

報 文

新規吸光度検出反応を用いるフローインジェクション
分析法による極微量臭素酸イオンの簡便・迅速定量伊澤 美紀¹, 山 根 兵^{®1}

飲料水中の極微量臭素酸イオンを定量するための新規な吸光検出反応とそれを用いたフローインジェクション (FI) システムを開発した。弱酸性溶液中 (0.1 M H₂SO₄) で臭素酸イオンによる V(IV) の酸化と生成した V(V) の Nitro-PAPS [2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino]phenol] 錯体の生成、及び 592 nm における吸光度測定が流れシステム中で行われる。反応とマニフォールドに関する諸因子について詳細に検討し、最適な反応条件及びマニフォールドの配置を設定した。2 m のサンプルループを用いた場合、0~0.05 ppm の範囲で直線性の良い検量線が得られ (相関係数 0.999), 1 回の分析時間は約 4 分と迅速である。0.01 ppm BrO₃⁻ を繰り返し注入した場合の変動係数は 0.6% ($n=3$), 検出下限 (3 σ) は 0.0004 ppm であった。本 FI システムに 0.05 M NaCl を溶離液とする陰イオン交換分離を容易にインライン直結することができ、検出感度及び選択性の向上を図ることができた。3 m のサンプルループでの検出下限 (3 σ) は 0.0002 ppm で、0.01 ppm BrO₃⁻ の繰り返し注入の変動係数が 1.4% ($n=3$) と再現性は良好であった。分析時間は約 9 分と迅速である。本 FI システムにより 3 都市の水道水及び瓶詰め飲料水に標準の臭素酸イオンを添加して分析した場合の回収率は 96~104% と良好な結果であった。

1 緒 言

臭素酸イオンの発がん性に関しては International Agency of Research Cancer によって Group 2B (ヒトで発がんの可能性あり) に分類されており¹⁾, WHO 及び U.S.EPA は飲料水中の臭素酸の規制値として 0.01 mg/L を設けている。臭素酸は臭化物イオンを含む水をオゾンにより殺菌消毒をする際に副生することが明らかにされ、また、これまで広く使用されている塩素系殺菌消毒剤にも含まれていることなどから²⁾, 我が国でも平成 15 年に水質基準の新たな項目として追加され、0.01 mg/L が設定されている³⁾。また、臭素酸カリウムは食品添加物としてパンに使用されたり、毛髪処理薬剤に使用されるなど用途の拡大も見られるところから、食品、飲料水や環境中の臭素酸イオンの濃度を監視するための高感度な分析法が求められている。

飲料水中の臭素酸イオンの定量法として電気伝導度検出や紫外 (UV) 検出を用いるイオンクロマトグラフィー (IC)⁴⁾⁵⁾ が検討されたが、検出下限 (LD) が数 $\mu\text{g/L}$ であるために、近年は適当な濃縮法との組み合わせによってある程度の感度上昇が期待できるポストカラム反応検出イオンクロマトグラフィー (PCR/IC) が主に検討されている。この場合、臭素酸イオンによる臭化物イオン^{6)~8)}, ヨウ化

物イオン⁹⁾, あるいはフクシン¹⁰⁾の酸化生成物の吸光度を測定する方法 (LD: 0.2 $\mu\text{g/L}$ ⁶⁾⁸⁾, 0.35 $\mu\text{g/L}$ ⁷⁾, 0.17 $\mu\text{g/L}$ ⁹⁾, 0.1 $\mu\text{g/L}$ ¹⁰⁾) や、アゾ染料の酸化で残った未反応試薬と Ga との錯体生成に基づく蛍光検出法 (LD: 0.28 $\mu\text{g/L}$)¹¹⁾ が報告されている。我が国の上水試験法には臭素酸イオンと臭化物イオンとの反応により生成する三臭素イオンの UV 吸収を測定する PCR/IC が採用され¹²⁾, 1 $\mu\text{g/L}$ 程度までは定量可能とされる。しかし、この方法では 1.5 M 臭化カリウム/1 M 硫酸混液というかなり高濃度の硫酸や塩溶液を用いるために、装置の腐食による耐久性に加え、ベースラインの安定性、保守管理やコストの観点からも問題点が少なくない。そのほかにも誘導結合プラズマ質量分析法と IC との接続も検討されているが^{13)~15)} (LD: 0.1~0.2 $\mu\text{g/L}$), 機器が高価で保守管理にも費用がかさむうえ、オンサイト分析やモニタリングへの展開を考えた場合には必ずしも適当な方法とはいえない。

本研究では、臭素酸イオンによる V(IV) の酸化とそれにより生成した V(V) と Nitro-PAPS [2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino]phenol] の錯体生成反応に基づく新規な吸光度検出とイオン交換分離をインライン直結したフローインジェクション (FI) システムについて検討した結果、現行の臭化物イオンの酸化反応を用いる方法に比べてよりマイルドな反応条件で、かつ高感度に極微量臭素酸イオンの簡便、迅速な定量が可能となった

¹ 山梨大学教育人間科学部理科学教育講座: 400-8510 山梨県甲府市武田 4-4-37

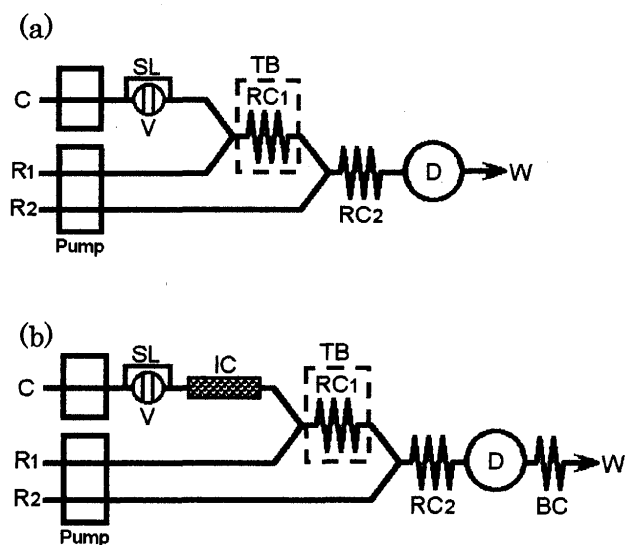


Fig. 1 Schematic diagram of FI systems for determination of bromate: (a) without and (b) with anion-exchange separation

C: 0.05 M NaCl (0.6 mL/min); R1: 1.26×10^{-4} M vanadium sulfate in 0.1 M sulfuric acid solution (0.4 mL/min); R2: 4.0×10^{-5} M Nitro-PAPS and 0.21 M sodium acetate in a mixture (0.4 mL/min); V: injection valve with sample loop SL (3.0 m long, 0.5 mm i.d.); IC: anion exchange column (TSKgel IC-Anion-PW, 5.0 cm long, 4.6 mm i.d.); RC₁: 2.0 m long, 1.0 mm i.d.; RC₂: 1.0 m long, 0.5 mm i.d.; TB: Temperature-controlled bath (80°C); D: Spectrophotometer (592 nm); W: Waste; BC: Back-pressure coil (2.0 m long, 0.5 mm i.d.)

ので報告する。

2 実験

2.1 試薬及び溶液

試薬は特に断わらない限り和光純薬製 JIS 特級試薬を用いた。

硫酸バナジル溶液 (R1) $\{1.26 \times 10^{-4}$ M V(IV) $\}$: 硫酸バナジル ($\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 関東化学製) 3.30×10^{-2} g を 0.1 M 硫酸溶液に溶かして全量を 100 mL とした。これを 0.1 M 硫酸溶液で 10 倍に希釈して用いた。あらかじめ 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol の Cu キレート (Cu-PAN) を指示薬にして EDTA 滴定により硫酸バナジウムの濃度を決定した。

Nitro-PAPS 溶液 (1.0×10^{-3} M): Nitro-PAPS (同仁化学製) 0.0503 g を水に溶かして 100 mL とし、メンブランフィルター (0.45 μm) で濾過したものを用いた。Fig. 1 の R2 溶液 (4.0×10^{-5} M Nitro-PAPS/0.21 M 酢酸ナトリウム) は Nitro-PAPS 溶液 (1.0×10^{-3} M) 4.0 mL を分取し、これに 1 M 酢酸ナトリウム溶液 21 mL を加えて最終的に水で 100 mL とした。

BrO_3^- 標準溶液 (1000 ppm): 臭素酸カリウム (関東化

学製) 0.2611 g を水に溶かして全量 200 mL とした。より低濃度の標準溶液にはこれを水で適宜希釈して用いた。

FI システムにおけるキャリアー (C) には水を用いたが、イオン交換カラムをインライン導入したシステムでは溶離液として 5.0×10^{-2} M NaCl 溶液を用いた。

2.2 装置及び FI システム

本研究で構築した FI システムの基本流路図を Fig. 1 (a) に、またインライン分離を導入した場合の流路図を Fig. 1 (b) に示す。キャリアー (C) 及び試薬溶液 (R1, R2) の送液にはそれぞれサヌキ工業製 RX-5020T 型及び DM2M 1024 型ポンプを、RC₁ を定温に保つためにトソー製 RE-8000 型恒温槽を、またチューブはすべてテフロン製を用いた。吸光度測定には日本分光製 UV-970 型検出器を用い、検出信号を東亜電波工業製 PRR-5011 型 PHENIX 記録計により自動記録した。

2.3 分析法の概要

(i) FI システム: サンプルループ (SL) 付き六方バルブ (V) からキャリアー (C) に注入された試料溶液は流れによって下流に輸送されるが、まず V(IV) 溶液 (R1) と合流し、反応コイル (RC₁) を通過する過程で臭素酸イオンにより V(IV) が V(V) に酸化される。生成した V(V) を含む試料ゾーンが Nitro-PAPS 溶液 (R2) と合流し、反応コイル (RC₂) を通過する過程で Nitro-PAPS-V(V) 錯体が生成し、下流の検出器 (D) で波長 592 nm における吸光度が連続的、自動的に記録される。シグナルピークの高さを測定し、あらかじめ作成してある検量線から臭素酸イオン濃度を算出する。

(ii) イオン交換カラム導入の場合: Fig. 1 (b) のシステムに注入された試料溶液は分離カラム (SC) に送られ、カラム溶出液が V(IV) 溶液 (R1) と合流する。それ以降は FI の場合と同様である。

3 結果及び考察

3.1 臭素酸イオン定量のための新規吸光度検出 FI システム

3.1.1 臭素酸イオンの新規検出反応 著者らは Nitro-PAPS が弱酸性領域で V(V) とモル吸光係数の大きな錯体 ($\epsilon = 8.0 \times 10^4$ M⁻¹ cm⁻¹, $\lambda_{\text{max}} = 592$ nm) を生成するが、V(IV) とはほとんど錯生成しないことを見だし、これに基づく V(V) の高感度吸光度定量法を報告した¹⁶⁾。V(IV) が BrO_3^- によって定量的に酸化されて V(V) を生成するならば Nitro-PAPS との錯体生成反応を利用して BrO_3^- の高感度定量が可能と考えられる。つまり、 BrO_3^- による V(IV) の酸化とそれにより生成した V(V) をモル吸光係数の大きな Nitro-PAPS 錯体とした後の吸光度

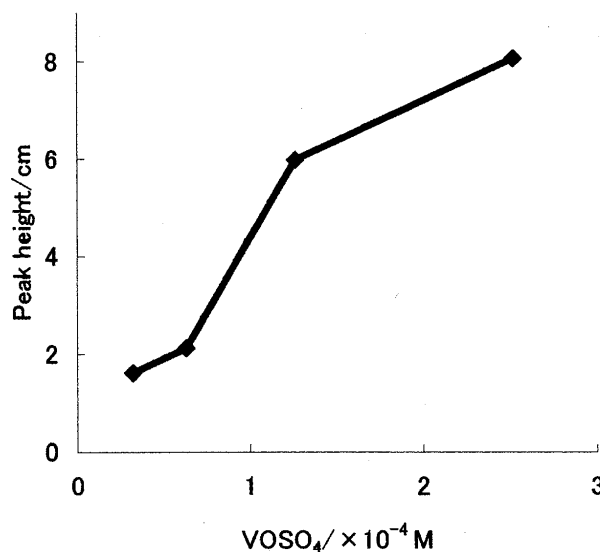


Fig. 2 Effect of V(IV) concentration on the peak height for injection of 0.05 ppm BrO_3^- with a 2 m SL. Other experimental conditions and manifold as in Fig. 1.

測定が本研究における高感度 BrO_3^- 定量の基本的な原理である。そして、内径の小さなチューブ内での溶液の流れの中でこれらの反応と検出とを自動的に行うのが大きな特長となっている。そこでまず、Fig. 1 (a) のシステムを用いて、このような酸化や錯生成、吸光度検出などの反応パラメーターについて詳細な検討を行った。実験には試料溶液として 0.05 ppm ($\mu\text{g/mL}$) BrO_3^- 標準溶液を用い、キャリアーとして水を用いた。まず、 BrO_3^- による V(IV) の酸化における酸濃度とシグナルピーク {V(V) と Nitro-PAPS との錯体生成による} 高さとの関係について調べた。この場合、酸化により生成した V(V) を含む酸性溶液と Nitro-PAPS 溶液が合流した際に、溶液の pH が錯体生成に適当な 3~4¹⁶⁾ となるように調節する必要がある。そこで Nitro-PAPS 溶液に適当量の酢酸ナトリウムを共存させ、V(IV) 溶液に加えられた硫酸との中和によって生成する酢酸/酢酸塩混合物の緩衝作用 (必要に応じて更にトリス緩衝液を加えた) を利用することにした。硫酸濃度を 0.01 M から 0.04 M にするとピーク高さは約 1.5 倍に増加したが、更に硫酸濃度を 0.08 及び 0.1 M に大きくしてもピーク高さに大きな変化は見られなかった。また、V(IV) は溶液の酸濃度が 0.01 M より低いときは不安定でしだいに V(V) に変わることが加藤ら¹⁷⁾ の実験で確かめられていることから、硫酸濃度は 0.1 M とした。これに対応して V(V) 錯体生成時の pH を 3.4 前後に調節するために Nitro-PAPS 溶液に加える酢酸ナトリウムの必要な濃度を実験的に検討した結果、0.21 M が適当であった。

Fig. 2 は、V(IV) 濃度と BrO_3^- のピーク高さとの関係に

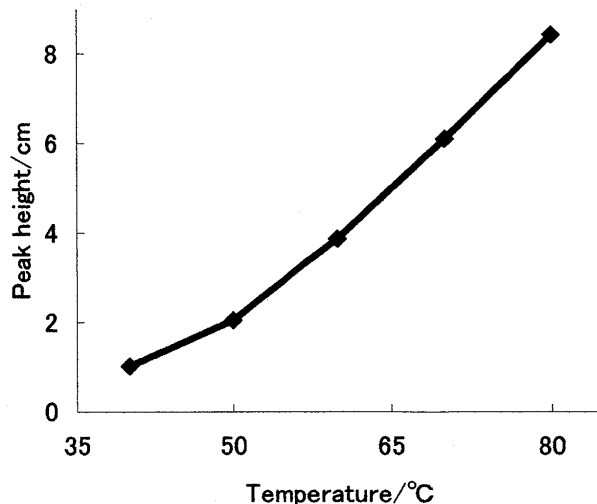


Fig. 3 Dependence of peak height for 0.05 ppm BrO_3^- with a 2 m SL on the reaction temperature. Other experimental conditions and manifold as in Fig. 1.

ついて検討した結果である。V(IV) 濃度の増加とともにピーク高さも増加するので、高感度を得るには V(IV) 濃度が高いほうが有利と言えるが、 1.26×10^{-5} から 2 倍の 2.5×10^{-5} に上げてもピーク高さは 1.3 倍程度と緩やかな増加なので、ここでは 1.26×10^{-5} M を選んだ。

反応コイルを入れた恒温槽の温度を変えて BrO_3^- による V(IV) の酸化に及ぼす温度の影響を検討した結果、Fig. 3 に示すように、温度の上昇とともにピーク高さも増加した。既報¹⁶⁾ によると、V(V) と Nitro-PAPS との反応はこの温度範囲ではほとんど温度の影響を受けないとされ、このピーク高さの増加は BrO_3^- による V(IV) の酸化反応の温度依存性を反映したものと考えられる。高感度を得るために温度は 80°C とし、高温条件による気泡発生のあるので検出器の後ろに背圧コイルを取り付けた。

Nitro-PAPS の濃度と BrO_3^- のピーク高さの関係を Fig. 4 に示す。濃度の増加とともにピーク高さも徐々に増すが、 4.0×10^{-5} M 以上では増加は極めて緩やかである。Nitro-PAPS 濃度の増加とともにベースライン吸光度が高くなり不安定になりやすいので、ここでは 4.0×10^{-5} M とした。

3.1.2 フローパラメーターの検討 予備実験により BrO_3^- による V(IV) の酸化はかなり遅いと推測され、試料と試薬の混合促進と反応時間の増加を図るために反応コイル (RC1) には、内径 1 mm のチューブを用いることにした。この RC1 の長さを 1 から 4 m へと順次増加すると Fig. 5 に示すように BrO_3^- のピーク高さも増すが、RC1 が 3 m のときに極大を示した。これは RC1 の増加とともに反応時間の増加による V(V) の増加というプラス効果がある反面、試料ゾーンの分散、希釈によるマイナス効果が

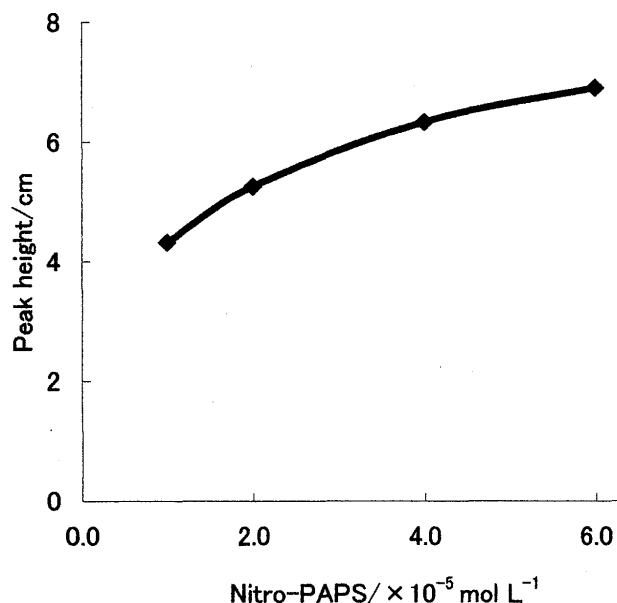


Fig. 4 Effect of Nitro-PAPS concentration on the peak height for 0.05 ppm BrO_3^- with a 2 m SL. Other experimental conditions and manifold as in Fig. 1.

大きくなるため、感度と分析時間との兼ね合いを考慮してここでは RC1 を 2 m とした。

同様に酸化により生成した V(V) と Nitro-PAPS の錯体生成に関係する反応コイル RC2 についても検討した。RC2 長さを 0 (反応コイルなし) から 1 m 及び 2 m に変えてもピーク高さはほとんど変化がなく、この反応の速度が相当に早いことが推測された。混合促進による再現性への効果と分析時間を考慮して RC2 は 1 m とした。

キャリアー (C) 及び試薬溶液 (R1, R2) の流量の影響を調べるに当たっては、Nitro-PAPS 錯体の生成時の pH の変化を防ぐため、C, R1 及び R2 の各流量がそれぞれ 0.3, 0.2 及び 0.2 mL/min を基準として、この比を一定に保ちながら 2 倍, 3 倍, 4 倍まで変えて検討した。その結果、それぞれのピーク高さは基準流量時のピーク高さの 63, 34 及び 17% と減少した。これは BrO_3^- の酸化反応が遅く、反応に時間をかけたほうが生成する V(V) 量が増えるためと考えられる。分析時間と感度を考慮して、C, R1 及び R2 の各流量を 0.6, 0.4 及び 0.4 mL/min とした。

3.2 検量線

上記のような検討結果を基に設定した Fig. 1 (a) に示す条件のもとで作成した検量線 (SL: 2 m) は BrO_3^- 濃度が 0~0.05 ppm の範囲でピーク高さと濃度の間に良好な直線関係 (相関係数 $R^2 = 0.999$) を示した ($y = 136x + 0.05$, y : cm, x : ppm)。空試験値の標準偏差 (σ) から求めた検出下限 (3σ) は 0.0004 ppm, 定量下限 (5σ)

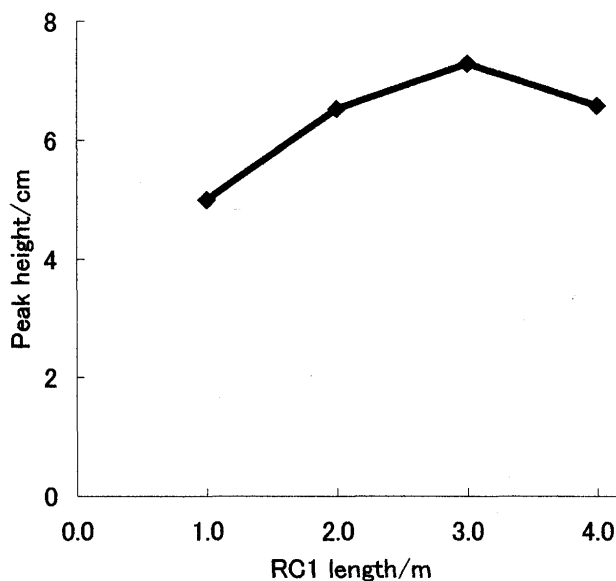


Fig. 5 Effect of reaction coil (RC1) length on the peak height for 0.05 ppm BrO_3^- with a 2 m SL. Other experimental conditions and manifold as in Fig. 1.

は 0.0007 ppm であった。また、繰り返し注入の変動係数は 0.6% (0.01 ppm BrO_3^- , $n = 3$) で再現性も良く、1 回の測定時間はわずか 4 分と迅速である。

3.3 共存イオンの影響

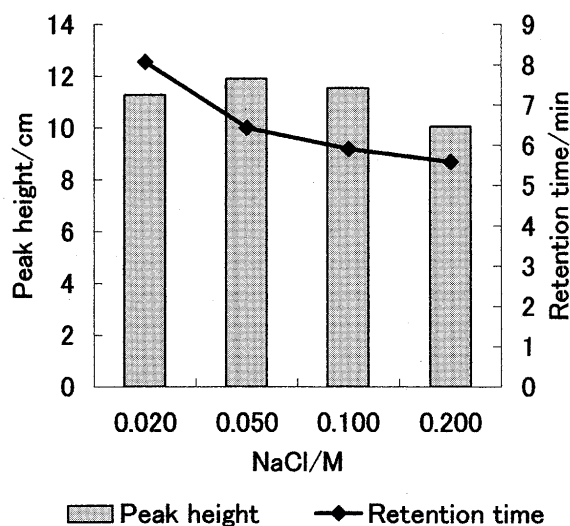
共存イオンの影響を調べるために 0.05 ppm BrO_3^- に各種イオンを共存させた溶液を注入して得られたシグナルピークと 0.05 ppm BrO_3^- 溶液単独の場合のそれと比較した。Table 1 に示すように、0.1~数 ppm レベルの共存では多くのイオンは影響しないが、 Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , V(V), Cr(VI), ClO^- は 0.1 ppm で大きな正の影響を与えた。Cr(VI) 及び ClO^- は V(IV) を酸化し、その他のイオンは Nitro-PAPS との錯生成によるものと考えられる。金属イオンのマスキングについて検討したところ、 Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} 及び Fe^{3+} の各 0.1 ppm については $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ の 1,2-Diaminocyclohexane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (CyDTA) を Nitro-PAPS 溶液に添加することで影響を除くことができた。

3.4 飲料水の分析への応用

上に述べたように、本 FI システムは簡便、迅速かつ高感度なので、特定の共存イオンを多量に含むような試料の場合を除けば、オゾンにより殺菌処理した瓶詰飲料水などのスクリーニングへの応用も可能と考えられる。一方、Nitro-PAPS と錯体を生成したり強酸化作用を持つある種のイオンの影響を受ける可能性がある場合や、より信頼性の高い分析のためには適当な分離の併用が必要である。そ

Table 1 Effect of foreign ions on the determination of 0.05 ppm BrO_3^-

Foreign ions	Added/ppm	BrO_3^- Found/ppm	Recovery, %
Ni^{2+}	0.1	0.051	102
Zn^{2+}	5	0.050	100
Pb^{2+}	0.1	0.049	98
MoO_4^{2-}	0.1	0.051	102
VO_3^{2+}	0.1	0.052	104
Cl^-	50	0.051	102
F^-	1	0.050	100
Br^-	1	0.049	98
BO_3^{3-}	1	0.048	96
PO_4^{3-}	5	0.051	102
AsO_3^{3-}	0.1	0.052	102
ClO^-	0.1	0.070	140
Cu^{2+}	0.1	0.066	132
	0.1 ^{a)}	0.051	102
Co^{2+}	0.1	0.071	142
	0.1 ^{a)}	0.052	104
Cd^{2+}	0.1	0.054	108
	0.1 ^{a)}	0.051	102
Mn^{2+}	0.1	0.059	118
	0.1 ^{a)}	0.052	104
Fe^{3+}	0.1	0.109	218
	0.1 ^{a)}	0.050	100
V(V)	0.1	0.133	266
Cr(VI)	0.1	0.173	346

a) Masking with 1.0×10^{-3} M CyDTAFig. 6 Effect of eluent (NaCl) concentration on the elution behavior of BrO_3^- (0.05 ppm) with a 2 m SL injection

こで, BrO_3^- の陰イオン交換分離と本検出システムとのインライン直結による飲料水の分析への応用を検討した。

分離カラムには市販のトーソー製陰イオン交換カラム (TSK GEL IC-Anion PW) を用い, 溶離液として検出反応の pH への影響が少ないと考えられる NaCl を検討した。NaCl 濃度を変えて 0.05 ppm BrO_3^- の溶離挙動, 及びシグ

Table 2 Results for analysis of tap waters and bottled water by the proposed FI system (involving in-line anion-exchange separation)

Sample	BrO_3^- /ppm		Recovery, %
	Added	Found	
Bottled water	—	N.D.	—
	0.010	0.0096 (2.6) ^{a)}	96
	0.030	0.0308 (1.2) ^{a)}	103
Tap water A	—	N.D.	—
	0.030	0.0298 (2.1) ^{a)}	99
	0.050	0.0519 (1.5) ^{a)}	104
	0.070	0.0701 (1.4) ^{a)}	100
Tap water B	—	N.D.	—
	0.030	0.0302 (1.3) ^{a)}	101
	0.050	0.0516 (0.8) ^{a)}	103
	0.070	0.0706 (0.7) ^{a)}	101
Tap water C	—	N.D.	—
	0.030	0.0291 (1.1) ^{a)}	97
	0.050	0.0515 (0.4) ^{a)}	103
	0.070	0.0687 (0.6) ^{a)}	98

a) RSD(%)

ナル強度との関係について検討した結果を Fig. 6 に示す。NaCl 濃度の増加とともに保持時間は暫時短くなるが, ピーク高さは 0.1 M 付近までは大きな変化がなく, 更に濃度が大きくなると徐々に減少する傾向が見られた。0.05 M NaCl を溶離液とした場合の共存イオンの影響を検討したところ, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} は各 50 ppm でも影響がなく, また, FI システム {Fig. 1 (a)} では影響が大きかった Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr(VI) , V(V) , ClO^- など 0.1 ppm でも影響しなかった。これらのイオンは BrO_3^- よりも早く溶出し分離された結果であると考えられる。

3 m のサンプルループ (SL) を用いた 0 ~ 0.05 ppm BrO_3^- の範囲で作成した検量線は緩やかな曲線となったが, 0.01 ppm BrO_3^- の繰り返し注入の変動係数が 1.4% ($n=3$) と再現性は良好であった。空試験値の標準偏差の 3 倍として計算した検出下限 (3σ) は 0.0002 ppm, 定量下限 (5σ) は 0.0004 ppm となった。サンプル注入量を増やす (SL を長くする) とピーク高さは検討した 10 m まではほぼ直線的に増大したことから, 濃縮効果による感度増加の可能性が確認された。本 FI システムを用いて市販の瓶詰め天然水及び長野県内 3 都市の水道水を分析した結果を Table 2 に示す。どの試料も, BrO_3^- は定量下限以下であった。認証標準試料が入手困難なので, 試料水に BrO_3^- 標準液を添加して, BrO_3^- 回収率を求めたところ, いずれも 96 ~ 104% と良好な結果が得られた。本 FI システムの検出条件は, マイルドなためシステムの保守管理が容易で, イオン交換分離をインライン導入した場合でも 1 回の測定時間が約 9 分であり, 飲料水中の極微量の臭素酸イオンの迅速, 簡便な定量方法として有用と考えられる。

本研究を行うに当たり、(財)ソルトサイエンス研究財団の助成(0509)を受けた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Humans, Vol. 40, 207 (1986).
- 2) 「次亜塩素酸ナトリウム等水道用薬品の使用にあたっての留意事項について」厚生労働省健康局水道課事務連絡(平成16年6月16日)。
- 3) 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)。
- 4) D. P. Hauptman, M. Bollyard: *J. Chromatogr.*, **602**, 65 (1992).
- 5) R. J. Joyce, H. S. Dhillon: *J. Chromatogr.*, **671**, 165 (1994).
- 6) H. S. Weinberg, H. Yamada: *Anal. Chem.*, **70**, 1 (1998).
- 7) Y. Inoue, T. Sakai, H. Kumagai, Y. Hanaoka: *Anal. Chim. Acta*, **346**, 299 (1997).
- 8) H. S. Weinberg, H. Yamada, R. J. Joyce: *J. Chromatogr.*, **804**, 137 (1998).
- 9) H. Wagner, B. Pepich, D. Hautman, D. Munch: *J. Chromatogr. A*, **956**, 93 (2002).
- 10) M. Achilli, L. Romele: *J. Chromatogr. A*, **847**, 271 (1999).
- 11) A. Gahr, N. Huber, R. Niessner: *Mikrochim. Acta*, **129**, 281 (1998).
- 12) 「上水試験法 2001 年版—追補版」p. 16 (2006), (日本水道協会)。
- 13) J. Creed, M. Magnuson, S. Pfaff, C. Brockhoff: *J. Chromatogr. A*, **753**, 261 (1996).
- 14) M. Yamaoka, T. Sahai, H. Kumagai, Y. Inoue: *J. Chromatogr. A*, **789**, 259 (1997).
- 15) A. R. Elwaer, C. W. MacLeod, K. C. Thompson: *Anal. Chem.*, **72**, 5725 (2000).
- 16) T. Yamane, Y. Yamaguchi: *Mikrochim. Acta*, **130**, 111 (1998).
- 17) 加藤 忠, 伊澤美紀, 山根 兵: 第66回分析化学討論会講演要旨集, p. 171 (2005).

Simple and Rapid Determination of Trace Bromate by Flow Injection Analysis with Novel Spectrophotometric Detection System

Miki ISAWA¹ and Takeshi YAMANE¹

¹ Department of Science Education, Faculty of Education and Human Sciences, University of Yamanashi, 4-4-37, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8510

(Received 13 April 2007, Accepted 1 June 2007)

A flow injection system with a novel detection reaction is presented for determining trace bromate in drinking water. Bromate is used to oxidize V(IV) to V(V), and then Nitro-PAPS {2-(5-Nitro-2-pyridylazo)-5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino]phenol} reacts with V(V) to form a complex that is monitored spectrophotometrically at 592 nm in a continuous flow system. The variables related to such reactions were studied in detail, and the optimal conditions and manifold configurations were established. A linear calibration using a 2 m sample loop injection was obtained for bromate in the range of 0~0.05 ppm. The coefficient of variation for 0.01 ppm bromate ($n = 3$) was 0.6%, and the estimated limit of detection (3σ) was 0.0004 ppm. Only 4 min was required for an analytical measurement after sample injection. The present FI system was successfully in-line coupled with anion-exchange separation using 0.05 M NaCl as an eluent for a more sensitive and selective determination of trace bromate. In this case, using a 3 m sample loop, the limit of detection (3σ) was 0.0002 ppm bromate, the rsd for 0.01 ppm bromate was 1.4% and the time required for an analytical measurement was 9 min. Tap water samples supplied from 3 cities and a bottled water were analysed by this FI system; satisfactory recoveries of 96~104% were found for spiked bromate.

Keywords : trace bromate; V(V)-nitro-PAPS complex; spectrophotometric detection; FI system; drinking water.