

## フローバッチ分析による環境水分析システム

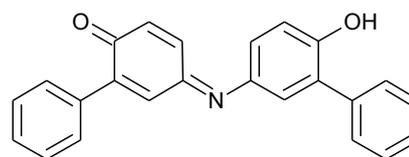
熊本大学大学院先端科学研究部基礎科学部門化学分野 大平慎一

環境試料を対象としたフローインジェクション分析法やシーケンシャルインジェクション分析法は、数多く報告されている。これらの方法では、検出反応が完了していない過渡的な状態でも再現よく検出できるため、高いスループットと精度が実現されている。一方で、一定流量で連続して流し続けることによる試薬消費量の増大、また、感度に直結する流量安定性の維持が長期モニタリングをする上では課題となる。最近、1組のセレクションバルブとシリンジポンプからなるシステムで試料と試薬を混合して検出器へ導入するフローバッチ分析により、連続的に環境水中アンモニウムイオンのモニタリングする手法が報告された [1]。

試料水によりシリンジポンプ内や吸光度セルを洗浄した後、3種類の反応試薬をシリンジ内に順次吸引した後、1秒間で試料を吸引して反応試薬と混合し、次の1秒間で吸光度検出用フローセルに押し出してセル内で反応させ、生じた呈色化合物の吸光度増加をモニターしている (Fig. 1)。吸引速度の最適化により、溶液の十分な混合がポンプのシリンジ内で実現されている。また、後述のアンモニウムイオン検出反応は、室温において15分程度で完了するが、20℃以上の場合に水温の影響がみられず、かつ反応が十分(90%)進んでいる5分を反応時間とすることで、スループットが向上されている。2.5 μMの標準溶液を繰り返し測定(n=11)した際の相対標準偏差も0.52%と良好な繰り返し性も得られている。1回の測定に要する試薬は、3種類の反応試薬を20–30 μLずつと少量であった。試料溶液は、次の測定試料をシステムの洗浄に使用するため、1回の測定に3 mLほど必要だが、豊富な河川水試料では問題とならない。むしろ、通常のSIAなどで用いられる洗浄用の純水が不要であるため、システム全体の小型化にも貢献している。シリンジポンプ1組で構成される

このシステムは、加熱反応コイルも不要で試薬消費量も少ないため、18 cm × 22 cm × 24 cmの可搬型ケースにすべて収められている。

本論文では、アンモニアの検出に、インドフェノール青吸光法におけるフェノールの毒性や次亜塩素酸の安定性といった課題を克服するために、*o*-フェニルフェノール (OPP)、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム (NaDDT)、ニトロプルシドナトリウム (NP) による発色反応が用いられている。NaDDTによりアンモニアから生じたNH<sub>2</sub>ClがOPPと反応し、さらにNPによる触媒作用でSchemeに示す呈色化合物を生じる。生じた化合物を波長700 nmにて検出すると、0–20 μM、600 nmで検出すると0–70 μMのダイナミックレンジが得られ、検出下限値は0.12 μMであった。



Scheme アンモニアのOPPによる呈色化合物

環境水中のアンモニウムイオンを長期にわたってモニタリングすることを目指したこのシステムにより、中国南東部の Jiulong River で2週間の連続測定が実施されている。期間中に行われた標準溶液による校正(n=15)において、20 μMにおける相対標準偏差が3.33%と安定した応答特性が示された。さらに、認証標準試料による念入りなシステムの評価が行われ(n=26)、本法による測定結果の信頼性が裏付けられている。フィールド測定では、溶存酸素(DO)も併せて測定されて、DOとアンモニウムイオンの濃度に負の相関が見られている。

シンプルで高い信頼性を有する本システムは、重量も4.8 kgであり、フィールドでのモニタリングに適している。また、呈色試薬や光源のLEDを替えることで他の成分にも容易に応用可能であることから、様々なターゲットへの展開が期待される。

なお、この論文の supporting information には、1978年から2018年までに出版されたFIAに関する総説(240本)がタイトルとともにリストとしてまとめられており、FIAの研究動向を探るのに有益である。

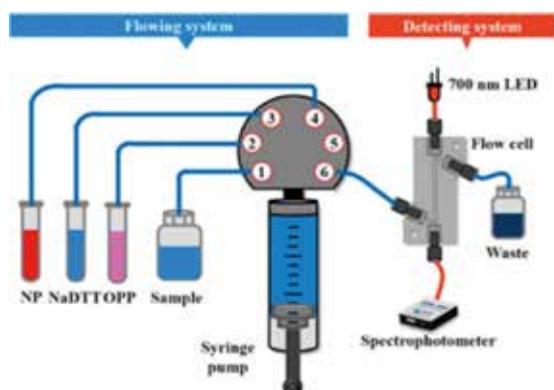


Fig. 1 フローバッチ分析システム

Copyright (2018) American Chemical Society.

[1] J. Ma, P. Li, Z. Chen, K. Lin, N. Chen, Y. Jiang, J. Chen, B. Huang, D. Yuan, *Anal. Chem.* **90**, 6431 (2018).