

9507 FIAによる塩及び海水の自動化学分析システム

助成研究者：山根 兵 (山梨大学 教育学部)

共同研究者：斉藤真佐恵 (山梨大学)

1. 本研究はフローインジェクション(FIA)システムを応用した新たな概念に基づいて塩や海水の化学分析の自動化あるいは半自動化をはかり、迅速・簡便で、しかも精度や正確さのすぐれた分析法の確立をめざすものである。今回は各種塩中の微量のマンガンの定量法について研究した成果を報告する。

2. FIA システムの模式図を

Fig. 1に示す。試料溶液はループ付バルブで注入され、検出シグナルは自動記録され、そのピーク高さからマンガン濃度が算出される。

3. 過酸化水素によるプロトカテキ酸の酸化におけるマンガンの触媒作用に基づく高感度検出方法を用いた。単位時間当りの480nmにおける吸光度変化(シグナルピークの高さ)はマンガン濃度に直接関係する。FIAでは高濃度

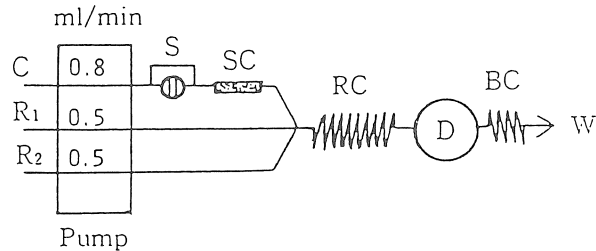


Fig.1 Flow injection manifold for determination of manganese in salts.
C:carrier(water for system A; 0.15 M sodium tartarate-0.0045 M tartaric acid-0.30 M sodium chloride for system B), R1:indicator mixture(2.6×10^{-2} M protocatechuic acid and 0.75% hydrogen peroxide), R2:1.0 M sodium carbonate solution, S:sample injection with loop(0.5 mm i.d., 5 m long), SC: separation column(cation-exchange column, 4 mm i.d., 7 cm long), RC:reaction coil(0.5 mm i.d., 5 m long), D:spectrophotometric detection at 480 nm), BC:back-pressure coil, TB:temperature-controlled bath(40 °C), W:waste

の塩を含む試料溶液をキャリアに注入したときに生ずるブランクピークが微量成分を定量する場合の大きな問題点である。この解決策として、(a)大容量サンプルを注入してサンプルゾーン中に非分散領域を形成させ、そこでのシグナルを測定する方法(システムA)と(b)陽イオン交換分離カラムを検出系とオンライン直結することにより塩のピークとマンガンのピークを分離する方法(システムB)について検討した。定量下限はシステムAが0.04ppm、システムBが0.01ppmであった。実際に五種類のメキシコ及びオーストラリアからの輸入天日塩の分析結果は、システムA及びBの間で良く一致した。相対標準偏差は3%以下で、再現性もすぐれていることが示された。これらFIAシステムは試料及び試薬溶液の添加、かき混ぜ、反応、吸光度検出などが、細管内での連続的な溶液の流れの中で自動的に行われるので、人手による操作も必要とせず、従って、迅速、簡便かつ精度の良い分析が可能となった。

9507 FIAによる塩及び海水の自動化学分析システム

助成研究者：山根 兵 (山梨大学 教育学部)

共同研究者：斉藤真佐恵 (山梨大学)

1. 研究目的

塩や海水に関する学術的研究及びそれらを原材料とする化学工業における化学分析の役割は極めて大きい。最近では、分析をより高感度に、より迅速にといった要求や、精度や正確さなどの分析情報の質に対する要求も厳しくなっており、従来の化学分析手法のままでは対応しきれなくなりつつある。こうしたなかで、本研究はフローインジェクション (FIA) を応用した新たな概念に基づいた、塩や海水の化学分析の自動化又は半自動化をはかり、迅速、簡便で、しかも精度や正確さのすぐれた分析システムの開発をめざすものである。今回はこのFIAによる各種食塩中の微量マンガンの定量についての研究結果を報告する。

食塩中のマンガンの定量法としては、これまで、過マンガン酸イオンに酸化後、吸光度定量する方法¹⁾や原子吸光法^{2~4)}が用いられている。前者は酸化の操作が面倒なうえに感度が低いという短所があり、後者ではマトリックスである多量のNaClによるバックグラウンドが障害となるので、共沈又は溶媒抽出による分離が必要で、面倒で時間のかかる方法である。FIAシステムによるMnの定量法を開発するに当って、本研究では、高濃度の塩化ナトリウムを含む試料溶液を注入したとき屈折率の差により生ずるブランクピークの問題を解決するために(a)大容量サンプル注入、(b)イオン交換カラムのon-line 接続、の二つの方法について検討し、また、過酸化水素によるプロトカテキユ酸の酸化反応におけるマンガンの触媒作用に基づく高感度検出を採用した。これらにより、0.01ppmレベルのマンガンを従来法よりも迅速・簡便に定量できる連続流れ分析システムを開発することができた。

2. 実験

2.1 試薬及び装置

マンガン標準溶液：和光純薬工業(株)製マンガン標準溶液(100 μ g/ml)を適宜希釈して用いた。

プロトカテキユ酸溶液：2.00gの和光純薬工業(株)製試薬を30mlのエタノールに溶解し、さらに水を加えて100mlとした。使用前に、この溶液20mlと1.5%過酸化水素水50mlを加えて水で100mlとしたものを反応液(R₁)とした。

炭酸ナトリウム溶液(1.0M)：特級試薬を水に溶解して調製した。

溶離液：0.15M 酒石酸ナトリウム、0.0045M 酒石酸、及び0.30M 塩化ナトリウムの混合

溶液を用いた。

陽イオン交換カラム(SC)：日立カスタムイオン交換樹脂2611(粒径15.5 μ m、交換容量1.9 m eq/ml)を内径4mm、長さ70mmホウケイ酸ガラスカラムに充填した。

本研究で設定したFIAシステムの概略をFig.1に示す。接液部の材質がすべて、テフロン、ダイフロン、セラミック又はガラスから成る部品を用いた。

送液ポンプ：東京理化学器械(株)製 LP-1000型及びサヌキ工業(株)製 DM2M-1024型

検出器：日本分光(株)製 UVIDEC100-N型

記録計：東亜電波(株) EPR-221A型

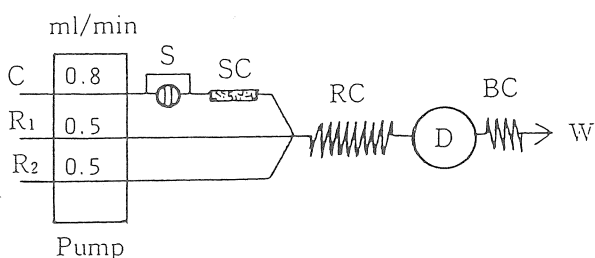


Fig.1 Flow injection manifold for determination of manganese in salts.
 C:carrier(water for system A; 0.15 M sodium tartarate-0.0045 M tartaric acid-0.30 M sodium chloride for system B), R1:indicator mixture(2.6×10^{-2} M protocatechuic acid and 0.75% hydrogen peroxide), R2:1.0 M sodium carbonate solution, S:sample injection with loop(0.5 mm i.d., 5 m long), SC: separation column(cation-exchange column, 4 mm i.d., 7 cm long), RC:reaction coil(0.5 mm i.d., 5 m long), D:spectrophotometric detection at 480 nm), BC:back-pressure coil, TB:temperature-controlled bath(40 °C), W:waste

2. 2 分析操作

試料溶液はセラミック製(5mサンプルループ付き)六方バルブにより、キャリアー中に注入され、溶液R₁及びR₂と合流後、反応に伴う480nmの吸光度が測定記録される。記録されたピーク高さからマンガン濃度を算出する。検量線はマンガン標準溶液に試料溶液と同じ濃度の塩化ナトリウムを添加して作製する。

試料溶液の調製は下記のように行った。

(a) 可溶性マンガンの定量

マンガン含有率に応じて適当量の試料を採取し、約60mlの水に溶解する。溶液をメンブランフィルター(0.45 μ m)で濾過したのち全体を100mlに希釈する。

(b) 全マンガンの定量

適当量の試料に約5mlの水、3.6mlの2.0M塩酸及び3mlの1.5%H₂O₂を加えて5~10分加熱溶解する。冷却後、溶液をメンブランフィルター(0.45 μ m)で濾過し、濾液を100mlに希釈する。

3. 結果及び考察

3. 1 連続流れ系におけるマンガンの高感度検出

本研究では、微量のマンガンを高感度に検出するため、過酸化水素によるプロトカテキユ酸の酸化反応を用いた。マンガンは極微量でも触媒として作用し、酸化反応速度(実際には、単位時間における吸光度の増加)の測定により、ppbレベルのマンガンの定量が可能である。反応条件や連続流れ系を構築するためのマニホールドなどは、基本的には既報^{5) 6)}

とほぼ同様とした。但し、流路系をより単純化するために、プロトカテキユ酸と過酸化水素は混合液として用いるなどの若干の変更を行った。

3. 2 大容量サンプル注入を用いた F I A システム(システム A)

高濃度の塩類を含む試料溶液をキャリヤーに注入したときに屈折率の差によって生ずるブランクピークは、目的成分のシグナルを不明瞭にするので、微量成分の分析には大きな障害となる。このブランクピークの影響を除去するため、著者は、大容量サンプルの注入により、分散の生

じない部分を計測するという簡単な方法を提案した⁷⁾。

4.0ppbのマンガンと0.85M塩化ナトリウム混合溶液をサンプルとして注入したときのサンプルループ長さとシグナル応答の形状との関係を Fig.2に示す。記録された各シグナルにおいて、300-cmより長いループでは、上昇シグナルの上部にショルダ―又は平坦部が現われている。ループ長さを3mから6mに変化しても、ベースラインからこの平坦部までの高さには殆ど影響が無いことがわかる。このことはキャリヤーの流れによる希釈の影響のない部分がサンプルプラグ中に存在することを示している。シグナル中の平坦部の高さはFig.3

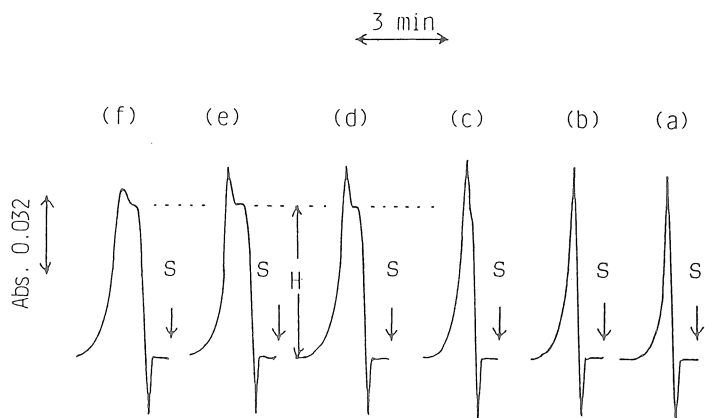


Fig.2 Dependence of the shape of signal response on the sample loop length for injection of sample solution containing 4.0 ppb manganese and 0.85 M sodium chloride in a mixture. Sample loop length:(a)1 m, (b)2 m, (c)3 m, (d)4 m, (e)5 m, (f)6 m. S:sample injection

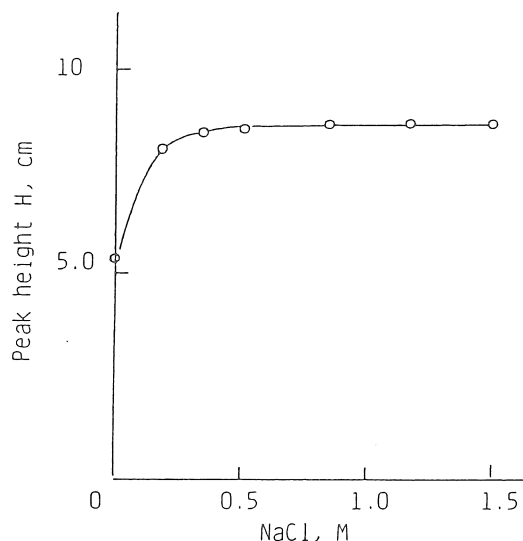


Fig.3 Dependence of peak height(H) on sodium chloride concentration in sample solution containing 8.0 ppb manganese with use of 5 m sample loop

に示すように、塩化ナトリウム濃度の増加とともに最初は増加するが、0.51~1.3Mの範囲では殆ど一定となった。この初期の増加は後述のようにマンガン触媒反応に対する塩化ナトリウムの促進効果によるものと考えられる。

これらの結果から全体のシグナル応答中のこの平坦部を測定対象とすることで、多量の塩化ナトリウムが共存してもマンガンに起因するシグナルをはっきりと識別し、測定可能であることが示された。つまり、大容量サンプル注入という手法により、ブランクピークの影響なしに極微量マンガンの定量が可能である。

マンガンの濃度に対する平坦部の高さ (Fig. 2のH) をプロットして得られた検量線は、0.85M 塩化ナトリウムが共存した場合と、共存しない場合の両者とも2~15ppbの範囲で良好な直線関係が得られた。但し、Fig. 4に示すように、塩化ナトリウムの共存により検量線の傾きは大きくなっている。これは、他の触媒反応系でも観察されているように⁹⁾、塩化ナトリウムによる反応速度の促進効果によるものと推測される。ただ、この傾きは塩化ナトリウム濃度を0.51~1.5Mの範囲で変えても殆ど変わらなかった。このシステムでは、0.5 ppb のマンガンを検出可能であるが、ここでは、定量下限として直線領域の

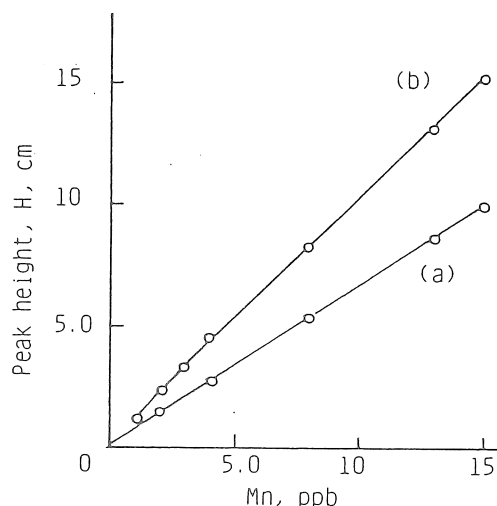


Fig. 4 Calibration graphs for system (A) with a 5 m sample loop for (a) manganese standard solution and (b) manganese standard solution containing 0.85 M sodium chloride

下限濃度と定義した。すなわち2ppbが定量下限となるが、この値は、5gの試料を溶解して100mlの試料溶液を調製した場合には、固形試料中に換算して0.04ppmに相当する。8.0ppbを含むマンガンを分析した場合の相対標準偏差は0.9% (n=5) と良好な精度であり、一回の測定所要時間は僅か3分である。

3. 3 オンライン陽イオン交換分離-F I A (システム B)

高濃度のマトリックス (NaCl) によるブランクピークの影響を除くもう一つの手法としては、目的成分との分離が考えられる。本研究では、酒石酸溶液を溶離液とする陽イオン交換分離と、それをオンラインで前述の触媒反応検出と直結する方法を検討した。

マンガンの溶離条件については、すでに報告したが⁵⁾、本研究の場合、試料中に多量の塩化ナトリウムが共存するためマンガンのKdが著しく減少し、分離を損なう恐れがあるので、溶離挙動の若干の変更を行い、0.15M 酒石酸ナトリウム-0.0045M 酒石酸-0.30M 塩化

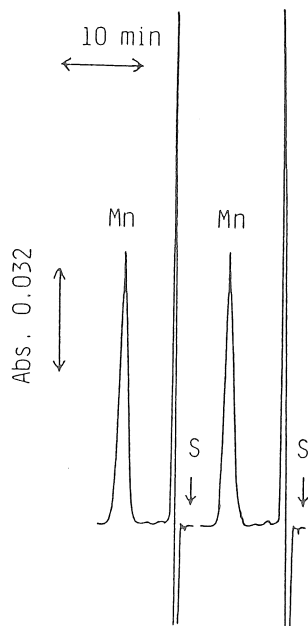


Fig.5 Typical signal traces for manganese in solar salt by the FIA system(B); S:sample injection

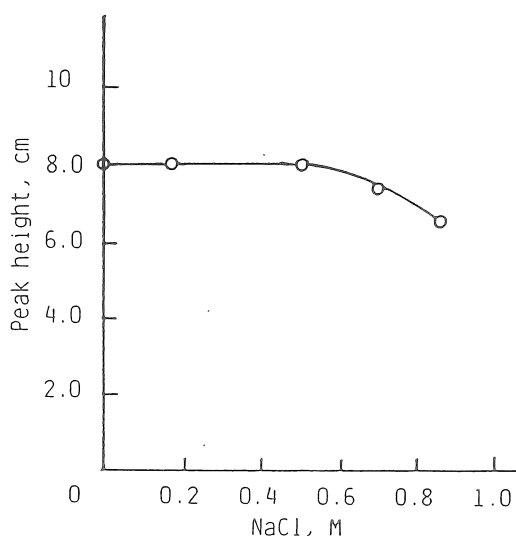


Fig.6 Effect of sodium chloride concentration on peak height for 10 ppb manganese solution in the FIA system(B) with

ナトリウム溶液を溶離液として用いた。これにより、マトリックスとマンガンの各ピークを十分に離すことができ、ブランクピークの影響を受けずに極微量のマンガンの高感度検出を可能とした。塩化ナトリウム共存のマンガンのシグナルの一例をFig.5に示す。この方法では、溶離液がキャリアーとして、また、分離カラムの洗浄や再生の働きもするので、サンプルの連続注入が可能である。Fig.6に示すように、マンガン(10ppb)のピーク高さは共存する塩化ナトリウム濃度が0.35M付近までは一定であるが、さらに増加するにしたがって徐々に小さくなる。しかしながら、ピークの良好な分離は維持されている。試料溶液中の塩化ナトリウム濃度の増大により共存する成分のピークが低くなる現象はカルシウムとマグネシウムの陽イオン交換分離の際にも観察されている⁹⁾。このことは、試料溶液の調製において、より多量の固体試料を溶解して、定量感度を上げようとする試みに限界があることを示している。従って、イオン交換カラムへの吸着濃縮による感度増大の可能性を検討した。その結果、0.85Mの塩化ナトリウムを含む10ppbマンガン溶液の注入量の増大とともにピーク高さは直線的に増加することがわかった。但し、サンプルループが8mを越えると直線関係から負の方に離れる傾向があり、しかもマンガンの部分的溶離が生じるためか、ピーク分離も不十分となった。従って、試料の採取量と試料溶液の注入量による感度増大策としては、0.85M 塩化ナトリウムと8m-サンプルループがほぼ限界と判断した。

検量線は0.85M 塩化ナトリウムを含む場合に0~15ppbマンガンの範囲で直線となった。検量線の傾きは、塩化ナトリウムが0.35Mまでは変わらないが、それ以上になると、小さくなる傾向にあるので、実際の分析試料と同じ程度の塩化ナトリウムを添加したマンガン標準溶液を用いて検量線を作製することが望ましい。

0.85M 塩化ナトリウムを含む7.0ppbマンガン溶液を5mのサンプルループを用いて分析した場合の相対標準偏差は1.2%(n=5)であり、定量下限は0.5ppbであった。これは5gの試料を溶解して100mlの試料溶液を調製した場合を想定すると、固体試料中0.01ppmの定量下限となる。この定量下限は先述のシステム(A)の4倍という高感度であり、これまで報告されている天日塩中のマンガンを定量するのに十分なものと考えられる。一試料当りの分析時間は約7分である。

3. 4 共存イオンの影響

5.0ppbのマンガンと0.51M塩化ナトリウムを含む溶液に各種イオンを添加した溶液をFIAシステム(A)及び(B)に注入してピーク高さに及ぼす影響を調べた。下記のイオン(ppm)は両システムとも殆ど影響が見られなかった。Ni(II)(10)、Cu(II)(10)、Pb(II)(20)、Fe(III)(0.5)、Al(III)(10)、Cr(III)(0.3)、V(V)(10)、Mg(II)(20)、Ca(II)(20)、Cd(II)(5)、Mo(VI)(5)、F⁻(100)、Br⁻(100)、I⁻(20)、H₂PO₄⁻(100)。

通常の試料中には、これらよりも共存イオンの量は少ないのでシステム(A)及び(B)の選択性はほぼ十分と考えられる。もし、特殊な試料でより高濃度の共存イオンが含まれると想定される場合は、FIAシステム(B)が推奨される。それは、銅、鉄、コバルト、カドミウム、ニッケル、鉛、亜鉛等の金属は酒石酸塩と安定な錯体を形成しやすく¹⁰⁾、マンガンよりも速く溶離されてしまうからである。実験によれば、これら金属イオンの50ppmレベルが共存しても殆ど影響しないことが示された。

3. 5 食塩試料の分析

本 FIAシステムにより天日塩中のマンガン定量した。試料溶液の調製は文献²⁾に従った。試料を蒸留水又は塩酸と過酸化水素の混合液で処理した試料により定量されたマンガン、それぞれ溶解性マンガン又は全マンガンと定義した。

二つのFIAシステムによる分析結果はTable 1に示すようにお互いに良い一致を示している。溶解性マンガンの分析結果の良好な一致は、FIAシステム(A)でもなお、すぐれた選択性を持つことを示している。定量限界に近い試料を例外とすれば、相対標準偏差が3%以下で満足すべき精度が得られている。FIAシステム(B)の場合には、塩酸と過酸化水素を含む試料でも直接注入できるため、全マンガンの定量も簡単にできるという特長がある。

Table 1 Analysis of solar salts by the proposed FIA systems

Sample	Manganese Determined in Sample(ppm) ^{*1}		
	Soluble Mn		Total Mn
	FIA(A)	FIA(B)	FIA(B)
Mexican	0.31(3.0) ^{*2}	0.30(3.3) ^{*2}	0.40(2.5) ^{*2}
Australian(1)	0.47(2.1)	0.49(2.3)	0.98(1.2)
(2)	0.04 ₄ (10)		0.03 ₅ (11)
(3)	0.51(2.5)	0.53(2.1)	0.84(1.7)
(4)	0.85(0.9)	0.84(1.1)	1.59(0.9)

*1 Sample solutions were prepared by dissolving 2-3 g of solid salts into final 100 ml solution. A 5-m sample loop was used.

*2 Parentheses denote the relative standard deviations for 3 to 5 determinations.

4. 今後の課題

各種塩中の微量マンガンを迅速かつ簡便に定量できるFIAシステムを提案した。本研究の特長は、大容量サンプル注入又はオンラインイオン交換分離の導入によりブランクピークの影響を抑えたことと、触媒反応検出による高感度なマンガンの検出を可能としたことである。これにより、高濃度塩化ナトリウム溶液を直接注入し分析することができる。

本研究を含めて、これまでにFIAシステムによる塩中のCa、Mg、Fe、NH₄⁺、Mnの定量法についての研究を報告した。試料処理やFIAマニホールドについての基礎的な研究データがかなり蓄積されたので、各成分の分析に関係する要素の共通化をはかり、最終的には試薬溶液の交換と分離カラムの着脱だけによる分析法のシステム化と自動化をはかりたい。

文 献

- 1) 井上 博, 分析化学, 10, 124(1961).
- 2) 日本海水学会, ソルトサイエンス研究財団共編, “塩の分析と物性測定” p.195(1992).
- 3) 赤間美文, 中井敏夫, 河村文一, 海水誌, 34, 196(1980).
- 4) 上杉勝弥, 山口茂六, 石原良雄, 海水誌, 36, 387(1983).
- 5) T. Yamane, Anal. sci., 2, 191(1986).
- 6) 山根 兵, 野沢保彦, 分析化学, 33, 652(1984).
- 7) T. Yamane, M. Saito, Talanta, 39, 215(1992).
- 8) M. Dubravcic, Analyst, 80, 146, 295(1955).
- 9) 山根 兵, 森本孝宏, 山坂 都, 後藤詠一, 海水誌, 48, 165(1994).
- 10) F. W. E. Strelow, T. N. van der Walt, Anal. Chem., 54, 457(1982).

Automated Chemical Analysis System for Salts and Seawater Using FIA System: Determination of Trace Manganese in Various Salts by Catalytic Photometric Detection

Takeshi YAMANE and Msae SAITO (Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University)

Summary

Two flow-injection(FIA) systems for the determination of trace manganese in salts are presented using highly sensitive catalytic detection based on the oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by hydrogen peroxide. Two different approaches, the use of a large sample volume injection in a usual FIA mode(system A) and on-line coupling of a cation-exchange separation column with the detection in a continuous flow system(system B), have proved very effective for eliminating the blank peak problem and thus affording direct injection of a sample solution containing a large concentration of salts. The limits of determinations are 0.04 ppm and 0.01 ppm for systems A and B, respectively, when a 5 g sample is used for preparing the 100 ml sample solution. The proposed FIA systems were satisfactorily applied to the determination of manganese at 0.03-1.59 ppm in solar salts with good precision.