

発表番号 20 (0509)

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

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の推進にあたっては化学分析が大きな役割を担っている。最近では、分析をより高感度、迅速、かつ簡便にといった要求や、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り、更にはこれまで話題になかった成分が分析対象となるなど、従来の分析手法では対応しきれなくなりつつある。平成16年、発ガン性が疑われる BrO_3^- (臭素酸イオン) が上水の水質基準 ($0.01 \mu\text{g/l}$) として新たに規定された。これに関連して海水や食塩中の BrO_3^- の定量が必要となってきたが、高濃度のマトリックス共存で極微量まで定量できる迅速・簡便な方法がないのが現状である。本研究では海水や食塩中の BrO_3^- の定量のために新たな概念である FI システムに基づく簡易・迅速な自動化学分析法の開発について研究した。

2. 各食塩中の微量 BrO_3^- 定量のために本研究で構築した FIA 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、分析操作は自動化されている。

3. 新たな BrO_3^- の高感度定量法の基本原理は BrO_3^- による V(IV) の酸化とそれにより生成した V(V) と Nitro-PAPS とのキレート生成、及び吸光度測定である。そして、FIA システム (Fig. 1) という内径の小さなチューブ内での溶液の流れの中でこれら一連の操作が自動化されるのが本研究の大きな特長である。酸化やキレート生成など検出に関する種々の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い、Fig. 1 のシステムと条件を設定した。1.0 mol/l NaCl を試料溶液とした場合、0~0.1 ppm BrO_3^- の範囲では再現性の良好な検量線が得られ ($\text{Rsd}=1.5\%$)、定量下限は固体中に換算して 0.08 ppm であった。本法の選択性は良く、試料溶液を注入後 10 分で分析シグナルが得られる。数種の市販食塩の水溶液に BrO_3^- 標準溶液を添加しての回収率は 95~100% であった。市販の 11 種類の食塩を本 FIA システムにより分析した結果についても報告する。

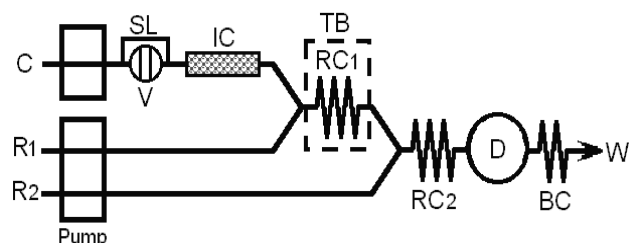


Fig. 1 Schematic diagram for trace bromate in salts.

C: Carrier (1.0 mol/l NaCl), R₁: 1.26×10^{-4} mol/l Vanadium sulfate + 0.1 mol/l Sulfuric acid, R₂: 4.0×10^{-5} mol/l Nitro-PAPS + 0.21 mol/l Sodium acetate, SL: 6-way valve with sample loop (0.5 mm i.d., 300 cm long), IC: Anion exchange column (4.6 mm i.d., 300 cm long), RC: reaction coil (1 mm i.d., 200 cm long), RC₂: 1.0 m long, 0.5 mm I.d., TB: thermostated-bath (60°C), D: Spectrophotometer ($\lambda = 592 \text{ nm}$), W: waste

助成番号 0509

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濃度及びその化学形態を的確に把握し、適切に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。最近では、分析をより高感度、迅速、かつ簡便にといった要求や、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。本研究では、最近、日常の健康問題に関わるものとして大きな注目を集めている臭素酸イオン(BrO_3^-)を取り上げ、新たな概念に基いた流れ分析システムによる迅速簡便な高感度定量法の開発を行った。

ハロゲンの酸素酸には人体に悪影響を及ぼす可能性が指摘されていたが、とくに臭素酸イオン(BrO_3^-)は発ガン性が強く疑われており¹⁾、平成16年の上水の水質基準の改正で新たに規制対象とされた²⁾。浄水で水質基準(0.01 mg/l)の16.8倍を超える BrO_3^- が検出されたことがあり、浄水処理過程で注入された次亜塩素酸ナトリウムに含まれていた高濃度の BrO_3^- (668 mg/l)が原因とされ、厚生労働省健康局から注意喚起の通達がなされている³⁾。 BrO_3^- は次亜塩素酸ナトリウムを製造する際に原料塩に含まれる臭化物イオンから生成することや、原水に Br^- が含有されているとUV照射による殺菌過程でも生成することが報告されており^{4~6)}、原塩中の Br^- や BrO_3^- の分析が俄にクローズアップされた。また、食用塩に含まれる可能性はまず考えられないというものの、食品としての安全や安心確保と言う観点からも食用塩中の臭素酸イオンの分析が必要とされている。工業プラントなどで冷却水として海水を利用する場合の殺菌、殺菌に次亜塩素酸が使われることがあり、排水中の臭素酸イオンをチェックする必要がある可能性も考えられる。しかしながら、0.01 mg/lという臭素酸の基準値に対して適用する分析方法についてはその1/10まで検出できる感度が要求され、そのうえ高濃度のマトリックス共存下で極微量の臭素酸イオンを定量するための十分に満足出来る方法がないのが現状と言える。現時点では海水や食塩中の臭素酸イオンの分析方法としては取りあえずイオンクロマトグ

ラフ法が流用されているが、高価な機器(分離カラムも含めて)が必要であるばかりでなく、 BrO_3^- に対しては感度が不十分なため(数ppmが定量限界)とされ、迅速、簡便なより高感度な分析法の開発が望まれる。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⁷⁾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。著者らはこの流れ分析システムに基づいた、有害なオキシハロゲンイオンの高感度定量に関する研究を行っているが、ここでは海水や食塩中の極微量臭素酸イオン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. 実験

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)製特級試薬を用い、溶液の調製に用いた水は水道水をイオン交換カラムを通して脱イオンしたのち、ミリポア製 Milli-Q IIで精製したものを用いた。硫酸バナジル溶液(R1)(1.26×10^{-4} mol/l バナジウム(IV)溶液)は硫酸バナジル($\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 関東化学)0.0033 gを0.1 mol/l 硫酸溶液中に溶かして全量を100 mlとした。硫酸バナジルについては予めCu-PANを用いたEDTA滴定により濃度を決定した。Nitro-PAPS溶液(1.0×10^{-3} mol/l)はNitro-PAPS(2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl) amino]-phenol, disodium salt, dihydrate, 同仁化学)0.0503 gを水に溶かして100 mlとしたのちメンブランフィルター(0.45 μm)でろ過したものを用いた。R2溶液(4.0×10^{-5} mol/l Nitro-PAPS溶液)はNitro-PAPS溶液(1.0×10^{-3} mol/l)を0.21 mol/l 酢酸ナトリウム溶液で希釈して用いた。 BrO_3^- 標準溶液(1,000 ppm)は、臭素酸カリウム(KBrO_3 , 関東化学)0.2611 gを水に溶かして全量200 mlとした。これを水で適宜希釈して用いた。キャリアー(C)には1.0 mol/l NaCl溶液を用いた。

2.2 装置及びFIAシステム

本研究で構築したFIAシステムの流路図をFig. 1に示す。キャリアー(C)および試薬溶液(R1, R2)の送液にはそれぞれサヌキ工業(株)製RX-5020T型およびDM2M

1024 型ポンプを用いた。流路を構成する配管はすべてテフロン製を用いた。RC1を定温に保つための恒温槽は東ソー製 RE-8000 型恒温槽を用い、検出器は日本分光製 UV-970 型 UV/VIS 検出器を用いた。検出シグナルは東亜電波工業製 PRR-5011 型 POENIX 記録計を用いて記録し、得られたピークの高さから臭素酸イオン濃度を求めた。

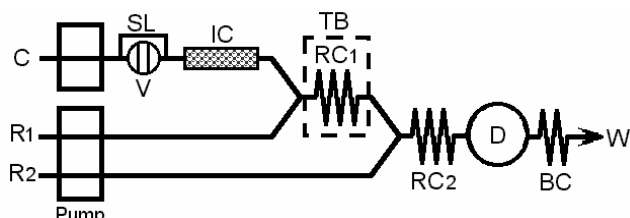


Fig. 1 Schematic diagram of FI system for determination of bromate.

C: 1.0 mol/l sodium chloride (0.6 ml/min), R1: 1.26×10^{-4} mol/l vanadium sulfate + 0.1 mol/l sulfuric acid (0.4 ml/min), R2: 4.0×10^{-5} mol/l Nitro-PAPS + 0.21 mol/l sodium acetate (0.4 ml/min), SL, V: Injection valve with sample loop (3.0 m long, 0.5 mm i.d.), IC: anion exchange column (Muromac, 5.0 cm long, 4.6 mm i.d.), RC₁: 2.0 m long, 1.0 mm i.d., RC₂: 1.0 m long, 0.5 mm I.d., TB: Temperature-controlled bath (80°C), D: Spectrophotometer ($\lambda = 592$ nm), W: Waste, BC: Back-presser coil (2.0 m long, 0.5 mm i.d.)

サンプルループ付き六方バルブ (SL, V) からキャリアー (C) に計量注入された試料溶液は、キャリアーの流れにのって陰イオン交換カラム (IC) を通過する。これにより他のイオンと分離された試料溶液中の臭素酸イオンはまず V (IV) 溶液 (R1) と合流し、80°C に保たれた恒温槽内に設置された反応コイル (RC1) を通過する過程で V (IV) と反応し、V (IV) を V (V) に酸化する。ここで生じた V (V) が Nitro-PAPS 溶液と合流し、青色の錯体を生成するので下流の吸光度検出器で波長 592 nm における吸光度が連続的に検出される。

3. 実験結果及び考察

3. 1 臭素酸イオン定量のための新規検出反応と FIA システム

3. 1. 1 臭素酸イオンの新規検出反応

著者は Nitro-PAPS が弱酸性領域で V (V) と反応してモル吸光係数の大きな錯体を生成するが、V (IV) とはほとんど錯生成しないことを見だし、これに基づく V (V) の高感度吸光度定量法を報告した⁸⁾。V (IV) が BrO_3^- によって定量的に酸化されて V (V) を生成するならば Nitro-PAPS との錯体生成反応を利用して BrO_3^- の高感

度定量が可能と考えられる。つまり、 BrO_3^- による V (IV) の酸化とそれにより生成した V (V) を Nitro-PAPS 錯体とした後の吸光度測定が本研究における高感度 BrO_3^- 定量の基本的な原理である。そして、内径の小さなチューブ内での溶液の流れの中でこれらの反応と検出とを自動的に行おうというのが大きな特長となっている。そこでまず、Fig. 1 に示す流れシステムを用いて、このような酸化や錯生成、吸光度検出などのパラメーターについて詳細な検討を行った。実験にはカラム (IC) をとりはずし、キャリアーとして水を、また、2.0 m サンプルループを用いた。

BrO_3^- による酸化反応は酸性溶液で行われるところから、まず、V (IV) の酸化における酸濃度と 0.05 ppm BrO_3^- のピーク高さの関係について調べた。酸化により生成した V (V) を含む酸性溶液と Nitro-PAPS 溶液が合流した際に、溶液の pH が錯体生成に相当とされる 3~4⁸⁾ になるように Nitro-PAPS 溶液に適当量の酢酸ナトリウムを共存させ、更に必要な場合にはトリス緩衝液を加えることにした。その結果、硫酸濃度を 0.01 mol/l から 0.05 mol/l にするとピーク高さは約 2 倍に増加したが、さらに硫酸濃度を 0.1 mol/l にしてもピーク高さに大きな変化は見られなかった。このことから、硫酸濃度は 0.1 mol/l とし、これに対応して pH 調節のために Nitro-PAPS 溶液に加える酢酸ナトリウム濃度について検討した結果、0.21 mol/l 前後が適当であった。

Fig. 2 は V (IV) 濃度を $0.32 \times 10^{-5} \sim 2.52 \times 10^{-5}$ mol/l に変えて 0.05 ppm BrO_3^- を注入した時のピーク高さとの関係について検討した結果である。検討した範囲では V (IV) 濃度の増加とともにピーク高さも増加するので高感度を得るには V (IV) 濃度が高い方が有利と言えるが、 1.26×10^{-5} mol/l から 2 倍の 2.52×10^{-5} mol/l に上げてもピーク高さは 1.3 倍程度と緩やかな増加なので、ここでは 1.26×10^{-5} mol/l を選んだ。

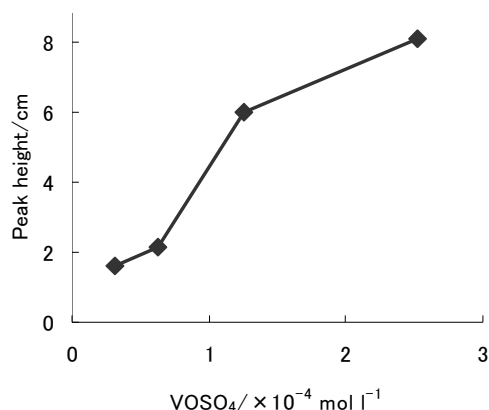


Fig. 2 Effect of the V(IV) concentration on the peak height for 0.05 ppm BrO_3^-

反応コイル温度を 40~80°C の範囲で変えて BrO_3^- による V(IV) の酸化に及ぼす温度の影響を検討した。結果は Fig. 3 に示すように、温度が高くなるにつれてピーク高さも増加した。Yamane ら⁸⁾ によると V(V) と Nitro-PAPS との反応は非常に速く、この温度範囲ではほとんど温度の影響を受けないことが示されており、このピーク高さの増加は BrO_3^- による V(IV) の酸化反応の促進効果によるものと考えられる。高感度を得るために温度は 80°C とし、さらに検出器のあとに背圧コイルを取り付けることにより高温条件による流路内での気泡発生を抑制した。

Fig. 4 は Nitro-PAPS の濃度と 0.05 ppm BrO_3^- のピーク高さの関係について調べた結果である。濃度の増加とともにピーク高さも徐々に大きくなるが、 $4 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ mol/l では緩やかな増加である。Nitro-PAPS 濃度を増加するとベースライン吸光度が高くなり不安定になりやすいのでここでは 4.0×10^{-5} mol/l とした。

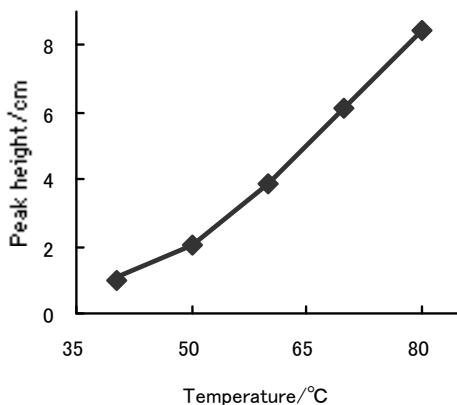


Fig. 3 Dependence of peak height for 0.05 ppm BrO_3^- on the reaction temperature

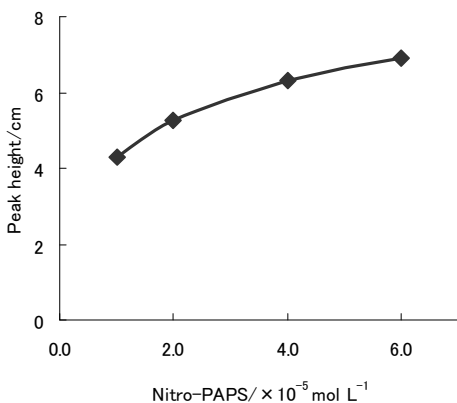


Fig. 4 Effect of Nitro-PAPS concentration on the peak height for 0.05 ppm BrO_3^-

3. 1. 2 フローパラメーターの検討

流れ系においては、溶液の流量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。予備実験によれば BrO_3^- による V(IV) の酸化反応はかなり遅いので、試料と試薬の混合促進と反応時間の増加を図るために RC1 については、内径 1.0 mm のチューブを用いることにした。RC1 の長さを 1~4 m の範囲で変えてピーク高さとの関係について調べた結果を Fig. 5 に示す。反応コイル長さの増加とともにピーク高さも増すが、3.0 m の時が極大で、それ以上に長くするとピークが低くなった。これは反応コイル長さの増加による反応時間の増加(反応量の増加)というプラスの効果があるが、一方では、試料ゾーンの分散、希釈によるマイナスの効果があるため、感度と測定時間との兼ね合いを考慮してここでは RC1 を 2.0 m とした。同様に酸化により生成した V(V) と Nitro-PAPS 反応コイル RC2 についても検討した。RC2 長さを 0, 1.0, 2.0 m と変化させた場合、ピーク高さは 1.0 m のときに僅かながら極大らしき値を示すものの殆ど変化がなく、この反応の速度が非常に早いことを示すものと言える。ここでは混合による再現性を考慮して RC2 は 1.0 m とした。

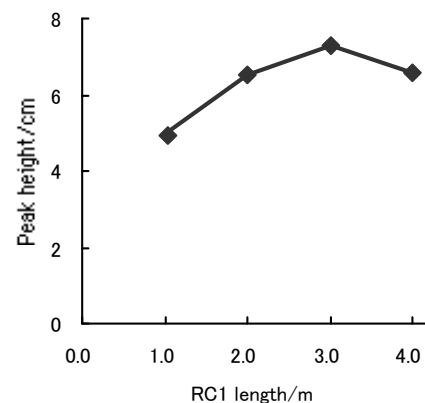


Fig. 5 Effect of reaction coil (RC1) length on the peak height for 0.05 ppm BrO_3^-

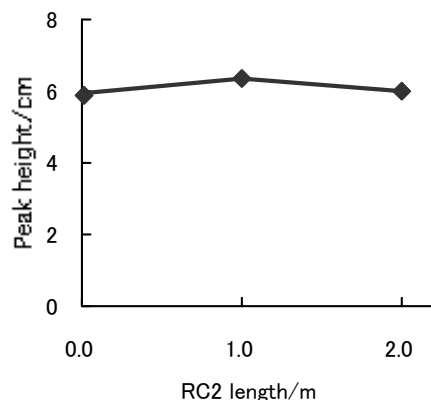


Fig. 6 Effect of reaction coil (RC2) length on the peak height for 0.05 ppm BrO_3^-

キャリアーおよび試薬溶液の流速について検討を行った。Nitro-PAPS 錯体生成時の pH の変化を防ぐため、キャリアー:R1:R2=3:2:2 の比を一定に保ったままで流速を変えて検討を行った。より、流速が小さくなるに従ってピーク高さも増大し、検出感度が良くなることがわかる。これは BrO_3^- の酸化反応が遅く、反応に時間をかけたほうが生成する V(V) 量が増えるからである。分析時間と感度を考慮して、キャリアー流速を 0.6 ml/min、R1、R2 をそれぞれ 0.4 ml/min とした。

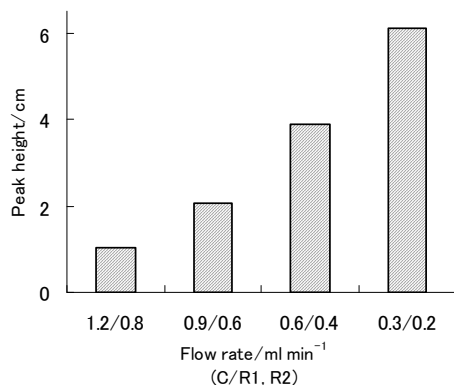


Fig. 7 Effect of flow rate on the peak height for 0.05 ppm BrO_3^-

得られた最適条件のもとで作成した検量線は BrO_3^- 濃度が 0~0.05 ppm の範囲で良好な直線関係 ($R^2 = 0.999$) を示した。ブランク値の標準偏差 (σ) から求めた検出限界 (3σ) は 0.002 ppm、定量下限 (5σ) は 0.003 ppm であり、上水の水質基準に十分対応出来る感度である。また、0.01 ppm の繰り返し注入 ($n=3$) における変動係数は 3.4% と、再現性も良好であった。ただし、本分析システムにおいては、 BrO_3^- と同様に V(IV) に対して酸化能力を持つものや Nitro-PAPS と錯体を生成する Fe(III)、Cu(II) などの金属イオンが共存する場合には BrO_3^- の定量に影響を及ぼすことが考えられるので、より信頼性の高い分析法とするため分離をインライン導入することを検討した。

3. 2 陰イオン交換分離と新規吸光度検出とのインライン直結

食塩中の極微量 BrO_3^- を定量する場合には多量の塩化ナトリウム共存下での検出が必要であるが、Fig. 1 のような流れシステムでは高濃度の塩を含む溶液を直接注入すると屈折率の違いによるブランクピークが出現し、高感度検出の障害となることが知られている。また、上記検出反応では NaCl の共存によって BrO_3^- の検出感度がやや低下することが実験の結果判明した。そこで本研究では陰イオン交換カラムによる分離/濃縮と新規検出反応

のインライン直結による選択性及び定量感度の向上を図った。 BrO_3^- の高感度定量を可能とするためには、高濃度の NaCl を含む試料溶液を処理出来ることが必要であり、そのためのイオン交換樹脂としては交換容量の大きなものが望ましい。そこで、TOYOPEARL Super Q 650S (トソー, 0.25 meq/ml, 20~50 μm)、ダイヤイオン(三菱化学, 1.3 meq/ml, 100~200 μm)、およびムロマック(室町化学 1.2 meq/ml, 200~400メッシュ)について検討した。0.05 ppm BrO_3^- 試料溶液に共存させるのと同じ濃度の NaCl 溶液をキャリアー(溶離液)として BrO_3^- の吸着・溶離挙動を調べた。その結果、Super Q 650S は他に較べて低濃度の NaCl でも BrO_3^- の溶出が早くなり、0.3 mol/l 程度が限界であった。その他のイオン交換樹脂では 1.5~2 mol/l NaCl までは BrO_3^- のカラムへの適度な保持と溶離を示す良好なピークが認められた。本研究では粒径が比較的均一で樹脂の体積変化が少ないとされるムロマックを用いることとした。Fig. 8 は 1.0 mol/l NaCl をキャリアー(溶離液)として用いた場合の試料溶液中の NaCl 濃度が BrO_3^- の溶離挙動にどのような影響を及ぼすかを検討した結果である。

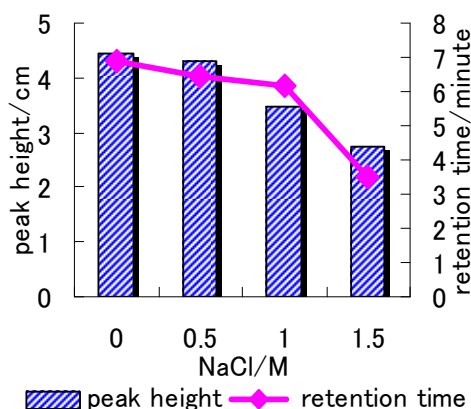


Fig. 8 Elution of BrO_3^- with different concentration of NaCl eluent

NaCl 濃度の増加とともに BrO_3^- の保持時間及びピーク高さは減少し、0.5 及び 1.0 mol/l の共存では共存しない場合のそれぞれ 8% 及び 20% 程度の減少が認められた。高感度を得るには試料溶液として 0.5 mol/l よりも 1.0 mol/l NaCl を用いる方が有利と考えられる。

次にこの分離カラムによる濃縮の可能性について検討した。サンプルループ長さを 1.0 m から 3.0 m 及び 5.0 m と変えて 0.03 ppm BrO_3^- を注入した場合のピーク高さの増加はそれぞれ 2.1 倍及び 3.1 倍と暫時増加し、ある程度の濃縮効果が見られた。このように試料注入量(サンプルループ長さに関する)を大きくすることは感度の増

加に効果はあるが、その増加率は緩やかであり、より長いサンプルループを用いることによる分析時間の増加を考えると、それほど大きな効果は期待出来ないものと思われる。

3.3 検量線

Fig. 1 に示すシステム(サンプルループ:3.0 m)を用いて濃度の異なる BrO_3^- 溶液(1.0 mol/l NaCl 共存)を注入して得られた検量線を Fig. 9 に示す。直線からはややずれているが、再現性は良好で、0.05 ppm BrO_3^- 溶液の繰り返し注入における変動係数は 1.5%であった。溶液中での定量下限は 0.005 ppm であり、試料溶液の NaCl 濃度が 1.0 mol/l であったとすれば、これは固体試料中に換算して 0.08 ppm となる。

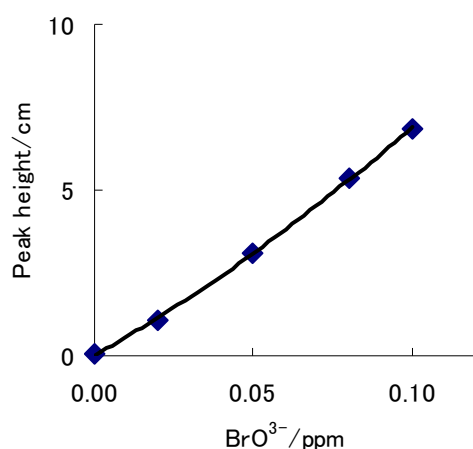


Fig. 9 Calibration graph for bromate

3.4 共存イオンの影響

0.05 ppm BrO_3^- に他種イオンを共存させた試料溶液を注入し、シグナルピークに及ぼす共存イオンの影響を調べた。 BrO_3^- 単独の場合に得られるピーク高さの± 5% 以内の変動を許容範囲とした場合、以下のイオンの共存は影響しなかった。()の数値は共存量 (ppm)を示す。Fe(III) (1)、Zn(II) (1)、Cu(II) (0.1)、Al(III) (1)、Mn(II) (0.5)、Ca(II) (200)、Mg(II) (200)、 Br^- (100)、 NO_3^- (100)、 SO_4^{2-} (50)、 PO_4^{3-} (0.5)、 BO_3^{3-} (0.5)、 SiO_3^{2-} (10)。

通常の食塩に含まれる不純物のレベルを考えると、本法の選択性はかなりすぐれており、食塩中の BrO_3^- 定量にはほとんど影響を与えないものと考えられる。

3.5 実試料の分析結果

本研究で開発した方法を用いて市販の食塩を分析した。試料 2.92 g を水に溶かし、濁り等の不溶解物がある場合はメンブランフィルターで吸引ろ過したのちメスフラスコで 50 ml としたものを試料溶液とし、調製後は直ちに (10 分以内) 分析した。特級試薬、伯方の塩、ヨネマース、

昔塩、皇帝塩、沖縄糸満産いり塩、瀬戸のほんじお、死海の湖塩、塩事業センターの塩、赤穂の天塩、塩焚き爺の手作り塩などの市販品、及びシャーケベイ、ポートヘッドランド、マクレオド、ダンピア塩の輸入天日塩の分析結果はいずれも本分析法の定量下限 (0.08 ppm) 以下で、実質的には BrO_3^- は無視出来る値と考えて良いと思われる。更に本法の信頼性を確かめるために、塩事業センター塩、瀬戸のほんじお、沖縄糸満産いり塩のそれぞれに BrO_3^- 標準溶液を添加して回収テストを行った結果は Table 1 に示すように満足すべき結果が得られた。

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。しかもクローズドシステムなので汚染や損失の問題が少なく、極微量成分分析に適したシステムと言える。

Table 1 Results for analysis of salt samples and recovery tests by the proposed FIA system

Sample ^{*1}	BrO_3^- Added (ppm)	BrO_3^- Found (ppm)	Recovery (%)
A	-	<0.008	
	0.020	0.019(0.9) ^{*2}	95
	0.050	0.051(1.6)	102
	0.080	0.080(0.4)	101
B	-	<0.008	
	0.020	0.020(5.3)	100
	0.050	0.051(3.5)	102
	0.080	0.080(1.5)	100
C	-	<0.008	
	0.020	0.020(2.9)	100
	0.050	0.050(1.8)	100
	0.080	0.080(0.6)	100

*1 Sample solution was 1.0 M in NaCl.

*2 Parenthesis denotes relative standard deviation.

4. まとめ

極微量の臭素酸イオンの新規な吸光度検出法を開発するとともに陰イオン交換分離をインライン直結した流れ分析システムを構築し、食塩中の 0.08 ppm 程度までの極微量臭素酸イオンを高感度、かつ精度よく定量することができた。添加回実験から評価した正確さもほぼ満足すべきものであった。

本研究で開発された分析システムによりこれまで報告が見当たらなかった食塩中の BrO_3^- の含有率の一端が明らかになった。食塩中の BrO_3^- 含有率が極めて低いということは当然と言えるが、 BrO_3^- がゼロであるということ

科学的に証明することが難しい現在、具体的な数値でもって濃度レベルを知ることが出来れば安全評価がより客観的になるものと考えられ、本分析システムの開発はそれなりに意義あるものと思われる。現時点で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有効な他の分析法が見当たらないので、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。

本分析システムは簡便性や高感度の点で多くの利点をもっている。分析操作は単純で連続的、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10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。

文 献

1) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic

Risk of Humans, Vol.40, 207(1986).

- 2) 水質基準に関する省令、厚生労働省省令第 101 号 (平成 16 年 4 月 1 日施行).
- 3) 「次亜塩素酸ナトリウム等水道用薬品の使用にあたっての留意事項について」厚生労働省健康局水道課事務連絡(平成 16 年 6 月 16 日).
- 4) 山田晴美、津野 洋、古田起久子、水道協会誌、67、19(1998).
- 5) 芋阪晴男、贅川由美子、竹田 岳、水道協会誌、72 (2003) 2.
- 6) 宇佐美美穂子、鈴木俊也、矢口久美子、安田和男、永山敏廣、水環境学会誌、28(2005) 729.
- 7) J. Ruzicka, E. H. Hansen: "Flow Injection Analysis", 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, (1988).
- 8) T. Yamane and Y. Yamaguchi, Mikrochim. Acta, 1305 (1998) 111.

0509

Automatization of chemical methods of analysis utilizing flow injection system for promoting the efficient and advanced uses of seawater resources

Takeshi YAMANE,
Faculty of Education and Human Sciences, University of Yamanashi,
Takeda 4-4-37, Kofu 400-8510

Summary

Simple, rapid and sensitive method is presented based on a new concept of flow injection (FIA system) for determination of trace bromate in sea water and sea salts. Bromate, a potential human carcinogen, can be formed by the oxidation of bromide anions during ozonisation and possibly by other oxidants in water treatment (eg. chlorination). For this reason there is a strong need for determination of trace bromate in treated waters and also in sea salts because sea-salts contain bromide at concentrations from a few ten to hundred ppm and are the source to produce chlorine disinfectant. In order to achieve highly sensitive and selective determination of bromate in sea salts, a novel spectrophotometric detection of bromate has been developed based on the oxidation of V(IV) and chelate formation of resultant V(V) with Nitro-PAPS and directly in-line coupled with the separation/preconcentration with anion-exchange resin column (Muromac) in a flow system. The present FIA system offers many advantages with respect to simplicity and sensitivity, with a short analysis time (about 10 min), low limit of determination (0.08 ppm) and good reproducibility (rsd<3%). No complicated manual operation is needed and glass apparatus such as beaker, flask, and pipets usually required for analysis are omitted because most analytical operations are done automatically in flowing stream of solution in a narrow bore PTFE tubing system. The results for analysis of commercially available salts are described.