

発表番号 6 (0312)

## 海水利用の高効率化および高度化推進のための自動化学 分析システムおよび分離除去技術に関する研究

助成研究者：山根 兵 (山梨大学教育人間科学部)

1. 海水利用の高効率化や高度化を推進するためには原料組成はもちろん、製品の組成や不純物の量比を適切に把握管理することが重要であり、そのために化学分析が大きな役割を果たしている。本研究では海水利用において問題元素として、最近、大きな注目を集めているホウ素を代表例にとりあげ、造水プラントにおける原海水や淡水の連続モニタリングへの展開が可能な分析システムと、さらに食塩中の極微量ホウ素の定量法の開発について検討した結果を報告する。

2. 本研究で構築した流れ分析システムの概略を Fig.1 に示す。試料溶液はループ付きバルブで注入され、分析操作及び検出は自動化される。

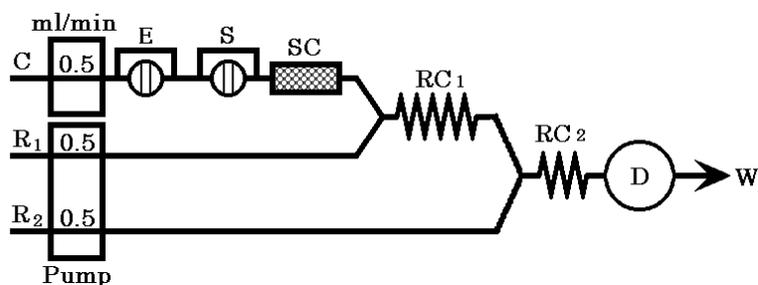


Fig.1 Schematic presentation of FIA system for determination of trace boron in sea-salt.

C1 : Carrier (0.04M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -0.16M  $\text{NH}_3$ -0.05M EDTA, pH10) ,R1 : Chromotropic acid solution ( $2.0 \times 10^{-4}$ M pH6.1) ,R2 : NaOH solution (1.0M) ,S : Sample injection valve with a sample loop E : Elution valve with a loop (300cm long, 0.5mm i.d.) ,SC : Separation column (Sephadex G-25, 5cm long, 4mm i.d.) ,RC1 : Reaction coil (200cm long 0.5mm i.d.) ,RC2 : Reaction coil (300cm long 0.5mm i.d.) ,D : Fluorimetric detector ( $\lambda_{\text{ex}}=303\text{nm}$   $\lambda_{\text{em}}=355\text{nm}$ ) ,W : Waste

3. 淡水化による水のホウ素の連続モニタリングを指向した分析システムではアゾメチン H とホウ素の錯生成に基づく吸光度検出流れ分析システム(A)を、また、食塩中の微量ホウ素の定量にはセファデックスカラムによる濃縮

分離とインライン直結したクロモトロープ酸を用いる蛍光検出流れ分析システム(B)(Fig.1)を検討した。濃縮分離や検出に関する反応因子や細管中の溶液の移動中に起こる分散、混合に関わるフローパラメーターについての詳細な検討を行った。(A)のシステムによれば定量下限が 0.06ppm で、測定時間が約3分とほぼリアルタイムに近い検出定量が可能である。0.5ppm のホウ素について変動係数が 0.5%と優れた精度が得られた。また、(B)のシステムによれば、5.0ppb ホウ素における検出下限は 0.1ppb であった。これは 3MNaCl 溶液をサンプル溶液とした場合で考えると、食塩中の 0.6ppb のホウ素に相当し、極めて高感度定量が可能となった。1 回の分析所用時間は約9分と迅速である。試薬級塩、精製塩、食卓塩など各種塩の分析結果についても報告する。



12

助成番号 0312

## 海水利用の高効率化および高度化推進のための自動 化学分析システムおよび分離除去技術に関する研究

山根 兵(山梨大学教育人間科学部)

### 1 研究目的

海水は有用資源の宝庫ともいわれ、様々な海水利用製品が我々の生活に役立てられている。しかしながら、海水利用の高効率化や高度化を推進するためには原料組成はもちろん、製品の組成や不純物の量比を適切に把握管理することが重要であり、そのために化学分析が大きな役割を果たしている。本研究では、海水利用における問題元素として、最近、大きな注目を集めているホウ素を代表例にとりあげ、海水利用の高効率化や高度化に貢献出来る新たな概念に基づいた流れ分析システムと分離除去システムについて研究することを目的とし、まず最初に、連続流れシステムによる迅速、簡便なホウ素の高感度分析法の開発を行った。

平成11年、水質基準の項目に新たにホウ素が追加され、1mg/l 以下という基準値が設定された。海水中には天然由来の5ppm 前後のホウ素が含まれており、海水の淡水化で製造される水の中のホウ素にも大きな関心をもたざるを得なくなった。同様に海水からの食塩に対してもホウ素含有量をチェックする必要があることはいままでもない。また、転炉用のマグネシア焼結体は高純度のものが要求されるが、海水から製造する水酸化マグネシウムを原材料とする場合には耐火性能に影響するホウ素の濃度を非常に低く押さえる必要がある。従って、この造水プラントでのホウ素の連続モニタリングや食塩、水酸化マグネシウムなどに含有されるホウ素のより迅速・簡便な高感度分析法が重要である。近年、細管内での溶液の連続的な流れを用いる新しい分析システム<sup>1)</sup>が化学分析の自動化や簡易迅速化、高精度化などにすぐれた可能性をもつものとして大きな期待が寄せられている。ここでは、この流れ分析システムに基づいた、海水淡水化プラントにおけるホウ素の連続モニタリングへの展開を指向した分析システムと、さらに食塩中の極微量ホウ素を定量する分析システムについて検討した結果を報告する。

### 2. 海水や淡水中の微量ホウ素のモニタリングのための連続流れ分析システム

微量ホウ素の分析にはこれまでクルクミン、カーミン酸、メチレンブルーなどによる吸光光

度法が用いられているが<sup>2)</sup>、通常は人手によるバッチ操作で分析が行われ、多くの労力と時間、さらには熟練が必要であり、当然のことながら連続モニタリングは不可能である。また、前二者<sup>2)~4)</sup>は蒸発乾固や濃硫酸処理が必要であったり、メチレンブルーを用いる方法<sup>5)6)</sup>はホウ素を四フッ化ホウ酸イオンに変換後溶媒抽出をともなうなどの問題点があり、高濃度な塩類を含む溶液や海水の分析には不適當である。アゾメチンH(AMHと略記)は水溶液中で発色できる特長があり、近年、注目されている試薬であるが<sup>7)~12)</sup>、ホウ素の定量条件については未だ不明確な部分があり、試薬自身が強く着色していることや、反応速度が小さいことなどの欠点も指摘されている。本研究ではこのアゾメチンHを用いた流れ分析システムによる迅速簡便なホウ素の高感度分析法を開発するために、各種因子の影響を詳細に検討するとともに、感度を上げるための流れ停止モードや高濃度塩溶液へ応用したときの屈折率の差異にもとづくシュリーレン効果への対策などについて種々検討した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬及び溶液

試薬は特に断わらないかぎり、和光純薬(株)製JIS特級品を用いた。また、試薬溶液の調製などに用いるビーカー、ピペット、試薬ビンなどはすべてポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン、または石英製を用いた。

ホウ素標準溶液(10ppm):ホウ素標準溶液(1,000ppm)を水で希釈して調製した。必要に応じてこの溶液を更に適宜希釈して用いた。

AMH溶液(30%):DojindoアゾメチンH[1-(サリチリデンアミノ)-8-ヒドロキシナフタリン-3,6-ジスルホン酸]0.36g、アスコルビン酸0.30g、酢酸アンモニウム15gを水に溶解し、全容を100mlとした。

### 2.2.2 装置及び流れ分析システム

本研究で構築した流れ分析システムの概略をFig.1に示す。送液にはサヌキ工業(株)製RX-703T型ポンプを、検出器には日本分光(株)製UV-920型紫外可視検出器、測定シグナルの記録には東亜電波(株)EPR-221A型記録計を使用した。反応コイルはトソー(株)CO-8000型恒温槽中で定温に保った。チューブ(内径0.5mm、外径2mm)はテフロン製のものを、また、ポンプヘッドやジョイント類などの接液部にはテフロン、ダイフロン製のものをを用いた。

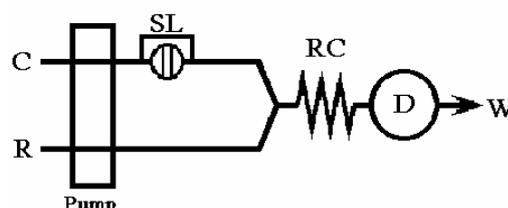


Fig.1 Schematic flow injection system for determination of boron

C: Carrier(water), R:0.3% azomethine H solution (15% ammonium acetate, 0.3% ascorbic acid, pH 6.8), SL:sample loop(0.5mm i.d., 1m long), RL:reaction coil(0.5mm i.d., 4m long), V:injection valve D:spectrophotometric detection (415 nm)

### 2.2.3 分析方法

キャリアー (C) に注入された試料溶液は連続的な流れで輸送され、下流で AMH 溶液 (R) と合流、混合され、ホウ素錯体が生成する。試薬溶液の連続的な流れにより輸送されたホウ素錯体が検出器を通過する際に 415 nm における吸光度が測定記録された。そのシグナル強度 (ピーク高さ) からあらかじめ作成してある検量線 (0 ~ 1 ppm) を基にホウ素濃度を算出した。

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 AMH 錯体の生成

AMH は弱酸性溶液中でホウ素と水溶性錯体を生成する。pH6.8 で生成したホウ素錯体の吸収スペクトルを測定した結果によれば極大吸収波長は文献値と同様に 415nm 付近にあり、400nm より短波長側には試薬自身の大きな吸収がある。415nm では試薬自身の吸収もかなり大きいので、分析感度を考慮して 415nm を測定波長とした。

Fig.1 の流れシステムを用いて流れ系におけるホウ素-AMH 錯体の生成に及ぼす各種反応因子の影響について検討した。酢酸 / 酢酸ナトリウム緩衝液で種々異なる pH に調節した AMH 溶液を用いてホウ素標準溶液 (0.5ppm) を注入した場合の吸光度 (ピーク高さ) に及ぼす pH の影響を調べた結果を Fig.2 に示す。pH が大きくなるほどピーク高さも増大するが、pH6.8 以上ではベースラインの吸光度が著しく増大し不安定となることから pH6.8 を選んだ。

Fig.3 には AMH 溶液 (pH6.8) の濃度とホウ素 (0.5ppm) のピーク高さの関係を調べた結果を示す。濃度の増加とともにピーク高さは増加したが、0.3%以上では緩やかとなり、これ以上の濃度ではベースライン吸光度、及びその変動が大きくなるので、ここでは 0.3%とした。

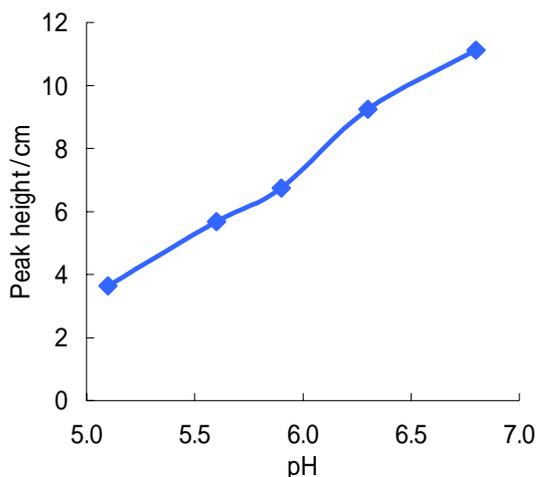


Fig.2 Effect of pH on the peak height for 0.5ppm boron

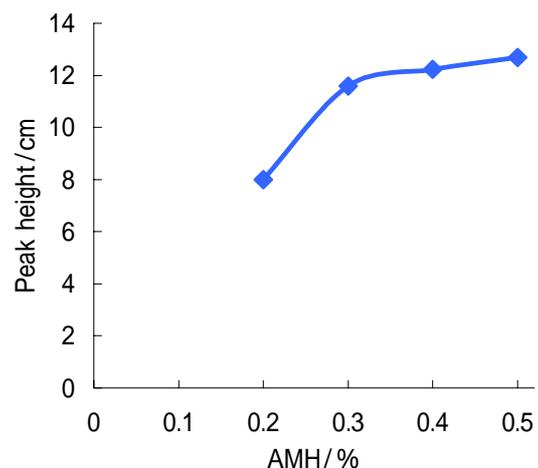


Fig.3 Effect of AMH concentration on the peak height for 0.5ppm boron.

### 2.2.2 フローパラメーターの検討

流れ分析においては、溶液の流速及び反応コイルの長さは試料ゾーンの分散及び反応時間の両面から検出感度に影響する重要な因子である。反応コイル長さを固定して、試薬とキャリアの流速を変えた場合(それらの流速比を 1:1 に保ちながら)、及び試薬とキャリアの流速を一定として反応コイル長さを変えた場合のホウ素のピーク高さに及ぼす影響を調べた結果をそれぞれ Fig.4 及び Fig.5 に示す。

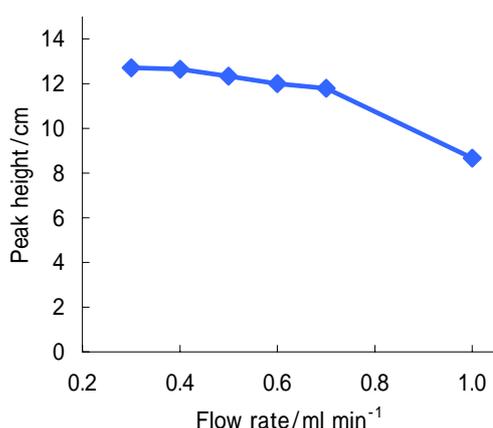


Fig.4 Dependence of peak height of 0.5ppm boron on flow rate.

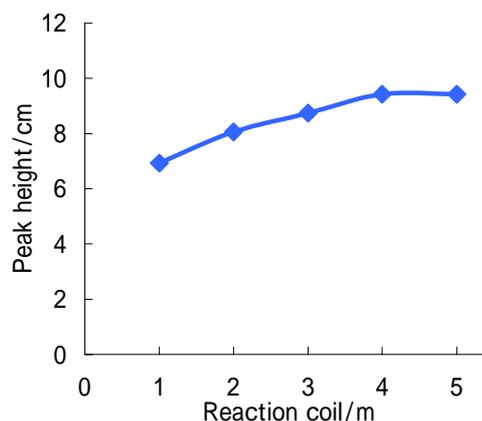


Fig.5 Peak height dependence of 0.5ppm boron on reaction coil length.

流速の増加とともにピーク高さは減少し、また反応コイルが長くなるとともにピーク高さは増加した。これは流速が大きくなるほど、また、反応コイルが短くなるほど反応時間が短くなり、錯体生成量(ピーク高さ)の減少につながるためと考えられ、これらの結果からホウ素の錯体生成速度はかなり小さいことが推測できる。分析感度と時間の兼ね合いから、ここでは流速として 0.25ml/min、反応コイル長さには 5m を選んだ。

### 2.2.3 検量線

1m のサンプルループを用いてホウ素を含む標準溶液を注入した結果、ピーク高さとホウ素濃度の間には 0 ~ 1ppm の範囲で良好な直線関係が得られた (Fig.6)。

0.5ppm ホウ素の繰返し注入における変動係数は 0.5% と再現性も良好であった。この場合の検出下限は 0.06ppm で環境基準の 1mg/l、WHO による飲料水基準 (0.5ppm) よりは十分に低く、本分析システムは海水の淡水化によって得られる水のモニタリングに適用可能な高感度分析法といえる。

分析時間はわずか 3 分程度であり、殆どリアルタイムに近いレスポンスが得られることが分かった。

### 2.2.4 流れ停止モードによる高感度化

前述のように、ホウ素-AMH 錯体の生成速度はかなり小さいので、流れシステムでは本

来のモル吸光係数から期待される感度よりもかなり低い。これまでの方法では長い反応コイルを用いるなどの対策が取られているが<sup>11)13)</sup>、逆に分散の増加による感度低下の要因ともなるので、高感度化には限界がある。そこで、サンプルを注入後に流れを一旦停止させ、反

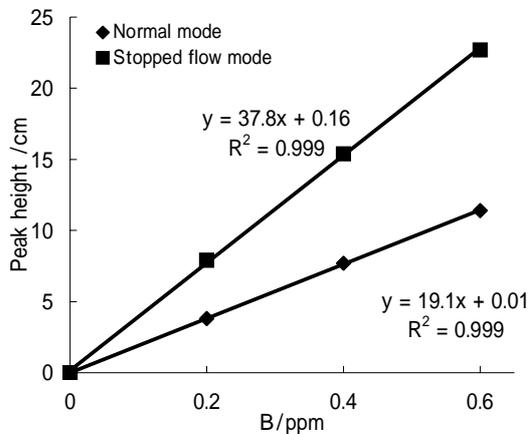


Fig.6 Calibration graph for boron determination using flow system.

応量を増やすことで、分散の増加を来さず、かつ簡便に高感度化を図ることを試みた。サンプル注入後、反応コイル中でのサンプルゾーンの停止と、フローセル中での停止を比較した場合、ピーク測定の再現性は前者の方がすぐれていた。また、停止時間も感度に大きく影響するが、分析時間を考慮してここでは注入して1分後に10分間、流れを停止した。Fig. 6に1mのサンプルループを用いての通常の方式と流れ停止方式で得られた検量線を示す。両者ともピーク高さとう素濃度の間には0~

1ppmの範囲で良好な直線関係が得られているが、流れ停止により約2倍の感度増加が認められた。

### 3.2.4 疑似ピークの除去

Fig.7には(a)1MNaCl溶液、(b)1MNaClと0.5ppmホウ素の混合溶液、および(c)0.5ppmホウ素のみを含む溶液を注入したときのシグナル例を示した。これから分かるように塩類を含む溶液を流れシステムに注入した場合には、キャリアーとサンプルとの屈折率の差による疑似ピークが現れて分析への大きな障害となる。

西岡<sup>13)</sup>らは検量線を作成する際にNaClを共存させてその影響を避けようとしているが、煩わしさが残るとともに本質的な解決策とは言えない。著者らはすでにサンプルゾーンとキャリアーの界面で起こる希釈の影響がない部分を測定に使うことで極めて簡単にこの影響を除く方法を提案したが、本研究でもこの原理の適用を検討した。この方法では長いサンプルループ注入により定常状態を作り出すことが本質であるから、そのために必要なサンプルループ長さを検討したところ、3m以上で定常状態が得られることが分かっ

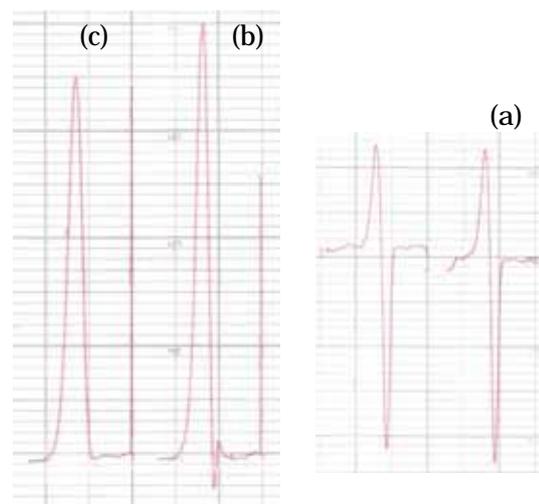


Fig.7 Effect of NaCl on the shape of signal peak

た。Fig.8 には8m のループによるシグナルを示した。ベースラインからピーク頂上の平坦部までの高さを測定することで擬似ピークの影響を除くことができる。これにより、シュリーレン効果の影響を受けることなく測定ができるとともに、多量のサンプル注入による感度増加にもつながった。



Fig.8 Elimination of refractive index problem

### 3.4 共存イオンの影響

0.4ppm のホウ素に他種イオンを共存させて、シグナルピークに及ぼす影響を調べた。Mg(II)、Ca(II)は、50ppm、Zn( )は 1ppm の共存でも影響しなかった。マスキング剤として  $1.12 \times 10^{-2}M$  の EDTA を加えた場合 0.1ppmFe( )、Cu( )の影響は認められなかった。

### 3 連続流れ分析システムによる各種塩中の極微量ホウ素の定量

塩中のホウ素に関する報告は、著者の知る限りにおいては、極めて少ない。これはホウ素が環境基準として余り問題視されなかったことや、塩中のホウ素濃度が微量なために適当な分析方法がなかったためではないかと考えられる。上記2で述べたアゾメチンHを用いる吸光光度法の定量下限は溶液濃度で 0.06ppm 程度なので固体試料中では数 ppm ~ サブ ppm までの定量が限界である。より微量なレベルを測定する適当な分析方法が見当たらないため、実際にどの程度のホウ素含有率なのか実態がつかめないのが現実ではないかと考えられる。そこで本研究では、より高感度検出を可能にするためにクロモトロープ酸とホウ素の錯生成による蛍光検出流れ分析システムを検討した。すでに、Lapid ら<sup>14)</sup>はクロモトロープ酸のホウ素錯体が強い蛍光を発することを見出し、これを微量ホウ素の定量に応用した。また、本水ら<sup>15)16)</sup>もこの反応を利用した FIA による各種自然水中ホウ素の高感度分析法を報告している。ただこの方法は各種共存イオンの影響を受けやすいので何らかの分離との併用が必要である。流れ分析システムのすぐれた特長の一つは、分離や濃縮の機能を容易にシステム内に導入可能で、インラインで検出系と直結できることである。著者らもセファデックスカラムによる濃縮分離とこのクロモトロープ酸を用いる蛍光検出を直結した流れ分析システムによる極微量ホウ素の定量について検討しているが<sup>17)</sup>、今回はそれを更に発展させて塩や各種水中の ppb レベルのホウ素を定量可能な流れ分析システムについて検討した。

### 3.3 実験

#### 3.2.1 試薬および溶液

試薬は特に断わらないかぎり、和光純薬(株)製 JIS 特級品を用いた。また、試薬溶液の調製などに用いるビーカー、ピペット、試薬ビンなどはすべてポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン、または石英製を用いた。

クロモトローブ酸溶液 ( $4.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ) : Dojinndo クロモトローブ酸二ナトリウム塩 0.160g を水に溶解して調製した。

クロモトローブ酸溶液 (R1;  $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ , pH6.1) : 12.5ml のクロモトローブ酸溶液 ( $4.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ) と EDTA 溶液 (EDTA 二ナトリウム塩 18.6g を 20ml の 1.0M NaOH 溶液に溶解した) を混合し、水で 250ml とした。

キャリアー (C; 0.04 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -0.16 M  $\text{NH}_3$ -0.05 M EDTA): 12.5ml のアンモニア緩衝液と 41.7ml の 0.30MEDTA 溶液を混合し、必要に応じて 5 M アンモニア水溶液で pH を  $10.0 \pm 0.1$  に調節後、全体を水で 250ml とした。

溶離液: 0.10M 塩酸を用いた。

#### 3.2.2 装置およびフローシステム

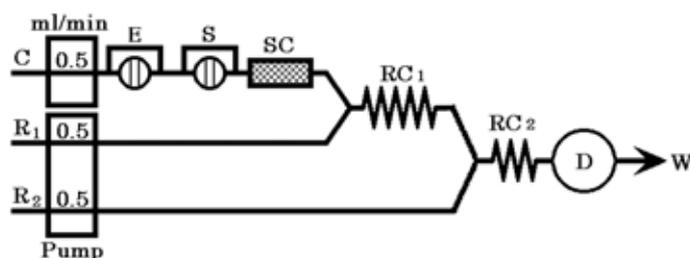


Fig.9 Schematic presentation of FIA system for determination of trace boron in sea-salt.

C1 : Carrier ( 0.04M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -0.16M  $\text{NH}_3$ -0.05M EDTA , pH10 ), R1 : Chromotropic acid solution (  $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$  pH6.1 ), R2 : NaOH solution ( 1.0M ), S : Sample injection valve with a sample loop E : Elution valve with a loop ( 300cm long , 0.5mm i.d. ), SC : Separation column ( Sephadex G-25 , 5cm long , 4mm i.d. ), RC1 : Reaction coil ( 200cm long 0.5mm i.d. ), RC2 : Reaction coil ( 300cm long 0.5mm i.d. ), D : Fluorimetric detector (  $\lambda_{\text{ex}}=303\text{nm}$   $\lambda_{\text{em}}=355\text{nm}$  ), W : Waste

#### 3.2.3 分析方法

ループ (S) 付六方バルブにて試料溶液をキャリアー (C) に注入し、ホウ素をカラム (SC) にて吸着分離する。0.10M 塩酸をループ (E) つきバルブから注入してカラムに吸着されたホウ素を溶離する。溶離されたホウ素は下流でクロモトローブ酸溶液と合流し、反応コイル (RC1) 中でホウ素錯体を生成する。さらにこのホウ素を含むゾーンは R2 溶液と合流し、検出器 (D)

本研究により構築した流れシステムの模式図を Fig.9 に示す。送液には日本精密 NSP-800-U 型および NP-FX-3U 型ポンプを使用した。検出器は島津 RF-535 型分光蛍光検出器を、記録計は東亜電波 EPR-221A 型を使用した。

分離カラムはポリプロピレン製カラム (内径 4 mm、長さ 50mm) に Sephadex G-25 ゲル (Farmacia Biotech AB, Upsara, Sweden) を充填したものである。

に入り、励起波長 303nm で生じる蛍光強度を波長 355nm で測定記録する。ピーク高さを測定し、あらかじめ標準溶液を用いて作成してある検量線からホウ素濃度を算出する。

### 3.2.4 試料溶液の調製

試料 5.84g をテフロンビーカーに量り取り、約 50ml の水で溶解し、これに 20ml の 0.5MEDTA 溶液(0.4MNH<sub>4</sub>Cl / 1.6MNH<sub>3</sub>, pH10)を加え全容を 100ml とする。これは標準的な試料溶液の調製法であるが、更に極微量のホウ素の場合には、試料採取量を 17.5g に増やすことができる。こうして調製した試料溶液の一部を FIA システムに直接注入した。

## 3.3 結果および考察

### 3.3.1 流れシステムによるホウ素の高感度検出

ホウ素とクロモトロープ酸錯体の生成反応を利用したホウ素の高感度検出のための連続流れシステムを設計するに当たり、基本的には既報<sup>18)</sup>の条件に準拠したが、なお、より高感度の達成とベースラインノイズの低減を目指して試薬濃度と反応コイル長さについて、Fig.9 の SC を取り外した流れシステムを用いて再検討した。Fig.10 に示すようにクロモトロープ酸濃度の増加とともにホウ素に基づくピークの高さはほぼ直線的に増加しており、クロモトロープ酸濃度は感度に対する大きな影響因子であること

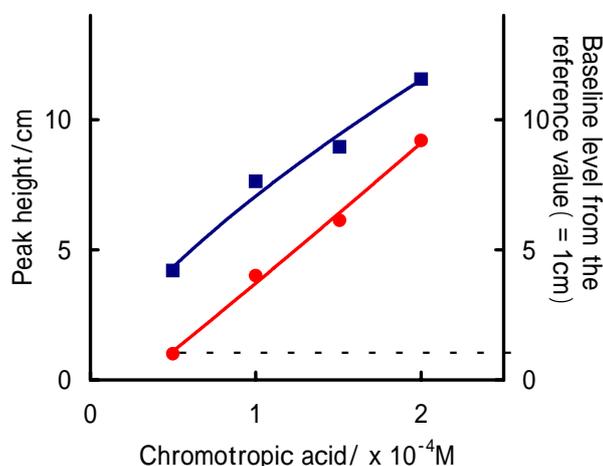


Fig.10 ( ) Dependence of peak height for injection of 20 ppb boron solution and ( ) dependence of baseline level (shown as the difference in absorbance from its reference value=1cm) on the concentration of chromotropic acid.

が確認された。その一方で、ベースラインの蛍光強度も直線的に増加しており、クロモトロープ酸濃度を上げ過ぎてもベースラインノイズの増加によって検出下限にはそれほど大きな進展は期待できないことが分かった。

反応コイル長さ及び流速とピーク高さの関係を Fig.11 及び Fig.12 に示す。反応コイル長さを増しても、また流速を小さくしてもピーク高さはそれほど変わらないことから、ホウ素-クロモトロープ酸錯体の生成反応速度はこれまで考えられていたよりはかなり大きいことが示唆された。これらのことを考慮してクロモトロープ酸濃度として  $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 、反応コイル 2m、流速 0.5ml/min を選んだ。

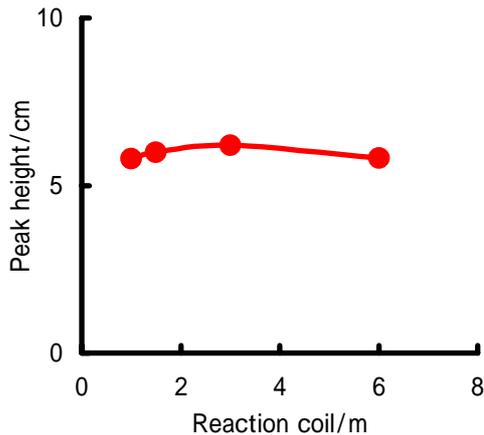


Fig.11 Effect of reaction coil length on the peak height for injection of 20 ppb boron solution.

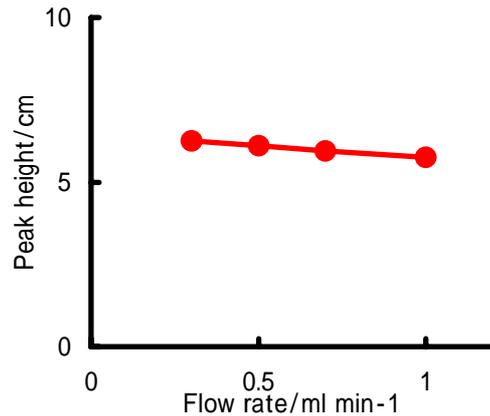


Fig.12 Effect of flow rate on the peak height for injection of boron solution (20ppb).

### 3.3.2 高濃度塩溶液からのホウ素の分離濃縮

既報<sup>18)19)</sup>によれば、pH が 5~8 ではホウ素はセファデックスカラムに殆ど吸着されず、pH9 以上において定量的に吸着される。本研究においても、ホウ素の吸着の pH として 10 が 適当であった。この pH10 に調節された、高濃度の NaCl が共存する溶液からのセファデックスカラムへの極微量ホウ素の吸着性について検討した。

10ppb のホウ素の吸着に及ぼす NaCl の濃度の影響について調べた結果、Fig.13 に示すように3M までの NaCl の共存でもピーク高さはほとんど変らなかった。また、2M NaCl を含む 5ppb のホウ素溶液を注入し、サンプルループ長さを変えて得られたピークの高さは、Fig.14 に示すようにサンプルループ長さにほぼ比例して増加することが認められた。これらのことは、3M 程度までの高濃度の NaCl マトリックスから極微量のホウ素が定量的に吸着分離されることを示すものである。また、サンプルループを長くする(注入量を増やす)ことによって濃縮が可能であることを意味し、高感度化に好都合である。

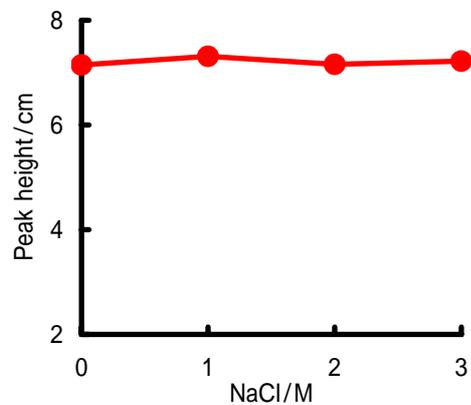


Fig.13 Effect of NaCl concentration on the signal response for trace boron (10ppb)

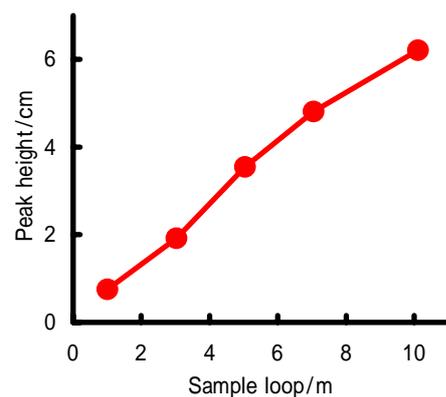


Fig.14 Dependence of peak height response on the sample loop length (sample size) for boron injection (5.0ppb)

なお、分離カラム(SC)は数カ月の使用でもその性能を劣化することはなく、非常に安定

であった。

### 3.3.3 検量線

Fig.9 のシステムに種々の濃度のホウ素標準溶液を注入して作成した検量線を Fig.15 に示す。5m のサンプルループを用いた場合、3MNaCl が共存した場合としない場合とも 0～15ppb の範囲で両者とも良好な直線関係が得られた。回帰直線はそれぞれ、 $Y = 0.710 X + 0.169$ 、及び  $Y = 0.714 X + 0.020$  (X はホウ素濃度:ppb、Y はピーク高さ:cm)であり、傾きがほとんど同一であることから上に述べたように NaCl マトリックスの影響を受けずにホウ素が定量できることが確認された。5ppb ホウ素溶液の場合の変動係数は 1.8%で検出下限は 0.1ppb であった。3MNaCl 溶液をサンプル溶液とした場合で考えると、この検出下限は食塩中の 0.6ppb のホウ素に相当し、極めて高感度定量が可能となった。1 回の分析所用時間は約 9 分と迅速である。

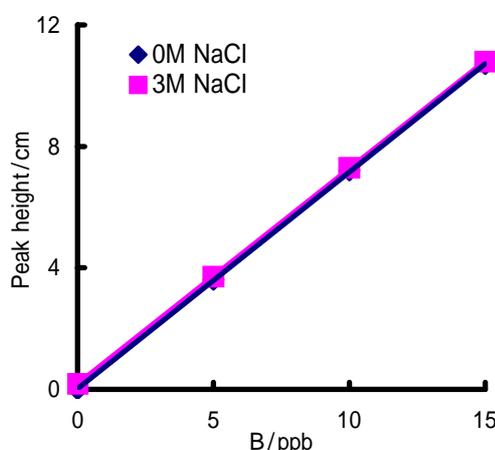


Fig.15 Calibration curves for boron in the presence ( ) and in the absence ( ) of 3M NaCl

本分析システムの特徴の一つは Sephadex gel を用いたカラム分離と、EDTA のマスキング効果によって高い選択性が得られることである。±5% 以下の影響は許容されるものとすれば、次のイオン (ppm) の共存はほとんど影響しない。Ca(II)(50)、Mg(II)(50)、Cu(II)(10)、Zn(II)(10)、Pb(II)(10)、Ni(II)(10)、Co(II)(10)、V(V)(10)、Cr(III)(10)、Al(III)(10)、Mo(VI)(10)、W(VI)(10)、Fe(III)(5000)、 $PO_4^{3-}$ (500)、 $SO_4^{2-}$ (1000)。

### 3.3.4 各種食塩中のホウ素の定量

本分析システムにより各種水および食塩中のホウ素の定量を行った結果をそれぞれ Table 1 および Table 2 に示す。これまで分析結果の報告が見当たらなかった塩中のサブ ppm レベル以下のホウ素の含有率が明らかになった。試薬や精製塩のホウ素含有率が極めて低いということは当然と言えるが、本分析システムにより確認できたことはそれなりに意義あるものと思われる。

Table 1 Analysis of natural waters by the proposed FIA system.

Sample	B Added (ppb)	B Determined (ppb)	B in Sample (ppb)	Recovery (%)
Mineral water		5.4	10.8 ± 0.1	
	5.0	10.3	10.6	98
	10.0	15.2	10.4	98
River water (Arakawa)		4.8	9.6 ± 0.1	
		3.5	7.0 ± 0.1	
	3.0	6.7	7.4	106

本流れ分析システムでは分離濃縮と高感度検出がインライン直結され、塩を水に溶解し

た溶液を分析システムに注入するだけなので操作は極めて簡単である。しかもクローストシステムなので汚染や損失などの問題が少なく、極微量成分分析に適したシステムと言える。

### 3.3.5 まとめ

Sephadex gel カラムと分光蛍光検出を直結した流れ分析システムを構築し、食塩中の極微量ホウ素を高感度、かつ正確に定量することができた。本分析システムはこれまでの方法に比べて簡便性や高感度の点で多くの利点をもっている。分析は単純で連続的、かつ閉鎖系の中で行われ、従って汚染や分析者のミスによる誤差の危険性を最小限にし、また、自動化も容易である。分析時間は約9分と迅速であり、再現性が良いということも本分析システムの特長である。

Table 2. Results for analysis of various salts by the proposed FIA system.

Sample	B in sample/ppm <sup>*3</sup>	Remark
Imported 1 (Australia)	0.47 ± 0.01	*1
Imported 2 (Australia)	0.56 ± 0.01	*1
Imported 3 (Mexico)	0.36 ± 0.01	*1
Reagent grade salt	0.002	*2
Purified salt	0.004	*2
Salt A	2.32 ± 0.07	*2
Salt B	1.36 ± 0.05	*2
Table salt	0.183 ± 0.005	*2

\*1 : 1.0M NaCl solution was used as sample solution for analysis with 1m loop.

\*2 : 3.0M NaCl solution was used as sample solution for analysis with 1m loop.

\*3 : Average of 2 ~ 4 determinations.

## 4. 今後の課題

本研究で構築した流れシステムに基づく微量ホウ素の分析計測システムは次ぎのような特色を有する。(a)システム構成が単純で装置が安価、(b)分析時間が数分～10分以内と迅速で、モニタリングに適用した場合、リアルタイムに近い計測が可能、(c)試料及び試薬消費量が通常の化学分析の十分の一以下と少ない、(d)人手の関与する部分が少なく、コンピューター制御による自動化が容易、(e)応用範囲が広い、(f)高感度である、などである。ただ、海水の淡水化により造られた水のモニタリングへの実用化を図るためには、用いるポンプシステムの長時間安定性とキャリブレーションの単純化が今後の課題と考えられる。本研究で用いたチェック弁を有するポンプの代わりにシリンジタイプのポンプを用い、シーケンシャルインジェクション方式を取り入れることで長期間運転時の安定性を確保できる可能性がある。

食塩中の微量ホウ素については、本研究の分析システムによる分析結果をチェックできる他の高感度な分析法が現時点では見当たらないので、分析原理を異にする新たな高感度検出定量法の開発がなされることを期待する。

なお、時間切れにより、表題にあるようなホウ素の分離除去システムについては中途半ばで成果を報告する段階にまでいかなかったのが残念である。

## 文献

- 1) J. Ruzicka, E. H. Hansen: "Flow Injection Analysis", 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, (1988).
- 2) D. F. Boltz, J. A. Howell, "Colorimetric Determination of Nonmetals", p.1, John Wiley & Sons, New York(1978).
- 3) 大西 寛、束原 巖:"吸光光度法-無機編"、p.68, 共立出版(1983).
- 4) 村木勇夫、日色和夫:日本化学雑誌、78、845(1957).
- 5) 工業排水試験法:JIS K0102(1999).
- 6) P. Lanza, P.L. Buldin: Anal. Chim. Acta, 70, 341(1974).
- 7) R. Capelle: Anal. Chim. Acta, 24, 555(1961).
- 8) W. D. Basson, P. P. Pille, A. L. Du Press:Analyst, 99, 168(1974).
- 9) R. A. Edwards:Analyst, 105, 146(1980).
- 10) F. J. Krug, J. Mortatti, L. C. R. Pessenda, E. A. G. Zagatto, H. Bergamin F.:Anal. Chim. Acta, 125, 29(1981).
- 11) 野瀬和子、善木道雄、下石靖昭:分析化学、42、35(1993).
- 12) 上杉勝弥、山口茂之、石原良雄:日本海水学会誌、34、249(1980).
- 13) 西岡 洋、佐井規雄、熊谷 哲、永広 哲、上杉勝弥:日本海水学会誌、46、391(1992).
- 14) J. Lapid, S. Fahri, Y. Koresh: Anal. Lett., 9(1976)355.
- 15) 本水昌二, 大島光子、桐栄恭二:分析化学 , 32, 458 (1983).
- 16) S. Motomizu, M. Oshima, Z. Jun:Anal. Chim. Acta, 251, 269 (1991).
- 17) T. Yamane, Y. Kouzaka, M. Hirakawa: Talanta, 55, 387 (2001).
- 18) T. Yamane, M. Saito:Talanta, 39, 215(1992).
- 19) K. Yoshimura, R. Kariya, T. Tarutani:Anal. Chim. Acta, 109(1979) 115.

**Automated chemical analysis and separation systems for improving the efficiency and promoting the advancement of the utilization of seawater resources**

**Takeshi YAMANE (Department of Chemistry, Faculty of Education and Human Sciences, University of Yamanashi)**

**Summary**

Two flow systems (A and B) for simple and rapid determination of trace boron are presented in order to improve the efficiency and to promote the advancement of the utilization of seawater resources. System A is based on the spectrophotometric detection utilizing complex formation of boron with azomethine H which is a prototype analysis system for on-line monitoring of boron in desalinated water from seawater. In order to achieve highly sensitive and selective determination of boron in sea salts, system B exploits fluorimetric detection with chromotropic acid which is directly in-line coupled with separation/preconcentration with a Sephadex G-25 gel column in a continuous flow system. The present systems offer many advantages with respect to simplicity and sensitivity, with a short analysis time (about 3 min for system A and 9 min for system B), low limit of determination (0.06 ppm in water by system A and 0.6 ppb in salt by system B) and good reproducibility (rsd < 3.6%). No complicated manual operation was needed and glass apparatus such as beaker, flask, and pipets usually required for analysis was omitted because most analytical operations were done automatically in a narrow bore PTFE tubing system. Those must be important requirements for eliminating boron contamination from glasswares. The system B was satisfactorily applied to the determination of trace boron in various salts.