

## 液-液抽出／フローインジェクション 分析法における機能の高揚

酒井忠雄

愛知工業大学応用化学科：〒470-03 豊田市八草町八千草

大野典子

朝日大学経営学部：〒501-02 岐阜県穂積町穂積1851

---

Enhancement of Function on Flow Injection Analysis Based on Liquid-Liquid Extraction

Tadao Sakai

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology,  
Yachigusa, Yagusa-cho, Toyota-shi, 470-03 Japan

Noriko Ohno

Department of Chemistry, Asahi University,  
1851, Hozumi, Hozumi-cho, Gifu 501-02 Japan

Since the liquid-liquid extraction based on the flow injection analysis have been dependently introduced by Karlberg et al. and Bergamin et al., techniques and devices on extraction/FIA were developed remarkably for practical usage and also the function was enhanced. This paper describes a practical FIA system with solvent extraction involving new techniques and devices.

---

### 1. はじめに

フローインジェクション分析法(FIA)に関する研究は著しい発展を遂げ、それに伴って報文数もうなぎのぼりに増大している。日本分析化学会の機関誌 "ぶんせ

き”の進歩総説には1980年<sup>1)</sup>, 1984年<sup>2)</sup>, 1987年<sup>3)</sup>, 1988年<sup>4)</sup>, 1990年<sup>5)</sup>, 1992年<sup>6, 7)</sup>, 1993年<sup>8)</sup>の8回に渡って基礎・実用のためのマニホールド, 各種試料の成分分析などに関する報文が約1000編引用され解説されている。このように FIAへの関心が高まっている理由として (1)目的に応じた装置化が比較的容易である (2)熟練した分析技術に依存しなくてもよい (3)分析結果が再現性よくかつ高精度に得られる (4)多検体分析ができる (5)マニホールドの選択により高感度化を計ることができるなどがあげられる。これらの特徴はバッチ式マニュアル分析法に比べ多くの利点を有するが, 基本的にはマニュアル法の概念が FIAに導入されている。しかしマニュアル法の分析条件=FIAの分析条件となることは殆どなく, FIAの導入はソフト面での興味の拡大にもつながっている。例えば多孔性ゴアテックス<sup>®</sup>チューブやPTFE膜を用いるガス拡散装置による二酸化炭素の定量<sup>9)</sup>は気-液分離の手法とpH指示薬の変色をうまく組み込んだものである。また多孔性ガラスビーズなどの担体に分子識別能にすぐれた酵素を固定化し, 流れ系内で反応器として用い, 前処理することなく 生体微量成分を迅速かつ高感度に分析する方法はFIAの機能を高めた例である。<sup>10)</sup> このように無機および有機分析のいずれの場合もFIAの機能が十分に発揮されているが, これらは一相系の例である。

ところで前処理, 前濃縮に用いられる溶媒抽出法は応用範囲も広いことから, FIA にも導入され, 多くの報告がある。既に本誌に本水<sup>11)</sup>によって溶媒抽出/FIA の基本概念と実用について解説されている。そこでここでは主に溶媒抽出/FIAにおける高機能化について述べたい。

## 2. FIAへの溶媒抽出の導入

Karlbergら<sup>12)</sup>やBergaminら<sup>13)</sup>は RuzickaとHansenによって提唱された連続流れ分析法<sup>14)</sup>の系に溶媒抽出を取り入れた。マニュアル法では抽出器として 50-100mlの分液漏斗が5-10本が必要であり, 5-10 mlの抽出溶媒が用いられる。目的物質を抽出するためシェーカーで5-10分間振とうされ, 相分離のため数分間放置される。このようにマニュアル法では操作が煩雑でしかも多くの時間を要する。更に溶媒が付着した器具の洗浄も含めると労力は多大である。従って FIAへの溶媒抽出の導入は一相水系よりその効果と期待は大きい。しかし内径 0.5-1 mmのテフロンチューブ内での濃縮効果, 抽出率, 水相と有機相との分離, 有機相の回収法など, マニュアル法とは大きく異なる問題が生じる。これらの解決が抽出/

FIA システムの高機能化につながっている。例えばセグメンターとセグメントの大きさ、抽出率への影響及び相分離器の構造と機能について検討された。<sup>15)</sup>

### 3. 相分離器

最初に考案された相分離器はいずれも水相と有機相の比重差を利用するもので、溶媒はクロロホルムとイソアミルアルコールが用いられた。また送液は圧力の小さいペリスタ型ポンプが用いられ、良好な結果が得られている。しかし実際にはセルへ導入する時溶媒の蒸発を防ぐため冷却溶媒としたり、水の混入をさけるために細かな注意が必要である。また水/メタノール/クロロホルムの抽出系ではベースラインの乱れやドリフトが生じ、完全な相分離もむずかしく、非効率的なことが分かった。

そこで Kawaseら<sup>16)</sup>はクロロホルムのみを浸透させ水は通さない多孔性PTFE膜を用いるセパレーターを提唱した。このセパレーターは分離システム中に液溜め(容積500 $\mu$ l)を持つ。膜表面へのクロロホルムの親和性を増すためスターラーを挿入するなど装置の構成は複雑であるが、多孔性膜を用いる分離器として注目された。それ以降多孔性PTFE膜を用いるものが主流となり種々のものが考案されたが、いずれも適度の深さと長さを持つ溝を有している。Imasakaら<sup>17)</sup>によって作製された分離器を Fig.1に示す。これらの装置は流路に簡単に組み込め、分離効果にも優れ汎用的である。また同様のシステムを用いて分散を支配する要因について細かな検討が行われた。<sup>18)</sup>

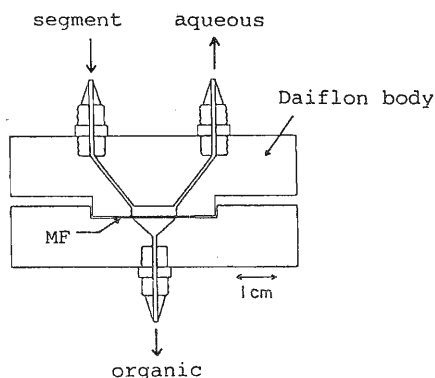


Fig. 1 Construction of membrane phase separator:  
MF, PTFE membrane.

一方 三瀬<sup>19)</sup>はパイレックスガラス管と多孔性PTFEチューブを、また本水<sup>11)</sup>はダイフロンブロックとPTFEチューブを用いる分離器を考案し洗剤の定量に応用した。チューブは孔径2.0 $\mu$ m、ポロシティー50-60%のゴアテックス<sup>®</sup>チューブが用いられている。著者らも多孔性PTFE膜およびゴアテックス<sup>®</sup>チューブを用いる相分離器を作製し、その機能を比較した。<sup>20)</sup> それらの構造をFig.2(A)に示す。(a)には孔径0.5 $\mu$ mのPTFE膜、(b)には孔径2 $\mu$ mの

PTFEチューブが用いられた。有機相の回収率は約90%であるが、Fig. 2(B)に示すように (b)によるピーク高さは(a)の86%で、ピーク幅も少し広がる傾向にある。これはチューブ長が2cmあり、拡散に起因するものと思われる。いずれの場合も相分離能は良く実用的である。

このように完成度の高い相分離器が考案されているが、有機相の回収率を高めることにより高感度化を計ることができる。そこで回収率を高める工夫がなされている。一般的にはセパレーター通過後の水相および有機相の排液口に内径0.25-0.5mmのバックプレッシャーコイル 2-5 mを接続し水相側に流れ出る有機相を制御している。この方法で70-90%の回収が可能である。本水らはテフロン製ニードルバルブを用いて背圧を調整している。この場合微調整ができることから、98-100%の回収が可能となり、シャープな高いピークを得ることができる。陰イオン染料による陽イオン界面活性剤の定量において<sup>21)</sup>、回収率97%のピーク高さを100とすると、90%では-4%、54%では-17%ピーク高さが減少し、またピーク発現までの時間は1.5分に対し、それぞれ1.75分(+17%)、2分(+33%)と増加した。従って回収率が高い程良好な結果が得られるが、50-60%の回収率でも定量には支障ないので、操作的にはバックプレッシャーコイルの接続で十分であろう。

Whitaker<sup>22)</sup> は非イオン界面活性剤の定量に際し、分液ロートの機能を持つガラス製のセパレーターを考案した(Fig.3)。膜を用いるセパレーターが一般化しているが、試料のマトリックスによっては抽出物の膜浸透性に影響が現れ、シグナルが不安定になるため、膜の利用が不適當な場合もあると上述のセパレーターを提唱した。しかしセパレーターの容積は250-350 $\mu$ lであることから、希釈効果、

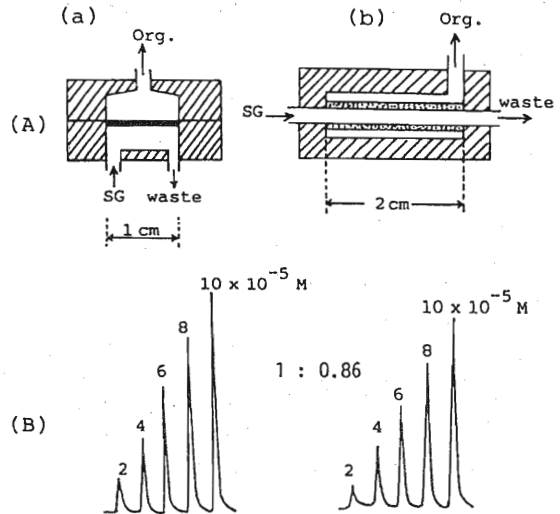


Fig. 2 (A) Phase separators with micro-porous PTFE membrane and PTFE tubing  
(B) flow signals for benzalkonium:

(a) Membrane, Gore-tex seat (pore size 0.5  $\mu$ m); (b) Tubing, Gore-tex tubing (1 mm i.d., pore size 2  $\mu$ m); SG, segment; Org., organic phase.

拡散の影響を受け、微量定量には適さないと思われる。

#### 4. 相分離器を用いない溶媒抽出/FIA

上述したように溶媒抽出/FIAにおいて、最も重要でしかも煩わしさを伴う操作は有機相と水相の相分離である。従っていかに効率のよい相分離を行うかあるいは相分離の過程を省略するかも研究課題としてあげられる。

Kinaら<sup>23)</sup>はFIAが提唱されて間もなくジベンゾ-18-クラウン-6(DB18C6)及び大環状化合物ポリナクチンが $K^+$ と錯陽イオンを形成することを利用しアニリノナフタレンスルホン酸(ANS)による溶媒抽出を試みた。ANSは水溶液中では蛍光を全く示さないが、有機相にイオン対抽出されると強い蛍光を発する。そこでANSの励起波長377nm、蛍光波長468nmを用い蛍光検出すれば、 $K^+$ が間接定量できる。この場合、DB18C6及びポリナクチンは励起波長、蛍光波長がANSのそれと大きく異なるか全く蛍光を発現しない。従って蛍光検出されるのは有機相に抽出されたANSのみであることから、相分離することなく $K^+$ の検出が可能となる。

一方 Valcarcelら<sup>24)</sup>はメチレンブルー(MB)とクロロホルムを用いる洗剤の定量にセグメンターもセパレーターも用いない自動分析システムを開発した(Fig.4)。Fig.4(a)のライン(L<sub>1</sub>)には洗剤(ABS)を含む試料溶液が流され、ライン(L<sub>2</sub>)にはクロロホルムが充填される。L<sub>2</sub>の中央に検出器がセットされる。ラインの切り替えに

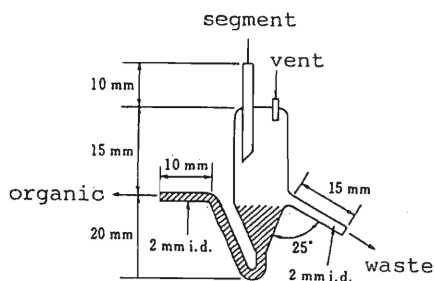


Fig. 3 Diagram of the improved glass-blown phase separator.

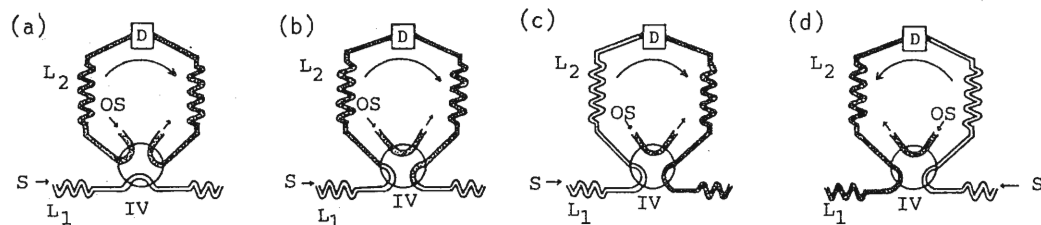


Fig. 4 Behavior of the liquid-liquid extraction system without phase separator:

S, sample solution; IV, injection valve; OS, organic solvent; L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub>, extracting loop; D, spectrophotometric detector(652 nm).

より水相と有機相の接触面が形成され検出器まで押しやられる(Fig. 4(b)).しかし水相の流れは検出器の手前で止められ、セルの中には達しない(Fig. 4(c)).

Fig. 4(d)ではスイッチの切り替えにより流れは反転する。この操作の繰り返しにより両相の接触面及びチューブ壁でABS-MBイオン会合体が抽出される。このフローシステムとフローシグナルを Fig. 5と 6 に示す。最初のピークは抽出率が悪いいため低いですが、数回の反転では平衡に達し一定の高さが得られる。ループ内の吸光度は徐々に増加するため、ドリフトが起こるが、相対標準偏差は3%, 分析速度は50/hで実用的と思われる。又微分スペクトルのピーク (Fig. 6(d))を用いる定量も可能である。同システムを用いオリーブ油中のポリフェノール類の直接自

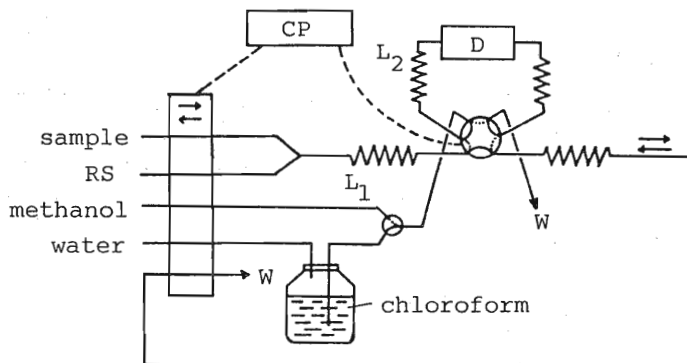


Fig. 5 Schematic diagram of the liquid-liquid extraction system :

RS, methylene blue solution; CP, cycle programmer; D, spectrophotometric detector;  $L_1$  and  $L_2$ , extracting loop; P, peristaltic pump; W, waste.

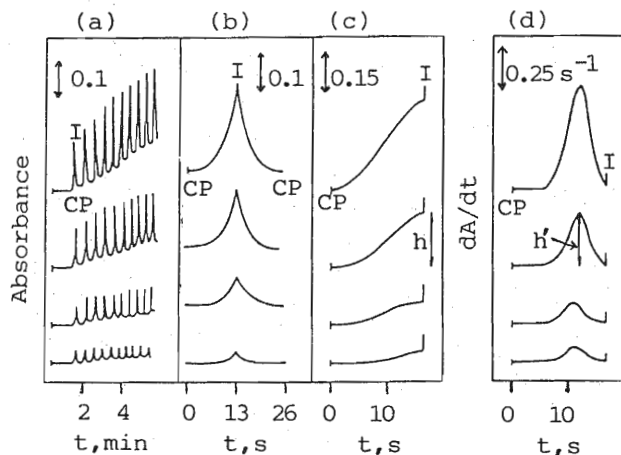


Fig. 6 Recordings obtained with blank and three standards of sodium dodecyl sulfate of 0.39, 0.66 and 1.21  $\mu\text{g/ml}$ : I, interface; CP, center of the plug; (a) at a slow chart rate (2 min/cm); (b) at a high chart rate (20 s/cm) and recording a cycle; (c) half cycle; (d) derivative recording of (c); (b), (c) and (d) are obtained after three reversal cycles.

動分析が行われた。<sup>25)</sup>

相分離器を用いないもう一つの方法としてキャピラリーフローセル(Fig. 7)を用いるシステムが考案された。<sup>26)</sup>光が照射されるセル体積を $1\mu\text{l}$ 程度にすると、水相と有機相

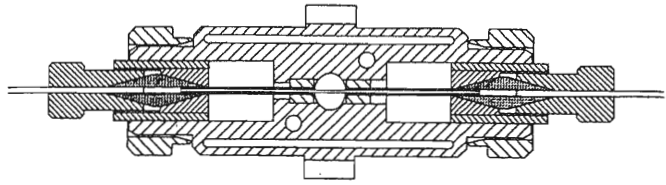


Fig. 7 Design of the capillary cell employed in FIA experiments.

の分節された流れを直接測定することができ、相分離する必要がないと指摘している。キャピラリーフローセルを用いる利点として ①水相と有機相の同時検出ができる ②マトリックスにより膜透過率に変動をきたす化合物でも検出できる ③照射体積が小さくデッドボリウムがないことから再現性のよいピーク形状とピーク高さが得られる ④キャピラリーセルに密着して光ファイバーを装着することにより屈折率の変動によるシグナルへの影響がなくなるなどがあげられる。欠点としては光路が短い(0.8mm)ため 検出限界が通常のもの(10mm)と比べ約30倍悪くなる。Motomizuら<sup>27)</sup>は上述の利点を生かし内径0.8mm, 外径2mmのキャピラリーフローセルを用い陰イオン界面活性剤(AS)の定量を試みた。4-(4-ジメチルアミノフェニルアゾ)-2-メチル-キノリン(4-MQ)を抽出溶媒に溶かし、 $4\text{-MQ}_{\text{org}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{AS}^-_{\text{aq}} \longrightarrow (4\text{-MQH}^+ \cdot \text{AS}^-)_{\text{org}}$ の反応により $\text{AS}^-$ を定量した。4-MQ<sub>org</sub>の $\lambda_{\text{max}}$ は450nm, イオン会合体のそれは560nmに存在し、イオン会合体の測定に4-MQは影響を与えないことから、 $(4\text{-MQH}^+ \cdot \text{AS}^-)_{\text{org}}$ のみの検出が可能となる。更にベンゼン中のローダミンB(Rhod B)が蛍光を示すことを利用し  $\text{Rhod B}_{\text{org}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{AS}^-_{\text{aq}} \longrightarrow (\text{Rhod BH}^+ \cdot \text{AS}^-)_{\text{org}}$ に基づく $\text{AS}^-$ の蛍光検出を試み、感度の高揚を計った。この場合キャピラリーセルをもちいることでバックグラウンドの影響が軽減された。

またToeiは従来の相分離法と発想を異にした抽出/FIAを試みた。<sup>28)</sup>抽出溶媒の流れの中に試料(例えばカフェイン)を含む水相(10-15 $\mu\text{l}$ )を打ち込み抽出するが、流路に水相を吸収する吸着剤(Sumicagel base gel)を充填したカラムを装着して水相を除去し有機相のみを検出器に導いた。この場合物理的に安定な吸着剤を選ぶことが重要である。打ち込み回数が増えるとカラム圧が大きくなり、カラムも不安定になるが面白い試みである。

## 5. 二組の相分離器の利用

抽出/FIAにおいて最も注意を払いた煩わしいことは測定相への水及び有機溶媒の混入である。例えば回収有機相への水の混入は測定時に大きなノイズを発生し測定を不能にする。またフローセルを汚染する。このような場合ラインやセルをエタノールやアセトンなどの極性溶媒で洗浄した後、

抽出溶媒で再び洗浄する必要がある。この操作は一見簡単そうであるが、かなり煩わしい作業である。そこで水の混入を防ぐ手段として二つのセパレーターが使用された。<sup>29)</sup> そのフローシステムをFig.8に示す。キャリア（蒸留水）にフッ化物イオンを含む試料を注入し、pH 4.7の酢酸緩衝溶液、ランタン-アリザリンコンプレクソン溶液と混合する。N,N-ジエチルアミンを含むヘキサノールを用いてランタン/アリザリンコンプレクソン/フッ化物イオンの錯体を抽出する。有機相をプラズマに導入しランタンの発光強度を測定することにより、間接的にフッ化物イオンの濃度を求める。この際微量の水の混入も許さない手段として、一つ目のセパレーターを透過した有機相を再び二つ目のセパレーターに導き純溶媒のみを回収する方法がとられた。その結果プラズマ中のノイズ除去が可能となった。この様に二組の相分離器の利用は水の完全除去に効果的であるが、抽出及び相分離とも恒温槽内で行う場合ラインは複雑化する。

著者らは市販（サヌキ工業製）の相分離器に幅1cm、長さ3cm、高さ1cmのブロックを挿入し、その両面に二枚のメンブランフィルターをそれぞれ挟む相分離器を考案した。<sup>30)</sup> 構造をFig.9に示す。セグメントはセパレーター内に導かれ、まず最初のフィルター（MF<sub>1</sub>）で相分離され、膜透過した有機相は二番目のフィルター（MF<sub>2</sub>）に到達する。MF<sub>1</sub>で水相の通過がなければ問題ないが、膜が劣化した

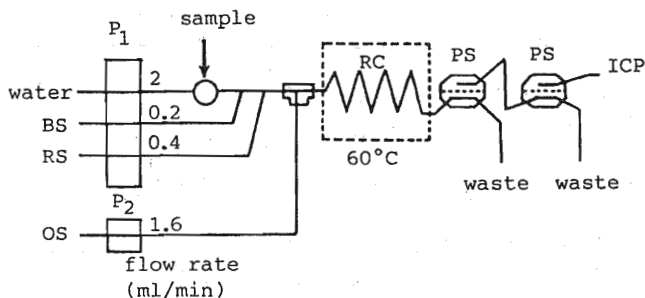


Fig. 8 Schematic diagram of fluoride determination by ICP/AES:

BS, acetate buffer solution (pH 4.7); RS, reagent solution (La-alizalin complexone); OS, organic solvent (hexanol containing N,N-diethylamine); P<sub>1</sub>, peristaltic pump; P<sub>2</sub>, double plunger pump; RC reaction-extraction coil (300 cm, 1 mm i.d.); PS, phase separator.



り、流路内の圧力が高まると水の通過が起こる。そのような場合、MF<sub>2</sub> で分離され純溶媒のみが検出器に導かれる。この分離器の機能が検討された。その結果を Fig.10 に示す。有機相の流速を 0.62ml/min に定め、水相の流速を変え、それぞれの排出口へ導かれる両相の体積を測定した。1<sub>a</sub>, 1<sub>o</sub> は w<sub>1</sub>, 2<sub>a</sub>, 2<sub>o</sub> は w<sub>2</sub>, 3<sub>o</sub> は w<sub>3</sub> に排出される水相及び有機相を示す。w<sub>1</sub> においては水相の流速が多くなるにつれ、その排出量も当然大きくなる。一方有機相は流速が遅いと膜透過量は少ないが、流速の増加により w<sub>1</sub> への排出量は減少する。これは送圧力が有機相の膜透過を助長するものと思われる。w<sub>2</sub> においては流速の変化に関係なく一定量の有機相が排出される。わずかに MF<sub>1</sub> を通過した水相は w<sub>2</sub> へ流れる。最終的には MF<sub>2</sub> の効果により有機相のみが回収される。この装置はコンパクトで取扱いも容易であり、MF<sub>1</sub> の劣化などに伴って起こる水の通過に対して早急の膜交換を要さず長時間の使用が可能である。また顕著な拡散はみられず、安定でシャープなピークが得られた。

## 6. 温度制御付フローセル

著者らはテトラプロモフェノールフタレインエチルエステル(TBPE)を用いる陽

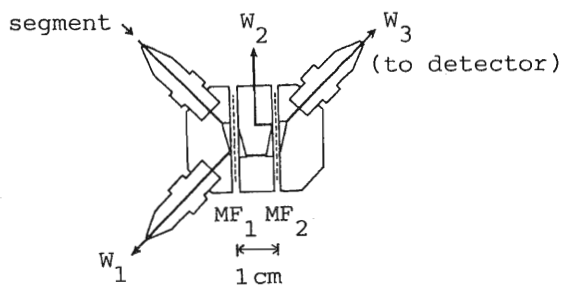


Fig. 9 Construction of the double-membrane phase separator.

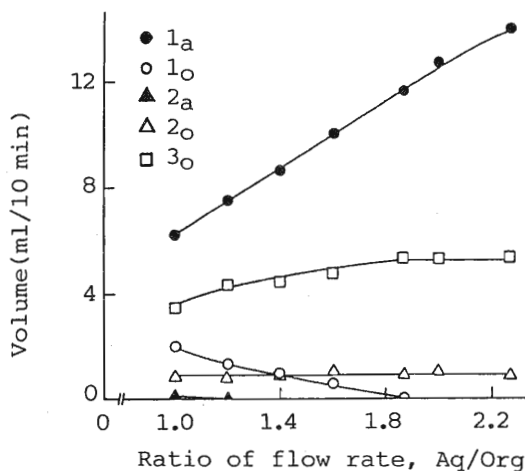
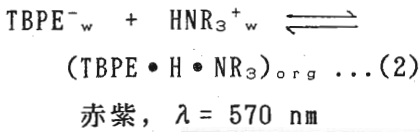
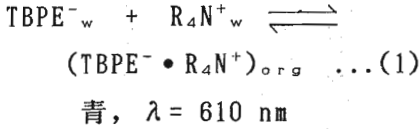


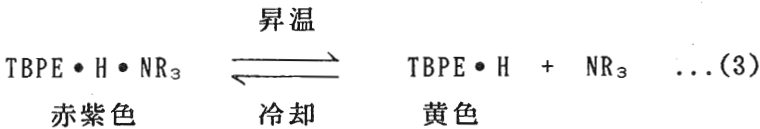
Fig. 10 Volumes of aqueous and organic phases conducted to each outlet: 1<sub>a</sub>, aqueous phase exhausted to W<sub>1</sub>; 1<sub>o</sub>, organic phase exhausted to W<sub>1</sub>; 2<sub>a</sub>, aqueous phase exhausted to W<sub>2</sub>; 2<sub>o</sub>, organic phase exhausted to W<sub>2</sub>; 3<sub>o</sub>, organic phase exhausted to W<sub>3</sub>; flow-rate of organic phase, 0.62 ml/min.

イオン界面活性剤( $R_4N^+$ )や製剤中のアミン類( $R_3N$ )の高感度定量法を検討してきた。TBPEによるイオン会合反応を式(1)と(2)に示す。



両イオン会合体とも抽出率は高く,  $\lambda_{max}$  も大きく離れていないため, 相互に妨害する。しかし測定時の温度をあげると式(3)

により, 平衡は右にずれ,  $TBPE^- \cdot H \cdot NR_3$ 会合体の吸光度は減少し  $45-60^\circ\text{C}$  でほぼ 0 になる。



即ち  $R_4N^+$  に対する  $R_3N$  の妨害はこの反応により消去することができる。この反応系をFIAに導入し  $R_4N^+$  の選択的, 高感度かつ迅速な定量法を試みた。<sup>31)</sup> フローダイアグラムをFig.11に示す。 $10^{-7}\text{M}$  の  $R_4N^+$  が 50/h で分析できる。この時使われた温度制御付フローセルをFig.12に示す。温

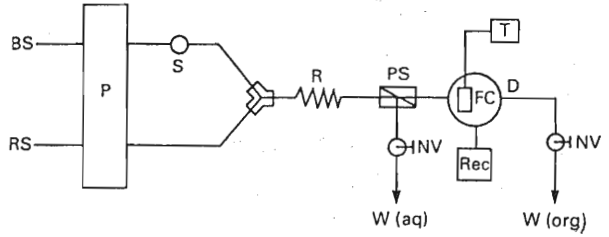


Fig. 11 Flow diagram for the determination of quaternary ammonium salts:

BS, buffer solution(pH 12.5); RS, reagent solution( $5 \times 10^{-6}\text{M}$   $TBPE \cdot H$  in DCE); P, pump(flow rate, 0.8 ml/min); S, sample injector(140  $\mu\text{l}$ ); PS, phase separator; FC, thermocontrolled micro-scale flow cell; D, spectrophotometric detector; NV, needle valve.

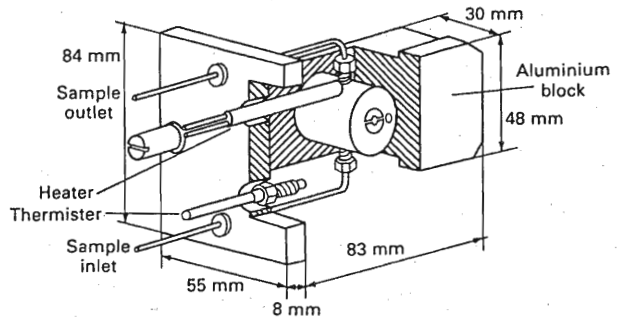


Fig. 12 Cut-away diagram of the thermocontrolled micro-scale flow cell

度効率は極めてよく、温度上昇に伴うセルへの影響はない。

セチルピリジニウム塩及びアミン混合物のフローパターンをFig. 13に示す。(a)は20°Cの場合でアミン混合によるプラスの妨害がみられるが、(b)(45°C)ではセチルピリジニウム塩のみのピーク高さになっており、完全にアミンの妨害が消去されている。ここではサーモクロミズム反応に利用したが、このセルは温度依存の接触反応や酵素反応などの系にも導入が可能であろう。

## 7. FIAの有効的利用

### 7. 1. 発色クラウン化合物によるLi<sup>+</sup>の定量

Kimuraら<sup>32)</sup>はFig. 14に示す発色性14-クラウン-4誘導体を合成しNa<sup>+</sup>のバックグラウンドの高い血清中のLi<sup>+</sup>の定量を行った。これはクラウンエーテル(HL)がプロトンを解離しL<sup>-</sup>となり、Li<sup>+</sup>と中性の錯体MLを形成し有機相に抽出さ

れる系である。流路は二流路であるが、水相には試料が、有機相にはクラウン化合物が打ち込まれる。サンプルボリュームは50μlと小さく、また分析速度は100/hと速い。クラウン化合物のLi<sup>+</sup>に対する選択性が高いことから、血清中のNa<sup>+</sup>の

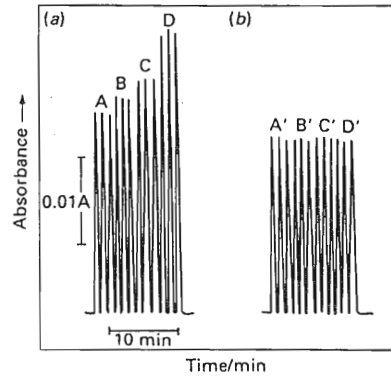


Fig. 13 Flow injection signals of TBPE-cetylpyridinium (CP) and mixtures with amine associates at (a) 25 and (b) 45°C:

A and A',  $1 \times 10^{-6}$  M CP; B and B',  $3 \times 10^{-5}$  M procaine with CP; C and C',  $2 \times 10^{-6}$  M chlorpheniramine with CP; D and D',  $5 \times 10^{-6}$  M chlorpheniramine with CP; TBPE·H,  $5 \times 10^{-6}$  M; pH 12.5.

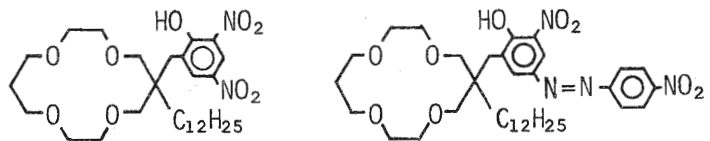


Fig. 14 Structures of the 14-crown-4 derivatives.

妨害をうけることなく、 $\text{Li}^+$  が定量できる。

## 7. 2. $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ の同時定量

内径1mm, 長さ20cmのPTFEチューブに100-200メッシュのシリカゲルを詰めたカラムを用い,  $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ を分離し, それぞれの錯陽イオンを陰イオン染料で抽出するFIAシステム(Fig. 15)が提唱された.<sup>33)</sup> キャリヤー(水)に注入された試料はシリカゲルカラムで分離される。

$10^{-2}\text{M}-\text{CH}_3\text{COOLi}$ と  $5 \times 10^{-3}\text{M}$  ベンゾ-18-クラウン-6(B18C6)を含む溶離液で溶離したのち, 試薬溶液 ( $5 \times 10^{-4}\text{M}$  4-ジエチルアミノ-2,5-ジクロロアゾベンゼン-4-スルホン酸イオン +  $5 \times 10^{-3}\text{M}$  DB18C6 +  $10^{-3}\text{M}$  EDTA +  $3 \times 10^{-3}\text{M}$  LiOH)と混合し, 抽出溶媒(ベンゼン + クロロベンゼン = 1 + 1)で抽出し, 相分離後450nmで測定する。

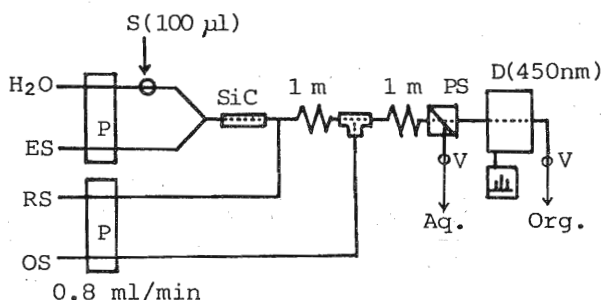


Fig. 15 Schematic diagram of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  determination:

ES, eluent( $\text{CH}_3\text{COOLi}$  + B18C6); RS, reagent solution( $\text{Cl}_2\text{-EO}$  + B18C6 + EDTA + LiOH); OS, extracting solvent(benzene + chlorobenzene = 1 + 1); SiC, silica gel column(100-200 mesh, 1 mm i.d. x 20 cm); V, needle valve.

## 7. 3. 過塩素酸イオンの定量

pH 6の緩衝溶液のキャリ

ヤー溶液に250 $\mu\text{l}$ の試料を打ち込み, プリリアントグリーンと混合し, ベンゼンにイオン会合体を抽出し640 nmで 0-2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の過塩素酸イオンを定量する. 分析速度は20/hと速くないが, 検出限界は36 $\mu\text{g}/\text{ml}$ である.<sup>34)</sup>

## 7. 4. 医薬品中のベルベリン, ベンゼトニウムの定量

TBPEはベルベリンやベンゼトニウムとモル吸光係数の大きい青色のイオン会合体を形成し1,2-ジクロロエタン(DCE)に抽出される. しかしTBPEはPTFEチューブへの吸着が強く, また高アルカリ領域(pH>12)で加水分解されるため, FIAへの導

入がむずかしい．ところがTBPE分子がDCEによく溶けることから，TBPE・H/DCE溶液を抽出試薬/抽出溶媒として用いたところ，チューブへの吸着は殆どなく，また pH>11でも安定なシグナルが得られた.<sup>35)</sup>フローシステムをFig.16に示す．30-45/hの分析速度を有し変動係数も小さい．

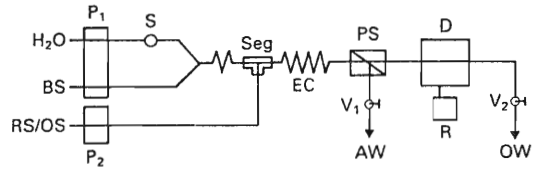


Fig. 16 Schematic diagram of berberine determination:

BS, phosphate buffer(pH 11); RS/OS,  $1 \times 10^{-5}$  M TBPE・H/1,2-DCE solution; EC, extraction coil(0.5 mm i.d. x 2 m); D, detector(610 nm); V<sub>1</sub> and V<sub>2</sub>, needle valves; AW, aqueous-phase waste; OW, organic-phase waste.

### 7. 5. ICP/AES によるCdの定量

Kumamaruら<sup>36)</sup>は Fig.17に示すフローシステムを用いて ICP/AESによるCdの定量を試みた．5 mlの試料がサクシジョンカップから流され，pH 6.2でジエチルジオカルバメイト(DDTC)と錯形成される．この錯体は四塩化炭素に抽出され，相分離後，ネブライザーに導入され，その発光強度が測定される．ピークの発現は150秒以内であり，検出限界はS/N = 3で0.4ng/ml，分析速度は20/hである．

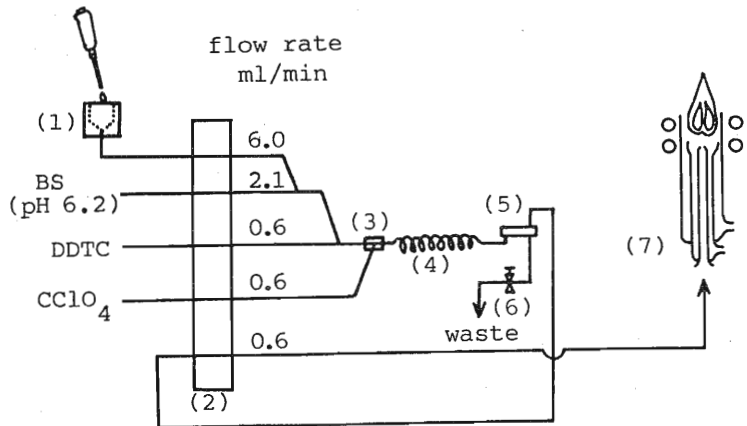


Fig. 17 Flow diagram for extraction of Cd with DDTC into CCl<sub>4</sub>:

- (1) teflon suction cup; (2) peristaltic pump; (3) segmentor; (4) extraction coil;
- (5) phase separator; (6) needle valve;
- (7) ICP/AES.

## 8. おわりに

FIA が提唱されて以来18年が経過するが、その間基礎研究及び理論研究が種々の角度から進められてきた。また実用面を重視する必要性から、FIA の機能を高める研究も盛んになっている。そこで前濃縮、前処理などで汎用的に利用されている溶媒抽出を組み込んだ FIAのうち機能性の高いものについて紹介した。バッチマニュアル式溶媒抽出法における溶媒の消費量や操作の煩雑さ、多大な労力などを考えると溶媒抽出/FIA は実用的分析法として極めて有効性が高い方法と思われる。

## 文献

- 1) 与座範政：ぶんせき，1980，555.
- 2) 与座範政：ぶんせき，1984，513.
- 3) 伊永隆史：ぶんせき，1987，245.
- 4) 小熊幸一：ぶんせき，1988，31.
- 5) 山根兵，木羽信敏：ぶんせき，1990，357.
- 6) 酒井忠雄：ぶんせき，1992，549.
- 7) 酒井忠雄：ぶんせき，1992，903.
- 8) 八尾俊男：ぶんせき，1993，31.
- 9) 桑木亨，桐栄恭二，秋庭正典，大島光子，本水昌二：分析化学，36，T132(1987).
- 10) J.Emneus, L.Gorton : Anal.Chem., 62, 263(1990).
- 11) 本水昌二：J.Flow Injection Anal., 5, 71(1988).
- 12) B.Karlberg, S.Thelander : Anal.Chim.Acta, 98, 1(1978).
- 13) H.Bergamin F, J.X.Medeiros, B.F.Reis, E.A.G.Zagatto : Anal.Chim.Acta, 101, 9(1978).
- 14) J.Ruzicka, E.H.Hansen : Anal.Chim.Acta, 78, 145(1975).
- 15) S.Motomizu, M.Oshima : Analyst, 112, 295(1987).
- 16) J.Kawase, A.Nakae, M.Yamanaka : Anal.Chem., 51, 1640(1979).
- 17) T.Imasaka, T.Harada, N.Ishibashi : Anal.Chim.Acta, 129, 195(1981).

- 18) 今任稔彦, 石橋信彦 : J. Flow Injection Anal., 1, 23(1984).
- 19) 三瀬皓愛 : J. Flow Injection Anal., 5, 87(1988).
- 20) 宮路敏彦, 日比清勝, 酒井忠雄 : 分析化学, 39, 73(1990).
- 21) 酒井忠雄 : 未発表.
- 22) M.J. Whitaker : Anal. Chim. Acta, 179, 459(1986).
- 23) K. Kina, K. Shiraishi, N. Ishibashi : Talanta, 25, 295(1978).
- 24) F. Canete, A. Rios, M.D.L. Castro, M. Valcarcel : Anal. Chem., 60, 2354(1988).
- 25) J.A.G. Mesa, P. Linares, M.D.L. Castro, M. Valcarcel : Anal. Chim. Acta, 235, 441(1990).
- 26) C. Thommen, A. Fromageat, P. Obergfell, H.M. Widmer : Anal. Chim. Acta, 234, 141(1990).
- 27) S. Motomizu, M. Kobayashi : Anal. Chim. Acta, 261, 471(1992).
- 28) J. Toei : Talanta, 36, 691(1989).
- 29) J.L. Manzoori, A. Miyazaki : Anal. Chem., 62, 2457(1990).
- 30) T. Sakai, Y.S. Chung, N. Ohno, S. Motomizu : Anal. Chim. Acta, 276, 127(1993).
- 31) T. Sakai : Analyst, 117, 211(1992).
- 32) K. Kimura, S. Iketani, H. Sakamoto, T. Shono : Analyst, 115, 1251(1990).
- 33) 本水昌二, 米田直生, 岩知道正 : 分析化学, 37, 642(1988).
- 34) D.T. Burns, N. Chimpalee, M. Harriott : Anal. Chim. Acta, 217, 177(1989).
- 35) T. Sakai : Analyst, 116, 187(1991).
- 36) T. Kumamaru, Y. Nitta, F. Nakata, H. Matsuo, M. Ikeda : Anal. Chim. Acta, 174, 183(1985).