

助成番号 0712

食塩や処理海水中のオキシハロゲンイオンの検索とその高感度かつ迅速な定量法の開発

山根 兵

山梨大学教育人間科学部

概要 1. 強い酸化力をもつ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、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(0.01 mg/L)。 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 Br^- 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、原塩中の Br^- や BrO_3^- の分析が俄にクローズアップされた。塩素酸化物についても水質管理目標設定項目に亜塩素酸イオン、塩素酸イオンが設定されている(目標値 0.6 mg/L)。また、海水を利用する産業では殺菌、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性が生じることも考えられる。ところが ppb レベルのこれらオキシハロゲンイオンを定量するための十分に満足な方法がないのが現状である。本研究では、新規な高感度検出反応の創出と FI システムの導入によるオキシハロゲンイオンの簡便・迅速な新規定量法を検討した。

2. 本研究で構築した FI システムの概略を Fig. 1 に示す。試料溶液はループ付バルブで注入される。

3. 微量のバナジウム(V)共存下でチアミンが微量の BrO_3^- 、亜塩素酸イオン(ClO_2^-)、塩素酸イオン(ClO_3^-)、ヨウ素酸イオン(IO_3^-)により迅速に酸化され、蛍光物質であるチオクロムを生成することを見出した。この新規反応を蛍光検出プローブとするとする FI システムの開発のために試薬濃度、pH など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った。2 m の SL (0.5 mm i.d.) を用いた場合の BrO_3^- 、 ClO_3^- 、 IO_3^- の定量下限(10σ)はそれぞれ 0.2 ppb 、 0.2 ppm 、 2 ppb であった。 0.01 mg/L の BrO_3^- の変動係数は 1.8% ($n=5$) と優れた再現性が得られた。分析時間は約 10 分と迅速で、分析操作は自動化されている。陰イオン交換分離を直結した食塩溶液の分析法への展開についても述べる。

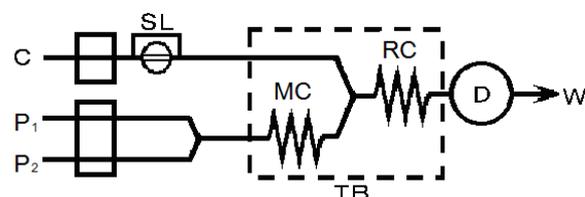


Fig. 1. Schematic diagram of FI system for determining trace oxyhalogen ions.

C: Carrier (water), P_1 : $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ammonium vanadate/ 0.03 M sodium acetate, P_2 : $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ thiamine/ 0.80 M acetic acid, SL: 6-way valve with sample loop (0.5 mm i.d. , 1 m long), MC: mixing coil (1 mm i.d. , 4 m long), RC: reaction coil (0.5 mm i.d. , 6 m long), TB: temperature-controlled bath (80°C), D: spectrofluorimeter ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$), W: waste.

1. 研究目的

ハロゲンの酸素酸には強い酸化力をもつものがあり、その酸化力を生かして消毒殺菌剤として使われているものがある反面、それらの中には人体に悪影響を及ぼす可能

性があることも指摘されている。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⁾、WHO や EPA などでは水道水中の濃度を 0.01 mg/L 以下に規制している。我が国でも BrO_3^- は平成 16 年の上水の水質基準の改正で新

たに規制対象項目に追加指定された(0.01 mg/L)²⁾。BrO₃⁻は浄水過程で殺菌消毒剤として利用される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 Br⁻ 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³⁻⁵⁾、原塩中の Br⁻ や BrO₃⁻ の分析が俄にクローズアップされた。塩素酸化物についても水質管理目標設定項目に塩素酸イオン(ClO₃⁻)が設定されている(目標値 0.6 mg/L)。浄水過程で行われる塩素やオゾンによる殺菌消毒においても原水中の共存成分との反応により ClO₃⁻ や BrO₃⁻ などが副生することが最近の研究で明らかにされている。ClO₃⁻ は同じく消毒殺菌に用いられている次亜塩素酸溶液にも含まれている。また、海水を利用する産業では殺菌、殺貝に次亜塩素酸が使われることがあり、今後、排水中の BrO₃⁻ のみならず他のオキシハロゲンイオンをチェックする必要性が生じることも十分に考えられる。ところが極微量レベルのこれらオキシハロゲンイオンを定量するための十分に満足な方法がないのが現状である。著者はすでに Nitro-PAPS と V(V) の錯体生成に基づいた高感度 FIA システムを報告したが⁶⁾、本研究ではさらなる高感度分析法の開発を目指して、新規な高感度検出反応の創出と FI(フローインジェクション)システムの導入によるオキシハロゲンイオンの簡便・迅速な新規定量法を検討した。

2. 実験

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)製特級試薬を用いた。

臭素酸イオン(BrO₃⁻)標準溶液(1,000 mg/L): 関東化学(株)製臭素酸カリウム 0.261 g を水に溶かし、全量を 200 ml とした。

ヨウ素酸イオン(IO₃⁻)標準溶液(1,000 mg/L): ヨウ素酸カリウム 0.122 g を水に溶かし、全量を 100 ml とした。

過ヨウ素酸イオン(IO₄⁻)標準溶液(1,000 mg/L): 過ヨウ素酸カリウム 0.224 g を水に溶かし、全量を 100 ml とした。

塩素酸イオン(ClO₃⁻)標準溶液(1,000 mg/L): 塩素酸ナトリウム 0.128 g を水に溶かし、全量を 100 ml とした。

これらイオンのより希薄な標準溶液はこれらを適宜水で希釈して用いた。

バナジン酸アンモニウム溶液(1.0×10⁻² mol/L): 関東化

学(株)製バナジン(V)酸アンモニウム 0.29 g を水に溶かし、全量を 250 mL とした。P₁液(3.0×10⁻⁴ mol/L バナジン酸アンモニウム溶液)は、それを 2×10⁻² mol/L 酢酸ナトリウム溶液で希釈して調製した。

チアミン溶液(0.20 mol/L): チアミン塩酸塩 1.67 g を水に溶かし、全量を 200 mL とした。P₂溶液(5.0×10⁻³ mol/L チアミン溶液)はこれを 0.8 mol/L 酢酸溶液で希釈して調製した。

2.2 器具および装置

本研究で構築した FI システムの模式図を Fig. 1 に示す。溶離液(C)および試薬溶液(P₁, P₂)の送液には、それぞれ日本精密科学製ミニケミカルポンプ NP-FX-3 型、日立製作所製 L-6020 型イナートポンプを用いた。流路を構成する配管およびチューブを接続するジョイント部分はすべてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)もしくはポリエーテルエーテルケトン(PEEK)製のものを用いた。MC および RC は東ソー製 CO-8000 型恒温槽に入れ、定温に保持した。

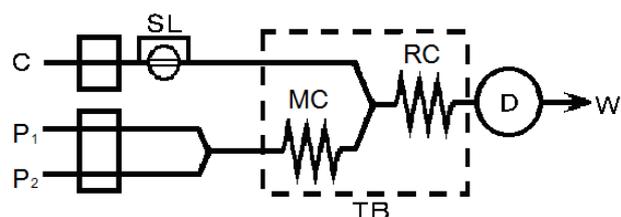


Fig. 1. Schematic diagram of FI system for determining trace oxyhalogen ions.

C: Carrier (water), P₁: 3.0×10⁻⁴ M ammonium vanadate / 0.03 M sodium acetate, P₂: 5.0×10⁻³ M thiamine / 0.80 M acetic acid, SL: 6-way valve with sample loop (0.5 mm i.d., 1m long), MC: mixing coil (1 mm i.d., 4 m long), RC: reaction coil (0.5 mm i.d., 6 m long), TB: temperature-controlled bath (80 °C), D: spectrofluorimeter (λ_{ex}: 400 nm, λ_{em}: 450 nm), W: waste.

蛍光強度は島津製作所製 RF-10AXL 型蛍光検出器で測定し、東亜電波製 EPR-221 型レコーダーを用いて記録した。サンプルループ付六方バルブ(SL)を用いてキャリアーに計量注入された試料溶液は、バナジン酸アンモニウム溶液(P₁)とチアミン溶液(P₂)の混合溶液と合流し、反応コイル(RC)内を通過する過程でチアミンがオキシハロゲンイオンにより酸化されてチオクロームに変換されるので、下流の蛍光検出器(D)にて蛍光強度(λ_{ex} = 360 nm, λ_{em} = 430 nm)を測定する。あらかじめ標準溶液を用いて作

成してある検量線から各オキシハロゲンイオンの濃度を求める。

3. 実験結果及び考察

3.1 オキシハロゲンイオンの高感度定量のための FI システム

3.1.1 新規検出反応と反応条件

著者らは微量のバナジウム(V)共存下でチアミンが微量の BrO_3^- により迅速に酸化され、蛍光物質であるチオクロームを生成することを見出すとともに、この新規反応を用いた蛍光検出 FI システムによる極微量 BrO_3^- の定量法を報告した。この研究の過程でチアミンは適当な条件の下では、塩素酸イオン(ClO_3^-)、ヨウ素酸イオン(IO_3^-)および過ヨウ素酸イオン(IO_4^-)などのオキシハロゲンイオンによっても酸化され、V(V)が著しい酸化促進効果を示すことが判明した。そこで本研究では、この新規反応を蛍光検出プローブとするオキシハロゲンイオンの定量のための FI システムの開発を目指し、Fig. 1 に示すシステムを用いて、各試薬濃度、pH、温度など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などについての詳細な検討を行った。ただし、検討実験では C の流速を 0.4 ml/min、 P_1 及び P_2 の流速を 0.2 ml/min とし、チアミン及びバナジウム酸アンモニウムの濃度をそれぞれ 2.0×10^{-3} 及び 2.0×10^{-4} mol/L とした。

まず、既報⁶⁾の BrO_3^- の定量を参考に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用い、チアミンの酸化に及ぼす pH の影響に

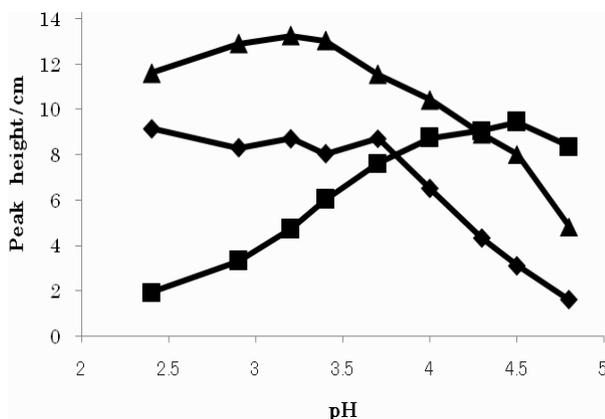


Fig. 2. Effect of pH on the peak height for 5 ppm ClO_3^- (◆), 5 ppm IO_3^- (■) and 0.3 ppm IO_4^- (▲)

ついて検討した。あらかじめ緩衝液をチアミン溶液、またはバナジン酸アンモニウム溶液に添加した実験では時間の経過とともにオキシハロゲンイオン溶液の注入によるシグナルピークの再現性が悪くなることが分かったので、酢酸をチアミン溶液に、また酢酸ナトリウムをバナジン酸アンモニウム溶液に添加し、これらの溶液が合流後に所定の pH になるようにした。結果を Fig. 2 に示す。pH の値は、検出器から排出される廃液を採取し、pH メーターで測定した実測値である。 ClO_3^- および IO_4^- は 2.4~3.7 の範囲でほぼ一定のピーク高さが得られ、さらに pH が増加するとともに減少した。この傾向は pH 3.0~3.3 付近にゆるやかな極大をもつ BrO_3^- と類似の pH 依存性といえる。これに対し IO_3^- は pH 4.0~4.5 付近で極大値となり、それより低い pH になるに従いピーク高さは暫時減少を示す点で他のイオンと大きく異なる挙動を示した。これらの結果から、 BrO_3^- 、 ClO_3^- 、 IO_4^- については pH 3.2、 IO_3^- については pH 4.4 が感度の点からは適当である。

Fig. 3 は V(V)濃度を 1.0×10^{-4} ~ 10.0×10^{-4} mol/L の濃度範囲で変えて各オキシハロゲンイオン溶液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。 ClO_3^- では V(V)濃度の増加とともにピーク高さも単調に増加し、 BrO_3^- の場合と類似の傾向であるが、 IO_3^- および IO_4^- では V(V)が 7.0×10^{-4} mol/L 付近まではピーク高さは緩やかに増加するが、それ以上の濃度ではほぼ一定となった。また、 5×10^{-4} mol/L 以上のバナジン酸アンモニウム溶液を用いて長時間の実験を続けるとチアミンとの合流後に流路内に

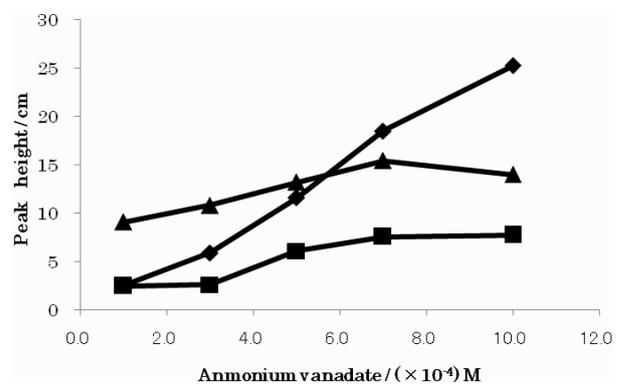


Fig. 3. Effect of ammonium vanadate concentration on the peak height for 5 ppm ClO_3^- (◆), 5 ppm IO_3^- (■) and 0.3 ppm IO_4^- (▲)

黄色の沈殿が生成し、目詰まりを起こした。これは pH 3.2 という弱酸性溶液中で溶解度が小さいバナジウム化合物が析出するためだと考えられたので、ここではバナジン酸アンモニウム濃度を 3.0×10^{-4} mol/L とした。

チアミン塩酸塩の濃度とピーク高さの関係についての検討結果を Fig. 4 に示す。チアミン濃度の増加とともに IO_3^- および IO_4^- ではピーク高さが緩やかに増加するのに対して、 ClO_3^- は BrO_3^- のケースと同様により大きな濃度依存性を示すことがわかった。

反応温度も検出感度に大きな影響を与えることが BrO_3^- の場合に認められたので、本研究でも三つのイオンについてその影響を調べた。実験では、MC と RC を入れた恒温槽の温度を 25~80℃ の範囲で変えてピーク高さへの影響を調べた。その結果、Fig. 5 に示すようにどのイオンも著しい温度依存性を示すが、とくに ClO_3^- と IO_3^- では、60℃ 付近まではピーク高さが極めて小さいが 60℃ から 80℃ への温度上昇で 20 倍近いピーク高さの増加が見られた。 IO_4^- では前記二つのイオンと異なり、40℃ 近辺からすでにピークが現れ、60℃ でも相当なピーク高さが得られた。反応温度が高いほど高感度を得られるが、用いた恒温槽の高温限界が 80℃ のため、以後の実験では 80℃ とした。

3. 1. 2 フローパラメーターの検討

本研究のような FI システムにおいては細管内を流れる試薬溶液の流速および反応コイルの長さは流れの中に注入された試料溶液の分散およ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。

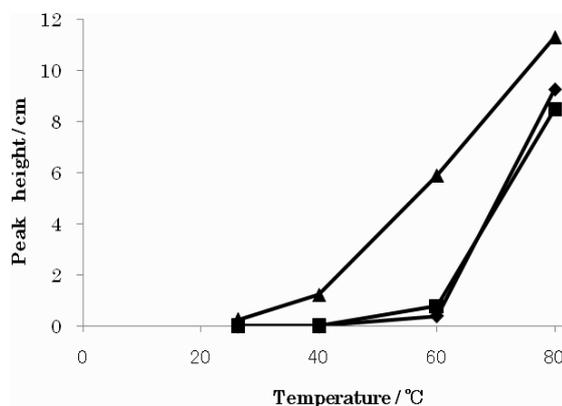


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the peak height for 5 ppm ClO_3^- (◆), 5 ppm IO_3^- (■) and 0.3 ppm IO_4^- (▲)

Fig. 6 は P_1 と P_2 の各流速を 0.1 ml/min に固定して、キャリアーの流速を変化させて各イオンのピーク高さに及ぼす影響を検討した結果である。各イオンともに流速の増加とともにピーク高さは単調に減少した。これは流速が小さいほど反応時間が長くなるのでチオクロームの生成量が増えるためである。また、キャリアー溶液の流速を 0.2 ml/min に固定して P_1 、 P_2 の合計流速を 0.2 から 0.6 ml/min へと変えて ($\text{P}_1 : \text{P}_2$ 比を 1 : 1 に固定) ピーク高さへの影響について調べたところ、Fig. 6 と同様に各イオンともに流速の増加とともにピーク高さが減少した。この場合も、反応時間の減少が大きな理由と考えられる。

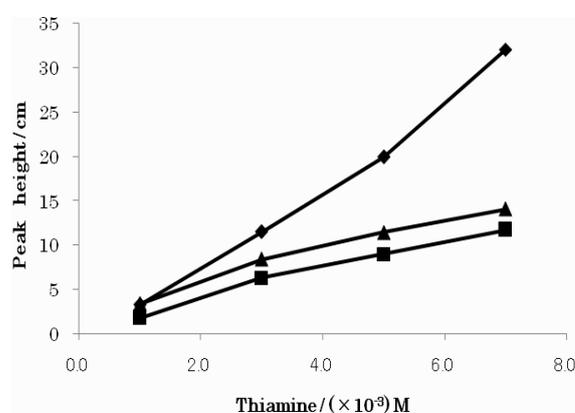


Fig. 4. Effect of thiamine concentration on the peak height for 5 ppm ClO_3^- (◆), 5 ppm IO_3^- (■) and 0.3 ppm IO_4^- (▲)

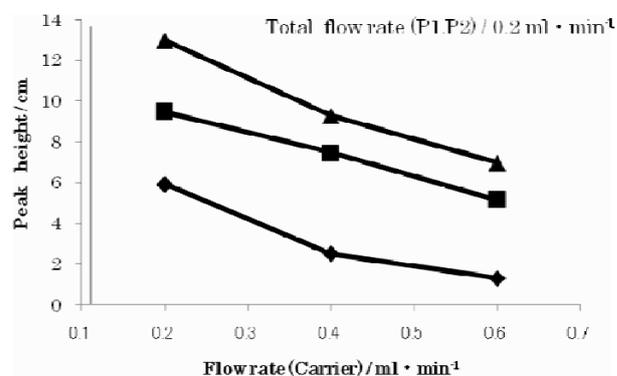


Fig. 6. Effect of flow rate (carrier) on the peak height for 5 ppm ClO_3^- (◆), 5 ppm IO_3^- (■) and 0.3 ppm IO_4^- (▲)

反応コイル長さとのピーク高さの関係を調べた結果を Fig. 7 に示す。各イオンともに 6 m まではコイル長さの増大とともにピーク高さの増加が見られるが、それ以上に大きくしても IO_3^- および IO_4^- ではほとんど変化がなく、 ClO_3^- ではかえって小さくなるのが認められた。反応コイル長さの増加によって、反応時間が増えるためにピーク高さの増加につながる反面、試料ゾーンの分散、希釈も増加しピーク高さにはマイナスに影響するので、このような傾向が現れたものと推測される。

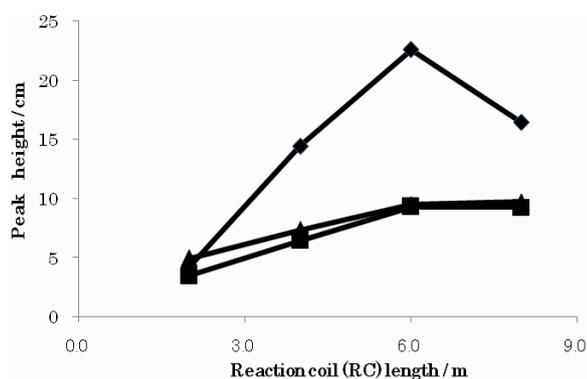


Fig. 7. Effect of reaction coil length on the peak height for 5 ppm ClO_3^- (◆), 5 ppm IO_3^- (■) and 0.3 ppm IO_4^- (▲)

3.2 検量線

以上のような反応条件やフローパラメーターの検討結果を基に、オキシハロゲンイオンの高感度定量のために Fig. 1 のようなマニフォールド及び反応条件を設定した。そしてこのシステムを用いて濃度の異なる各オキシハロゲンイオンの標準溶液を注入して各イオン濃度に対するピーク高さをプロットして得られた検量線の回帰式は、 BrO_3^- 、 ClO_3^- 、 IO_4^- についてそれぞれ、 $Y = 9.69X - 0.105$ (0~2.0 ng/mL, 相関係数:0.999)、 $Y = 34.5X + 0.005$ (0~0.6 $\mu\text{g/mL}$, 相関係数:0.999)、および $Y = 0.0035X^2 + 0.36X - 0.079$ (0~20 ng/mL, 相関係数:0.999) が得られた。Y はピーク高さ (cm)、X は濃度 (BrO_3^- と IO_4^- では ng/mL, ClO_3^- では $\mu\text{g/mL}$) である。 IO_3^- では 5~20 ng/mL の範囲で直線関係が認められたが、5 ng/mL 以下の濃度では上に凸の緩やかな曲線となる傾向が認められた。2 m の試料ループ (SL:0.5 mm i.d.)を用いた場合の BrO_3^- 、 ClO_3^- 、 IO_3^- の定量下限 (10 σ) はそれぞれ 0.2 ng/mL、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、2 ng/mL であった。1 試料注入の分析時間は約 10 分であった。

3.3 共存イオンの影響

ClO_3^- 、 IO_3^- または IO_4^- を含む溶液に各種イオンを共存させた試料溶液を注入してシグナルピークに及ぼす共存イオンの影響を調べた。

- 1) ClO_3^- : Ni(II) (1), Ca(II) (50), Mg(II) (50), Br^- (5), F^- (10), Zn(II) (5), Al(III) (1), PO_4^{3-} (10), SO_4^{2-} (50) は許容範囲とみなすことが出来たが、Fe(III) (0.1)、Cu(II) (1)、Mn(II) (0.1)、Co(II) (5) は 40~50% の誤差を与えた。
- 2) IO_3^- : Ni(II) (1), Ca(II) (50), Mg(II) (50), Br^- (100), F^- (5), Zn(II) (5), Al(III) (1), Co(II) (5), PO_4^{3-} (10), SO_4^{2-} (50) は許容範囲とみなすことが出来たが、Fe(III) (0.1)、Cu(II) (1)、Mn(II) (0.1) は 20% 程度の誤差を与えた。
- 3) IO_4^- : Ni(II) (1), Fe(III) (0.1), Cu(II) (1), Ca(II) (50), Mg(II) (50), F^- (5), Zn(II) (5), Al(III) (1), Co(II) (5), PO_4^{3-} (1), SO_4^{2-} (10) は許容範囲とみなすことが出来たが、Mn(II) (0.1)、 I^- (10) は 20% 以上の誤差を与えた。

なお、各オキシハロゲンイオン単独の場合に得られるピーク高さに対して他種イオンの共存で得られたシグナルピーク高さが $\pm 5\%$ 以内に収まるような場合を許容範囲とし、() の数値は共存量 ($\mu\text{g/mL}$) を示す。

3.4 食塩中のオキシハロゲンイオンの定量への展開

一般に食塩や海水のように高濃度の塩類を含むような試料溶液を FI システムに直接注入する場合には、キャリア溶液の屈折率との差に起因するブランクピーク (偽ピーク) が出現し、極微量対象成分の高感度定量の障害となる。また、本検出法の選択性が不十分な部分を補う意味においても適当な分離濃縮の導入が必要と考えられる。そこで、既報⁶⁾の結果を参考にしながら、陰イオン交換分離と本研究で開発したチアミンを用いる高感度蛍光検出とのインライン直結による選択性および検出感度の向上について検討した。カラム分離のための充填剤として各種陰イオン交換樹脂と活性アルミナを、また、溶離液として、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどを含む溶液について検討した。その結果、交換容量が大きいムロマック 1X8 (陰イオン交換樹脂) カラムと 0.5 mol/L NaCl 溶液を溶離液とする分離系で比較的高濃度の塩化ナトリウムを含む試料溶液中のオキシハロゲンイオンの分離濃縮に良好な結果が得られ、またチアミンを用いる蛍光検出に悪影響を与えないことも判明した。分離濃縮カラムはムロマック 1X8 (200 メッシュ) を内径 4.6

mm、長さ5 cmのPEEK製カラムに充填したもので、これをFig. 1のFIシステムにおけるキャリアーのライン(試料注入バルブの後、P₁との合流点の前)に挿入した。これまで、もっとも厳しい水質基準が設定され、関心が高いBrO₃⁻を中心に検討を行ってきたが、ClO₃⁻やIO₃⁻などの相互分離についてさらに検討を加えているところである。Fig. 8に分離濃縮と検出を直結したFIシステムにより得られた4 ng/mL BrO₃⁻のシグナルピーク(0.5 mol/L NaCl共存)の一例を示す。検量線は0~12 ng/mL BrO₃⁻の範囲で良好な直線関係が得られ、直線の回帰式は、 $Y = 0.966X + 0.073$ (相関係数: 0.999, Yはピーク高さ: cm, Xは濃度: ng/mL)、0.5 mol/L NaCl溶液中での定量下限は0.2 ng/mLであった。この定量下限は固体食塩(NaCl)中に換算して0.007 µg/gに相当するという高感度である。本FIシステムを用いて市販の食塩の分析を現在おこなっているところであるが、有害とされるBrO₃⁻の含有の有無等についての公表は十分に慎重であるべきと考えられるので、ここでは控えさせていただきますこととした。

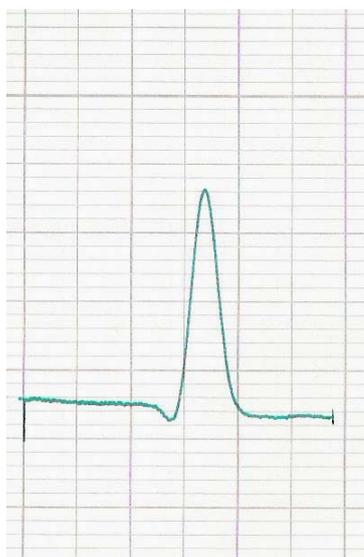


Fig. 8. Typical signal trace for 4 ng/mL BrO₃⁻ in the presence of 0.5 mol/L NaCl

4. まとめ

微量のV(V)共存下でのチアミンの酸化に基づくBrO₃⁻、ClO₃⁻、IO₃⁻およびIO₄⁻などのオキシハロゲンイオンの新規な高感度蛍光検出反応の創出と、この新規反応を蛍光検出プローブとする極微量のこれらイオンの定量のためのFIシステムを開発した。本分析システムは簡便、迅速、高感度という点で多くの利点を持っている。分析時間は約10分と迅速化され、0.01 µg/mLのBrO₃⁻の繰返し注入における相対標準偏差は1.8%と精度も良好である。これまでの化学分析で行われているような人手による複雑で時間のかかる操作は不要で、システム自体はほぼ自動化されているので、熟練技術者でなくとも迅速に精度のよい分析が可能である。この分析システムをさらに食塩や海水中のオキシハロゲンイオンの定量へと発展させるために陰イオン交換分離とこの検出反応をインラインで直結したFIシステムの構築について検討している。もっとも毒性が強く問題視されているBrO₃⁻については、食塩中の0.007 ppmまで定量可能なシステムを構築することができ、市販の食塩の分析を行っているところである。

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) 山田晴美、津野 洋、古田起久子、水道協会誌、**67**、19 (1998).
- 4) 芋阪晴男、贅川由美子、竹田 岳、水道協会誌、**72**、2 (2003).
- 5) 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**、729 (2005).
- 6) 伊澤美紀、山根 兵:分析化学、**56**、745 (2007).

No. 0712

Search of the Salt and Treated Seawater for Oxyhalogen Ions and Development of Highly Sensitive and Rapid Method of Analysis for Those Ions

Takeshi YAMANE

Faculty of Education and Human Sciences, University of Yamanashi

Summary

A novel detection reaction has been developed for oxyhalogen ions such as bromate, chlorate, iodate and periodate which is based on the accelerated oxidation of thiamine in the presence of small amounts of V (V) and spectrofluorimetric measurement of resultant thiochrome (λ_{ex} : 400 nm, λ_{em} : 450 nm). A flow injection system utilizing this detection reaction is presented for determining those oxyhalogen ions at ppb to sub-ppm levels. The variables relating to such reaction and manifold were studied in detail and the optimal conditions and manifold configurations were established. The estimated limit of determination (10σ) were 0.2 ng/mL, 0.2 $\mu\text{g/mL}$ and 2 ng/mL for bromate, chlorate and iodate, respectively. Only about 10 min was required for analytical measurement after sample injection and no complicated manual operation was needed. Anion exchange separation / preconcentration was successfully coupled in-line with this detection reaction in the flow injection system in order to determine trace those oxyhalogen ions in sea salt and sea water. A Muromac 1X8 anion exchange resin column and 0.5 M NaCl as an eluent (carrier) were used for this purpose. The limit of determination (10σ) by the proposed flow injection system was 0.2 ng/mL for bromate which corresponds to 0.007 $\mu\text{g/g}$ in the salt sample.