報 文

キナアルカロイドとテトラヨードフルオレセインとの
三元イオン会合体生成を利用する第四級アンモニウム塩
の抽出吸光光度定量

酒井 忠雄^{®*}, 広瀬 彰彦^{**}, 佐々木英人^{**}

Extraction spectrophotometric determination of quaternary
ammonium salts utilizing ternary ion associate formation with
cinchona-alkaloids and tetraiodofluorescein

Tadao SAKAI^{*}, Akihiko HIROSE^{**} and Hideto SASAKI^{**}

^{*}Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0392

^{**}Department of Material Sciences, Tottori University, Koyama-cho, Minami, Tottori 680-0945

(Received 8 July 1998, Accepted 14 September 1998)

Tetraiodofluorescein (TIF) reacts with quinine (Qn) to form $\text{TIF}^{2-}(\text{Qn}^+)_2$ at pH 7.0, and the color of the associate develops in 1,2-dichloroethane. When trace amounts of quaternary ammonium salts, such as cetylpyridinium chloride and trimethylstearylammmonium chloride, are added to the TIF-Qn extraction system, the extractability of the associate is enhanced. It is assumed that new ternary ion associates, $\text{TIF}^{2-} \cdot \text{Qn}^+ \cdot \text{CPC}^+$, are formed at pH 9.0. Although the molar absorptivity of TIF-CPC associate at pH 6.8 is about $2.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, that of the ternary ion associate with Qn is $8.0 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. It is possible to determine quaternary ammonium salts at the 10^{-7} mol/l level using this method. Various amines do not interfere in the extraction system.

Keywords : tetraiodofluorescein; formation of ternary ion associate; addition of cinchona-alkaloids; quinine; cinchonine; cetylpyridinium.

1 緒 言

古くよりプロモフェノールブルー (BPB), プロモク
レゾールグリーン (BCG) やチモールブルー (TB) は
第四級アンモニウム塩 (R_4N^+) や長鎖アルキルアミン

(R_3N) に対するイオン会合性試薬として用いられてい
る^{1)~3)}. これらの染料は二塩基酸染料であることか
ら, 一価のイオンとして, あるいは二価のイオンと
して用いられた. 例えば, BCG は pH 4 以下において
 HBCG^{-1} として存在し, $\text{HBCG}^{-1} \cdot \text{R}_4\text{N}^+$ あるいは
 $\text{HBCG}^{-1} \cdot \text{HR}_3\text{N}^+$ のイオン会合体を形成し, クロロホル
ムや 1,2-ジクロロエタンに抽出される. しかし, この会
合体の吸収極大波長は 400 nm 付近に存在するが, モル
吸光係数は小さく, 選択性にも欠ける. Irving らは, モ

^{*} 愛知工業大学応用化学科: 470-0392 愛知県豊田市八
草町八千草 1247

^{**} 鳥取大学物質科学科: 680-0945 鳥取市湖山町南 4-
101

ル吸光係数を大きくするために有機溶媒中の HBCG⁻ をアルカリ性水溶液に BCG²⁻ として逆抽出し、感度の増幅を図った⁴⁾。一方 BCG²⁻ や BPB²⁻ を pH 6 あるいは 10 付近でバルキーなアミンや第四級アンモニウム塩のイオン会合性試薬として用いた場合、検量線の直線範囲が限られることが報告されている⁵⁾⁶⁾。荒井らは、BPB と抽出溶媒として *o*-ニトロフェニルオクチルエーテルを用いて第四級アンモニウム系医薬品の吸光光度定量法を報告した⁷⁾。その中で、第四級アンモニウムイオンの濃度が低濃度になるとイオン会合体の抽出率が低下し、原点を通る検量線が得られないことを示したが、著者らも同様な抽出挙動を観察し、検量線の直線性の改善とこれらの会合体の抽出性を更に高めるための検討を行った。その結果、pH 7~8 においてキニーネやキニジンが共存すると BCG²⁻·(R₄N⁺)₂ の抽出性が高まり、検量線の直線範囲が広がり、 1×10^{-6} mol/l の第四級アンモニウム塩の定量が可能となることを報告した^{8)~10)}。又、二塩基酸染料、アミン及び第四級アンモニウム塩の間で形成されるイオン会合は特異的な性質を示すことから Gainza¹¹⁾ は BCG、ベンゼトニウム、キニーネにより形成されるイオン会合体の特性の検討を行い、反応条件のわずかな違いにより、異なった会合体が存在することを見だしている。これらの報告はすべて有機溶媒系での検討であるが、Yamamoto は、スルホンフタレイン系染料と第四級アンモニウムイオンとの水溶液中での相互作用の検討を行い¹²⁾、コロイド滴定による陽イオン界面活性剤の分析を試みている¹³⁾。しかし、水溶液系での会合は有機溶媒を使用しない点で優れているが、二塩基酸染料はわずかな pH のずれにより、異なった組成の会合種を生成し、スペクトルも影響を受けやすい。又、感度も 2 けた低いので応用範囲は限られる。ところで、先に述べたが、著者らはスルホンフタレイン染料へのキニーネイオンの付加を利用することにより、原点を通る検量線が得られ、BPB-R₄N あるいは BCG-R₄N の二元系よりも感度良く第四級アンモニウム塩を抽出吸光光度定量する方法を提案したが、BPB、BCG などを対イオンに用いた場合、モル吸光係数は約 $3 \sim 5 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹ であり¹⁰⁾、感度では他法¹⁴⁾より劣る。そこで、更に感度を高める検討を行ったところ、テトラヨードフルオレセインを対イオンに用いれば、定量下限が大きく改善されることを見だし、又付加化合物を形成するキニーネとシンコニンの抽出挙動及びこれらの役割についても比較検討し、実用的であることが分かった。なお、第四級アンモニウム塩の定量法としては、塩化ベンザルコニウムのテトラキノジメタンによる吸光光度定量¹⁵⁾、コオマジ

ーブリアントブルー G と陽イオン界面活性剤との凝集体生成を利用する方法¹⁶⁾、バルベリンやバルマチンのイオン対超臨界クロマトグラフィー¹⁷⁾、キャピラリー電気泳動法による陽イオン界面活性剤の定量法¹⁸⁾などが報告されているが、感度、選択性、簡便さなどに欠ける。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度の測定には島津製 UV-365 型分光光度計を使用し、セルは光路長 10 mm のガラス製セルを使用した。pH の測定には東亜電波製 HM-5B 型 pH メーターを、振り混ぜ機はイワキ製 KM 万能シェーカーを、遠心分離には日立製 05P-21 型遠心分離器を使用した。

2.2 試 薬

テトラヨードフルオレセイン (TIF) 溶液: テトラヨードフルオレセインナトリウム塩 (東京化成製) 0.044 g を蒸留水に溶かして 1000 ml とし、 5×10^{-5} mol/l 溶液を調製した。

キニーネ (Qn) 溶液: 塩酸キニーネ (ナカライテスク製) 0.0199 g を蒸留水に溶かして 100 ml とし、 5×10^{-4} mol/l 溶液を調製した。

シンコニン (Cn) 溶液: 塩酸シンコニン (東京化成製) 0.0165 g を蒸留水に溶かして 100 ml とし、 5×10^{-4} mol/l 溶液を調製した。

セチルビリジニウム (CPC) 標準溶液: 塩化セチルビリジニウム (ナカライテスク製) 0.0358 g を蒸留水に溶かして 100 ml とし、 1×10^{-3} mol/l 溶液を調製し、適宜希釈して使用した。

トリメチルステアリルアンモニウム (TMSA) 標準溶液: 塩化トリメチルステアリルアンモニウム (ナカライテスク製) 0.0348 g を蒸留水に溶かして 100 ml とし、 1×10^{-3} mol/l 溶液とした。

緩衝液: 0.05 mol/l 四ホウ酸ナトリウム溶液と 0.15 mol/l リン酸二水素カリウム溶液の等量を混合し、1 mol/l 水酸化ナトリウム又は 0.5 mol/l 硫酸を加えて、所定の pH に調整したものをを用いた。

1,2-ジクロロエタンなどの有機溶媒は市販のものをそのまま使用した。

2.3 定量操作

2.5×10^{-5} mol/l CPC 標準溶液 0~3 ml を 50 ml メスフラスコに採り、 5×10^{-5} mol/l TIF 溶液 6 ml、 5×10^{-4} mol/l Qn 溶液 2 ml、緩衝液 (pH 9) を加え、蒸留水で標線に合わせる。この溶液を 100 ml 分液漏斗に移

Fig. 1 Absorption spectra of ion associates with TIF

1: TIF-Qn-CPC associate; reference, reagent blank;
2: TIF-CPC associate; reference, water; 3: TIF-Qn
associate; reference, water.

TIF: 6×10^{-6} mol/l; Qn: 2×10^{-5} mol/l; CPC:
 1.5×10^{-6} mol/l; pH: 9.0

し, 1,2-ジクロロエタン 10 ml を加えて 10 分間振り混ぜる. 約 5 分間放置した後, 有機相を遠沈管に移し, 遠心分離 (2000 g, 10 分) し, 混在している水滴を取り除く. 水あるいは試薬空試験液を対照に 544 nm における有機相の吸光度を測定する. Cn の場合は Qn と同濃度の Cn を加え, 543 nm で測定する.

3 結果と考察

3・1 イオン会合体の発色と吸収スペクトル

2.5×10^{-5} mol/l CPC 標準溶液 3 ml を採り, 2・3 の定量操作に従って得られる有機相の 400~600 nm における吸収スペクトルを測定した (Fig. 1). 曲線 1 は試薬空試験液を対照とした TIF-Qn-CPC (三元イオンと呼ぶ) 会合体の, 曲線 2 は水を対照とした TIF-CPC 会合体の, 曲線 3 は TIF-Qn 会合体の水を対照とした吸収スペクトルである. TIF-Qn-CPC 会合体の吸収極大波長は 544 nm に, TIF-CPC は 550 nm に, 又, TIF-Qn は 538 nm に存在した. TIF-CPC 会合体は有機相に抽出されるが, この会合系に一定量の Qn が加えられると, 新たな会合体が形成され, より疎水的となるため, 抽出性が高まると考えられる. 又, 著者は BPB あるいは BCG

Fig. 2 Effect of pH on formation of ion associates in quinine system

1: TIF-Qn-CPC; reference, reagent blank; λ , 544 nm;
2: TIF-CPC; reference, water; λ , 550 nm; 3:
TIF-Qn; reference, water; λ , 538 nm

会合体について染料のフェノール性水酸基への Qn やキニジンの付加に伴いスペクトル特性が現れることを報告したが⁽⁸⁾⁽⁹⁾, TIF 会合体では顕著なスペクトル移動は観察されなかった. これはトリフェニルメタン系染料の水酸基に Qn やキニジンが付加し, その結果, 電荷移動によるスペクトル変化が起こっていることが推測された. これに対して, キサンテン系染料の場合, 分子構造がトリフェニルメタン染料と異なり, その現象が現れないと思われる.

3・2 イオン会合形成に及ぼす pH の影響

2.5×10^{-5} mol/l CPC 溶液 3 ml を採り, 2・3 の操作に従ってイオン会合体の抽出に及ぼす pH の影響を検討した. pH の調節はホウ砂-リン酸系緩衝液 (pH 9) に硫酸及び水酸化ナトリウム溶液を加えて行った. Fig. 2 にその結果を示す. 曲線 3 は TIF-Qn 会合体について検討したもので, pH 7 付近で最も高い吸光度を示したが, 最適 pH 領域は極めて狭い. これは Qn の pK_{a1} と pK_{a2} の値が約 4 と 8 に存在することに起因していると考え

Fig. 3 Effect of quinine concentration on the formation of ion associates

TIF: 6×10^{-6} mol/l; CPC: 1.5×10^{-6} mol/l; 1: reference, reagent blank; 2: reference, water; λ , 544 nm; pH, 9.0

られる。TIF-CPC 会合体は 5.6~6.8 の範囲で最大かつ一定の吸光度を示した (曲線 2)。pH 8 以上になると吸光度の減少が見られたが、CPC は pH の影響を受けにくいと思われるので、TIF に対する pH の影響によるものと推測する。TIF-Qn-CPC 三元イオン会合体に対する pH の影響を曲線 1 に示す。pH 5 と 9 付近の 2 か所で高い吸光度を示したが、pH 5 付近では TIF-CPC 会合体の抽出性が高く、又 TIF-Qn 会合体も若干抽出されているので、三元イオン会合体の形成ではなく、TIF-CPC と TIF-Qn との混合物が抽出されているためと思われる。一方 pH 9 では TIF-CPC、TIF-Qn のいずれの会合体も抽出性が低いにもかかわらず、Qn が共存すると CPC の抽出が高められた。これは一定量の Qn の存在により、新たなバルキーな会合体が形成されるためと推測する。又、pH 7 付近での吸光度の減少は TIF-Qn 会合体の抽出が優先し、Qn の役割が不十分であるためと思われる。

3.3 TIF 濃度の影響

2.5×10^{-5} mol/l CPC 溶液 3 ml を採り、Qn 濃度を 2×10^{-5} mol/l とし、TIF 濃度を $0 \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/l の範囲で変化させ、その影響を検討した。その結果、TIF 濃度の増加により、TIF-Qn-CPC 会合体の吸光度に顕著な増加が見られたが、 6×10^{-6} mol/l 以上ではほぼ最大

Fig. 4 Effect of cinchonine concentration on the formation of ion associates

1: reference, reagent blank; 2: reference, water; λ , 543 nm; pH, 9.0

で一定の吸光度となった。又、試薬空試験液である TIF-Qn 会合体の吸光度もわずかに増大したが、顕著な影響は見られなかった。ここでは試薬空試験液の吸光度があまり大きくない 6×10^{-6} mol/l TIF 溶液を用いた。

3.4 Qn (Cn) 濃度の影響

2.5×10^{-5} mol/l CPC 溶液 3 ml を採り、TIF 溶液は 6×10^{-6} mol/l とし、Qn 濃度を $0 \sim 5 \times 10^{-5}$ mol の範囲で変化させ、その影響について検討した。その結果を Fig. 3 に示す。 2.0×10^{-5} mol/l 以上で最大かつ一定の吸光度が得られた。しかし、Qn 濃度が増加するにつれ、TIF-Qn 会合体 (空試験液) の吸光度が大きくなるため、本研究では 2.0×10^{-5} mol/l を用いることにした。Cn では TIF-Qn の吸光度の増加より顕著な増加が見られたが (Fig. 4)、 2×10^{-5} mol/l を最適濃度として選んだ。

3.5 TIF によるイオン会合体の組成

スルホンフタレイン系の二塩基酸染料が Qn やキニジンとイオン会合体を形成するとき、pH により、組成の異なる幾つかの会合があることが指摘されている。そこで、異なった pH 領域で TIF-Qn の組成を連続変化法により検討した (Fig. 5)。その結果、pH 4.5 においては Qn : TIF = 1 : 2、pH 4.8 では 1 : 1、pH 6.8 では 2 : 1 の組成比が得られた。このことから、それぞれ $(Qn^{2+})(TIF^-)_2$ 、 $(Qn^+)(TIF^-)$ 、 $(Qn^+)_2(TIF^{2-})$ の組成が

主であると推測される. 又, Qn 濃度を 2×10^{-5} mol/l に定め, TIF と CPC の組成比を変化させ, TIF-Qn-CPC 会合体の組成を検討したところ, CPC : TIF = 1 : 1 の結果が得られた (Fig. 6). 従って, 三元イオン会合体は TIF : Qn : CPC = 1 : 1 : 1 の組成で, $[(\text{TIF}^{2-})(\text{Qn}^+)]^- \cdot (\text{CPC}^+)$ 会合体を形成しているものと思われる.

Fig. 5 Continuous variation plots of TIF-Qn associates

1: pH, 4.5; λ , 540 nm; $[\text{TIF}] + [\text{Qn}] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l; 2: pH, 4.8; λ , 540 nm; $[\text{TIF}] + [\text{Qn}] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l; 3: pH, 6.8; λ , 538 nm; $[\text{TIF}] + [\text{Qn}] = 1 \times 10^{-5}$ mol/l

る. 種々の会合体の抽出機構を Chart 1 に示す. Cn についても pH 3.8 で Cn : TIF = 1 : 2, pH 4.3 で 1 : 1, pH 6.5 で 2 : 1 と類似の結果が得られた.

3・6 抽出溶媒の検討

2.5×10^{-5} mol/l CPC 溶液を 3 ml 採り, 2・3 の定量操

Fig. 6 Continuous variation plots of ternary ion associate

Qn: 2×10^{-5} mol/l; $[\text{TIF}] + [\text{CPC}] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l; Reference: reagent blank; λ : 544 nm; pH: 9.0

Chart 1

Table 1 Effect of extracting solvents for TIF-Qn-CPC associate

Solvent	Dielectric constant	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	As	Ab	ΔA	$\varepsilon \times 10^4$	r	RSD, %
Nitrobenzene	43.8	549	0.785	0.319	0.466	6.4	0.996	0.78
Chloroform	4.8	544	0.362	0.016	0.346	4.6	1.000	1.52
<i>o</i> -Dichlorobenzene	9.9	549	0.490	0.063	0.427	5.8	1.000	1.54
<i>m</i> -Dichlorobenzene	5.0	547	0.323	0.009	0.314	4.4	0.995	0.45
Chlorobenzene	5.6	547	0.335	0.006	0.329	4.7	0.995	2.28
1,2-Dichloroethane	10.4	544	0.626	0.033	0.593	8.0	1.000	0.57
Dichloromethane	9.1	543	0.608	0.030	0.578	7.9	0.999	1.71

Table 2 Effect of extracting solvents for TIF-Cn-CPC associate

Solvent	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	As	Ab	ΔA	$\varepsilon \times 10^4$	r	RSD, %
Nitrobenzene	550	1.082	0.731	0.351	4.8	0.999	0.54
Chloroform	542	0.416	0.124	0.292	4.0	0.999	2.92
<i>o</i> -Dichlorobenzene	548	0.773	0.246	0.509	6.8	1.000	4.81
<i>m</i> -Dichlorobenzene	547	0.331	0.071	0.260	3.5	1.000	2.00
Chlorobenzene	546	0.457	0.091	0.366	4.9	0.998	1.81
1,2-Dichloroethane	543	0.748	0.075	0.673	8.9	1.000	1.20
Dichloromethane	542	0.854	0.247	0.607	8.3	0.999	2.93

As: absorbance of TIF-Qn(Cn)-CPC; Ab: absorbance of TIF-Qn (Cn); ΔA : As - Ab; ε : molar absorptivity, $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; r : correlation coefficient; TIF: $6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; Qn: $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; Cn: $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; pH: 9.0

Fig. 7 Absorption spectra of ion associates with TIF in organic solvents

1: in nitrobenzene; 2: in chloroform; ΔA , $\Delta A'$: absorbance difference among associates; TIF: $6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; CPC: $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; Qn: $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

作に従って、抽出溶媒の検討を行った。その結果を Table 1 と 2 に示す。ここに提唱する方法では TIF-Qn-CPC 会合体形成へのキニーネイオンの役割が重要と思われる。すなわち、キニーネイオンの存在により CPC の抽出性が增强されるが、溶媒により試薬空試験値が高くなるものがあるので、適切に溶媒を選択する必要がある。ここでは、ニトロベンゼン、クロロホルム、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタンについて検討した。TIF-Qn 会合体と TIF-Qn-CPC 会合体の吸光度の差 (ΔA) 及びモル吸光係数 (ε) を比較すると Qn については 1,2-ジクロロエタン > ジクロロメタン > ニトロベンゼン > *o*-ジクロロベンゼンなどの順序であったが、試薬空試験値となる TIF-Qn 会合体の吸光度が小さいほうが好ましい。又、Fig. 7 はニトロベンゼンとクロロホルムを用いたときの TIF-Qn 及び TIF-Qn-CPC 会合体の吸収スペクトルである。ニトロベンゼンは TIF-Qn、TIF-Qn-CPC のいずれも 549 nm に吸収極大波長があるが、クロロホルムの場合は TIF-Qn は 540 nm に、TIF-Qn-CPC は 544 nm に存在し、わずかにシフトが見られた。これはニトロベンゼンでは会合体の発色が TIF^{2-} に依存

Table 3 Molar absorptivity of TIF-Qn (Cn)-R₄N associate

	ϵ		r	RSD, %
	with Qn,	with Cn		
Cetylpyridinium chloride	8.0×10^4	8.9×10^4	1.000	0.57
Trimethylstearylammmonium chloride	8.2×10^4	7.7×10^4	1.000	1.20

Table 4 Interference from foreign substances on CPC determination

Substance	Molar ratio	Recovery, %
	[Substance]/[CPC]	
Papaverine	100	99
Procaine	60	102
Eserine	30	102
Dibcaine	35	102
Chlorpheniramine	5	99
Methylephedrine	110	100
Neostigmine	0.3	98
Acrinol	0.1	102
Sparteine	0.2	103
Tetramethylammmonium	60	100
Tetraethylammmonium	4	98

CPC: 1.5×10^{-6} mol/l

した静電的な会合であるのに対して, クロロホルムの場合にはフェノール性水酸基へプロトンが介在する水素橋による会合の影響がわずかに現れていると推測するが, 詳細については現在検討中である. 本実験では試薬空試験液の吸光度が小さい 1,2-ジクロロエタンを選択した. 一方, Cn を用いた場合, ϵ は 1,2-ジクロロエタン > ジクロロメタン > α -ジクロロベンゼンの順となった.

3・7 検量線

2・3 の定量操作に従って, 検量線を作成した. TIF-Qn-CPC の会合系では CPC が $1.25 \sim 15 \times 10^{-7}$ mol/l の範囲で原点を通る直線が得られ, 相関係数は 0.999 で, ϵ は 8.0×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹, 1.5×10^{-6} mol/l CPC の 5 回の繰り返し実験による相対標準偏差 (RSD) は 0.6% であった. 又, TIF-Cn-CPC では検量線の範囲は Qn の場合と同じであったが, ϵ は 8.9×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ と大きな値を示し, RSD は 1.2% であった. 一方, TIF-CPC の二元系で検量線を作成したところ, 5×10^{-7} mol/l 以下では原点を通る直線から低めに外れ, ϵ は約 2.5×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ であった. CPC と同様な抽出挙動を示す塩化 TMSA についても検量線を作成したところ,

Table 5 Analysis of CPC in commercial drugs

Sample	Nominal/mg	Found/mg	
		With Qn	With Cn
Gargle A	5.00	5.05	4.95
B	10.00	10.10	10.26

ろ, Qn 系での ϵ は 8.2×10^4 , Cn 系は 7.7×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ が得られた (Table 3).

3・8 共存物質の影響

CPC は殺菌消毒薬として各種の製剤に配合される. 共存化合物は製剤により異なるが, CPC 標準溶液に種々のアミンや第四級アンモニウム化合物を添加し, その影響を調べた. 結果を Table 4 に示す. アクリノール, ネオスチグミン, スパルテインは 1/10 ~ 3/10 の範囲でプラスの妨害を与えたが, ほかの化合物の妨害は極めて小さく, 選択性の高い方法と言える.

3・9 市販製剤への応用

配合成分の異なる市販のうがい薬を希釈して, CPC の配合量を求めた. その結果を Table 5 に示す. Qn 系, Cn 系とも表示値と良く一致した. CPC が配合されている製剤は種々あるが, 本法による高感度定量法はアミン類の妨害がなく, RSD も小さく第四級アンモニウム系化合物の分析には有効と思われる.

文 献

- 1) M. E. Auerbach: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 492 (1943).
- 2) 堀岡正義: 薬学雑誌, **77**, 200 (1957).
- 3) V. D. Gupta, D. E. Cadwallader: *J. Pharm. Sci.*, **57**, 112 (1968).
- 4) H. M. N. H. Irving, J. J. Markham: *Anal. Chim. Acta*, **39**, 7 (1967).
- 5) 立澤政義, 中山修二, 大河原 晃: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **19**, 76 (1970).
- 6) 金田吉男, 慶田雅洋: 衛生化学, **22**, 370 (1976).

- 7) 荒井健介, 木村美由紀, 楠 文代, 高村喜代子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 783 (1996).
- 8) T. Sakai: *Anal. Chim. Acta*, **147**, 331 (1983).
- 9) T. Sakai: *Analyst* (London), **108**, 608 (1983).
- 10) T. Sakai, N. Ohno, T. Kamoto, H. Sasaki: *Mikrochim. Acta*, **106**, 45 (1992).
- 11) A. H. Gainza: *Talanta*, **44**, 427 (1997).
- 12) K. Yamamoto: *Anal. Sci.*, **8**, 299 (1992).
- 13) 山本幸一, 平岩慶子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 679 (1994).
- 14) T. Sakai: *Analyst* (London), **116**, 187 (1991).
- 15) F. Belal, M. I. Walash, F. A. Aly, A. O. Mesbah: *Anal. Lett.*, **30**, 1321 (1997).
- 16) I. Casero, D. Sicilia, S. Rubio, D. P. Bendito: *Talanta*, **45**, 167 (1997).
- 17) K. Suto, S. Kakinuma, Y. Ito, K. Sagara, H. Iwasaki, H. Itokawa: *J. Chromatogr. A*, **786**, 371 (1997).
- 18) K. Heinig, C. Vogt, G. Werner: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **358**, 500 (1997).

要 旨

テトラヨードフルオレセインはキニーネやシンコニンと1:2のイオン会合体を形成するが、微量の第四級アンモニウムイオンが共存すると、キニーネ（シンコニン）イオン1個と第四級アンモニウムイオンが置換し、新たなテトラヨードフルオレセイン-キニーネ（シンコニン）-第四級アンモニウムイオンのイオン会合体を形成し、1,2-ジクロロエタンに抽出される。このイオン会合体形成により、第四級アンモニウムイオンの抽出率が高まり、更に、低濃度（ 10^{-7} mol/dm³）領域まで検量線に直線性が見られ、微量の第四級アンモニウムイオンの定量が可能となった。形成された会合体の吸収極大波長は544 nmに存在し、塩化セチルピリジニウムに対する見掛けのモル吸光係数はキニーネを用いた場合 8×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ で、シンコニンの場合は 8.9×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ であった。 1.5×10^{-6} mol/dm³ 塩化セチルピリジニウム標準溶液を用いた5回の繰り返し測定で求めた相対標準偏差はキニーネで0.57%、シンコニンでは1.2%であった。又、抽出溶媒としては1,2-ジクロロエタンが空試験液の吸光度が低く優れた溶媒であることが分かった。