

報 文

フローインジェクション分析法によるクメンヒドロペル
オキシドを用いる *N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミンの
酸化反応を利用するマンガン(II) の接触分析法河 嶋 拓 治¹, 永 岡 裕 之², 板 垣 昌 幸², 中 野 恵 文³, 渡 辺 邦 洋^{®2}

接触分析法に用いられる酸化剤は無機酸化剤が主流であり、有機酸化剤を用いたものは報告例がない。*N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミンのクメンヒドロペルオキシドによる酸化発色反応により、pH 10.5 付近で黄色化合物が生成するが、この反応は微量のマンガン(II) の共存下において著しく促進される。また、この黄色化合物は塩酸性溶液中では青緑色化合物 ($\lambda_{\max} = 775 \text{ nm}$) に変化し、しかも吸光度が増大する。この反応を利用した微量のマンガンの接触分析法を検討した。マンガン(II) 触媒反応はトリエチレンテトラミンが共存すると活性化剤として作用し、感度は更に増大する。この反応系をフローインジェクション分析法に適用して検討したところ、2 ~ 50 ppt の濃度範囲のマンガン精度よく分析することができた。分析速度は毎時 27 検体、10 ppt におけるマンガンの 10 回測定における相対標準偏差は 1.2% であった。環境水及び標準河川水を適宜希釈し、本法をマンガンの分析に適用したところ満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

マンガンは動植物の常在物質であること、小動物の性腺機能に必須であること、脂質・コレステロール・糖代謝や遺伝形式発現関与など重要な役割を果たしている。また、必須元素であることも知られており、各種の酵素の活性を高めるなど多くの生理作用に関与している¹⁾。一方、記憶機能障害、見当識障害、幻覚症状や、急性不安等の毒性もあり、環境モニタリングの観点から高感度かつ迅速・簡便な分析法が求められている²⁾³⁾。そのために様々な方法がマンガンの定量に関して報告されてきている。原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分光法及び中性子放射化分析などの機器分析法がその代表である。

これらの機器分析法は高感度であるが、高価な機器を必要とする。また、化学量論的反応に基づく分光測定では一般に感度が十分ではなく、イオン交換分離、抽出、濃縮するなどの前処理を必要とする。これに対し、接触分析法は、微量元素が触媒として循環再生して主反応にあずかるために化学量論的な反応に基づく方法に比べ、数万~数百万倍も高感度の分析を行える可能性を有する⁴⁾。

マンガンの接触分析法として 1-アミノ-8-ナフトール-3,6-ジスルホン酸モノアゾ化合物⁵⁾、カテコールとエチレンジ

アミン⁶⁾、*N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミンと *m*-フェニレンジアミン⁷⁾、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸⁸⁾、3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン (MBTH) と *N,N*-ジメチルアニリン (DMA)⁹⁾、ローダミン B¹⁰⁾、3,3',5,5'-テトラエチルベンジン¹¹⁾、*N,N'*-ビス(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)トリジン¹²⁾等の酸化反応を利用する方法が報告されている。

接触分析法の酸化剤としては過酸化水素を用いる方法が多いが、過酸化水素は感度が高いもののフローインジェクション分析法 (FIA) においては過酸化水素の分解による気泡の発生が見られるなど欠点がある。そこで温和な酸化剤であり有機酸化剤であるクメンヒドロペルオキシドを使用することを検討した。クメンヒドロペルオキシドはラジカル反応の開始剤として用いられるほか、クメン法によりベンゼンとプロピレンからフェノールとアセトン合成の際の中間生成物として工業的に重要である。医療の分野では臨床検査において潜血中の鉄 (ヘモグロビン等) の測定の際に *o*-トリジンの発色の酸化剤として用いられているが¹³⁾、接触分析法における酸化剤として用いられた報告例は見当たらない。また、FIA 法は、バッチ法とは異なり流路を組み替えることにより、試薬の添加順序を変化させ、試薬溶液の適切な流量、反応コイルの長さなどを適当に変化させることにより、反応時間を正確に制御できバッチ法にはない利点がある。FIA 法の接触分析法への適用は、より高い精度や迅速なサンプリングの要求にも応えられるなどの利点を有する。

¹ 筑波大学化学系: 305-8571 茨城県つくば市天王 1-1-1² 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641³ 鳥取大学教育地域科学部環境科学講座: 680-8551 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

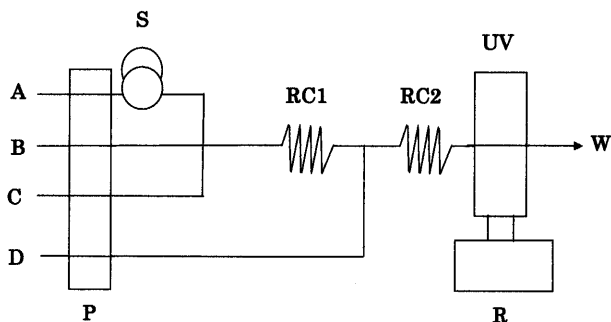


Fig. 1 Flow system for manganese(II) based on the oxidation of PPDA

A: PPDA-trien (0.01 M HCl), 1.5 ml/min; B: 8.0×10^{-2} M NaOH, 1.5 ml/min; C: cumenhydroperoxide, 0.5 ml/min; D: 1.0 M HCl, 0.5 ml/min; P: pump; S: sample injector (157 μ l); RC: reaction coil; UV: detector; R: recorder; W: waste

本論文では、酸化剤としてクメンヒドロペルオキシドの存在下での *N*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン (PPDA) の酸化反応を指示反応として用いるマンガン(II) の接触分析法を FIA で検討した。その結果、活性化剤⁴⁾としてトリエチレントラミン (trien) を共存させると、超微量のマンガン(II) の定量を行うことができた。本法を標準試料及び河川水、水道水中のマンガン(II) の定量に応用し、良好な結果が得られたので報告する。

2 実験

2.1 試薬

マンガン(II) 標準液: 和光純薬製のマンガン標準液 (1000 mg/l) を再蒸留水で希釈し、所定の濃度の溶液を調製した。使用の都度 0.1 mol/l の HNO_3 で適宜希釈して使用した。

PPDA: 和光純薬製をそのまま所定量を量り取り再蒸留水に溶解して 7.5×10^{-3} mol/l 溶液を調製し、使用の都度 0.01 mol/l HCl で希釈して使用した。

クメンヒドロペルオキシド: 同仁化学製の特級 (30%) を再蒸留水に溶解して 8.4×10^{-2} mol/l 溶液を調製した。使用の都度、適宜希釈して使用した。

塩酸: 和光純薬製の容量分析用の塩酸を適宜希釈して使用した。

trien: 和光純薬製を用いて再蒸留水に溶解して 0.46 mol/l に調製し、使用の都度適宜希釈して使用した。

その他の試薬は断りのない限り市販の特級品、又はそれに準ずるものを使用した。

2.2 装置

FIA システムの概略図を Fig. 1 に示す。流路には内径 1.0 mm, 外径 1.5 mm のテフロンチューブを使用した。2

つのダブルプランジャーマイクロポンプ (日本精密科学製, SP-D-3201U, 3202U) を使用しキャリアーや試薬溶液を送液した。6 方インジェクションバルブを用いてループによりマンガン(II) の標準溶液や試薬溶液を流路系に注入した。恒温槽 (タイテック製, TAITEC MINDER DX \times 10) を使用し、吸光度測定には分光光度計 (容量 8 μ l, 光路長 1.0 cm のフローセル内蔵: 相馬光学製 S-3250) を使用し、レコーダー (日本電子科学製, U-228) は吸光度検出により吸光度変化を記録した。その他、東亜ディケーター pH メーター (HM-20E), 島津製の誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) 装置 (ICP-7500) を使用した。

2.3 操作

Fig. 1 中の A から PPDA-trien の混合溶液の流れの中にサンプルインジェクター (S) により試料溶液 (157 μ l) を注入し、次いで B からの水酸化ナトリウム及び C からのクメンヒドロペルオキシドをそれぞれ送液し、1.5 m の長さの反応コイル RC1 中で黄色化合物を生成させる (pH 10.5, 45 $^{\circ}$ C)。反応後 1.0 m のコイル RC2 中で D より塩酸を送液し、酸性とし 775 nm における青緑化合物の吸光度変化を記録させる。溶液の流量は A, B が毎分 1.5 ml, C, D は 0.5 ml とした。

3 結果と考察

3.1 接触反応スキーム

PPDA の酸化速度は微量マンガン(II) の触媒作用によって加速される。最初にマンガン(II) は酸化剤によってマンガン(III) あるいは (IV) に酸化され、これが PPDA を酸化するものと考えられる。その際マンガンは再びマンガン(II) に還元されるが、酸化剤によって再びマンガン(III), マンガン(IV) に酸化されることにより指示反応速度が加速されるものと考えられる。したがって、PPDA の青緑色酸化生成物の吸光度変化を測定することにより微量マンガン(II) の定量ができる。

3.2 生成化合物の吸収スペクトル

PPDA はコバルト(II) の存在下で pH 10~11 付近において過酸化水素により酸化され黄色化合物を生成する。更にこの化合物を塩酸で酸性にするとモル吸光係数の大きな青色化合物に変化する¹⁴⁾。マンガン(II) の場合も過酸化水素を酸化剤として酸化すると黄色化合物 ($\lambda_{\text{max}} = 410$ nm) を生成し、塩酸酸性溶液中 (pH 0.5) でよりモル吸光係数の大きい青緑色化合物 ($\lambda_{\text{max}} = 775$ nm) を生成した。その結果を Fig. 2 に示す。この際、酸化剤として過酸化水素を使用すると試薬空試験値が高く、再現性が不十分であったので、本法では有機酸化剤であるクメンヒドロペルオキシドを使用し、以後の検討を行った。

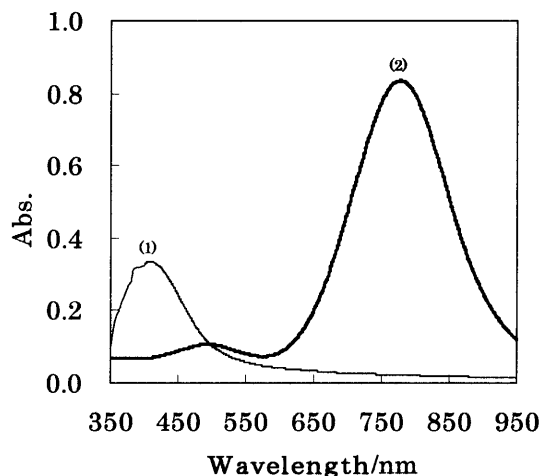


Fig. 2 UV spectra of yellow compound and blue-green compound

Mn: 10 ppb; PPDA: 5.0×10^{-4} M; Ox: 5.0×10^{-4} M; Temp.: 30°C; Ox: cumenehydroperoxide, (1) yellow compound (410 nm) pH 10.5, (2) blue-green compound (775 nm) pH 1

3.3 PPDA 濃度の検討

Fig. 1 のシステムを使用して PPDA の濃度の検討を行った。PPDA の濃度 (Fig. 1 における A 溶液) を増していくと 7.5×10^{-3} mol/l までは濃度の増大とともに吸光度は増加し, これ以上の濃度では吸光度の減少が認められた。そのため 7.5×10^{-3} mol/l を最適濃度とした。吸光度の減少は生成物を長時間放置すると沈殿の生成が認められることから, 生成物の凝集又は分解によるものと思われる。

3.4 酸化剤濃度の影響

初めに述べたように, 過酸化水素を酸化剤として用いたときは空試験値が高く, 場合によっては気泡の発生が認められ, これに伴い再現性が若干乏しいなどの欠点があった。クメンヒドロペルオキシドを用いて検討を行ったところ, Fig. 3 に示すように, 8.4×10^{-2} mol/l までは濃度の増大とともに吸光度は増加し, それ以上の濃度では吸光度の減少が認められた。過酸化水素を用いたときに比べて感度は若干劣るが, 試薬空試験値が低く再現性の良い結果が得られた。ここでは感度を考慮して 8.4×10^{-2} mol/l を最適濃度とした。

3.5 反応 pH の影響

黄色化合物は pH 9 以上で生成し始め pH 10.5 付近で最大の吸光度を示した。これ以上の pH では吸光度が減少した。バッチ法で黄色化合物はアルカリ側の pH で時間経過とともに沈殿を生じた。一方, 黄色化合物から青緑色化合物への変化は pH 5 以下において徐々に認められ, pH 1 付近で最大の吸光度を示した。したがって, RC1 内の溶

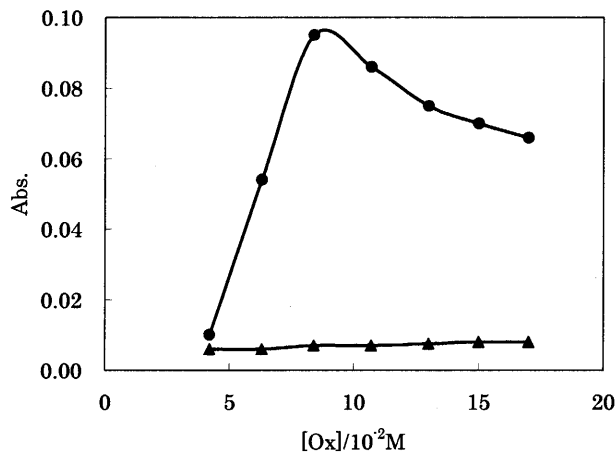


Fig. 3 Effect of cumenehydroperoxide concentration on the manganese-catalyzed reaction

PPDA: 5.0×10^{-3} mol/l; pH: 10.5; HCl: 1.0 mol/l; Temp.: 30°C; ● Mn 50 ppt; ▲ Blank

液が pH 10.5 になるように 8.0×10^{-2} mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 (Fig. 1 中の B 溶液) を, また RC2 内には 1.0 mol/l (Fig. 1 中の D 溶液) の塩酸をそれぞれ送液することにした。

3.6 活性化剤の影響

ある配位子を添加することにより金属イオンの触媒作用が著しく増大することが金属イオンの接触分析ではよく見られる。このような物質は活性化剤と呼ばれ, 多くの活性化剤が報告されている^{15)~20)}。そこで本法に対する活性化剤の検討を行った。検討したスルホサリチル酸, 2,2'-ビピリジン, 1,10-フェナントリン, クエン酸, trien, 酒石酸, タイロンの中で, trien が最も効果的であった。0.23 ~ 1.15 mol/l の濃度範囲で変化させ, 黄色化合物の生成に対する影響を検討したところ, Fig. 4 に示すように, 0.46 mol/l 以上の濃度では吸光度がほぼ一定となる結果が得られた。trien の効果は, マンガン(II) と錯形成することにより系の酸化還元電位が変化し, PPDA の酸化を容易にするか, 触媒であるマンガン(II) のマンガン(III) 及びマンガン(IV) への反応が容易になるなどが考えられる⁴⁾¹⁵⁾¹⁷⁾²⁰⁾²¹⁾が詳細は不明である。

3.7 反応コイルの長さ及び反応温度の影響

反応コイルの長さ及び反応温度の影響について検討した。反応コイル RC1 は 0.5 ~ 5 m の範囲で, RC2 は 0.1 ~ 2 m の範囲で検討した。その結果, RC1 はコイルが長くなると長さに比例して 1.5 m までは吸光度が増大するが, これ以上になると逆に吸光度の減少が認められたので, 1.5 m を使用することにした。RC2 も長さとともに吸光度は増大したが, 1 m 以上では吸光度の減少が認められたので,

1 m を使用することにした。反応コイル RC1 = 1.5 m, RC2 = 1 m を一定とし、反応温度の影響を検討した。45°C までは温度の上昇に比例し吸光度は増大するが、これより高い温度では吸光度が減少した。45°C 以上の温度で吸光度が減少した理由は、生成化合物の不安定性¹²⁾、活性化剤の不活性化など 2, 3 考えられるが、次のようなものと思われる。本反応系では過剰 PPDA によって吸光度が減少する。その原因は、前述したように生成化合物の凝集又は分解が挙げられる。一方、過剰の酸化剤の使用も吸光度を減少させる。また、反応時間に相当する反応コイル長さも一定長さ以上で吸光度は減少した。これらはすべて生成化合物の変質によって説明できる。なお、測定に際しては 30°C を選択した。また、試料量は 157 μ l 以上で一定の吸光度を示したので、157 μ l の試料溶液をキャリアの流れに注入することにした。

3.8 検量線

以上の検討で得られた条件で Fig. 1 に示すシステムを用いてマンガン(II) の検量線を作成した。マンガン濃度 2

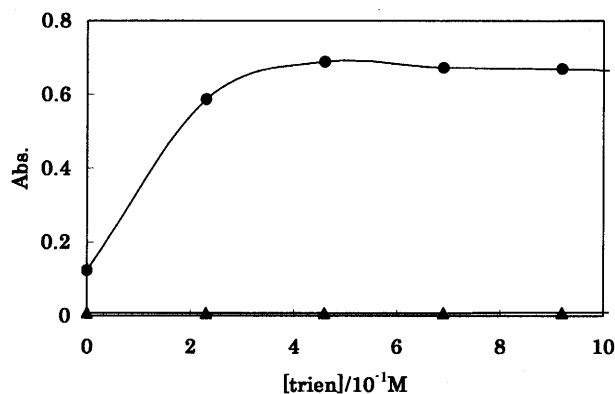


Fig. 4 Effect of triethylenetetramine (trien) concentration on the manganese-catalyzed reaction

PPDA: 7.5×10^{-3} mol/l; Ox: 8.4×10^{-2} mol/l; pH: 10.5; HCl: 1.0 mol/l; Temp.: 30°C; ● Mn 50 ppt; ▲ Blank

~50 ppt の範囲ではほぼ直線関係が得られ、50 ppt 以上では湾曲した。湾曲したのは触媒であるマンガンの濃度の増大とともに反応速度が大きくなり、過剰試薬の消費が進み、一定と見なすことができなくなった、つまり擬一次の反応速度式が適用できなくなった結果と考える。得られた検量線の回帰式は $Abs(\text{吸光度}) = 0.0146 X + 0.0075$ であり、 X はマンガン濃度で ppt 単位である。検出限界は 0.33 ppt, 定量下限は 0.99 ppt であった。マンガン濃度 10 ppt における相対標準偏差は 1.2% ($n = 10$) で再現性にも優れていた。本法の特徴は高感度な点であるが、検量線の直線部分が狭い欠点を有している。しかし、高濃度試料に対する場合は希釈することにより解決でき、妨害成分の希釈にもつながることから、根本的欠点とはいえない。試料処理数は毎時 27 サンプルと迅速な定量が可能となった。なお、過酸化水素を用いたときはマンガン濃度 10 ppt における相対標準偏差は 3.7% ($n = 10$), 1 時間当たりの試料処理数は毎時 17 サンプルであった。

3.9 共存イオンの影響

環境試料水中のマンガンの定量を目的とし、10 ppt のマンガンを定量する際の共存イオンの影響について検討した。結果を Table 1 に示す。±5% の誤差を許容範囲とした。Al(III), As(III) は負の妨害を示し、他の金属は正の妨害を示した。Al(III) は多くの接触分析法においても負の妨害を示す。原因は試薬の吸着によるものである。本法においても同様なものと考えられる。一方、正の妨害を示すものの多くはマンガンと同じように接触作用を示すものと思われる。環境水中の共存イオンの存在量を考慮した場合、これらの妨害は低いものと考えられる。本法を環境試料水に適用する場合は分離濃縮操作の代わりに、希釈操作を必要とすることが多いと思われる。このことは妨害イオンの影響を大きく減少させる結果となる。

3.10 環境試料水への応用

有用性を評価するために、水道水、河川水、標準河川水試料 [JAC 0031 (無添加), JAC 0032 (添加)] 中のマン

Table 1 Effect of foreign ions on the determination of manganese(II)

Tolerance limit/ppb	Ion added
10000	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Na(I), Mo(VI), Br ⁻ , Fe(III), Ca(II), Mg(II)
1000	Fe(II), SO ₄ ²⁻ , K(I), F ⁻ , I ⁻
5.0	Pb(II), Cd(II), Ce(IV), Se(IV), Cu(II)
1.0	Cr(VI), Ni(II), Al(III), Sn(II), Ti(II)
0.5	Zn(II), V(V), Cr(III)
0.1	Co(II), Ce(III), As(III)

PPDA: 7.5×10^{-3} mol/l; Cumenhydroperoxide: 8.4×10^{-2} mol/l; pH: 10.5; trien: 0.46 mol/l; HCl: 1.0 mol/l; Temp.: 30°C, Mn: 0.01 ppb

Table 2 Results of manganese analysis in the certified reference materials of river water

Sample	Mn added/ng ml	Mn found/ng ml ^{-1 a)}	Certified Value/ng ml ⁻¹
JAC 0031	0	0.46 ± 0.01	0.46 ± 0.02
	0.1	0.56 ± 0.02	
	0.2	0.67 ± 0.02	
JAC 0032	0	5.5 ± 0.1	5.4 ± 0.1
	1	6.4 ± 0.2	
	2	7.6 ± 0.2	

Sample solution (JAC 0031) was diluted to 1/20 with distilled water after addition of a known quantity of Mn(II). JAC 0032 was diluted to 1/250. a: n = 7

Table 3 Results of manganese analysis in river water and tap water

Sample	Mn found/ppb ^{a)}	
	Present method (Dilution)	ICP-AES (Dilution)
River water		
Tone-gawa	5.2 ± 0.1 (1/250)	5.4 ± 0.1 (1)
Ara-kawa	7.3 ± 0.2 (1/250)	7.0 ± 0.1 (1)
Kinu-gawa	3.5 ± 0.1 (1/250)	3.6 ± 0.1 (1)
Iruma-gawa	5.3 ± 0.2 (1/250)	5.3 ± 0.2 (1)
Tap water		
Chiba (Nagareyama-shi)	31 ± 0.2 (1/800)	31 ± 0.1 (1)
Saitama (Tokorozawa-shi)	29 ± 0.2 (1/800)	29 ± 0.1 (1)
Saitama (Saitama-shi)	23 ± 0.1 (1/800)	22 ± 0.1 (1)

a: n = 7

ガンの定量に本法を適用した。水道水は3箇所の地域のものを、河川水は4箇所の試料を用いた。これらの試料は濾紙5種Cを通して濾過し、塩酸を濾液に添加し、pH約1になるようにした。標準河川水試料は20倍又は250倍に、河川水試料は250倍、水道水試料は800倍希釈の後フローシステムの中に注入した。いずれも測定は7回行った。本法とICP-AESで得られた結果をTable 2, 3に示す。ICP-AESでの測定では試料液の希釈は行わず(試料採取時にHCl溶液を1ml添加)、そのまま使用した。表から明らかのように、本法とICP-AESで得られた値はよく一致した。

4 結 論

従来の接触分析では無機系の酸化剤が使用されることが多く、有機系の使用が試みられることはなかった。本研究では、酸化剤としてクメンヒドロペルオキシドを使用し、有機系酸化剤が無機系酸化剤同様有効であることを示した。利用した反応系はPPDAによる黄色化合物、更に青緑化合物を生成させるものである。この反応によって生成する化合物の吸光度は微量のマンガンの濃度に比例することを見だし、マンガンの定量の条件を検討した。反応系へのtrieneの添加により、更に感度を高めることができた。本法を環境水中のマンガンの定量に応用し満足すべき結果が得られた。

文 献

- 1) 千葉百子, 鈴木和夫: “健康と元素”, p. 43 (1996), (南山堂).
- 2) P. L. Malvankar, V. M. Shinde: *Analyst*, **116**, 1081 (1991).
- 3) 古藤 薫: 化学と工業, **47**, 642 (1994).
- 4) T. Kawashima, N. Teshima, S. Nakano: “Catalytic Kinetic Determinations: Nonenzymatic”, in “*Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*”, Vol. 12, Edited by R. A. Meyers, p. 11034 (2000), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 5) 渡辺邦洋, 背戸文子, 堤あかね: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 37 (1992).
- 6) 渡辺邦洋, 六川和宏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 303 (1994).
- 7) S. Nakano, M. Nozawa, M. Yanagawa, T. Kawashima: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 183 (1992).
- 8) 渡辺邦洋, 武澤潤枝, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 3 (1996).
- 9) Y. Miyata, T. Hirano, S. Nakano, T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **7**, 97 (1991).
- 10) R. Liu, A. Zhang, D. Liu, S. Wang: *Analyst*, **120**, 1195 (1995).
- 11) M. K. Beklemishev, T. A. Stoyan, I. F. Dolmanova: *Analyst*, **122**, 1161 (1997).
- 12) S. Nakano, Y. Matumoto, M. Yoshii: *Talanta*, **68**, 312 (2005).
- 13) 中田穂出美, 柳沢 勉, 北村清吉, 和田計二, 丸山 隆: “新編 臨床検査講座 10 検査機器総論”, p. 147 (1987), (医歯薬出版).
- 14) 河瀧拓治, 南 隆朗, 阿多誠文, 鎌田政明, 中野

- 惠文: *J. Flow Injection Anal.*, **2**, 40 (1985).
- 15) 中野惠文, 河嶋拓治: *ぶんせき (Bunseki)*, **1987**, 317.
- 16) T. Kawashima, S. Nakano: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 167 (1992).
- 17) 手嶋紀雄, 中野惠文, 河嶋拓治: *J. Flow Injection Anal.*, **11**, 7 (1994).
- 18) T. Kawashima, S. Nakano, M. Tanaka: *Trends Anal. Chem.*, **16**, 132 (1997).
- 19) 中野惠文: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **48**, 285 (1999).
- 20) P. R. Bontchev: *Talanta*, **19**, 675 (1972).
- 21) H. A. Mottola: "*Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*", p. 76 (1988), (John Willy & Sons, Chichester).

Flow Injection Determination of Trace Amounts of Manganese by Catalytic Oxidation of *N*-Phenyl-*p*-phenylenediamine with Cumenehydroperoxide

Takuji KAWASHIMA¹, Hiroyuki NAGAOKA², Masayuki ITAGAKI²,
Shigenori NAKANO³ and Kunihiro WATANABE²

¹ Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Tsukuba, 1-1-1, Teno, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8571

² Department of pure and applied chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

³ Department of Environmental Sciences, Faculty of Education and Regional Sciences, Tottori-University, 4-101, Minami, Koyama-cho, Tottri-shi, Tottori 680-8551

(Received 3 March 2006, Accepted 18 April 2006)

A sensitive catalytic method is proposed for the determination of manganese using a FIA system. The method is based on the catalytic effect of manganese(II) on the oxidation of *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine (PPDA) in the presence of cumenehydroperoxide as an oxidant; PPDA is oxidized to a yellow compound at pH 10.5 by the oxidant, and this compound is then converted to a blue-green compound ($\lambda_{\max} = 775 \text{ nm}$) with a higher absorbance than the yellow compound in a strong acidic solution. Higher sensitivity could be attained by adding triethylenetetramine (trien) as an activator. A linear calibration graph for manganese(II) was obtained over the range of 2 ~ 50 ppt and the reproducibility was satisfactory with a relative standard deviation of 1.2% for 10 ppt manganese ($n = 10$) at a sampling rate of 27 per hour. By using cumenehydroperoxide in place of hydrogen peroxide, which was frequently used in most indicator reactions for catalytic methods based on the redox reaction, the blank values could be kept low. The proposed method was successfully applied to the determination of manganese in tap water, river water and standard river water samples.

Keywords : flow-injection determination; *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine; catalytic method; cumenehydroperoxide; manganese; activator.