

環境中の窒素, リン, 硫黄化合物のオンサイト化学分析: マイクロフローインジェクション法による高感度定量

馬 蘭*, 坪井知則**, 服部隆康***, 大島光子*, 高柳俊夫*, 本水昌二*

* 岡山大学理学部: 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

** 中国電力(株)技術研究センター: 739-0046 東広島市鏡山 3-9-1

*** 旭テクネイオン(株)科学機器工場: 800-0113 北九州市門司区新門司北 1-3-8

On-site chemical analysis for nitrogen, phosphorus and sulfur compounds in the environment: sensitive determination by microflow injection method

Lan MA*, Tomonori TSUBOI**, Takayasu HATTORI***, Mitsuko OSHIMA*,
Toshio TAKAYANAGI* and Shoji MOTOMIZU*

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

** The Chugoku Electric Power Co. Inc., Technical Research Center, 3-9-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-0046, JAPAN

*** Asahi Technicon Co. Ltd., Scientific Instrument Division, 1-3-8 Shinmojikita, Moji-ku, Kitakyushu 800-0113, JAPAN

In this paper, the authors studied a double-line microflow injection analysis system (μ FIA) which could minimize a sample size, reagent consumption and waste. The fundamental conditions for μ FIA/spectrophotometry were optimized. The analysis could be carried out using only 7 μ l or more of samples injected at each flow rate of 50 μ l min⁻¹. The μ FIA system was applied to the highly sensitive determination of nutrient species, such as nitrate, nitrite, ammonium and phosphate ions, as well as sulfate ion, in environmental water and atmosphere samples. For the miniaturization of μ FIA and the less consumption of electricity, the light emitting diodes (LED) were used for light sources. Nitrite was determined spectrophotometrically on the basis of a diazotization-coupling reaction, and nitrate was determined in the same manner as in nitrite after the reduction of nitrate to nitrite. For reducing NO₃⁻ to NO₂⁻ on line, a Cd/Cu reduction minicolumn was developed. The detection limits of nitrite and nitrate were about sub-ppb. Ammonia was determined spectrophotometrically on the basis of an improved indophenol-formation reaction by a three flow-line μ FIA. Ammonia in river water was determined at a rate of 30 samples per hour, and the detection limit was about 10 ppb levels. For the determination of phosphate ion, the formation of ternary heteropoly acid was investigated. The limit of detection was several ppb of phosphorus, and the sampling rate was 30 samples per hour: the method was applicable to environmental water samples. For the determination of sulfate ion, a barium chelate of dimethylsulfonazo-III was adopted in this research. The ion exchange column was installed in the line for on-line pretreatment, being able to remove the interferences from cationic ions. The detection limit of sulfate ion was about 100 ppb, which was enough sensitivity for environmental waters. The proposed μ FIA systems were applicable to the determination of phosphorus, sulfate, ammonium, nitrite and nitrate ions in environmental water samples. By using the developed systems, on-site analysis were also achieved.

1 緒 言

近年、地球規模の環境問題として、地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨、大気汚染、海洋汚染等が顕在化し、深刻な問題を提起している。これら環境問題は、ほとんど人間活動により排出された化学物質に起因している。このような諸問題を解決するためには、まず環境問題を引き起こす原因物質の存在形態、存在量等に関する正しい実態の把握が必要である。特に、大気、水環境中の窒素、リン、硫黄化合物は、地球温暖化原因物質であるばかりでなく、酸性雨原因物質でもある。現在窒素酸化物、硫黄酸化物などの酸性降下物による森林衰退が各国で起こり、憂慮されている。河川水は、酸性降下物の成分である硫酸イオン、硝酸イオンなどを含んでおり、河川水中のこれらイオンの定量は、酸性大気汚染物質観測の観点からも重要である。

窒素は生命体の重要な必須元素の一つである。窒素化合物（硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニア）の測定は、環境科学の諸分野において窒素循環系を明らかにする過程で重要な項目の一つとなっている。また、富栄養塩あるいは貧栄養塩の指標ともされており、迅速かつ高感度な分析法の開発が望まれている。水中のアンモニアは、微生物によるタンパクの分解により発生すると考えられており、アンモニアの検出は経時的に新しい汚染を意味している。これら窒素化合物は、試料の状態によっては測定室に持ち帰る間に著しい変化を起こすことがあり、信頼性の高い分析結果を得るためには試料採取現場での迅速な分析（オンサイト分析）が必要である。

リンはさまざまな化合物として地球上に

比較的広範囲に存在し、河川・湖沼水・海水には、農業排水、生活排水、工場排水などに起因するリンが流入している。その結果、リンの増加に伴う富栄養化による自然環境の破壊が問題となっている。窒素、リンによる湖沼、海洋等の富栄養化に起因する赤潮等の発生を防ぐためにも、正確で迅速な定量法開発が必要である。

現在、環境分析のみならず、様々な分析現場において、測定の迅速化・簡便化に加え、測定の精度・感度・正確さの向上を志向した化学分析の高度化が重要な課題となっている。さらに、分析の高度化の観点の一つとしてゼロエミッションを念頭においた微量試料、微量試薬への対応を行わねばならない。

フローインジェクション分析法（FIA）は、測定の迅速性と簡便性が主要な利点であり、反応試薬液、キャリアー液などの流量は通常 $0.5 \sim 1.0 \text{ ml min}^{-1}$ 、試料量は $0.1 \sim 0.5 \text{ ml}$ 程度で行なわれる。これら試薬及び試料量は通常のバッチ式分析法の $10 \sim 100$ 分の 1 程度の量であり、大幅な消費量の低減が達成される。しかも連続流れを用いるため分析は迅速で、前処理などもオンライン化し易いという利点もある。

本研究は、環境水（河川、海水、湖沼など）と大気中の微量有害物質（ NO_x 、 SO_x など）を分析対象としたオンサイト化学分析法の開発を目的とし、通常の FIA の利点を十分に活用した上で、微量試料で測定可能な流れ分析法のマイクロ化について検討した。特に、マイクロフローインジェクション分析システム（ μFIA ）に用いることができる検出反応系について検討した。

これまで、オンサイト分析とマイクロフ

ローインジェクションの両方を志向し、 μl オーダーの試料を用いて ppb オーダーの高感度分析を達成した研究は行われていない。著者らは、本研究においてこの双方を満足する窒素、リン、イオウ化合物の測定法を開発した。

2 携帯型オンサイト化学分析装置によるマイクロフロー分析法の検討

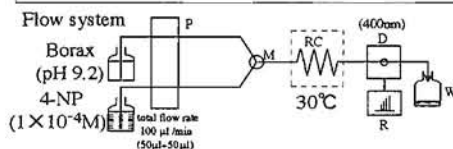
本研究では、オンサイト化学分析法開発の基本的理念として、次の点が満足されることを目指した。すなわち、従来の化学分析法と比較して、(1) 感度、精度の点で 10 倍以上優れていること、(2) 試料量、試薬量、廃液量などは 10 分の 1 以下であること、(3) 用いる器具・装置のかさ及び重さが 10 分の 1 以下であること、(4) 器具・装置は分析現場（オンサイト）へ容易に運べる携帯方式であること、(5) 12 V あるいは自動車用バッテリーでも稼働できること、(6) 野外における測定に耐えること、そして (7) 迅速に測定結果が得られること、である。これらの基本的理念を満たすため、通常の FIA (Conventional FIA: C-FIA) に優る性能で、しかも手軽に持ち運びできるシステム開発を目指した。これらの基本性能を有する装置 (Portable Micro Flow Analyser, 以下 μPFA と略) の開発は、旭テクネイオン製高速液体クロマトグラフ HC-2001 型の改良により達成した。送液ポンプは、既報の結果¹⁾を基に、1 ストローク当たりの吐出量を $2.5\ \mu\text{l}$ に改造し、ポンプヘッドは腐蝕に耐える PEEK (ポリエーテルエーテルケトン) 材を用いて製作した。試料注入バルブは、腐蝕に耐

え、しかもデッドボリウム（注）の小さいサヌキ工業製六方バルブ (デッドボリウム: $5\ \mu\text{l}$) に取り替え、 $15\ \mu\text{l}$ の試料ループを装着して用いた。吸光検出器は、水銀ランプを発光ダイオード (LED) に交換し、最適波長に相当する干渉フィルターを装着した。LED を光源に採用したことにより、省電力化、12 V バッテリー稼働が可能となり、さらに光源の安定化、長寿命など携帯・オンサイト使用に適するの多くの利点が生まれた。LED 以外の可視領域の波長における測定が必要な場合は、ハロゲンランプも使用できるが、電力消費がかなり大きくなる。フローセルは、微少容量型 (窓直径 $0.4\ \text{mm}$, 光路長 $3\ \text{mm}$, 容量 $0.38\ \mu\text{l}$) を用いた。流れ検出用送液ポンプ、試料注入バルブ、反応コイル、検出器などは、すべて耐薬品製樹脂の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) あるいは PEEK 製のチューブ、コネクターを用いて接続した。なお、サンプルループ、反応コイルなど試料分散に影響するチューブには内径 $0.25\ \text{mm}$ の PTFE チューブを用いた。また、野外測定における測定データの安定性、精度・正確さの確保等を考慮し、反応コイル恒温槽を装着した。この μPFA は、直流 12 V または交流 100 V で稼働し、フローシグナルの記録は、通常のストリップチャートレコーダー、メモリーカードまたはノート型パーソナルコンピュータにより行なうことができる。反応試薬液、キャリアー液などの流量は C-FIA の 10 分の 1 以下程度の $50\ \mu\text{l min}^{-1}$ とした。この流量で、通常は 1 分間当たり 1 試料の測定が可能である。Table 1 に、 μPFA を用いた場合の流れの混合状態を調べた結果を示す。基本的には二流路系を用い、一方 (キ

Table 1 Effect of length of reaction tube (0.25mm i.d.) on mixing of reagent and carrier streams

Length, cm		Noise level, Abs
30		4.3×10^{-4}
50		1.1×10^{-4}
75		0.9×10^{-4}
100		0.3×10^{-4}
150		0.3×10^{-4}
200		0.3×10^{-4}

Mean absorbance of background : 0.190 (ref, water)



キャリア：CS) に 10^{-4} M 4-ニトロフェノール水溶液 (酸型)，他方 (試薬液：RS) には 10^{-2} M ホウ砂溶液 (pH=9.2) を流し、反応コイル長を 30~200 cm の範囲で変えて、混合状態を調べた。反応コイル長にかかわらず安定した流れとなっており、また反応コイルが長くなるにつれて、混合が良くなっていることが分かる。この場合のバックグラウンドの吸光度 (対照：水) は 0.19 程度であるが、反応コイル 50 cm でノイズレベルは約 10^{-4} 吸光度単位、即ち未混合割合は約 0.05% (= 1 / 1900) となり、十分混合されていることが分かる。安全のため、反応コイルは 75 cm (内径 0.25 mm) を用いることとした。なお、本実験では、ハロゲンランプ (400 nm 干渉フィルター) を光源として用いた。Fig.1 には、基本的二流路系を用い、CS には水、RS にはホウ砂溶液 (pH=9.2) を流し、CS に試料の 4-

ニトロフェノール (酸型) 20 µl を注入した時のフローシグナルを示す。この場合の検出限界 (S/N=3 に相当) は 3×10^{-7} M となった。

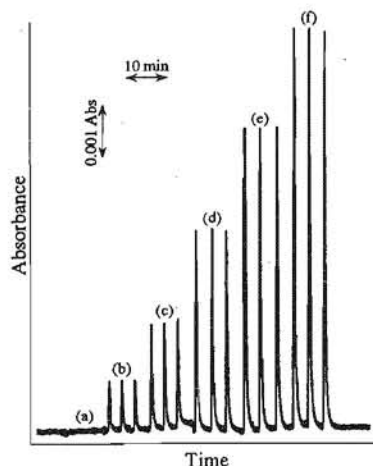


Fig. 1 Flow signals for 4-nitrophenol obtained with µPFA
Carrier: H₂O; reagent solution: borax buffer (pH 9.2); sample (4-nitrophenol, 10^{-6} M): (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 4.0, (e) 6.0, (f) 8.0; wavelength: 400 nm.

以上述べたように、本研究開発のµPFAを用いることにより、従来法の利点を損なうことなく、試料量も少なく、廃液も大幅に低減でき、本研究目的の迅速オンサイト化学分析が可能となった。

3 大気及び水環境中の窒素、リン、硫黄化合物のオンサイト化学分析

本研究で開発したµPFAを用い、現在入手可能なLED (中心波長: 525 nm, 660 nm) に適する反応系について検討した。

3.1 亜硝酸イオンのオンサイト化学分析法

亜硝酸イオン (NO_2^-) のオンサイト分析

は水環境で重要であるのみならず、大気環境汚染物質の二酸化窒素 (NO_2 : 気管支炎、上気道炎を起こす。環境基準 0.04~0.06 ppm 又はそれ以下) の分析においても重要である。 NO_2 は次式に示すように水に溶解すると硝酸と亜硝酸に不均一化する。



従って、大気を吸収液 (水) と振り混ぜ、吸収液中の NO_2^- 及び NO_3^- を測定すれば大気中に存在している NO_2 量が分かる。亜硝酸イオンの定量には、スルファニルアミドとのジアゾ化、1-(ナフチル)エチレンジアミンとのカップリング反応により生成するアゾ化合物の可視吸収 (最大吸収波長: 538 nm) を利用した吸光光度法²⁾ が、感度的にもほぼ満足できる。また、中心波長 525 nm の LED に適合するので、この反応系を採用した。流路図を Fig. 2(a) に示す。

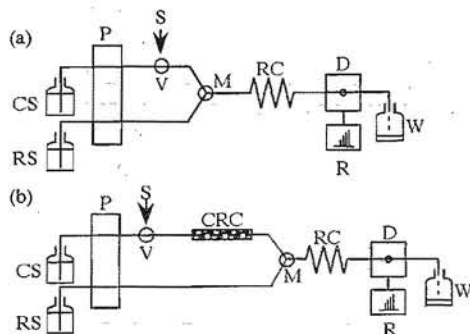


Fig. 2 Flow diagrams for nitrite and nitrate determination.

- (a) Nitrite determination;
 (b) Nitrate determination;
 CS: (a) H_2O ,
 (b) 10^{-3}M EDTA + NaCl + NaOH (pH = 8.1 ~ 8.4);
 RS: sulfanilamide (20g l^{-1}) + N-(1-naphthyl) ethylenediamine (NED) (0.5g l^{-1}) + Conc. HCl 25ml l^{-1} ;
 P: pump (each flow rate, $50\text{ }\mu\text{l min}^{-1}$);
 S: sample injection; V: six way injection valve ($20\text{ }\mu\text{l}$);
 CRC: cadmium reduction column ($0.5\text{mm i.d.} \times 10\text{cm}$);
 RC: reaction coil ($0.25\text{mm i.d.} \times 75\text{cm}$);
 D: detector (LED 525nm, filter 538nm);
 M: mixing joint; R: recorder; W: waste.

検出器には 538 nm の干渉フィルターを用

いた。亜硝酸イオンの検量線用フローシグナル例を Fig. 3 に示す。検量線は良好な直線関係を示し、検出下限 ($\text{S/N}=3$ に相当) は $5 \times 10^{-8}\text{M}$ であった。また Fig. 3 (f) の河川水試料のシグナル例から分かるように、

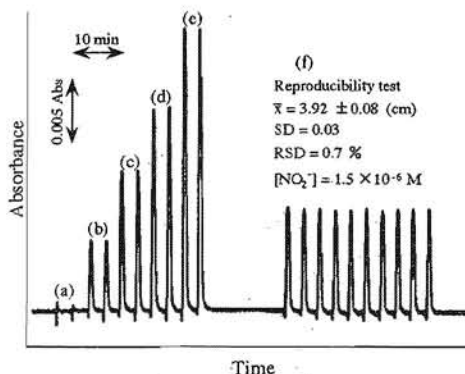


Fig. 3 Flow signals of standard samples and a practical sample for nitrite determination by micro flow-injection analysis with μPFA

Flow system: (a) in Fig. 2.

Sample ($[\text{NO}_2^-]$, 10^{-6}M): (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 3.0, (e) 4.0, (f) river water (Asahi River)

$\bar{x}$: mean value of peak heights; SD: standard deviation; RSD: relative standard deviation.

μPFA を用いれば、非常に精度良く微量の亜硝酸イオンが定量できることが分かる。大気中の NO_2 定量では、環境基準程度であれば、吸収液に 100~200 倍 (体積比) 濃縮すれば、 μPFA で定量可能となる。

3.2 硝酸イオンのオンサイト化学分析法

環境水中の可溶性無機態窒素化合物の大部分は硝酸態である。また大気中の NO_2 を水に吸収させれば、(1)式のように硝酸を生じるので、 NO_3^- を定量することにより NO_2 量を知ることができる。硝酸イオンの定量は、 NO_3^- をカドミウム-銅 (Cd/Cu) 還元カラムによって NO_2^- に還元後、ジアゾ化-カップリング/吸光光度法により行った。

(Cd/Cu)還元カラム法はFIA にもしばしば応用されている^{3) 4)}。本研究では、 μ PFA に使用可能な (Cd/Cu) 還元ミニカラムを作製し⁵⁾、Fig.2(b) の流路系を用いて硝酸イオンの 10^{-5} M オーダーの検量線を作成した (Fig. 4)。検出下限は 5×10^{-7} M であり、

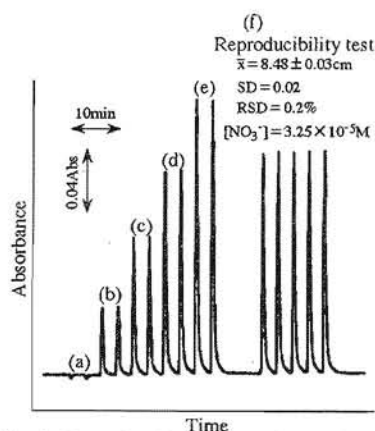


Fig. 4 Flow signals for nitrate determination. μ PFA with glass tubing column (powder Cd/Cu: 0.5mm i.d. $\times$ 10cm). Flow system: (b) in Fig. 2. Sample ($[\text{NO}_3^-]$, 10^{-5} M): (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 3.0, (e) 4.0, (f) tap water.

数十 ppb 程度の硝酸イオンが十分定量でき、環境水中の NO_3^- の定量に応用できる。実際試料として水道水を用い、10 回繰り返し測定の結果、 NO_3^- 濃度は 3.2×10^{-5} M で、相対標準偏差 (RSD) は 0.3% と再現性の良い結果が得られた。1 時間あたり 30 試料の測定が可能であった。 μ PFA を用いる NO_3^- の測定は、還元カラムを用いるため試料の分散が起こり、 NO_2^- の場合よりも検出限界は劣り、分析時間も少し長くなった。

3.3 アンモニアのオンサイト化学分析法

アンモニアの定量には、インドフェノール発色法を用いた。アンモニアは次亜塩素

酸ナトリウムによってモノクロアミンとなり、このモノクロアミンがフェノール類と反応して、インドフェノール型色素を生成する。この場合、ニトロプルシッドナトリウムを反応促進剤として添加した⁶⁾。本研究ではフェノール類としてサリチル酸を用い、生成するインドフェノール型色素の可視吸収 (吸収極大波長 660nm) を測定した。中心波長 660nm の LED が入手可能であり、

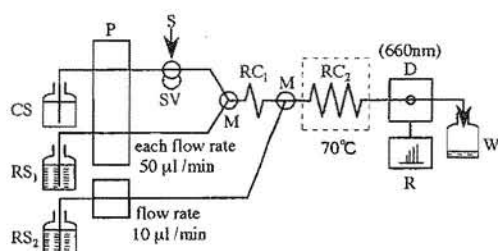


Fig. 5 Flow system for ammonium determination. CS: H_2O ; RS_1 : sodium salicylate (100g/l) + potassium sodium tartrate (18g/l) + sodium nitroprusside (0.75g/l); RS_2 : sodium hypochlorite (6% chlorine, 10ml) + 0.5M sodium hydroxide (990ml); P: pump; S: sample injection; SV: sample volume, 20 μ l; M: mixing joint; RC_1 : reaction coil, 0.25mm i.d. $\times$ 5cm; RC_2 : reaction coil, 0.25 mm i.d. $\times$ 120cm; D: detector; R: recorder; W: waste.

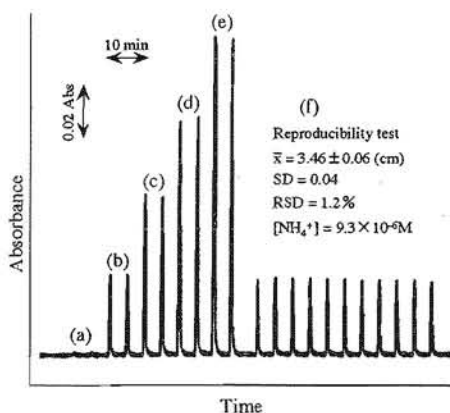


Fig. 6 Flow signals for ammonium determination with μ PFA using flow system in Fig. 5. Sample ($[\text{NH}_4^+]$, 10^{-5} M): (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 3.0, (e) 4.0, (f) river water (Asahi River); detector: 660 nm.

光源として最適である。本発色反応を用いる測定には、Fig.5 に示す三流路系を用いた。この流路を用いて得られた検量線用のフローシグナル例を Fig.6 に示す。検出下限は約 10 ppb であり、1 時間当たり 30 試料の測定が可能であった。実際試料として河川水中のアンモニアの定量を行った。10 回繰り返し測定の結果、アンモニアの濃度は $9.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ で、相対標準偏差 (RSD) は 1.2% であった。

3.4 リン酸イオンのオンサイト化学分析

リンの一般的吸光度定量法としては、オルトリン酸とモリブデン酸との反応生成物モリブドリン酸を用いるモリブデン黄法、これの還元生成物を用いるモリブデン青法 (還元剤の種類により極大吸収波長は 730nm またはそれ以上) がある。また、ヘテロポリ酸とマラカイトグリーンとのイオン会合体を利用する高感度法もある⁷⁾。このイオン会合体の吸収極大波長は 650nm で、モル吸光係数は $8 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、モリブデン青法の 5~10 倍高感度である。この反応は FIA にも既に応用されている^{1) 8)}。吸収極大波長も入手可能な LED (660nm) にほぼ一致し、高感度定量が可能であるが、リンの高濃度試料では反応コイル、フローセルへの吸着が認められ、ベースラインが若干ドリフトする。

現在入手できる LED 光源の最も長波長のものは 660nm である。この波長はモリブデン青法の最適波長よりも短波長であり、検出感度は低下するが、本研究では、簡便な発色法としてモリブデン青生成反応を用いることとした。還元にはアスコルビン酸

を用いた。この反応原理に基づくバッチ法では環境水中等に含まれる数十 ppb 以下のリンの定量には感度が不十分で、濃縮等の前処理が必要である。本研究では、金属イオンとしてアンチモンを加えることにより、三元ヘテロポリ酸を生成させ、反応速度の促進を図った。更に、反応コイル及びフローセルへの吸着を防ぐために試薬液に陰イオン界面活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム: LS) を加えた。以上の検討結果により、

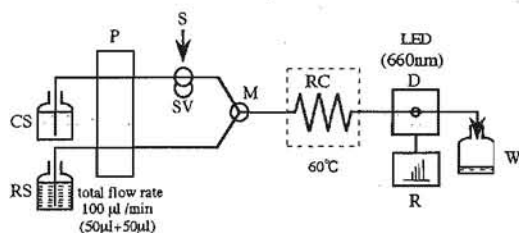


Fig. 7 Flow system for phosphorus determination. CS: H_2O ; RS: $0.008 \text{ M Mo} + 0.36 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3.0 \times 10^{-4} \text{ M Sb} + 9.0 \times 10^{-3} \text{ M L-Ascorbic acid} + 0.1\% \text{ LS}$; P: pump; S: sample injection; SV: sample volume, $20 \mu\text{l}$; M: mixing joint; RC: reaction coil, $0.25 \text{ mm i.d.} \times 75 \text{ cm}$; D: detector; R: recorder; W: waste.

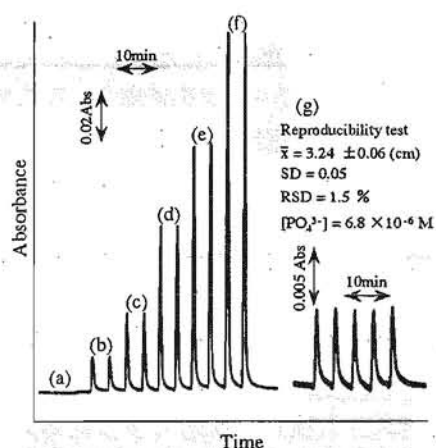


Fig. 8 Flow signals for phosphorus determination by the molybdenum blue method with μPFA . Sample (orthophosphate, 10^{-5} M): (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 4.0, (e) 6.0, (f) 8.0, (g) river water (Asahi River); detector: 660 nm (LED).

迅速性と感度向上が達成でき、数十 ppb のリン（オルトリン酸イオン）の定量が可能となった。Fig. 7 の μ PFA システムにより、オルトリン酸イオンの検量線を作成した（Fig. 8）。検量線は良好な直線性を示し、1 時間当たり 20 試料の分析が可能であった。本法により 10ppb 程度のリンも定量できることが分かった。実試料として河川水中のオルトリン酸イオンの定量を行ったフローシグナルを Fig. 8 (g) に示す、これから 6.8×10^{-6} M と定量され、相対標準偏差 (RSD) は 1.5% であった。

3.5 硫酸イオンのオンサイト化学分析

大気中の硫酸化合物 (SO_x)、特に二酸化硫黄 (SO_2) は健康への影響（気管炎、上気道炎）のほかにも酸性雨の原因物質となる。現在 SO_2 の環境基準は 0.04ppm 以下と決められている。硫酸化合物は、硫酸イオンにまで酸化され、吸光度定量される。本研究では、C-FIA を用いた硫酸イオンの測定法を再検討し、沈殿生成を伴う反応系の μ PFA への適用の可能性について検討した。使用できる LED を考慮し、ここでは硫酸イオンの測定法として、ジメチルスルホナゾⅢ (DMSⅢ) のバリウム錯体 (Ba-DMSⅢ) を試薬液とする方法を採用した⁹⁾。反応カラムとしては、硫酸バリウムを固定化したガラスビーズを PTFE チューブに充填し流路に組み入れた。キャリア溶液中に注入された試料は、 Ba-DMSⅢ 錯体を含む試薬流れと合流し、反応カラムに導入される。反応カラムを通過する間に硫酸バリウムの沈殿生成反応が進行し、 Ba-DMSⅢ 錯体（吸収極大波長 656nm 付近：青色）は DMSⅢ（酸性または中性溶液中で赤紫

色）となり、呈色変化を起こす。そこで、660nm の LED を用い吸光度の減少を測定した。この系では μ PFA システムに適用できるガラスビーズ充填ミニ反応カラムを作製した。これを流路に組み込むことにより、

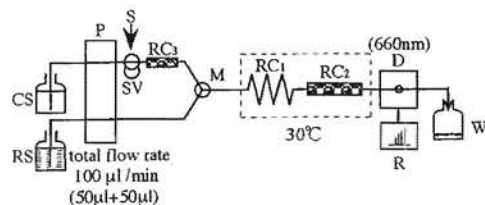


Fig. 9 Flow system for sulfate determination.

CS: H_2O ; RS: 0.01M DMSⅢ 4.5 ml + 0.01M BaCl_2 3.15 ml + 1M KNO_3 5 ml + 0.1M Chloroacetic acid 20 ml + Ethanol 800 ml + H_2O ; P: pump; S: sample injection; SV: sample volume, 20 μ l; RC1: reaction coil, 0.25mm i.d. $\times$ 30 cm; RC2: glass beads reactor column, 0.5mm i.d. $\times$ 20cm; RC3: cation-exchange resin column, 0.25mm i.d. $\times$ 4cm; M: mixing joint; D: detector; R: recorder; W: waste.

沈殿生成反応を伴う反応系においても μ PFA は有効に利用できることが分った。また、河川水中に共存する金属陽イオンの影響を除くため、ミニ陽イオン交換カラム

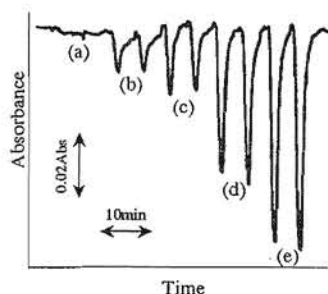


Fig. 10 Calibration graph for sulfate determination with μ PFA

Sample ($[\text{SO}_4^{2-}]$, 10^{-5} M): (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 4, (e) 6.

を装着した。これらのカラムを Fig. 9 に示したように流路系に組み込んだ。本システムにより得られた検量線用フローシグナル例を Fig. 10 に示す。 μ PFA により、河川水中の硫酸イオン測定が可能であり、50

ppb (S として) の検出限界が達成された。

4 結 語

本研究では、大気、水環境中の微量有害物質の高感度オンサイト迅速測定を目的として、携帯型マイクロフローインジェクション計測システムについて基礎検討を行ない、実用可能な分析法 (μ PFA) を開発した。本測定法により、試料量、試薬液、廃液も大幅に低減できた。開発した μ PFA を用いて、通常の場合は 1 時間当たり 60 サンプルの試料処理が可能となった。本測定法では、通常の FIA 法の利点を損なうことなく、簡便・迅速・高感度・高精度な測定が可能となった。既報の反応系を改良し、 μ PFA に適用できる様々なミニ反応器を製作することによって、実用分析的に十分満足できる方法とすることができた。本研究で開発した μ PFA は、大気、水環境中の窒素、リン、硫黄化合物の存在形態、存在状態、存在量の測定に応用可能である。

謝 辞

本研究は、財団法人 中国電力技術研究財団試験研究助成金 (平成 9~10 年度) により行われた。ここに深謝する。

文 献

- 1) S. Motomizu, M. Oshima, L. Ma : *Anal. Sci.*, **13**, Suppl. 401 (1997).
- 2) L. Anderson : *Anal. Chim. Acta*, **110**, 123 (1979).
- 3) A. Cerda, M. T. Oms, R. Forteza, V. Cerda : *Analyst* (London), **121**, 13 (1996).
- 4) JIS K 0101-3723, “銅・カドミウムカ

ラム還元—ナフチルエチレンジアミン吸光度法” (1991).

- 5) L. Ma, M. Oshima, S. Motomizu, T. Hattori : *Bunseki Kagaku*, **47**, 375 (1998).
- 6) H. Muraki, K. Higuchi, M. Sasaki, T. Korenaga, K. Tōei : *Anal. Chim. Acta*, **261**, 345 (1992).
- 7) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : *Analyst* (London), **108**, 361 (1983).
- 8) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : *Talanta*, **30**, 333 (1983).
- 9) S. Nakashima, M. Yagi, M. Zenki, M. Doi, K. Tōei : *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317**, 29 (1984).

(Received May 31, 1999)

(Accepted June 22, 1999)