

---

## フローインジェクション法に基づく水圏環境の自動連続分析に関する研究

Studies on the continuous and automatic measurement for the trace substances in aqueous environment by Flow Injection Analysis

研究代表者	岡山大学理学部教授 Prof., Faculty of Science, Okayama Univ. Kyoji TOEI	桐 栄 恭 二
協同研究者	岡山大学工学部教授 Prof., Faculty of Engineering, Okayama Univ. Teruo TAKAHASHI	高 橋 照 男
	岡山大学理学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Science, Okayama Univ. Haruo MIYATA	宮 田 晴 夫
	岡山大学理学部助手 Assist., Faculty of Science, Okayama Univ. Shoji MOTOMIZU	本 水 昌 二
	岡山大学農業生物研究所助手 Assist., Institute for Agric. and Biol. Sci., Okayama Univ. Susumu NAKASHIMA	中 島 進
	岡山大学環境管理センター助手 Assist., Okayama Univ. Adminis. Center for Environ. Sci. and Tech. Takashi KORENAGA	伊 永 隆 史
	岡山大学理学部教務員 Faculty of Science, Okayama Univ. Mitsuko OSHIMA	大 島 光 子
	岡山大学環境管理センター技官 Assist., Okayama Univ. Adminis. Center for Environ. Sci. and Tech. Hisayoshi IKATSU	井 勝 久 喜

Flow Injection Analysis (FIA) is a new analytical technique, by which several tens samples can be analysed for one hour. Every small volume of sample (10-500  $\mu$ l) is used, and reagent solution consumed is generally less than 500 ml for 8 hours by continuous operation. FIA is applied conveniently to water sample in aqueous environment.

1) Chemical oxygen demand (COD): A fully automated system has been developed for the continuous determination of chemical oxygen demand (COD) in aqueous environmental samples by FIA. Both of a 1 mM potassium permanganate solution and 10% sulfuric acid solution containing 20% phosphoric acid are separately pumped up with a double reciprocating micro-pump at respective flow rates of 0.2 ml min<sup>-1</sup> and merged into a carrier stream. A 30  $\mu$ l of sample is injected into the flow of acid solution with an automatic sampling valve at an interval of 8 min and then mixed with the carrier solution. The mixture is passed through a reaction manifold made of

polytetrafluoroethylene tubing (0.5 mm × 50 m), which is immersed in a thermostated bath involving corn oil at 100°C. After reaction, the resulting solution is led into a spectrophotometric detection at 525 nm and COD values with this method are determined by using peak heights in the recordings.

2) Phosphate: Phosphate in waste water is one of nutrient and is controlled severely by law. The amount of phosphate is very small, for example 10–20 ppb in River Asahi. A flow injection analysis system for the determination of trace amounts of phosphate in river water has been developed. The phosphate is reacted with molybdate and Malachite Green in acidic medium to form a green species, the absorbance of which is measured at 650 nm. Phosphorus (as inorganic phosphate) can be determined at the level of several ng/ml in water. Analysis can be done at a rate of up to 40 per hour.

3) Nitrite and Nitrate: A system has been developed for the determination of nitrite and nitrate ions by FIA. The flow lines were made from polytetrafluoroethylene tubing. For the nitrite determination a 650  $\mu$ l of sample is injected into a stream of 0.04% *p*-aminoacetophenone solution in 47 mM hydrochloric acid, and flows down a mixing coil (1 mm i.d. × 1 m) in a thermostated bath at 45°C. The mixture meets a stream of 0.11% *m*-phenylenediamine hydrochloride solution in 1.2 mM hydrochloric acid. After the mixing coil (1 mm i.d. × 1 m, 45°C), the absorbance at 456 nm is measured by a spectrophotometer with a 10 mm flow-through cell (18  $\mu$ l) against water as reference. For the nitrate determination a 650  $\mu$ l of sample is injected into 1.2 mM EDTA carrier solution (pH 9.8) and passed through a copperized cadmium column (3 mm i.d. × 70 mm, particle size; 0.5–2 mm) to convert quantitatively nitrate to nitrite. Then, the carrier solution is merged into the stream of mixed reagent solution of 0.02% *p*-aminoacetophenone and 0.055% *m*-phenylenediamine in 24 mM hydrochloric acid. After the mixing coil (1 mm i.d. × 1 m, 45°C), the absorbance is measured at 456 nm. Sampling rate was 30 samples per hour.

4) Sulphate: Sulphate was determined in natural water samples by FIA using dimethylsulphonazo III as reagent. The interference by calcium was eliminated by a cation exchanger column inserted directly after the sample injection valve. In order to ensure high sensitivity and reproducibility it was necessary to saturate the carrier solution with barium sulphate and to fill the reaction coil with ethanol-water (1:1) when not in use. Standard deviations were 0.94–1.2% for 6–10 mg/l sulphate. The limit of detection was about 0.2 mg/l. The calibration graph was linear up to 14 mg/l.  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HCO_3^-$  and  $SiO_3^{2-}$  did not interfere in the normally occurring concentrations.

5) Chloride: Carrier solution (0.2 M nitric acid) and reagent solution (500 ml of 0.01 M silver nitrate, 75 ml of 1.6 M nitric acid and 25 ml of 1 g/l polyvinyl alcohol) were propelled by double plunger pump (flow rate 1.2 ml/min), and sample solution (500  $\mu$ l) was injected into the carrier stream. The two streams were mixed in 2 m Teflon tubing (1.0 mm i.d.) and the turbidity in stream was measured through a flow cell (18  $\mu$ l) at 440 nm. Among ordinary coexisting ions in river water,  $10^{-3}$  M silicate and  $10^{-3}$  M carbonate ion interfered. This interference could be eliminated by fitting ion-exchanger column into a carrier line. The calibration graph was linear in the range of 0 to 14 ppm.

6) Residual chlorine: City water always contains 1 ppm or less chlorine for sterilization. The residual chlorine was determined by Michler's thioketone spectrophotometrically. The peak height was proportional to the concentration of chlorine over the range of 0–1.5 ppm.

7) Borate: Fluorophotometric determination of boron existing as boric acid with chromotropic acid was examined by continuous flow system. The reagent solution was prepared by dissolving 0.073 g of chromotropic acid in 500 ml of acetate buffer solution (pH 6.1) containing 0.37 g of EDTA. A linear relationship was obtained between the peak height and boron concentration in the range of 0.5 ppb to 5 ppm.

8) Aluminium: In the proposed flow injection system, the reagent solution contains bromopyrogallol red, *n*-tetradecyltrimethyl-ammonium bromide and hexamine in 60% ethanolic solution, and the carrier solution contains acetate buffer, 1,10-phenanthroline and hydroxylammonium chloride. Sample solutions (160  $\mu$ l) acidified by sulfuric acid are injected and the peak absorbance at 623 nm is recorded. The detection limit is about 0.001 ppm.

## 1. はじめに

水圏環境の種々含有成分の計測は、分析化学、環境化学、地球化学、水質学、衛生工学などの広範な境界領域から求められている緊急課題であり、常時汚染状況などを監視できる態勢を整えることは、環境を護るために大切なことである。しかしこれには莫大な費用と時間を要するため、現時点では問題の生じた時にのみ集中して計測するという風に行なわれている。そこで新しい計測法としてフローインジェクション分析法に着目し、水圏環境中の微量成分の自動連続分析を目的として本研究を行なった。フローインジェクション分析法 (FIA) は1時間当たり数十試料の分析が可能であり、使用する試薬の量も極めて少なく済み、装置も比較的安価であって、最近急速にその利用が広まってきている方法である。

環境水中の汚染物質は時々刻々その量が増減しているため、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っ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すむが、多くの汚染源からの排水の場合は、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なわなければならない。このような場合に FIA は最適の方法であるといえる。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、FIA では1度にはただ1種類の成分のみが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、FIA 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。研究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なったのでそれについて報告する。

研究者らの用いた装置の概略を図1に示し、その原理を簡単に説明する。フローインジェクション分析法はキャリアー溶液 (CS) として適当な液体 (多くの場合蒸留水) を連続的に流しておき、この中へ一定量の液体試料を注入する (S)。別に試薬溶液 (RS) を流し、この両者が混合ジョイント (M) で混合されて、反応チューブ (RT) を通

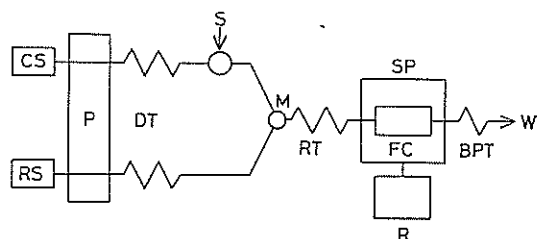


図 1. フローインジェクション分析法ダイアグラム

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, (φ0.5 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, (φ0.5 mm または 1 mm), SP: 分光光度計, FC: フローセル (18 μl), R: 記録計, BPT: 背圧チューブ (φ0.3 mm), W: 排水。

るとき、注入した試料溶液と試薬溶液とが反応する。この反応した溶液がフローセル (FC) を通過するに従って、吸光度、電極電位、その他のパラメーターの変化が連続的に記録計 (R) に記録される。記録計が示す典型的な信号はピーク状である (図 2 (a))。ピーク高が分析成分の濃度と比例し定量できる。この際用いられるチューブは主としてテフロン製であり、内径は 0.5 mm のものが多い。

## 2. 化学的酸素要求量 (COD)

瀬戸内海、東京湾および伊勢湾周辺の 20 都府県を対象に、昭和 56 年 7 月から化学的酸素要求量 (COD) について水質総量規制が実施されている。COD の計測には、COD 計、TOC 計、UV 計などが使われている。COD の自動連続測定には FIA が極めて有効である。

これまでの硫酸酸性過マンガン酸カリウム法を FIA に応用する際の種々の条件を検討した結果、硫酸アンモニウムを添加すると、反応時に生ずる二酸化マンガンの沈殿生成をある程度抑制できること、および硝酸銀を添加することにより有機物質の酸化をある程度促進できることが分かった。また、反応系に 10% のりん酸を添加すれば二酸化マンガンの沈殿生成をほぼ完全に抑制できることを見いだした。装置は図 1 の試料注入口 (S) に自動試料注入装置を取り付け、反応管 (RT) 50 cm

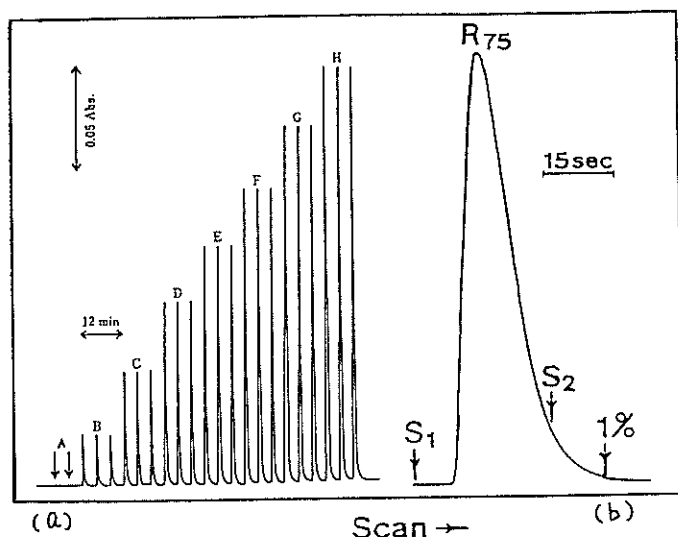


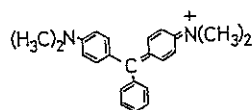
図 2. 塩化物イオンの濁度法  
 (a) Cl<sup>-</sup> (ppm) A, 0; B, 2.0; C, 4.0; D, 6.0; E, 8.0; F, 10.0; G, 12.0; H, 14.0.  
 (b) 記録計で迅速に走査した。

を 100°C の恒温槽に入れて加熱し、反応を促進する。この際の過マンガン酸カリウムの退色を 525 nm で測定する。本法により実試料を測定した結果と法定法 (JISKO 102) による測定結果はよい一致を示した<sup>1)</sup>。

### 3. リン酸

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。それで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 10~20 ppb 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、0.005 mg/l 以下、すなわち 5 ppb 以下と定められている。

一方、りん酸の分析法は、もっぱらモリブドリン酸法であって、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薄いらん酸の定量はバッチ法でも困難である。そこで研究者らは酸性溶液中でモリブドリン酸錯陰イオン [PO<sub>4</sub>·12M<sub>0</sub>O<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> がマラカイトグリーン陽イオン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

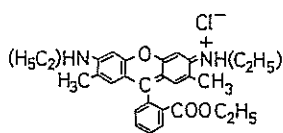


マラカイトグリーン

$7.8 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった<sup>2)</sup>。そしてこの原理を FIA に応用した<sup>3)</sup>。この方法により上記のような極めてきれいな水中のりん酸も定量することができるようになった。

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、0.35 M 硫酸酸性において 95°C で 45 分間加熱をして、種々の形のものをすべて正りん酸に変えておく必要がある。キャリアー溶液 (0.35 M 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 650 nm の吸光度を測定した。この方法により 1 時間当たり 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。この時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

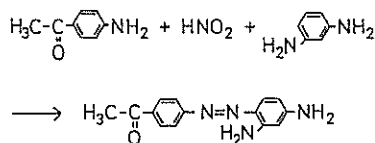


ローダミン 6G

光を利用した FIA が行なわれた<sup>4)</sup>。この方法の定量下限は 0.4 ppb であった。この方法により河川水はもちろん、海水も直接キャリア溶液（この場合蒸留水）のフローに注入してりん酸を測定することができた。前記マラカイトグリーン法では、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った。そのためマラカイトグリーン法では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溶液として流す必要があった。消蛍光を利用する方法はこの点を改良したものである。

#### 4. 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、 $\alpha$ -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なっている。研究者らは 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<sup>5)</sup>。そしてこれを FIA に応用した<sup>6)</sup>。FIA では反応コイルを恒温槽 (30°C) につけ反応の促進



をはかった。また試料注入量は 650  $\mu\text{l}$  とした。この方法により ppb 程度の亜硝酸態窒素の定量を行なうことができた。岡山県下の河川水、湖水、井戸水、雨水、灌漑水などの亜硝酸含有量は数 ppb であった。ダムの水などのように留り水

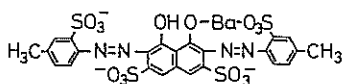
では亜硝酸の量は増える傾向にある。また水道水では亜硝酸イオンは全く検出されなかった。これは殺菌剤として使用されている塩素によって亜硝酸が酸化されて硝酸になっているからである。

硝酸イオンは河川水中では亜硝酸イオンに比べて 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なった。キャリア溶液としては (1.2 mM 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 24 mM 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: 0.5~2 mm, カラム内径 3 mm, 長さ 7 cm) を用いた<sup>7)</sup>。分析速度は少なくとも 1 時間当たり 30 検体であり、岡山県下の河川水中の硝酸態窒素は 0.1~0.7 ppm であった。

#### 5. 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めだつようになった。これは化石燃料 (石油および石炭) の燃焼によって起こり、その原因は硫黄酸化物、すなわち硫酸によるものだといわれている。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 2~10 ppm 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の沈殿である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、FIA では試料注入から系外へ出る時間が極めて短いため、この沈殿形成の方法の FIA へ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ともに、キャリア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殿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, pH 2.8 のクロロ酢酸緩衝液の 70% アルコール溶液とした



ジメチルスルホナゾ-III-Ba 錯体

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 80  $\mu\text{l}$  を注入すると、スルホナゾ-III-バリウム錯体の緑色 (662 nm) 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ともにスルホナゾ-III が遊離する。そこでこの緑色の退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<sup>9)</sup>。

河川水中には一般にカルシウムイオンがかなり多量に含まれている。カルシウムイオンはこの方法を強く妨害するため、当初は試料水をあらかじめ 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り付けた。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<sup>9)</sup>。

#### 6. 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。チオシアン酸水銀と鉄 (III) との反応を利用する塩化物イオンの FIA 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いで、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 FIA を開発した<sup>10)</sup>。

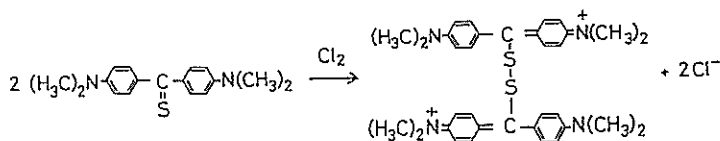
キャリアー溶液として 0.2 M 硝酸溶液を流し、この中へ試料水 500  $\mu\text{l}$  を注入する。試薬溶液は 10<sup>-1</sup> M 硝酸銀溶液 500 ml, 1.6 M 硝酸 75 ml, 1 g/l ポリビニルアルコール (PVA-217 EE) 25 ml

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り付けて、その妨害を除去した。沈殿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°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なった。0~14 ppm の範囲で検量線はよい直線性を示し、再現性も良かった。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。

#### 7. 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ひどいにひどくなり、使用する塩素の量も大都市ではことに多くなっている。このため水道水中のトリハロメタンの含有量が增大している。トロ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。したが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。

研究者らは 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<sup>11)</sup>。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、FIA 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<sup>-2</sup> 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  $\mu\text{l}$  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

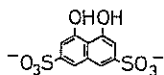


4,4'-ビス-ジメチルアミノチオベンゾフェノン

遊離塩素が消費されることがわかった。岡山大学内の水道水中の残留塩素はいずれも 1 ppm 以下であった。

## 8. 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



クロモトロープ酸

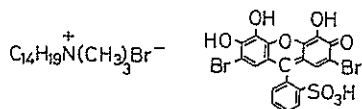
ロープ酸のホウ素錯体は水溶液中でも容易に形成され、351 nm に吸収極大を示す。しかしこの波長付近では試薬自身の吸収が大きく吸光度定量には不利である。ところがクロモトロープ酸のホウ素錯体の蛍光特性を利用すれば、FIA に応用できることがわかった。キャリアー溶液としては蒸留水を流し、この中へ試料水を注入する。試薬溶液としてはクロモトロープ酸と EDTA を含む pH 6.1 の酢酸緩衝液を用いた。両液は混合ジョイントで混合され、フローセル (18 μl) 通過中にホウ素錯体の蛍光を測定する (励起波長: 313 nm, 蛍光波長 (350~360) nm)。河川水、海水、温泉水中に普通に存在す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<sup>-2</sup> M 程度のマグネシウム、カルシウムイオン、10<sup>-4</sup> M 程度のアルミニウムイオンは正の誤差、10<sup>-4</sup> M 程度の鉄 (II, III) イオンは負の誤差を与えるが、あらかじめ試料水 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 μl、反応コイル 0.5 mm i.d.×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。

## 9. 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、浮遊物に付着したり、あるいは粘土成分として存在すると思われる。したが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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/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。さらに沸騰を続けて溶液量が 1/5 程度になるまで濃縮すると、さらにその 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<sup>13)</sup>。この反応を利用して FIA に応用した<sup>14)</sup>。キャリアー溶液として鉄 (III) の妨害を除くために o-フェナントロリンとヒドロキシルアンモニウムを含む pH



臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム      プロモピロガロールレッド

5~6 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 (0.45 μm) でろ過した試料水を 160 μl 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定量された。

## 10. おわりに

研究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 FIA の威力を感じるとともに、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によって、さらに便利な方法になるとともに、消エネルギーへつながっていくことであろう。また、こ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も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 FIA は ppb オーダーの成分の連続分析をめざすものとなるであろう。

おわりに当たり、3年間にわたっての財団法人日産科学振興財団からの資金援助によって上記研究が遂行されたことに対し深く感謝の意を表しま

す。またこれらの研究の上に、さらに本研究の発展を誓うものであります。

## 文 献

- 1) 伊永隆史, 井勝久喜: 分析化学, **31**, 135 (1982).
- 2) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei: *Analyst*, **108**, 361 (1983).
- 3) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei: *Talanta*, **50**, 333 (1983).
- 4) 本水昌二, 三笠博司, 大島光子, 桐榮恭二: 分析化学, **33**, 116 (1984).
- 5) M. Okada, H. Miyata, K. Tōei: *Analyst*, **104**, 1195 (1979).
- 6) S. Nakashima, M. Yagi, M. Zenki, A. Takahashi, K. Tōei: *Anal. chim. Acta*, **115**, 263 (1983).
- 7) 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).
- 8) O. Kondo, H. Miyata, K. Tōei: *Anal. Chim. Acta*, **134**, 353 (1982).
- 9) S. Nakashima, M. Yagi, M. Zenki, M. Doi, K. Tōei: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317**, 29 (1984).
- 10) 財津剛久, 前原雅子, 桐榮恭二, 分析化学, **33**, 149 (1984).
- 11) 桐榮恭二, 小野世志恵, 脇元利明, 宮田晴夫: 分析化学, **31**, 458 (1982).
- 12) 本水昌二, 大島光子, 桐榮恭二: 分析化学, **32**, 458 (1983).
- 13) C. Wyganowski, S. Motomizu, K. Tōei: *Microchimica Acta*, **1983I**, 55 (1983).
- 14) C. Wyganowski, S. Motomizu, K. Tōei: *Anal. Chim. Acta*, **140**, 313 (1982).