

# 流れ分析法による水質分析の高度化

[研究代表者] 手嶋紀雄 (工学部応用化学科)  
[共同研究者] 村上博哉 (工学部応用化学科)

## 研究成果の概要

流れ分析法とは、定量目的成分に選択的な化学反応を用いて試料水を分析するものであり、臨床分析、環境分析、管理分析、食品分析など幅広い応用研究例がある。この流れ分析法には、連続流れ分析 (CFA) 法、フローインジェクション分析 (FIA) 法、シーケンシャルインジェクション分析 (SIA) 法、同時注入迅速混合フロー分析 (SIEMA) 法などがある。これらのうち FIA 法と CFA 法は、2011 年に JIS K 0170「流れ分析法による水質試験方法」(第 1 部～第 9 部) として採用され、2014 年には改正環境省告示に追加された。本成果報告では、著者らが最近取り組んできた JIS 化・公定法化を指向した排水、飲料水、環境水中の環境指標物質の流れ分析法 (FIA、SIA、SILFA、SIEMA) のうち、SIEMA 法による残留塩素の定量に関する研究成果を紹介する。なお、本研究の成果は学術性を考慮して分析化学誌に投稿し、受理・掲載されている。

研究分野：分析化学、環境化学

キーワード：水質評価分析、流れ分析、残留塩素、同時注入迅速混合フロー分析

## 1. 研究開始当初の背景

連続流れ分析 (CFA) <sup>1)</sup>は、1957 年に Technicon®社からオートアナライザーとして市販されて以来、臨床化学分析において大きな役割を果たしてきた。一方フローインジェクション分析 (FIA) <sup>2)</sup>は、Ruzicka と Hansen により 1975 年に提唱されて以来、FIA を源とする流れを利用した新しい自動分析法の概念が提案されている。例えば、シーケンシャルインジェクション分析 (SIA) <sup>3)</sup>、ストップインループ流れ分析 (SILFA) <sup>4)</sup>及び同時注入迅速混合フロー分析 (SIEMA) <sup>5)</sup>である。これらの FIA に源流をもつ分析法と CFA を包括的に流れ分析法と呼ぶ。

表 1 流れを利用する分析法の分類

名称	略号	文献
(1)分散対流に基づく流れ分析法		
フローインジェクション分析	FIA	2)
シーケンシャルインジェクション分析	SIA	3)
ストップインループフロー分析	SILFA	4)
同時注入迅速混合フロー分析	SIEMA	5)
(2)強制対流に基づく流れ分析法		
連続流れ分析	CFA	1)

これらの流れ分析法は、流れの中における物質移動と化学反応が、(1)分散対流あるいは(2)強制対流によって起こるかによって分類することができる (表 1)。FIA を始めそれに源流をもつ流れ分析のほとんどは、試料が試薬中に分散して物質が移動し化学反応が進行するため、(1)分散対流に基づく流れ分析法に分類される。一方 CFA は気泡で溶液を分節して強制的に対流を起こす。CFA は強制対流ゆえに十分な溶液混合が起き、原則として化学反応の定常状態における物理パラメータを計測する。しかし、その性質から試料処理速度は、(1)に分類される分散対流に基づく流れ分析法よりも遅い。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、試料処理速度が迅速な FIA、SIA、SILFA、SIEMA による水質試験方法の開発を行った。本成果報告では、SIEMA 法による水道水中の残留塩素の試験法について報告する。

## 3. 研究の方法

チオミヒラーズケトン (Thiomichler's Ketone, TMK)

は塩素と反応して、水溶性の深青色キノイド型陽イオン ( $\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$ ) を生成する。640 nm における吸光度は遊離塩素の濃度に比例することから、遊離塩素の定量を行うことができる。この反応を次節に記載する SIEMA システムに導入して残留塩素の定量を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) SIEMA システム

3 流路の SIEMA システムを図 1 に示す。3 つのソレノイドバルブ ( $3V_1 \sim 3V_3$ ) から、反応試薬である TMK と Triton X-100 を含む 2-メトキシエタノール・水混合溶液、標準液である次亜塩素酸ナトリウム溶液、緩衝液であるギ酸塩緩衝液を同時にそれぞれ 200  $\mu\text{L}$  ずつ (合計 600  $\mu\text{L}$ ) 吸引し、逆方向の流れですべての溶液を押し出し、混合コイル (MC) 内で混合・反応させ、640 nm における吸光度を測定した。なおキャリア溶液は水とし、シリンジポンプから送液した。

##### (2) 分析性能

最適条件の検討の結果、TMK 溶液の濃度は  $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 、pH は 3.6、MC の長さは 0.9 m、各試薬の吸引量は 200  $\mu\text{L}$  を選択した。検量線の直線範囲は、0~1.1 ppm の間であった ( $r^2 = 0.995$ )。同試薬を用いる FIA 法と比較して、試薬の消費量は約 4 分の 1 に削減でき、1 サンプル

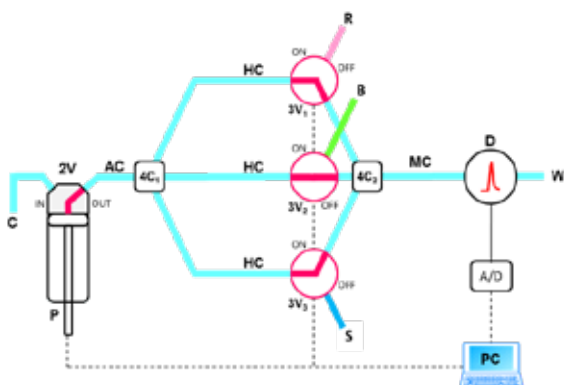


図 1 残留塩素の同時注入迅速混合フロー分析システム。

C, キャリヤー水; P, シリンジポンプ; 2V, 2 方ソレノイドバルブ; AC, 補助コイル (内径 2 mm, 0.65 m); 4C<sub>1</sub> と 4C<sub>2</sub>, 4 方コネクタ; HC, 保持コイル; 3V<sub>1</sub>, 3V<sub>2</sub>, 3V<sub>3</sub>, 3 方ソレノイドバルブ; S, NaClO 標準あるいは水道水試料; R,  $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  TMK 溶液; B, 0.1 mol L<sup>-1</sup> ギ酸塩緩衝液 (pH 3.5); MC, 混合コイル (内径 0.8 mm, 0.9 m); D, 吸光度計 (640 nm); PC, ノート PC; W, 廃液。

当たりの測定時間は約 2 分の 1 に短縮することができた。また、水道水中の残留塩素の測定に応用した結果、JIS 法の *N,N*-ジエチル-1,4-フェニレンジアミン (DPD) 法による結果と一致した。

#### 文献

- 1) L. T. Skeggs, Jr, *Clin. Chem.*, **2**, 241 (1956).
- 2) J. Ruzicka, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 3) J. Ruzicka, G. D. Marshall, *Anal. Chim. Acta*, **237**, 329 (1990).
- 4) N. Teshima, S. Ohno, T. Sakai, *Anal. Sci.*, **23**, 1 (2007).
- 5) N. Teshima, D. Noguchi, Y. Joichi, N. Lenghor, N. Ohno, T. Sakai, S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **26**, 143 (2010).