

界面活性剤のフローインジェクション分析法

正留 隆・今任稔彦*

有明工業高等専門学校物質工学科：〒836 福岡県大牟田市東萩尾町 150

*九州大学工学部化学環境工学講座：〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1

Flow injection analysis of surfactants

Takashi Masadome and Toshihiko Imato*

Department of Chemical Science and Engineering, Ariake National College of Technology, Higashi-Hagio, Omuta, Fukuoka 836, Japan.

*Laboratory of Environmental and Chemical Sciences, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka 812, Japan.

The determination of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous solutions is very important in the field of process control of surfactants, monitoring of environmental water and so on. This review summarizes methods for the determination of anionic, cationic and nonionic surfactants by the flow injection analysis based on colorimetry, fluorimetry, atomic absorption spectrometry, mass spectrometry, chemiluminescence detection and electrochemical methods reported in the period from 1984 to 1995.

1. はじめに

2. 陰イオン性界面活性剤の FIA 法

- 2.1 バッチ系での陰イオン性界面活性剤の定量法
- 2.2 FIA 溶媒抽出-吸光(蛍光)光度法
- 2.3 FIA 溶媒抽出-AAS 法
- 2.4 水溶液での反応を用いる方法
- 2.5 電気化学的分析法
 - 2.5.1 イオン電極法
 - 2.5.2 その他の電気化学的測定法

2.6 その他の分析法

3. 陽イオン性界面活性剤の FIA 法

- 3.1 バッチ系での陰イオン性界面活性剤の定量法
- 3.2 FIA 溶媒抽出-吸光光度法
- 3.3 FIA 溶媒抽出-AAS 法
- 3.4 水溶液での反応を用いる方法
- 3.5 電気化学的分析法(イオン電極法)

4. 非イオン性界面活性剤の FIA 法

- 4.1 バッチ系での陰イオン性界面活性剤の定量法
- 4.2 FIA 溶媒抽出-吸光(蛍光)光度法
- 4.3 水溶液での反応を用いる方法
- 4.4 電気化学的分析法(イオン電極法)
- 4.5 その他の分析法

1. はじめに

界面活性剤は、乳化剤、消毒剤、殺菌剤や洗剤などに広く利用されている。その消費量の増大は河川水や生活排水などの汚染を引き起こしつつある。従って界面活性剤の定量は水質管理上の重要な項目となっており、その迅速で簡易かつ高感度な分析法の開発が要望されている。界面活性剤の微量分析法については、これまでに成書¹⁻³⁾並びに総説⁴⁻¹⁰⁾として報告されている。ここでは、これまでに報告されているバッチ分析法について簡潔にまとめるとともに、界面活性剤の迅速分析の観点から、分析法の迅速化と自動化の容易さから注目されているフローインジェクション分析 (FIA) 法を適用した界面活性剤の分析例について述べる。

2. 陰イオン性界面活性剤の FIA 法

2.1 バッチ系での陰イオン性界面活性剤の定量法

陰イオン性界面活性剤の定量法としては、メチレンブルー (MB) による溶媒抽出/吸光光度法が JIS 法¹¹⁾に採用されている。しかしながら、実際には操作が煩雑であること、多量のクロロホルムを使用すること、呈色が不安定であること、さらには陰イオン性界面活性剤以外の物質 (メチレンブルー活性物質, Methylene Blue Active Substances, MBAS) も抽出されてしまうなどの問題点があるとされている。本水ら¹²⁾は、エチルバイオレットと陰イオン性界面活性剤とのイオン対をトルエンに抽出する溶媒抽出/吸光光度法を報告している。この方法は、陰イオン性界面活性剤のみを抽出するため、メチレンブルー法に比べて MBAS の妨害を受けないとされている。この方法は、1993年に制定された新しい JIS 法¹¹⁾に採用されている。また田口ら¹³⁾はビス (2-(5-クロロ-2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノール) コバルト (Ⅲ) と陰イオン性界面活性剤とのイオン対をベンゼンに抽出する溶媒抽出/吸光光度法を報告している。この方法は、陰イオン性界面活性剤 (スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルイオン) に対する検出下限濃度が $1\mu\text{g L}^{-1}$ であり極めて高感度である。なおこの方法を簡易測定キットとして実用化したものが、同仁化学研究所より市販されている。Barroso ら¹⁴⁾は、サフラニン-T と陰イオン性界面活性剤とのイオン対をクロロホルムに抽出し、クロロホルム中のサフラニン-T の蛍光を測定する溶媒抽出-蛍光光度法を報告している。また今坂ら¹⁵⁾はローダミン 800 をイオン会合試薬とし、抽出溶媒として m-キシレンを用いた半導体レーザー励起蛍光光度法を用いた陰イオン性界面活性剤の定量法を報告している。0.1 μM オーダーの定量が可能である。中村らは¹⁶⁾、カリウム-ジベンゾ-18-クラウン-6 錯陽イオンと陰イオン性界面活性剤とのイオン対をメチルイソブチルケトン (MIBK) に抽出し、MIBK 中のカリウムイオンを原子吸光分析 (AAS) 法により分析することにより、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンなどの陰イオン性界面活性剤を分析する方法を報告している。横山ら¹⁷⁾は、塩基性色素であるアクリジンオレンジの蛍光が陰イオン性界面活性剤の共存によって消光されることを利用して、陰イオン性界面活性剤の定量法を開発している。

2.2 FIA 溶媒抽出-吸光（蛍光）光度法

本水¹⁸⁾は、FIA-溶媒抽出法を行うための抽出 FIA 装置やその組み立て方ならびに注意点などを本誌で解説している。また、本水ら¹⁹⁾は、8 種類の陽イオン染料をイオン会合試薬とする溶媒抽出-吸光光度法によって、陰イオン性界面活性剤の定量を行っている。イオン会合試薬としてメチレンブルーを、抽出溶媒として1,2-ジクロロベンゼンを用いた場合が最適であったとしている。試料分析速度は1時間当たり20サンプルである。試料量が300 μ Lの場合、検量線の上限濃度は30 μ Mで、検出下限濃度は約0.01 μ Mである。用いたフロー系を Fig.1 に示す。配管には内径0.5mm のテフロン(PTFE)チューブを用いている。試薬液、キャリア（蒸留水）及び抽出溶媒（1,2-ジクロロベンゼン）を二つのダブルプランジャーポンプを用いて、それぞれ0.8mL min⁻¹の流量で送液する。6方バルブを用いてキャリア流れに試料溶液を導入する。試料はM点で試薬溶液と混合し、この混合溶液はさらにゼグメンタ(Scg)と呼ばれる分節器の所で抽出溶媒と合流する。水相と有機相がゼグメントを作って、抽出コイル(EC)を流れる間に、試料中の界面活性剤は有機相に抽出される。このゼグメントの流れが多孔性テフロン膜が挟まれた相分離器(PS)を通過する際に有機相のみが膜を通過する。分相された有機相をマイクロフローセル（光路長10mm, 18 μ L）付きの分光光度計（Shimadzu UV-140-02）に導き、波長658nmの吸光度を測定する。標準試料について得られたピーク状信号のピーク面積を試料濃度に対してプロットして検量線を作成し、これを用いて試料中の陰イオン性界面活性剤の定量を行なう。また分析条件を Table 1 に示した。Valleら²⁰⁾

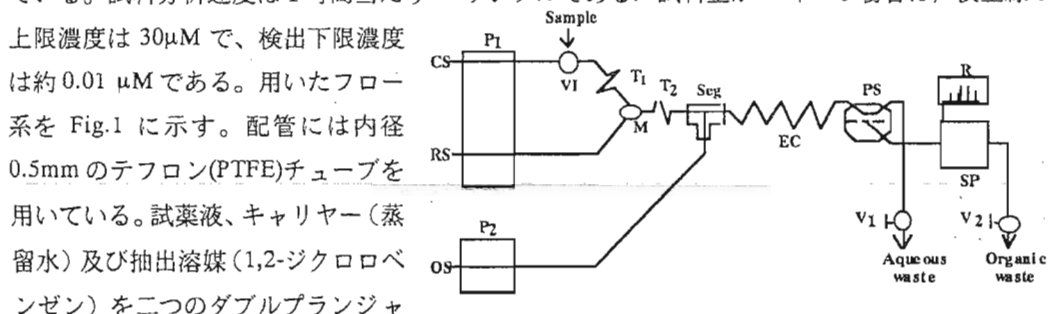


Fig. 1 Schematic diagram of the flow injection system¹⁹⁾
 CS: carrier solution, RS: reagent solution, OS: extraction solvent, P₁, P₂: pump, VI: six-way injection valve, T₁: connection tubing, T₂: mixing tubing, M: Y-connector, Seg: segmentor (T-connector), EC: extraction coil, PS: phase separator, SP: spectrophotometer, R: recorder and/or integrator, V₁, V₂: needle valves

Table 1 Conditions used for the determination of anionic surfactant (see Fig.1 flow diagram)¹⁹⁾

Connection tubing(T ₁)	3cmX0.5mm i.d.
Mixing coil(T ₂)	5cmX0.5mm i.d.
Extraction coil	300cmX0.5mm i.d.
Sample injection volume	300 or 100 μ L
Flow rate	
carrier stream	0.8ml min ⁻¹
reagent stream	0.8ml min ⁻¹
extraction solvent stream	0.8 ml min ⁻¹
Flow-through cell(18 mL)	10mm path length
Chromogenic reagent solution	methylene blue, 5x10 ⁻⁵ M Na ₂ SO ₄ , 0.1M, pH=5
Extraction solvent:	o-Dichlorobenzene
Wavelength of detection	658nm
Linearity of calibration graph	
sample injection volume 300 mL	0-3x10 ⁻⁵ M
sample injection volume 100 mL	0-7x10 ⁻⁵ M

これを用いて試料中の陰イオン性界面活性剤の定量を行なう。また分析条件を Table 1 に示した。Valleら²⁰⁾

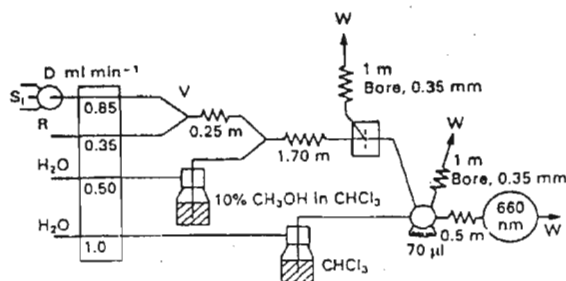


Fig. 2 Manifold for the determination of low levels of anionic surfactants.²⁰⁾
 S: Sample, R: methylene blue reagent, and W, waste. All tubing is 0.5mm bore, except where indicated otherwise.

は、連続溶媒抽出プロセスを用いる FIA 法によって低濃度の陰イオン性界面活性剤を定量している。Fig.2 に FIA システムを示す。連続的に試料溶液を導入し、導入する試料溶液の濃度を変えるために、レオダイン 5301 diverting valve を用いている。連続的に試料を導入することにより、低濃度の試料に対する再現性を高めている。この方法は、クロロホルム中へのメチレンブルーと陰イオン性界面活性剤とのイオン対抽出反応に基づいている。膜相分離器によって分離された着色したクロロホルム相の光吸収を測定している。10%メタノールの有機相への添加が抽出効率を高める。河川水中の陰イオン性界面活性剤の分析に応用し、メチレンブルーを用いるバッチ法で得られた定量値とよく一致した結果が得られている。

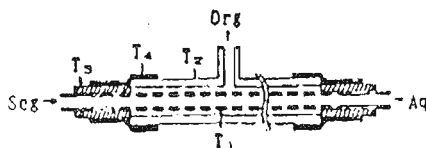


Fig. 3 Phase separator⁽¹⁾
 T₁: microporous PTFE tube, T₂: Pyrex, T₃, T₄: heat shrinkable tube, Seg: segment, Org: organic phase, Aq: aqueous phase

三瀬²¹⁾ は多孔質ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを用いた相分離器を試作し、それを溶媒抽出-FIA 法による陰イオン性界面活性剤の定量に応用した。試作した相分離器の構造を Fig.3 に示す。左方から送られたゼグメント流れは内管の多孔質 PTFE チューブの中を流れる間に、有機相のみが多孔質 PTFE チューブの細孔を通り抜け分離され、有機相はパイレックス管出口から検出器へ送られる。水相は図中右方に送られる。本法により、 $1 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-7}$ M の濃度範囲で陰イオン性界面活性剤の濃度とピーク高の間には良好な直線関係が得られている。また、試作した相分離器は、河川水中の陰イオン性界面活性剤の連続モニタリングに応用されている。相分離器の安定性を調べたところ、37 時間程度は十分安定に作動した。本水ら²²⁾ は、陰イオン性界面活性剤と陽イオン性アゾ染料の間で形成するイオン会合体の有機溶媒への抽出に基づく陰イオン性界面活性剤の FIA 法を報告している。キャリアー液には水を、試薬液には酢酸緩衝液で pH=5 に調整した陽イオン性アゾ染料と硫酸ナトリウムの混合溶液を用いている。また、 $0.8 \mu\text{m}$ のポアサイズをもつ PTFE 膜をはさんだ相分離器を用いている。6 つの陽イオン性アゾ染料といくつかの有機溶媒を検討し、陽イオン性アゾ染料としては、1-メチル-4-(4-ジエチルアミノフェニルアゾ)-ピリジニウム陽イオンが、有機溶媒としてはクロロホルムが最適であることを示した。試料処理速度は、1 時間当たり 30 試料であった。検量線は、注入体積が $300 \mu\text{L}$ の場合 2×10^{-6} M まで、注入体積が $100 \mu\text{L}$ の場合 3×10^{-5} M まで直線となり、検出下限濃度は 1×10^{-8} M であった。本法を河川水中の陰イオン性界面活性剤の分析に適用し、良好な結果を得ている。Hirai²³⁾ は、エチルバイオレットをイオン会合試薬とする陰イオン性界面活性剤の定量法を FIA 法に適用している。まず、5ml の試料から、陰イオン性界面活性剤をエチルバイオレットとのイオン対として、トルエンに抽出し、陰イオン性界面活

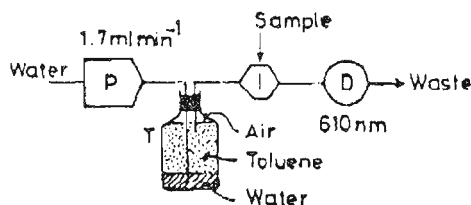


Fig. 4 Schematic diagram of the flow-injection system⁽²³⁾
 (P) peristaltic pump, (T) phase converter, (I) sample injector; (D) flow-through detector.

性剤を濃縮する。この濃縮した陰イオン性界面活性剤のトルエン溶液を Fig.4 に示す FIA システムに導入する。トルエン相の 610nm における吸光度を FIA システムで測定する。トルエンの送液にはトルエンの液だめを設け、これに水を流入させトルエンの安定した流れを作り出している。0.01~0.1ppm の陰イオン性界面活性剤の定量が可能であった。

本水ら²⁴⁾は、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)を用いる陰イオン性界面活性剤の定量のための溶媒抽出-FIA 法を報告している。有機溶媒への抽出された MQ と陰イオン性界面活性剤とのイオン会合体の最大吸収波長はブルーシフトする。その会合体のモル吸光係数は 560nm で $4.5 \times 10^4 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ である。イオン会合試薬としての MQ は実用的には次の利点を持っている。1) 試薬が安定である。2) 最適 pH 範囲が広い。3) 抽出性と感度が高い。4) 有機溶媒への抽出に伴うイオン会合体の最大吸収波長のブルーシフトが大きい。5) 試薬を少なくとも 7 か月間再利用して繰り返し使用できる。フロー系は Fig.1 に示すような一般的な溶媒抽出-FIA 法で用いられるものと同様である。 10^{-7} M レベルの陰イオン性界面活性剤の定量が可能である。以上述べた方法は、有機相と水相を分離する相分離器を用いており、相分離膜の耐久性などに問題がある。そこで、Motomizu ら²⁵⁾は、相分離器を用いず、イオン対抽出を行ったゼグメント流れをそのまま吸光および蛍光検出する FIA 法を報告している。すなわち、水相と有機相のゼグメント列をガラスキャピラリーフローセルに導き on-tube で検出している。イオン会合試薬として電気的に中性であるローダミン B (RB) や 4-MQ を用いている。有機相中のこれらの試薬は、プロトンの存在下で陰イオン性界面活性剤と結合し、吸収や蛍光スペクトルの変化を生じさせる。その抽出反応は、 $R_{\text{org}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{AS}^-_{\text{aq}} = (\text{RH}^+\text{AS}^-)_{\text{org}}$ で表されるとしている。ここで、 R_{org} は有機相中の中性イオン会合試薬、 H^+_{aq} は水相中の水素イオン、 AS^-_{aq} は水相中の陰イオン性界面活性剤、 $(\text{RH}^+\text{AS}^-)_{\text{org}}$ は有機相に抽出されたイオン会合試薬と陰イオン性界面活性剤とのイオン対である。フロー系は、Fig.1 と同様のものを用いている。キャピラリーフローセルはパイレックスガラスチューブ(内径 0.8mm、外径 2mm)で作られている。キャピラリーフローセルの構造を Fig.5 に示す。Fig.5(a) に示すように、キャピラリーチューブはアルミニウムボディに固定されている。可視光は 0.3mm の直径のピンホールを通じてキャピラリーチューブ中心に入射され、透過光は直径 2mm の穴を通じて、最終的にシリコンダイオードで検出される。蛍光測定の場合は、Fig.5(b) に示すように、励起光は幅 0.5mm、高さ 4mm のスリットを通じてキャピラリーチューブ中心に集光される。発生した蛍光の直角方向成分が検出される。定常的ゼグメント流れを達成するために、ゼグメントレギュレーターが用いられている。ゼグメントレギュレーターの構造を Fig.6 に示す。これによりノイズを低減している。しかしながら、相分離器を用いる方法よりも陰

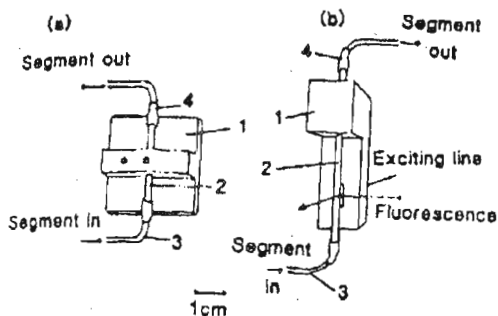


Fig. 5 Capillary flow cells (a) for absorbance measurements and (b) for fluorescence measurements.²⁵⁾ 1, aluminium body; 2, capillary flow cell made of Pyrex glass (0.8mm i.d.x 2mm o.d.); 3, PTFE tubing (0.5mm i.d.x 1.5mm o.d.); 4, Tygon tubing.

イオン性界面活性剤に対する検出限界濃度が高く、検出限界濃度は、4-MQ を用いる吸光度法で 2×10^{-6} M、RB を用いる蛍光法で約 1×10^{-6} M 程度であった。

また、Liuら²⁶⁾によっても、相分離を行わない溶媒抽出 FIA 法が報告された。彼らは、2 波長分光光度計を検出器としている。Fig.7 にフローセルの構造を示す。入射光は二股のガラスファイバー光学束（直径 1mm）の 1 つの支柱からセルに入射する。1 対のかみそりの刃により、光学的スリット幅を $500 \mu\text{m}$ 以下に制御している。その結果、入射光によって照射されるセル体積は 60nl と小さくすることができた。吸光度は反応コイルを構成する PTFE チューブと同じ PTFE チューブ上の末端において、放射状に測定される。本 FIA 法により得られた有機相のゼグメントは長さ 1cm、体積 $1 \mu\text{L}$

であるので、作製した検出器により両相からの信号の検出が高い信頼性をもつとしている。用いられた検出システムは、パーソナルコンピューターに基づくデータ取得を利用した 2 波長分光法に基づく光エミティングダイオードを用いる光学的システムである。2 波長のうちの一つの波長は、水相と有機相ゼグメントの相を認識するために用いられ、他の波長は有機相中の分析対象の濃度をモニターするために用いられる。この新規な 2 波長検出システムにより、水相と有機相ゼグメントの相認識が正確で高い信頼性をもってなされた。その結果、メチレンブルーとのイオン会合体のクロロホルムへの抽出による陰イオン性界面活性剤の定量に適用したところ、 $65 \mu\text{L}$ の試料の注入に対して C-12 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の検出限界 0.03ppm を得ている。

2.3 FIA 溶媒抽出-AAS 法

Valcarcelら²⁷⁾は、陰イオン性界面活性剤と 1,10-フェナントロリン-Cu(II)とのイオン対を MIBK 中に抽出し、その中の Cu(II)を原子吸光度法で分析する溶媒抽出-原子吸光度法の FIA 法への応用を報告している。共存する非イオン性界面活性剤の妨害を受けることなく、 $0.1 \sim 5.0 \text{mg L}^{-1}$ の陰イオン性界面活性剤の定量が可能である。さらにこの方法は、メチレンブルー法とよい相関関係が得られている。マニフォールドは Fig.1 及び Fig.2 とほぼ同様であるが、相分離後の有機相を AAS 計の噴霧器に直接導入している点が異なる。

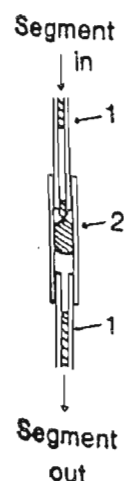


Fig. 6 Segment regulator²⁵⁾.
1, PTFE tubing (0.5mm i.d. x 1.5mm o.d.);
2, PTFE tubing (1.5mm i.d. x 3mm o.d.).

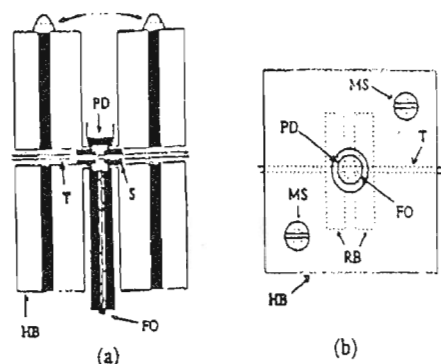


Fig. 7 (a) Vertical nad (b) horizontal cross sectional views of the flow cell²⁶⁾. MS; machine screws holding aluminum holding blocks HB, T: PTFE tube, PD: photodiode, S: slits composed of razor blades RB, FO: fiber optic.

2.4 水溶液中での反応を用いる方法

本水ら²⁸⁾は、酸性染料（プロモクレゾールペーパー；BCP）と陽イオン性界面活性剤との水溶液中での反応を利用する陰イオン性界面活性剤の FIA 法を報告している。この方法は、BCP が陽イオン性界面活性剤と pH8 で反応し、その結果 588nm における BCP の吸光度が減少するが、これに陰イオン性界面活性剤が添加されると、陰、陽イオン性界面活性剤の反応の方が優先し、BCP と陽イオン性界面活性剤との反応が抑制されることに基づいている。陰イオン性界面活性剤の定量に対しては、2 流路のシステムが用いられている。陰イオン性界面活性剤の試料溶液が陽イオン性界面活性剤流れに注入され、一方の流路の BCP を含む試薬液と混合される。588nm における吸光度の増加を測定することにより陰イオン性界面活性剤の定量を行う。このシステムを用いることにより 10^{-5} M 程度の陰イオン性界面活性剤の定量が可能であるが、ブランク溶液に対する応答ピークが高い。この陰イオン性界面活性剤の定量においては 3 流路のシステムを用いる方が感度の面でよく、この場合試料である陰イオン性界面活性剤を水の流れに注入し、この流れを陽イオン性界面活性剤である塩化セチルジメチルベンジルアンモニウム流れと混合し、さらに BCP 試薬溶液と混合する。 10^{-6} M 程度のドデシル硫酸ナトリウム定量が 1 時間当たり 50 試料の分析速度で可能である。

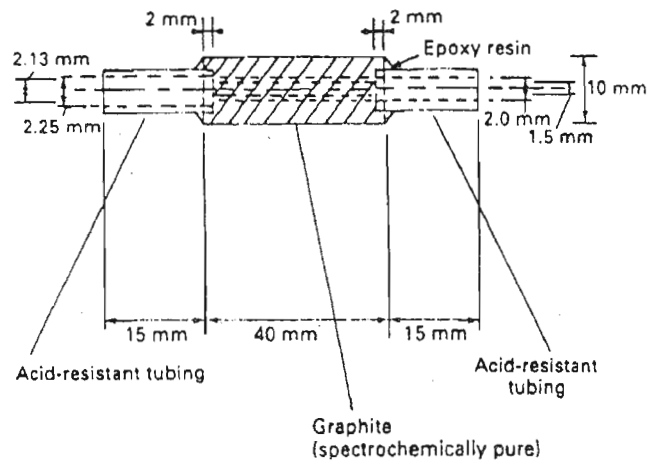


Fig. 8(a) Construction of the flow-through solid substrate electrode²⁹⁾

2.5 電気化学的分析法

2.5.1 イオン電極法

Dowle ら²⁹⁾はフローインジェクション偽滴定法によるイオン性界面活性剤の電位差定量法について報告して

いる。検出器には、フロースルータイプの界面活性剤電極を用いている。陽イオン性界面活性剤を検出対象とする場合、電極はテトラブチルアンモニウムドデシル硫酸塩をイオン交換体とするトリトリールリン酸で可塑化したポリ塩化ビニル (PVC) 膜型電極であり、陰イオン性界面活性剤を検出対象とする場合のそれは、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムペンタ-1-スルホン酸塩をイオン交換体とするトリトリールリン酸で可塑化した PVC 膜型電極である。電極検出器の構造を Fig.8(a)及び(b)に示した。 4×10^{-6} M Hyamine1622 をキャリアー液とした場合、 $10^{-4.5}$ から $10^{-1.5}$ M の濃度範囲においてドデシル硫酸濃度の対数と

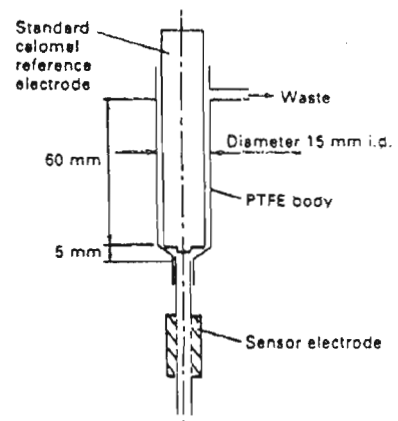


Fig. 8(b) Electrode cell assembly²⁹⁾

ピーク幅の間には良好な直線関係が成立することを明らかにしている。同様に、 4×10^{-6} M ドデシル硫酸をキャリア液とする場合には $10^{-4.5}$ から $10^{-1.5}$ M の濃度範囲の Hyamine 1622 に対して、濃度の対数とピーク幅の間には良好な直線関係が成立することを示している。また、Alonso ら³⁰⁾ は印刷プレート洗浄液中の陰イオン性界面活性剤の濃度をモニターするための FIA 電位差分析法を報告している。全固体型の中空型の PVC 膜型電極が検出器として用いられた。電極感応膜は、4 級アンモニウムイオンとドデシルベンゼンスルホン酸イオンとのイオン会合体をイオン交換体とする *o*-ニトロフェニルオクチルエーテルで可塑化した PVC 膜型電極である。0.3 M 水酸化ナトリウム中の 1×10^{-4} ~ 1×10^{-3} M の濃度範囲の陰イオン性界面活性剤の定量が可能であった。

2.5.2 その他の電気化学的測定法

テンサメトリック的定量法を利用した界面活性剤の FIA 法が Bos ら³¹⁾ により報告されている。フロースルー検出器は、作用電極としての水銀で被覆した金電極を備え、作用電極と参照電極の間に -0.85V の電圧を印加しておく。フロー系は 2 流路系で、一つの流路からキャリア液としての水または 5×10^{-6} M 界面活性剤溶液を流し、他方の流路から支持電解質としての 0.1 M 硫酸ナトリウムを流す。両流路を混合した後、フロースルー検出器でキャパシタンス変化を検出する。測定の原理は、作用電極の電気二重層のキャパシタンスの値が、界面活性剤の吸着によって変化することに基づいている。Triton X-100 のような非イオン性界面活性剤のみならずハイアミン 1622 のような陽イオン性界面活性剤あるいはドデシル硫酸ナトリウムのような陰イオン性界面活性剤を、 10^{-5} ~ 10^{-4} M の濃度範囲で定量している。界面活性剤間の選択性はなかった。検量線は直線ではないが、多項式あるいは cubic spline 関数による近似によって、校正された結果は $\pm 4\%$ の正確さで得られた。サンプリング速度は 1 時間当たり 60 試料であった。

2.6 その他の分析法

Borgerding ら³²⁾ は、連続流れ高速原子衝撃法とタンデム型質量分析法を用いる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LBS)の定量法を開発している。すべての LBS 誘導体の同時分析は、衝突解離を受けやすいすべての LAS に共通である m/z 183 の親イオンをスキャンすることによって行われた。同様に、分枝アルキルベンゼンスルホン酸は、 m/z 197 の親イオンをスキャンすることによって分析している。試料は C18 ディスクによる固相抽出を用いて濃縮された。濃縮した LBS をメタノールで溶出後さらにメタノールを揮発させ適当な体積にしたものを FIA システムに導入する。試料は FIA 法を用いて 1 検体 4 分以下で分析できる。0.5 ~ 50ppb の間での定量は直線性があり、検出限界は 0.5ppb であった。この方法により、廃水処理プラント試料中あるいは河川水中の LAS の濃度を定量できることがわかった。

3. 陽イオン性界面活性剤のFIA法

3.1 バッチ系での陰イオン性界面活性剤の定量法

陽イオン性界面活性剤の定量法としては、ブロモフェノールブルー(BPB)やオレンジⅡあるいはメチルオレンジなどの陰電荷をもつイオン会合試薬を利用する溶媒抽出/吸光光度法などが報告されている。以下に陽イオン性界面活性剤の定量法を方法別に述べる。Simonら³³⁾は、ヘキサデシルピリジニウムイオンなどの陽イオン性界面活性剤とメチルオレンジとのイオン対を、クロロホルムに抽出する溶媒抽出/吸光光度法を報告している。この方法の検出限界濃度は、約1ppmである。陽イオン性界面活性剤に対する検出感度が比較的低いのは、陽イオン性界面活性剤と陰イオン性色素とのイオン対の有機溶媒への抽出性が比較的低いためである。しかしながら最近では、抽出性を向上させ、高感度化のための研究が報告されている。

酒井ら³⁴⁾は、BPBやブロモクレゾールグリーン(BCG)の陰イオン性色素と一定量のキニーネが共存する溶液に陽イオン性界面活性剤を加えると、色素、キニーネ、陽イオン性界面活性剤の間で3元イオン会合体が形成され有機溶媒に定量的に抽出されることを見いだしている。このことを陽イオン性界面活性剤の定量に応用している。また田口ら³⁵⁾は、ビス-2-(5-ブromo-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルホプロピルアミノ)フェノラートコバルト(Ⅲ)ナトリウム塩(Co-5-Br-PAPS)をイオン会合試薬とし、クロロホルムを抽出溶媒とする3級アミン及び陽イオン性界面活性剤の溶媒抽出/吸光光度法を報告している。pH2では、陽イオン性界面活性剤とプロトン化したアルキルアミンがどちらも抽出される。一方、pH11では陽イオン性界面活性剤のみが抽出される。抽出する際の試料溶液のpHを変えることにより、陽イオン性界面活性剤と3級アミンの分別定量が可能になる。ゼフィラミン、ベンゼトニウム、ヘキサデシルピリジニウムイオンに対して、0.1 μM ~2 μM の濃度範囲で検量線は直線となり、検出下限濃度は約10nMである。この方法は、無機の陰、陽イオンの妨害はほとんど受けない。しかしながら、陰イオン性界面活性剤の妨害は大きい。佐野ら³⁶⁾は、ルモガリオンと陽イオン性界面活性剤とのイオン対をジクロロメタンに抽出し、さらにその抽出液にAl(Ⅲ)水溶液を加えてAl(Ⅲ)-ルモガリオン錯体より発する蛍光を陽イオン性界面活性剤の定量に利用する方法を報告した。pH3~7.5の範囲では、ルモガリオンは、陽イオン性界面活性剤とともに抽出される。中性領域よりもやや高いpH領域(pH7.3)では、アミンの妨害を受けずに陽イオン性界面活性剤のみが抽出される。この方法の陽イオン性界面活性剤の定量範囲は、10~100 $\mu\text{g L}^{-1}$ である。西田ら³⁷⁾は、メチルオレンジ(MO)が水溶液中で陽イオン性界面活性剤と定量的に結合し、その結果MOの吸光度が減少し、その減少量から陽イオン性界面活性剤の定量ができることを報告している。また、Wolfbeisら³⁸⁾は陽イオン性界面活性剤の共存により8-オクタデシルオキシピレン-1,3,6-トリスルホネートの蛍光が消光することを利用した陽イオン性界面活性剤の定量法を報告している。約40~400 $\mu\text{g L}^{-1}$ の陽イオン性界面活性剤の定量が可能である。

3.2 FLA 溶媒抽出-吸光光度法

宮路ら³⁹⁾は、2.1 節で述べた BPB を用いる酒井らの陽イオン性界面活性剤の分析法を FIA 法に応用している。ベンザルコニウム定量のフローシステムを Fig.9 に示す。流路は 4 流路系で、キャリアー溶液(CS)には pH7.5 のリン酸塩緩衝液を流量 0.75 mL min^{-1} で流し、その流路に試料溶液 $100 \mu\text{L}$ を六方バルブから注入する。試薬液として、RS₁ から 0.1 mM キニーネ溶液を、RS₂ から $50 \mu\text{M}$ BPB 溶液を共に流量 0.25 mL min^{-1} で送液する。注入した試料溶液と 2 種類の試薬液は反応コイル R₂ で混合され、BPB、キニーネ、陽イオン性界面活性剤の 3 元イオン会合体が生成する。抽出溶媒(OS)である 1,2-ジクロロエタン(DCE)は 1.25 mL min^{-1} で送液され、上記水溶液相と共にゼグメンター(SG)に導入され、ゼグメントが形成される。水相中の 3 元イオン会合体は RS₃ 中で有機相に抽出され、有機相は多孔質ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜(孔径 $0.5 \mu\text{m}$) を利用した相分離器(PS) で分離され、その発色有機相を吸光光度検出器に導き、 610 nm の吸光度を検出する。相分離器での有機相の回収率を高めるために、R₄ に内径 0.5 mm 、長さ 3 m のバックプレッシャーコイルを用いている。ここでは Fig.10 に示す型の相分離器を用いている。ベンザルコニウム濃度が $20 \sim 150 \mu\text{M}$ の範囲で検量線は良好な直線を示し、定量下限濃度は $5 \mu\text{M}$ である。

酒井⁴⁰⁾は、イオン対抽出とイオン会合体のサーモクロミズムを用いた FIA 法により、塩化セチルピリジニウムと塩化ベンザルコニウムの選択的で迅速な定量法を報告している。用いたフロー系を Fig.11 に示す。温度を制御できるフローセルを作製している。共存するアミンとテトラブロモフェノールフタレインエチルエステル陰イオン(TBPE)との間に形成されたイオン会合体の吸光度がフローセルの温度を上昇させることにより著しく小さくなるので、フローセルの温度を上昇させることにより、セチルピリジニウムと塩化ベンザルコニウムに対する選択性を改善することができる。アミン会合体による妨害は、吸光

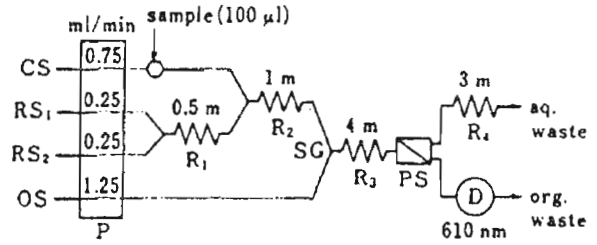


Fig. 9 Extraction-FIA system for benzalkonium determination³⁹⁾
 CS: phosphate buffer solution (pH 7.5); RS₁: $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ quinine standard solution; RS₂: $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ BPB in buffer solution; OS: 1,2-dichloroethane; R₁: mixing coil (0.5mm i.d. x 0.5m); R₂: reaction coil (0.5mm i.d. x 1m); R₃: extraction coil (0.5mm i.d. x 4m); R₄: backpressure coil (0.5mm i.d. x 3m); SG: segmentor; PS: phase separator; D: spectrophotometer; P: pump

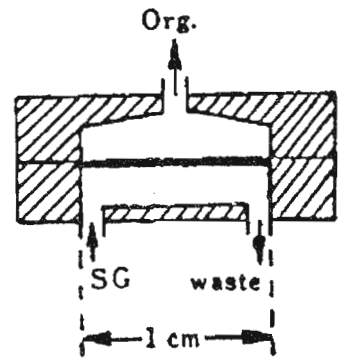


Fig. 10 Phase separators with microporous PTFE membrane³⁹⁾

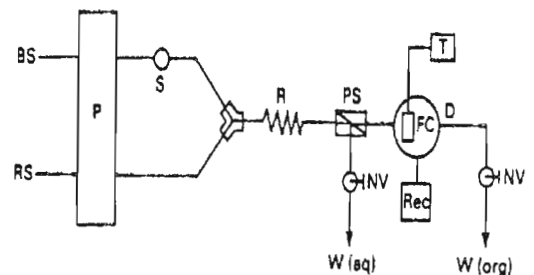


Fig. 11 Schematic diagram of the flow system for the determination of quaternary ammonium salts⁴⁰⁾.
 BS, buffer solution (pH 12.5); RS, reagent solution ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$ TBPE · H in dichloroethane); P, pump (flow rate, 0.8 mL min^{-1}); S, sample injector (sample volume $140 \mu\text{L}$); R, reaction tubing (0.5mm i.d. x 2m); PS, phase separator; FC, thermo-controlled micro-scale flow cell; D, spectrophotometric detector; T, thermo-controller; Rec, recorder; NV, needle valve; W, waste.

度測定を 45°C で行うことにより除去できる。本法により、 $5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ M の濃度範囲の塩化セチルピリジニウムと塩化ベンザルコニウムの定量が、1 時間当たり 50~60 試料の分析速度で可能であった。

また酒井⁴¹⁾らは、陽イオン性界面活性剤が 1,2-ジクロロエタン中のプロモクロロフェノールブルーおよびクイニンと反応し、青色の 3 元錯体を形成することを利用した陽イオン性界面活性剤の溶媒抽出-FIA 法について報告している。用いたフロー系は、文献 39 で用いたものと同じものである。本法により、1 時間当たり 30 試料の試料処理速度で、 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$ M の濃度範囲のベンゼトニウムの定量が可能であった。共存物の影響を検討したところ、スパーテインとアクリノール以外のほとんどのアミンは、ベンゼトニウムの定量に対して妨害を示さないことを明らかにしている。

3.3. FIA 溶媒抽出-AAS 法

Varcarcel ら⁴²⁾は、陽イオン性界面活性剤と陰イオンであるテトラチオシアナトコバルト(II)酸イオンとのイオン対を 4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)に抽出し、MIBK 中のコバルト(II)を AAS 法で定量し、間接的に陽イオン性界面活性剤を定量する方法を FIA 法に應用している。ドデシルトリメチルアンモニウムイオンに対して、 $0.4 \sim 9.0 \text{ mg L}^{-1}$ の濃度範囲で検量線は直線となり、検出下限濃度は 0.13 mg L^{-1} である。分析速度は 1 時間当たり 35 ± 5 試料である。目的の陽イオン性界面活性剤試料中に対して、通常金属イオン、陰イオン及び非イオン性界面活性剤が 100 倍程度過剰に共存しても、陽イオン性界面活性剤の定量に妨害を受けない。陰イオン性界面活性剤の共存は 20 倍程度過剰まで許容できる。しかしながら、 Cu^{2+} イオンの妨害は大きい。Fig.12 に FIA 系を示す。試料が連続的に系に送液され、キャリア液と混合される。Fig.12 のように、MIBK の入った置換瓶に水を送液することによって MIBK 流れを送液する。試料とキャリア液の混合流れは、この MIBK の流れとセグメンター部に合流し、ここで MIBK 相と水相にセグメント化される。そうして、水相と MIBK 相が交互に並んだゼグメント流れが抽出コイルを移動していく間に、水相中の陽イオン性界面活性剤とテトラチオシアナトコバルトのイオン対は MIBK 相に抽出される。ゼグメント流れは相分離器で MIBK 相と水相に分離される。130 μL の有機相が原子吸光装置に導入される。有機相中のコバルトの濃度を AAS 装置で定量する。

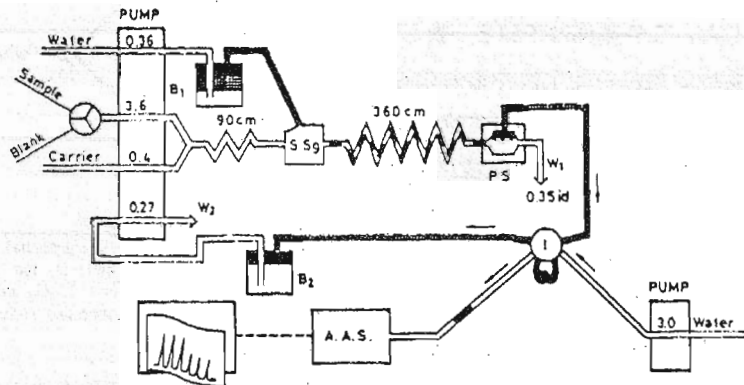


Fig. 12 Manifold for the determination of cationic surfactants⁴²⁾. All tubes are of teflon (0.5mm i.d. except where otherwise stated). Ssg, solvent segmentor, PS, phase separator, W, waste, flow rates in ml min^{-1}

3.4 水溶液中での反応を用いる方法

本水ら⁴³⁾はテトラプロモフェノールフタレインエチルエステルの酸型 (TBPE · H) と4級アンモニウムイオンとのイオン会合体をトリトン X-100 のミセルに抽出する反応をFIA法に適用している。用いたFIAシステムをFig.13に示した。 $10^{-6} \sim$

10^{-5} Mのゼフィラミンや数種の4級アンモニウム塩の定量が可能である。この方法は有機溶媒を用いないので簡便である。

また、本水ら²⁸⁾は、酸性染料と陽イオン性界面活性剤との水溶液中での反応を利用する陽イオン性界面活性剤のFIA法を報告している。この方法は、陽イオン性界面活性剤がpH8でプロモクレゾールパープル(BCP)と反応し、その結果588nmにおける吸光度が減少することに基づいている。陽イオン性界面活性剤の定量に対しては2流路のシステムが用いられており、陽イオン性界面活性剤の試料溶液が水の流れに注入され、一方の流路のBCPを含む試薬液と混合される。588nmにおける吸光度の減少を測定することにより定量を行う。1時間当たり20試料の分析速度で、 10^{-5} M程度の陽イオン性界面活性剤の定量が可能である。

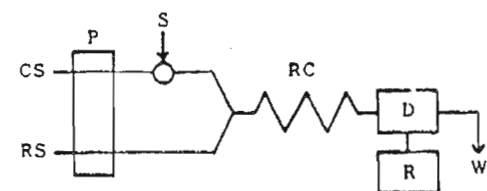


Fig. 13 Schematic diagram of flow system⁴³⁾
CS: carrier solution(water); RS: reagent solution, [2.0×10^{-5} M TBPE, 0.02% Triton X-100, 0.2M acetate buffer (pH 4.0)]; P: double plunger pump (0.8 ml min^{-1}); S: sample injection ($120 \mu\text{l}$); RC: reaction coil ($0.5 \text{ mm} \times 1 \text{ m}$); D: detector (Soma S-3250, 605nm), R: recorder, W: waste.

3.5 電気化学的分析法 (イオン電極法)

著者ら^{44,45)}は、イオン交換体を加えていない可塑化ポリ塩化ビニル (PVC) 膜型電極の界面活性剤イオンに対する応答性と電極感応膜組成 (可塑剤の種類と高分子支持体) との関係について検討したところ、*o*-ニトロフェニルオクチルエーテル(*o*-NPOE)で可塑化したPVC膜型電極が陽イオン性界面活性剤のみならず陰イオン性界面活性剤にも良好に応答することを見いだした。この電極は予測と一致して、電極の電位の安定性や寿命の点で十分実用性の高い基本的特性を持っており、さらに、本電極が下水や河川水などの環境水中の陰イオン性界面活性剤の定量に適用できることが分かった。また、このように、この電極は陽イオン性界面活性剤にも

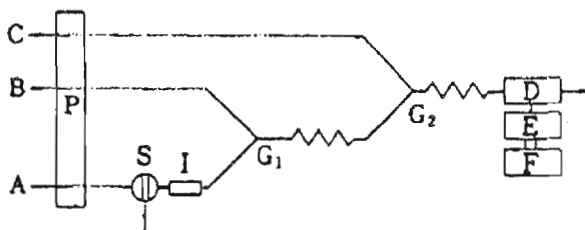


Fig. 14 Diagram of the FIA⁴⁶⁾
A: carrier solution; B: baseline potential supporting electrolyte solution; C: distilled and deionized water; D: ion selective electrode detector; E: potentiometer; F: recorder; G₁, G₂: mixing point; P: pump, S: sample injector; I: column packed with ion-exchange resin

応答するので、この電極をFIA法による陽イオン性界面活性剤の定量⁴⁶⁾について検討した。本電極は陰、陽イオン性界面活性剤に両方とも応答するので、陽イオン性界面活性剤の定量に陰イオン性界面活性剤の妨害を受けるので、フロー系に陰イオン交換樹脂カラムを組み込み、陰イオン性

界面活性剤を吸着除去している。用いたフロー系及びフローセルをそれぞれ Fig.14 及び Fig. 15 に示す。電極は $0.5 \sim 10 \mu\text{M}$ の濃度範囲のドデシルトリメチルアンモニウムイオンに対して、 $45 \text{ mV decade}^{-1}$ の直線的電位応答を示し、検出下限濃度は約 10 nM である。この方法の河川水中の陽イオン性界面活性剤定量の適用性を調べた。河川水に既知量のドデシルトリメチルアンモニウムイオンを添加してその回収率を求めたところ、回収率は $98 \sim 108 \%$ であり、本法がこの種の実試料に適用できることがわかった。

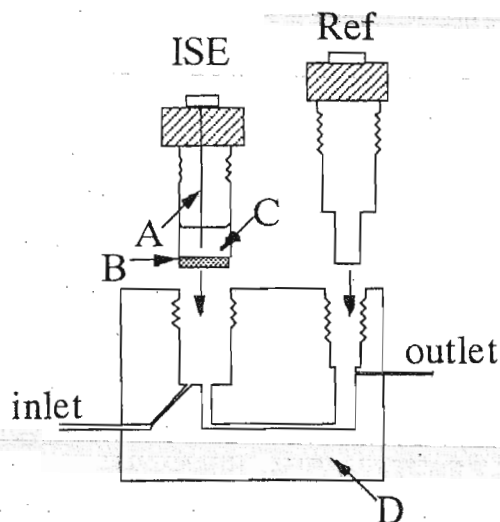


Fig. 15 Flow-through type PVC membrane electrode detector
A: Ag-AgCl electrode, B: PVC sensing membrane, C: inner solution, D: electrode body

4. 非イオン性界面活性剤の FIA 法

4.1 バッチ系での陰イオン性界面活性剤の定量法

非イオン性界面活性剤の定量法は、非イオン性界面活性剤がカリウムイオンなどの陽イオンと錯陽イオンを形成し、それがピクリン酸等のマーカーとなる陰イオンとイオン対を作り、さらにそのイオン対がベンゼン等の有機溶媒に抽出されることを利用している。以下に述べるように、マーカーとなる陰イオンの塩としてはテトラチオシアナトコバルト(II)酸アンモニウム、ピクリン酸カリウムおよびテトラブロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム塩(K-TBPE)などが用いられ、それらの検出には吸光光度法や AAS 法などが用いられている。Greff ら⁴⁷⁾ は、テトラチオシアナトコバルト(II)酸アンモニウム(TTCA)と非イオン性界面活性剤との錯体をベンゼンに抽出し、ベンゼン相の吸光度を測定する溶媒抽出/吸光光度法を報告している。この方法によって、 $1 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ の非イオン性界面活性剤の定量が可能である。またこの方法は、JIS 法¹¹⁾にも採用されている。三浦ら⁴⁸⁾は上述の JIS 法を再検討し、イオン性界面活性剤の妨害を軽減する方法を提案している。すなわち、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の混合溶液にベンゼンを加えて振り混ぜると、非イオン性界面活性剤は容易に有機層に抽出分離される。有機層中の非イオン性界面活性剤を TTCA 法で定量する。この方法により、市販の合成洗剤及び河川水中の $0.2 \sim 90 \text{ mg L}^{-1}$ の非イオン性界面活性剤を数倍程度過剰のイオン性界面活性剤の共存下で定量できる。

村井⁴⁹⁾は、チオシアン酸-Fe(III)と非イオン性界面活性剤との錯体を 1,2-ジクロロエタンに抽出し、有機相の吸光度を測定する方法を報告している。足立ら⁵⁰⁾は、TTCA を用いる非イオン性界面活性剤の吸光光度定量法を AAS 法に適用している。すなわち、非イオン性界面活性剤とともに溶媒抽出された錯体中のコバルト(II)を AAS 法で分析し、間接的に非イオン性界面活性剤を定量する方法を報告している。この方法は、通常は無機イオン及び数倍程度過剰に共存するイオン性界面活性剤の妨害を受けない。また定量下限濃度は $1 \mu\text{g L}^{-1}$ であり、吸光法に比べ

て50倍程度高感度である。

4.2 FIA 溶媒抽出-吸光(蛍光)光度法

Leon-Gonzalesら⁵¹⁾は、非イオン性界面活性剤とピクリン酸カリウムとのイオン会合体を1,2-ジクロロエタンに抽出し、有機相の吸光度を測定することによって、非イオン性界面活性剤の定量を行う方法をFIA法へ応用している。用いたフロー系をFig.16に示す。イオン性ならびに両性界面活性剤の妨害は、陽イオン交換樹脂ならびに陰イオン交換樹脂を充填したカラムをフロー系に組み込むことによって、吸着除去している。このカラムの使用によって、陰イオン性界面活性剤は300倍、陽イオン性界面活性剤は260倍、両性界面活性剤は80倍まで過剰に共存しても、非イオン性界面活性剤の定量を妨害しないことを明らかにしている。0.04~1.0mg L⁻¹のトリトン型の非イオン性界面活性剤の定量が可能であり、検出限界は約0.01mg L⁻¹であった。非イオン性界面活性剤とテトラブロモフェノールフタレインエチルエステルのカリウム塩との間で形成された着色したイオン会合体の1,2-ジクロロエタンへの抽出に基づくポリオキシエチレン型非イオン性界面活性剤のFIA法が報告された⁵²⁾。検出波長は609nmである。トリトンX-100に対する定量濃度範囲は、2~60ppmであった。本法の再現性は、相対標準偏差が1.0%以内と良好であった。

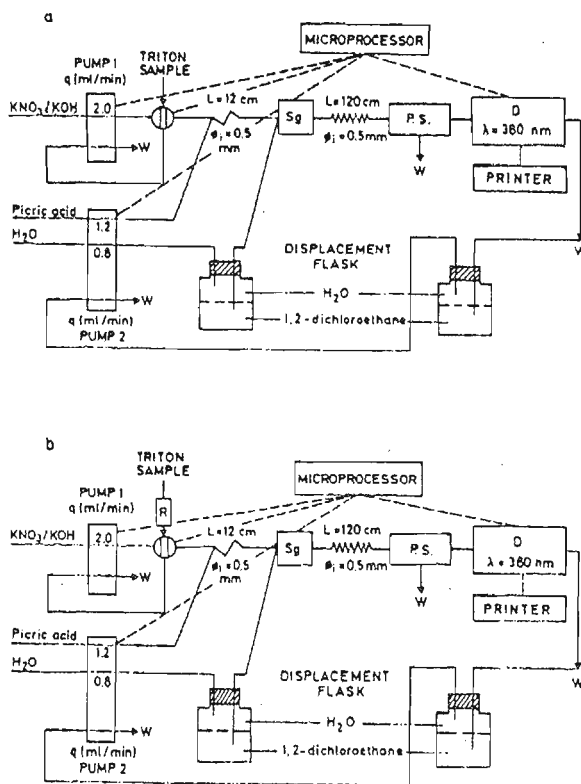


Fig. 16 Schematic diagram of flow system⁵¹⁾
(a) without column; (b) with column.

4.3 水溶液中での反応を用いる方法

Leon-Gonzalesら⁵³⁾は、アリザリンフローリンブルー(AFB)の吸収スペクトルが非イオン性界面活性剤共存下で浅色効果を引き起こすことを利用したトリトン型非イオン性界面活性剤のFIA法を報告している。用いたフロー系をFig.17に示す。イオン交換樹脂カラムを用いてイオン性界面活性剤の妨害を除去している。アンバーライトXAD-4吸着樹脂カラムを用いることにより、トリトン型以外の非イオン性界面活性剤の妨害を除去するとともに、トリトン型非イオン性界面活性剤の濃縮を行っている。イオン交換樹脂カラムを用いた場合には、70倍程度過剰に共存するイオン性界面活性剤の妨害を受けることなく、0.2~12.0mg L⁻¹の濃度範囲のトリトン

型非イオン性界面活性剤の定量が可能である。吸着カラムを用いた場合には、150 倍程度過剰に共存するトリトン型以外の非イオン性界面活性剤の妨害を受けることなく、 $3.0\sim 110\ \mu\text{g L}^{-1}$ の濃度範囲のトリトン型非イオン性界面活性剤の定量が可能である。XAD-4 樹脂の濃縮効果のため、100 倍程度感度が向上している。

4.4 電気化学的分析法 (イオン電極法)

著者ら^{54,56)}は、金属イオンの存在下では非イオン性界面活性剤が、陽イオン性界面活性剤と同様な挙動を示すことを利用して、イオン交換体を加えていない可塑化ポリ塩化ビニル (PVC) 膜型

電極を検出器とする非イオン性界面活性剤の FIA 法を報告した。フローシステム及び電極検出器はそれぞれ Fig.14 及び Fig.15 に示したものとほぼ同様のものを用いている。示したものと同一のものを用いている。陰、陽イオン性界面活性剤は非イオン性界面活性剤の定量を妨害するので、イオン性界面活性剤を吸着除去するための陰、陽イオン交換樹脂カラムをこのシステムに組み入れている。この電極はトリトン X-100 に対して $40\ \mu\text{M}\sim 0.5\ \text{mM}$ の濃度範囲で濃度とピーク高さの間に傾き $40\ \text{mV decade}^{-1}$ の直線関係を示し、検出下限濃度は $1\times 10^{-5}\ \text{M}$ である。この方法は市販洗剤中の非イオン性界面活性剤の定量に適用可能であることを示している。

4.5 その他の分析法

Lancaster ら⁵⁷⁾は化学発光検出による海水中の脂肪族アミンエトキシレート型非イオン性界面活性剤の FIA 法について報告している。この方法は、増感液としてのローダミン B の存在下で、pH 10.5 における次亜塩素酸ナトリウムによる 3 級アミン基の酸化によって生じる化学発光を測定することに基づいている。この方法は、3 級アミン基がない非イオン性界面活性剤には適用できない。しかし、本法により海水中の $0\sim 50\ \text{mg L}^{-1}$ の非イオン性界面活性剤が定量でき、検出限界は $3\ \text{mg L}^{-1}$ である。なお、Schroder⁵⁸⁾は、マススペクトル法を利用した陰、陽、非イオン性界面活性剤の FIA 法を検討している。これにより、生物学的排水処理プラントからの排液中の除くことのできない極性の有機化合物の検出・同定・定量法を確立している。すなわちザーモスプレーインターフェイスと結合されたマススペクトル (MS)、タンデムマススペクトル (MS-MS) 検出による FIA 法と LC 法が行われた。これらの結果は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸に加えて非イオン性界面活性剤とその代謝生成物が汚染物質の主なものであることを示した。非イ

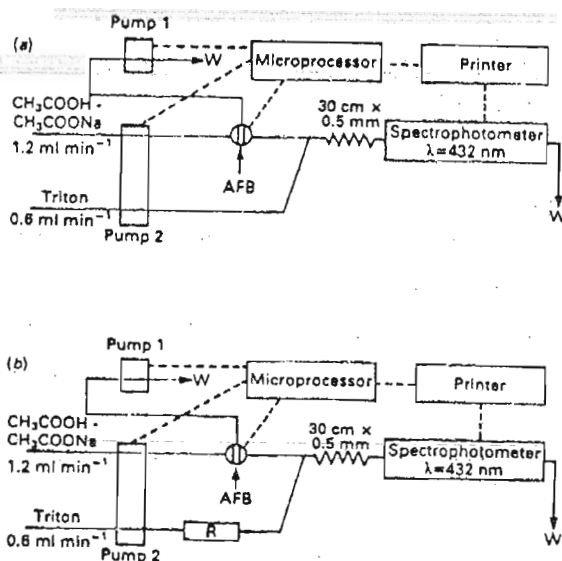


Fig. 17 Schematic diagram of the flow system⁵¹⁾
(a) without a column; and (b) with a column. R, Resin; and W, waste

オン性界面活性剤の生物化学的分解生成物の確認は、FIA-MS-MSとLC-MS-MSの両方によって行った。この化合物の定量は、selected-ion monitoring (SIM) モードを用いたFIA-MSとLC-MS標準添加分析によって行われた。

引用文献

- 1) 北原文雄, 早野茂雄, 原 一郎編, "界面活性剤の分析と試験法", 講談社サイエンティフィック, 講談社 (1982).
- 2) 界面活性剤分析研究会編, "新版 界面活性剤分析法", 幸書房 (1987).
- 3) 北原文雄他, "オリジナルチャートによる界面活性剤の分離・分析技術", 技術情報協会 (1994).
- 4) 永井敏雄, 杉山豊樹, *ぶんせき*, **1980**, 25.
- 5) 辻 和郎, *ぶんせき*, **1982**, 374.
- 6) 辻 和郎, *ぶんせき*, **1985**, 178.
- 7) 鈴木雄二, 辻 和郎, *ぶんせき*, **1989**, 121.
- 8) 足立昌子, 小林 正, *衛生化学*, **34**, 1 (1988).
- 9) P. MacCarthy, R. W. Klusman, J. A. Rice, *Anal. Chem.*, **61**, 269R (1989).
- 10) 小林 勇, *ぶんせき*, **1995**, 123.
- 11) JIS K 0102 工場排水試験方法通則 (1986), (1993).
- 12) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Toei, *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
- 13) S. Taguchi, K. Goto, *Talanta*, **27**, 289 (1980).
- 14) S. R. Barroso, V. R. Gamonal, L. M. P. Diez, *Anal. Chim. Acta*, **206**, 351 (1988).
- 15) T. Imasaka, H. Nakagawa, N. Ishibashi, *Anal. Sci.*, **6**, 775 (1990).
- 16) 中村栄子, 藤沢いつみ, 並木 博, *分析化学*, **32**, 332 (1983).
- 17) 横山 剛, 得津勝治, *衛生化学*, **20**, 81 (1974).
- 18) 本水昌二, *J. Flow Injection Anal.*, **5**, 71 (1988).
- 19) S. Motomizu, M. Oshima, T. Kuroda, *Analyst(London)*, **113**, 747 (1988).
- 20) M. D. Valle, J. Alonso, J. Bartroli, I. Marti, *Analyst(London)*, **113**, 1677 (1988).
- 21) T. Mise, *J. Flow Injection Anal.*, **5**, 87(1988).
- 22) S. Motomizu, M. Kobayashi, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 471 (1992).
- 23) Y. Hirai, K. Tomokuni, *Anal. Chim. Acta*, **167**, 409 (1985).
- 24) H. Kubota, M. Katsuki, S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **6**, 705 (1990).
- 25) S. Motomizu, M. Kobayashi, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 471 (1992).
- 26) H. Liu, P. K. Dasgupta, *Anal. Chim. Acta*, **288**, 237 (1994).
- 27) M. Gallego, M. Silva, M. Varcacel, *Anal. Chem.*, **58**, 2265 (1986).
- 28) K. Yamamoto, S. Motomizu, *Anal. Chim. Acta*, **246**, 333 (1991).
- 29) C. J. Dowle, B. G. Cooksey, J. M. Ottaway, W. C. Campbell, *Analyst(London)*, **113**,

- 117(1988).
- 30) J. Alonso, J. Baro, J. Bartroli, J. Sanchez, M. Del Valle, *Anal. Chim. Acta*, **308**, 115 (1995).
 - 31) M. Bos, J. H. H. G. van Willigen, W. E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta*, **156**, 71 (1984).
 - 32) A. J. Borgerding, R. A. Hites, *Anal. Chem.*, **64**, 1449 (1992).
 - 33) M. M. B. Simon, A. D. E. Cozar, L. M. P. Diez, *Analyst (London)*, **115**, 337 (1990).
 - 34) 酒井忠雄, 大野典子, *分析化学*, **32**, 302 (1983).
 - 35) I. Kasahara, M. Kanai, M. Taniguchi, A. Kakeba, N. Hata, S. Taguchi, K. Goto, *Anal. Chim. Acta*, **219**, 239 (1989).
 - 36) 佐野敏幸, 庄山正敏, *薬学雑誌*, **104**, 398 (1984).
 - 37) 西田守衛, 金盛政幸, 大井重夫, 宮岸重好, *油化学*, **25**, 21 (1976).
 - 38) S. Marhold, E. Koller, I. Meyer, O. S. Wolfbeis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **336**, 111 (1990).
 - 39) 宮路敏彦, 日比清勝, 酒井忠雄, *分析化学*, **39**, 73 (1990).
 - 40) T. Sakai, *Analyst (London)*, **117**, 211 (1992).
 - 41) T. Sakai, H. Ohta, N. Ohno, H. Sasaki, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**, 475 (1994).
 - 42) P. M. Jimenez, M. Gallego, M. Valcarcel, *Anal. Chim. Acta*, **215**, 233 (1988).
 - 43) Y. Hosoi, S. Motomizu, *Bunseki Kagaku*, **38**, 205 (1989).
 - 44) N. Ishibashi, T. Masadome, T. Imato, *Anal. Sci.*, **2**, 487 (1986).
 - 45) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi, *Anal. Sci.*, **3**, 121 (1987).
 - 46) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi, *Bunseki Kagaku*, **40**, 1 (1991).
 - 47) R. A. Greff, E. A. Setzkorn, W. D. Leslie, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 180 (1965).
 - 48) 三浦恭之, 鈴木裕子, 長谷井真人, 康智三, *分析化学*, **38**, T15 (1989).
 - 49) 村井省二, *分析化学*, **33**, T18 (1984).
 - 50) A. Adachi, T. Kobayashi, *Eisei Kagaku*, **29**, 123 (1983).
 - 51) M. E. Leon-Gonzalez, M. J. Santos-Delgado, J. M. Poto-Diez, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**, 389 (1990).
 - 52) M. J. Whitaker, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 453 (1986).
 - 53) M. E. Leon-Gonzalez, M. J. Santos-Delgado, J. M. Poto-Diez, *Analyst (London)*, **115**, 609 (1990).
 - 54) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi, *Anal. Sci.*, **6**, 605 (1990).
 - 55) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi, *Bunseki Kagaku*, **39**, 519 (1990).
 - 56) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi, *Bunseki Kagaku*, **40**, 7 (1991).
 - 57) J. S. Lancaster, P. J. Worsfold, A. Lynes, *Anal. Chim. Acta*, **239**, 189 (1990).
 - 58) H. Fr. Schroeder, *J. Chromatogr.*, **647**, 219 (1993).