

## 報 文

イオン会合試薬及び抽出溶媒の再利用とジクワット及びパラコート  
の抽出フローインジェクション分析山田 洋平<sup>1</sup>, 小粥 雅代<sup>1</sup>, 樋口 慶郎<sup>2</sup>, 手嶋 紀雄<sup>1</sup>, 酒井 忠雄<sup>®1</sup>Reuse of ion-association reagent/organic solvent and extraction flow-injection  
analysis of Diquat and ParaquatYouhei YAMADA<sup>1</sup>, Masayo OGAI<sup>1</sup>, Keiro HIGUCHI<sup>2</sup>, Norio TESHIMA<sup>1</sup> and Tadao SAKAI<sup>1</sup><sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0392<sup>2</sup> FIA Instruments Co. Ltd., 6-15-9, Toshima, Kita-ku, Tokyo 114-0003

(Received 1 December 2003, Accepted 2 February 2004)

Diquat(DQ<sup>2+</sup>) and paraquat(PQ<sup>2+</sup>) are dipyridinium herbicides, which are toxic to humans. These compounds react with an ion-association reagent, TBPEH, dissolved in 1,2-dichloroethane (DCE), to form blue ion associates: (DQ<sup>2+</sup>·(TBPE<sup>-</sup>)<sub>2</sub>) and (PQ<sup>2+</sup>·(TBPE<sup>-</sup>)<sub>2</sub>). A two-line flow system was assembled. Buffer (pH 11.0) and TBPEH/DCE solutions were delivered at 0.8 ml min<sup>-1</sup>. The associate was extracted in a 5 m extracting coil. However, when a DCE waste phase containing the ion associate and aqueous waste, including TBPE ion, were mixed with 5 ml of 3 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid and stirred, yellow TBPEH was formed in DCE again. On the other hand, DQ<sup>2+</sup>(PQ<sup>2+</sup>) ion was transferred to the acidic aqueous phase. Therefore, TBPEH was regenerated in DCE and the TBPEH/DCE solution could be reused as an ion-association reagent/extracting solvent. A recycled FIA system using regenerated TBPEH with DCE was proposed. The calibration graphs were linear over the range from 0.25 × 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> to 2.0 × 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>. When a reused reagent/DCE was delivered, the same calibration graph was obtained for DQ<sup>2+</sup>. In the case of PQ<sup>2+</sup>, the slope of the calibration graph decreased slightly; however, the linearity was good. The method was applied to the determination of DQ<sup>2+</sup> or PQ<sup>2+</sup> in herbicides and artificial samples. The proposed FIA is a novel and excellent method with no consumption of reagent or organic solvent.

**Keywords** : diquat and paraquat; recycled FIA with extraction; tetrabromophenolphthalein ethyl ester; reuse of ion-association reagent/organic solvent.

## 1 緒 言

1975年にJ. RuzickaとE. H. Hansenにより提案されたフローインジェクション分析(FIA)法<sup>1)</sup>は急速に発展し、多くの研究論文が発表され<sup>2)</sup>、また多くの成書も発刊されている<sup>3)~7)</sup>。FIA法の特徴は、1) 微試料の注入、2) 試薬

消費量の低減、3) 高感度計測、4) 再現性のある検出応答、5) 分析結果の再検討の容易さなどを挙げることができる。この中でも試薬消費量の低減はグリーンケミストリーを意識した分析法として評価できる。しかし、1 ml min<sup>-1</sup>の流量で2液を流せば1時間当たり120 mlの廃液を排出することになる。そこでμlレベルの試薬量で反応・検出が可能なシーケンシャルインジェクション分析(SIA)法が提案されている<sup>8)</sup>。しかし、反応場が短いホールディングコイル内に制限されるため、FIA法と比べ試薬と試料の混合が不十分で、感度に問題がある。特に実用分

<sup>1</sup> 愛知工業大学工学部応用化学科: 470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247<sup>2</sup> エフ・アイ・エー機器株式会社: 114-0003 東京都北区豊島 6-15-9

析の面で検討を要する課題がある。そのような点を考慮して国内では SIA 法よりも FIA 法を利用する実用的研究が盛んに展開されている。

著者らは、1990 年代より FIA 法に溶媒抽出法を組み込んだシステムを提案し、医薬品分析<sup>9)</sup>、陽イオン界面活性剤<sup>10)</sup>及び陰イオン界面活性剤<sup>11)</sup>の溶媒抽出/FIA 法の応用について検討した。特にテトラプロモフェノールフタレインエチルエステル (TBPE) を抽出試薬として用いると  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  の陽イオン界面活性剤が迅速にかつ再現性よく分析できることを報告した<sup>12)13)</sup>。このオンライン抽出法は閉鎖系におけるイオン会合体生成反応が骨子であり、実験環境の改善、実験者の揮発性有機溶媒からの保護につながるものである。しかし、最終的には塩素系有機溶媒である 1,2-ジクロロエタンを連続して排出することになり、ゼロエミッション化は困難であった。

そこでゼロエミッション化を志向するリサイクル FIA 法について検討を行ったところ、イオン会合性試薬及び抽出溶媒とも回収・再利用することが可能であることを見だし、農薬のジクワット及びパラコートに適用できることが分かったので報告する。

ジクワット及びパラコートは疎水性が高く毒性も強いことから誤って経口摂取すると、食道、胃壁に吸着し死に至ることがある。パラコートが混入されたドリンク剤を誤飲したため市民が死亡する事件が幾度か報道されたが、犯罪科学の上でもこれら農薬の高感度・迅速分析法は重要である。Kato らは TBPE を用いるパラコート及びジクワットの抽出/吸光光度法<sup>14)</sup>を報告している。また、Rai らは borohydride による還元反応と青色のラジカルイオン生成に基づくパラコートの吸光光度法<sup>15)</sup>を報告した。しかし、これらの方法はいずれもバッチマニュアル法であり、試薬の廃棄量が多い。Mallat らはキャピラリーゾーン電気泳動 (CZE)-UV 法によるパラコートの分析を報告した<sup>16)</sup>。Luque らは陽イオン交換カラムを用いて濃縮後、パラコート及びジクワットを電気化学的検出する高感度 FIA 法を提唱した<sup>17)</sup>。また、Ruiz らはベンズアルデヒド共存下での蛍光誘導体化反応を利用するパラコートの FIA 法を報告しているが<sup>18)</sup>、これら以外のパラコート及びジクワットの FIA 法に関する報告はない。試薬を循環させ反復利用する FIA 法が報告されているが<sup>19)</sup>、イオン会合性試薬及び抽出溶媒を再利用する報告は皆無であり、新規性の高い FIA 法と考える。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

吸光度測定には日本分光 Preliminary V-560 型分光光度計を用い、光路長 10 mm のガラスセルを使用した。pH 測定には HORIBA 製 pH メーター F-22 型を使用した。

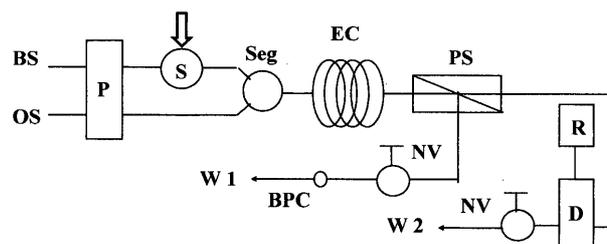


Fig. 1 Schematic diagram of extraction/FI system for DQ and PQ determination

BS: phosphate buffer (pH 11.0); OS:  $8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  TBPE·H/1,2-dichloroethane solution; P: pump ( $0.8 \text{ ml min}^{-1}$ ); S: sample injection valve; Seg: segmentor; EC: extraction coil ( $5 \text{ m} \times 0.5 \text{ mm i.d.}$ ); BPC: back-pressure coil ( $0.35 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.}$ ); PS: phase separator; D: spectrophotometer (610 nm); R: recorder; NV: needle valve; W1: aqueous phase waste; W2: organic phase waste

本研究で使用した FIA 法のフローダイアグラムを Fig. 1 に示す。ポンプはサヌキ工業製ダブルプランジャーポンプ DMX-2000 型を用い、吸光度の測定には相馬光学製波長可変型可視分光光度計 S-3250 を用い、CHINO 製記録計 EB 22005 で記録した。試料の注入には六方切り替えバルブを用い、流路は内径 0.5 mm 又は 0.25 mm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを用いて組み立てた。pH 11.0 に調節したリン酸塩緩衝液のキャリアー溶液及び  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  TBPE·H を含む 1,2-ジクロロエタン溶液 (DCE) は各々  $0.8 \text{ ml min}^{-1}$  の流量で送液され、キャリアー溶液の流路に試料 200  $\mu\text{l}$  を注入する。注入された試料は TBPE·H/DCE 溶液とセグメンターで混合され、内径 0.5 mm、長さ 5 m の PTFE 製抽出コイルに導かれ、ここでイオン会合体生成反応及び DCE への抽出が行われる。抽出コイルを通過したセグメントは多孔質 PTFE 膜 (孔径 0.8  $\mu\text{m}$ , アドバンテック製) を挟み込んだ相分离器<sup>11)</sup>で分液され、有機相のみが検出器に導かれ、610 nm における吸光度を測定する。有機相の回収率を調節するためにニードルバルブを検出器の排出側と水相排出側にそれぞれに、また内径 0.25 mm、長さ 0.35 m のバックプレッシャーコイルを更に水相排出側に装着した。

### 2.2 試 薬

本実験で使用した水はミリ Q ラボを用いて精製した。緩衝液 (キャリアー溶液):  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  リン酸水素二ナトリウム及び  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  ホウ砂の混合溶液に、 $3 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸又は  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を調節したものを用いた。

TBPE·H/DCE 溶液: 東京化成工業製 TBPE カリウム塩 (TBPE·K) 0.1400 g をエタノールに溶かし 100 ml とし、 $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  TBPE·K 溶液を調製する。この溶液 50

ml に水 50 ml,  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸 3 滴を加え, DCE (和光純薬製) 100 ml とともに分液漏斗で振り混ぜる. 10 分間静置した後, 有機相のみを分液して, 別の分液漏斗に移し, 水 50 ml を加え 10 分間振り混ぜ洗浄を行う. この洗浄操作を 3 回繰り返した後, 有機相をセルロース沓紙で沓過し  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  TBPE·H/DCE 溶液を得た.

ジクワット (DQ) 溶液: 和光純薬製 2,2'-ジピリジウム-1,1'-エチレンジプロミド 0.0092 g を水に溶かし正確に 250 ml として  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  溶液を調製した.

パラコート (PQ) 溶液: 東京化成工業製 1,1'-ジメチル-4,4'-ジピリジニウムジクロライド 0.0078 g を水に溶かし正確に 250 ml として  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  溶液を調製した.

再利用 TBPE·H 抽出試薬溶液: 実験で使用した有機相及び水相排水をすべて分液漏斗に集め, その中に硫酸を加えて水相の pH を 3.0 以下にする. 有機相を分液した後沓過して再生 TBPE·H 抽出試薬溶液として定量に用いた.

### 3 結果及び考察

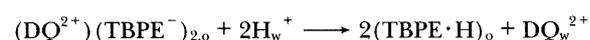
#### 3.1 TBPE·H 抽出試薬溶液の再生原理

実験により排出される水相及び有機相を集め, これを酸処理して得られる TBPE·H イオン会合性試薬の再利用を行うための基礎的検討を行った. ここで起こるイオン会合反応を次式に示す.

pH 11.0 での  $\text{DQ}^{2+}$  とのイオン会合は



この有機相に pH 3 以下の水相を加えかくはんすると



となり, 再度 TBPE·H/DCE が得られる. 水相に逆抽出された  $\text{DQ}^{2+}$  は抽出試薬/抽出溶媒から取り除かれ妨害を与えない. 一般には対イオンに対するイオン会合性試薬は水相に加えられるが, TBPE は疎水性が高いので非解離型の TBPE·H として回収でき, 上記の再生が可能となる. 2.2 で記述した再生方法で処理を行った TBPE·H 抽出試薬溶液の吸収スペクトルの経時変化を観察した結果を Fig. 2 に示す. 30~120 分までの吸収スペクトルは, 使用する前のものと比較してわずかに吸光度の減少が見られるもののスペクトル形状に差異は認められなかった. 120 分後の再生した有機溶媒中の TBPE·H の濃度を吸光度 (610 nm) より推測すると,  $6.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  であり, この濃度は 3.3 の検討結果より, 反応に十分な試薬濃度であることが分かる. この溶液を再利用して検量線を作成したところ, DQ ではほぼ同じ傾きの検量線が得られ, PQ で約 10% 程度傾きの減少が見られたものの直線性はいずれの

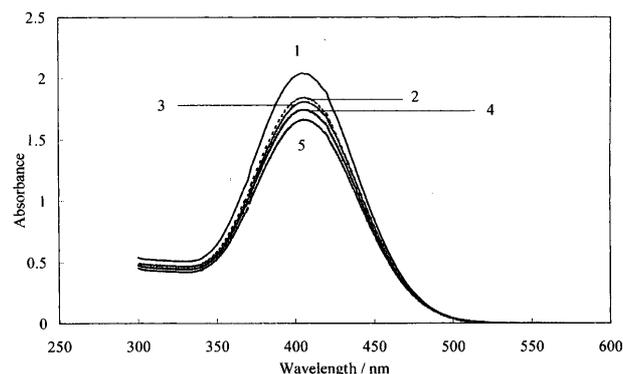


Fig. 2 Absorption spectra of the reused TBPE·H/DCE for  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  DQ

1:  $8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  TBPE·H/DCE (initial concentration);  
2: 30 min after recovering; 3: 60 min; 4: 90 min; 5: 120 min

場合も良好であった. 更に, 再生処理をした日から 1 日及び 6 日間放置した TBPE·H 溶液を使って,  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  DQ を注入してピーク高さの変化を観察した. そのフローシグナルを Fig. 3 に示す. 少なくとも 6 日間経過しても変化がないことが分かった. また, 繰り返し利用の回数を検討したところ, 30 回繰り返し使用しても測定に問題がないことを確認した. 以上の検討結果から抽出試薬・抽出溶媒としての TBPE·H/DCE 溶液の再利用が可能であることが分かった.

#### 3.2 抽出に及ぼす pH の影響

Fig. 1 のフローシステムを用いて種々の定量条件を決定した. 緩衝液の pH を 10.0~12.5 の間で変化させ, 抽出に及ぼす pH の影響を検討した. その結果を Fig. 4 に示す. DQ 及び PQ 共に pH 11 で最大のピーク高さとなり, その後 pH が高くなるにつれてわずかではあるがピーク高さが減少した. これは pH が高くなるにつれて TBPE の加水分解がわずかに進行するためと考える. したがって, 緩衝液の pH は 11.0 とした.

#### 3.3 試薬濃度の影響

TBPE·H/DCE 溶液中の TBPE·H 濃度を  $4.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で変化させて得た結果を Fig. 5 に示す. DQ 及び PQ 共に TBPE·H 濃度が高くなるにつれてピーク高さも増大した. しかし, 濃度が高くなるとベースラインがドリフトし, また, ノイズが大きくなったため, TBPE·H は  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  とした.

#### 3.4 抽出コイルの長さの影響

抽出コイルの長さを 2~8 m の範囲で変化させ, ピーク高さに及ぼす影響を検討した結果を Fig. 6 に示す. PQ で

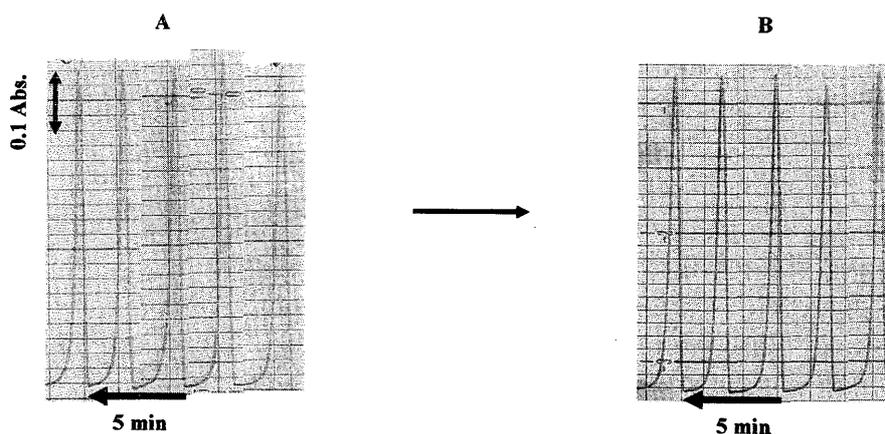


Fig. 3 Flow signals for DQ with fresh and reused TBPE·H/DCE  
A: for a fresh solution; B: for a reused solution

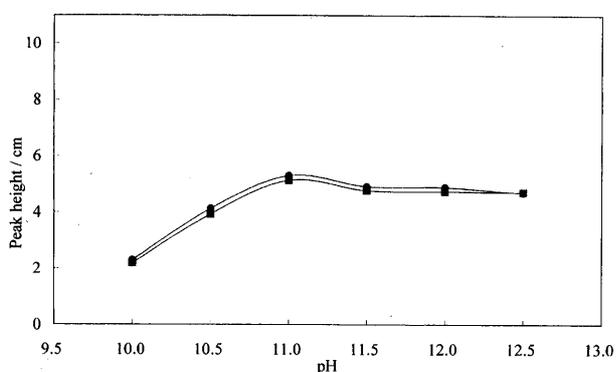


Fig. 4 Effect of pH on the extraction of DQ and PQ with TBPE·H/DCE

●: DQ; ■: PQ; DQ and PQ:  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  
EC:  $5 \text{ m} \times 0.5 \text{ mm i.d.}$ ; flow rate:  $0.8 \text{ ml min}^{-1}$

は3~5 mでほぼ一定のピーク高さが得られた。2 mでは抽出時間が不十分で、ピークの高さが低くなった。またDQでは5 mで最大のピーク高さが得られた。PQ及びDQ共に6 m以上では流路内での拡散による影響を受けピーク高さが減少した。したがって、抽出コイルは内径0.5 mm、長さ5 mとした。

### 3.5 サンプル注入量の影響

サンプル注入量を100~300  $\mu\text{l}$ まで変化させ、ピーク高さに及ぼす影響を検討した。DQ及びPQ共に100~300  $\mu\text{l}$ まではピーク高さは増加するが、300  $\mu\text{l}$ ではピークのベースラインへの戻りが遅くなり、分析所要時間が長くなった。単位時間当たりのサンプル処理数を考慮して、DQ及びPQ共サンプル注入量は200  $\mu\text{l}$ とした。

### 3.6 流量の影響

流量を0.4~1.6  $\text{ml min}^{-1}$ の範囲で変化させ、ピーク高

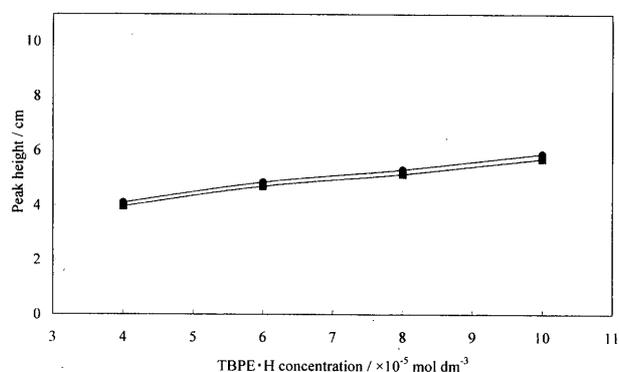


Fig. 5 Effect of TBPE·H concentration on the formation of ion associate

●: DQ; ■: PQ; DQ and PQ:  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  
EC:  $5 \text{ m} \times 0.5 \text{ mm i.d.}$ ; flow rate:  $0.8 \text{ ml min}^{-1}$

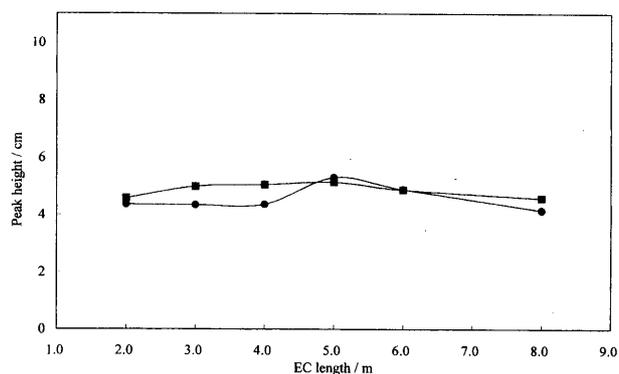


Fig. 6 Effect of extracting coil length on the extraction for DQ and PQ associate

●: DQ; ■: PQ; DQ and PQ:  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  
flow rate:  $0.8 \text{ ml min}^{-1}$ ; OS:  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$   
TBPE·H/DCE

さや分析処理速度に及ぼす影響について検討した結果を Fig. 7 に示す. DQ 及び PQ 共に  $0.4 \text{ ml min}^{-1}$  のとき最も高いピークが得られ,  $0.8 \sim 1.2 \text{ ml min}^{-1}$  ではほぼ一定のピーク高さが得られ,  $1.6 \text{ ml min}^{-1}$  では減少した. 流量が  $0.4 \text{ ml min}^{-1}$  のときはシグナルのテーリングが大きくなり, かつ分析処理速度が低下した. 以上のことから DQ 及び PQ 共に流量は  $0.8 \text{ ml min}^{-1}$  とした.

### 3.7 検量線及び分析精度

以上の最適条件より DQ 及び PQ についてそれぞれ検量線を作成した. 検量線は DQ 及び PQ 共に  $0.25 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  の濃度範囲で良好な直線が得られた. また DQ, PQ について分析精度確認のため再現性の検討を行った. 濃度  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  を用いてそれぞれ 10 回の繰り返し測定をした結果, 相対標準偏差は DQ で 0.85%, PQ で 1.3% と再現性が良好であることが分かった.

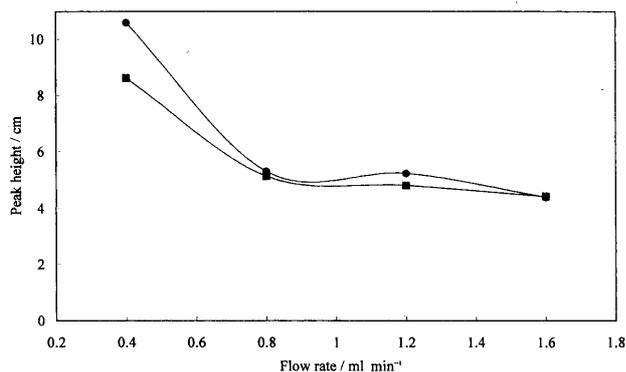


Fig. 7 Effect of flow rate on the extraction for DQ and PQ associate

●: DQ; ■: PQ; DQ or PQ:  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ; EC:  $5 \text{ m} \times 0.5 \text{ mm i.d.}$

### 3.8 実試料への応用

本法の実試料への応用として, DQ のみを含むものと DQ と PQ を共に含む市販の除草剤 2 種類について, 検量線法及び標準添加法により成分量の定量を行った結果を Table 1 に示す. 試料は蒸留水で希釈した後, 本システムに注入した. 濃度はモル濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) で表示した. ラベルにはパーセント濃度 (%) で表示されているため, 計算によりモル濃度に換算して表した. 検量線法及び標準添加法により得られた定量値はラベル表示値とよく一致した. 本法では DQ と PQ が共存するサンプルの場合, 抽出されるイオン会合体のスペクトル及び検量線の傾きがほぼ一致するため, 濃度はそれぞれの含量として定量できる. サンプル 2 において, 表示値から計算した DQ と PQ の総モル濃度と実測により得られたモル濃度がよく一致したことから, 本法の実試料への応用が可能であることが分かる. DQ と PQ を分別分析する必要性もあると思われるが, 毒性が非常に類似しており, 含量で評価することも重要であると考えられる. また, 河川水, 市販のミネラルウォーター及び緑茶に DQ 及び PQ 標準溶液を添加して求めた回収実験の結果を Table 2 に示す. ほぼ 100~101% と良好な回収率が得られた. しかし, 緑茶試料で PQ の回収率が 79% と低かった. 原因についてはカテキン類などの共存物質の影響が考えられるが, 詳細は不明である.

### 3.9 TBPE·H/DCE 溶液再循環 FIA システム

TBPE·H 抽出試薬溶液を連続的に再生処理・再利用する FIA システムについて検討した. そのフローダイアグラムを Fig. 8 に示す. リザーバーの TBPE·H 抽出試薬溶液約 100 ml に  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸 5 ml を加える. この混合溶液をゆっくりかくはんする. イオン会合反応を行った後の水相及び有機相排液をリザーバーに戻す. このとき DQ あるいは PQ は酸性溶液相に逆抽出され, 一方すべての

Table 1 Determination of DQ and PQ in the herbicide samples

Sample	Calibration curve method/ $\text{mol dm}^{-3}$	Standard addition method/ $\text{mol dm}^{-3}$	Labeled value/ $\text{mol dm}^{-3}$
1	0.85	0.82	0.83
2	0.39	0.40	0.39

Sample 1 contains only DQ; Sample 2 contains both DQ and PQ

Table 2 Recovery test for DQ and PQ in the artificial samples

Sample	Added, $\times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$		Found, $\times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$		Recovery, %	
	DQ	PQ	DQ	PQ	DQ	PQ
River water	1.00	1.00	1.01	1.00	101	100
Mineral water	1.00	1.00	1.00	1.00	100	100
Green tea	1.00	1.00	1.01	0.79	101	79

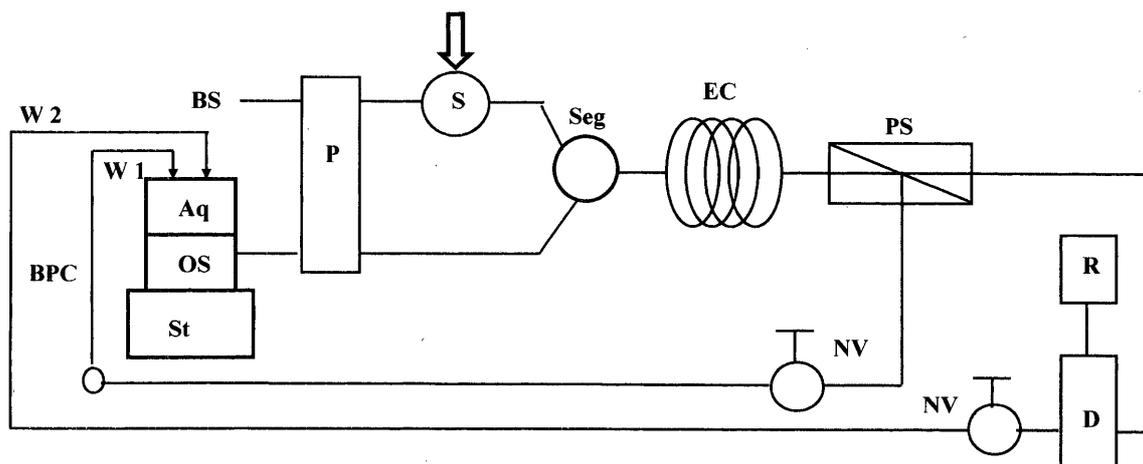


Fig. 8 Schematic diagram of recycled extraction/FI system with a reused TBPE·H/DCE for DQ and PQ determination

Conditions: see in Fig. 1. Aq: aqueous solution; St: stirrer

TBPE イオンは TBPE·H を形成し有機相中で再生される。ゆっくりかくはんしている下相の TBPE·H/DCE 溶液のみをポンプで吸引・送液することができ、再循環型 FIA 法が成り立つ。この再利用システムにより得られた排液を用いて 2 時間後、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  標準液のピーク高さを比較したところ、DQ では調整直後の TBPE·H を用いると 4.98 cm であったのに対し、再利用したときは 4.94 cm が得られ、PQ も 4.82 cm に対し 4.72 cm と、ほぼ同じピーク高さを得た。したがって、TBPE·H/DCE 溶液の再循環 FIA システムが良好に機能することが分かった。

最近、イオン会合反応を水相で行うことが検討されているが<sup>19)</sup>、選択性に問題があり、感度も十分でない。特に第四級アンモニウム系殺菌、消毒剤の環境水濃度は、 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  と低いため溶媒抽出法あるいは固相抽出法が実用分析上必要とされている。DQ と PQ の致死濃度<sup>21)</sup> は  $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  及び  $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  であり、ここで提唱する方法は検出感度及びプロセス上廃液を出さない手法として有用であると考えられる。

#### 4 結 論

本研究により、犯罪科学上重要である農薬の DQ 及び PQ の簡便・迅速で高感度な溶媒抽出吸光度/FIA 法が確立できた。更に、一度使用した水相と有機相に含まれるイオン会合性試薬を酸性条件下で再生処理することで試薬及び抽出溶媒が同時に再利用できることを見だし、連続的に再生可能な FIA システムも構築することができた。

本研究の一部は文部科学省フロンティア推進事業「21 世紀を支えるための材料の開発・環境、エネルギー、情報に資する材料開発のための基礎研究」による。ここに記して感謝する。

#### 文 献

- 1) J. Ruzicka, E. H. Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 2) H. Ukeda: *J. Flow Injection Analysis*, **20**, 88 (2003).
- 3) 石橋信彦, 与座範政訳: “フローインジェクション分析法”, (1983), (化学同人).
- 4) 黒田六郎, 小熊幸一, 中村 洋: “フローインジェクション分析法”, (1990), (共立出版).
- 5) J. Ruzicka, E. H. Hansen: “*Flow Injection Analysis*”, 2nd Ed., (1988), (John Wiley & Sons).
- 6) J. M. Calatayud: “*Flow Injection Analysis of Pharmaceuticals*”, (1996), (Taylor, and Francis).
- 7) M. Trajanowics: “*Flow Injection Analysis-Instrumentation, and Applications*”, (2000), (World Scientific).
- 8) J. Ruzicka, G. D. Marshall: *Anal. Chim. Acta*, **237**, 329 (1990).
- 9) T. Gubeli, G. D. Christian, J. Ruzicka: *Anal. Chem.*, **63**, 2407 (1991).
- 10) T. Sakai: *Analyst* (London), **116**, 187 (1991).
- 11) T. Sakai: *Analyst* (London), **117**, 211 (1992).
- 12) T. Sakai, H. Harada, X-Q. Liu, N. Ura, K. Takeyoshi, K. Sugimoto: *Talanta*, **45**, 543 (1998).
- 13) T. Sakai, N. Ohno: *Anal. Sci.*, **7**, 297 (1991).
- 14) K. Kato, H. Okada, H. Imura, K. Ohashi: *Anal. Sci.*, **15**, 689 (1999).
- 15) M. K. Rai, J. V. Das, V. K. Gupta: *Talanta*, **45**, 343 (1997).
- 16) M. Mallat, C. Barzen, R. Abuknesha, G. Gauglitz, D. Barcelo: *Anal. Chim. Acta*, **427**, 165 (2001).
- 17) M. Luque, A. Rois, M. Valcarcel: *Analyst* (London), **123**, 2383 (1998).
- 18) T. P. Ruiz, C. M. Lozano, V. Tomas, J. Fenoll: *Analyst* (London), **123**, 1577 (1998).
- 19) 善木道雄, 田中修平, 岩籐祐子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 329 (2001).
- 20) 山本幸市, 門野睦子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 87 (1999).
- 21) 植村振作, 河村 宏, 辻 万千子, 富田重行, 前田静夫: “農薬毒性の辞典”, (2002), (三省堂).

## 要 旨

陰イオン会合性試薬のテトラプロモフェノールフタレインエチルエステル (TBPE) は除草剤系農薬で人に対する毒性が極めて高いジクワット (DQ) やパラコート (PQ) と反応して青色のイオン会合体を生成し, 1,2-ジクロロエタン (DCE) に抽出される. この反応系は溶媒抽出/吸光光度/フローインジェクション分析への導入が可能であることから, DQ 及び PQ の迅速・簡便な分析法を開発した. DCE 中の青色イオン会合体は, 硫酸で水相の pH を 3 以下に調節・混合すると DCE 中で黄色の安定な TBPE·H が生成する. その反応に伴い DQ 及び PQ イオンは水相に移る. したがって, 回収されたイオン会合性試薬 TBPE·H 及び抽出溶媒である DCE を再び利用することが可能となった. 検量線は  $0.25 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で直線となる. 再生処理した TBPE·H/DCE 溶液を用いた場合, DQ では調製直後の新しい溶液を使用した場合とほぼ同じ傾きの検量線を得ることができた. PQ の場合は傾きがわずかに減少したが直線性は良好であった. 本法は市販除草剤中の DQ 及び PQ の定量に応用でき, また, 河川水, 市販のミネラルウォーター, 緑茶について回収試験を行ったところ, ほぼ良好な結果が得られた.