

報 文

超微量フェノール類の吸光光度定量のためのテフロンフィルター
チューブを用いるオンライン濃縮法金 谷^{1,2}, 艾尔肯 依不拉音^{1,3}, 板垣 昌幸¹, 渡辺 邦洋^{®1}On-line concentration method using Teflon filter tube for spectrophotometric
determination of trace amounts of phenolsGu JIN^{1,2}, Arkin IBURAIM^{1,3}, Masayuki ITAGAKI¹ and Kunihiro WATANABE¹¹ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 19 November 2002, Accepted 15 January 2003)

The spectrophotometric determination of trace amounts of phenols was investigated for flow-injection analysis. Phenols reacted with 4-aminoantipyrine (4-AAP) to form stable antipyrine dyes, which were concentrated on a Teflon (PTFE) filter tube. The antipyrine dyes collected on the filter tube were eluted with 99% ethanol. The conditions for the antipyrine dye synthesis used in this study were remarkably different from that for the conventional batch method. Because a large excess of 4-AAP interferes with the adsorption of antipyrine dyes on a Teflon filter tube, 4-AAP was used at a lower concentration than that of the batch method. As a result, the reaction of antipyrine dye synthesis consumed a long time. Concerning the pH for the synthesis of antipyrine dyes, 7.3 was selected from the standpoint of the collection efficiency for the antipyrine dyes. The sensitivity of the determination of phenols by the present method was enhanced by 18 times compared to other concentration methods using Amberlite XAD resin. The detection limit was $0.04 \mu\text{g l}^{-1}$ for phenols for a concentration time of 15 min. The optimum procedure for the determination of phenols by the present method was as follows: a sample solution containing less than $5 \mu\text{g}$ of phenols was adjusted with a $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ buffer solution to pH 7.3. Then, 0.5 ml of 0.04% 4-AAP and 1.0 ml of 0.16% $\text{KFe}(\text{CN})_6$ were added to the solution. The sample solution was left standing for 15 min to produce antipyrine dye. The obtained dye solution (100 ml) was transported to a Teflon filter tube at a flow rate of 1.6 ml/min for 15 min. The absorbance of the dyes eluted with ethanol (1.6 ml/min) was measured at 510 nm. The phenols were determined over the range of $0.5 \sim 40 \mu\text{g l}^{-1}$. The RSD was 2.1% for $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ phenols ($n = 7$). Aniline and its derivative interfered with the determination of phenols at more than 10 times the amount of phenols. Inorganic ions did not interfere with the determination of phenols except for sodium sulfite.

Keywords : determination of phenols; Teflon filter tube; 4-aminoantipyrine; on-line concentration; flow-injection analysis.

1 緒 言

フェノール類は樹脂、染料、医薬品、化粧品、消毒剤などの原料又は中間体として広範囲に使用されているが、動植物に有害であり、微量でも影響を及ぼす代表的環境汚染物質である。したがって、環境モニタリングの観点からも

¹ 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 2641² 現在 中国科学技术大学: 中国安徽省³ 現在 和田師範専科学校: 中国新疆ウイグル自治区和田市

簡便な超微量フェノール類の定量法の開発が望まれている。現在、一般に用いられているフェノール類の定量法は、ガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーであり^{1)~3)}、これらの方法は選択性に優れ、高感度であり、フェノール類の分別定量が可能であるが、サンプルの前処理が煩雑、高価な装置を必要とするなどの問題を有している。

一方、吸光光度法もフェノール類の日常分析で利用される方法の一つであり、公定法として採用されている⁴⁾。その代表はヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを含むアルカリ性溶液中で4-アミノアンチピリンとフェノール類から得られる生成物の吸光度を測定するものである。再現性に優れるものの、この方法の欠点は感度が低いことである。そのため、一般に微量のフェノール類の定量には濃縮のために溶媒抽出法を採用している⁴⁾⁵⁾。溶媒抽出以外の濃縮法ではクロマトグラフィー⁶⁾、固相抽出⁷⁾、キャピラリー電気泳動⁸⁾⁹⁾などがある。これらの方法の多くは濃縮倍率が溶媒抽出法を含め10~20倍の間であり、環境試料中の超微量フェノール類の定量には感度的に十分ではない。また、 $\mu\text{g l}^{-1}$ の定量が可能であっても濃縮に時間がかかり、操作が煩雑な場合が多い。主として使用されている溶媒抽出は使用後の有機溶媒が環境に排出された場合の汚染の問題から使用を避ける方向にあり、代わって固相抽出分離濃縮法が繁用される傾向にある。

本研究は固相抽出法の一つと考えられるポリテトラフルオロエチレン(テフロン)フィルターチューブを利用する濃縮法について検討し、簡便かつ高感度なフェノール類の濃縮定量法の開発を目的とした。

2 実 験

2.1 試 薬

フェノール標準溶液: 和光純薬製の特級試薬 0.500 g を再蒸留水で溶解し、リン酸を加え 500 ml とした。これを冷蔵庫で保存し、 1 mg ml^{-1} の溶液として用いた。標定は JIS 法に従い、臭素酸カリウム-臭化カリウム溶液を使用し、遊離した臭素をヨードメトリーにより滴定した⁴⁾。

呈色試薬: 東京化成製の 4-アミノアンチピリン 0.040 g を使用時に再蒸留水で溶解し 100 ml とした。

その他の試薬: ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、その他の試薬は和光純薬製の特級試薬を用いた。

2.2 装 置

吸光度の測定には相馬光学製の波長可変紫外可視分光検出器 S-3740 を、三次元スペクトルの測定には島津ホトダイオードアレイ紫外可視検出器 SPD-M6A を、カラーレーザー顕微鏡にはキーエンス超深度形状測定顕微鏡 VK-8550 を、pH の測定には東亜電波 HM-20E 型 pH メーターを、

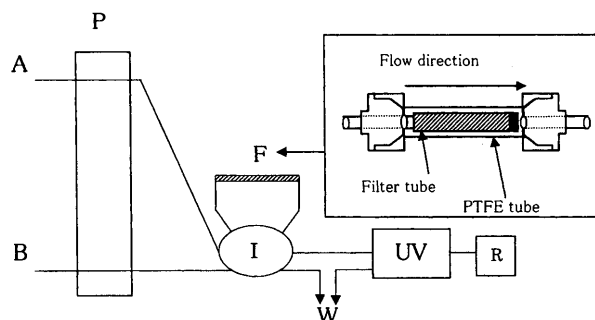


Fig. 1 Flow system

A: eluent (99% ethanol), B: sample solution, F: Teflon filter tube (0.1 × 0.2 × 4.5 cm, pore size 1 μm), P: pump, I: injector, R: recorder, UV: detector (510 nm), W: waste

記録には日本電子科学製の卓上型自動平衡記録計 U-228 を用いた。また、ダブルプランジャー型ポンプは日本精密科学製 SP-D3202U を使用した。濃縮用テフロンフィルターチューブ(旭硝子製)は外径 2 mm, 内径 1 mm, 長さは 4.5 cm であり, Fig. 1 に示すように一方を封じたものを使用した。流路には外径 1.5 mm, 内径 0.5 mm のテフロンチューブを用いた。

2.3 定量方法

全量 5 μg 以下のフェノール類を含む溶液に、0.2 M リン酸二水素カリウムと 0.2 M リン酸水素カリウムの混合溶液 (pH 7.3) を 2 ml, 0.04% 4-アミノアンチピリン 0.5 ml, 0.16 w/v% ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを 1.0 ml 加え、再蒸留水で 100 ml とし、15 分間放置し試料溶液とした。

濃縮には Fig. 1 に示すフローシステムを使用した。pH を約 7.3 に調整した試料溶液を 1.6 ml min^{-1} の流量で濃縮用テフロンフィルターチューブに 15 分間送液し、その後、インジェクターの切り替えにより濃縮用テフロンフィルターチューブを溶離液の流路に導入し、溶離液である 99% エタノールで溶離した。溶出液は Fig. 1 に示すように UV 検出器に誘導し、波長 510 nm で吸光度を測定した。

3 結果及び考察

3.1 定量法及び測定波長の検討

フェノールは紫外部に吸収を示し、これを利用する定量も可能である。しかし、フェノールは不安定であり濃縮中に酸化され変質することが考えられる。また、濃縮を併用する場合の検出には濃縮後、溶離した後に 4-アミノアンチピリンと反応させるポスト濃縮チューブ法と反応後に検出化学種を濃縮するプレ濃縮チューブ法がある。ポスト濃縮チューブ法は検出時に試料が希釈されることを意味する。そこで、これらを考慮し、濃縮前に検出試薬である

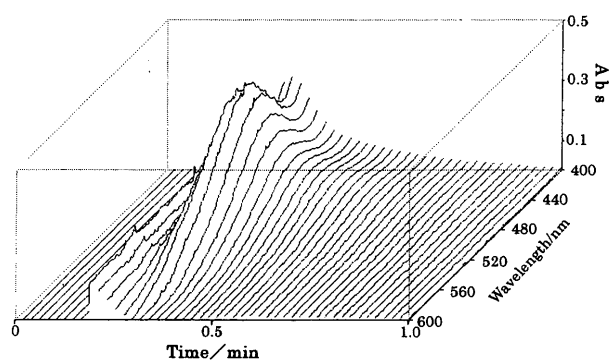


Fig. 2 3-Dimensional spectra of antipyrine dye in eluate

phenol: $100 \mu\text{g l}^{-1}$, pH: 10, 0.04% 4-AAP: 0.5 ml, 0.16% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: 1.0 ml, total volume: 100 ml, concentration time: 5 min, eluent: 99% ethanol

4-アミノアンチピリンと反応させ測定するプレ濃縮法を試みた。Fig. 2 にテフロンフィルターチューブに濃縮し、エタノールで溶離したアンチピリン色素の三次元スペクトルを示す。溶出液は 440 nm 付近に吸収ピークを示すが、検出試薬である 4-アミノアンチピリンと生成したアンチピリン色素との吸光度の差であるネット値では 510 nm に吸収極大を示す。510 nm は JIS 法をはじめ一般に採用されている水溶液中でのアンチピリン色素を測定する場合の波長であり、低濃度フェノールに適用する場合はクロロホルムに抽出し、460 nm で測定される。なお、Fig. 2 には溶出液の最初に屈折率の変化に起因すると思われる波長に依存しない吸収が見られる。

3.2 吸着材の選択

測定波長を決定するにあたり、吸着濃縮材としてテフロンフィルターチューブを使用した。これに先立って吸着材の検討を行った。有機物の固相抽出で利用される固相は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) では用いられるオクタデシル基を有するものやオクチル基を有するもの、更にエチル基やフェニル基を有するものなどがある。これらはシリカ粒子の表面に結合した状態で使用され、疎水性の有機物をコーティングしたものと考えることができる。利用法はカートリッジ式のものであったり、カラムであったりするが、シリカ表面の有機相に吸着又は溶解して分析目的物は濃縮される。その濃縮効率は高く、ほぼ 100% である場合も珍しくはない¹⁰⁾。しかし、このように優れた吸着材は溶出が困難であり、完全に溶出させるためには多量の溶離液を必要とし、結果として濃縮効率が劣ることになる。したがって、濃縮効率は捕集能に劣る場合であっても、溶出が容易であれば優れた捕集材になりうる¹¹⁾。そこで、従来ではあまり使用されなかった吸着材についてその効果

Table 1 Comparison among the absorbances obtained by several kinds of tubes

Phenol $10 \mu\text{g l}^{-1}$	Teflon filter tube	Silicone tube	PVC tube	Teflon tube	Nylon tube
Ablank	0.085	0.081	0.074	0	0
A _{sample}	0.186	0.099	0.085	0	0

Tube length: 5 m (i.d. 1.0 mm), Teflon filter tube: 4.5 cm

を検討した。

Table 1 は 5 種類のキャピラリーチューブを用いて、アンチピリン色素の濃縮効果を検討した結果である。Table 1 から分かるように、テフロンフィルターチューブの濃縮効果は認められたが、他のキャピラリーチューブの濃縮効果は見られなかった。テフロンチューブは金属キレート濃縮材として利用されているものの¹²⁾、中空の流路を流れる状態での吸着に基づく有機物の濃縮には適当ではない。一方、同じテフロンであってもフィルターチューブはテフロン細孔の間を浸透することにより、接触面積も大きくなり十分な吸着効果を発現できたものと考えられる。Fig. 3 に超深度形状測定顕微鏡により表面状態を観察した結果を示す。深さ数ミクロンのくぼ地を有する表面の状態が分かった。本研究ではテフロンフィルターチューブを吸着材として使用し、濃縮法としての最適条件を検討した。

3.3 pH の影響

感度に対する pH の効果は、アンチピリン色素の生成効率と得られたアンチピリン色素の濃縮効率の積で表される。アンチピリン色素の生成効率は pH 9.8 ~ 10.2 において最大になる⁴⁾。しかし、Fig. 4 に示すように、濃縮操作を導入すると pH 7.0 ~ 8.1 において最大吸光度を示した。これはアンチピリン色素が pH 10 で解離や分解を引き起こすことは考えにくいことから、弱アルカリ溶液中でテフロンフィルターチューブの吸着効率が減少したものと考えられる。テフロン表面は、アルカリ溶液により水酸化物イオンがフッ化物イオンを置換し、これが更に解離することにより、陽イオンの吸着サイトを生成する現象を示す¹³⁾。したがって、弱アルカリ溶液中ではテフロン表面が極性を帯び、無極性のアンチピリン色素の吸着を阻害したものと推定される。本実験で最適であった中性溶液中ではテフロン表面のフッ化物イオンの脱離は見られず、結果として無極性が保持され、高濃縮率を示したものと考えられる。

3.4 4-アミノアンチピリン濃度の影響

アンチピリン色素生成に必要な 4-アミノアンチピリン量について調べた。結果を Fig. 5 に示す。バッチ法では 2 w/v% 2 ml を 100 ml に添加している⁴⁾。しかし、本法で

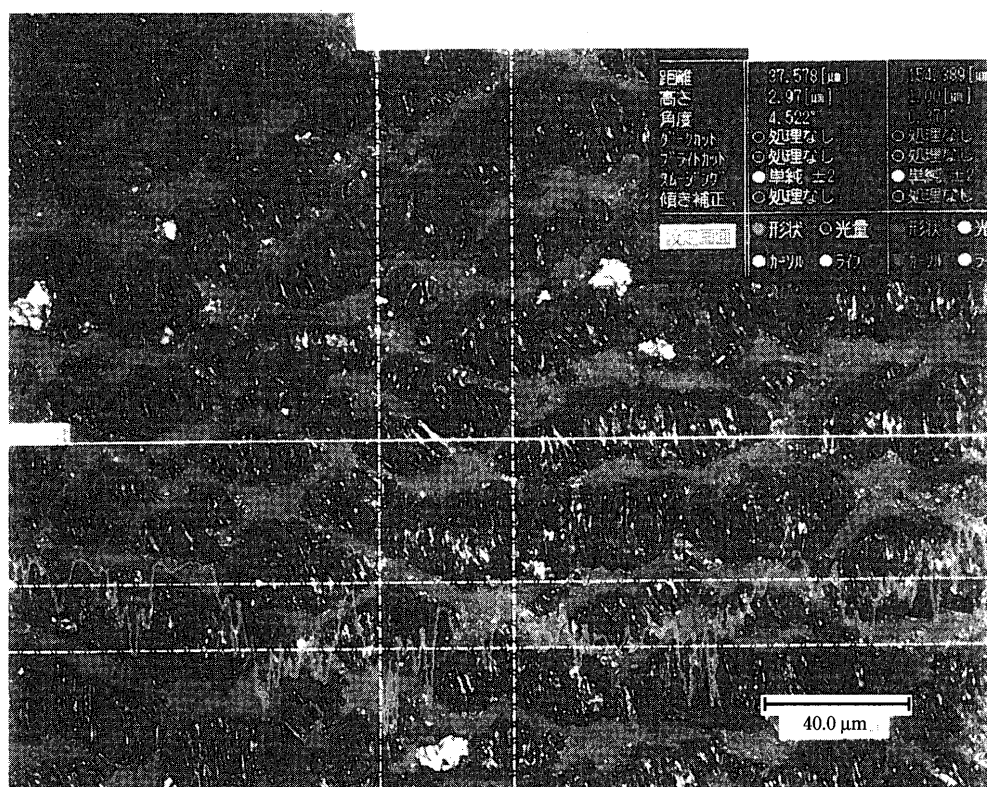


Fig. 3 Observation of Teflon filter tube-surface by laser microscope

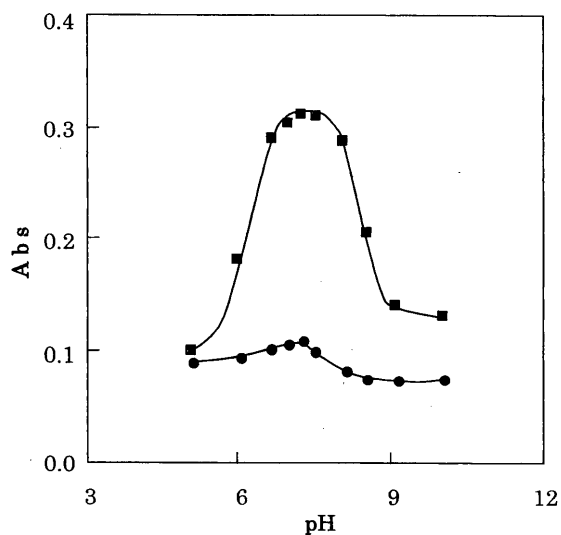


Fig. 4 Effect of pH on absorbance

phenol: $20 \mu\text{g l}^{-1}$, 0.04% 4-AAP: 0.5 ml; 0.16% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: 1.0 ml, total volume: 100 ml; eluent flow rate: 1.6 ml/min, eluent: 99% ethanol, concentration time (sample flow rate 1.6 ml/min): 15 min, wavelength: 510 nm, ●: blank, ■: sample

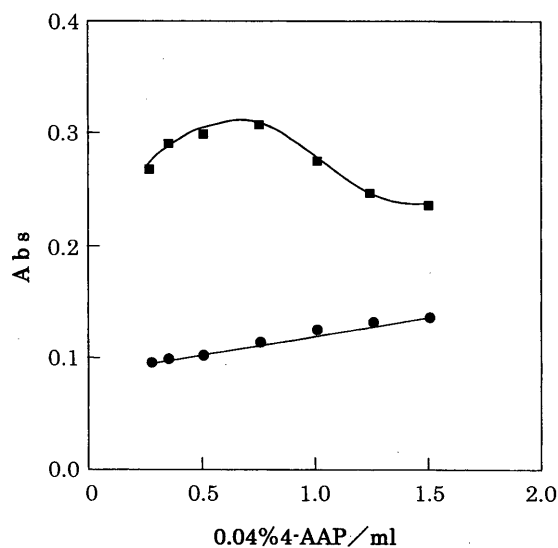


Fig. 5 Effect of 4-AAP concentration on absorbance

phenol: $20 \mu\text{g l}^{-1}$, 0.16% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: 1.0 ml, total volume: 100 ml, sample flow rate: 1.6 ml/min, eluent flow rate: 1.6 ml/min, eluent: 99% ethanol, concentration time: 15 min, wavelength: 510 nm, ●: blank, ■: sample

は 0.04 w/v% の 4-アミノアンチピリン 0.35~0.75 ml で最大吸光度を示した。これはバッチ法のような高濃度の使用は空試験値の増大からも予想されるように、4-アミノアン

チピリン自身がテフロンフィルターチューブに吸着し、これによりアンチピリン色素の吸着が阻害されたものと考えられる。

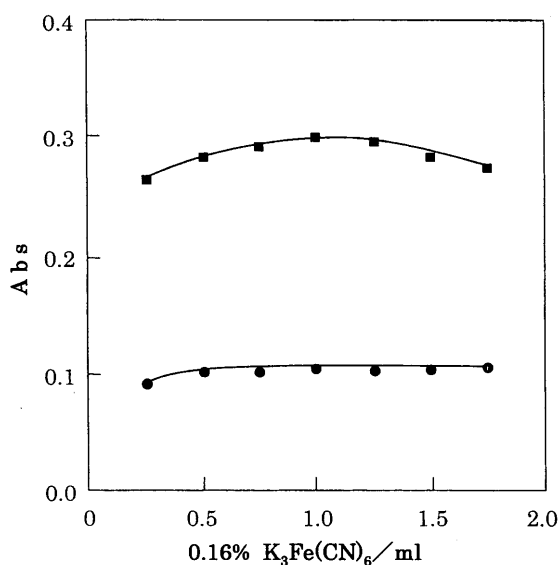
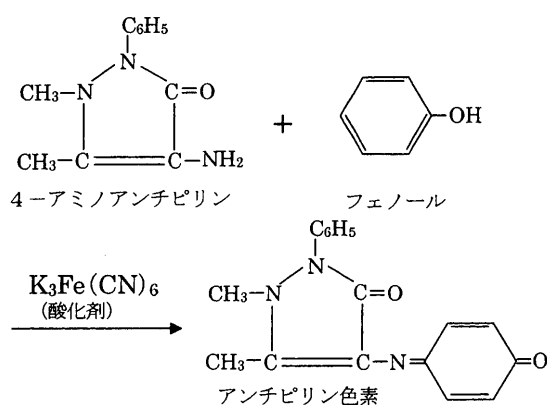


Fig. 6 Effect of $K_3Fe(CN)_6$ concentration on absorbance

phenol: $20 \mu g l^{-1}$, 0.04% 4-AAP: 0.5 ml, total volume: 100 ml, sample flow rate: 1.6 ml/min, eluent: 99% ethanol (1.6 ml/min), concentration time: 15 min, wavelength: 510 nm, ●: blank, ■: sample

3.5 ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム濃度の影響

Fig. 6に必要なヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム濃度について調べた結果を示す。このヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムは4-アミノアンチピリンを酸化し、フェノールとカップリングさせるために使用される。次にその反応式を示す。



バッチ法ではヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム 9 w/v% 溶液, 2 ml が使用されている⁴⁾。一方, Fig. 6 から分かるように, 本法ではヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム (0.16 w/v%) は 0.5~1.5 ml の間で最大吸光度を示した。ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムは溶液中でイオンに解離することから, 過剰の使用であっても吸着濃縮に対する影響は小さいものと予想される。しかし, 過剰に存在した場合は吸光度が減少している。その原因は種々考えられるが, 明

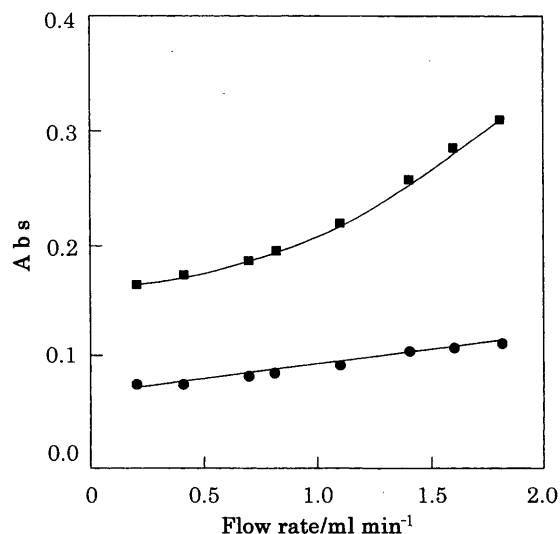


Fig. 7 Effect of sample flow rate on absorbance

phenol: $20 \mu g l^{-1}$, 0.04% 4-AAP: 0.5 ml, 0.16% $K_3Fe(CN)_6$: 1.0 ml, total volume: 100 ml, eluent: 99% ethanol (1.6 ml/min), concentration time: 15 min, wavelength: 510 nm, ●: blank, ■: sample

確な結論は出ていない。

3.6 試料流量の影響

フェノール濃度として $20 \mu g l^{-1}$ の溶液を用い, アンチピリン色素溶液をテフロンフィルターチューブに濃縮した。その際の流量について調べたのが Fig. 7 である。濃縮時間を 15 分間としたことから, 流量の増大は試料量の増大を意味し, 捕集効率が一定であれば, 得られる吸光度は流量に比例する。

Fig. 7 から分かるように, 曲線は下に凸の形で得られた。これは一般に見られるもので, フィルターを使用する場合, 最初であれば通過してしまう粒子が目詰りの結果, 捕集されるようになる。それゆえ濃縮初期又は流量を変化させた場合は捕集効率が一定しない。また, 流量をあまり増大させると, 濃縮物のはく離が生じ捕集効率は減少する。本法では試料溶液の流量は 1.6 ml min^{-1} とした。

3.7 溶離液の選択

水溶液中の試料濃縮に適用される固相抽出で, 利用される溶離液にはメタノール, エタノール, アセトンなどの有機溶媒がある。またイオン性化学種であれば酸, アルカリの水溶液又は水に可溶性の有機溶媒との混合溶液が用いられる¹⁴⁾。

アンチピリン色素は有機溶媒に可溶であり, 多くの溶媒が使用できるものと期待される。しかし, エタノール以外の溶媒は溶出に時間がかかり, 多量の溶離液を必要とするか, 溶出が不完全で単一ピークが得られない場合もあつ

た。また、希塩酸の溶液などは生成物の分解をもたらし使用できなかった。したがって、本法では99%エタノールを溶離液とし、流量は 1.6 ml min^{-1} で行った。本研究で使用したFig. 1に示したフローシステムではインジェクターを切り替え、溶離液を流してから1分間でアンチピリン色素は完全に溶出した。

3・8 テフロンフィルターチューブの長さの影響

本研究のフローシステムで最適なフィルターチューブ長さを選択するために、長さ3, 4, 5, 8 cmの4本のチューブを用いて濃縮効果を検討した。チューブ長さを8 cmとしたときに溶出ピークはブロードになり、ピークの吸光度は減少した。これは溶出時に濃縮物が拡散したことが原因である。また、チューブ長さを4 cm以下にした場合は再現性が悪くなり、4.5~6 cmの濃縮チューブが最適であった。また、4.5 cmのチューブを使用し、流量 1.6 ml min^{-1} のときの捕集効率を調べた。フェノール濃度を10, $20 \mu\text{g l}^{-1}$ として、5, 10, 15分間濃縮しその吸着量を求め、更に排液中のアンチピリン色素を再度濃縮し、試薬空試験値を考慮して得られた結果は87~92%であった。

3・9 反応体積の影響

濃縮はアンチピリン色素を生成させ、その後吸着濃縮しているが、本法では色素の生成反応に15分間を必要とする。一方、バッチ法であるJIS法は3分間で発色させている。本法は先に述べたように、反応条件がバッチ法とは著しく異なっている。そこで、所定の試薬を加え、15分間放置し、その後100 mlに希釈し、Fig. 1に示したフローシステムで濃縮した場合と、常法により100 mlに希釈した後に15分間反応させ、その後濃縮した場合の差異について検討した。結果は明確な差異は認められなかった。

3・10 検量線

本研究の定量条件（濃縮15分間、流量 1.6 ml min^{-1} ）で求めた検量線の定量範囲は $0.5 \sim 40 \mu\text{g l}^{-1}$ であり、相関係数 r は0.9997であった。0.5, 1.0, $5.0 \mu\text{g l}^{-1}$ における相対標準偏差は1.2~2.1%（それぞれ $n=7$ ）の間であった。この結果は本法の精度が優れていることを示している。検出限界は $S/N=3$ で $0.04 \mu\text{g l}^{-1}$ であった。現在報告されている4-アミノアンチピリンを用いるフェノール定量法では溶媒抽出を併用しても検出限界は $11 \mu\text{g l}^{-1}$ 程度である¹⁵⁾。また、吸着剤としてAmberlite XAD樹脂を用いた濃縮法での定量範囲は $10 \sim 1000 \mu\text{g l}^{-1}$ であり、検出限界は $4 \mu\text{g l}^{-1}$ である⁷⁾。本研究で得られた濃縮効果はAmberlite XAD樹脂の方法と比較しても感度は18倍増加している。

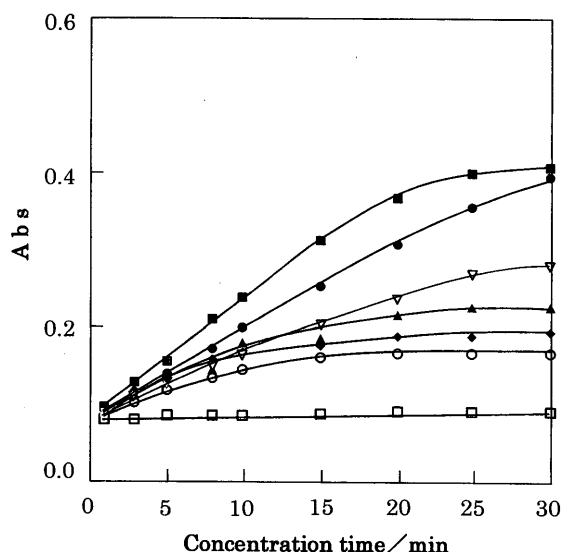


Fig. 8 Effect of the kinds of phenols on sensitivity

0.04% 4-AAP: 0.5 ml, 0.16% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: 1.0 ml, total volume: 100 ml, sample flow rate: 1.6 ml/min , eluent: 99% ethanol (1.6 ml/min), wavelength: 510 nm

■: *m*-chlorophenol ($15.6 \mu\text{g l}^{-1}$), ●: *o*-chlorophenol ($15.6 \mu\text{g l}^{-1}$), ▽: oxine ($15.6 \mu\text{g l}^{-1}$), ▲: *o*-cresol ($11.5 \mu\text{g l}^{-1}$) ◆: phenol (10 ppb), ○: *p*-chlorophenol ($15.6 \mu\text{g l}^{-1}$), □: blank

3・11 フェノール類の濃縮結果

本法はアンチピリン色素を濃縮するものである。フェノールの種類によりアンチピリン色素も種々のものが得られることから、分析結果は種々のフェノール濃度の平均値としての意味も持っている。そのためには得られたアンチピリン色素の生成効率、モル吸光係数も平均的値になるようにすべきであり、更に濃縮効率も同じような値を持つべきである。しかし、フェノールの種類により、アンチピリン色素の生成効率や濃縮効率は異なる。したがって、本法に対する感度への寄与はフェノールの種類により異なっている¹⁶⁾。Fig. 8にフェノール誘導体の測定結果を示す。*p*-位に置換基を有するものはアンチピリン色素の生成が困難とされている。しかし、Fig. 8に示した*p*-クロロフェノールは吸光度においてそれほど減少は見られなかった。

3・12 共存化学種の影響

$5 \mu\text{g l}^{-1}$ のフェノール水溶液に対して本法により定量する場合の共存イオン及び有機物の影響を検討した。ピーク高さの $\pm 5\%$ を許容範囲とした。結果をTable 2に示す。これは濃縮を併用する方法と比較するとほぼ同様な結果であるが、濃縮せずに直接定量するFIA法¹⁵⁾と比較すると本法のほうが共存物質の許容濃度範囲は著しく広がっている。また、Table 2は環境水中に存在する一般的イオンは

Table 2 Tolerance limits for interferents accompanying phenol of $5 \mu\text{g l}^{-1}$ on the proposed method

Interferent	Tolerance limits/ mg l^{-1}	Interferent	Tolerance limits/ mg l^{-1}
Cl^-	>2000	Zn^{2+}	10
CO_3^{2-}	>1200	Cu^{2+}	5
NO_2^-	>600	Fe^{2+}	2
NO_3^-	>800	Fe^{3+}	1.5
SO_3^{2-}	0.6	aniline	0.2
PO_4^{3-}	>600	<i>p</i> -toluidine	0.12
NH_4^+	>600	<i>o</i> -phenylenediamine	0.1
Mg^{2+}	>400	<i>p</i> -sulfanilic acid	0.20
Ca^{2+}	>400	<i>p</i> -nitrophenylamine	0.05

影響しないことを示している。アニリン及びアニリン類の許容範囲はフェノールの10~40倍であった。これはアニリン類の濃度が大きくなったとき、アニリン類とフェノールが反応して妨害を示すためである。無機イオンでは亜硫酸ナトリウム(還元剤)以外はほとんど影響を示さなかった。

4 結 論

4アミノアンチピリン法は工業用水などの水分析に利用され、フェノール類の分析法として優れた方法である。本研究はこれにテフロンフィルターチューブ濃縮法を導入することにより検出限界を改善し、 $0.04 \mu\text{g l}^{-1}$ の超微量のフェノール検出に成功した。本法は濃縮時間、流量を増大さ

せることにより更に改善が可能であり、水を中心とする環境試料の分析に大いに貢献することが期待される。

文 献

- 1) V. C. Dall'Orto, C. Danilowicz, S. Sobral, A. L. Balo, I. Rezzano: *Anal. Chim. Acta*, **336**, 195 (1996).
- 2) S. Kar, P. K. Dasgupta: *J. Chromatogr. A*, **379**, 379 (1996).
- 3) A. Brega, P. Prandini, C. Amaglio, E. Pafumi: *J. Chromatography*, **535**, 311 (1990).
- 4) JIS K 0101, 工業用水試験法 (1979), p. 53 (1980).
- 5) I. D. C. Vieira, O. Fatibello-Filho: *Anal. Chim. Acta*, **366**, 111 (1998).
- 6) A. L. Moskvina, L. N. Moskvina, A. V. Moszhuchin, V. V. Fomin: *Talanta*, **50**, 113 (1999).
- 7) W. Song, Z. Zhi, L. Wang: *Talanta*, **44**, 1423 (1997).
- 8) L. Arce, A. Rios, M. Valcarcel: *J. Chromatogr. A*, **827**, 113 (1998).
- 9) P. Kuban, M. Berg, C. Garcia, B. Karlberg: *J. Chromatogr. A*, **912**, 163 (2001).
- 10) J. S. Fritz: "Analytical Solid-Phase Extraction", p. 49 (1999), (Wiley-VCH, New York).
- 11) 渡辺邦洋, 大庭邦洋, 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸, 小浦延幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 179 (1998).
- 12) Z. Fang, S. Xu, L. Dong, W. Li: *Talanta*, **41**, 2165 (1994).
- 13) 渡辺邦洋, 岡田卓也, 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 509 (2001).
- 14) M. Henry: "Solid-phase Extraction", Edited by N. J. K. Simpson, p. 131 (2000), (Marcel Dekker, New York).
- 15) W. Frenzel, S. Krekler: *Anal. Chim. Acta*, **310**, 437 (1995).
- 16) 日本工業用水協会編: "水質試験法", p. 257 (1974).

要 旨

フェノール類の定量には4アミノアンチピリンとの反応を利用する吸光度法がある。これは簡便な方法であるが、環境試料水の分析に利用するためには感度が不足している。そこで感度増加を目的に固相抽出法に相当するテフロン (PTFE) フィルターチューブ濃縮法を検討した。方法はFIAによった。あらかじめフェノール類と反応させ、生成したアンチピリン色素を含む試料溶液を流量 1.6 ml min^{-1} でテフロンフィルターチューブ (内径 1 mm, 長さ 4.5 cm) に15分間流し、捕集した。チューブに濃縮後エタノールで溶離させ、測定波長 510 nm で吸光度を測定した。反応 pH は濃縮効率の関係から約 7.3 が最適であった。アンチピリン色素生成には試料溶液 100 ml に対し、0.04% 4アミノアンチピリンが 0.35~0.75 ml で最大になった。本法による定量範囲は $0.5 \sim 40 \mu\text{g l}^{-1}$ であり、検出限界は $0.04 \mu\text{g l}^{-1}$ であった。感度は Amberlite XAD 樹脂を濃縮材として利用する従来法に比較して18倍増加した。 $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ での相対標準偏差は 2.1% であった。