

無機環境汚染成分のフローインジェクション分析

(岡山大理) 桐 栄 恭 二

1. はじめに

フローインジェクション分析法は1時間当たり数十試料の分析が可能であり、また使用する試薬の量も極めて少なくすむという利点もあって、最近急速にその利用が広まってきた。

環境水中の汚染物質は時々刻々その量が変わっているもので、数日に1回とか、数週に1回とか測定しているのでは、汚染物質を見逃してしまうことになる。また環境水の汚染源がはつきりしている時はその汚染源のところを厳重に監視すればよいのであるが、多くの汚染源からの排水では、サンプリングをできるだけ多くして多くのサンプルの測定を行わなければならない。このような場合に、フローインジェクション分析法は最適の方法であるといえることができる。すなわち多くのサンプルを短時間で測定できるからである。しかし周知のようにフローインジェクション分析法ではただ1種類の成分のみを定量できるのであって、多成分を同時に定量することはできない。しかし一方ではフローインジェクション分析法は自動化に適した方法であるので、自動化により多数のデータを記録し、整理することができるので大変便利である。筆者らは主として環境水中の無機微量成分のフローインジェクション分析を行ったので、それについて報告する。

筆者らの用いた装置を図1に示す。測定成分によって、反応コイルを長くしたり短くしたり、恒温槽で温度制御を行ったりした。それらについては個々の文献を参照していただきたい。

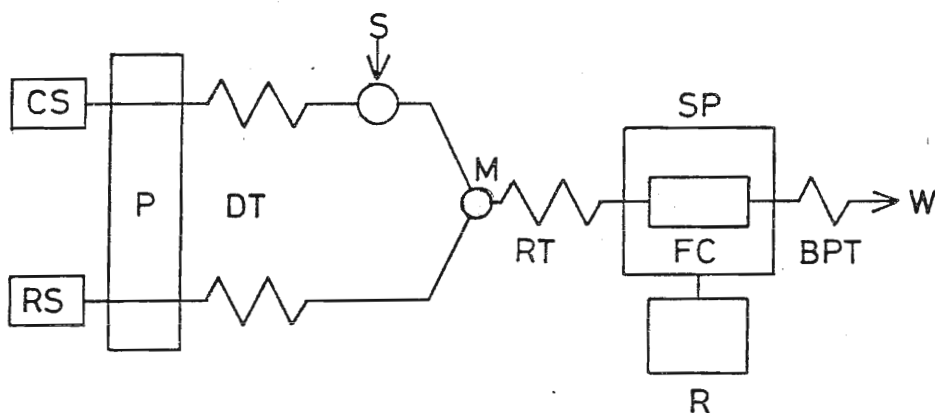


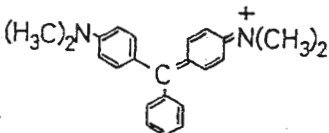
図1 フローインジェクション分析法ダイヤグラム

CS : キャリヤー溶液, RS : 試薬溶液, P : ポンプ, DT : ダンピングチューブ (ϕ 0.5 または 1 mm)
S : 試料注入, M : 混合ジョイント, RT : 反応チューブ (ϕ 0.5 または 1 mm), SP : 分光光度計
FC : フローセル (18 μ l), R : 記録計, BPT : 背圧チューブ (ϕ 0.3 mm), W : 排水

2. りん酸

排水中の全りんは富栄養化の原因物質として規制が強められている。しかもその河川水中における含有量は極めて低く、例えば岡山県下の旭川でも10~20ppb程度である。また環境庁告示第140号(昭和57年12月25日)の「湖沼のリンに係る環境基準」では全りん量は5類型に分類され、最もきれいな水(類型I)では0.005mg/l以下、すなわち5ppb以下と定められている。

一方、りん酸の分析法は専らモリブドリン酸法であつて、それを還元したモリブデンブルーの青色を測定する方法である。しかし上記のように極めてうすいりん酸の定量はバッチ法でも困難である。そこで筆者らは酸性溶液中でモリブドリン

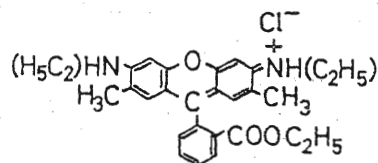
酸錯陰イオン($\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$)³⁻がマラカイトグリーン陽イオン($(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -)と会合して緑色を呈する反応を利用することにした。この時のモル吸光係数は $7.8 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であつた。¹⁾そしてこの原理をフローインジェクション分析法に応用した。²⁾この方法により、上記のような極めてきれいな水も定量することができるようになった。

マラカイトグリーン

都市排水には多くの場合りん酸の他に縮合りん酸を含む。本法は正りん酸に対してのみ有効であるので、0.35M硫酸酸性において95°Cで45分間加熱して、種々の形のものをすべて正りん酸にする必要がある。キャリアー溶液(0.35M硫酸)に上記処理をした試料溶液を注入し、一方の試薬溶液はモリブデン酸アンモニウム、マラカイトグリーンおよび硫酸のアルコール水溶液を流し、混合ジョイントで混合して650nmの吸光度を測定した。この方法により1時間当り40試料の測定が可能である。

また、モリブドリン酸はローダミン6Gともイオン会合体を形成する。この際蛍光を発していたローダミン6Gはその蛍光を失う。この消蛍光を利用したフローインジェクション分析法が行われた。³⁾その

定量下限は0.4ppbであつた。この方法により河川水はもちろん海水を直接キャリアー溶液(この場合蒸留水)のフローに注入してりん酸を測ることができた。前記マラカイト



ローダミン6G

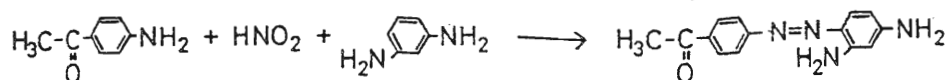
グリーン法では、直接海水をフローに注入したのでは屈折率の差によってよいピークが得られなかつた。そのためマラカイトグリーン法で海水中のりん酸を測るためには、海水と同じ塩濃度の食塩水をキャリアー溶液として流す必要があつた。

マラカイトグリーン法による全りんのフローインジェクション分析装置は住友化学工業(株)により製品化されているので、近く市場に出て、その威力を発揮することが期待できる。

3. 亜硝酸と硝酸

河川水あるいは雨水中に存在する亜硝酸の量は一般に極めて少なく、ppb程度である。亜硝酸の定量にはジアゾ化-カップリング反応が用いられる。一般にアニリン、スルファニル酸またはスルファニルアミドを亜硝酸によりジアゾ化し、 α -ナフチルアミンまたはN-(1-ナフチル)エチレンジアミンとカップリングさせてできるアゾ化合物の吸光度を測

定して亜硝酸の定量を行っている。筆者らは4-アミノアセトフェノンをジアゾ化し、m-フェニレンジアミンとのカップリング反応を利用した。⁴⁾そしてこれをフローインジェクション分析法に応用した。⁵⁾



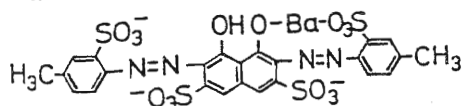
フローインジェクション分析法では反応コイルを恒温槽(30℃)につけ、反応の促進をはかった。また試料注入量は650μlとした。この方法によりppb程度の亜硝酸態窒素の分析を行うことができた。岡山県下の河川水、湖水、井戸水、雨水、灌溉水などの亜硝酸イオン含有量は数ppbであった。ダムの水などのように溜り水では亜硝酸の量は増える傾向にある。また水道水では亜硝酸イオンは全く検出されなかった。これは殺菌剤として使用されている塩素によって亜硝酸が酸化されて硝酸になっているからである。

硝酸イオンは河川水中では亜硝酸イオンに較べて50~100倍程度は多い。そのフローインジェクション分析装置は亜硝酸の場合と類似している。試料注入口と混合ジョイントとの間にカドミウム-銅カラムを取り付け、硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元して定量を行った。キャリアー溶液としては(1.2mM EDTA溶液, pH約9.8)を用い、この中へ試料水を注入する。試薬溶液は(0.02% 4-アミノアセトフェノン, 0.055% m-フェニレンジアミンおよび24mM 塩酸)からなる。カドミウム-銅還元カラムは(カドミウム粒径: 0.5~2mm, カラム内径3mm, 長さ7cm)を用いた。⁶⁾分析速度は少なくとも1時間当たり30検体であり、岡山県下河川水中の硝酸態窒素は0.1~0.7ppmであった。

4. 硫酸イオン

近年、ヨーロッパおよび北米大陸において酸性雨による森林の被害が目立つようになった。これは化石燃料(石油および石炭)の燃焼によって起こり、その原因は硫酸化合物すなわち硫酸によるものだと言われている。このため雨水または河川水中の硫酸イオンの計測が強く望まれるようになってきた。岡山県下の河川水中には2~10ppmの硫酸イオンが含まれている。

硫酸イオンはバリウムイオンと難溶性沈澱の硫酸バリウムを形成する。このことを利用する硫酸イオンの定量が試みられたが、よく知られているようにその生成速度は極めて遅く、フローインジェクション分析法では試料注入から系外へ出る時間が極めて短いために、この沈澱形成の方法の応用は極めて困難であった。そこで、大量のアルコールを用いて硫酸バリウムを更に溶けにくくすると共に、キャリアー溶液を硫酸バリウムで飽和せしめることによって、硫酸バリウムの沈澱形成を促進することにした。すなわち、試薬溶液はスルホナゾ-III、硝酸カリウム、塩化バリウム、pH2.8のクロロ酢酸緩衝液の70%アルコール溶液としたものを用いた。一方キャリアー溶液は硫酸バリウムで飽和した。このキャリアー溶液中に河川水80μlを注入すると、スルホナゾ-III-バリウム錯体の緑色(662nm)は試料水中の硫酸イオンと反応して硫酸バリウムを形成すると共に、スルホナゾ-IIIが遊離する。そこでこの緑色の退



ジメチルスルホナゾ-III-Ba錯体

色を測定して硫酸イオンを定量した。0~14 ppmの硫酸イオンが精度よく定量できた。⁷⁾

河川水中には一般にカルシウムイオンがかなり含まれている。カルシウムイオンはこの方法を強く妨害するため、当初試料水は予めH型陽イオン交換樹脂カラムを通してカルシウムイオンを除去しておかなければならなかった。この操作はかなり面倒である。そこで試料注入口と混合ジョイントとの間にH型陽イオン交換樹脂のカラムを取付けた。この改良により河川水を直接カラムに注入することができるようになり、作業効率を格段に高めることができた。⁸⁾

5. 塩化物イオン

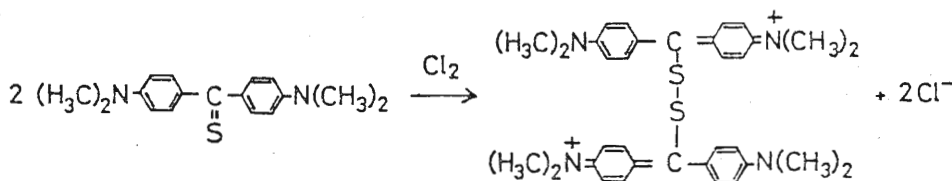
我が国の225河川水中の平均塩化物イオン濃度は5.8 ppmである。チオンアン酸水銀と鉄(III)との反応を利用する塩化物イオンのフローインジェクション分析法は、水銀による環境汚染の恐れがある。そこでこのような試薬を用いなくて、しかも塩化物イオンを精度よく定量する方法として、銀イオンによる塩化銀の濁度を測定するフローインジェクション分析法を開発した。⁹⁾

キャリアー溶液として0.2 M硝酸溶液を流し、この中へ試料水500 μ lを注入する。試薬溶液は 10^{-2} M硝酸銀溶液500 ml, 1.6 M硝酸75 ml, 1 g/lポリビニルアルコール(PVA)-217 EE 25 mlを混合して作った。河川水中に存在するケイ酸イオンおよび炭酸イオンが妨害するため、試料注入口と混合ジョイントとの間に弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを取付けて、その妨害を除去した。沈澱による濁度の形成は温度の影響を強く受けるので、キャリアー溶液、試薬溶液、チューブ類、カラムなどはすべて25 $^{\circ}$ Cの恒温槽に入れて温度を一定に保った。検出は440 nmにおける吸光度を測定して行った。0~14 ppmの範囲で検量線はよい直線性を示し、再現性もよかった。岡山県下の河川水中の塩化物イオン濃度は2~8 ppmであった。

6. 水道水中の残留塩素

水道水へは殺菌のため必ず塩素が注入されている。最近では水源の水の有機物による汚染が次第にひどくなり、使用する塩素の量も大都市では殊に多くなっている。このため水道水中のトリハロメタンの含有量が増大している。トリハロメタンはがん源物質として知られており、その存在は望ましくない。また残留塩素の量が多いと不快臭がするし、身体にもよくない。従って残留塩素の量を測定してそれを基に塩素量を調節することは、住民生活の上で大切なことである。

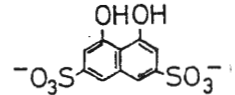
筆者らは4,4'-ビス-ジメチルアミノチオベンゾフェノンを用いる遊離塩素の定量法を開発した。¹⁰⁾ この方法は、この試薬が酸化されると深青色(極大吸収波長650 nm)となることを利用して、フローインジェクション分析法に応用したものである。キャリアー溶液として0.1 M



ギ酸緩衝溶液 (pH 3.5), 10^{-2} M EDTA, Triton X-405 を含む溶液を用いた。試薬溶液としては 4,4'-ビス-ジメチルアミノチオベンゾフェノンに少量の塩酸を加え、アルコール溶液として用いた。水道水 200 μ l を注入して 650 nm におけるピーク高から残留塩素の量を定量した。その結果、古い鉄製の水道管を使用しているほど遊離塩素が消費されることが判った。岡山大学内の水道水中の残留塩素量はいずれも 1 ppm 以下であった。

7. ホウ酸

ホウ酸の形で存在するホウ素は 3+ の原子価をもち、しかもイオン半径は 0.2 Å と極めて小さい。そのため水溶液中では強く酸素を引きつけていて、反応性が極めて悪い。このためホウ酸の迅速分析は極めて困難である。ところが、クロモトローブ酸のホウ素錯体は水溶液中でも容易に形成され、351 nm に吸収極大を示す。しかしこの波長付近では試薬自身の吸収が大きく、吸光光度定量には不利である。ところがクロモトローブ酸のホウ素錯体の蛍光特性を利用すれば、フローインジェクション分析法に応用できることがわかった。¹¹⁾ キャリヤー溶液としては蒸留水を流し、この中へ試料水を注入する。試薬溶液としてはクロモトローブ酸と EDTA を含む pH 6.1 の酢酸緩衝液を用いた。両液は混合ジョイントで混合され、フローセル (18 μ l) 通過中にホウ素錯体の蛍光を測定する (励起波長: 313 nm, 蛍光波長: (350~360) nm)。河川水、海水、温泉水中に普通に存在する程度の金属イオンおよび陰イオンは定量を妨害しない。 10^{-2} M 程度のマグネシウム、カルシウムイオン、 10^{-4} M 程度のアルミニウムイオンは正の誤差、 10^{-4} M 程度の鉄 (II, III) イオンは負の誤差を与えるが、予め試料水 10 ml に陽イオン交換樹脂 (Na 型) 0.5 g を加え 5 分間振とうすれば、これらの影響を除くことができる。検量線は 0.5 ppb~5 ppm の範囲で直線性を示し、検出限界はホウ素として 0.2 ppb 程度である。水道水 (B: 5.0 ppb)、海水 (4.23 ppm)、温泉水 (339 ppb) の 10 回の繰返し実験の相対標準偏差はそれぞれ 0.8%, 0.5%, 0.6% であった。毎分 0.85 ml で送液し、試料注入量 160 μ l、反応コイル 0.5 mm i.d. \times 3 m とした時、分析速度は 1 時間当たり約 40 試料であった。



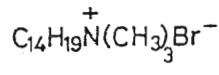
クロモトローブ酸

8. アルミニウム

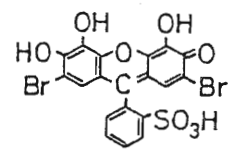
河川水中に存在するアルミニウムは遊離のアルミニウムイオンとして存在するのではなく、おそらく水酸化物となっており、浮遊物に付着していたり、あるいは粘土成分として存在すると思われる。従ってこれを定量しようとしても河川水そのままではアルミニウムイオンは検出されない。硫酸酸性 (5 ml H_2SO_4 / l) にすれば少量のアルミニウムが検出され、これを沸騰させると 2 倍量程度のアルミニウムが検出される。更に沸騰を続け溶液量が 1/5 程度になるまで濃縮すると更にその 2 倍量のアルミニウムが溶出してくる。このようにアルミニウムの含有量を求める時には、飲料水として用いられる水を対象としているのか、あるいは河川水によって海へ運び込まれるアルミニウムを問題にしているのかによって試料水の取扱い方が異なる。

アルミニウムイオンは臭化テトラデシルトリメチルアンモニウムの存在下でプロモピロガロールレッドと反応して三元錯体を作り、pH 5.5 で青色 (極大吸収波長: 623 nm) を

呈する。¹²⁾ この反応を利用してフローインジェクション分析法を行った。¹³⁾ キャリヤー溶液として鉄(III)の妨害を除くために α -フェナントロリンとヒドロキシルアンモニウムを含むpH5~6の緩衝液を用いた。試薬溶液としてはプロモピロガロールレッド、臭化テトラデシルトリメチルアンモニウムおよびヘキサミンを含むエタノール水溶液を用いた。メンブランフィルター



臭化テトラデシル
トリメチルアンモニウム



(0.45 μ m)でろ過した試料水を160 μ l注入し、そのピーク高からアルミニウム含有量を求めた。岡山県下の河川水を硫酸酸性にして容積が1/5になるまで沸騰濃縮したところ、10~70 ppb程度のアルミニウムが検出された。

プロモピロガロールレッド

9. おわりに

筆者らがここ数年来研究を続けてきたフローインジェクション分析法による環境水中にある無機微量成分の分析法について述べた。詳しいことは原報をみていただきたい。ここに取り上げたイオンは主として陰イオンであって、多くの人々がその測定に困難を感じているものばかりである。これらの研究を通して改めてフローインジェクション分析法の威力を感じると共に、この方法が広く実用されることを心から期待している。この方法は経費も大してかからないし、その作業効率は抜群である。地方自治体などの公共機関で受け入れられることを期待している。なおフローインジェクションシステムの自動化は私のところでは行っていないけれども、自動化によって更に便利な方法になると共に、省エネルギーへつながっていくことであろう。

また、これらの方法の対象は何も環境水のみに限らない。血清とか植物成分などへ応用されることを期待している。

ここに挙げたりん酸、亜硝酸、ホウ酸、アルミニウムなどはppb程度の極微量成分の連続分析を可能にしたものであり、今後フローインジェクション分析法はppbオーダーの成分の連続分析を目指すものとなるであろう。また環境汚染の原因となる陽イオン、例えば水銀とかカドミウムなどはここでは取り上げなかった。これらの定量は原子吸光法など他によい方法が知られていることでもあるし、将来の問題として残しておく。

いずれにしてもフローインジェクション分析法が将来ますます発展することを期待してペンを置く。

文 献

- 1) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : Analyst, 108,361 (1983).
- 2) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : Talanta, 50,333(1983).
- 3) 本水昌二、三笠博司、大島光子、桐榮恭二 : 分析化学, 33,116(1984).
- 4) M.Okada, H.Miyata, K.Tōei : Analyst, 104, 1195(1979).
- 5) S. Nakashima, M. Yagi, M. Zenki, A. Takahashi, K.Tōei : Anal. Chim. Acta, 115,263(1982).
- 6) 中島進、八木正一、善木道雄、高橋昭典、桐榮恭二 : 分析化学, 31, 732(1982).
- 7) O.Kondo, H.Miyata, K.Tōei : Anal. Chim. Acta, 134,353(1982).

- 8) S. Nakashima, M. Yagi, M. Zenki, M. Doi, K. Tōei : *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317**, 29 (1984).
- 9) 財津剛久、前原雅子、桐柴恭二 : *分析化学*, **33**, 149 (1984).
- 10) 桐柴恭二、小野世志恵、脇元利明、宮田晴夫 : *分析化学*, **31**, 458 (1982).
- 11) 本水昌二、大島光子、桐柴恭二 : *分析化学*, **32**, 458 (1983).
- 12) C. Wyganowski, S. Motomizu, K. Tōei : *Microchimica Acta*, **1983** I, 55 (1983).
- 13) C. Wyganowski, S. Motomizu, K. Tōei : *Anal. Chim. Acta*, **140**, 313 (1982).

筆者連絡先 : 〒700 岡山市津島中 3 - 1 - 1
岡山大学理学部化学教室