける干渉は、例えばプラットフォーム原子化を利用する安定化温度のプラットフォーム炉(STPF)、化学修飾、吸光度の積分化やバックグラウンド補正を応用することによりある程度まで成し遂げられる。さらに、マトリックスから分析元素を分離することはまぎれもなく、この技術力を発揮できるので、従来からイオン交換、吸着、溶媒抽出や共沈のような分離・

前濃縮操作がしばしばETAAS定量の前に必要とされた。分離操作は一般に多段階の操作を含んでおり、例えば、キレーション、溶媒抽出、相分離、蒸発乾固、そして、より適切な分析相への逆抽出をETAASの定量化の前に必要とする。これらの操作は時間を要し、かなり複雑でコンタミネーションの問題が生じる。FIによるマイクロサンプル導入システムは、マニュアルの導入システムを越えて、自動化されたサンプル処理や閉鎖系での濃縮操作などの明確な利点がある。

FI と ETAAS との連携には優れた特徴がいくつかある。

- ① サンプル量が少なくても良い点から高感度分析法が可能である。
- ② ICP-AES や ICP-MS で不得意な有機溶媒が広く使用できる。

などの点から ETAAS でのみで可能な前濃縮系を選択することができる。ETAAS との連携は、検出感度が高く、ランニングコストは比較的安く、単元素、または数元素が測定できる。

ETAAS との連携では、エタノール等による有機溶媒からの原子化が容易であるが、ICP を光源とする装置では有機溶媒の使用は必ずしも容易でない。このように原子化装置の特異性により特徴もその機能に依存する。同じミニカラムでも水系よりアルコール系の方が溶離やシャープなピークが得られ、増感効果(enhanced factor)も大きい。また、前濃縮操作でも、マニュアル的なものから分析機器メーカーによって作製された全自動システムもあり、同じオンラインカラム-前濃縮法でもグレードは様々である。FAAS との連携は、マニュアルで行っても充分であったが、ETAAS の原子化ステップとの連携やICP-MS との連携による信号の読み取りは、マニュアル操作では困難であり、全自動化され

たソフトウェアが必要である。ETAAS や ICP-MS と連携した前濃縮装置は市販されているものは、それ程多くなく、その装置を有しているか否かに左右される点が欠点である。

Fang ら²⁴⁾はオクタデシル化されたシリカゲルを $15\mu\text{l}$ の円錐形のマイクロカラムを使用して鉛のジエチルジチオカルバメートをオンラインで生成させ、60 秒間カラムに吸着させた後、蒸留水で洗浄し、 $75\mu\text{l}$ のエタノールで溶離した。分取した溶離液は空気フローによってグラファイトチューブに導入される。 $50\mu\text{l}$ 直接試料導入のシグナルと比較して 26 倍の増感が得られた。 $0.1\mu\text{g l}^{-1}$ の Pb で 1.91%($n=11$)が得られ、検出限界(3σ)は $0.003\mu\text{g l}^{-1}$ であった。本法をカナダ標準沿岸海水(CASS-1,CASS-2)、カナダ標準外洋水(NASS-1)、および河川水(SLRS-1)中の鉛を精度良く、正確さで定量した。本システムはパーキンエルマー社製 2100 型原子吸光分析装置、同社製 HGA-700 の炭素炉、ファーンズ用オートサンプラーAS-70 及び同社製フローインジェクション付属装置 FIAS-200 型が用いられている(Fig. 5)。明らかに分析機器メーカーの

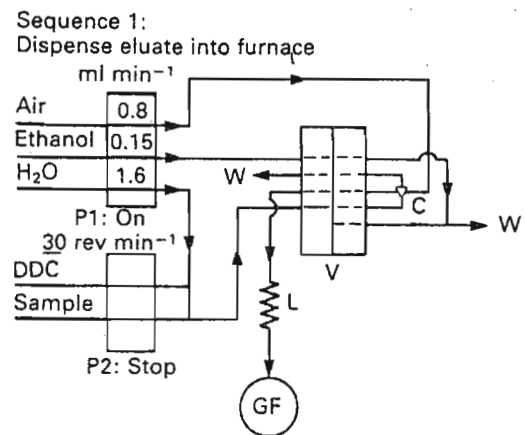


Fig. 5 Flow injection manifold for sorbent extraction pre-concentration GFAAS. For detail; peristaltic pumps; C, conical column ($15\mu\text{l}$, packed with C_{18} sorbent); V, multi-functional injector; L, eluate collector ($75\mu\text{l}$, 0.35 mm i.d.); W, waste; and GF, graphite furnace.

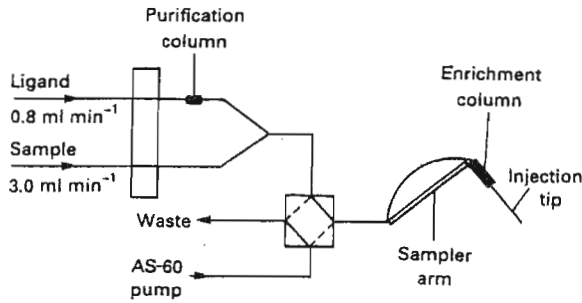


Fig. 6 Schematic diagram of the pre-concentration manifold.

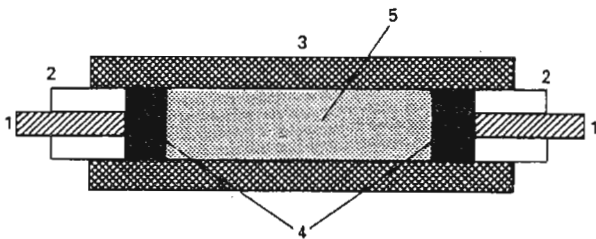


Fig. 7 Section of the enrichment column. 1, PTFE tube (0.15 mm i.d.); 2, Tygon tube (1.3 mm i.d., 2.0 mm o.d.); 3, Tygon tube (2.1 mm i.d.); 4, PTFE; and 5, resin.

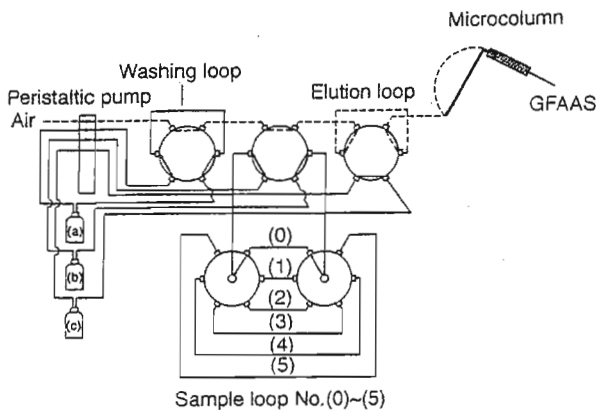


Fig. 8 Automated on-line preconcentration system.

作製によるハードウェアとソフトウェアが存在して初めて可能となる技術である。

Sperling ら²⁵⁾はジエチルアンモニウムジエチルジチオカルバミン酸塩と金属の錯体を生成させ、マイクロカラムに吸着させた後、エタノールで溶出し、溶出液 40 μ をグラファイトチュー

ブに注入する。本法で得られた増感率は 3 ml のサンプル量を使用して約 20 倍の増感が得られた。検出限界(3 σ)は Cd が 0.8 ng l⁻¹, Pb が 6.5 ng l⁻¹, Cu が 17 ng l⁻¹, Ni が 36 ng l⁻¹であった。

また、彼らは Fang らと同じ装置で、同じ吸着担体を用いて ETAAS 法 海水中の超微量のコバルトがオンライン固体抽出-前 ETAAS 法により定量した²⁶⁾。

40 μ l のサンプル注入した場合のシグナルと比較して 120 s の前濃縮と 5.6 ml の試料量を使用して 42 倍の増感が得られた。NRC の外洋水標準海水 NASS-1 中の Co を精度良く定量できた。Porta ら²⁷⁾はピロリジン-1-イル ジチオフォルメイトと Cd, Pb, Cu, Ni, Co と Fe を錯形成した後、C₁₈ シリカゲルに吸着させ、アセトニトリル溶液で溶離した。濃縮係数は 20-225 倍である。本実験に使用されたマニホールとカラムを Fig. 6 と Fig. 7 に示す。

Sung ら²⁸⁾は ETAAS に対するフローインジェクション前濃縮装置を開発し、海水中の Cu と Mo を定量した。パーキンエルマー社製のオートサンプラーと Muromac A-1 樹脂を使用し、IBM PC コンピューターと Yi Zhong 社の 8225-インターフェスカードを使用して作製した (Fig. 8)。

Knotted Reactor(ノットド反応器)⁷⁾は分散が非常に少ないために輸送や前濃縮系として使用されている。ノットド反応器はパッキング材料を必要としないので、金属錯体の沈殿捕集・溶離に便利である。金属-DDC や金属-PDC 錯体はテフロンチューブ内を流れている間に内壁に吸着される。Yan と Adams ら²⁹⁾はノットド反応器を利用して生物試料中の鉛の定量のための高感度分析法を研究した。

さらに通常の連続噴霧の注入モードが拡大しサーモスプレー³⁰⁾、高圧噴霧が最近導入された³¹⁾。これらのシステムを用いることにより、さ

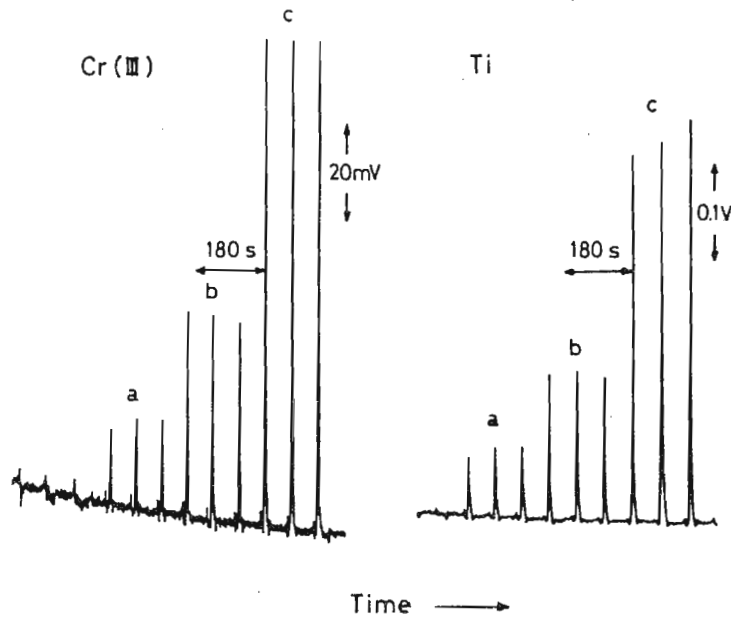


Fig. 9 Response of (a) $10 \mu\text{g L}^{-1}$, (b) $20 \mu\text{g L}^{-1}$, and (c) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ chromium(III) and titanium standards for 40-s column load times.

らに感度の向上を図ることができる。

4. FI-online-column/ICP-AES

FI と ICP-AES との連携の最大の特徴は①多元素同時測定が可能であること、②耐火性元素 (Si, Al, Ti など) の定量ができること、及び③ P, S など親生元素の定量ができること等にある。連続霧化法の検出感度と匹敵する検出感度を得るために Lawrence ら³²⁾はマイクロ同軸ネプライザーを開発した。Hartenstein ら³³⁾は Chelex100 の小型カラム(外径 2.3mm, 長さ 20mm) (50-100 メッシュ, 内径 0.76mm, 長さ 8mm)を用いを用い, 11 元素 (Fe, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb と Zn) の多元素同時測定を行った。測定条件は, サンプルの流速が 9.5ml/min, Buffer の流速が 1.8ml/min で, サンプルの loading 時間は 190 秒, 溶離は 2M の硝酸を用いて 1.8ml/min の流速で 25 秒である。その結果, 通常連続霧化法と較べて Al, Fe と Zn を除く 8 元素については 20 倍以上の

検出感度を得た。

Hirata ら³⁴⁾は FIA にミニカラム (3.2 mm i.d. \times 8 mm) を挿入して, 多元素同時型 ICP-AES により, Cr(III), Ti, Fe(III), V, Al(III) を分析した (Fig. 9)。これらの元素について, 240 s で 70 ~ 100 倍の増感効果を得た。

また, Cox らは酸性活性アルミナカラムにより Cr(VI) の濃縮³⁵⁾, 塩基性活性アルミナカラムによる Cr(III) の濃縮³⁶⁾, 酸性の活性アルミナカラムによる鉄マトリックスからのリンの分離³⁷⁾ などがある。さらに液体クロマトグラフィー (HPLC) やイオンクロマトグラフィー (IC) と ICP-AES を連結して測定することにより, 種々の化学形態が分析できる。代表的なものとして希土類元素の分離^{38), 39)}, アンチモン (III と V 価)⁴⁰⁾ や IC-水素化物生成 ICP-AES によるセレン (IV と VI 価) の分別定量⁴¹⁾ や水銀の定量⁴²⁾ などがある。

Wang と Barnes⁴³⁾ は二つのキレート樹脂, ポリジチオカルバメート (PDTC) とカルボキシルメチル化ポリエチルイミン-ポリメチレンポリフエニレンイソシアネート (CPPI) 樹脂を評価した。

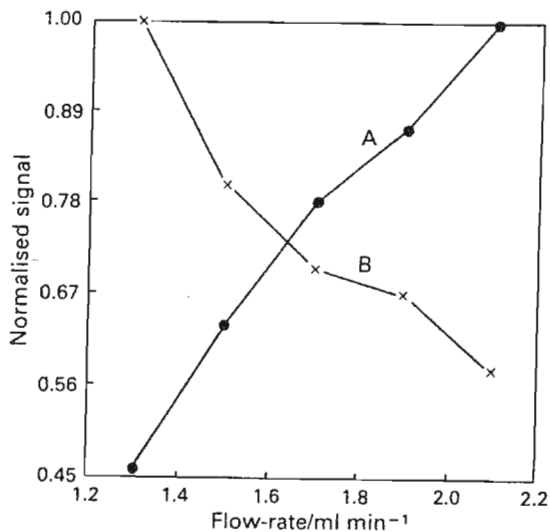


Fig. 10 Scandium emission signal as A, peak height and B, peak width at half maximum intensity as a function of sample flow-rate for a 80 ng ml⁻¹ Sc solution buffered to pH 8.6, 60-s sample injection and 10-s elution time with 2 M nitric acid. Column 3.0 cm in length and 3.5 mm i.d..

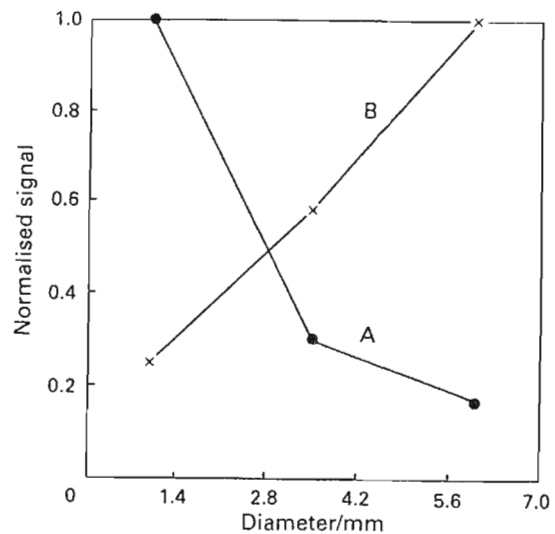


Fig. 11 Scandium emission signal as A, peak height and B, width as a function of inner diameter of a 3.0 cm long PDTC resin column at a sample flow-rate of 2.0 ml min⁻¹.

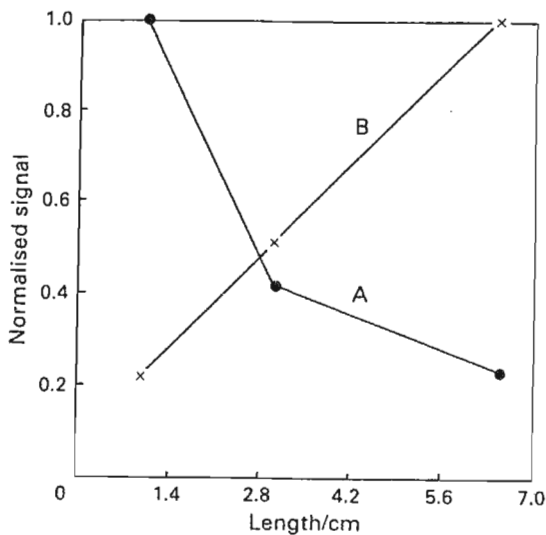


Fig. 12 Scandium emission signal as A, peak height and B, width as a function of a 3.0 mm i.d. PDTC resin column, at a sample flow-rate of 2.0 ml min⁻¹.

その際、カラムの内径、長さ、流速によるシグナルの大きさを検討し、一般的な特徴を見いだした。

(1)内径 3.5 mm、長さ 3.0 cm のカラムでは、流速を 1.2 ml/min から 2.2 ml/min に早くする方がピークの高さは増大し、ピーク幅は減少した (Fig. 10)。

(2)カラムの長さが 3.0 cm、流速が 2.0 ml/min では、カラムの内径が 5.6 mm から 1.4 mm に細くなるにつれてピークの高さ増大した (Fig. 11)。

(3)カラムの内径が 3.0 mm、流速を 2.0 ml/min では、カラムの長さが 7.0 cm から 2.8 cm に減少するにつれてピークは増大した (Fig. 12)。

これらの実験結果から、溶離液の流速は検出装置の噴霧器への吸い上げ量と同じかそれよりやや大きく、カラムの内径が小さい程、カラムの長さが短い程、シグナルが増大することが明

らかにされた。

5. FI-online-column/ICP-MS

Beaucheminら⁴⁴⁾は8-hydroxyquinolineを固定化したシリカゲルを用いて、標準添加法により標準河川水(SLRS-1)中のMn, Co, Ni, Cu, PbとUを分析した。検出限界(DL)は通常の場合と比べて2~7倍が良くなった。Niの定量はCaから生じるCaOのスペクトル干渉のために成功し

なかった。また、本法を標準海水(NASS-2)中のMn, Mo, CdとUの定量に応用した。

赤塚ら⁴⁵⁾はオンラインカラム濃縮に、Dionex製の金属濃縮装置を使用して、高感度、高精度良く河川水(SLRS-2), 河口域海水(SLEW-1), 及び沿岸水海水(CASS-2)中の微量金属元素を定量した。Ni, Cu, Zn, Cd, Pbについては同位体希釈法で、Cu, Mnについては標準添加法により定量した。また、同位体希釈法を適用する場合、質量差別効果の補正係数を求め、補正を

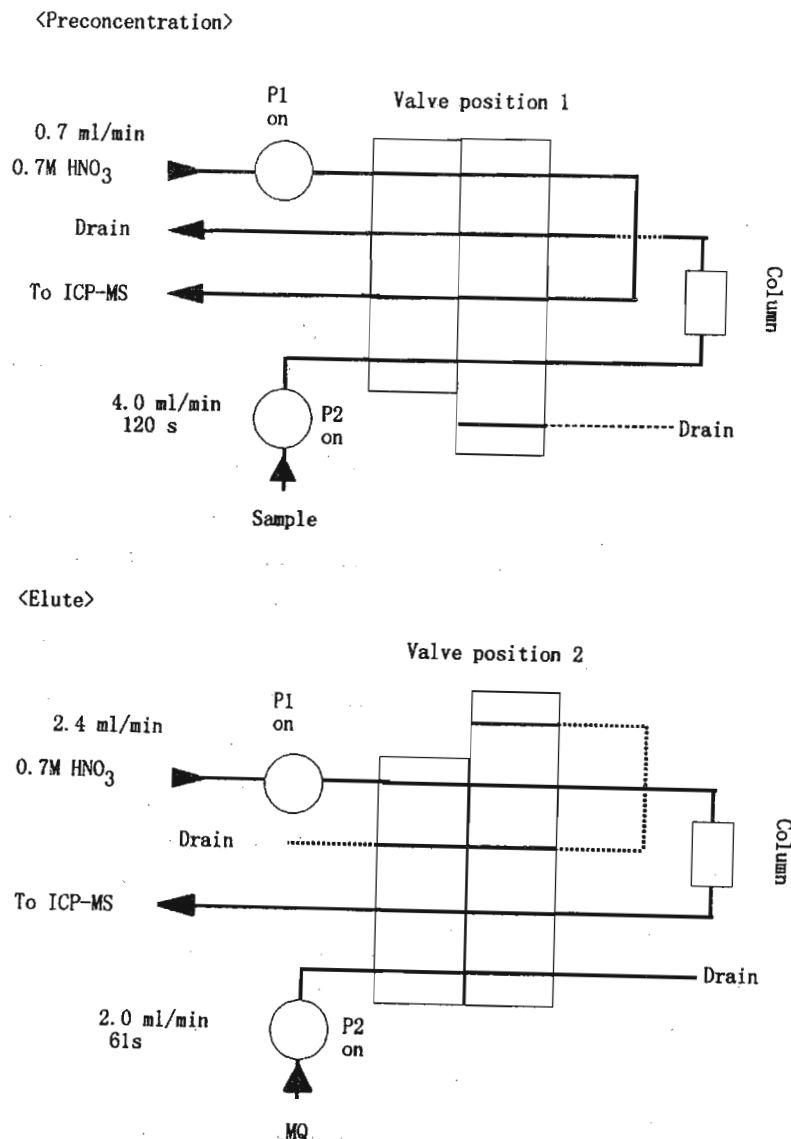


Fig. 13 Schematic diagrams of on-line column preconcentrating and eluting procedures.

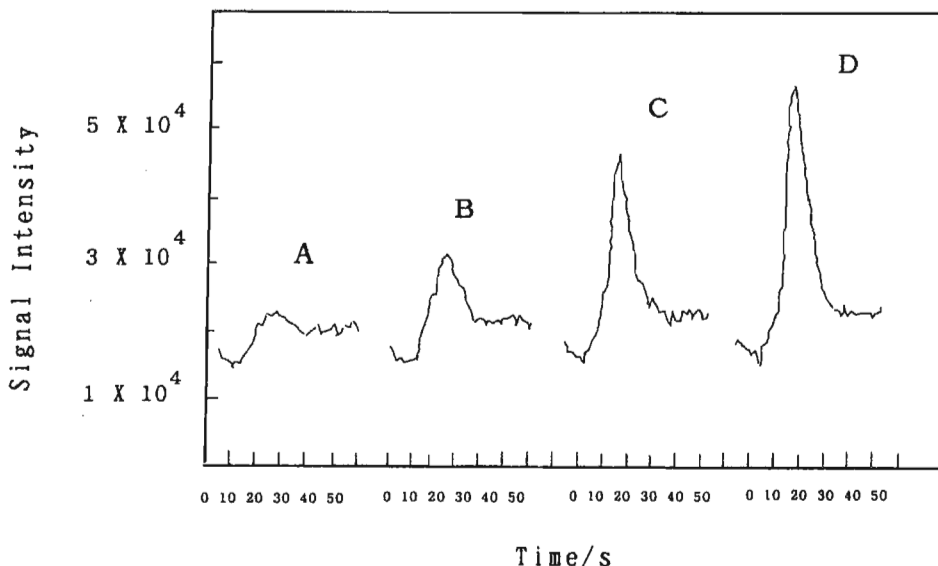


Fig. 14 Transient signals of Cr(III) in the artificial seawater by the on-line column preconcentration/ICP-MS method: A, blank; B, 0.1; C, 0.3; D, 0.5 ng ml⁻¹ Cr(III) in artificial seawater.

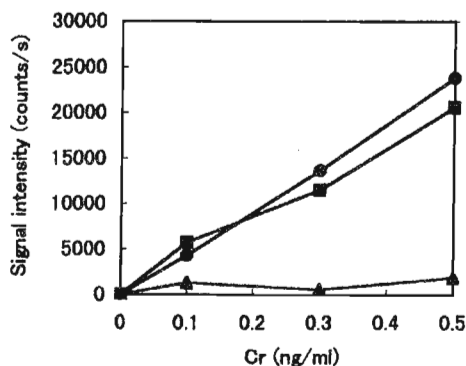


Fig. 15 Calibration curves of Cr(III) and Cr(VI) standards in seawater: ▲, Cr(VI); ■, Cr(III); ●, Cr(III) and 0.5 ng ml⁻¹ Cr(VI).

行った。海水試料ではNa, Caが共存すると、⁴⁰Ar²³Naは⁶³Cuへ、⁴⁴Ca¹⁶O⁺と⁴⁶Ca¹⁶O⁺は⁶⁰Niと⁶²Niへ、⁴²Ca¹⁶OH⁺と⁴³Ca¹⁶O⁺は⁵⁹Coへと、それぞれの分子イオンが同重体干渉を示すが、オンラインカラム前濃縮法によりこれらの妨害を除去し、満足な分析結果を得た。

McLaren ら⁴⁶⁾はカナダ NRCC の沿岸水標準試料 CASS-2 および外洋水標準試料 NASS-3 中の Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb,及び Zn を精度良く

分析した。

Plantz(1989)⁴⁷⁾らはビスカルボキシルメチルジチオカルバメイト試薬と金属元素(V, Cr, Ni, Co, Cu, Mo, Pt, Hg,及び Bi)が錯体を生成し、これらの錯体がポリスチレンジビニルベンゼン樹脂に酸性条件下で吸着する性質を利用してカラム(XAD-4, 80-100 mesh, 0.2 cm i.d.×10 cm)に吸着させ、共存するアルカリ、アルカリ土類元素及び陰イオンなどを除去した後、カラムに吸着した金属錯体を0.1Mのアンモニア水溶液で溶出させてICP-MSで分析した。本法により、尿や海水中の標準溶液中の微量金属元素を検出限界8-80ng L⁻¹の範囲で定量した。溶離液に塩基性溶液を使用する場合には、金属水酸化物の形成によるクロッキングを生成することがあるので注意を要する。

Ebdonら⁴⁸⁾はIDAキレート樹脂(Sigma, 50-100メッシュ, 400 mequivl-1)を用いて生物試料中のマトリックス成分を除去して、微量のV, Mn, Cu, Zn, CdとPbを精度良く分析した。Mn, Cu, CdとPbの回収率は、100%近くであったが、

Vの回収率は90%, Znの回収率は85%であった。DLは試料量175 μ lを注入した場合, 0.6~9.9 ng ml⁻¹の範囲であった。クロムにも適用したが, 成功しなかった。

Hirataら⁴⁹⁾はMuromac A-1がCr(III)を特異的に吸着する特質を利用して, 海水中のCr(III)とCr(VI)の分別定量を行ったシステムのマニホールドをFig. 13に, 得られるシグナルをFig. 14に示す。また, その際の検量線をFig. 15に示した。Cr(III)のDLは0.020 ng ml⁻¹であった。

Sayamaら⁵⁰⁾は, オンラインマトリックス分離とIPS-MSによって, 高純度亜鉛(99.9999%)中の微量カドミウムとビスマス高精度よく定量した。キャリアー溶液として, 0.1Mヨウ化カリウム水溶液を用い, 試料液を陰イオン交換樹脂(Bio-Rad, AG1-X8, 100-200 mesh, Cl-form)を詰めたミニカラム(1.0 mm i.d. \times 100 mm)に通し, マトリックス成分である亜鉛を除去した。目的元素のカドミウムとビスマスはヨウ化物として陰イオン交換樹脂に吸着する。0.1M酢酸で約20分間カラムを洗浄した後, 0.4 ml min⁻¹の流速で 2M 硝酸を流してカドミウムとビスマス溶離し, ICP-MSへ導入した。本法の検出限界(D.L.)は試料量 350 μ lを注入した場合, Cdが0.81 ng g⁻¹であり, Biが 0.075 ng g⁻¹であった。

HPLCやICとICP-MSを連結して測定することにより, 種々の化学形態が分析できる。代表的なものとしてヒ素化合物⁵¹⁻⁵³⁾, 有機スズ化合物^{54), 55)}, クロム(IIIとVI価)⁵⁶⁾の分離やモリブデンマトリックスからテルルの分離⁵⁷⁾などがある。近年の成果はSeubert(1994)⁵⁸⁾によってまとめられている。

6. FI-on-line-column/CL 法

FI-カラム前濃縮/ETAAS, -ICP-MS 法は最も検出感度の高い優れた分析方法であるが, 環境中での化学種が溶存酸素や大気により化学酸化を受けて, 時々刻々と変化する分析種については, サンプリング後, 直ちに分析する必要がある。また, 海洋調査では熱水鉱床の場所の確定のために船上で直ちに Al, Mn, Fe などの元素の分析値を知りたい場合がある。これらの目的から, 現場で直ちに分析でき, しかも高感度に分析できる必要がある。この目的のために検出器として化学発光検出器が用いられ, 船上分析のための種々のオンライン-カラム前濃縮/化学発光法が開発されている。1例として海水中のCo^{59), 60)}, Fe(II)^{61), 62)}, Fe(III)⁶³⁾, Mn(II)^{64), 65)}, Cu(II)⁶⁶⁾などの検出を紹介する。海水中の Fe(III)の定量については, 本誌でも既に詳細に紹介がなされている。

7. おわりに

オンライン-カラム前濃縮/原子スペクトル分析法は環境試料や生体試料及び海水試料などマトリックスの多い試料中の微量金属元素を手間を省いて迅速にかつ, 汚染の少ない状態で分析する方法である。本法は測定装置の本来所有する検出感度をさらに向上させる手段として今後も幅広く利用されていくであろう。また, 最近のマイクロフロー化と連携してサンプルや試薬溶液サイズはますます減少化していくことが予想される。今後の展望としてはスペシエーション技術の更なる高度化や酵素中の金属元素の定量のような, より分子レベルへの情報へと発展していくことが期待される。

謝辞

最後に私に本総説を書く機会を与えて下さった本誌編集委員長の酒井忠雄先生に厚く感謝申

し上げます。

参考文献

- 1) J.R. Sarbeck, P.A. St. Jhon, and J.D. Winefordner, *Mikrochim. Acta*, **1972**, 55 (1972).
- 2) J.R. Ruzicka and E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 3) W.R. Wolf, K.K. Stewart, *Anal. Chem.*, **51**, 1201 (1979).
- 4) N. Yoza, Y. Aoyagi, Y. Ohashi, A. Tateda, *Anal. Chim. Acta*, **111**, 163 (1979).
- 5) Fang, Z., Xu, S., Tao, G., *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1 (1996).
- 6) J.L. Burguera ed., *Flow-injection Atomic Spectrometry*, Marcel Dekker, New York, 1989.
- 7) Z. Fang, *Flow-injection Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, 1995.
- 8) O. Astrom, *Anal. Chem.*, **54**, 190 (1982).
- 9) S. Olsen, L.C.R. Passenda, J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Analyst*, **108**, 905 (1983).
- 10) O.F. Kamson, A. Townshend, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 487 (1983).
- 11) F. Malams, M. Bengtsson, G. Johansson, *Anal. Chim. Acta*, **160**, 1 (1984).
- 12) Z. Fang, J. Ruzicka, E. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **164**, 23, (1984).
- 13) Z. Fang, S. Xu, S. Zhang, *Anal. Chim. Acta*, **164**, 41, (1984).
- 14) 平田静子, 梅崎芳美, 池田昌彦, *分析化学*, **35**, 106 (1986).
- 15) 平田静子, 本多和人, *分析化学*, **36**, 213 (1987).
- 16) 平田静子, 本多和人, 熊丸尚宏, *分析化学*, **36**, 678 (1987).
- 17) S. Hirata, K. Honda, T. Kumamaru, *Anal. Chim. Acta*, **221**, 65 (1989).
- 18) Z. Fang, B. Welz, M. Sperling, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 179 (1991).
- 19) J.F. Tyson, C.E. Adeeyinwo, J.M.H. Appleton, S.R. Bysouth, A.B. Idris, L.L. Sarkissian, *Analyst*, **110**, 487 (1985).
- 20) Z. Fang, and B. Welz, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 83 (1989).
- 21) Z. Fang, and B. Welz, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 543 (1989).
- 22) H. Engelhardt, U.D. Nelle, *Chromatographia*, **15**, 403 (1982).
- 23) K.A. Tony, S. Kartikeyan, B. Vijayalakshmy, T.P. Rao, C.S. P. Iyer, *Analyst*, **124**, 191 (1999).
- 24) Fang, Z., Sperling, M., and Welz, B., *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 639 (1990).
- 25) Sperling, Z., Yin, X., and Welz, B., *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 295 (1991).
- 26) V. Porta, O. Abolline, E. Mentasti, C. Sarzanini, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 119 (1991).
- 27) Sperling, M., Yin, X., Welz, B., *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 615 (1991).
- 28) Sung, Y., Liu, Z., and Huang, S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 84 (1997).
- 29) Yan, X., and Adams, F., *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 459 (1997).
- 30) E.H. Larsen, J.-S. Blais, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 659 (1993).
- 31) H. Berndt, G. Schaldach, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 39 (1994).
- 32) K.E. Lawrence, G.W. Rice, V.F. Fassel, *Anal. Chem.*, **56**, 292 (1984).
- 33) S.D. Hartenstein, J. Ruzicka, E. Hansen, *Anal. Chem.*, **57**, 21 (1985).
- 34) S. Hirata, Y. Umezaki, M. Ikeda, *Anal. Chem.*, **58**, 2602 (1986).

- 35) A.G. Cox, L.G. Cook, C.W. McLeod, *Analyst*, **110**, 331 (1985).
- 36) A.G. Cox and C.W. McLeod, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 487 (1986).
- 37) C.W. McLeod, L.G. Cook, P.J. Worsfold, J.E. Davies and J. Queay, *Spectrochim. Acta*, **40B**, 57 (1985).
- 38) M. Yoshida and H. Haraguchi, *Anal. Chem.*, **56**, 2580 (1984).
- 39) 平田静子, 日本分析化学会第40回年会, 3A12, p.43 (1991).
- 40) 佐山恭正, 深谷忠廣, 久野義夫, *分析化学*, **44**, 569 (1995).
- 41) 中田文夫, 砂原広志, 松尾 博, 熊丸尚宏, *分析化学*, **35**, 439 (1986).
- 42) C. Rudner, P., Garcia de Torres, A., Cano Pavon, J.M., and R. Castellon, E., *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 243 (1998).
- 43) X. Wang and R. M. Barnes, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 509 (1989).
- 44) D. Beauchemin, S.S. Berman, *Anal. Chem.*, **61**, 1857 (1989).
- 45) 赤塚邦彦, J.W. McLaren, S.S. Berman, *分析化学*, **42**, 423 (1993).
- 46) J.M. McLaren, J.W.H. Lam, S.S. Berman, K. Akastuka, M.A. Azeredo, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 279 (1993).
- 47) M.R. Plantz, J.S. Fritz, F.G. Smith, R.S. Houk, *Anal. Chem.*, **61**, 149 (1989).
- 48) L. Ebdon, A.S. Fisher, P.J. Worsfold, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 691 (1993).
- 49) S. Hirata, K. Honda, O. Shikino, H. Maekawa, M. Aihara, *Spectrochim. Acta, Part B*, **55** (in press).
- 50) Y. Sayama, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 162 (1995).
- 51) M. Morita and K. Fuwa, *Anal. Chem.*, **53**, 1806 (1981).
- 52) Y. Shibata and M. Morita, *Anal. Sci.*, **5**, 107 (1989).
- 53) 井上嘉則, 川端克彦, 高橋博光, 圓藤吟史, *分析化学*, **44**, 203 (1995).
- 54) S.C.K. Shum, R. Neddersen, R.S. Houk, *Analyst*, **117**, 577 (1992).
- 55) 佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃, *分析化学*, **44**, 561 (1995).
- 56) M.J. Powell, R.W. Boomer, D.R. Wiederin, *Anal. Chem.*, **67**, 2474 (1995).
- 57) J.J. Thompson, R.S. Houk, *Anal. Chem.*, **58**, 2541 (1995).
- 58) A. Seubert, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350**, 210 (1994).
- 59) C.M. Sakamoto-Arnold and K.S. Johnson, *Anal. Chem.*, **59**, 1789 (1987).
- 60) S. Hirata, Y. Hashimoto, M. Aihara, G.V. Mallika, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 676 (1996).
- 61) V.A. Elrod, K.S. Johnson, K.H. Coale, *Anal. Chem.*, **63**, 893 (1991).
- 62) S. Hirata, H. Yoshihara, M. Aihara, *Talanta*, **49**, 1059 (1999).
- 63) H. Obata, H. Karatani, E. Nakayama, *Anal. Chem.*, **65**, 1524 (1993).
- 64) E. Nakayama, K. Isshiki, Y. Sohrin, H. Karatani, *Anal. Chem.*, **61**, 1392 (1989).
- 65) T. P. Chapin, K.S. Johnson, K. H. Coale, *Anal. Chim. Acta*, **249**, (1991).
- 66) K. H. Coale, K. S. Johnson, P. M. Stout, C.M. Sakamoto, *Anal. Chim. Acta*, **266**, 345 (1992).



(Received May 31, 2000)