

大気・環境水中の窒素化合物のフローインジェクション分析

大島光子, 本水昌二

岡山大学理学部: 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Flow injection Analysis for the Nitrogen compounds in the Atmosphere and Environmental Waters

Mitsuko Oshima and Shoji Motomizu

Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushimanaka, Okayama 700-8530, Japan

In this paper, we summarized flow injection analyses for the determination of nitrogen compounds such as ammonia, hydrazine, hydroxylamine, nitrogen oxides, nitrite ion and nitrate ion in the atmosphere and environmental waters. Ammonia was determined by using some specific reactions such as indophenol formation, fluorescent compound formation with o-phthalaldehyde, and gas diffusion methods. Hydrazine determination was based on redox or dehydration with p-dimethylbenzaldehyde. Hydroxylamine was determined on the basis of a photo-oxidation and a diazotization / coupling reaction. Nitrogen oxides, such as $\text{NO}_x(\text{g})$, and anions (NO_2^- and NO_3^-) were finally oxidized or reduced to nitrite ion and detected at 540 nm as the azo dye formed with sulfanilamide and N-1-naphthylethylenediamine, or other products. These FIA systems were improved at the points of reactions, sensitivity enhancement, treatments on line, miniaturization, onsite measurements and so on.

1 はじめに

窒素はさまざまな酸化数を取り、自然界では多様な化合物として存在する。これらの種別分析は、地上の窒素循環の解明に必須であり、平成 11 年 2 月には水質汚濁に関わる環境基準のうちの「人の健康の保護に関する環境基準」に新たに「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」が追加され、人体や環境への負荷などの評価にも欠かせない。各々の定量には、簡便・迅速、高感度、反応時間の容易な制御、多数試料処理能力、オンライン処理などの利点を生かしたフローインジェクション分析(FIA)法を利用

した報告も多い。American Public Health Assosiationが発行しているStandard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition (1998)¹⁾には“*Inorganic Nonmetals by Flow Injection Analysis*”の項があり、窒素化合物ではアンモニア、亜硝酸イオン、硝酸イオン、有機窒素の定量法が採用されている。FIA 研究懇談会では 1995 年に公定法化分科会(委員長 千葉大工・小熊幸一教授)を設置して、公定法への個別規格化推進を検討してきた。2001 年 3 月には JIS K0126: 2001「フローインジェクション分析通則」²⁾の改正が行われ、「上水試験方法 2001 年版」³⁾には 10 項目

について FIA 法(「連続流れ分析法」)が採用された。窒素化合物ではアンモニア性, 亜硝酸性, 硝酸性窒素および全窒素, シアンが該当する。また, FIA 研究懇談会創立 15 周年記念特集号として発行された技術論文集⁴⁾は, 実用に即した内容で元素順にまとめられており, 窒素化合物については p.35 から p.70 にわたって掲載されている。

本報では, 環境水中に存在する窒素化合物のうち, 主にアンモニア, ヒドラジン, ヒドロキシルアミン, 亜硝酸イオン, 硝酸イオン及び, 大気中の窒素酸化物の FIA について述べる。それぞれの項目で基本とした反応系は, アンモニアではインドフェノール生成とガス拡散, ヒドラジンでは酸化還元及びシッフ塩基生成, ヒドロキシルアミンでは紫外光酸化, 亜硝酸イオンは特異的反応試薬の利用及び N-1-ナフチルエチレンジアミンとスルファニルアミドのジアゾ化カップリング反応により生成するアゾ化合物の吸光光度法(ナフチルエチレンジアミン法), 窒素酸化物と硝酸イオンは亜硝酸イオンに酸化あるいは還元後, 特異的反応試薬との反応あるいはナフチルエチレンジアミン法である。大気中の窒素酸化物は吸収液に吸収させ亜硝酸イオンの定量法によった。反応系の解析ならびに改良, 高感度化, オンラインでの様々な処理, ゼロエミッションに向けたマイクロ化, オンサイト計測化など FIA の長所を十分に生かした開発を行って, 新しい定量法が確立されている。以下, 化学種別に記述する。

2. アンモニア

JIS K0102 (1998)⁵⁾には, 水に溶存しているアンモニア(アンモニウムイオン)の定量法としてインドフェノール青吸光光度法, 中和滴定法, イオン電極法またはイオンクロマトグラフ法が採用されている。FIA でよく利用されている方法としては, インドフェノール青生成反応を利用する方法と, ガス状にして多孔質膜透過分離後吸収液の呈色変化を利用して定量するものがある。前者を利用する FIA⁶⁾は早くから開発されており, 河川水中のアンモニア⁷⁾が定

量されている。この方法で使われるフェノールは呈色が不安定であることから, これに代えてサリチル酸を用いる改良法⁸⁾が開発されている。本法は排ガス⁹⁾や排ガス及び大気中のアンモニアの定量¹⁰⁾, にも応用され, 公定法との相関もよい。さらにオンサイト分析を可能にするために装置のマイクロ化を行い, 試料量 20 μl , 流量 10–50 μlmin^{-1} で河川水中のアンモニアが定量¹¹⁾されている。また, より高感度定量を目的に 2-メルカプトエタノール存在下で *o*-フタルアルデヒドと反応させて生成する蛍光物質を測定する FIA¹²⁾も報告されている。

これらに対してガス拡散法は, 室温で気体になりやすい化学種が少ないため非常に選択性の高い有用な方法である。ガス拡散装置も多く開発されており, 石井らはパーミエーション板と透過膜を組み合わせ気体状のアンモニアをガスクロマトグラフで検出する方法を確立し, 血中¹³⁾, 尿中¹⁴⁾のアンモニア及びアンモニアと尿素の逐次定量法¹⁵⁾を報告している。また Aoki らはテフロン膜管とガラス管を接着剤を用いて組み立てた二重管構造のガス拡散装置を用い, *o*-フタルアルデヒドとの反応を利用する水¹⁶⁾, 血液及び尿中のアンモニア¹⁷⁾の蛍光検出 FIA を開発している。我々も多孔質 PTFE チューブとテフロン樹脂製コネクター類を用いてガス拡散装置を試作, 改良してきた。この装置では自由な長さのものが容易に作製でき, 接続部での液漏れもなく実用的であった。Fig.1 に初回作製のもの¹⁸⁾を改良してガス透過率を向上させたガス拡散装置¹⁹⁾を示す。

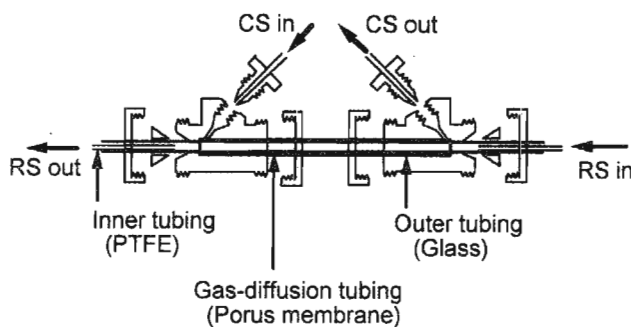


Fig.1 Gas-diffusion Unit

拡散装置は二重管構造になっており, 内管には内

径 1.0 mm, 外径 1.8 mm, 気孔率 50%, 最大孔径 2.0 μm の多孔質 PTFE チューブ, 外管には内径 2.0 mm, 外径 3.0 mm の PTFE チューブを使用し, 実効長 5–20 cm のものを作製した. 濃縮効果とベースラインの安定性を考慮して, 内管を試薬溶液, 外管をキャリアー液が流れるようにし, ガス状物質のみが内管の細孔を通り抜け試薬溶液に吸収される. わずかでもキャリアー液(水酸化ナトリウム水溶液)が内管を通過するとベースラインに大きく影響するので, 下流に内径の大きいノンプレッシャーチューブ(内径 1.0 mm, 50 cm)を連結した. 内管へ拡散したアンモニアの検出は, pH 変化に伴う pH 指示薬の呈色変化を吸光光度定量した. pH 指示薬としてはチモールブルー(pH 8.4, $\lambda = 596 \text{ nm}$)¹⁸⁾あるいはクレゾールレッド(pH 7.0, $\lambda = 550 \text{ nm}$)¹⁹⁾を用いた. クレゾールレッドの方が呈色は安定であった. 樋口らはさらに改良を加え, 組み立ての容易さとガス透過多孔質チューブをゆるみやねじれなく保持するため, 外管にガラス管を用いた. これにより外管の液流れもスムーズになった. さらにガス透過膜の疎水性を維持する機能と温度制御部を加えて新たなガス透過システムを作成し, 河川水中のアンモニアの定量²⁰⁾を行っている. また坪井ら²¹⁾は排ガス吸収液中のアンモニアを高感度定量している.

最近のマイクロ化, 自動化傾向の中で, C.-H. Wu ら²²⁾は μSI (microfluidic sequential injection format) を開発し, 反応速度を測定することにより定量を行っており, 典型的な分析例としてアンモニアの定量も行っている.

3. ヒドラジン

ヒドラジンは火力発電所等でボイラー給水中に脱酸素剤として添加されるが, 残留する微量ヒドラジンは生体に有害であるため, 曝露許容濃度が 0.1 ppm と規制されている. 試料水中では微量にしか存在しない上, 容易に酸化されるため迅速, 高感度な定量法が望まれる. 大浦ら²³⁾は Ce(IV)–Ce(III)系の電位緩衝液を用い, ヒドラジンとの反応初期に瞬時

に鋭敏な電位変化が生じることを利用して, 検出下限 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (3.2 ppb) の高感度 FIA を開発している. また, 酸化剤として BrO⁻ をオンラインで発生させる化学発光 FIA²⁴⁾が報告されている.

坪井ら²⁵⁾は p-ジメチルアミノベンズアルデヒドとヒドラジンとの脱水縮合反応を利用して 458 nm で吸光検出する FIA を報告している. 本法の検出限界は 0.2 ppb であった.

4. ヒドロキシルアミン

ヒドロキシルアミンはアンモニアが酸化される場合の中間体や, 微生物による硝酸イオンの還元体として生じることが知られており, Tanaka²⁶⁾ は湖沼など天然水中に存在すると報告している. ヒドロキシルアミンの存在量は一般に微量であり, Korasa らの総説²⁷⁾では比較的感度のよい方法として, 亜硝酸イオンに酸化してジアゾ化–カップリング反応を利用する方法, 8-ヒドロキシキノリンとの反応生成物を測定する方法, ニンヒドリンや N-ヒドロキシル尿素との反応を利用する方法などの吸光検出法が紹介されている. Dias ら²⁸⁾は Fe(III)に対する還元反応速度の違いを利用してヒドラジンとの分別定量を行い, Bourke らはこの反応を用いて 10^{-4} M – 10^{-5} M のヒドロキシルアミンの吸光検出 FIA²⁹⁾について述べているが, 試薬空試験値が高く高感度定量は困難である. また 2 つの電極反応を利用する FIA³⁰⁾が報告されているが, 検出下限は $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (3.3 ppb) であり, 天然水中のヒドロキシルアミン定量は感度的にむずかしい.

Takeda ら³¹⁾は硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元紫外線照射を用いているが, Motomizu ら³²⁾はこの方法を改良し, 河川水中の硝酸イオン, 亜硝酸イオンの同時定量を行っている(後述). この紫外線照射は, 還元反応のみならず酸化反応も引き起こしていることが分かったので, ヒドロキシルアミンを紫外線照射によって亜硝酸イオンに酸化し, ナフチルエチレンジアミン法を利用して吸光光度定量する FIA³³⁾を開発した. 本法の FIA 流路系は二流路からなり, 紫外線照射装置は Fig.2 に示すように低圧水

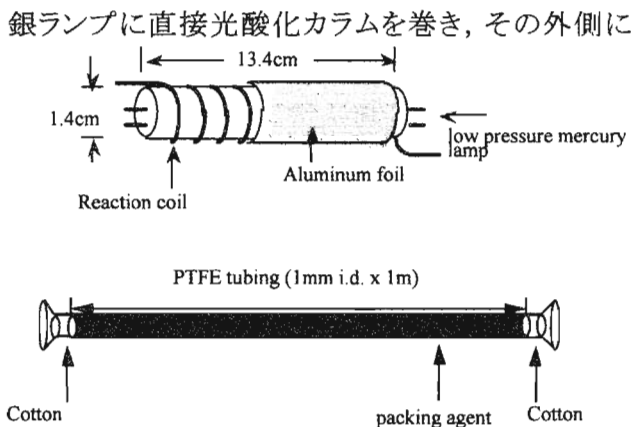


Fig.2 Photo-reactor and photo-oxidation column
Packing agent : TiO₂ adsorbed glass beads

アルミ箔を巻いて作製した。ランプに巻く酸化カラムとしては、チタニアを PTFE チューブに充填したものが有効であった。キャリア液はリン酸緩衝液 (pH 8.0, 10⁻¹M), 試薬液は 2x10⁻³M スルファニルアミド, N-1-ナフチルエチレンジアミン 2x10⁻³M 及び塩酸 0.6 M からなり, 共に流量 0.8 mlmin⁻¹ で送液した。サンプル注入量は 100 μl とし, キャリヤー流れに導入した。吸光度測定は波長 540 nm で行った。

ヒドロキシルアミンの紫外光酸化反応によって生成する化合物の確認を行った。まず生成する化合物は亜硝酸イオンであるが, ランプの熱によってさらに酸化された硝酸イオンとの平衡混合物になっていると思われる。波長 220 nm では, 亜硝酸イオンと硝酸イオンはほぼ同じモル吸光係数を示し, キャリヤー液の吸収はほとんど見られない。そこで流路の紫外線照射装置の後に紫外分光光度計を組み込み, 生成した硝酸イオン・亜硝酸イオンの含量を波長 220 nm で測定した。また波長 540 nm で検出されるピークは, 亜硝酸イオンのみに相当するものである。従って, このふたつのピーク高さより, 亜硝酸イオンと硝酸イオンのそれぞれの生成濃度を算定できる。Fig.3 に, (0-4)x10⁻⁵ M のヒドロキシルアミン溶液を用い, 紫外光照射反応により生じた亜硝酸イオンと硝酸イオンの生成濃度について調べた結果を示す。中空の PTFE チューブを用いた場合, 特に硝酸イオンの生成割合が高いことが分かる。これは

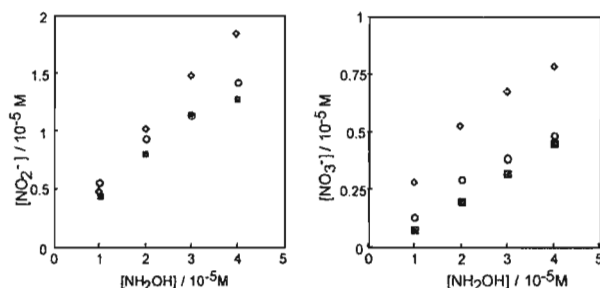


Fig.3 Yield by photo-oxidation of hydroxylamine
Packing agent : (1) TiO₂ adsorbed glass-beads (2) silica gel (3) none

亜硝酸, 硝酸イオンの間で起こる酸化還元反応が平衡反応であり, 硝酸イオンの方がより安定な化学種であるので, 紫外線照射時間が長い 6 m の中空 PTFE チューブの方が 1 m の光酸化カラムよりも硝酸イオンが多く生成したと思われる。さらにランプからの熱によっても酸化されたものと思われる。

測定の迅速化と酸化率向上のために紫外光照射ランプに巻く反応コイル(光酸化カラム)の充てん剤について検討した。検討した充填剤は, シリカゲル, ガラスビーズ, チタニアを吸着させたガラスビーズで, それぞれのシグナル例を Fig.4 に示す。シリカゲル

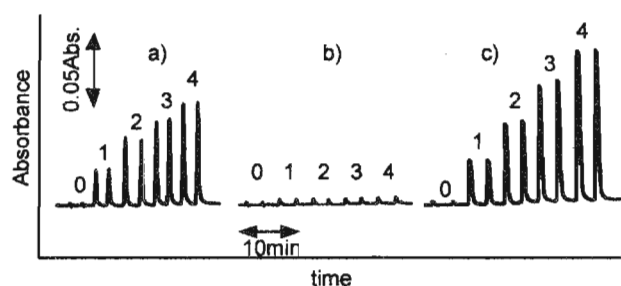


Fig.4 Effect of packing agents in the photo-oxidation column
Sample : hydroxylamine 0.1,2,3,4x10⁻⁵M; packing agent :
a) TiO₂ coated glass beads, b) glass beads, c) silica gel.

あるいはチタニアを吸着させたガラスビーズを充填したカラムでは, 中空チューブに比べて照射時間が短いにもかかわらず, 良好な酸化率を示している。これからチタニアを吸着させた場合は触媒効果があることが分かった。また, シリカゲルも同様の触媒効果が見られたが溶けだすという問題があった。中空の PTFE チューブも生じる亜硝酸イオン濃度が大きい, チューブ長が長い場合分散度が大きく, ピークはブロードとなる。チタニアを吸着させたガラスビ

ーズを用いた場合、アンモニウムイオン、ヒドラジンや硝酸イオンとはほとんど反応せず、ヒドロキシルアミンを選択的に酸化することが分かった。これにより流路の短縮ができ、試料注入後 3 分で測定が可能となった。検量線の直線範囲は $(0-2) \times 10^{-5}$ M であった。この系の定量下限は 1×10^{-7} M (3.3 ppb) であり、1 時間で 20 試料の測定が可能であった。

5. 亜硝酸イオンと硝酸イオン

5.1 亜硝酸イオン

亜硝酸イオンの定量法としては、公定法^{1),34)}にはイオンクロマトグラフィーとスルファニルアミドとのジアゾ化、*N*-(1-ナフチル)エチレンジアミンとのカップリング反応を利用した吸光光度定量法(ナフチルエチレンジアミン法)³⁵⁾が採用されており、後者が最も一般的で水溶液一相系での反応であることから FIA にも数多く応用されている³⁶⁾。他の発色法としては *p*-アミノアセトフェノンとのジアゾ化、*m*-フェニレンジアミンとのカップリング反応により生じるアゾ化合物を吸光検出する方法³⁷⁾(検出下限 0.2 ppb: 1.4×10^{-8} M)、*N,N*-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリンとのニトロソ化反応を利用した吸光光度定量法³⁸⁾(検出下限 3 ppb: 2×10^{-7} M)が開発されている。より高感度定量のために開発された 3-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸との反応を利用した蛍光検出 FIA³⁹⁾の検出限界は 0.14 ppb (1×10^{-8} M) であり、非常に高感度である。この他に亜硝酸イオンを *N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミンと *N,N*-ジメチルアニリンとの酸化カップリング反応の触媒として用いる接触反応 / 吸光検出 FIA⁴⁰⁾(検出下限 0.6 ppb: 4.3×10^{-8} M)が報告されている。

亜硝酸イオンの定量法は、還元系を組み合わせることにより硝酸イオンの定量や、両者の同時定量に応用されているが、それについては次項の硝酸イオンのところに挙げる。

5.2 硝酸イオンならびに硝酸・亜硝酸イオンの同時定量

硝酸イオンの定量法として JIS 法⁴¹⁾には、イオンクロマトグラフィー、ブルシン吸光光度法及び、還元法(還元—蒸留法と Cd / Cu カラム還元法)を用いて亜硝酸イオンに還元後亜硝酸イオンの定量法を利用する方法が採用されている。Cd / Cu カラム還元法を用いる反応系は FIA に適用され、オンライン還元法、硝酸・亜硝酸の同時定量システム、流路系のマイクロ化、オンサイト化など様々な検討が行われ、主に環境水分析に応用されている。Cd / Cu カラム還元法は公定法でも採用されていることから汎用されているが、廃液の問題から低圧水銀ランプ照射による光還元法も開発されている。

Cd / Cu カラム還元法を用いて前項の亜硝酸定量 FIA により硝酸イオンを定量した報告には、*p*-アミノアセトフェノンと *m*-フェニレンジアミンとによる吸光検出法⁴²⁾、*N,N*-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリンとのニトロソ化反応を利用した吸光光度定量法⁴³⁾、3-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸との反応を利用した蛍光検出 FIA⁴⁴⁾などがあり、蛍光検出 FIA が最も高感度である。

一般には、JIS に採用されていることから Cd / Cu カラム還元法とナフチルエチレンジアミン法を併用する FIA が多用されており、黒石ら⁴⁵⁾は河川水へ応用している。

FIA では Cd / Cu 還元カラムをオンラインで接続し、このカラムを通過させて硝酸・亜硝酸イオンの含量を、このカラムを通さず亜硝酸イオンだけを定量し、その差から容易にそれぞれの量を求めることができるため、硝酸・亜硝酸イオンの同時定量 FIA が報告されている。*p*-アミノアセトフェノンと *m*-フェニレンジアミンとによる吸光検出法⁴⁶⁾でも同時定量されているが、ナフチルエチレンジアミン法が最も多用されており、Cd / Cu 還元カラムの還元率を維持するため、キャリアー液にも EDTA などを含む活性化剤溶液を用いて、河川水中⁴⁷⁾、海水中⁴⁸⁾の硝酸・亜硝酸イオン同時定量が行われている。また井上ら⁴⁹⁾は、尿、血清などの生体試料に適切な除タンパク処理を行い、NO(一酸化窒素)代謝物としての硝酸・亜硝酸

イオンを精度よく定量している。

Cd / Cu カラム還元法は重金属廃液を生じる。そこで低圧水銀ランプの発する紫外光による硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元法を利用する FIA³²⁾ が開発されている。Takeda ら³¹⁾ は有害な廃液を生じない硝酸イオンの還元法として低圧水銀ランプに石英管をコイル状に巻いた紫外線照射システムを用いているが、高価で壊れやすくまた還元率も 50% であった。そこで反応チューブとして Oguma ら⁵⁰⁾ が Fe^{II} の酸化に用いていたポリエチレンチューブ及び内径や肉厚の異なる PTFE チューブについて検討し、内径 0.8 mm, 外径 0.58 mm の PTFE チューブ 3 m を用いることにした。また還元率向上のため、最高感度ではなかったが汎用試薬であるリン酸緩衝液 (pH 7.0, 1 M) と 1×10^{-3} M EDTA 溶液をキャリアー溶液として用いた。このときの還元率は 68% であり、検出下限は硝酸イオンとして 3×10^{-8} M, 検量線範囲は 1×10^{-7} M - 1×10^{-4} M であった。紫外線照射システムを通らないバイパスチューブを接続して硝酸イオン、亜硝酸イオンの同時定量が可能であった。

5.3 システムマイクロ化, オンサイト仕様

Cd / Cu を還元剤として用いると廃液に重金属が溶けだしてくる。FIA では分析に使用する試薬量や試料量、廃液はバッチ式分析法の 10-100 分の 1 程度ではあるが、さらにこれらを減すため、測定装置のマイクロ化、さらには採水場所等でのオンサイト分析を可能にするため測定装置の携帯化が検討されている。

我々は亜硝酸イオン⁵¹⁾、及び Cd / Cu 還元カラムを組み込んだ亜硝酸イオン及び硝酸イオン⁵²⁾ のナフチルエチレンジアミン法による FIA システムのマイクロ化 (μ FIA) を行った。送液ポンプはダブルプランジャー型マイクロポンプを用い、1 ストローク当たりの吐出量を 2.5 μ l に改造し、試料注入バルブは試料ループ 20 μ l の六方バルブに取り替えた。検出器の光源を発光ダイオードに交換し、538 nm の波長フィルターを使用した。セルも微量容量フローセ

ル (窓直径 0.4 mm, 光路長 3 mm, 容量 0.38 ml) に取り替えた。流路には通常の 1/2 の内径 0.25 mm の PTFE チューブを用いた。内径 0.1 mm の PTFE チューブは細すぎて圧力がかかり混合も不十分であった。流量 $50 \mu\text{l min}^{-1}$ のとき、チューブ長 50 cm 以上で RSD が 1% 以下となり、ベースラインのノイズも小さくなったので、混合率も考慮し、反応チューブ長は 75 cm とし径 2 cm のコイル状に巻いて用いた。試料注入量は 30 μ l 以上で分散度は 1.0 に到達したが、1 ピーク当たり 70 秒を要したので、分析時間を考慮して 20 μ l を採用した。これにより通常の FIA システムの 1/10 のスケールにすることができた。

続いて、このシステムに使用可能な Cd / Cu ミニ還元カラムを作製し、亜硝酸イオンと硝酸イオンの同時定量法⁵²⁾ を開発した。還元ミニカラムとして、Table 1 に示す 3 種を作製し還元率を比較した。Cd / Cu 粒子または粉末は JIS⁴²⁾ に従って調製した。内径 0.53 mm のシリカチューブに充てんしたものが最も効率が良く、長さ 5 cm のカラムでも 99% の還元効率を示した。作製した充てんカラムの構造を Fig. 5

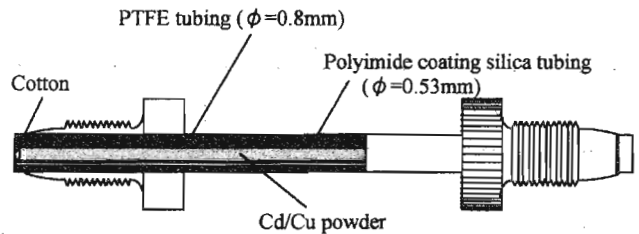


Fig. 5 Mini Cd / Cu reduction column

に示す。安定なベースラインを得るため、このミニカラムは使用前キャリアー液に一昼夜以上浸した後用いた。硝酸と亜硝酸の同時定量に用いた流路を

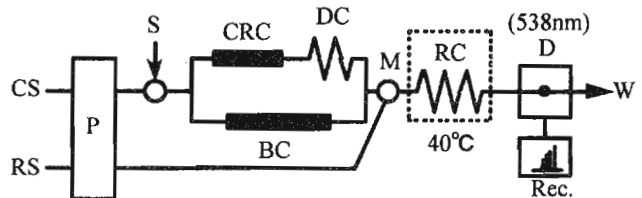


Fig. 6 Flow systems for nitrate and nitrite ion

Table 1 Effect of packing materials on the reduction efficiency from nitrate to nitrite

Packing materials	Tubing materials	Packed tubing size		Reduction rate, %
		Inner diameter mm	Length cm	
Cd/Cu particle (ϕ 0.5 mm)	PTFE	0.80	5	68.5
			10	91.0
Cd/Cu wire (0.5 mm o.d.)	PTFE	0.80	5	5.6
			10	9.5
Cd/Cu powder (60-80 mesh)	PTFE	0.80	5	81.4
			10	99.6
	Silica	0.53	5	99.1
			10	98.9

Fig.6 に示す. 還元カラムを通る流路と通らない流路との流量比を調節するために粒径 0.2 mm のガラスビーズを充てんしたバイパスカラムを組み込み、遅延コイルにより硝酸イオンと亜硝酸イオンに由来するピーク出現時間を分離した. 亜硝酸イオンではバイパスと還元カラムを通った2本のピークが現れる. 実試料の測定でも2本のピークが得られるので、検量線の第一ピークを用いて求めた濃度により補正し、硝酸イオン濃度を求めた. 河川水試料を 10 回注入したときの亜硝酸イオン濃度の平均値は 1.83×10^{-6} M, ピーク高さの平均値は 1.21 ± 0.02 cm, RSD は 1.1% であった. 又、硝酸イオン濃度は 3.88×10^{-5} M, ピーク高さの平均値は 10.15 ± 0.06 cm, RSD は 0.4% と良好であった. 通常の水では、亜硝酸イオン濃度は硝酸イオンの 10 分の 1 以下であるので、第二ピーク高を硝酸イオンのみのピークとしても実質的にはほとんど問題にならない. 本定量法の検出限界は硝酸、亜硝酸イオン単独測定の場合はそれぞれ 2×10^{-8} M, 同時測定の場合は 10^{-7} M 程度であり、イオンクロマトグラフィーよりも高感度である.

硝酸、亜硝酸イオンは、試料採水後、バクテリアにより経時変化を起し濃度が変わることが予想される. これら採水後の経時変化測定等のモニターとして、マイクロ FIA システムを小型の 12V バッテリーで駆動させ、ノート型パソコンでデータの読み出し、表計算処理が可能なシステムを開発し、温度変化の大きい戸外での測定に耐えられるようアルミブロック製の空気恒温槽を備え、反応コイルを保持できる. これらマイクロ FIA 基本システムは幅 160 mm, 高さ 160 mm, 奥行き 320 mm の箱に収められ、重さ 8 Kg で携帯に便利に設計され、河川水及びイヌの血清中の硝酸、亜硝酸イオンのオンサイト分析に応用されている⁵³⁾. 河川水では相対標準偏差 0.15% の高精度で 5 時間の連続測定が可能であった. また及 Higuchi らが報告した血清中の硝酸、亜硝酸イオンの FIA⁵⁴⁾ のオンサイト分析へも応用され、イヌに硝酸ナトリウムを静脈注射後の血清中の硝酸、亜硝酸イオンが逐次定量されている. また、馬らも種々の化学種の測定に適用しており、河川水中の亜硝酸イオンの定量例⁵⁵⁾ が報告されている.

6. 大気中の窒素酸化物

大気中に気体で存在する窒素酸化物は酸性雨やオキシダントの成分をなし、大気汚染物質として正確な濃度を把握する必要がある。通常は吸収液に吸収後、酸化還元反応や亜硝酸イオンの定量法を利用する。Maら⁵⁶⁾は容量約250 mlの分液ロートに吸収液として2 mlのトリエタノールアミン溶液を入れ、大気と振り混ぜて窒素酸化物をトリエタノールアミンに吸収させた後、吸収液中の亜硝酸イオンを μ -FIA⁵²⁾により測定して大気中の窒素酸化物を定量した。窒素酸化物は吸収液中で、NO₃とNO₂の当量混合物として平衡状態で存在していることが分かった。また検量線は亜硝酸イオン水溶液を用いて作成したものでよく、標準ガスを用意する必要がなかった。続いてPTFE粒子(粒径400-700 μ m)を詰めてトリエタノールアミンを保持させたガス吸収ユニットを開発し、大気からの吸収操作をオンライン化した⁵⁷⁾。さらにオンラインで大気成分の吸収・濃縮を行うため、この μ -FIAに三ホールクロマトメンブランセルを吸収場として組み込んだ⁵⁸⁾。20 mlの室内空気を試料として用いて測定したところ、二酸化窒素として43 \pm 1 ppb含まれており、相対標準偏差は1.89%であった。

また、大気試料捕集装置として便利なパッシブサンプラーを用いて、外気中のNO、NO₂の同時測定が行われている⁵⁹⁾。NOは選択的酸化剤であるPTIO(2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide -1-oxyl)とトリエタノールアミンを含浸させた膜によりNO₂に酸化して捕集する。NO₂はこの膜を用いない捕集装置により捕集し、これらの差から両成分が定量できる。捕集膜からは水によりこれら成分を抽出し、ナフチルエチレンジアミン法による亜硝酸・硝酸イオンの同時定量FIAで測定している。この系ではCd/Cu還元カラムは大きな試薬ブランクの原因となるPTIOの分解に用いられ、測定精度が大幅に改善されている。

この他に、硝酸ペルオキシアセチルなど窒素化合物を含む光化学オキシダントは、KI溶液中に導入

されI⁻イオンが酸化されて遊離するI₂の吸光度を測定することにより定量される。このI₂濃度がナフタレン-2-チオール⁶⁰⁾の蛍光強度消光と比例関係にあることを利用してオキシダントの高感度FIA⁶⁰⁾が開発されている。

以上、窒素化合物のFIAについて述べてきたが、主に我々の開発した方法に片寄っており、多くの論文が抜けていると思われる。本誌のBibliographyはとて充実しているので参考にしてほしい。

参考文献

- 1) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Edition, American Public Health Association, Washington DC, (1998-11).
- 2) JIS K0126:2001.
- 3) 日本水道協会編「上水試験方法 2001年版」.
- 4) 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編:技術論文集(*J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement*) (2000).
- 5) JISK0102, p.143 (1998).
- 6) J.W.B.Stewart, J.Ruzicka: *Anal.Chim.Acta*, **82**, 137 (1976) など.
- 7) 黒石忠文, 岩村直美: *技術論文集(J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement)*, p.44 (2000).
- 8) H.Muraki, K.Higuchi, M.Sasaki, T.Korenaga, K.Toei: *Anal.Chim.Acta*, **261**, 345 (1992).
- 9) T.Tsuboi, Y.Hirano, M.Oshima, S.Motomizu: *J.Flow Injection Anal.*, **17**, 77 (2000).
- 10) 樋口慶郎, 小川祐子: *技術論文集(J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement)*, p.48 (2000).
- 11) 馬 蘭, 坪井知則, 服部隆康, 大島光子, 高柳俊夫, 本水昌二: *J.Flow Injection Anal.*, **16**, 79 (1999).
- 12) 三笠博司, 本水昌二, 桐榮恭二: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **34**, 518 (1985).
- 13) 石井幹太, 梶 敬治: *杏林医学会雑誌*, **13**, 411 (1982).

- 14) 石井幹太, 鈴木繁喬: *分析化学*, **31**, 146 (1982).
- 15) 石井幹太: *技術論文集(J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement)*, p.42 (2000).
- 16) T.Aoki, S.Uemura, M.Munemori: *Anal. Chem.*, **55**, 1620 (1983).
- 17) 青木豊明, 植村 哲, 宗森 信: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **33**, 505 (1984).
- 18) 桑木 亨, 秋庭正典, 大島光子, 本水昌二: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **36**, T81 (1987).
- 19) 真田昌宏, 大島光子, 本水昌二: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **42**, T123 (1993).
- 20) 樋口慶郎, 井上亜希子, 坪井知則, 本水昌二: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **48**, 253 (1999).
- 21) 坪井知則, 平野義男, 柴田佳典, 本水昌二: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **51**, 47 (2002).
- 22) C.-H. Wu, L.Scampavia, J.Ruzicka, B.Zamost: *Analyst*, **126**, 291 (2001).
- 23) 大浦博樹, 今任稔彦, 山崎澄男: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **45**, 689 (1996).
- 24) B.Li, Z.Zhang, X.Zheng, C.Xu: *Chem.Anal.(Warsaw)*, **45**, 709 (2000).
- 25) 坪井知則, 中村孝洋, 松倉亜希子, 本水昌二: *技術論文集(J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement)*, p.50 (2000).
- 26) M.Tanaka: *Nature*, **171**, 1141 (1953).
- 27) T.Kolasa and W.Wardencki: *Talanta*, **21**, 845 (1974).
- 28) F.Dias, A.S.Olojola and B.Jaselskis: *Talanta*, **26**, 47 (1979).
- 29) G.C.M.Bourke, G.Stedman and A.P.Wade: *Anal. Chim. Acta*, **153**, 277 (1983).
- 30) C.Zhao, J.Song: *Anal.Chim.Acta*, **434**, 261 (2001).
- 31) K.Takeda and K.Fujiwara: *Anal. Chim. Acta*, **276**, 25 (1993).
- 32) S.Motomizu and M.Sanada: *Anal. Chim. Acta*, **308**, 406 (1995).
- 33) 小寺孝佳, 大島光子, 本水昌二: *J.Flow injection Anal.*, **13**, 25 (1996).
- 34) JISK0102, p.153 (1998).
- 35) M.B.Shinn: *Anal.Chem.*, **13**, 33 (1941).
- 36) 黒石忠文, 合田淳子, 打木英夫: *技術論文集 (J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement)*, p.60 (2000)など.
- 37) S.Nakashima, M.Yagi, M.Zenki, A.Takahashi, K.Toei: *Anal. Chim. Acta*, **155**, 263 (1983).
- 38) S.Motomizu, S.C.Rui, M.Oshima, K.Toei: *Analyst (London)*, **112**, 1261 (1987).
- 39) S. Motomizu, H. Mikasa, K. Toei: *Talanta*, **33**, 729 (1986).
- 40) R.kadowaki, S.Nakano, T.Kawashima: *Talanta*, **48**, 103 (1999).
- 41) JISK0102, p.155 (1998).
- 42) S.Nakashima, M.Yagi, M.Zenki, A.Takahashi, K.Toei: *Fresenius Z.Anal.Chem.*, **319**, 506 (1984).
- 43) 石 成瑞, 本水昌二, 桐榮恭二: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **36**, 207 (1987).
- 44) S. Motomizu, H. Mikasa, K. Toei: *Anal. Chim. Acta*, **193**, 343 (1987).
- 45) 黒石忠文, 合田淳子: *技術論文集(J.FIA Vol.16 Supplement)*, p.64 (2000)など.
- 46) 中島 進, 八木正一, 善木道雄, 高橋昭典, 桐榮恭二: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **31**, 732 (1982).
- 47) 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).
- 48) 井上亜希子, 樋口慶郎, 玉之内啓満: *技術論文集(J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement)*, p.57 (2000).
- 49) 井上亜希子, 樋口慶郎, 玉之内啓満: *技術論文集(J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement)*, p.52 (2000).
- 50) K.Oguma, S.Kozuka, K.Kitada, R.Kuroda: *Fresenius' J.Anal.Chem.*, **341**, 545 (1991).

- 51) S. Motomizu, M. Oshima, L. Ma : *Anal. Sci.*, **13** (supplement), 401 (1997).
- 52) 馬 蘭, 大島光子, 本水昌二, 服部隆康: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **47**, 375 (1998).
- 53) 樋口慶郎, 井上亜希子, 玉之内啓満, 服部隆康, 本水昌二: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **48**, 477 (1999).
- 54) K.Higuchi, S.Motomizu: *Anal.Sci.*, **15**, 129 (1999).
- 55) 馬 蘭, 坪井知則, 服部隆康, 大島光子, 高柳俊夫, 本水昌二, : *J.Flow Injection Anal.*, **16**, 79 (1999).
- 56) L. Ma, M. Oshima, T.Takayanagi, S. Motomizu,: *J.Flow Injection Anal.*, **17**, 188 (2000).
- 57) L. Ma, M. Oshima, S. Motomizu,: *Chem.lett.*, **2001**, 318.
- 58) Y. Wei, M. Oshima, J.Simon, S. Motomizu,: *Talanta*, **57**, 355 (2002).
- 59) 樋口慶郎, 山崎隆治, 井上亜希子: *技術論文集(J.Flow Injection Anal., Vol.16 Supplement)*, p.54 (2000).
- 60) T.Sakai, H.Nishikawa,: *Analyst*, **117**, 1339 (1992).

(Received May 2nd, 2002)

