

水質分析に用いられる FIA

樋口 慶郎

エフ・アイ・エー機器 (株) : 114-0003 東京都北区豊島 6-15-9

1. はじめに -FIA による化学分析の高度化, 自動化, ゼロエミッション化-

1975 年 Ruzicka, Hansen により報告されたフローインジェクション分析法 (Flow Injection Analysis, FIA) は¹⁾, 分析の迅速化, 簡便化という機能に加えて分析の感度, 精度, 正確さの向上を志向した化学分析の「高度化」を推進するための有効な方法のひとつである。一般的なバッチ式手法が“反応が完全に終結した状態”を測定に用いるのに対して FIA では“反応が定常状態に移行しつつある過渡的な状態”を意識的に利用しようとするものであり, 分析を迅速に行なうことができる。さらに, 送液ポンプの流路数や流量, 反応コイルの長さ, 内径, 材質, 巻き方, 試料注入量などの条件を変えることで千差万別のピーク形状を得ることができるが, FIA ではピーク形状に影響を及ぼすさまざまな条件を厳密に同一とすることが可能で, 極めて再現性の良いピークが得られ, 相対標準偏差を 1%以下にすることはさほど困難なことではない。一方, 分析感度は採用する化学反応に依存することはもちろんであるが, FIA における検出は, 連続流れの状態を基底状態として, 得られる信号変化を読み取ることが基本とされていることから, 安定したベースラインからの微小の変化量を検出することが可能となり, 結果的に分析感度の向上につながる。これらは, FIA の原理が“再現性の良い流れ, 再現性の良い試料注入”の前提のもとに成り立っていることによる効果の発現である。

また, 近年実際の分析現場においては熟練技術者の不足傾向を補うことや省力化・省人化などを目的とした分析作業の「自動化」の要求も強い。FIA 本来の機能, 特長を考えると「高度化」及び「自動化」を両面から推進するのに最適な分析技術であることは明らかである。

さらに, ゼロエミッション構想 (ZEC, 廃棄物は有効利用し, あるいはリサイクルなどによりゼロを目指し, 環境負荷も極力低減しようとする構想) も人類社会の持続的発展のための重要な課題であり, FIA は ZEC を推進するにも最適な手法であるともいえる。FIA は現在, 環境分析, 臨床分析はもちろんのこと, 製造現場における工程管理・品質管理, さらに基礎研究分野における物理化学測定など広範囲にわたって利用されている。その背景には

FIA の実際分析における前述のような利点が認識されてきたことに加え, 最近の FIA のハード面 (ポンプ, 検出器, オートサンプラーなどの装置に関するもの) 及びソフト面 (新しい反応系の開発, 反応試薬の開発, オンラインデバイスや流路系の設計など) での進歩が大きく寄与している。

本稿では, FIA の特徴と利点について簡単に述べ, 水質分析に適用する際重要な要件となる FIA の公定法化の現状を紹介する。さらに環境負荷物質として常に注目されている窒素, リン化合物を中心に実際に水質分析に適用されている FIA の例を紹介する。

2. 水質分析における FIA の特徴

2.1 オンライン前処理技術

化学分析の「高度化」, 「自動化」を推進するためには様々な前処理技術や検出に用いる反応試薬, 化学反応系の選択が重要なポイントである。そのためには高機能なオンラインデバイスの開発が不可欠である。FIA は“様々な前処理操作を流路の中で自動的に容易かつ再現性良く行なうことができる”という特徴を有している。反応を促進する最も一般的な方法は“加熱”であり, FIA ではこの加熱操作は反応チューブを空気, 水またはオイルを用いた恒温槽に浸す, あるいはアルミニウム製の加熱ブロックに巻くだけで簡単に行なうことができる。加熱操作の代わりに低圧水銀ランプにより発生する“紫外線エネルギー”や“マイクロウェーブのエネルギー”を利用する方法もある。これにより加熱操作よりも装置条件は温和になり, 安全性の向上につながる。溶液から目的成分のみを分離・濃縮したり, 妨害となる共存物質を分離・除去する手段として“抽出”は有効な方法である。FIA では水相と有機相を混合するためのセグメンターと疎水性物質のみ透過できる膜を挟み込んだ相分離器を用いればオンラインでの抽出操作が可能である。FIA では, 操作は閉鎖系で行なわれるので, 有毒な有機溶媒に曝露される危険性は極めて少ない。さらに廃液量もバッチ式手法に比べて少ない。一方, 気体のみ透過できる透過膜や膜チューブを用いた“ガス拡散法”は, ガス拡散デバイスをオンラインに組み込むことにより, 目的成分を試料溶液から気体の形で容易に分離することがで

きるので、化学反応によって気体を発生する物質に対して非常に特異的な分析法とすることができる。チューブに特定の充填剤を詰めた“反応カラム”を流路に組み入れることにより、その機能をオンラインで利用することができる。例えば、カドミウム-銅還元剤を詰めてオンラインで硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元できる。また、酵素を固定化してカラムに充填すれば、酵素の特異反応により高選択的な定量を可能にする。カドミウム-銅還元カラムの代わりに紫外線を照射することで硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元することもでき、有害な廃液を出さない安全でクリーンな定量法への転換も可能である。これらの FIA 前処理技術を有効に利用することで、特定成分の一層の高感度化や高精度化、また共存する成分からの妨害除去が可能になる。具体的な応用例については後述する。

2.2 化学分析の自動化

近年、実際の分析現場においては、熟練者の不足に加え、省力化・省人化などを目的とした分析操作の自動化の要求はますます強くなっている。分析操作を[試料の採取・導入部] - [分析部] - [データ処理部] という一連のプロセスで見た場合、FIA では、流れに試料液を注入したあとは、分析対象物質の検出が一連の流れの中でオンラインで行うことができるという FIA 本来の機能が発揮される[分析部]の自動化が数多く議論されてきた。しかし、近年の自動化に対する要望は、試料の採取から最終の濃度計算、さらに管理しようとする対象への情報のフィードバック機能の付与である。最近の分析機器全般のハード、ソフト両面の進歩により、FIA にも応用可能な装置も増え、さらに FIA 独自の技術開発が進み、[試料の採取・導入部]及び[データ処理部]の機能が充実してきており、測定目的に応じた自動化が選択できるようになった。[試料の採取・導入]については2つの要求がある。ひとつ

は多試料の連続注入を必要とするもの。一方、定められた測定点において直接、連続・自動的に試料を採取して[分析部]に導入することを目的とするもので、いわゆるオンラインモニタリング装置に組み込まれる。前者については従来から HPLC などに用いられているオートサンプラーが利用できるが、FIA の特長を生かすためには迅速な機械操作と定量性の向上がさらに求められる。後者について図1に示すフローシステムを例に説明する。まず、3種類の標準液を順次採取・導入し、その後にサンプルを分析部に導入する。これを1サイクルとして例えば30分間隔でその操作を繰り返すもので、得られるフローシグナルを図2に示す。試料の採取・導入部の装置構成はサンプリングポンプ(ペリスタポンプで充分)と2つの自動切換バルブ(この場合1-4方と6方バルブ)から成る極めて簡単なもので各々の動作を自在に制御できる機能が必要である。

[データ処理部]としては HPLC などでも広く普及している簡単なデータ処理装置が利用されてきたが、現在ではデータの取得、ピーク高さ・面積の計算、検量線の作成、定量計算などの解析、それらデータの保存、レポート自動作成まで行なうことのできる機能を備えた FIA 専用のデータ処理装置も市販されている。一方、オンラインモニターでは、得られる分析データがそのまま連続的にフィードバックされ、測定対象の管理・制御が行なえるまでの機能を付加することも要求されるようになってきている。

3. フローインジェクション分析法の公定法化

3.1 海外における現状

現在、世界的な趨勢として、グローバルスタンダードへの対応が急ピッチで検討されている。水質分析で言えば、例えば、アメリカにおける環境水分析のバイブルともいわれる“Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water”や、ISO(国際標準化機構)などが挙

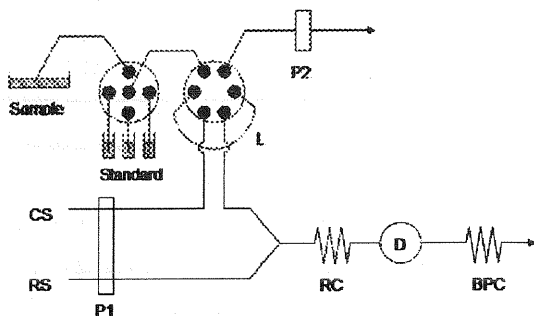


図1 自動サンプリングフローシステム例

CS: キャリアー溶液(H₂O), RS: NO 試薬溶液(SA+NEDA)
RC: 反応コイル (0.5mm i.d. × 3m), BPC: 背圧コイル (0.25mm i.d. × 1m)
P1: ダブルプランジャーポンプ(0.5mL min⁻¹ × 2), P2: ペリスタポンプ
D: 検出器(540nm), L: サンプルループ (100 μL)

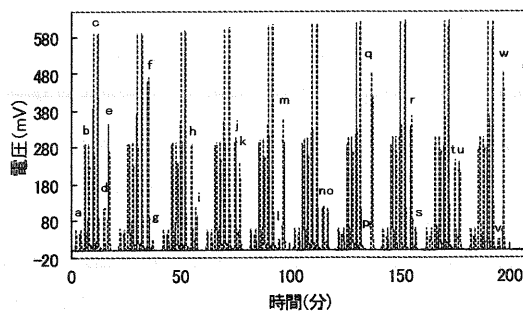


図2 連続モニタリングフローシグナル例

[N-NO₂⁻], ppm a: 0.1, b: 0.5, c: 1.0, d-w: 擬似サンプル

げられる。Standard Methods では、20th Edition, 1998 年版に始めて FIA が採用された。「Inorganic Nonmetallic Constituents」(Part 4000)の項目に FIA が PROPOSED という形で規格化されている²⁾。採用されている項目および分析原理の概略は、臭化物イオン(クロラミンT/フェノールレッド吸光光度法)、シアン化物(ピリジン/バルビツル酸吸光光度法)、塩化物イオン(チオシアン酸水銀吸光光度法)、フッ化物イオン(イオン電極法)、窒素化合物(紫外線分解/吸光光度法、加熱分解法)、アンモニア(インドフェノール吸光光度法)、硝酸イオン(カドミウム・銅還元吸光光度法)、リン(モリブデンブルー法、紫外線分解/吸光光度法)、シリカ(モリブデンブルー吸光光度法)、硫化物イオン(吸光光度法)、硫酸イオン(バリウム/MTB 吸光光度法)である。一方、ISO においても TC147-Water quality 規格で FIA の採用が急ピッチで検討されている。これまでに検討され、規格化あるいはそれに近い段階まで進んでいる項目は、硝酸、亜硝酸、アンモニア、リン、シリカ、フェノール、シアン化物、塩化物イオン、陰イオン界面活性剤などである。いずれの場合も FIA 方式(FIA と明記されている)とオートアナライザー方式(ISO では continuous flow analysis, CFA という表現が使われている)の併記でひとつの対象項目が形成され、FIA と CFA は同じ分析原理を利用している場合が多い。

3.2 日本における現状

1975 年、FIA が登場して以来、日本工業規格(JIS)においては他の分析方法の歴史と比較しても早い時期といっている 1989 年(平成元年)に「フローインジェクション分析方法通則, K0126」が制定された。この段階で広く実際現場の分析に用いられる土台は整い、その後約 10 年が経過し、装置や分析方法の進歩に伴って修正・追加を必要とする部分が生じてきたため、平成 13 年 3 月 20 日付で「JISK0126:2001 フローインジェクション分析方法通則」として改正された。そして、次の段階として「工業用水試験方法, K0101」や「工場排水試験方法, K0102」への個別規格化が強く望まれるところである。

国際的な標準化の流れに対応すること、及び我が国においても FIA を広く一般の分析現場で利用される方法とするために、FIA 研究懇談会の中に、FIA の公定法への個別規格化推進のための検討を重点的に行うことを目的とする専門分科会(公定法化分科会、委員長河野拓治筑波大学教授)を 1995 年に組織し、これまで公定法化推進の妨げとなっている問題点の把握やその対策について具体的に検討を行ってきた。現在は小熊幸一千葉大学教授を委員長に、技術的な助言はもとより内外の公定法や行政を含めた

各機関の動きに詳しい川瀬晃氏(セイコーインスツルメンツ)にも協力をお願いして、FIA を取り扱う企業の代表を加え、約 10 名の委員で活動を行なっている。その活動の一環として、1995~1996 年に大学、官庁、民間会社の協力を得て「水試料中の窒素、リンの FIA 計測法の第 1 回クロスチェック」を実施して、FIA の精度管理の立場から評価を行った。引き続いて公定法化分科会では、1997~1998 年には実際の公定法への規格化を想定して、各測定機関の間で比較的手法の統一が図りやすく、かつ環境分析において必須の項目である硝酸、亜硝酸イオンに分析対象を限定して、河川水試料について第 2 回目のクロスチェックを行った。それらの結果については後述する。このような公定法化分科会の活動が大いに寄与した成果のひとつとして、上水試験方法(日本水道協会)の最新の 2001 年版で、はじめて 10 項目について「連続流れ分析法」という表現で FIA が採用された。特に改正の主旨である「自動化の推進」という観点で FIA の有用性が認められたものである。採用された項目は非金属イオンのフッ素、リン酸イオン、全リン、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性及び亜硝酸性窒素、全窒素、シアン、有機物のフェノール類、陰イオン界面活性剤の合計 10 項目である。分析原理は、すでに採用されているバッチ式用手法と同一のもので、検水の採取から濃度計算までを自動化したものという規定である。その他の公定法では下水道試験方法(日本下水道協会, 1997 年版)や河川水質試験方法(建設省河川局監修, 1997 年版)に連続自動分析装置や自動分析法という名称で、非金属イオンの項目を中心に採用されている。このように水質分析の現場では、実際の運用にあたっては測定手段として FIA を選択することができる下地は出来上がっている。

4. フローインジェクション分析法の水質分析への適用

4.1 窒素化合物の分析

4.1.1 亜硝酸、硝酸イオン

亜硝酸イオンの定量には、スルファニルアミドと N-1-ナフチルエチレンジアミンのジアゾ化カップリング反応を利用する吸光光度法が広く利用されている³⁾。この反応を FIA に応用する際の流路には、最も一般的なキャリアー溶液と試薬溶液からなる 2 流路系を用いる。例えば水道水質に関する監視項目として亜硝酸性窒素が規定され、その基準値は 0.05ppm 以下と設定されている。その際、実際の分析現場では、十分の 1 の濃度、すなわち 5ppb 程度の検出が要求される。図 3 に亜硝酸態窒素 5ppb 標準液を 10 回注入した時のフローシグナルを示す。この場合、要求を満たすだけの十分な検出感度を有しており、かつ相対標準偏差 0.60% (n = 10) と再現性も良好である。本法

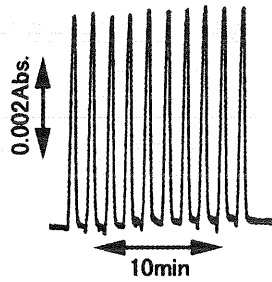


図 3 フローシグナルー硝酸イオンの高感度検出—
[N-NO₂]: 5ppb RSD = 0.60% (n=10)

を採用すれば、例えばイオンクロマトグラフィーでは分離検出が困難な高濃度塩化物イオンを含むような試料の分析も容易に可能である。これは、利用する化学反応系が亜硝酸イオンにのみ高い選択性を有しているからにほかならない。すなわち FIA は、クロマト技術による分離とは異なり、「化学反応による選択的検出」を基本としている点が最大の特徴であり、適応サンプルによっては極めて有効に機能を発揮する。

硝酸イオンの定量は、Cd-Cu 還元カラムで亜硝酸イオンに還元した後、前述の亜硝酸イオン定量法を利用する方法が一般的である。この方法においては硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元を再現性良く定量的に行うことが最も重要な点である。JIS などの公定法で採用されているバッチ式手法では、Cd-Cu 還元カラムが使用を重ねることにより次第に劣化し、還元の再現性と効率が悪くなる場合が多い。従ってその都度、還元率のチェックを行い、カラムの洗浄・再活性化を施す必要があり、これらの操作は煩雑で時間・労力を必要とし、また多量の cadmium 廃液の処理などの点で問題も多い。図 4 に粒径 0.5~2mm の Cd-Cu を内径 2mm のガラス管 (10~15cm) に充填したカ

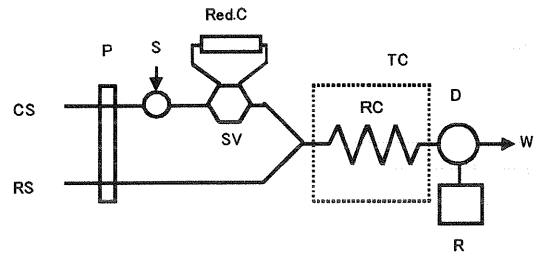


図 4 硝酸イオン定量用フローダイアグラム

CS: キャリヤー溶液 (EDTA+NH₄Cl), RS: 試薬溶液 (SA+NEDA), P: 送液ポンプ (1.0ml/min), S: サンプルインジェクター (100 μl), SV: 六方切り替えバルブ, Red.C: Cd-Cu 還元カラム, TC: 反応恒温槽 (40°C), RC: 反応コイル (0.5mmi.d. × 2m), D: 検出器 (540nm), R: 記録計, W: 廃液

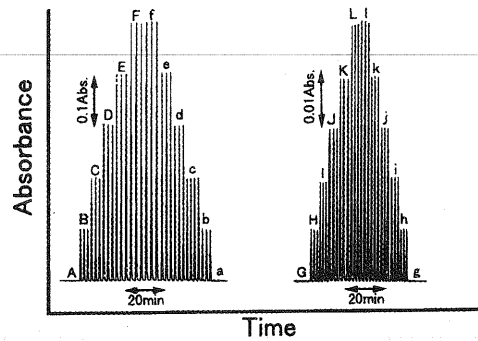
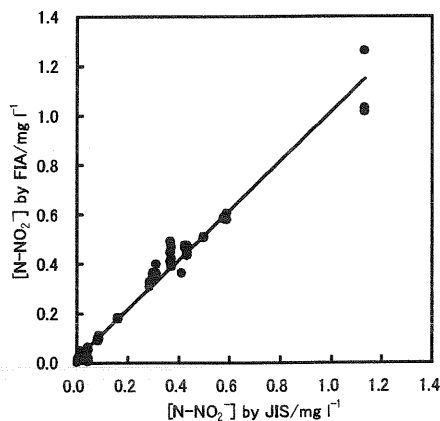


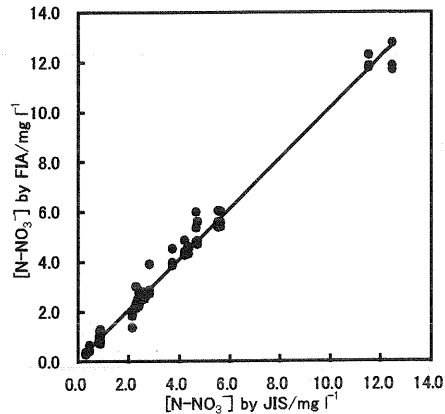
図 5 硝酸イオン、亜硝酸イオンのフローシグナル

[N-NO₂]/ppm A: 0, B: 0.2, C: 0.4, D: 0.6, E: 0.8, F: 1.0
[N-NO₂]/ppm a: 0, b: 0.2, c: 0.4, d: 0.6, e: 0.8, f: 1.0
[N-NO₂]/ppb G: 0, H: 20, I: 40, J: 60, K: 80, L: 100
[N-NO₂]/ppb g: 0, h: 20, i: 40, j: 60, k: 80, l: 100

ラムをオンラインに組み込んだ硝酸イオン定量用フローダイアグラムを示す⁴⁾。この FIA では、キャリアー溶液中に EDTA などを含む還元カラム活性化剤を共存させることにより、ほぼ定量的な還元率を維持することができ、多数の試料処理を再現性良く、効率的に行うことができる。これは、すなわち“前処理操作のオンライン化”，“試料の



$$y = 0.9983x + 0.0158 \quad (r = 0.9901, n = 69)$$



$$y = 1.0107x + 0.0424 \quad (r = 0.9933, n = 72)$$

図 6 亜硝酸、硝酸イオン定量における共同試験 —FIA法と公定法との相関—

少量化”という FIA の利点をうまく利用することで実現できたことである。実際のフローシグナルの一例を図 5 に示す。同じ濃度の亜硝酸イオンと硝酸イオンのピーク高が等しいことは、還元率が 100%であることを示している。本法では 1 時間当たり 30~40 検体の定量が可能で、その際のカドミウム廃液はわずかに 60ml であり、濃度も低い。図 6 には前述の公定法化分科会において、河川水試料中の亜硝酸、硝酸イオンの定量に関する共同試験を行なった結果の一例を示した⁵⁾。各測定機関でそれぞれの FIA を用いて定量した値と、バッチ式用手法の公定法による定量値の間には良好な相関関係があることが証明された。

一方、硝酸イオンの還元を有害なカドミウムを用いる代わりに、紫外線を照射して行う方法が開発されている。低圧水銀ランプにテフロンチューブを巻き付けただけの簡単な紫外線照射装置を用いるもので、Cd-Cu カラムの代わりにオンラインに組み入れるだけで、再現性良く硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元することができる。実際の環境水

の定量においても、その測定値は Cd-Cu 還元法による測定値と良い一致を示すことが実証されている。この方法は有害物質を使わず、安全でクリーンな定量法として今後大いに注目される⁶⁾。

4.1.2 アンモニア

アンモニアの定量法としては次亜塩素酸イオンの共存下、フェノールと反応して生じるインドフェノールブルーの吸光度を測定するのが一般的である。しかし、この発色反応は有機化学反応であるために、当然のことながら、反応時間、反応物質の純度と濃度、pH や温度などの影響を非常に受け易く、バッチ式用手法で分析精度を維持するためには熟練と労力を要する分析法のひとつである。このようなバッチ法の欠点を克服するためには FIA がまさに最適である。これは“反応の精密制御”を容易に可能にするという FIA の特長を利用する。インドフェノールブルー法はしばしば FIA に応用されてきたが、試薬の安定性にやや問題がある。その点を改良したのがフェノールの代わりに

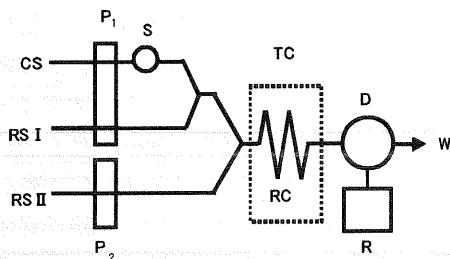


図 7 アンモニア定量用フローダイアグラム

CS: キャリヤー溶液(H₂O), RS I: 試薬溶液 I (サリチル酸ナトリウム+ニトロプルシッドナトリウム), RS II: 試薬溶液 II (次亜塩素酸ナトリウム / NaOH 溶液), P₁: 送液ポンプ 1 (0.5ml min⁻¹ × 2), P₂: 送液ポンプ 2 (0.5ml min⁻¹), S: サンプルインジェクター, TC: 反応恒温槽 (50°C), RC: 反応コイル, D: 検出器 (660nm), R: 記録計, W: 廃液

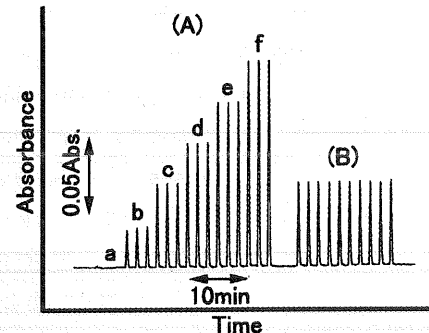


図 8 アンモニウムイオンのフローシグナル

(A) 検量線シグナル [N-NH₄⁺] / ppm a, 0; b, 0.2; c, 0.4; d, 0.6; e, 0.8; f, 1.0
(B) 再現性テスト [N-NH₄⁺] = 0.4ppm RSD = 0.26%

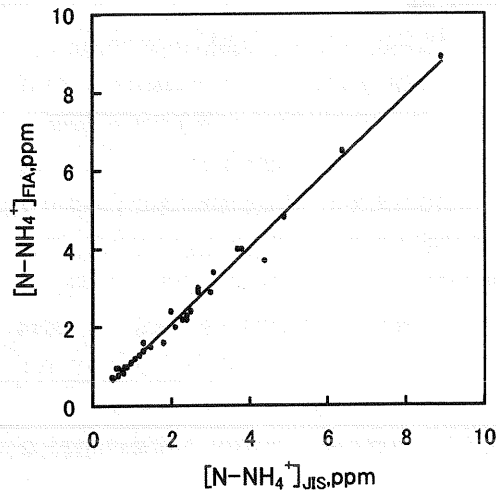
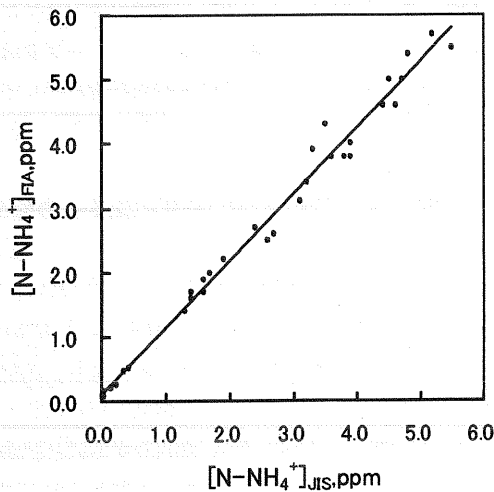


図 9 アンモニア定量における FIA と公定法の相関

[N-NH₄⁺]_{FA}: FIA によるアンモニア態窒素の定量値 [N-NH₄⁺]_{JS}: JISK0102 による定量値

(a) 河川水; n = 36, r = 0.99, y = 1.04x + 0.0973 (b) 海水; n = 32, r = 0.99, y = 0.973x + 0.137

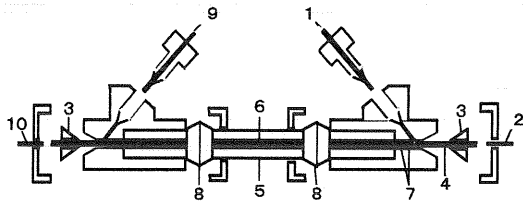


図10 ガス拡散セルの構造

1. キャリヤー溶液入口, 2. 試薬溶液入口, 3. フェラル,
4. 多孔質PTFEチューブ, 5. ガラス管, 6. 試薬溶液の流れ,
7. キャリヤー溶液の流れ, 8. フェラル, 9. キャリヤー溶液排液,
10. 試薬溶液出口, 検出器へ

サリチル酸ナトリウムを使う方法である⁷⁾。図7にアンモニア分析のためのフローダイアグラム、図8にフローシグナルの一例を示す。実際に河川水、海水中のアンモニアをサリチル酸ナトリウムを用いる FIA により定量した結果を図9に示す。FIA による定量値と JIS 法による定量値の間には良好な相関関係があることがわかる⁸⁾。

一方、アンモニアの定量においてはガス拡散法も有効である。ガス拡散/FIA 法は目的成分を気体に変化させ、多孔質 PTFE 膜やチューブを透過させた後定量する方法で、分析対象が化学反応により気体を発生する化学種に限られているため、共存物質の影響をほとんど受けず選択性に優れた方法である。アンモニアの定量法では ISO にこのガス拡散法が規定されている。図10に示すようなガス拡散ユニットを FIA オンラインに組み込んでシステムを構築する。筆者らは特にガス拡散/FIA の実用性に注目して開発を進めてきている⁹⁾。

4.2 リン化合物

4.2.1 オルトリン酸

リンの FIA 定量法は、ほとんどが酸性溶液中でオルトリン酸とモリブデン酸が反応してヘテロポリ酸のモリブドリン酸を生成する反応に基づいている。高感度化と共存物の妨害除去のために、ヘテロポリ酸生成後、アスコルビン酸や塩化第一スズを作用させ、還元生成物の形にしたモリブデンブルー法が最も良く用いられている。モリブデンブルーのモル吸光係数は $(1\sim 2) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度である。一方、モリブドリン酸とトリフェニルメタン系陽イオン染料のマラカイトグリーンの間で生成するイオン会合体のモル吸光係数は $(8\sim 9) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と数倍高感度となり、この反応を利用すれば ppb レベルのリン定量が可能となる¹⁰⁾。

4.2.2 全リン

環境水中でリンは、オルトリン酸の形のみならず、縮合

態や有機態など様々な形で存在している。したがって全リンの定量では、これら様々なリン化合物をいったん分解してオルトリン酸に変えた後定量を行う。公定法ではペルオキソ二硫酸カリウムを酸化剤としてオートクレーブ中で加熱分解する方法が採用されている。このバッチ式用手法は、操作の煩雑さに加え、加熱時間が30分であり、さらに放冷などの時間も必要となる。そこでこの加熱酸化分解法を FIA に応用してオンラインで全リンの定量を行うことが検討された。ペルオキソ二硫酸カリウムを分解試薬として用い、分解反応コイル(例えば内径0.5mm、長さ10~20mのPTFEチューブで構成)を140~160℃に加熱してオルトリン酸に分解した後に、モリブデンブルー法¹¹⁾やマラカイトグリーン吸光光度法で定量を行うことができる¹²⁾。この方法によれば、1検体当りの分析所要時間は分解も含めて4分とバッチ式用手法に比べ10倍以上の時間短縮を実現できる。

一方、150℃にも及ぶ強烈な加熱をして酸化分解反応を行うことは装置の安全面から厳密な注意を払う必要がある。そこで加熱の代わりに、紫外線を照射することにより酸化分解を行う全リンの定量法が開発された¹³⁾。この紫外線照射分解-全リン定量用フローダイアグラムを図11に示す。4Wの低圧水銀ランプに内径0.5mm、長さ5mのテフロンチューブを直接巻き付けた紫外線照射装置の中で0.5%ペルオキソ二硫酸カリウムの0.2M硫酸溶液を酸化分解試薬として用いることにより分解を行い、検出はモリブデンブルー吸光光度法で行う。図12にこのフローシステムによる検量線用フローシグナル例を示す。この方法ではトリポリリン酸やATPなど縮合リン結合をもつ化合物の加水分解が不完全ではあるが、グルコースのリン酸エステルやリボフラビン類、AMP、ホスホン酸など大半のリン化合物はほぼ定量的にオルトリン酸に分解できることがわかった。実際に、河川水など環境水中の全リンを紫外線照射分解法を用いて定量し、オートクレーブで分解を行う JIS 法と比較した結果、ほぼ良好な相関を示しており、紫外線照射分解法は実用的にも十分利用できることが判明した。

4.3 フローインジェクション分析によるその他の水質分析

FIA ではバッチ式用手法が確立されていれば、その原理をそのまま簡単に“FIA化”できる。これに加え FIA 独自の反応系、試薬系を開発することにより、高感度、高選択的で高精度な分析システムの構築も可能になる。

本稿では窒素、リンの FIA を紹介するにとどめたが、水質分析においては、これら以外にも数多くの応用例が報告されている¹⁴⁾。また、“FIA化”を検討しようとするとき、フローインジェクション分析研究懇談会編集の FIA

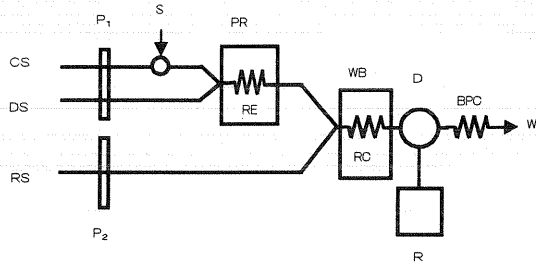


図 11 紫外線照射—酸化分解法による全リン定量用フローダイアグラム

CS:キャリアー溶液(H₂O), DS:分解試薬溶液(K₂S₂O₈-H₂SO₄), RS:モリブデンブルー試薬溶液, P₁, P₂:送液ポンプ(0.5ml/min×3), S:サンプルインジェクター (300 μl), PR:紫外線照射装置, RE:リアクター(0.5mmid.×5m), WB:水浴(70°C), RC:反応コイル(0.5mmid.×3m), D:検出器(830nm), R:記録計, BPC:背圧コイル(0.25mmid.×2m), W:廃液

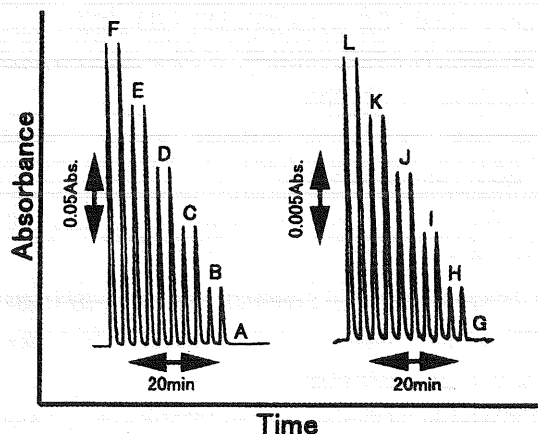


図 12 全リン検量線用フローシグナル
[P-PO₄³⁻]/ppm A:0; B:0.2; C:0.4; D:0.6; E:0.8; F:1.0
[P-PO₄³⁻]/ppb G:0; H:20; I:40; J:60; K:80; L:100

技術論文集¹⁵⁾は大いに参考になる。この論文集では日本の大学、研究機関及び企業で、これまでに開発された手法を、測定対象ごとに試薬の調製法から流路の構成、測定条件、フローシグナル例までが詳細にまとめられており、初心者から現場の実務者まで広く利用できる論文集となっている。

5. フローインジェクション分析法による水質分析の高度化へのアプローチ

FIA によればバッチ式用手法に比べて百分の1から百分の1の大幅な少試薬、少試料化が可能で、ゼロエミッションの観点からも推奨される分析手法として評価できる。しかし、例えば 1 ml min⁻¹程度の流速で二液を流せば、一時間当たり 120mlの廃液は排出されてしまうことになる。そこで近年、試薬・試料量のさらなる低減化が検討されている。流速で数 10 μl min⁻¹程度、試料量で数 10 μl 以下と従来型 FIA と比較しても、さらに百分の1以上低減化されたマイクロ FIA が開発され¹⁶⁾、一層のゼロエミッション化に向けて前進している。

また近年、“試料採取現場での簡便・迅速な測定”，すなわち“オンサイト分析”の要求が高まっている。電源の無い屋外での分析、濃度経時変化の強い化学種の分析、汚染源の特定や緊急性を要する分析などではオンサイト分析は必須となる。オンサイト分析装置の有すべき必要条件の、温度変化等の影響を受けにくく安定した測定ができること、小型・軽量で簡単に持ち運びができることやバッテリー駆動方式であること等を考慮した新しいタイプの“携帯型 FIA 装置”が開発されている¹⁷⁾。

6. おわりに

フローインジェクション法による水質分析について説明した。一般的概要及び実際例からわかる通り、FIA は水

質分析における感度、精度、正確さなど分析の質的向上に貢献し、さらには分析操作の簡便化、迅速化、自動化を可能にする。FIA は一般に装置構成が単純であり、その基本的概念及び原理を熟知していれば、目的とする分析装置を自分でも組み立てることができる。FIA による測定は、非常に単純であるが故に、その適用には十分な注意も必要である。水質分析への採用にあたっては、試料の状態、マトリックス、定量範囲等を十分考慮して、信頼できる最適の方法を採用すべきである。しかし早急に研究者及び実務者が FIA の標準化を推し進める必要がある。化学分析において、分析の正確さ、分析精度、感度の向上、分析操作の簡便、迅速化などを目的として化学分析の高度化を推進することは、我々分析化学に携わるものの重要課題である。またゼロエミッション構想を念頭にいた FIA の推進は、地球環境保全の立場からも重要な役割を果たさなければならないと考える。

文献

- 1) J.Ruzicka and E.H.Hansen : *Anal. Chim. Acta*, 78(1), 145~157(1975).
- 2) “Standard Method for the Examination of Water and Waste Water”, 20th Edition, edited by American Public Health Association (1998).
- 3) JISK0102 工場排水試験方法 (1998) など
- 4) 井上亜希子, 樋口慶郎, 玉之内啓満 : *J. Flow Injection Anal.*, 16(Supplement), 56(2000).
- 5) 樋口慶郎, 後藤良三, 河鳥拓治, 小熊幸一, 川瀬晃, 小倉久子 : *分析化学*, 49(1), 35~42(2000).
- 6) S.Motomizu and M.Sanada : *Anal. Chim. Acta*, 308, 406-412(1995).
- 7) H.Muraki, K.Higuchi, M.Sasaki, T.Korenaga and

- K.Toei : *Anal. Chim. Acta*, 261, 345~349(1992).
- 8) 樋口慶郎, 村木秀樹, 小川祐子: *J. Flow Injection Anal.*, 16(Supplement), 47(2000).
- 9) 樋口慶郎, 井上亜希子, 坪井知則, 本水昌二: *分析化学*, 48(2), 253~259(1999).
- 10) S.Motomizu, T.Wakimoto and K.Toei: *Talanta*, 30(5), 333~338(1983).
- 11) 伊永隆史, 岡田公子: *分析化学*, 33, 383~686(1984).
- 12) M.Aoyagi, Y.Yasumura and A.Nishida: *Anal. Chim. Acta*, 214, 229~237(1988).
- 13) K.Higuchi, H.Tamanouchi and S.Motomizu: *Anal. Sci.*, 14, 941~946(1998).
- 14) 本水昌二, 大島光子, 樋口慶郎: *環境と測定技術*, 25(2), 40~57(1998).
- 15) “創立 15 周年記念特集号技術論文集” *J. Flow Injection Anal.*, vol.16, Supplement.
- 16) 馬蘭, 樋口慶郎, 大島光子, 服部隆康, 本水昌二: *J. Flow Injection Anal.*, 15(1), 81~88(1998).
- 17) 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*, 48(5), 477~482(1999).

(Received November 18, 2003)

