総合論文

電解調製酸化還元試薬を用いる前処理法の流れ分析への応用

田中 秀治*

Application of pretreatment methods using electrolysis-generated redox reagents for flow analysis

Hideji TANAKA*

*Faculty of pharmaceutical Sciences, The University of Tokushima, 1-78-1, Shomachi, Tokushima 770-0044

(Received 4 December 1997, Accepted 9 December 1997)

Reagents having a high redox power (cobalt(III) and chromium(II) ions) were applied to on-line pretreatments in flow analyses. A flow-through electrolysis cell for continuous reagent generation was assembled and put in a system of FIA or HPLC. The cobalt (III) ion was strong enough to oxidatively decompose diverse organic compounds within a short time ($<ca.$ 10 min, depending on the chemical structure of the compounds), even at ordinary temperature. Thus, the cobalt(III) pretreatment was successfully applied to the FIA determination of total mercury and organic phosphorus; organomercury and organic phosphorus compounds were digested to mercury(II) and phosphate ions, respectively, which are detectable species by subsequent cold-vapor (CV) - atomic fluorescence (AF) and Molybdenum Blue spectrophotometric detections. Further, the author has proposed a novel method for a chemical oxygen-demand determination based on cobalt (III) oxidation, because it can be done rapidly using a simple FIA manifold with no requirement for a heating process. Chromium(II) ion, on the other hand, has a very strong reducing power. This ion can completely reduce the stable mercury-iodide complex, HgI_4^{2-} , to elemental mercury, thus enabling AF detection. In the present method, the addition of iodide ion ($>10\text{ mg dm}^{-3}$) to a sample solution gave good results with respect to the accuracy and precision, because iodide ions act as a stabilizer against the coexisting interfering substances and/or mercury deposition at the inner wall of the manifold. A reversed-phase HPLC system coupled with CV generation based on chromium(II) reduction and AF detection was developed for organomercury speciation. An on-line reagent-generation method was concluded to afford great advantages to flow analyses. It enables the application of highly reactive (thus unstable) or poisonous reagents, which are impracticable under normal analytical condition, because the process from reagent generation to its use can be done within a short time in semi-closed flow system isolated from the atmosphere.

Keywords : on-line reagent generation; electrolysis; cobalt(III) ion; chromium(II) ion; on-line pretreatment; flow-injection analysis; atomic fluorescence determination of mercury; Molybdenum Blue spectrophotometry of organic phosphorus; chemical oxygen demand.

* 徳島大学薬学部: 770-0044 徳島県徳島市庄町 1-78-1

1 緒 言

フローインジェクション分析法 (FIA) をはじめとする流れ系を利用する分析法を用いて生物・環境試料など複雑なマトリックス中の微量成分を定量するためには、分析法に適した前処理法を確立するとともに、これを流れ系に導入しオンライン化することは感度と選択性の更なる向上、汚染の防止、測定の省力化及び迅速化のために有効である。このようなオンライン前処理法の発展は著しく、例えば多孔質膜を利用する溶媒抽出や気液分離、ミニカラムを利用する分離や濃縮、溶液内化学反応や固相反応を利用する目的成分の化学形態の変換など数多くの研究がなされている。

一方、流れ分析法が一連の準閉鎖系を利用する精度の高い方法であることに着目すると、試薬を流れ系の中で連続的に発生させ、反応部へとオンライン供給すれば、従来の分析法ではほとんど用いられなかった試薬が利用可能になると期待できる¹⁾。このような試薬としては、1) 化学的活性が高くその調製や保存の条件に制約があるもの (例えば空気中の酸素や溶媒の水と容易に反応する酸化還元活性の高い試薬)、2) 毒性を有するため取り扱いに注意を有するもの、が挙げられる。Table 1 に示したように、流れ分析におけるオンライン試薬発生法とその応用に焦点を当てた研究^{2)~17)}は、著者が調査した限り非常に少なく、その多くは単発的な報告で終わっている¹⁾。

Table 1 Survey of reports (after 1980) on the on-line reagent generation methods in flow analysis

Author	Flow system	Reagent	Reagent generation method	Sample	Analyte	Detection method	Ref.
King & Kissinger (1980)	HPLC	Br ₂	electrolytic oxidation	pharmaceuticals	prostaglandins	amperometry	2)
Schothorst <i>et al.</i> (1983)	FIA	Cr ²⁺ , V ²⁺	solid-phase reduction		IO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	spectrophotometry	3)
Schothorst & Boef (1983)	FIA	Cr ²⁺	solid-phase reduction		N ₂ H ₄ , NH ₂ OH, IO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , <i>etc.</i>	polarography, spectrophotometry	4)
Schothorst <i>et al.</i> (1984)	FIA	V ²⁺	solid-phase reduction		N ₂ H ₄ , NH ₂ OH, NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , <i>etc.</i>	spectrophotometry	5)
Schothorst <i>et al.</i> (1984)	FIA	U ³⁺	solid-phase reduction		NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	spectrophotometry	6)
Kok <i>et al.</i> (1984)	HPLC	Br ₂	electrolytic oxidation	pharmaceuticals	narotic analgesics	amperometry	7)
Schothorst & Boef (1985)	FIA	Cr ²⁺ , V ²⁺	solid-phase reduction		NO ₂ ⁻	amperometry	8)
Kok <i>et al.</i> (1985)	HPLC	Br ₂	electrolytic oxidation	urea, plasma	ampicillin, ranitidine	amperometry	9)
Isaksson <i>et al.</i> (1985)	HPLC	Br ₂	electrolytic oxidation		glutathiones, lysozyme, <i>etc.</i>	amperometry	10)
Kok <i>et al.</i> (1986)	HPLC	Br ₂	electrolytic oxidation	plasma	phenothiazine derivatives	amperometry	11)
Ge <i>et al.</i> (1986)	SFA ^{a)}	ClCN	liquid-phase reaction	foods	nicotinic acid, nicotinamide	spectrophotometry ^{b)}	12)
Lidzey & Savage (1986)	SFA ^{a)}	ClCN	liquid-phase reaction	cigarettes	nicotine	spectrophotometry ^{b)}	13)
Hori & Kihara (1988)	HPLC	hydrindantin	electrolytic reduction		amino acids	spectrophotometry ^{c)}	14)
Steijger <i>et al.</i> (1991)	HPLC	H ₂ O ₂	electrolytic reduction		ibuprofen, naproxen	chemiluminescence	15)
Steijger <i>et al.</i> (1993)	HPLC	H ₂ O ₂	electrolytic reduction	saliva	ibuprofen	chemiluminescence	16)
Romero <i>et al.</i> (1995)	FIA	NO ₂ ⁻	solid-phase reduction	pharmaceuticals	sulfadiazine	spectrophotometry ^{d)}	17)

a) Segmented flow analysis. b) König method. c) Ninhidrin method. d) Bratton-Marshall method.

著者の研究室では従来より生物・環境試料中の微量元素の原子スペクトル定量に関する研究が進められてきた。原子スペクトル分析法では酸化還元前処理を伴うことが多いが、公定法や従来法は概して操作が煩雑で時間を要するため、簡便かつ迅速でしかも信頼性の高い分析値が得られる前処理法の確立が望まれた。

本研究では三価コバルトイオン (Co^{3+}) 及び二価クロムイオン (Cr^{2+}) のそれぞれ極めて強い酸化力及び還元力に着目した；

Co^{3+} 及び Cr^{2+} は化学的活性の高さゆえ非常に不安定であるため、実用分析にはほとんど使用されることはなかった。すなわち Co^{3+} については、 Fe^{2+} 、 Ce^{3+} 及び $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の光度滴定¹⁹⁾や、酸化力は低下するもののより安定な錯体 (アセタ錯体, EDTA キレート) としてアスコルビン酸等を電位差滴定²⁰⁾や FIA²¹⁾により定量した例が、 Cr^{2+} については Table 1 に示した Schothorst らの研究³⁾⁴⁾⁸⁾に加え、ニトロ基を有する農薬²²⁾、顔料・塗料中の $\text{Ti}^{23)}$ 、底質中の硫黄化合物²⁴⁾、芳香族ニトロ化合物²⁵⁾、農薬中の硫酸イオン²⁶⁾の定量へと応用した少数の報告が散見されるのみである。本研究ではこれらイオンの調製と保存にかかわる問題を克服するため、 Co^{3+} あるいは Cr^{2+} を準閉鎖系内で連続的に発生させ供給できるフロー式の電解装置を開発した。これを FIA や HPLC の流れ分析システムへと導入して生物・環境試料中の微量成分定量のための酸化還元前処理を検討し、一連の成果を挙げる事ができた。

2 三価コバルトイオンを用いる酸化前処理法

2・1 フローインジェクション/冷蒸気原子蛍光法による全水銀定量への応用

冷蒸気原子蛍光法 (CV-AFS) は水銀の高感度定量に適した分析法である²⁷⁾。この方法では、まず有機態の水銀を無機の水銀イオンへと分解する前処理が必要である。一般的には過マンガン酸カリウム及びペルオキソ二硫酸カリウムによる酸化分解法が用いられているが²⁸⁾²⁹⁾、これらの試薬は強い酸化剤であるものの反応速度が小さいため、95°C で 2 時間の加熱を要するなど操作が煩雑である。杉本ら³⁰⁾は、 Co^{3+} の酸化力を利用して有機水銀を Hg^{2+} へと分解する方法を検討した。

Fig. 1 Electrolytic cell and degasser for the online generation of cobalt(III) ions

その結果、十分量の Co^{3+} を添加すれば 100 mg dm^{-3} レベルの有機物が共存していても $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルの有機水銀の前処理が迅速 (<1 分) に行え、これに引き続くフローインジェクション (FI)/CV-AFS による測定³¹⁾にも全く影響を及ぼさないことを明らかにした。しかし、 Co^{3+} の電解調製及びこれを用いる前処理ともバッチ法のため効率が悪く、しかも得られた Co^{3+} 溶液が保存には適さないという短所があった。硫酸強酸性で低温保存すれば幾分安定であるが、 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解度が低いため沈殿が析出する。

本研究では Co^{3+} 調製のためのフロー式電解装置を製作し、これを FI/CV-AFS の流れ系の中に組み入れたオンライン試薬発生・前処理・測定システムを開発した³²⁾。Fig. 1 に電解装置を示す。多孔質磁器製隔膜で隔てた電解セル (左側部分) の陽極室 (内側) に 5 mol dm^{-3} 硫酸酸性の 0.2 mol dm^{-3} 硫酸コバルト (II) 溶液を送液し、2 A の定電流で電解を行った。得られた Co^{3+} 溶液 (約 0.18 mol dm^{-3}) を右側の脱気部へと導き、副生成物である酸素を除去した後、前処理部へと連続供給した。Fig. 2 にはフローシステムの概要を示した。キャリアー (0.5 mol dm^{-3} 硫酸) 中に注入された試料 (0.6 cm^3) 中の有機水銀は電解装置 (Fig. 1 参照) から供給される Co^{3+} によって Hg^{2+} へと酸化分解され、 SnCl_2 による還元気化、多孔質 PTFE 膜による気液分離、凝縮器 (0°C) による除湿の過程を経て検出器のフローセルへと導かれ、その原子蛍光が測定される。

Fig. 3 には $0 \sim 20 \mu\text{g dm}^{-3}$ (as Hg) の塩化メチル水銀 (CH_3HgCl) 標準液を測定したときに得られた FIA シグナルの一例を示す (1 時間当たり 20 試料の測定が可能)。

Fig. 2 Schematic diagram of FI-CVAFS system for the determination of total mercury

DC power supply: Good Will Instrument Co., Model GPR-1836; AF detector: Nippon Jarrel-Ash Co., Model AFS-1; A fluorescence flow cell was specially designed and described in detail in the literature³¹⁾. Recorder: Shimadzu Chromatopack CR-1A; P₁-P₆: peristaltic pumps (flow rate: in cm³ min⁻¹). Details of the electrolysis device was shown in Fig. 1.

Fig. 3 FIA signals for 0~20 µg dm⁻³ methylmercury chloride

能である)。ピーク高さから作成した検量線は HgCl₂ 標準液を用いて得られたものと同一の直線となり、有機態の水銀が Co³⁺ 前処理により完全に水銀イオンへと変換されることが分かった。10 µg dm⁻³ (as Hg) の CH₃HgCl 溶液の繰り返し測定 ($n=10$) における相対

標準偏差は 2.5% 以下、検出限界 ($S/N=3$) は 0.2 µg dm⁻³ と、高精度・高感度な測定が可能であった。有機化合物は Co³⁺ を消費することにより Co³⁺ 前処理を妨害すると考えられるが、10 µg dm⁻³ (as Hg) CH₃HgCl 測定に対するグリセロール、グルコース、及びシステインの共存許容濃度はいずれも 300 mg dm⁻³ であった。又、水銀の冷蒸気発生に対して干渉が予想される物質を中心にその許容濃度を検討した結果、Cl⁻、Br⁻、S₂O₃²⁻ 及び S²⁻ は実用分析上許容レベルであったのに対し、I⁻ については共存許容濃度は 3 mg dm⁻³ となり干渉が大であった。徳島大学 7 学部及び 2 付属病院の排水を用いた添加回収試験 (10 µg dm⁻³ (as Hg) CH₃HgCl) では 99.6~107.9% の良好な回収率が得られた。

2.2 フローインジェクション/吸光光度法による有機リン定量への応用

リンは生物・環境中に様々な化学形態で存在しており、JIS の試験法²⁸⁾³³⁾ではリン酸イオン (PO₄³⁻)、縮合リン酸などの加水分解性リン、これらに難加水分解性の有機リンを加えた全リンに分類されている。リンの定量は一般的にモリブデンブルー (MB) 吸光光度法によって行われている²⁸⁾²⁹⁾³³⁾が、有機態のリンを定量するためにはこれを PO₄³⁻ へと分解する煩雑で時間のかか

Fig. 4 Absorption spectra of Co^{3+} , Co^{2+} (both ca. 16 mmol dm^{-3} ; in 5 mol dm^{-3} sulfuric acid media) and Molybdenum Blue (1 mg dm^{-3} as P; ascorbic acid reduction)

Fig. 5 Schematic diagram of FIA system for the determination of organic phosphorus by Molybdenum Blue spectrophotometry

Pretreatment reagent: $0.032 \text{ mol dm}^{-3}$ Co^{3+} solution; Coloration reagent: ammonium molybdate-ascorbic acid solution; P₁: Sanuki DMK-2300-T double plungers pump; P₂: Furue RP-NE1 multichannel peristaltic pump; Thermostat: Sanuki R-3000C reactor; Spectrophotometer: Japan Spectroscopic Co. Ubest V-550RM spectrophotometer; Recorder: Shimadzu Chromatopack CR-6A

る前処理 {ペルオキシ二硫酸 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 分解, 硝酸・過塩素酸分解, 硝酸・硫酸分解} が必要である。この対策として前処理過程 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分解^{34)~36)}, 光酸化分解^{37)~40)}, マイクロ波加熱分解^{41)~43)}等)をオンライン化した流れ分析法 (FIA 等)の研究が行われてきた。

Fig. 4 には Co^{3+} 及び Co^{2+} (いずれも約 16 mmol dm^{-3}) の吸収スペクトルを MB (アスコルビン酸で還元した場合) のそれと共に示す。両イオンとも MB の吸収極大波長 (880 nm) ではほとんど吸収を示さない。そこで有機リンの Co^{3+} 酸化分解前処理を検討した。

Fig. 6 Phosphorus recovery from diverse phosphorus compounds (1 mg dm^{-3} as P)

Phosphorus compounds: A, disodium phenylphosphate; B, phenylphosphonic acid; C, phenylphosphinic acid; D, flavin mononucleotide sodium salt; E, D-glucose 6-phosphate disodium salt; F, adenosine 5'-monophosphoric acid; G, adenosine 5'-diphosphate disodium salt; H, adenosine 5'-triphosphate disodium salt; I, trimethylphosphate; J, H_3PO_3 ; K, H_3PO_2 ; L, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; M, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$

試料溶液と Co^{3+} 溶液 (0.16 mol dm^{-3}) を体積比 5 : 1 で混合し室温で放置した後, MB 法によって測定した⁴⁴⁾。その結果, 有機リン酸エステルでは反応時間約 1 分で, 有機ホスホン酸及び有機ホスフィン酸では約 10 分で Co^{3+} によって完全に PO_4^{3-} へと分解され, かつ MB の発色も全く干渉を受けないことが分かった。

そこで同前処理法を FIA へと応用した⁴⁵⁾。Fig. 5 に FIA マニホールドを最適化条件 (試料注入量, 前処理コイル長, 発色コイル長, 発色温度) と共に示す。 Co^{3+} 前処理が完全に行われるためには 10 m のコイル長が必要であったが, ピークの広がりによる感度の減少や管内圧の上昇に伴うトラブルの多発のため, 前処理コイル長は 5 m (平均滞留時間: 約 7 分) とし, 触媒として白金線³⁵⁾³⁶⁾ ($0.2 \text{ mm} \times 3 \text{ m}$) を挿入することで分解率の向上を図った。白金線の表面積を増大させるため白金黒による電解被覆も試みたが, Co^{3+} による水の酸化分解のようが著しく高進し期待どおりの成果が得られなかった。

モデル有機リン化合物としてフェニルリン酸二ナトリウムを用いた実験では, 繰り返し精度は $\text{RSD} < 3\%$ ($n = 10$, 1 mg dm^{-3} as P), 検出限界 ($S/N = 3$) は 0.005 mg dm^{-3} as P であり, 1 時間当たり 10~12 回の測定が可能であった。Fig. 6 には種々のリン化合物水溶液 (1 mg dm^{-3} as P) を測定したときのリンの回収率

Table 2 Phosphorus determination in real water samples

Sample	Concentration of phosphorus/mg dm ⁻³			
	Co ³⁺ pretreatment	No pretreatment	Acid hydrolysis	K ₂ S ₂ O ₈ digestion
A	0.532±0.008	0.433±0.002	0.449±0.006	0.527±0.000
B	0.246±0.006	0.215±0.000	0.232±0.004	0.240±0.002
C	0.193±0.007	0.198±0.000	0.219±0.003	0.243±0.007
D	0.030±0.002	0.005±0.001	0.013±0.007	0.035±0.000

Sample (Tokushima, Japan): A, Tamiya River; B, Iio River; C, moat of Shozui Castle; D, Bando Pond

(PO₄³⁻として検出された割合)を示した。分子内に縮合リン酸部分を持つADP(G)とATP(H),及びリン酸トリメチル(I)を除き多くの有機リン化合物ではほぼ100%の良好な回収率が得られた。参考のため低酸化数無機リン酸(J, K)や縮合リン酸(L, M)の結果も示した。縮合リン酸も20~30%程度の回収率を示したのは, Co³⁺溶液から供給される硫酸によって一部が加水分解されたためと思われる。本法を実試料の分析へと応用した。公定法²⁸⁾³³⁾の前処理を行わなかった場合(PO₄³⁻定量法), 酸加水分解前処理を行った場合(PO₄³⁻+加水分解性リン定量法)及びK₂S₂O₈分解前処理を行った場合(全リン定量法)と比較した結果をTable 2に示す(本法以外はすべてバッチ法である)。本法はK₂S₂O₈分解前処理法の場合に近い結果を与え, 水試料中の全リン濃度の見積もりにも有効であると言える。なお, 海水についてはCo³⁺が高濃度に存在する塩化物イオンの酸化に消費されるため, あらかじめこれを沈殿生成等によって除去しておく必要があると考えられる。

2.3 Co³⁺酸化分解法に基づくCOD測定法

上で述べた研究の過程でCo³⁺は有機水銀や有機リン化合物のみならず他の有機化合物も迅速に酸化分解できることが分かった。Co³⁺(主にアセタ錯体)を用いる有機化合物酸化反応については, これまでに幾つかの報告がなされている。その機構は有機化合物の構造にも依存しているものの, Co³⁺への一電子移動による有機ラジカルの生成から連続反応が進行するものと考えられている⁴⁶⁾⁴⁷⁾。Fig. 7⁴⁸⁾はCo³⁺を炭素数1~5の各種アルコールと常温で反応させたときの消費Co³⁺(後述の方法で求めた)とアルコールの比をアルコールの炭素数に対して示したものである。アルコールでは炭素数の増加に伴い両者の物質比はほぼ直線的に増大しているのに対し, 質量比はほぼ一定の値となりCo³⁺が飽和炭化水素を分解できるほど強い酸化力を有していること

Fig. 7 Mass ratio (open circles) or molar ratio (closed circles) of Co³⁺/alcohol reacted at ordinary temperature

Volume ratio of Co³⁺ (ca. 4.0×10² mmol dm⁻³) and alcohol (0.66~1.59 mmol dm⁻³) solutions for mixing was 1:2. The amount of Co³⁺ consumed for the alcohol oxidation was estimated spectrophotometrically at 610 nm

が分かる。

水圏の有機汚濁の指標としてしばしば化学的酸素要求量(COD)が用いられている。これは水中の被酸化物, 特に有機物が酸化処理される際に要した酸化剤の量を酸素の量(単位 mg dm⁻³)で表したものであり, 日本では過マンガン酸カリウム(KMnO₄)を酸化剤とする方法²⁸⁾²⁹⁾³³⁾が最もよく用いられている。この方法は二クロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)を酸化剤とする方法や有機汚濁の他の指標である生物学的酸素要求量(BOD)の測定法に比べると簡便・迅速であるが, 沸騰水中での30~60分の加熱やこれに引き続く滴定操作を要する上, 測定条件のわずかな変動によっても酸化率が影響されや

Fig. 8 Relationship between COD_{Mn} and COD_{Co} at 10 min for diverse organic compounds

The line is the hypothetical one corresponding to $COD_{Co} = COD_{Mn}$. The abbreviations: Glu, L-glutamic acid; AcOH, acetic acid; SDBS, sodium dodecylbenzene sulfonate; ChsA, chondroitin 4-sulfate; CPC, cetylpyridinium chloride; Phe, L-phenylalanine; AMP, adenosine 5'-monophosphoric acid; FMN, flavin mononucleotide sodium salt; EDTA, disodium ethylenediaminetetraacetate; Glc, D-glucose; TX-100, Triton X-100 (a nonionic surfactant)

すい、そこで一義的には定められない COD 値の測定に対して多大な時間や労力を費やすことなく、常温で簡便に行える方法として本研究の Co^{3+} 酸化分解法を検討した。

Co^{3+} は水分子を容易に酸化するので、その水溶液は非常に不安定である。この反応 ($4Co^{3+} + 2H_2O = 4Co^{2+} + 4H^+ + O_2$) の機構は複雑であり、速度論的研究⁴⁹⁾から Co^{3+} と OH^- との間の電子移動によるヒドロキシラジカルの生成が律速であることが示唆されている。そこで有機物を含む試験液とその 1/2 容量の Co^{3+} 溶液 (約 0.04 mol dm^{-3}) を時刻 0 において混合し、 Co^{3+} の吸収極大波長である 610 nm における吸光度の減少から、水との反応による Co^{3+} の消費を考慮した上で有機物によって消費された Co^{3+} の正味の量を見積もった⁵⁰⁾。この量から Co^{3+} 酸化分解に基づく COD (COD_{Co}) を計算した。Fig. 8 は 16 種の有機化合物水溶液 (100 mg dm^{-3}) に対して求めた COD_{Co} を酸性高温過マンガン酸法²⁹⁾によって求めた値 (COD_{Mn}) に対して示したものである。前者の値は反応 10 分後における吸光度の値から計算したが、これは、多くの有機化合

Fig. 9 The COD's for real water samples (Tokushima) determined by the acidic permanganate and cobalt(III) methods

Samples: Akui River, Bando Pond, moat of Shozui Castle, sewage of the University of Tokushima

物で反応が 10 分以内に完了していると考えたこと及び測定の簡便性を考慮してのことである。両者の間の直線回帰式は $COD_{Co}/\text{mg-O dm}^{-3} = 0.671 \text{ } COD_{Mn}/\text{mg-O dm}^{-3} + 3.54$ であり、相関係数は 0.877 であった。Fig. 9 には実試料の分析結果を示した (吸光度の最大減少量から計算した COD_{Co} も参考のため示した)。いずれの試料でも本法は高温酸性過マンガン酸法に近い値を与え、新規 COD 測定法として応用可能であると結論した。

この Co^{3+} 常温酸化分解に基づく COD 測定法を FIA へと発展させた⁵¹⁾⁵²⁾。FIA マニホールドは 2 チャンネル式であり、キャリアー (水) 中に注入した 0.2 cm^3 の試料を流れ系に導入したフロー式電解装置から供給される Co^{3+} 溶液と混合し、反応コイル (平均滞留時間: 3.75 分) を経て検出器へと導いた。 610 nm における吸光度の減少量から試料中の有機物量を見積もった。Fig. 8 に示した 16 種の有機化合物について検討した結果、吸光度の減少量とバッチ法で求めた COD_{Co} との間には相関係数 0.926 の相関が見られた。実試料の分析においては、標準液としてグルコース水溶液を用いると COD_{Mn} に近い値を与えることが分かった。検量線は $0 \sim 300 \text{ mg dm}^{-3}$ の範囲で直線となり、 100 mg dm^{-3} のグルコース溶液を用いた繰り返し測定の相対標準偏差は 10% 未満であった。これまで $KMnO_4$ ^{53)~58)}、 $K_2Cr_2O_7$ ^{59)~64)}あるいは Ce^{4+} ⁶⁵⁾などの酸化剤を用いて COD 測定の自動化が検討されてきたが、これらに対して Co^{3+} を用いる本法は加熱操作を必要としない点に特色があり、比較的単純な FIA マニホールドを用いて 1 時間当た

Fig. 10 (A) Effect of coexisting iodide ions on the fluorescence intensity of mercury, and (B) Calibration curves of mercury

(A) Concentration of mercury: 5 (open circles), 10 (semi-closed circles), 15 (closed circles) $\mu\text{g dm}^{-3}$.
(B) Standard solution: mercury(II) chloride solution free from iodide (open circles), mercury(II) chloride solution containing 10 mg dm^{-3} potassium iodide

り 12 試料の自動連続測定が可能である。

3 二価クロムイオンを用いる還元前処理法

3・1 ヨウ化物イオン共存下における水銀のフローインジェクション/冷蒸気原子蛍光定量への応用

微量水銀の原子スペクトル定量において、塩化スズ(II) (SnCl_2) を用いる還元気化法⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾⁽³³⁾⁽⁶⁶⁾は原子状水銀蒸気を得るための方法として広く採用されている。しかし、この方法はヨウ化物イオン (I^-) の存在下で深刻な干渉を受ける (2・1 節参照)。これは安定な錯体 HgI_4^{2-} {安定度定数: $10^{29.9} (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$ }⁽⁶⁷⁾ の生成により、 SnCl_2 の還元力では水銀の還元気化が不可能になったためと説明されている⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾;

この対策としてスズ溶液を強アルカリ性にして亜スズ酸イオン (SnO_2^{2-}) を生成させ、その還元力 ($E_0 = -0.93 \text{ V (pH 14)}$)⁽⁶⁸⁾ を利用して HgI_4^{2-} から水銀を還元気化する方法が考案された^{(68)~(70)}。しかしこの方法を Fig. 2 で示した FI/CV-AFS システムに適用するためには、金属水酸化物沈殿による気液分離膜の目詰まりに留意する必要がある。酸性条件での水銀の冷蒸気発生法を検討することにした。当初はギ酸 (HCOOH) に

注目した。ギ酸は次に示すように HgI_4^{2-} を還元するのに十分な還元力を持つ上、取り扱いも容易であると考えたからである;

検討の結果、ギ酸は I^- 共存下でも水銀を還元気化させることが可能であったが、反応速度が小さく鋭敏な原子蛍光ピークが得られなかった。そこで、ギ酸より更に強力な Cr^{2+} を検討した。

緒言で述べたように Cr^{2+} は極めて強力な還元剤であり、その水溶液を空気と接触させると溶液の青色 (Cr^{2+}) が瞬時に緑色 (Cr^{3+}) へと変化するほどである。このように不安定な Cr^{2+} を試薬として用いるために Fig. 1 で示した電解装置を応用して同イオンを流れ系の中で連続的に発生させ供給することにした⁽⁷¹⁾。 Cr^{3+} (0.1 mol dm^{-3} ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を H_2O_2 によって還元して調製) から Cr^{2+} への電解還元は Co^{3+} の電解調製のときほど容易ではなく、陰極には水素過電圧の大きな亜鉛を用いて水素発生を抑制し、更に溶液の pH を約 0.4 (十分に酸性でないと沈殿が生じた) にすることで可能にした。この電解装置 (電解電流 2.5 A) を FI/CV-AFS システムに組み入れ I^- 共存下の水銀の原子蛍光を測定した。

Fig. 10(A) は種々濃度の I^- を共存させた 5, 10 又は $15 \mu\text{g dm}^{-3}$ (as Hg) の塩化水銀(II) 溶液を分析した

Fig. 11 (A) FIA signals of mercury in the presence or absence of iodide ions, and (B) FIA signals of mercury from iodide-spiked samples

(A) Sample solution: a, c and e, $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Hg; b, $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Hg with $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{I}^-$; d, $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{I}^-$. (B) Sample solution: a', c' and e', $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Hg with $10 \mu\text{g dm}^{-3} \text{I}^-$; b', $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Hg with $110 \text{ mg dm}^{-3} \text{I}^-$; d', $110 \text{ mg dm}^{-3} \text{I}^-$

ときに得られた相対原子蛍光強度を共存 I^- 濃度に対して示したものである⁷¹⁾。いずれの水銀濃度においても、原子蛍光強度はいったん減少した後、 I^- 濃度の増加とともにしだいに増大し、 10 mg dm^{-3} 以上の I^- 濃度においてはほぼ一定の値を示すことが分かった。Fig. 10(B) は水銀の検量線を示したものである。 I^- を含まない塩化水銀(II) 標準液から得られた検量線は下に凸の曲線であるのに対し、 10 mg dm^{-3} の I^- を含む塩化水銀(II) 標準液からは直線検量線が得られた〔検出限界 ($S/N=3$): $0.20 \mu\text{g dm}^{-3}$; 繰り返し精度: $\text{RSD} < 2.5\%$ ($n=10$, $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ as Hg)〕。Fig. 11(A) は各種水銀溶液から得られた FIA シグナルを示したものである。 I^- を含まない $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ 水銀溶液を分析 (a) した後、 100 mg dm^{-3} の I^- を含む $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ 水銀溶液を分析したときにはピークが高くなり (b)、引き続いて前者を再び分析するとピークが低くなること (c)、更には水銀を含まない I^- 溶液 (100 mg dm^{-3}) でもピークが現れること (d; 繰り返し測定によってこのピークは低くなる) が分かった。しかし、これら (a)~(e) の溶液に対して一律に I^- 濃度を 10 mg dm^{-3} 増加させた溶液を分析する

Table 3 Tolerable concentration of coexisting interfering substances for the determination of mercury ($10 \mu\text{g dm}^{-3}$) by FI/CV-AFS with chromium(II) reduction

Coexisting substance	Tolerable cocentration/ mg dm^{-3}	
	Iodide-free sample	Iodide-spiked sample [†]
glycerol	$>1 \times 10^4$	$>1 \times 10^4$
D-glucose	$>1 \times 10^4$	$>1 \times 10^4$
cysteine	$<1 \times 10^{-2}$	3
Cl^-	1×10^3	$>3 \times 10^4$
Br^-	1×10^3	$>3 \times 10^4$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$<1 \times 10^{-3}$	0.3
S^{2-}	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$

[†] Iodide ion (final concentration: 10 mg dm^{-3}) was spiked as potassium iodide.

と、Fig. 11(B) に示したようにほぼ一定高さの原子蛍光ピークが得られることが分かった。Table 3⁷²⁾ は $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ の水銀測定に対する各種物質の共存許容量を示したものである。試料中に I^- を添加しない場合に比べ、濃度が 10 mg dm^{-3} になるよう I^- を添加したほうが共存物質による干渉を受けにくいことが分かった。

以上の結果から、 Cr^{2+} の強い還元力のもとでは試料溶液中への高濃度 ($>10 \text{ mg dm}^{-3}$) の I^- の添加は、水銀イオンを HgI_4^{2-} の形で安定化させ、管壁への吸着や共存物質による干渉から保護し効率的に還元気化部へと導くことにより、メモリー効果の低減や繰り返し精度の向上、検量線の直線性と検出限界の向上、干渉物質の共存許容濃度の上昇等の効果をもたらすと結論した。そこで実試料を用いての添加回収試験によって従来法 (Sn^{2+} 還元) と本法 (Cr^{2+} 還元) との比較を行った⁷²⁾。Fig. 12 には共存 I^- 濃度に対する $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ 水銀の回収率を示した。上述の趣旨に基づき Cr^{2+} を還元剤とする本法では従来法に対して I^- 濃度を一律に 10 mg dm^{-3} だけ高くした。 Sn^{2+} を用いる従来法 (A) では 10 mg dm^{-3} 以上の I^- 濃度において著しい負の干渉が見られるのに対し、本法ではいずれの I^- 濃度においても 100% 前後の良好な回収率が得られた。

3・2 原子蛍光検出器を用いる HPLC による有機水銀の形態分析への応用

一般的に有機水銀を原子蛍光定量する際には、1) 酸化剤による水銀イオン (Hg^{2+}) への酸化分解、2) 還元剤による Hg^{2+} から原子状水銀 (Hg^0) への還元、という 2 段階の前処理が必要である。 Cr^{2+} を前処理剤とし

Fig. 12 Recovery of spiked mercury from real water samples

(A) Sn²⁺ reduction (conventional method). (B) Cr²⁺ reduction (present method). Samples: Yoshino River (black bar), Naruto Sea (shadowed bar), sewage of the University of Tokushima (unshadowed bar)

て使用すると有機水銀を直接 Hg^0 へと還元分解できることが分かった⁷³⁾. 従って Cr^{2+} 還元前処理法を CV-AFS による有機水銀測定に適用すれば、システムがより簡素化できると考えられる. そこで本研究ではオンライン Cr^{2+} 還元気化/原子蛍光検出を用いる HPLC によって有機水銀の化学形態別定量を行った⁷⁴⁾. Fig. 13 にシステムの概要をその最適化条件とともに示した. ここでは試料 (10 mm³) 中の有機水銀は C_{18} (ODS) カラムで分離された後、フロー系に組み入れた電解装置から供給される Cr^{2+} によって還元分解され、気液分離、干渉物質の凝縮除去の過程を経て原子蛍光強度 (ピーク高さ) が測定される. 移動相には、溶離剤 (有機溶媒) の種類、緩衝液の濃度と pH, 溶離剤と緩衝液の混合比を検討した結果、メタノール-酢酸緩衝液 40:50 (v:v); pH 5.0¹ を選択した. 逆相系カラムを用いて有機水銀

Fig. 13 Flow diagram of an HPLC system coupled with chromium(II) reduction/atomic fluorescence detection

Chromatograph: Shimadzu LC-9A chromatograph system; Column: Shimadzu Shim-pack CLC-ODS column (6×150 mm)

Fig. 14 Typical chromatogram for organomercury compounds (each 50 ng as Hg)

A: methylmercury; b: ethylmercury; c: phenylmercury

を分離するために対イオンとして 2-メルカプトエタノール 0.02% (v/v)⁷⁵⁾⁷⁶⁾ を移動相に添加した. 溶媒や流量等の条件を同一にしたまま HPLC を FIA に置き換えてメチル水銀, エチル水銀及びフェニル水銀の分解率を見積もったところ, それぞれ約 90%, 45% 及び 80% の値が得られた.

得られたクロマトグラムの一例を Fig. 14 に示す. いずれの有機水銀についても実験範囲内 (0~100 ng as Hg) において直線検量線が得られ (相関係数 >0.999), 繰り返し測定の相対標準偏差 ($n=10$; 50 ng as Hg) は 4.7~5.8%, 検出限界 ($S/N=2$) は 5~7 ng であった.

種々の物質を共存させても HPLC による分離過程が含まれる本法では全く干渉を受けなかった。実試料を用いた添加回収試験では、除タンパク処理を行ったウシ血清で有機水銀の疎水性の増大とともに回収率が低下したが、他の試料（河川水、海水、排水及びヒト尿）ではいずれも 95～104% の良好な回収率が得られた。

4 結 語

以上、本研究では Co^{3+} あるいは Cr^{2+} を電解調製し、FIA 等の流れ分析におけるオンライン酸化還元前処理法へと応用した。前処理過程のみならず、前処理試薬の発生過程をも流れ系に組み入れたことにより、化学的活性が高いものの不安定であるため実用分析にはほとんど用いられなかった化学種 (Co^{3+} , Co^{2+}) の利用が実現でき、自動連続測定が可能になった。ここでは試薬の安定性がその発生から反応部へと供給されるまでの滞留時間に相当するせいぜい 1, 2 分の間だけ確保できれば十分である。このような流れ分析におけるオンライン試薬発生法は、新規な反応系の開発¹⁾によって今後更なる発展の可能性があると考えられる。

本稿の執筆の機会を賜りました「分析化学」編集委員会の四ツ柳隆夫前委員長及び保母敏行委員長をはじめ委員の諸先生方に感謝の意を申し上げます。本研究は徳島大学薬学部薬品分析学教室において行ったものであり、御指導いただいた下村 滋教授（現、徳島文理大学）並びに岡本研作教授（現、工業技術院物質工学工業技術研究所）、有益な御助言をいただいた徳島大学医療技術短期大学部森田秀芳教授に感謝いたします。大学院生の福岡輝史氏及び吉野正秀氏にはそれぞれ 2・3 節及び 3・2 節の実験の遂行にあたり御協力をいただきました。最後に、本研究の一部は文部省科学研究費補助金（重点領域研究 05278239、一般研究（C）06640789）及び財団法人島津科学技術振興財団の助成金によったことを記し謝意を表します。

文 献

- 1) 田中秀治: *J. Flow Injection Anal.*, **14**, 3 (1997).
- 2) W. P. King, P. T. Kissinger: *Clin. Chem.*, **26**, 1484 (1980); *Chem. Abstr.*, **93** (21), 310 (1980).
- 3) R. C. Schothorst, J. M. Reijin, H. Poppe, G. D. Boef: *Anal. Chim. Acta*, **145**, 197 (1983).
- 4) R. C. Schothorst, G. D. Boef: *Anal. Chim. Acta*, **153**, 133 (1983).
- 5) R. C. Schothorst, J. J. F. V. Veen, G. D. Boef: *Anal. Chim. Acta*, **161**, 27 (1984).
- 6) R. C. Schothorst, M. V. Son, G. D. Boef: *Anal. Chim. Acta*, **162**, 1 (1984).
- 7) W. T. Kok, U. A. T. Brinkman, R. W. Frei: *Anal. Chim. Acta*, **162**, 19 (1984).
- 8) R. C. Schothorst, G. D. Boef: *Anal. Chim. Acta*, **175**, 305 (1985).
- 9) W. T. Kok, J. J. Halvax, W. H. Voogt, U. A. T. Brinkman, R. W. Frei: *Anal. Chem.*, **57**, 2580 (1985).
- 10) K. Isaksson, J. Lindquist, K. Lundström: *J. Chromatogr.*, **324**, 333 (1985).
- 11) W. T. Kok, W. H. Voogt, U. A. T. Brinkman, R. W. Frei: *J. Chromatogr.*, **354**, 249 (1986).
- 12) H. Ge, G. N. Oman, F. J. Ebert: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 560 (1986).
- 13) R. G. Lidzey, G. P. Savage: *Beitr. Tabakforsch. Int.*, **13**, 151 (1986); *Anal. Abstr.*, **48**, 1177 (1986).
- 14) T. Hori and S. Kihara: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **330**, 627 (1988).
- 15) O. M. Steijger, G. J. D. Jong, J. J. M. Holthuis and U. A. T. Brinkman: *J. Chromatogr.*, **557**, 13 (1991).
- 16) O. M. Steijger, H. Lingeman, U. A. T. Brinkman, J. J. M. Holthuis, A. K. Smide, D. A. Doornbos: *J. Chromatogr.*, **615**, 97 (1993).
- 17) A. M. Romero, C. G. Benito, J. M. Calatayud: *Anal. Chim. Acta*, **308**, 451 (1995).
- 18) 日本化学会編: “改訂 3 版 化学便覧 基礎編”, pp. II 474～476 (1884), (丸善).
- 19) C. E. Bricker, L. J. Loeffler: *Anal. Chem.*, **27**, 1419 (1955).
- 20) M. Hanif, J. Dolezal, J. Zyka: *J. Chem. Soc. Pak.*, **1**, 45 (1979).
- 21) M. I. Alberro, M. S. García, C. Sanchez-Pedreno, J. Rodríguez: *Analyst* (London), **117**, 1635 (1992).
- 22) B. Kratochvil, I. M. Al-Daher: *Analyst* (London), **106**, 796 (1981).
- 23) J. D. Norris: *Analyst* (London), **109**, 1475 (1984).
- 24) D. E. Canfield, R. Raiswell, J. T. Westrich, C. M. Reaves, R. A. Berner: *Chem. Geol.*, **54**, 149 (1986).
- 25) I. M. Al-Daher, B. Kratochvil: *Talanta*, **33**, 751 (1986).
- 26) M. J. Hepher, R. H. Alexander, J. Dixon: *J. Sci. Food Agric.*, **49**, 379 (1989); *Anal. Abstr.*, **52**, 147 (1990).
- 27) H. Morita, H. Tanaka, S. Shimomura: *Spectrochim. Acta*, **50B**, 69 (1995).
- 28) JIS K 0102, 工場廃水試験方法 (1993).
- 29) 日本薬学会編, “衛生試験法・注解”, 4-1 水質試験法, (1990), (金原出版).
- 30) 杉本祐之, 森田秀芳, 下村 滋: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **39**, 251 (1990).
- 31) H. Morita, M. Sugimoto, S. Shimomura: *Anal. Sci.*, **6**, 91 (1990).
- 32) H. Tanaka, E. Yamamoto, H. Morita, S. Shimomura: *Anal. Sci.*, **8**, 93 (1992).
- 33) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1991).
- 34) 伊永隆史, 岡田公子: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **33**, 683 (1984).
- 35) 後藤正志, 西村真人, 富永隆行, 石井大道: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **37**, 52 (1988).

- 36) M. Aoyagi, Y. Yasumasa, A. Nishida: *Anal. Chim. Acta*, **24**, 229 (1980).
- 37) 日色和夫, 川原昭宣, 田中 孝, 脇田慎一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 510 (1984).
- 38) I. D. McKelvie, T. M. Hart, T. J. Cardwell, R. W. Cattrall: *Analyst* (London), **114**, 12 (1889).
- 39) M. D. Ron Vaz, A. C. Edwards, C. A. Shand, M. Cresser: *Talanta*, **39**, 1479 (1992).
- 40) I. D. McKelvie, B. T. Hart, T. J. Cardwell, R. W. Cattrall: *Talanta*, **40**, 12 (1993).
- 41) S. Hinkamp, G. Schwed: *Anal. Chim. Acta*, **236**, 345 (1990).
- 42) K. E. Williams, S. J. Haswekk, D. A. Barclay, G. Preson: *Analyst* (London), **118**, 245 (1993).
- 43) R. L. Benson, I. D. McKelvie, B. Y. Hart, I. C. Hamilton: *Anal. Chim. Acta*, **291**, 233 (1994).
- 44) H. Tanaka, T. Fukuoka, K. Okamoto: *Anal. Sci.*, **10**, 769 (1994).
- 45) H. Tanaka, T. Fukuoka, K. Okamoto: *Anal. Sci.*, **11**, 787 (1995).
- 46) 小方芳郎: 化学の領域, **31**, 856 (1977).
- 47) 沢木泰彦: “有機電子移動プロセス”, 季刊化学総説 No. 2, p. 134 (1988), (学会出版センター).
- 48) 田中秀治, 野口由起子, 岡本研作: 徳島大学薬学部薬品分析学教室.
- 49) C. E. H. Bawn, A. G. White: *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 331.
- 50) H. Tanaka, H. Morita, S. Shimomura, K. Okamoto: *Anal. Sci.*, **13**, 607 (1997).
- 51) 田中秀治, 森田秀芳, 下村 滋, 岡本研作: 日本分析化学会第 46 年会講演要旨集, p. 258 (1997).
- 52) 田中秀治, 野口由起子, 森田秀芳, 下村 滋, 岡本研作: 日本薬学会第 118 年会講演要旨集, 印刷中.
- 53) 伊永隆史, 井勝久喜: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, 497 (1980).
- 54) T. Korenaga: *Anal. Lett.*, **13**, 1001 (1980).
- 55) T. Korenaga, H. Ikatsu: *Analyst* (London), **106**, 653 (1981).
- 56) 後藤正志, 白枝照基, 石井大道: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 403 (1981).
- 57) 伊永隆史, 井勝久喜: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 135 (1982).
- 58) L. Tian, S. Wu: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 301 (1992).
- 59) T. Korenaga: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1033 (1982).
- 60) T. Korenaga, H. Ikatsu: *Anal. Chim. Acta*, **141**, 301 (1982).
- 61) 伊永隆史, 井勝久喜: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 517 (1982).
- 62) J. M. H. Appleton, J. F. Tyson, R. P. Mounce: *Anal. Chim. Acta*, **179**, 269 (1986).
- 63) M. Novic, B. Pihlar, M. Dular: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **332**, 750 (1988).
- 64) M. L. Balconi, M. Borgarello, R. Ferraroli, F. Realini: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 295 (1992).
- 65) T. Korenaga, X. Zhou, K. Okada, T. Moriwake, S. Shinoda: *Anal. Chim. Acta*, **272**, 237 (1993).
- 66) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解”, pp. 52~56, (1990), (金原出版).
- 67) 日本化学会編: “改訂 3 版 化学便覧 基礎編”, p. II 347 (1884), (丸善).
- 68) 梅崎芳美, 岩本和子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **20**, 173 (1971).
- 69) 伊永隆史, 山田 悦, 原 由美子, 坂本隼雄, 丁子哲治, 中川千枝, 井勝久喜, 伊沢美代子, 後藤正志: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 194 (1986).
- 70) 伊沢美代子, 伊永隆史, 井勝久喜: 衛生化学, **34**, 570 (1988).
- 71) H. Tanaka, M. Kouno, H. Morita, K. Okamoto, S. Shimomura: *Anal. Sci.*, **8**, 857 (1992).
- 72) H. Tanaka, H. Morita, S. Shimomura, K. Okamoto: *Anal. Sci.*, **9**, 859 (1993).
- 73) 吉野正秀, 田中秀治, 岡本研作: 徳島大学薬学部薬品分析学教室.
- 74) 吉野正秀, 田中秀治, 岡本研作: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 691 (1995).
- 75) O. Evans, G. D. McKee: *Analyst* (London), **112**, 983 (1987).
- 76) O. Evans, G. D. McKee: *Analyst* (London), **113**, 243 (1988).

要 旨

流れ分析法における試薬発生過程のオンライン化は、より簡便・迅速な測定に有効であるばかりでなく、今まで実用分析に供されなかった化学的活性の高い試薬の利用を可能にする。これは流れ分析法が有する優れた精度に加え、試薬が一連の準閉鎖系内で調製され供給できるため、その安定性が流れ系内でのごく短い時間のみ確保されれば良いからである。本研究では三価コバルトイオン (Co^{3+}) 及び二価クロムイオン (Cr^{2+}) のそれぞれ極めて強力な酸化力及び還元力に着目し、これらを用いる前処理法の流れ分析への応用について検討した。 Co^{3+} あるいは Cr^{2+} を連続的に発生させ供給できるフロー式の電解装置を開発し、FIA や HPLC のシステムに導入した。まず Co^{3+} をフローインジェクション/冷蒸気原子蛍光法 (FI/CV-AFS) による全水銀の定量へと応用した。同イオンは試料中の有機水銀を迅速に水銀イオンへと酸化分解し、 $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルの微量水銀の自動連続測定が可能になった。次に Co^{3+} が各種有機リン化合物を常温で短時間のうちに ($<10 \text{ min}$) リン酸イオンへと分解でき、かつモリブデンブルー (MB) 法によるリン定量を干渉しないことを明らかにし、FI/MB 法による有機リンの定量のためのオンライン前処理へと応用した。更に常温下での Co^{3+} 酸化に基づく化学的酸素要求量の簡便な測定法についても検討した。一方、 Cr^{2+} については、これを従来から課題とされてきたヨウ化物共存下における水銀の冷蒸気発生法へと応用した。 Cr^{2+} は安定な HgI_4^{2-} から水銀を還元気化させることができるのみならず、 Cr^{2+} の強い還元力のもとでは試料溶液中に高濃度 ($>10 \text{ mg dm}^{-3}$) のヨウ化物イオン (I^-) を添加したほうがより高精度・高感度な測定のためにむしろ効果的であることを見いだした。これは I^- が水銀の安定剤として作用することで、水銀の管壁への吸着や共存物質による干渉から保護するためと結論した。更に Cr^{2+} による還元分解過程をポストカラム部に組み入れた HPLC システムを構築し、各種有機水銀の化学形態別定量へと応用した。