

2003年度 フローインジェクション分析研究懇談会 各賞受賞者

2003年度 JAFIA の各賞受賞者が下記の通り決定し、11月6日、7日に岡山大学創立50周年記念館にて開催の第44回フローインジェクション分析講演会—創立20周年記念大会において表彰されました。学術栄誉賞を授賞された外国の方々には、12月7日-12日に Merida (Venezuela)で開催の第12回 ICFIA の懇親会の席上で表彰式を行いました。受賞者の方々の栄誉を称え、ますますのご健勝をお祈り致します。

- (1) 創立20周年記念 FIA 学術栄誉賞 (JAFIA Scientific Honor Award)
河嶋 拓治 氏 (筑波大学名誉教授) 熊丸 尚宏 氏 (広島大学名誉教授)
出口 俊雄 氏 (熊本大学名誉教授) 四ツ柳 隆夫 氏 (東北大学名誉教授)
Prof. Gary D. Christian (University of Washington, USA)
Prof. Elo H. Hansen (Technical University of Denmark, Denmark)
Prof. Koos van Staden (University of Pretoria, South Africa)
Prof. Jose L. Burguera (University of Los Andes, Venezuela)
Prof. Marek Trojanowicz (Warsaw University, Poland)
- (2) FIA 学術賞
渡辺 邦洋 氏 (東京理科大学理学部 教授)
「高感度フローインジェクション検出法および簡便なオンライン濃縮法の開発」
山田 正昭 氏 (東京都立大学大学院工学研究科 教授)
「化学発光反応を利用したフロー分析法の開発」
吉村 和久 氏 (九州大学大学院理学研究院 教授)
「固相分光流れ分析法の創始と発展」
大浦 博樹 氏 (九州産業大学工学部 教授)
「電位緩衝液を用いる酸化還元性成分のフローインジェクション電位差分析法の開発に関する研究」
大島 光子 氏 (岡山大学理学部 助教授)
「非金属元素に関する高感度フローインジェクション分析法の開発」
Dr. Kate Grudpan (Faculty of Science, Chiang Mai University)
「Development of Cost-Performance Flow-Based Chemical Analysis Systems」
- (3) FIA 技術開発賞
武吉 研治, 安田 誠司 氏 (財団法人 東海技術センター)
「環境分析へのフローインジェクション分析の応用技術の開発」
坪井 知則, 平野 義男, 尾村 仁美, 柴田 佳典 氏
(中国電力(株)技術研究センター 環境・化学)
「火力発電所化学分析業務へのフローインジェクション分析法の適用」
- (4) FIA 進歩賞
松岡 史郎 氏 (九州大学高等教育総合開発研究センター 助手)
「固相分光流れ分析法の超微量成分分析ならびにスペシエーションへの応用」
Dr. Kyue-Hyung Lee (名古屋大学大学院工学研究科 助手)
「誘導結合プラズマ質量分析計を検出器とする地球化学試料のフローインジェクション分析法の開発」
- (5) FIA 論文賞
板橋 英之, 宮前 尚代, 川本 博 氏 (群馬大学工学部)
「Stopped-Flow Method for Evaluating Copper(II) Complexing Ability of Humic Acid」 *J. Flow Injection Anal.*, 20, 49-51(2003).
関 達也, 平野 義博, 小熊 幸一 氏 (日産化学工業, 千葉大学工学部)
「On-line preconcentration and determination of traces of lead in river-water and seawater by flow injection-flame atomic absorption spectrometry and ICP-mass spectrometry」 *Anal.Sci.*, 18, 351(2002) 他2編。
N.Choengchan, K.Uraisin, K.Choden, W.Veerasai, K.Grudpan, D.Nacapricha 氏
(Mahidol University, Chiang Mai University)
「Simple flow injection system for colorimetric determination of iodate in iodized salt」 *Talanta*, 58, 1195-1201(2002) 他1編。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

渡辺 邦洋 君

Kunihiro WATANABE
東京理科大学理工学部教授



1943年福島県いわき市に生まれる。1968年新潟大学工学部卒業。1970年同大学大学院修士課程修了。1971年東京理科大学理工学部工業化学科助手、講師、助教授を経て1996年より教授、現在に至る。1979年理学博士(東北大学)、1987年8月より1年間米国アリゾナ大学博士研究員。1996年電気化学会論文賞を受賞、表面技術協会理事、分析化学編集委員を歴任。

【業績】： 高感度フローインジェクション検出法および簡便なオンライン濃縮法の開発

渡辺邦洋君は迅速、簡便かつ高精度であるフローインジェクション分析法の適用範囲を一層拡大することを目的に、蛍光法、吸光光度法、化学発光法を中心とする検出法の改善とテフロン (PTFE) キャピラリーチューブまたはテフロンフィルターチューブを利用する濃縮法の開発を活発に行ってきた。以下に業績の概要を紹介する。

1. シッフ塩基錯体生成反応を利用する蛍光定量

アミン共存下でシッフ塩基を使用する高感度蛍光分析法を開発した。これをアルミニウム、ベリリウム[1,6]、亜鉛、カドミウム、フッ化物イオン[2]、シュウ酸イオン[3]、マロン酸イオン[4]、脂肪族アミン[5]などの分析に応用した。また不安定生成物の検出に FIA が適していることを利用してビピリジルを用いるガリウム[18,19]、インジウム[21]の蛍光定量に成功している。

2. 化学発光検出による定量法の開発

過酸化水素から生成するスーパーアニオンラジカルを利用し、鉄[7]、コバルト[8]、亜鉛[9]の化学発光分析法を確立した。さらにそのメカニズムについてもインピーダンス測定により明らかにしている[10,11]。また接触作用と吸光検出法を組み合わせた飲料水中のマンガン[26]、鉄[27]の定量法も報告している。

3. テフロンチューブ濃縮法を利用する高感度定量

溶出の容易さに着目し、従来濃縮材として利用されることのなかったテフロンの利用法を検討した。その結果、銅[12,13]、セリウム[14]、マグネシウム[23]などの金属イオンは 20 μ l の溶離液でも溶出が可能であることを明らかにした。さらに銅、鉄を同時に捕集し、逐次定量[15]する微量定量法も開発した[20,22,25]。

4. テフロンフィルターチューブ濃縮法を利用する吸光光度定量

共沈濃縮法を FIA に導入することにより、簡便性と高選択性を併せもった高感度分析法を創成した。この方法は河川水[17]や鉄鋼[16]中の微量成分分析に応用された。

これらの研究以外に、FIA への利用が困難とされてきたクルクミンを使用する微量ホウ素[24]定量法の開発などがある。

以上渡辺邦洋君の高感度フローインジェクション検出法および簡便なオンライン濃縮法の開発はフローインジェクション分析のみならず分析化学全般の進歩発展に寄与するところ顕著なものがある。

[フローインジェクション分析褒章委員会]

文 献

- 1) 分析化学, **41**, 11(1992), 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 911(1992), 3) 分析化学, **41**, 503 (1992), 4) 分析化学, **42**, 563(1993), 5) *Anal. Sci.*, **8**, 323(1992), 6) 分析化学, **44**, 633 (1995), 7) 分析化学, **45**, 407(1996), 8) 分析化学, **45**, 897 (1996), 9) 分析化学, **48**, 705 (1999), 10) *Anal. Sci.*, **15**, 755(1999), 11) *Electrochemistry*, **69**, 104(2001), 12) 分析化学, **45**, 341 (1996), 13) 分析化学, **47**, 179(1998), 14) 分析化学, **47**, 273 (1998), 15) 分析化学, **49**, 515 (2000), 16) *ISIJ International* (in press), 17) 分析化学, **52**, 171 (2003), 18) 分析化学, **46**, 387(1997), 19) 分析化学, **47**, 605(1998), 20) 分析化学, **50**, 509(2001), 21) 分析化学, **51**, 721 (2002), 22) 分析化学, **50**, 739(2001), 23) 分析化学, **52**, 55(2003), 24) 鉄と鋼 **89**, 93(2003), 25) 鉄と鋼 **89**, 40(2003), 26) 分析化学, **51**, 553(2002), 27) 分析化学, **52**, 539 (2003).



1943年東京都に生まれる。1973年東京都立大学大学院工学研究科博士課程修了。1973年東京都立大学工学部工業化学科助手。1992年同助教授。1996年同教授。1997年同大学院工学研究科教授(改組)、現在に至る。1976年8月より2年間米国メリーランド大学博士研究員。1993年「分析化学」論文賞

[業績]

新規化学発光反応系を利用するフロー分析法の開発

化学発光(CL)反応を利用する分析法の最大の特長は高感度性にある。しかし、CL分析法は同じく発光を測定する蛍光分析法ほど日常的には利用されていない。その理由は、利用できるCL反応系の少なさと既存のCL反応系の選択性の乏しさにある。そこで分析対象の拡大を図るべく、選択性の高い新規CL反応系の探索とそれを利用するフローCL分析法の開発研究を行ってきた。以下に主として不均一反応場でのCL反応を利用した研究の概要を示す。

1. 新規CL反応系の探索

フローCL分析に利用するCL反応系はすぐれたCL特性、すなわちできるだけ高い量子収率と大きな反応速度を有していることが望ましい。そこでCL特性の向上に有効な界面活性剤分子集合体(ミセル、マイクロエマルジョン、二分子膜)、増感剤、触媒(作用)を利用して酸化反応系のスクリーニングを行い、数多くの新規CL反応系を見出した。まず、CL分析に初めてミセルを用いた1,10-phen CLにより超微量 Cu^{2+} の特異的検出を実現し[1]、ウサギ水晶体中の Cu^{2+} の分布測定に応用した[2]。さらに、ルミノールCLにマイクロエマルジョンを適用して遷移金属イオンの妨害を受けないHOCl[3]の選択的検出を可能にした。増感剤を用いることにより HSO_3^- [4]、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ [5]、 $\text{Cu}^{2+}/\text{CN}^-$ [6]、HOCl[7]のCL分析法を開発した。分子集合体と増感剤あるいは触媒の併用により、それぞれ単独では発現しえない著しいCL特性の向上を利用した SO_2 [8]、 Mn^{2+} [9]、 CN^- [10,11]、 Cu^{2+} (サイクリックFIA)[12]、 S^{2-} [13]、アドレナリン[14]、フェニルピルビン酸[15]、 $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ [16]などのフローCL分析法を提案した。

2. フロースルーセンサー素子の構築

CL反応系を構成する試薬の一部を固定化することによりセンサー素子の構築を試みた。PVC/二分子膜の複合膜[17]やイオン交換樹脂に触媒を固定化したアドレナリンセンサー素子[18]、イオン交換樹脂への

固定化を利用したHOCl[19]、 O_2 [20]、 H_2O_2 [21-23]、メラトニンセンサー素子[24]、分子鑄型を利用した1,10-phenセンサー素子[25]を構築した。

3. 酸化性活性種の生成とそのCL分析への利用

CL反応には酸化性活性種が関与しているが、酸化性活性種の生成とその分析化学への利用を試みた。 MgO 、 BaO を H_2O_2 で処理して得られる過酸化物にはそれぞれ $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ が安定に長期間固定化されており、それだけでルミノール、ルシゲニン及びそれらの誘導体のCLセンシングが行える[26-29]。 H_2O_2 と MoO_4^{2-} から生成する $^1\text{O}_2$ を利用してインドール化合物のCL検出を行った[24]。さらに、 HSO_3^- の Co^{2+} による接触分解で生成する $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 Co^{3+} を利用して蛍光性有機化合物の検出法を開発した[30,31]。

以上、山田正昭君のFIAの特長を生かした一連の研究はCL分析法のみならずFIA法の発展にも貢献するところ顕著なものがある。

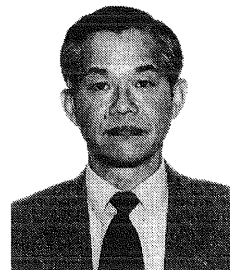
[フローインジェクション分析褒章委員会]

文 献

- [1] Anal. Lett., **17**, 251(1984).
- [2] 分析化学, **35**, 379(1986).
- [3] Anal. Commun., **35**, 67(1998).
- [4] Anal. Chim. Acta, **147**, 401(1983).
- [5] Chem. Lett., **1985**, 801.
- [6] Anal. Chem, **61**, 1505(1989).
- [7] Analyst, **114**, 1275(1989).
- [8] Anal. Chem, **56**, 2529(1984).
- [9] Chem. Lett., **1985**, 1597.
- [10] Anal. Lett., **19**, 1591(1986).
- [11] 分析化学, **35**, 955(1986).
- [12] Anal. Chim. Acta, **193**, 337(1987).
- [13] Talanta, **36**, 505(1989).
- [14] Anal. Lett., **22**, 2445(1989).
- [15] Anal. Chem, **63**, 2301(1991).
- [16] 日化誌, **1994**, 701.
- [17] Anal. Lett., **29**, 673(1996).
- [18] 分析化学, **41**, 191(1992).
- [19] Anal. Chim. Acta, **231**, 7(1990).
- [20] Anal. Commun., **36**, 181(1999).
- [21] Anal. Chim. Acta, **426**, 57(2001).
- [22] Anal. Chem, **73**, 5043(2001).
- [23] *ibid.*, **71**, 1760(1999).
- [24] Analyst, **125**, 2075(2000).
- [25] *ibid.*, **126**, 810(2001).
- [26] 分析化学, **46**, 711(1997).
- [27] 同, **47**, 417(1998).
- [28] 同, **48**, 945(1999).
- [29] J. Chromatogr. A, **844**, 341(1999).
- [30] Anal. Chim. Acta, **371**, 163(1998).
- [31] Anal. Chem, **72**, 1148(2000).

吉村 和久 君

Kazuhisa YOSHIMURA
九州大学大学院理学研究院教授



1950 年山口県に生まれる。1972 年九州大学理学部化学科卒業。1974 年九州大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。1977 年九州大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了。1977 年理学博士 (九州大学)。九州大学理学部化学科助手。1985 年九州大学教養部助教授。1993 年同教授。1994 年九州大学理学部教授に配置換え。2000 年九州大学大学院理学研究院教授に配置換え、現在に至る。2000 年 9、10 月カナダ マクマスター大学訪問教授。1984 年日本分析化学会奨励賞。

[業績]

固相分光流れ分析法の創始と発展

吉村和久君は、試料中の微量成分を着色物質に変えてイオン交換樹脂に濃縮した後、樹脂相中の着色を直接吸光度計を使って測定することで微量成分の定量を行う、新規吸光度法 (イオン交換体比色法) を 1976 年に開発した (1,2)。それまで固体の着色を直接測定することは不可能と考えられていたので、固相分光法の開発は画期的であった。その後、同君は、固相分光法の発展につとめる中で、固相分光法を流れ分析へ応用することを思い立ち、通常の FIA では達成困難な sub-ppb レベルの超微量成分の流れ分析に成功した。

固相分光流れ分析を可能にしたのは、固相を光路部に担持させたセルの開発にある。測定に用いるフローセルは、市販の超マイクロブラックセルの光路の直後にポリプロピレン製フィルターを固定し、イオン交換体などの少量の固相を光路の一部においたものであり、そこに吸着濃縮される目的成分の有色錯体に関して直接分光分析を行うことを可能とした。最初の論文は 1987 年に *Analytical Chemistry* 誌に掲載された。銅アクアイオンの d-d 吸収帯 (モル吸光係数が $10 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) を用いても、試料溶液量が数 cm^3 で ppm レベルの銅の流れ分析が可能であることを示した。通常の吸光度法の数百倍にも達する高感度化が可能となり、通常の FIA では到達できない超微量成分分析の可能性を示したことは画期的であった。また、その高感度化の理論的裏づけにも成功し、感度は試料導入体積に比例し、フローセルの内径の 2 乗に反比例することを実験的にも確かめている (3)。また、セル中の固相に吸着濃縮されるために、導入試料液量を変えることで感度の調整も可能であるし、流れ系の中で試料バンドの拡散希釈等による感度低下は起こらないことを明らかにした。

ついで、同様のセルを用い、モル吸光係数が $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ を超える場合には超微量成分分析が可能であることを、ジフェニルカルバジドを発色試薬として用いて明らかにした。前処理を行わずに試料をラインに直接導入するだけで、天然水中の sub-ppb レベルのクロム(VI)が定量可能であった (5,10)。また、積分形として観測されるプロファイルがプレート理論を用いて再現できることを示し、同君自ら創案した固相分光流れ分析法を理論面からも完全に解明することに成功した (9,17)。吸着固相に関する指導原理の構築も行い、イオン交換樹脂以外にイオン交換体セファデックスや交換基をもたない LH-セファデッ

クスを用いることで、イオン性呈色錯体ばかりでなく、非イオン性錯体も濃縮定量が行え、多様な発色系に対応ができるようになった (12,17,19,20)。

オンライン濃縮法とつなぐことで、選択性の低い呈色試薬も使用することができるようになり、ビスマス (4)、モリブデン (6)、バナジウム (8) の sub-ppb レベルの分析法を開発した。また、光ファイバーとダイオードアレイ検出器の組み合わせも固相分光法に適用可能であることを確かめ、多元素同時分析に発展させた (22)。さらに、蛍光分析法 (11,16) やレーザー誘起光音響法 (14) にも適用できることを明かにし、同君の開発した新規 FIA 法は名実ともに固相分光流れ分析法として発展を遂げつつある。ICP-MS に匹敵する感度を有しており、分析対象としては、河川水、地下水、海水のような天然水 (5-8, 10, 13, 18, 21) のほか、超純水中の微量成分のモニタリング法 (9, 15, 16) としても、今後の発展が期待される。

以上のユニークな研究は高く評価され、依頼原稿として 3 編の総説を執筆した (17,19,20)。スペインや米国において固相を用いた流れ分析法が報告されているが、それらはすべて本法に基礎をおくものである。

以上、吉村和久君の研究は FIA に新機軸を創出したことから、FIA の発展に貢献するところ顕著なものがある。

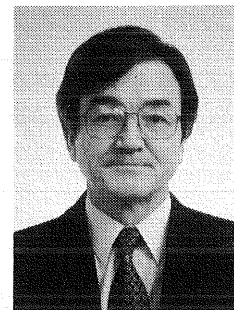
[フローインジェクション分析褒賞委員会]

文献

- 1) *Talanta*, **23**, 449 (1976).
- 2) *ibid.*, **32**, 345 (1985).
- 3) *Anal. Chem.*, **59**(24), 2922 (1987).
- 4) 分析化学, **36**, 656 (1987).
- 5) *Analyst*, **113**, 471 (1988).
- 6) *Anal. Chim. Acta*, **225**, 313 (1989).
- 7) *Analyst* (London), **115**, 843 (1990).
- 8) *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **18**(1), 55 (1991).
- 9) *Analyst* (London), **116**, 835 (1991).
- 10) M. Abe, T. Kataoka and T. Suzuki (Eds.), "New Developments in Ion Exchange: Materials, Fundamentals and Applications." Kodansha/Elsevier, Tokyo (1991).
- 11) *Analyst*, **117**, 189 (1992).
- 12) M. J. Slater (Ed.), "Ion Exchange Advances." Elsevier, London (1992).
- 13) *Anal. Chim. Acta*, **268**(2), 225 (1992).
- 14) *Talanta*, **39**(8), 1019 (1992).
- 15) *Analyst* (London), **117**, 1501 (1992).
- 16) *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **18**(2), 169 (1992).
- 17) *Laboratory Robotics and Automation*, **5**, 231 (1993).
- 18) *Anal. Chim. Acta*, **317**, 207 (1995).
- 19) 九州大学中央分析センターセンターニュース, **12**(3), 6-9 (1995).
- 20) *J. Flow Injection Anal.*, **12**(1), 8-22 (1995).
- 21) *Analyst* (London), **124**, 787 (1999).
- 22) *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **368**, 443 (2000).

大浦博樹君

Hiroki OHURA
九州産業大学工学部工業化学科教授



1950年福岡県北九州市に生まれる。1972年九州産業大学工学部卒業。1972年九州産業大学工学部工業化学科助手。1991年工学博士(九州大学)。1991年同講師。1993年同助教授。2002年同教授現在に至る。1994年8月より半年間米国シンシナティ大学訪問研究員。

〔業績〕

電位緩衝液を用いる酸化還元性成分のフローインジェクション電位差分析法の開発に関する研究

大浦博樹君は、1985年九州大学工学部石橋信彦教授の下で内地研究員としてFIAの研究に参画し、同教授の卓越したアイデアに基づく緩衝液の流れを用いるFIA滴定分析法の一つである酸化還元系電位緩衝液を用いる方法に従事した。これを契機に、電位緩衝液中での酸化還元電極の電位安定性に関する基礎的かつ総合的な研究を始めとし、数多くの酸化還元反応に着目して、電位緩衝液の流れを利用するFIA電位差分析法を展開してきた。酸化還元反応を利用するFIA法はFIA法の創始当時から行われているが、従来の滴定の手法を踏襲したもので、感度は滴定法と同様であり、迅速性にも限界があった。これに対して、大浦君が開発した方法は、酸化還元電位に関する共役な酸化体と還元体からなる電位緩衝液の流れに試料を注入し、反応後の組成変化を酸化還元電極で検出するもので、極めて高感度かつ迅速な分析法である。以下に、具体的な業績について述べる。

まず、臭素酸イオンおよび次亜塩素酸イオンの高感度なFIA法を開発している[1, 2]。この場合、試薬溶液の流れとして触媒的作用を持つ臭化物イオンあるいは塩化物イオンを含む硫酸酸性鉄(III)–鉄(II)系の電位緩衝液を用い、これに試料溶液を注入すると反応過程において短寿命の中間体(臭素あるいは塩素)が生成し、しかもこれが電位緩衝液の酸化還元電位(ベース電位)に対して極めて大きな過渡的電位変化を示すことを見出している。この過渡的電位変化を利用した検出感度は、酸化還元反応後の平衡電位の検出と比較して、臭素酸イオンで約180倍、次亜塩素酸イオンでは約1500倍であり、この過渡的電位変化をFIA法の特徴を利用して極めてタイミングよく検出することにより分析の高感度化に成功している。これらと同様の反応中間体を検出する方法を用いて、種々の試料成分に応用している。例えば、雨水中の過酸化水素[4]やオゾン[3]の定量あるいは海水中のクロム(VI)とクロム(III)同時示差定量[5,6]、さらに水道中の塩素の酸素酸イオン混合試料の同時定量法[7]を確立している。

一方、上記の臭素酸イオンの定量法に利用した電位緩衝液と臭素酸イオンの反応について、ストップフロー分光光度法より速度論的に解析し、高感度検出に重要な役割を果たす過渡的電位変化の反応中間体の生成–消滅機構を明らかにしている[8]。すなわち、過渡的電位変化における臭素の生成及び減少速度が臭素酸イオン濃度に対してほぼ1次の速度式で表されることを示し、微量臭素酸イオンの電位差分析が可能であることを立証している。

次に、数種の共役酸化還元対(鉄(III)–鉄(II)、セリウム(IV)–セリウム(III)およびヘキサシアノ鉄(III)–ヘキサシアノ鉄(II))からなる電位緩衝液について、それら電位緩

衝液中で酸化還元電極の電位が極めて安定で、 $100\mu\text{V}$ 程度の微小な電位変化を感度よく検出できることを明らかにし、種々の酸化還元性成分の定量に応用している。例えば、塩基性ヘキサシアノ鉄(III)–ヘキサシアノ鉄(II)系電位緩衝液の流れを用いてグルコースなどの還元糖類[9,10]、デンプン糖化力による胃腸薬の α -アミラーゼ[11]あるいは茶園土壌中のマンガニ(II)イオンの定量[12]に応用し、電位緩衝液濃度の選択によって、 10^7M から 10^2M までの広い濃度範囲の定量が可能であり、 10^5M 程度の低濃度電位緩衝液でも、優れた分析精度や検出感度が得られることを実証している。酸化還元電位の高いセリウム(IV)–セリウム(III)系電位緩衝液を用いては、ボイラー水中のヒドラジンの定量法[13]を提案している。この方法では、ヒドラジン自身の持つ低い酸化還元電位を検出するもので、 10^7M レベルの検出限界濃度を達成している。また、酸化還元電極と臭化物イオン電極との複合電極を用いて臭素化反応による微量フェノール類の定量法[14]も報告している。

さらに、自動化した試料の前処理操作を電位緩衝液流れ系に組み込んだ方法論を展開している。例えば、1)多孔性テフロン膜を用いるガス拡散分離ユニットをFIAマニホールドへ組み込んだ酒類中のアルコール含量の定量[15, 16]、2)固定化酵素カラムと遅延コイルを併用した還元糖、非還元糖混合物の同時定量などである[17]。いずれも、鉄系電位緩衝液やヘキサシアノ鉄系電位緩衝液を巧みに用いている。これら多数の酸化還元性成分の分析原理や総説も執筆している[18,19,20]。

以上述べたように、大浦博樹君は、電位緩衝液を用いるフローインジェクション電位差分析法を創案し、種々の酸化還元性成分の迅速かつ高感度な分析法を開発している。特に、試料と電位緩衝液の間に起こる酸化還元反応の反応過程における過渡的電位変化を速度論的に解析し、この過渡的電位変化を利用する分析の高感度化はフローインジェクション分析法に新手法を導入したものであり、FIA研究の発展に大きく貢献するところ顕著なものがある。

[フローインジェクション分析褒賞委員会]

文献

- 1) 分析化学, **35**, 349 (1986).
- 2) Anal. Chim. Acta, **214**, 349 (1988).
- 3) Anal. Chim. Acta, **261**, 405 (1992).
- 4) Talanta, **43**, 943 (1996).
- 5) 分析化学, **43**, 31 (1994).
- 6) 分析化学, **49**, 59 (2000).
- 7) Talanta, **49**, 1003 (1999).
- 8) 日本化学会誌, (1992) 797.
- 9) 分析化学, **35**, 807 (1986).
- 10) Anal. Sci., **3**, 453 (1987).
- 11) Talanta, **45**, 565 (1998).
- 12) Talanta, **60**, 177 (2003).
- 13) 分析化学, **45**, 689 (1996).
- 14) 分析化学, **40**, 93 (1991).
- 15) 分析化学, **37**, T105 (1988).
- 16) Anal. Sci., **6**, 541 (1990).
- 17) Anal. Sci., **6**, 777 (1990).
- 18) Talanta, **52**, 19 (2000).
- 19) J. Flow Injection Analysis, **8**, 2 (1991).
- 20) Anal. Sci., **17**, i395 (2001)

大島光子君

Mitsuko OSHIMA

岡山大学理学部助教授



1945年岡山県に生まれる。1967年岡山大学理学部化学科卒業。同年4月岡山大学教養部技術補佐員，同年5月理学部化学科教務員，1985年10月同助手，1993年1月同助教授，現在に至る。1985年12月理学博士（大阪市立大学）。2002年フローインジェクション分析研究懇談会論文賞。

【業績】

非金属元素に関する高感度フローインジェクション分析法の開発

非金属元素は、高度な機器分析法でも感度不足の場合が多い。大島光子君は水溶液一相中で起こる非金属元素の特異的反応をFIAに適用・改良し、新たなオンライン処理機能を組み込んで、高感度フローインジェクション分析法を開発した。以下主な研究の概要を対象ごとに紹介する。

1. リン酸イオン：ヘテロポリ酸生成と陽イオン染料とのイオン会合体生成を利用して高感度化を計った。極低濃度でもヘテロポリ酸が定量的に生成することを確認した[1]。イオン会合反応は三元錯体を利用すると感度の向上と妨害の軽減があることが分かった[2]。染料との置換反応が進むと集合体を形成することが分かり、光散乱強度を定量に用いた[3]。三置換体は沈殿性となるので有機相への抽出FIAを開発した[4]。この沈殿を微小膜捕集ろ過装置で捕集，微量液量で溶出してsub ppbレベルの高感度リン定量法を開発した[5,6]。さらに超純水中のリンを検量線傾斜比較法で定量可能とした[7]。ケイ素にも応用できた[8]。
2. ホウ素：特異的反応試薬としてクロモトロープ酸を用い，蛍光検出FIAに応用した[9]。高感度化と広い定量範囲が達成できた。1-(2,4-ジヒドロキシ-1-フェニルアゾ)-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸を見いだし，オンライン加熱処理を組み込んだFIAを開発した[10]。
3. 二酸化炭素：ガス拡散装置として多孔質PTFEチューブを用いる二重構造のものを作成した[11]。ガス透過率を向上させた改良型[12]も開発した。さらに膜の疎水性回復回路を組み込んで再現性と操作性を改良し，新規呈色染料を開発して，水中の総炭酸[13]，reversed flow法[14]，炭酸塩除去後の残留総炭酸[15]，大気中の二酸化炭素[16]の定量を行った。
4. 硝酸，亜硝酸他：硝酸イオンから亜硝酸イオ

ンへの還元でオンラインCd/Cuミニ還元カラムを作成して系のマイクロ化を行った[17]。パイパスカラムを組み込んで硝酸，亜硝酸イオンの同時定量に応用した[18]。また，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検出FIA[19]も開発した。簡便な紫外線照射装置を開発し，チタニア吸着ガラスビーズを充てんした反応カラムにより，ヒドロキシシリアミンのオンライン酸化/FIA[20]に応用した。アンモニア態窒素の定量にガス拡散法に応用したフローインジェクション分析法を確立した[21]。

なお，各種オンライン処理法は分析化学誌総合論文[22]に，窒素酸化物に関してはJFIA総説としてまとめられている[23]。

以上，大島光子君の一連の研究は特異的反応とオンライン処理法を有効にフローインジェクション分析に適用したものであり，フローインジェクション分析及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

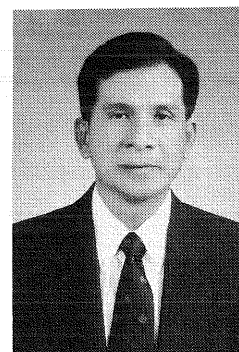
文献

- 1) *Anal. Sci. & Tech.* (J. Korean Soc. of Anal. Sci.), **8**, 843 (1995). 2) *Anal. Chim. Acta*, **211**, 119 (1988).
- 3) *Analyst*, **121**, 1085 (1996). 4) *Analyst*, **112**, 295 (1987). 5) *Analyst*, **120**, 187 (1995). 6) *Anal. Sci.*, **11**, 155 (1995). 7) *Anal. Chim. Acta*, **481**, 311 (2003). 8) *Analyst*, **120**, 2605-2611 (1995). 9) *Anal. Chim. Acta*, **251**, 269 (1991). 10) *分析化学*, **35**, 344 (1986). 11) *Anal. Chem.*, **59**, 2930 (1987). 12) *分析化学*, **42**, T123 (1993). 13) *Anal. Sci.*, **17**, 1285 (2001). 14) *J. Flow Injection Anal.*, **18**, 156 (2001). 15) *Analyst*, **127** (2), 424 (2002). 16) *J. Flow Injection Anal.*, **20**, 37 (2003). 17) *Anal. Sci.*, **13** (supplement), 401 (1997). 18) *分析化学*, **47**, 375 (1998). 19) *Analyst*, **112**, 1261 (1987). 20) *J. Flow Injection Anal.*, **13**, 25 (1996). 21) *分析化学*, **36**, T81 (1987). 22) *分析化学*, **48**, 315 (1999). 23) *J. Flow Injection Anal.*, **19**, 9 (2002).

Kate Grudpan

Associate Professor and Senior Research Scholar of the Thailand Research Fund

1953: born, 1974: B.S., Chiang Mai University, 1981: Ph.D., Liverpool John Moores University, UK, 1983-4: Post doctorate at the University of Karlsruhe/Karlsruhe Research Center, Germany, 1991-2: Alexander von Humboldt Research Fellow 1999: Outstanding Researcher Award of Thailand, 2000-present: Member, Editorial Advisory Board, Talanta, 2001: Senior Research Scholar Award of the Thailand Research Fund, 2001: Outstanding Scientist Award of Thailand, 2002-present: member, International Advisory Board, JFIA



Development of Cost-Performance Flow-Based Chemical Analysis Systems

Various alternatives for instrumentation with parts/components are summarized. Some recent developments are briefed. They include uses of cost-effective reagents, FI, BI SI, LOV, LAV as well as a new concept for flow-based analysis using a stopped FI analyzer.

1. Instrumentation/parts/components of a beginner and/or a person with budget constrain. Various alternatives for cost performance have been proposed for FIA and relative techniques such as pumping system [1-4], injection devices [1-4], mixing devices [2,4,17], detection systems [1-17], and some on-line sample separation/treatment devices [4-7,10,16,18,19].

2. Hyphenated techniques/detection systems. FIA and related techniques have been hyphenated and/or connected to other techniques and devices such as a simple colorimeter [3,9-11,18,30-35], radiometry [1,2], chemiluminescence [11], NIR [36], Raman spectroscopy [37], conductometry [9,10],

amperometry [38], voltammetry [15], IC [13] and DSTD [18, 19].

3. Cost-effective reagents. Unstable reagents [7,11,22] can be employed, e.g. permanganate, murexide.

4. Some recent developments. Size-based speciation using FFF has been reported [17]. Bead injection (BI) was for the first time coupled to FI [14,19], SI systems have been proposed: with modified autoburet for reversal flow [12], titration [11]; SI with standard addition-voltammetry. Lab-on-Valve (LOV) systems including micro-titration has been proposed. Novel SI with "Lab-at-Valve (LAV)" systems are being investigated. New concept for flow-based analysis using a stopped-FI analyzer for various analytes without changing any hardware parameters is introduced.

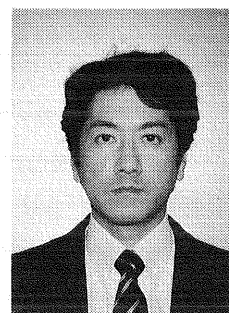
5. Applications have been aimed for various fields including environmental analysis [5,14,18,21], clinical/medical analysis [19-21,25], pharmaceutical [7,11,26], and agro-industry/agriculture [8, 11].

6. Networking. Some of the developments have been under active collaboration in various geographical areas [27].

References

- 1) *Anal. Chim. Acta* **246**, 329 (1991).
- 2) *Anal. Proc.* **30**, 10 (1993).
- 3) *Fres. J. Anal. Chem.* **346**, 882 (1993).
- 4) *Analyst* **120(8)**, 2107 (1995).
- 5) *ibid* **121**, 1413 (1996).
- 6) *Anal. Chim. Acta.* **363**, 199 (1998).
- 7) *Talanta* **49**, 1023 (1999).
- 8) *Lab. Robotics and Automation* **12**, 129 (2000).
- 9) *ibid* **12**, 164 (2000).
- 10) *Talanta* **49**, 215 (1999).
- 11) *Ibid* **58**, 1139 (2002).
- 12) *Ibid* **58**, 1235 (2002).
- 13) *Ibid* **55**, 551 (2001).
- 14) *Ibid* **57**, 187 (2002).
- 15) *Ibid*, **59**, 1153 (2003).
- 16) *Ibid* **58**, 1319 (2002).
- 17) *Ibid* **58**, 1375 (2002).
- 18) *J. Flow Injection Anal.* **17 No.2**, 202 (2000).
- 19) *Talanta* **58**, 1327 (2002).
- 20) *Analyst* **126**, 121 (2001).
- 21) *Talanta* **58**, 1285 (2002).
- 22) *Ibid* **46**, 1245 (1998).
- 23) *Ibid* **53**, 1199 (2001).
- 24) *Ibid* **59**, 809 (2003).
- 25) *Anal. Chim. Acta* **438**, 299 (2001).
- 26) *J. Pharm and Biomed Anal* **30**, 105 (2002).
- 27) *Talanta* **58**, 1013 (2002).

1962年11月長崎県に生まれる。1988年3月九州大学理学部化学科卒業、1989年3月同大学院理学研究科化学専攻修士課程中途退学。1998年2月同大吉村和久教授の指導の下「Solid Phase Spectrometry and Its Application to Flow Analysis of Trace Elements」により博士(理学)の学位取得。1989年4月九州大学助手(教養部)、1994年4月同大助手(理学部)、2001年4月米国ユタ大学医学部麻酔科博士研究員を経て2002年4月より現職。現在は吉村教授の下で固相分光流れ分析法の超微量成分分析ならびにスペシエーションへの応用に関する研究を行っている。



【業績】

固相分光流れ分析法の超微量微量成分分析ならびにスペシエーションへの応用

松岡史郎君は、固相分光法と FIA の組み合わせによる簡便で高感度な分析法の開発にこれまで取り組んできた。目的化学種を濃縮した固相の直接分光測定により定量を行う固相分光法は、非常に高感度であるが、定量操作が煩雑で、また大量の試料溶液を要する等の欠点も持っている。これらの問題は、ごく少量の固相を充填したフローセルを FIA の検出器として用いること(固相分光流れ分析法)で克服できることが九州大学吉村和久教授により提案されたが、同君はこれをさらに展開させる中で、測光系に関する種々の基礎研究や天然水中の各種微量成分分析法の確立を行ってきた。固相分光法を FIA 法と組み合わせる際の最大の問題点は、固相による高い吸収・散乱バックグラウンドである。この低減にはセルと検出器の位置の適正化、ミラーチューブの設置、光ファイバーの使用が有効であることを同君は見出した¹⁾。また散乱光の集光や高輝度の光源を用いて光量確保を行えば、吸光度値で 5 程度の領域でも固相の透過光測定が定量的に行えることを報告している²⁻⁴⁾。これらの結果から測光系の最適化を行い、最新の分析機器でも定量困難な天然水中の Mo(VI)⁵⁾、Co(II)、Cr⁶⁾、Cu(II)⁷⁾、V^{8, 9)} について同分析法による定量法を確立した。同種の多くの研究とは異なり、光路長が 5 mm と長めのフローセルを用いて目的成分の保持能を高め、高感度な測定を可能にしている。いずれの場合も数 cm³ の試料溶液で sub- $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルの検出限界が容易に達成できている。

本法の利点は簡便で高感度な点だけではない。ICP-MS 等とは異なり、適切な発色系を選べば前分離無しに状態別定量(スペシエーション)にも適用可能である。この点を最大限活かすべく、同君は本法を天然水中の超微量 Cr の酸化状態別定量にも適用した¹⁰⁾。発色にはジフェニルカルバジドを用い、ペルオキソ二硫酸(酸化剤)の添加の有無により、総 Cr、Cr(VI) の定量を行った。その結果、天然水中の溶存 Cr はほぼ 6 価として存在すること、また

これまで報告されてきた Cr(III) の存在は、溶存 Cr(VI) の酸化還元電位が試料保存のための酸添加により高くなり、溶存有機物を酸化することで自らが還元された可能性が高いことを明らかにした。

天然水中の元素の酸化状態は、共存元素の酸化状態とも密接に関連する。よって複数元素の酸化状態を同時に観測すれば、これら元素の環境中での循環や存在状態の変化に関する情報がより容易に得られると考えられる。そこで同君はこれまで単一成分にのみ適用してきた同分析法を、Nitroso-PSAP を用いる超微量 Fe(II, III)、Co(II) の同時定量法へと展開した¹¹⁾。温和な条件下で生成する赤色の Fe(III)-PSAP 錯体は陰イオン交換体に吸着濃縮されると、pH が中性では容易に還元され緑色の Fe(II)-PSAP 錯体となり、また pH 5 以下ではこの反応は進行しないことを見出した。一方 Co(II) の錯生成反応は pH に大きく依存しないため、マルチチャンネル検出器を用いれば、還元剤を用いず系の pH を変えるだけで Co(II) と Fe の状態別定量が可能となることを示した。同法を渓流水分析に応用した結果、天然水中では Fe(II) と無定形水酸化鉄(III) 間の酸化還元平衡、溶存 Fe(III) と無定形水酸化鉄(III) との溶解平衡が存在すること、溶存 Fe(III) 濃度は溶存有機物との錯形成により規定されることが示唆された。

以上の研究業績は、最新の機器でも測定困難な天然水中の微量成分分析を可能にただけでなく、目的成分の状態変化を伴いやすい前分離の不要な状態別分析をも可能にした。本研究は国内外の FIA 研究に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文献

- 1) 分析化学, 48, 1027 (1999).
- 2) 分析化学, 47, 335 (1998).
- 3) *Fresenius journal of Analytical Chemistry*, 368, 443 (2000).
- 4) *J. Ion Exchange*, 14, 313 (2003).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, 225, 313 (1989).
- 6) "New Developments in Ion Exchange", Kodansha / Elsevier, Tokyo, p377 (1991).
- 7) *Anal. Chim. Acta*, 268, 225 (1992).
- 8) *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, 18, 55 (1991).
- 9) *Anal. Chim. Acta*, 317, 207 (1995).
- 10) *Analyst (London)*, 124, 787 (1999).
- 11) *Anal. Chim. Acta*, submitted.

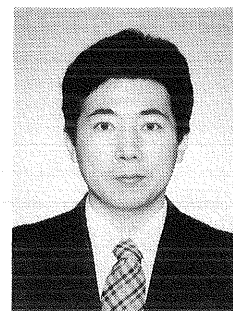
2003年度 日本分析化学会・フローインジェクション分析研究懇談会
フローインジェクション分析進歩賞

李 啓 熒 君

Kyue-Hyung LEE

名古屋大学大学院工学研究科助手

1965年8月韓国釜山市に生まれる。1989年2月延世大学理学部化学科卒業、1991年2月同大学大学院修士課程終了、同年 Choong-Wae 製薬(株)入社機器分析研究員として勤務、2000年3月岡山大学大学院自然科学研究科博士課程終了。在学中は本水昌二教授の指導を受け、「カラム前処理及びFI/ICP-MSによる極微量金属定量に関する研究」により学術博士の学位を得る。2000年4月岡山大学大学院外国人客員研究員、同年7月同大学大学院中核的研究機関研究員、2002年10月名古屋大学大学院工学研究科助手現在に至る。現在、同大学の原口紘丞教授の下で拡張元素保存説に基づいた全元素分析に関する研究を行っている。



【業績】

誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を検出器とする地球化学試料のフローインジェクション分析法の開発

李啓熒君の業績は、空気分節試料導入(Air-Flow Injection) / ICP-MS システムの開発、キレート樹脂のイオン交換反応に基づく微量重金属イオンの高倍率濃縮法開発、及び、バイオマスを用いる新規キレート樹脂の合成と高選択性・高機能性金属捕集・濃縮剤の開発に大別される。いずれも高感度・高精度・実験系の微小化を特徴とする FIA の利点を十分活用しつつ、海水を始めた様々な天然水中の金属イオンの定量に関する有用な知見を得ている。以下にその研究の概要を紹介する。

1) 同君の FIA に関する研究は、超微量元素化学推進のための全元素測定システムの構築及び環境・地球化学試料中の多元素相関解析及び多元素パターン解析分析²⁰⁾の開発を目指したもので、AFI による金属元素の同時測定法を検討したことに始まる¹⁾。本法では、各種天然水中の極微量金属成分を同時定量する目的で空気分節試料導入/ICP-MS システムを用いて、微量試料(80 µl)を前処理せずにネブライザーに送り込み、多数の金属成分の定量が可能であった。共存成分による質量干渉を受ける一部遷移金属や直接試料導入時感度の足りない元素については、イミノ二酢酸型キトサンキレート樹脂充填カラム³⁹⁾による分離・濃縮操作の併用によってさらに信頼性高いデータが得られることが分かった。前処理においては、体積1 ml のミニカラムを用いて 50 ml の溶液試料から 50 倍濃縮を行い、試料・試薬・廃液すべてを少量化することができた。確立した分析法を用いて河川水や市販のミネラルウォーターに応用し、希土類を含め 45 種の微量元素の定量が可能となった⁴⁾。

2) FIA を用いた天然水中の極微量金属イオンのオンライン前処理システム開発に関する研究：同君は、海水試料中の微量重金属定量に、微小なディスク型キレート樹脂膜(IDA型、直径5 mm、厚さ0.5 mm)をフローインジェクション/ICP-MS システムに用いる新しいオンライン前処理法について検討した¹⁰⁾¹²⁾。多量成分である Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺の除去には、酢酸アンモニウム緩衝液(50 mM, pH 5.5)を用い、いずれも 99%以上の除去率で、ICP-MS 測定時のマトリックスによる干渉は効率良く抑えられた。分析に用いる海水試料量は 1 mL であり、分析所要時間は 6 分以内である。確立した本分析法を海水標準試料(CASS-4 と NASS-5)に適用し、V, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Cd, U 等 8 種の重金属に対し保証値と良く一致する結果を得た。更に、河川水、海水試料にも応用され 29 種の金属元素の定量に成功した。

本研究における主要な特徴と利点は、前述の少試料、少試薬、少廃液、簡便、迅速ということに加え、バッチ式前処理法⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾で定量的に捕集・回収される金属種はもとより、回収率 50%以下の金属(Mn, Cr, As, Mo, Ba, U等)であっても、本研究のオンライン FIA 前処理システムでは、検量線の直線性や測定再現性を格段に向上させることができることである。これは、ラインフィルターに固定したキレートディスクを通る各金属イオンに対し、試料中の各金属濃度に関係なく再現性に優れた捕集・回収率が行われるというフローインジェクション法の長所が十分に生かされたことによる。

3) バイオマスを用いる新規キレート樹脂の合成と FIA への応用研究：同君は、特定金属に対する高選択的な反応試薬への開発分野に非常に興味を持ち、キトサンを基材とする金属イオンの新規捕集・濃縮剤の合成及び試料の pH 変化に伴う各金属の捕集・濃縮・回収挙動をキレート樹脂充填ミニカラム(堆積 1 ml)を用いて調べている⁷⁾¹⁷⁾。多元素捕集・濃縮に適したイミノ二酢酸型キトサン樹脂¹⁵⁾と水銀を高効率に捕集する架橋キトサン¹³⁾、希土類金属を分別捕集できるリン酸型キトサン樹脂を開発した。最近、海水からウランを選択的に捕集できるアミノ酸型キレート樹脂¹⁶⁾を開発し、オンライン FI/ICP-MS 法を用いて海中ウランの捕集・濃縮に成功している¹⁴⁾。

以上、李啓熒君の研究実績は FIA の利点・特徴と ICP-MS の利点・特徴を相乗的に活かし、海水、河川水等の天然試料中の微量、極微量元素の定量を可能とし、計測法としてのフロー分析法の適用範囲を大きく拡大させたことにより、FIA はじめ新しい分析化学、分析技術の発展に貢献するところ顕著なものである。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文献

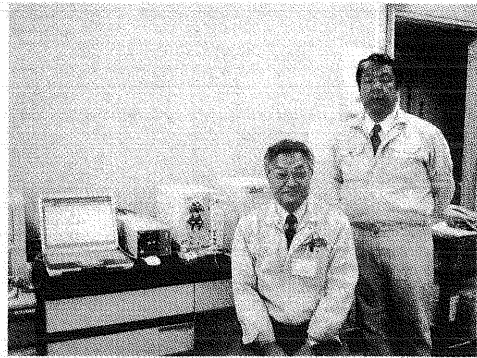
- 1) *J. Flow Injection Anal.*, **16**, 255 (1999).
- 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 615 (2000).
- 3) *Anal. Sci.*, **16**, 731 (2000).
- 4) *分析化学*, **49**, 529 (2000).
- 5) *Chem. Lett.*, **2000**, 1338.
- 6) *Geochem. J.*, **34**, 333 (2000).
- 7) *Anal. Sci.*, **16**, 1303 (2000).
- 8) *Anal. Sci.*, **17** (suppl), i1395 (2001).
- 9) *Anal. Sci.*, **17** (suppl), a121 (2001).
- 10) *Anal. Sci.*, **17** (suppl), a255 (2001).
- 11) *J. Flow Injection Anal.*, **19**, 39 (2002).
- 12) *Analyst*, **127**, 769 (2002).
- 13) *Anal. Sci.*, **18**, 1121 (2002).
- 14) *J. Flow Injection Anal.*, **19**, 143 (2002).
- 15) *Analyst*, **127**, 1713 (2002).
- 16) *Anal. Chim. Acta*, **480**, 239 (2003).
- 17) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1555 (2003).

フローインジェクション分析技術開発賞

武吉 研 治 安 田 誠 司

Kenji TAKEYOSHI Seiji YASUDA

財団法人 東海技術センター



武吉研治君：1972年岐阜大学大学院農学研究科農芸化学修士課程終了、同年財団法人東海技術センター入所。現在調査技術部長、1993年よりフローインジェクションによる環境分析の適用技術開発に従事。

安田誠司君：1973年財団法人東海技術センター入所、1993年よりフローインジェクションによる環境分析の適用技術開発に従事。

【業績】 環境分析分野へのフローインジェクション分析の応用技術の開発

環境分析分野では、多くの試料を短時間に測定し、その結果をフィードバックしなければならない。公定法では、主にバッチ法が適用されるため、その対応には困難をきたすことが多い。そこで、環境分析分野へFIAを導入したところ、公定法との良好な相関を得ることができたため、実試料に対する信頼性の確認を行い、FIAが環境分析分野に有効であることが証明された。

1) 有機塩素系溶剤を使用する環境分析法(フェノール類)における量の削減による分析方法の開発：フェノール類のJIS法は、水中のフェノール類に4-アミノアンチピリンを反応させる。高感度分析を行う場合は、クロロホルム抽出を行い、吸光度法を用いる。FIA法では、反応試薬によるベースラインも安定していることから、溶媒抽出の併用する方法より検出器の感度を上げることが可能となった。

2) 有機塩素系溶剤を使用する環境分析法(陰イオン界面活性剤)における量の削減による分析方法の開発：陰イオン界面活性剤のJISは、メチレンブルー法及びエチルバイオレット法であり、いずれも溶媒抽出が用いられている。そこでオンラインで抽出できるFIA法による方法を構築し、塩素系の有機溶媒の使用を避け、トルエンとMBKの混合溶媒を用い、イオン会合試薬としてマラカイトグリーンを用いた。FIA法はバッチ法に比べて迅速に行え、少量の有機溶媒で抽出することができた。

3) 水中の微量銅の分析方法における有機溶媒の使用量の削減に関する適用開発：排水中の銅の

JIS法として、多くの方法が採用されているが、最も良く用いられる方法は、フレーム原子吸光法である。この方法は、試料を分解後測定するか、銅錯体を溶媒抽出し、測定する方法である。溶媒抽出法は、環境保全上好ましくないことから、有機溶剤を使用せず、キレート剤として水溶性Nitro-PAPSを用いる銅のFIA法を用いることを試みた。その結果環境水、地下水、ボイラー水にも適用が可能となり、汽力発電における給水、循環水中の銅及び鉄濃度の自動監視システムへ導入された。

4) 環境汚染物質のFIAによる動態計測：大気圏、水圏の窒素酸化物、硫黄酸化物の計測にはFIA法を導入し、調査を実施した。汚染状況を広域的に把握するというこで、大気調査のサンプリングには、パッシブサンプラーを用い任意にかつ広域的に試料採取を行った。環境水中のアンモニウムイオンは、ガス拡散/FIA法により実施した。アンモニウムイオンの定量結果は、JIS法と比較した結果、高い相関が得られた。4年間の調査結果からみると、大気調査結果では、環境省の調査結果と同様な傾向が見られた。また、環境水(池、河川、雨)では、各態窒素は生活排水の影響の大きい河川ほど高い値を示す傾向にあった。

以上、武吉研治君らのFIA分析を環境分野での応用は、公定法とも相関を持ち、実試料に対しても十分使用可能である。今後、公定法化への資料として同分析方法が、この分野での発展に貢献できるところ顕著なものがある。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文 献

- 1) 平成5年度日本自転車振興会補助事業報告書2)
- Talanta*, 45, 543(1998).
- 3) 平成7年度日本自転車振興会補助事業報告書4)
- 平成9年度中部電力(株)補助事業報告書5)
- 平成10年度中部電力(株)補助事業報告書6)
- 分析化学, 49, 455 (2000)

2003年度 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
フローインジェクション分析技術開発賞

坪井 知則 君, 平野 義男 君
尾村 仁美 君, 柴田 佳典 君

Tomonori TSUBOI, Yoshio HIRANO,
Hitomi OMURA, Yshinori SHIBATA
中国電力(株)技術研究センター環境・化学担当



坪井知則君：1966年岡山県立岡山工業高等学校工業化学科卒業，同年中国電力(株)入社。玉島火力発電所，火力部等を経て1990年から技術研究センター勤務1994年からFIAの開発に従事。

平野義男君：1978年中国電力(株)入社。1998年から技術研究センター勤務。環境・化学担当マネージャー。

尾村仁美君：2000年中電環境テクノス(株)入社。同年から技術研究所勤務。

柴田佳典君：1996年中電環境テクノス(株)入社。1998年から技術研究所勤務。

【業 績】

火力発電所化学分析業務へのフローインジェクション分析法の適用

火力発電所の運用維持管理として行っている各種の化学分析のうちボイラ給水水質分析，排ガス中アンモニア分析及び排水中COD分析についてFIA法を積極的に活用して，それぞれの自動分析装置の開発に取り組んでいる。以下に主な業績について概要を紹介する。

1. ボイラ給水水質自動分析装置の開発^{1~4)}

ボイラ給水の水質分析にFIAを適用して高感度・迅速分析法を開発した。このうちヒドラジンの分析について，従来法では多量のアルコールを用いているが，これを省略した簡便なFIA法を開発を行った。鉄・銅の分析では，鉄・銅の発色反応試薬と銅のマスキング試薬の添加を組み合わせることにより2成分の同時定量を可能とした。この他にシリカについても高感度FIA法を開発した。このFIA法を基にこれらの4成分の分析を前処理(懸濁酸化鉄の酸溶解)も含めて，1台のFIAシステムで行えるように流路，反応試薬液，検出波長等の自動切替機構を装備した自動分析装置を開発した。

2. 排ガス中アンモニア自動分析装置の開発^{5~7)}

アンモニアの高感度定量ではインドフェノール吸光法が用いられているが発色促進剤に毒物のニトロプルシドを使用する。このため毒物を用いない高感度FIA法を開発した。インドフェノール吸光法を用いた方法では，ニトロプルシドの代替にマンガン触媒を用いた方法の開発を行った。ガス透過法を用いた方法では，従来法より5倍程度長いU字管型のガス透過ユニットの開発を行って高感度化を図った。また，排ガス中アンモニアの分析では，現場でガス中のアンモニアを吸収液に溶解させ，これを分析箇

所まで運搬してアンモニアの定量を行うため時間と労力を要する。この現場におけるガス採取から分析までの一連の作業を自動的に行うことのできるFIAを組み込んだオンサイト自動分析装置の開発を行い，実用化を進めている。

3. 排水中COD自動分析装置の開発⁸⁾

CODの測定は時間を要し，熟練した技術が必要である。このため，従来法によるCODの高温下での酸化反応時間を短縮させる目的で酸化促進触媒を用いた迅速FIA法を開発した。その結果，過マンガン酸カリウム溶液と触媒に白金チューブを用いた方法により短時間で再現性の良い測定が可能となった。また，排水の監視等で望まれているオンサイト分析装置の開発を行っている。

以上，坪井君らのグループは，フローインジェクション分析法を火力発電所で実施している化学分析業務に応用し，オンサイトでの迅速・自動分析化を図るための技術開発を行っており，実用化を目指して取り組んでいる。同分析法及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

文 献

- 1) J. Flow Injection Anal. Vol.12, No.1, 85(1995).
- 2) 分析化学, vol.45, No.11, 993(1996).
- 3) Separation Sciences '97, 63(1997).
- 4) Separation Sciences '98, 31(1998).
- 5) J. Flow Injection Anal., Vol.17, No1, 77(2000).
- 6) 分析化学, vol.51, No.1, 47(2002).
- 7) Anal. Sci., Vol.18, No10, 1141(2002).
- 8) 2002年日本化学会西日本大会 170(2002).

2003 年度 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
フローインジェクション分析論文賞受賞論文

論文題名: Stopped-Flow Method for Evaluating Copper(II) Complexing Ability of Humic Acid
(フミン酸の銅(II)錯化能力を評価するためのストップフロー法)

掲載誌: J. Flow Injection Anal., 20,
49-51 (2003).

著者名: Hideyuki Itabashi,
Hisayo Miyamae,
Hiroshi Kawamoto
(板橋英之・宮前尚代・川本 博)



「受賞理由」並びに「論文概要」

本論文は、環境水中の重金属イオンの化学形態を考察する上で重要なフミン酸の銅(II)錯化能力の測定法を開発したもので、ストップフロー法を採用することにより、フミン酸の銅(II)錯化容量(CuCC)と生成する銅(II)フミン酸錯体の反応活性度の同時測定を可能にしている。また、本法は使用する試薬量と排出される廃液量が極めて少ないという特徴を有している。

環境水中に溶存している重金属が生体に与える影響はその化学形態により異なることが知られており、重金属の環境影響を評価するためにはそれらのスペシエーションが必須となっている。銅(II)のスペシエーションに関するこれまでの研究から、環境水中の微量重金属イオンは主としてフミン酸と結合した錯体として溶存していることが示唆されている。従って、フミン酸の金属錯化能力の評価は、環境化学的に極めて重要となる。これまでフミン酸の金属錯化能力を評価する方法としては滴定法や溶媒抽出法が用いられてきたが、これらは操作が煩雑である点および有機溶媒廃液が生じる点で問題があった。

本論文は、フミン酸錯体中の銅(II)と遊離の銅(II)の還元速度が異なることに着目したもので、発色試薬に銅(I)と特異的に錯体を形成するバソクプロインスルホン酸を用いて水溶液系での高感度検出を可能にしている。ここでは、フミン酸を含む溶液に既知量の銅(II)を添加した溶液と塩酸ヒドロキシルアミンおよびバソクプロインスルホン酸を含む溶液をダブルプランジャーポン

プにより送液し、フローセルを装着した吸光度検出器に導入する。一定の吸光度が得られた後、ポンプを止め吸光度変化を連続的に測定し、これを速度論的に解析することによりフミン酸のCuCCと生成した銅(II)フミン酸錯体の反応活性度(k_a)の同時定量を可能にしている。本システムでは、次々に溶液を検出器に送り込むことが可能であり、銅(II)とフミン酸の錯形成速度も追跡することができる。また、この場合、1回の測定に要する試薬の量は100 μ l程度であり、排出される廃液量も1ml以下である。

本論文では、市販されている3種類のフミン酸のCuCCと k_a が測定されており、アミノポリカルボン酸の値と比較されている。フミン酸1mg当りの銅(II)の結合量は 10^{-7} molのオーダーであったが、 k_a の値はEDTAの値よりも小さく、生成する銅(II)のフミン酸錯体は極めて安定であることを明らかにしている。

以上のように本論文は、流れ分析法の利点・特徴を活かし、環境化学的に極めて重要なフミン酸の金属錯化能力の簡便且つ迅速な測定法を開発したもので、環境化学分野におけるフロー分析法の有用性を示したものと見える。本論文は、FIAを中心としたフロー分析法の発展に大きな寄与をなすもので、今後この分野の研究の指標となることが期待できる。

以上の理由により、本論文を2003年度FIA論文賞受賞論文に値するものと認め、選定した。

(FIA論文賞褒章委員会)

2003 年度 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
フローインジェクション分析論文賞受賞論文

論文題名 : On-line Preconcentration and Determination of Traces of Lead in River-water and Seawater by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry and ICP-Mass Spectrometry

(フローインジェクション-フレイム原子吸光法及び ICP 質量分析法による河川水並びに海水中の微量鉛のオンライン前濃縮と定量)

掲載誌名 : Analytical Sciences, 18, 351- 354
(2002)

著者名 : Tatsuya Seki, Yoshihiro Hirano,
Koichi Oguma
(関 達也、平野義博、小熊幸一)



鉛は最も有毒な金属の一つであり、環境化学の分野で注目されている。天然水中の鉛の濃度は極めて低く (ppb 未満)、最終的に用いる装置の種類にかかわらず何らかの前濃縮段階を必要とする。さらに、超微量の鉛を再現性よく定量するには、試薬及び実験環境からの汚染によるブランク値を低く保つことが不可欠である。このような背景のもと、本論文では鉛のオンライン濃縮に Pb-Spec を充填したカラムを利用し、検出にフレイム原子吸光法 (FAAS) 又は ICP 質量分析法 (ICP-MS) を採用して、河川水中及び海水中の鉛を高感度・高精度に測定することに成功した。

なお、Pb-Spec は疎水性ポリマー Amberchrom CG-71md (Spelco) 樹脂に bis-4,4'(5)-[tert-butylcyclohexano]-18-crown-6 のイソデカノール溶液を含まれたものである。本樹脂は硝酸溶液から鉛(II)を高選択的に吸着する。

最適化した条件下での実験操作は次のとおりである。河川水認証標準物質又は海水認証標準物質を必要量 (5 ~ 25 g) 分取し、最終的に 1 M となるように硝酸を加える。この溶液を穏やかに 10 分間煮沸した後、室温まで放冷してから FIA に供する。あらかじめ 1 M 硝酸でコンデショニングした Pb-Spec カラムに上記の試料溶液を一度に通して (3 ml/min)、鉛を吸着させる。カラム上の鉛は、FAAS の場合には 0.1 M シュウ酸アンモニウム溶液 (4 ml/min, 2 min)、ICP-MS の場合には鉛の含有量の少ない 0.1 M 硫酸 (3 ml/min, 4 min) でそれぞれ溶離し、溶出液を検出器のネブライザーに直接導入する。定量にはピーク高さをを用いる。本システムでは、含まれる鉛の絶対量が等しければ注入する試料溶液体積に無関係に一定の高さのピークが観測される。したがって、検量線は一つの標準溶液を体積を変えてシステムに注入することによって作成することができる。このことは、実験の時間効率を高めるもので、注目すべき特長である。

日本分析化学会の河川水認証標準物質 JAC0031* 及び JAC0032**、Community Bureau of Reference の海水認証標準物質 BCR CRM403* 中の鉛を本法により定量した結果は以下のとおりである (*検出器 : ICP-MS、**検出器 : FAAS) : JAC 0031: 21.3 ± 1.1 ppt (26 ± 3 ppt), JAC 0032: 9.3 ± 0.1 ppb (9.9 ± 0.2 ppb), BCR CRM 403: 27.3 ± 3.6 ppb (24.24 ± 5.18 ppb) [0内は認証値]。河川水については、鉛と錯形成する物質の共存により若干低値となったものと思われ、紫外線照射等の前処理をすれば認証値に近い値がえられるものと推測される。

本法は、流路系が比較的単純であり、正確さと再現性に優れることから実用性が高く、広い適用性が期待される。

以上により、本論文は 2003 年度 FIA 論文賞受賞論文に値するものと認め、選定した。

(FIA 論文賞褒賞委員会)

関連論文

- 1) T. Seki, H. Takigawa, Y. Hirano, Y. Ishibashi, K. Oguma: "On-line preconcentration and determination of lead and steel by flow injection-flame atomic absorption spectrometry", *Analytical Sciences*, 16, 513 (2000).
- 2) J. Nakajima, Y. Hirano, K. Oguma: "Determination of lead in seawater by flow-injection on-line preconcentration-electro-thermal atomic absorption spectrometry after coprecipitation with iron (III) hydroxide", *Analytical Sciences*, 19, 585 (2003).
- 3) T. Tomioka, K. Oguma, T. Seki: "Flow injection on-line separation and spectrophotometric determination of traces of lead in environmental samples", *Environmental Chemistry (China)*, 22, 211 (2003).

Title: Simple Flow Injection System for Colorimetric Determination of Iodate in Iodized Salt

Journal: *Talanta*, **58**, 1195-1201 (2002).

Authors: Nathawut Choengchan^a, Kanchana Uraisin^a,
Kezang Choden^a, Weret Veerasai^a, Kate
Grudpan^b and Duangjai Nacapricha^a

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol
University, Rama 6 Road, Bangkok 10400 Thailand and

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai
University, 6 Road, Chiang Mai 10400 Thailand)



Summary

Complex formation of iodine-starch has long been used to indicate the end-point for titration in iodine analysis. The complex is formed by intercalation of tri-iodide (I_3^-) inside starch molecules. Since the complex absorbs visible light ($\lambda_{max} = 590$ nm), we propose a simple colorimetric detection of this blue complex as applied to flow injection (FI).

This work demonstrates use of iodine-starch in flow injection for analysis of iodine. The application was focussed on determination of iodate in iodized salt. In Thailand, for a longer shelf life, salts are supplemented with potassium iodate, not potassium iodide. The recommended level of iodine in iodized salt is at 50 mg I/kg.

There have been some methods for quantitation of iodine in iodized salts but mostly for the supplementation with potassium iodide [1-4]. A flow injection (FI) method was presented for salts, which are iodized with potassium iodate. The FI method employed amperometric detection and provided a throughput of sample at 35 injections/h [5]. In this work, we present a different concept of detection that is the colorimetric analysis, which is much simpler than the former amperometric method.

We have utilized the Dushman reaction [6] by formation of tri-iodide (I_3^-) when there is a limited amount of iodate and excess amounts of iodide and hydronium ion. In a condition in which starch is present, the blue complex of I_3^- -starch then forms. Linear calibration, based on the Beer's law, can be obtained from a plot of the relationship between the absorbance of the complex and the iodate concentration.

In our FI method, a sample plug of salt solution (made to approximately 6% (w/v)) is injected directly into a carrier stream which consists of 2.5×10^{-2} MKI in 6% (w/v) NaCl. The zone in the carrier line is then merged and mixed with a continuous flowing stream that contains starch and acid. Detection of the blue product in the FI manifold employs a colorimeter. In fact, a yellow LED can be an alternative light source, which will make the method even more, cost effective.

In the FI manifold, there are two injection ports. One is for injecting the liquid salt samples and standards. We use another injection valve for injecting a cleaning solution into the manifold. We observed that there was accumulation of tri-iodide starch complex on walls of tubing and the flow cell. This used to cause shift of baseline. We therefore present a very simple idea of cleaning off this deposit on the walls by injecting a small plug of thiosulfate solution. The purpose is to decolorize the blue complex deposit, by reducing tri-iodide (which intercalates inside the starch molecules) to iodide ion. We recommend an injection of thiosulfate solution after every sample injection. Injection of sample is usually carried out at approximately at 30 s intervals.

At the optimized condition, the calibration is perfectly linear in the range of 5.0×10^{-6} to 4.0×10^{-5} M: absorbance = $25,520[IO_3^-] - 0.052$, $r^2 = 0.999$. It is suspected that negative intercept may be caused by limitation in the reaction kinetics at low concentrations or it could be due to restriction of the dynamic range of the detector.

The proposed method although is simple but very efficient and precise (RSD = 0.66%). With this principle of detection, the method provides more rapid analysis than the former amperometric FI method. Our sample throughput is 65 injections/h. A detection limit as low as 2 mg I/kg is achieved. Successful validation of our method was accomplished using other two analytical methods, which are the conventional titration method and the potentiometric method that uses an iodide-selective electrode.

References

- 1) R.G. Dhaneshwar, A.V. Kulkarni, L.R. Zarapkar, *Analyst*, **112**, 1073-1074 (1987).
- 2) R.K. Chadha, J.F. Lawrence, *J. Chromatogr.*, **518**, 268-272 (1990).
- 3) A. Cerda, R. Forteza, V. Cerda, *Food Chem.*, **46**, 95-99(1993).
- 4) P. Cunniff (Ed.), *Official Methods of Analysis of the AOAC*, 16th edn., AOAC Inc., Virginia, 1995, p.31 Chapter 11.
- 5) J. Jakmunee, K. Grudpan, *Anal. Chim. Acta*, **438**, 299-304 (2001)
- 6) S.K. Scott, *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemistry Kinetics*, Oxford University Press Inc., New York, 1994, p.11