

## 9408 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：齊藤真佐恵 (山梨大学 教育学部)

1. 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。本研究はフローインジェクション分析(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鉄及び塩や海水中の微量のアンモニアの定量法について研究した成果を報告する。

2. 微量鉄の定量のFIAシステムの模式図を Fig. 1に示す。試料溶液はループ付六方バルブでキャリアに注入され、検出シグナルは自動記録され、そのピーク高さから鉄又はアンモニア濃度が算出される。

## 3. (a)モル吸光係数10万の鉄(II)

錯体を形成するといわれる新しい試薬であるnitro-PAPS[2-(5-nitro-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulphopropylamino)phenol]]を用いる鉄の高感度吸光度検出のための各反応因子を解析し、最適反応条件を設定した。

FIAでは高濃度の塩を含む試料溶液を注入したときに屈折率

差によって生ずるゴーストピークが微量成分を定量する場合の大きな問題点の一つであったが、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ことにより簡単にこの影響を除く方法を開発した。本法による検出下限は0.05ppm、相対標準偏差1.3%、1サンプル当りの分析時間は僅か4分であった。

(b)アンモニアの定量では気体透過性PTFE膜チューブによる分離と次亜塩素酸ナトリウムと $\alpha$ -ナフトールを用いるインドフェノール系色素生成による吸光度検出をオンライン直結し、膜分離や発色のための各種パラメーターについて詳細に検討した。海水試料中のアンモニウムイオンをアンモニアに変換するために強塩基性にする必要があるが、クエン酸ナトリウムをマスキング剤とすることで、MgやCaの沈殿生成を抑制し、前処理なしに海水試料の直接分析を可能にした。海水及び2.0M NaCl溶液を試料とした場合の定量下限は0.01ppm程度であり、相対標準偏差1%と精度も良く、1サンプル当りの分析時間は6分であった。

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を必要とせず、従って、迅速、簡便かつ精度の良い分析が可能となった。

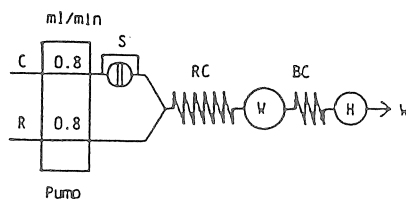


Fig. 1. Flow-injection manifold for the determination of iron in salts. C, Carrier ( $5.0 \times 10^{-3}$  M HCl); R, Nitro-PAPS solution (containing  $1.0 \times 10^{-3}$  M ascorbic acid, pH 4.9; S, sample injection with a 5-m loop (0.5 mm i.d.); MC, mixing cell; RC, reaction coil (2.5 m  $\times$  0.25 mm i.d.); D, spectrophotometer (582 nm); H, pH meter; W, waste.



## 9408 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 教育学部)

## 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つつある。こうした情勢の中で、本研究はフローインジェクション分析(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システムの開発をめざすものである。今回は(A)各種食塩中の微量鉄の定量、及び(B)海水及び濃厚塩溶液中の微量アンモニア窒素の定量についての研究結果を報告する。

(A)各種食塩中の鉄の定量法としてはこれまで1,10-フェナントロリン吸光度法と原子吸光度法が広く用いられている<sup>1)2)</sup>。前者は測定範囲が5~50 $\mu\text{g/ml}$ であるため精製塩はもちろん、各種食塩の分析には感度不足で適用範囲に限界がある。後者ではマトリックスからのめんどろな鉄の分離が必要である。両者ともバッチ方式なので、時間と労力がかかるのも共通した欠点である。感度もやはり十分とは云えない。吸光光度定量の感度を上げる一つの試みとしてカラム吸着による鉄の予備濃縮がNagahiroとUesugiにより導入されたことがあるが<sup>3)</sup>、やはり多大の労力と時間を伴う方法である。そこで本研究ではモル吸光係数が10万近い錯体を形成するといわれる新しい試薬であるNitro-PAPSを用いた吸光度検出FIAシステムによる微量鉄の定量法について研究した。FIAでは高濃度の塩を含む試料溶液を注入した場合に屈折率の差によって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の一つであったが<sup>4)5)</sup>、サンプルゾーン中に非分散領域を形成させ<sup>6)</sup>、そこでのシグナルを測定することにより簡単にこの問題を解決することができた。

(B)海水中のアンモニアの定量にはイオン電極法<sup>7)</sup>も検討されているが、主に用いられているのはインドフェノール吸光光度法である<sup>10)</sup>。この方法では汚染の少ない海水のアンモニア(約5 $\mu\text{M}$ 以下とされる<sup>10)</sup>)を定量するには感度不足であったり、操作が煩雑で長時間を要するなどの問題がある。著者は気体透過性PTFE膜チューブを用いる分離と $\alpha$ -ナフトールを用いる新しい吸光度検出法をオンライン直結したFIAによる海水や濃厚塩溶液中の微量アンモニアを迅速・簡便にかつ感度良く定量できる方法を開発した。

## 2. 実験

### 2. 1 試薬及び装置

#### (A) 鉄の定量

鉄標準溶液：和光純薬工業(株)製鉄標準溶液(100 $\mu$ g/ml)を適宜希釈して用いた。

Nitro-PAPS溶液：同仁化学研究所製Nitro-PAPSを水に溶解し、メンブランフィルター(0.45 $\mu$ m)で濾過した後、水でうすめて $1.0 \times 10^{-3}$ M溶液を調製した。使用前にこの $1.0 \times 10^{-3}$ M溶液6.0ml、酢酸塩緩衝溶液(pH4.9)20ml、及び0.1Mアスコルビン酸溶液1.0mlを混合し、水で100mlにしたものを実験に供した。

酢酸塩緩衝溶液(pH4.9)：2.0M酢酸溶液と1.0M酢酸ナトリウム溶液を1：4の比に混合して調製した。

DTCS溶液：同仁化学研究所製DTCSを水に溶解して $1.0 \times 10^{-3}$ M溶液を調製した。これは使用の都度調製した。

Fig. 1に示したFIAマニホールドはPTFEチューブ(内径0.5mm)とPEEK製ユニオン及びエンドフィッティングより構成されている。送液にトーソーCCPM型ポンプ(メタルフリー)を用いた。試料溶液は5-mlルー

プ付き六方バルブによりキャ  
リヤーに注入され、582nmに  
おける吸光度が島津SPD-M6A  
型フォトダイオードアレー検  
出器により測定されるとも

に日本電子科学製UP-1000型  
プリンターにプリントアウト  
される。連続して流れている  
溶液の最終pHをDKK製IOL-50  
型pHメーター(特製フローセ  
ル付)にて常時モニターした。

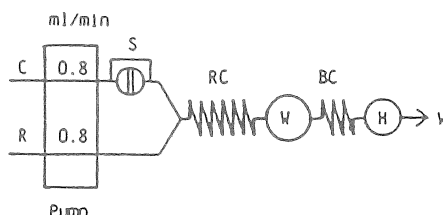


Fig. 1. Flow-injection manifold for the determination of iron in salts. C, Carrier ( $5.0 \times 10^{-3}$  M HCl); R, Nitro-PAPS solution (containing  $1.0 \times 10^{-3}$  M ascorbic acid, pH 4.9; S, sample injection with a 5-ml loop (0.5 mm i.d.); MC, mixing cell; RC, reaction coil (2.5 m $\times$ 0.25 mm i.d.); D, spectrophotometer (582 nm); H, pH meter; W, waste.

#### (B) アンモニアの定量

アンモニア標準溶液(N 200ppm)：硫酸アンモニウム0.0944gを水に溶解して100mlとした。

$\alpha$ -ナフトール溶液(0.50W/V%)： $\alpha$ -ナフトール1.00gをエタノール70mlで溶解し。水を加えて200mlとした。

次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素0.050%，0.2M水酸化ナトリウム)：化学用アンチホルミン(有効塩素 min. 5.0%)2mlに2.0M水酸化ナトリウム20mlを加え、水で希釈して200mlとした。この溶液は使用直前に調製した。

気体透過分離ユニット：桑木ら<sup>11)</sup>が使用したものとほぼ同様であるがチューブの接続に

熱収縮チューブを用いたり、一部形状を変えるなどの改良を加えた。(本分離ユニットは簡単に自作できる特長がある)。また気体透過用膜チューブとして、フロン工業フィルターチューブ(内径1.0mm

外径1.8mm, ポアサイズ1 $\mu$ m)を使用した。本研究で使用したFIA システムの模式図をFig. 2に示す。送液には日立655A-13型及び日本精密 NSP-800-U型ポンプを、検出器は日本分光UVIDEC-320型を使用した。反応コイルをトローソー CO-8000型恒温槽(40 $^{\circ}$ C)に入れ、定温に保った。

## 2. 2 実験方法

### (A) 鉄の定量

鉄含有量に応じた適量の食塩(天日塩では1~2g、精製塩ではそれ以上)をガラスビーカーに秤りとり、5mlの水と10mlの2.0M塩酸を加え、ホットプレート上で5~10分加熱溶解する。溶液をメンブランフィルター(0.45 $\mu$ m)で濾過した後、メスフラスコ(50ml)に移し、1.0M炭酸ナトリウム溶液9.5mlと $1.0 \times 10^{-3}$ M DTGS溶液8.0mlを加え、更に水で50mlとする。この試料溶液をFIAに供する。記録されたシグナルのピーク高さ又はベースラインからプラト一部分までの高さから鉄濃度を算出する。

### (B) アンモニアの定量

食塩の場合には4.0M以下になるよう予想される試料中のN含有量に応じて適宜水で溶解したものを、また海水の場合にはそのまま、Fig. 2のSより直接注入する。サンプルプラグがC<sub>2</sub>とMCで混合することにより試料溶液中のアンモニウムイオンはアンモニアになる。この流れはGD(気体透過分離ユニット)のテフロン膜外側を通過するが、アンモニアのみがテ

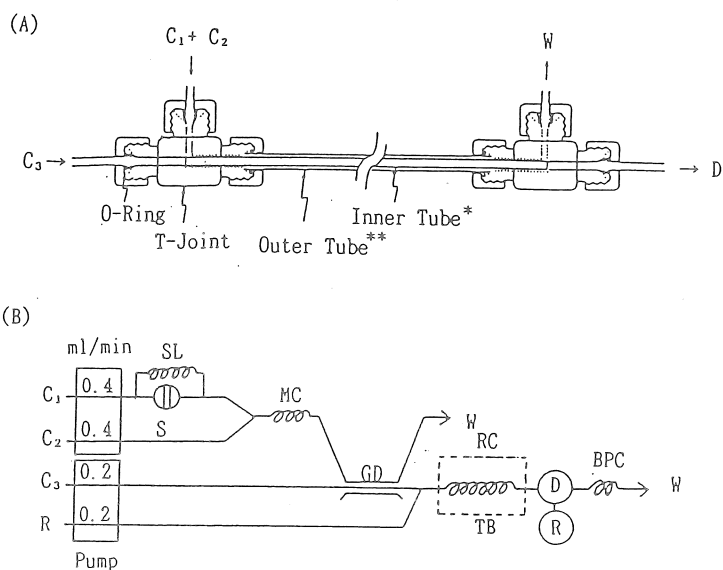


Fig. 2 (A) Gas diffusion separation unit and (B) schematic diagram for flow injection analysis system for ammonia nitrogen.

\*porous teflon tubing(1.8 mm o.d., 1.0 mm i.d., 30 cm long), \*\*Teflon tubing(3.0 mm  $\phi$ .d., 2.0 mm i.d., 30 cm long),

C1:carrier(water), C2:0.1 M sodium hydroxide solution containing 10.0% sodium citrate, C3:sodium hypochlorite solution(0.05% available chlorine, 0.2 M sodium hydroxide), R:0.50% 1-naphthol in 35 % ethanol, S:sample injector, SL:sample loop(0.5 mm i.d., 2 m long), MC:mixing coil(0.5 mm i.d., 1 m long), GD:gas diffusion separation unit, RC:reaction coil(0.5 mm i.d., 5 m long), TB:temperature-controlled bath(40  $^{\circ}$ C), R:recorder, BPC:back-pressure coil(0.25 mm i.d., 60 cm long).

フロン膜を透過し、 $C_3$ に吸収され、次亜塩素酸ナトリウム、さらに $\alpha$ -ナフトールと合流し、恒温槽中(40℃)のRCでインドフェノール系色素を生成する。これが流れによって検出器を通過する際、吸光度変化が710nmで測定、記録され、そのピーク高さからアンモニア濃度を算出する。

### 3. 結果及び考察

#### (A) 鉄の定量

##### 3. 1 Nitro-PAPS錯体の生成

Fe-Nitro-PAPS錯体は可視部に吸収を示し、pH4.9における極大吸収波長は582nmであり(モル吸光係数 $8.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )、またNitro-PAPS自身の極大吸収波長は454nm付近であった。錯体の吸光度測定は試薬自身の吸収の小さい582nmで行った。Fig. 1のマニホールドを用いて錯形成反応に大きく関与する各因子について詳細に検討した。まずpHと錯形成の関係について調べたところ、Fig. 3に示すようにpH4.0~7.2の範囲で一定かつ最大のピーク高さ(吸光度)が得られた。以後の実験ではpH4.9の酢酸塩緩衝液を加えたNitro-PAPS溶液を用いた。この弱酸性領域ではMn、Zn、Cd、Pbなどが錯形成しにくいので、これらの影響を抑えるうえで有効である。なお、2.2で述べたように試料を処理する際に塩酸を使用するのでその分を考慮して試料溶液にはあらかじめ2.0M炭酸ナトリウム溶液を加えて中和をする必要があった。Fig. 4には錯形成に及ぼすNitro-PAPS濃度の影響を示した。Nitro-PAPS濃度の増加とともにピーク高さは増大するが、 $4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ で一定となった。高濃度のNitro-PAPSはベースライン吸光度の増加とそれに伴ってのノイズの増加を招くので使用を避けた。

Nitro-PAPSは鉄(II)と錯形成し、発色することから鉄(II)の還元剤が必要で、本研究ではアスコルビン酸を用いた。アスコルビン酸濃度が $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の範囲では鉄に対するピーク高さは一定であった。

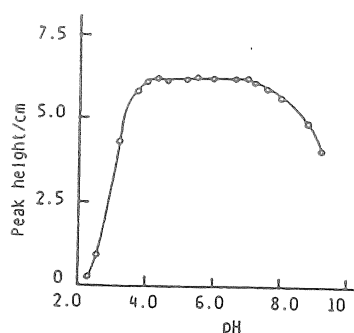


Fig. 3. Dependence of peak height on pH for the injection of  $100 \text{ ng ml}^{-1}$  iron with a 50-cm sample loop.

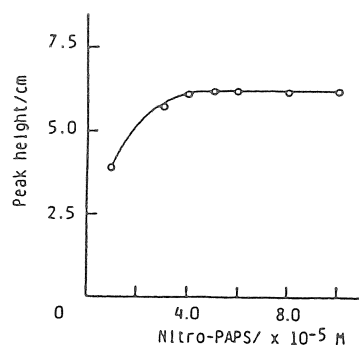


Fig. 4. Dependence of peak height on Nitro-PAPS concentration for the injection of  $100 \text{ ng ml}^{-1}$  iron with a 50-cm sample loop.

Nitro-PAPS及びアスコルビン酸の濃度はそれぞれ $6.0 \times 10^{-5} \text{M}$ 及び $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ とした。

### 3. 2 フローシステム

Fig. 5に示すように $100 \text{ng/ml}$ の鉄のピーク高さは反応コイル長さが2~3mで極大となった。初期のピーク高さの増加はコイル長さの増加に伴う反応時間の増加によって生成錯体が増加するためであつ

て更に長くしたときに観察されるピーク高さの減少はサンプルゾーンの分散が大きくなったことによる負の効果がより支配的になってくるためと考えられる。

流速と錯形成の関係については、流速を $0.2 \sim 2.0 \text{ml/min}$ と上げていくにつれて反応時間が短くなるので予想したとうりピーク高さは徐々に小さくなる傾向を示した。これらの実験結果は錯形成は瞬間的ではないけれどもFTAシステムに用いるに十分な速さであることを示している。 $2.5 \text{m}$ の反応コイルと $0.8 \text{ml/min}$ の各流速を以後の実験で用いた。

### 3. 3 屈折率の問題に対する解決策

試料マトリックスが定量に影響しなければ試料採取量が多ければ多いほど通常では定量下限を下げるができる。それ故、マトリックスとしての塩化ナトリウムの分離を行わないとするならばFTAでは屈折率の乱れによって引き起こされるブランクピークの影響を除くことが食塩中の微量鉄の高感度定量を達成するために不可欠といえる。

すでに大容量のサンプルを注入し、定常状態のゾーンを作り出すことによってこのブランクピークの影響を除くという考え方を提案したが<sup>(4)</sup>、本研究では高感度検出を可能とするためにこのアイデアの実現化を検討した。サンプルループの高さと応答シグナルの形との関係をFig. 6に示す。 $1.0 \text{M}$ の塩化ナトリウムを含む試料溶液を注入したとき、ブランクピークがシャープな負と正方向ピークの対

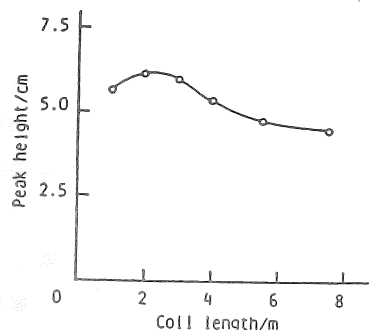


Fig. 5. Effect of reaction coil length on peak height for the injection of  $100 \text{ng ml}^{-1}$  iron with a  $50 \text{-cm}$  sample loop.

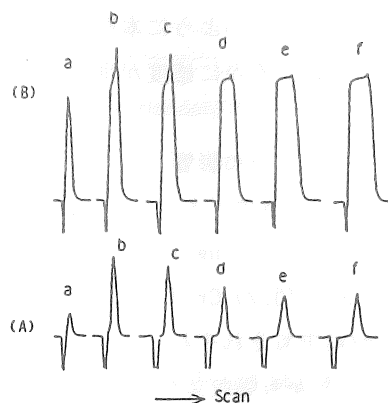


Fig. 6. Dependence of the signal shape on sample loop length for the injection of  $1.0 \text{M}$  sodium chloride solutions (A) in the absence and (B) in the presence of  $48 \text{ng ml}^{-1}$  iron. Sample loop, (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 m.

となって出現している(Fig.6A(a))。1-mlループを用いて試料溶液を注入したときに生ずる屈折率の乱れによって1.0M NaClと共存する鉄(48ng/ml)のピーク高さは鉄のみの場合にくらべて約1.3倍程になっている。サンプルループが4ml以上になると1.0M NaClを含む溶液(ブランク)とこれに48ng/mlの鉄を加えた溶液のよるピークとともにサンプルプラグ中の定常状態ゾーンは明白なシグナル応答を示し、ブランクピークに対する良好な分解能があることがわかる。このことはブランクシグナルではベースラインに極めて近い平らな部分として、あるいは鉄のシグナルでは応答シグナルの上昇部分の肩として認識することができる。ベースラインからのこのプラトー部分までの高さは一定の鉄濃度(48ng/ml)においてサンプルループを4mlから6mlまで変えても変わらないし、NaCl濃度が0.1から2.5mlまで増加しても影響されなかった。これらの結果から5-mlループによるサンプルの大容量注入によって高濃度のNaClが共存した場合でも微量のFeによるシグナルを識別し、測定できることが明らかとなった。以後の実験では5mlのサンプルループを用いることとした。3M以上のNaClの影響についてはノイズが大きくなるので詳細な検討はしなかった。

### 3. 4 検量線

鉄濃度に対してベースラインからプラトー部分までの高さをプロットして得られた検量線は鉄単独及び1.0M NaCl共存の場合とも0~100ng/mlの範囲で良好な直線となった。また、両者とも原点を通り、ほぼ同じ傾きであった。すなわち、屈折率の差に基づくブランクピークの影響を受けないで微量の鉄の定量が可能なのが再確認されたと言える。検出下限は溶液濃度で1ng/mlであるが、1gの食塩を溶解して50ml溶液としたものを分析に供したとすれば、食塩中0.05ppmに相当する。従って分析に供する試料量を増せばより高感度になる(上限は7g)。

50ng/mlの場合の相対標準偏差は1.3%(n=5)と精度は良好で、1時間当たり15サンプルの処理が可能である。このように本FIAシステムはフェロインタイプの試薬を用いるバッチ吸光光度法よりもはるかに感度が良く、操作も簡単である。

### 3. 5 共存イオンの影響

鉄(60ng/ml)に他のイオンを共存させた溶液を調製し、これらのイオンの影響を調べた。次のようなイオン(ug/ml)は殆ど影響しなかった。Ca(II)(30)、Mg(II)(30)、Mn(II)(1) Pb(II)(0.2)、Zn(II)(0.2)、Cr(III)(0.2)、Al(III)(2)、F<sup>-</sup>(20)、Br(20)、I<sup>-</sup>(20)。Ni(II)、Co(II)及びCu(II)は50ng/mlでもそれぞれ8、30及び25%のプラスの誤差を与えた。これらはNitro-PAPSと錯形成し、しかも吸収スペクトルが重複しているためである。種々のマスキングを検討した結果、 $8.0 \times 10^{-4} M$  DTCsを試料溶液の調製時に添加しておくことで0.2ug/mlレベルのNi、Co、Cuの影響を除くことができた。通常の食塩試料中での各イオンの共存量は上記許容量以下と考えられるので本法によればほとんど選択的なFeの定量が可能と考えられる。



但しマグネシウムはより高濃度になるとわずかながらプラスの誤差を与えるのでそのような場合には十分な注意が必要である。

### 3. 6 食塩の分析結果

本研究で開発された FIA法を天日塩及び精製塩の分析に適用し満足すべき結果が得られた。試料溶液の調製法は原則的に文献<sup>1) 2)</sup>に従った。いくつかの試料についてはPHENを発色剤とする従来からの比色法による分析も併せ行った。これらの二つの方法を直接比較するために同一の試料溶液を同じ日に分析した。Table 1 に示した結果からわかるようにFIAによる精度は十分良好で、とくに天日塩の分析ではRSDが0.4%以内という高精度である。天日塩についてはFIAによる定量結果はPHENによる方法と良く一致した。PHEN法はこのようなレベルの鉄の分析でも高精度定量には適さないことも明らかになった。更にPHEN法は感度不足のため、精製塩の分析には適用できなかった。4分という分析時間の短さや簡単な分析操作は60分の分析時間とめんどろな操作を必要とする従来からの吸光光度法に対して本法の重要な利点でもある。

Table 1  
Determination of iron in solar and purified salts

Samples	Iron in sample ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
	This FIA method	PHEN <sup>a</sup>
<i>Solar salt</i>		
Mexican salt	1.5 <sub>0</sub> (0.3) <sup>b</sup>	1.4
Australian salt	1 2.0 <sub>3</sub> (0.3)	2.0
	2 1.4 <sub>3</sub> (0.4)	1.5
	3 1.3 <sub>3</sub> (0.6)	—
	4 2.2 <sub>4</sub> (0.2)	—
<i>Purified salt</i>		
1	0.2 <sub>1</sub> (2.5)	—
	2 0.3 <sub>3</sub> (1.8)	—

<sup>a</sup> Refs. [1,2].

<sup>b</sup> Figures in parentheses denote the relative standard deviations ( $n = 3-5$ ).

### (B) アンモニアの定量

本 FIAシステムに実試料として海水及び塩を適用するにはあたっては、試料注入後、試料中のアンモニウムイオンをアンモニアに変換するために加えられる0.1M水酸化ナトリウム(NH<sub>3</sub>の電離定数を基にした計算では、0.01M以上のOH<sup>-</sup>が必要)溶液中で共存するマグネシウム、カルシウム等が水酸化物を生じ、ライン中に目づまりを生ずることが予想される。

これを防止するため、アルカリ溶液中にマスクング剤を添加することを検討した。海水中に存在する濃度と同濃度のマグネシウム溶液を用いてバッチ法で検討したところ、クエン酸ナトリウムがマスクング剤として有効であることがわかった。クエン酸ナトリウム溶液5～15%、水酸化ナトリウム溶液0.01～0.15Mの範囲でFig. 2のフローシステムを用い、人工海水を添加した試料を直接注入してアンモニアの定量への影響を調べた。両者とも、上記濃度範囲では沈殿生成などのトラブルを抑えることができ、しかも濃度による影響はほとんどなかった。フロー系で使用するキャリアー(C<sub>2</sub>)は0.1M水酸化ナトリウム、10.0%クエン酸ナトリウムとすることにした。

次に、海水の主たる構成成分がアンモニウムイオンの定量に及ぼす影響を検討した。0.0105Mのカルシウム及び0.0546Mのマグネシウムをそれぞれ添加した場合は、無添加の場合と検量線の傾きが同じであった。一方、塩化ナトリウムを海水成分に近い0.42M添加した場合は、無添加の場合と比較して検量線の傾きは1.17倍となった。食塩溶液の分析への適用も想定して、さらに高濃度の2.0M及び4.0Mを添加した場合の傾きはそれぞれ1.20倍、1.27倍となったが、いずれの場合も膜の損傷はなく、検量線も良好な直線となった。相対標準偏差も1%前後と再現性も良好であり、海水はもちろん、濃厚食塩溶液の分析にも本システムが適用できることが明らかになった。塩化ナトリウムの共存によりわずかながら定量感度が増す理由については今のところ不明である。検量線は試料溶液中に含有される濃度の塩化ナトリウムを添加して作成することが望ましい（海水の場合には塩化ナトリウム濃度はほぼ一定なのでほとんど問題はない）。

その他、海水中に共存が考えられるもの、あるいは検出に影響を及ぼす可能性のある代表的なものの影響について調べた。2.0M塩化ナトリウム溶液を含む300ppbN溶液にリン酸イオン( $5.0 \times 10^{-4}$ M)、臭化物イオン(20ppm)、ヨウ化物イオン(20ppm)、グリシン( $2.5 \times 10^{-4}$ M)及びグルタミン酸( $2.5 \times 10^{-4}$ M)の各々を共存させた場合、いずれも誤差は3%以下であり、アンモニアの検出を妨害しなかった。これはガス透過膜による分離に負うところが大きいといえる。

天日塩(メキシコ塩及びオーストラリア塩の2.0M溶液)分析結果は、標準添加法で10ppbであった。さらに、それらにアンモニウムイオンを100、200及び400ppbずつ添加して求めた回収率は98.3～103.3%であった。Fig. 7に海水を分析した結果を示す。人工海水を添加した場合の検量線(A)の傾きは、添加しない場合(B)と比べ約1.2倍大きくなっているが、海水に標準溶液を添加した場合(C)の傾きとはほぼ一致した。検量線法による定量値及び標準添加法による定量値はそれぞれ360ppb、359ppbであり、誤差0.3%で一致した。相対標準偏差は食塩分析で1%前後、海水分析で1%以下であった。また、S/N=3とした場合の定量下限は前者が8ppb、後者が5ppbであった。また、一試料あたりの分析時間は約6分であった。

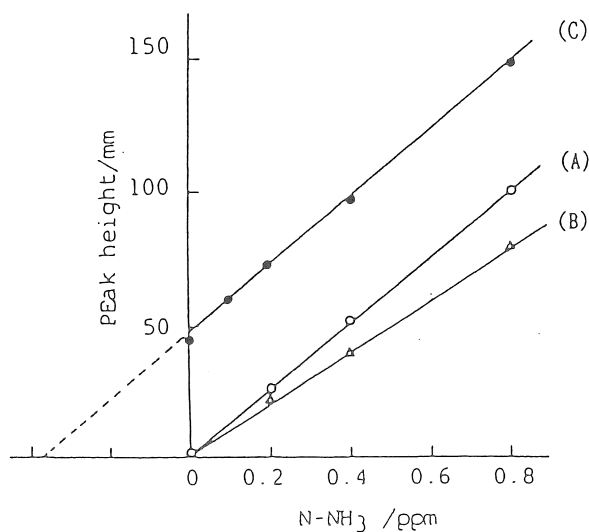


Fig.7 FIA determination of ammonia nitrogen in seawater sample:(A)calibration curve prepared by adding  $\text{NH}_4^+$  standard solution to artificial seawater, (B) calibration curve prepared by  $\text{NH}_4^+$  standard solution only and (C)analysis of real seawater sample by standard addition.

Sample:coastal seawater taken at Shimoda, Shizuoka Pref.(1994).

#### 4. 今後の課題

各種塩中の微量のFe及び海水中の微量のアンモニアを迅速かつ簡便に定量できるFIAシステムを提案した。研究の段階では試料溶液の注入を手動で行っているが、これは市販のオートサンプラーにより容易に自動化できる。また、パーソナルコンピューターなどの活用により、試料注入や流速の制御、データの処理から結果のプリントアウトなどを自動化することは今日の技術ではそれほど難しいことではない。分析の自動化のためにはどのような原理、反応、計測システムが適しているかの議論と、そのために必要な検出反応や検出マニホールドなどの開発という、いわゆるソフト面での研究がまず重要なことと考えられる。

今後は対象をさらに他成分にまで拡大するとともに、マニホールドや試料処理法の共通化によってFIAシステムによる塩や海水の自動化学分析システムの構築を図りたい。

文 献

- 1) ソルトサイエンス研究財団、日本海水学会共編  
”塩の分析と物性測定”，日本海水学会，p.198(1992)
- 2) J I S K1051(1963)
- 3) T.Nagahiro, K.Uesugi, Bulletin of The Sea Water Science Japan, 42, 182(1988)
- 4) D. Betteridge, E. I. Dagless, B. Fields, N. F. Graves, Analyst, 103, 897(1978)
- 5) A. T. Hussein, G. O. Christan, Analyst, 111, 65(1986)
- 6) J. Thomsen, K. S. Johnson, L. Petty, Anal. Chem., 55, 2378(1983)
- 7) R. A. Leach, J. Ruzicka, J. M. Harris, Anal. Chem., 55, 1669(1983)
- 8) T. Yamane, M. Saito, Talanta, 39, 215(1992)
- 9) T. R. Gilbert and A. M. Clay, Anal. Chem., 45, 1757(1973).
- 10) Ed. K. Grasshoff, M. Ehrhardt and K. Kremling, “Methods of Seawater Analysis”  
p. 151, Verlag Chemie, Weinheim(1983).
- 11) 桑木 亨, 秋庭正典, 大鳥光子, 本水昌二: 分析化学, 36, T81(1987).

Automated Chemical Analysis System for Salts and Seawater Using FIA System:(A)Determination of Trace Iron in Various Salts by Spectrophotometric Detection with Nitro-PAPS and (B)Determination of Trace Ammonia Nitrogen in Seawater and Concentrated Sodium Chloride Solution by Gas-Diffusion Separation and Spectrophotometric Detection

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

#### Summary

(A) A flow injection system is presented for the determination of trace iron in various salts which is based on the formation of iron complex with Nitro-PAPS having large molar absorptivity of  $8.5 \times 10^4$  and subsequent spectrophotometric detection at 582 nm. In order to allow direct injection of sample solution containing high concentration of salt, simple and new technique was proposed for elimination of blank peak effect.

(B)For the determination of trace ammonia nitrogen in seawater and salts a flow injection system is also studied. The gas diffusion separation by porous PTFE membrane tubing is directly on-line coupled with spectrophotometric detection with 1-naphthol and sodium hypochlorite in a continuous flow system. Seawater sample can be directly injected. The limit of detection for iron is 0.05 ppm supposing that 1 g salt is dissolved in 100ml as sample solution and 0.01 ppm for ammonia in seawater. The analysis time is about 4-6 min for one sample. The most appealing feature of the proposed FIA system is that the analysis is achieved in a continuous and closed system without complicated manual operations, which can afford simple and rapid as well as accurate and precise determination.