

## 排水モニタリングのための簡便なフェノール類定量法の開発

[研究代表者] 手嶋紀雄 (工学部応用化学科)  
[共同研究者] 加藤祐史 (東海光学株式会社)

### 研究成果の概要

サンプリングからデータ解析までの分析手順の全体において、時間にして半分以上が前処理に割かれる。このことはエラーを生じる確率も前処理操作において高まることを意味する。フローインジェクション分析 (Flow Injection Analysis, FIA) 法, シーケンシャルインジェクション分析 (Sequential Injection Analysis, SIA) 法を始めとする流れ分析法は、精密な溶液ハンドリングが可能であり、加熱・冷却, ろ過などの簡単なオンライン処理から、イオン交換, 固相抽出, ガス捕集, 溶媒抽出, 紫外線照射などの各種のオンライン試料前処理を自動的に行うことができる。一方、2013年に9月にJIS K 0102「工場排水試験方法」が改正され、フェノール類濃度範囲 10~300  $\mu\text{g L}^{-1}$  における定量法として固相抽出法が新たに加わった。しかしその固相抽出操作はマニュアル操作であり、煩雑さが残る。流れ分析法は固相抽出操作の自動化に有用であるが、未だ流れ分析法による固相抽出法は JIS や公定法に採用されていない。本研究では、固相抽出用の充填剤をミニカラムに詰め、これを SIA システムに組み込むことで、フェノールのオンライン固相抽出/吸光光度定量の自動化を検討した。また、FIA のオンライン自動固相抽出操作の有用性を評価するために、金属イオンを捕捉するキレート樹脂をミニカラムに詰め、FIA による金属イオンの固相抽出/原子吸光法についても検討した。

**研究分野:** 分析化学, 環境化学, 臨床化学

**キーワード:** 固相抽出, 吸光光度法, 原子吸光法, 環境分析, 尿分析, 流れ分析, フローインジェクション分析, シーケンシャルインジェクション分析

### 1. 研究開始当初の背景

2013年9月にJIS K 0102“工場排水試験方法”が改正された。主な改正点として、①フェノール類の吸光光度分析法に固相抽出法が、②種々の機器分析法を用いる金属類の定量法の前処理操作にキレート樹脂固相抽出法が採用されたことが挙げられる。しかし①, ②ともに固相抽出操作はバッチマニュアル操作であり、樹脂の使用量も多い。フローインジェクション分析 (FIA) 法やシーケンシャルインジェクション分析 (SIA) 法などの流れ分析法は、化学分析の自動化に適しているが、流れ分析法による固相抽出のオンライン・自動化は、未だ JIS

化されていない。分析現場では、このような化学分析の自動化が強く望まれている。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、固相抽出用の充填剤をミニカラムに詰め、これを SIA システムに組み込むことで、フェノール類のオンライン固相抽出/吸光光度定量の自動化を検討した。また、SIA システムにキレート樹脂を充填したミニカラムを設置し、フレーム原子吸光光度計 (FAAS) と結合することにより、カドミウム(II), クロム(III), 銅(II), 鉛(II)のオンライン固相抽出/FAAS 法

を開発したので報告する。

### 3. 研究の方法

#### (1) フェノールのオンライン固相抽出/SIA

固相抽出用の市販のカラム (NOBIAS RP-OD1, 日立ハイテクフィールドディング)内の充填剤を上記と同様のミニカラムに詰め, これを SIA システムに組み込むことで, オンライン固相抽出/吸光光度定量の自動化を検討した。フェノールを発色試薬である 4-アミノアンチピリンと反応させ, 生成したアンチピリン色素をミニカラムに捕捉する。捕集したアンチピリン色素をアセトニトリルによって溶離し, 吸光度を測定した。

#### (2) 金属イオンのオンライン固相抽出/FIA

金属イオンの固相抽出用の市販のカラム (NOBIAS CHELATE-PA1, 日立ハイテクフィールドディング) 内のキレート樹脂 40 mg をミニカラムに充填し, FIA システムに装着した。金属標準液 (あるいは環境水試料, 尿試料) をミニカラムに送液し, 1.5 mol L<sup>-1</sup> の硝酸で溶離し, この溶離液を FAAS に自動的に導入した。

### 4. 研究成果

#### (1) フェノールのオンライン固相抽出/SIA

最適条件を用いてフェノールの濃度範囲 100~300 µg L<sup>-1</sup> で良好な直線性を示した。n = 3 の相対標準偏差は 0.53 %以下と良好な繰り返し精度が得られた。また, 捕集回数を 20 回にし, 同様の検討を行った。その結果, 5~100 µg L<sup>-1</sup> のフェノール濃度範囲において相関係数 0.955 の良好な直線を得ることができた。検出限界 (3σ) は 0.62 µg L<sup>-1</sup>, 定量下限 (10σ) は 2.1 µg L<sup>-1</sup> であった。

#### (2) 金属イオンのオンライン固相抽出/FIA

固相抽出に及ぼす pH の影響を検討したところ, カドミウム(II), クロム(III), 銅(II), 鉛(II)ともに pH 6 付近で高い吸光度が得られた。最適条件下において, 検出下限は, Cd(II) 0.10 µg L<sup>-1</sup>, Cr(III) 1.10 µg L<sup>-1</sup>, Cu(II) 0.26 µg L<sup>-1</sup>, Pb(II) 1.60 µg L<sup>-1</sup> であった。本法を河川水, 湖水, 尿試料に応用したところ, 添加回収率はほぼ 100 %となり, 良好な結果が得られた。

### 5. 本研究に関する発表

【投稿】

- (1) Hiroya Murakami, Takuya Aoyanagi, Yuta Miki, Hiroki Tomita, Yukihiko Esaka, Yoshinori Inoue, Norio Teshima, “Effects of hydrophilic monomers on sorptive properties of divinylbenzene-based reversed phase sorbents”, *Talanta*, 185 (2018) 427–432.

【口頭発表】

- (1) Norio Teshima, Hiroki Kato, Ketsarin Seebunruemg, Supalax Srijaranai, Hiroya Murakami, “A Simultaneous Injection Effective Mixing flow Analysis system coupled to HPLC for the determination of gaseous carbonyl compounds”, The 14th Asian Conference on Analytical Sciences (Asianalysis XIV), Jakarta Convention Center, Jakarta, Indonesia, 2018 年 4 月 4~7 日 (発表日 4 月 6 日) .
- (2) 村上博哉, 井上嘉則, 手嶋紀雄, “前処理技術向上のための固相抽出法の高機能化と流れ分析への展開”, 第 78 回分析化学討論会, 山口大学常盤キャンパス (宇部市), 2018 年 5 月 26~27 日 (発表日 5 月 27 日) .
- (3) 村上博哉, 富田博貴, 青柳拓哉, 三木雄太, 江坂幸宏, 井上嘉則, 手嶋紀雄, “極性化合物に対する捕捉特性の改善を目指した逆相系吸着分離剤の高性能化”, 第 25 回クロマトグラフィーシンポジウム, 弘前大学 (弘前市), 2018 年 6 月 13~15 日 (発表日 6 月 14 日) .
- (4) 加藤大貴, 村上博哉, 井上嘉則, 手嶋紀雄, “流れ分析自動前処理システムを用いるガス状カルボニル化合物の定量”, 日本分析化学会第 67 年会, 東北大学川内北キャンパス (仙台市), 2018 年 9 月 12~14 日 (発表日 9 月 12 日) .
- (5) 村上博哉, 手嶋紀雄, “分析の前処理を高性能化する固相抽出用の吸着分離剤の開発”, 愛工大テクノフェア 2018, 愛知工業大学 (豊田市), 2018 年 11 月 16 日 (発表日 11 月 16 日) .
- (6) 村上博哉, 富田博貴, 杉田 崇, 北原佑将, 三木雄太, 青柳拓哉, Nichapat Chunin, 江坂幸宏, Proespichaya Kanatharana, Chongdee Thammakhet-Buranachai, 井上嘉則, 手嶋紀雄, “逆相系吸着分離剤の高性能化と流れ分析への展開”, 第 55 回フローインジェクション分析講演会, 芝浦工業

大学豊洲キャンパス（東京都港区），2018年11月  
16日（発表日11月16日）。

- (7) Norio Teshima, Hiroya Murakami, Yoshinori Inoue,  
“On-line sample pretreatments by flow-based analysis  
methods” , Flow Analysis XIV, Arnoma Grand Bangkok  
Hotel, Bangkok, Thailand, 2018年12月2～7日（発表  
日12月3日）。