

今 任 稔 彦 , 石 橋 信 彦

Toshihiko Imato , Nobuhiko Ishibashi

九州大学 工学部 工業分析化学教室

〒 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

フローインジェクション溶媒抽出分析法における試料の分散度  
に及ぼす種々の因子の影響を調べた。分散度は注入容積の増加により  
減少し、抽出コイル長にはよらない。試料の分散の大部分は、試料  
が注入されてから有機相と遭遇する水相のラインで起こり、抽出コ  
イル中での分散の寄与は小さい。また抽出コイル中において、抽出  
は水相セグメントと有機相セグメントの断面ではなく、抽出コイル  
壁面で起こることが示唆された。

#### 緒 言

フローインジェクション分析法 ( F I A 法 ) の特長の一つは、分析の迅速性にあり、複  
雑なマトリックスの実試料の分析には、目的成分に対して選択性の高い検出法が望ましい。  
そのためには、特異選択性の検出器の利用はもちろん、キャリア液に含まるべき高選択  
性試薬の開発が必要である。しかし、F I A 系の中に迅速性を失わずに分離手段を組み込  
むことができれば、F I A 法の有用性は一段と拡大される。溶媒抽出の組み込みもその一  
つである。これにより流れの中で溶媒抽出が行われ迅速に目的成分を分離・濃縮できるの  
で、選択性や感度を向上できる。分液ロートや抽出管を用いて行うバッチ法による操作に  
比べて簡便であり、有機溶媒消費量も少ないうえ、クローズド系で行えるので、安全面  
にも優れているといえる。このような F I A 溶媒抽出分析法は Karlberg ら<sup>1)</sup> や喜納ら<sup>2)</sup> に  
よって最初に報告された。喜納らは、クラウンエーテル化合物を含む有機溶液の流れの中  
にカリウムイオンを含む水溶液を注入し、アニリノナフタレンスルホン酸イオンとともに有  
機相に抽出し、カリウムイオンのけい光定量を行っている。この場合、試料は微細液滴と  
して有機相に分散され抽出される手法をとっており、相分離を行うことなしに定量可能な  
ことを示している。また Karlberg らは、カフェインのクロロホルム相への抽出を行って  
いるが、オートアナライザーの A4-T コネクターにテフロン繊維を束ねた糸を入れた相分離  
器を用いている。これは主に、溶媒の比重差とテフロン繊維への親和性を利用して分離す

るものである。しかしその後、F I A 溶媒抽出法の汎用性の拡大のために、確実性の高い相分離器の工夫、改良がなされ、Kawase ら<sup>3), 4)</sup> は多孔性のテフロン膜を用いる相分離器を考案し、陰・陽両界面活性剤の分析を行っている。さらに、Nord ら<sup>5)</sup> は相分離器の構造（溝の中や深さなど）や膜の材料、孔径や分離すべき溶媒の種類について検討している。相分離器と同様に、抽出を再現よく行うためには、水相と有機相セグメントを形成させるためのセグメンターや抽出コイルの径や材質も重要であり、種々検討が行なわれている<sup>4), 6)</sup>。検出法については、吸光法<sup>7), 8)</sup> やけい光法<sup>2), 9), 10)</sup> のほか原子吸光<sup>11), 12)</sup> を組み合わせる方法も試みられている。さらに最近では、抽出に加えて、逆抽出操作も連続流れ系で行う多段抽出法が報告されている。<sup>6), 13-15)</sup> この方法では、濃縮度がさらに増し、感度が向上するとともにマトリックスの制御も容易である。このほかにも、マニホールドの分散度を正確に定め、F I A 法による抽出定数の推算法が報告されている。<sup>16)</sup> 今坂らは、<sup>10)</sup> レーザー励起けい光法を駆使して、テフロン管内の抽出機構について論じている。

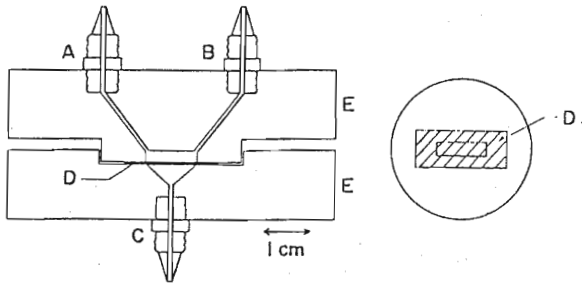
上述のように F I A 溶媒抽出法については周辺部品の改良や種々の抽出分析法への応用など多くの研究が行われている。ところで、流れの中で起こる試料の分散度は、分析の感度や分析速度と関連して重要な因子であるが、F I A 溶媒抽出分析法に関しては、詳しい検討はあまり行われていない。本報では、0-フェナントロリン-鉄(II)錯陽イオンによる過塩素酸イオンなどのニトロベンゼンへの抽出を例にして、分散に及ぼす種々の因子、たとえば、2相の送液速度、抽出コイル長、注入容積などについて検討した。

## 装置、試薬および操作

### 装置

水相及び有機相の送液にはプランジャー型ポンプ（協和精密、KHU-52）を用いた。試料注入には、通常 20 ul の自動注入バルブ（Bifok AB 型）を用い、有機溶媒の試料が注入できるようにダイフロン製に改良した。注入容積の影響を調べるときには、200ul まで容量可変のロータリーバルブ（島津 SIL-1A）を用いた。相分離器は<sup>10)</sup> 図 1 に示すように、分離膜が 2 つのダイフロン製ブロックではさまれている。上部のブロックには長さ 12 mm、巾 3 mm、深さ 2 mm の溝が、下部には直径 10 mm、深さ 5 mm のロート状の溝がある。分離膜には孔径 0.1 μm のテフロン膜（住友電工製 PF010）を用いた。相分離器による有機相の回収率が 90 ~ 95 % の範囲になるように、図 1 の B に背圧コイルをつけ調整した。セグメンターには、通常の液クロ用部品であるミキシングコネクターを用いた。検出器には、8 ul のフローセルをもつ吸光光度検出器（協和精密 KLC-2290）を用いた。すなわち、過塩素酸イオンなどの陰イオンの抽出の検討はニトロベンゼン相中に対イオンとして抽出された 0-フェナントロリン-鉄(II)錯体の吸光度測定により行った。測定波長は 516 nm である。ポンプの脈動の軽減のために 10 m のテフロンチューブと空気ダンパーを用いた。抽出コイルは内径 0.8 mm のテフロンチューブで、外径 5.5 cm のアクリルパイプにまきつけた。

他の配管は内径 0.5 mm のテフロンチューブを用いた。



- A : セグメント流れの入口
- B : 水相の出口
- C : 有機相の出口
- D : テフロン膜
- E : ダイフロン製ブロック

図 1 相分離器

試薬

試薬はすべて市販特級品をそのまま使用した。0-フェナントロリン-鉄(II)錯体を含むキャリア液は、山本らの方法に準じて調製した。

操作

抽出性の検討は次の3種類のマニホールドを用いて行った。

マニホールド(a). 通常のFIA法のマニホールドである。有機相としてニトロベンゼン(NB)を、水相として酢酸緩衝液でpH6に調節した $5 \times 10^{-3}$ M 0-フェナントロリン-鉄(II)溶液(Phen-Fe)を流した。水相と有機相はS(セグメンター)で遭遇後、抽出コイル内を交互に相隣接するセグメントを形成して流れる。相分離器では、ニトロベンゼン相のみがD(図1)を通過し、フローセルに導かれる。このニトロベンゼン相の0-フェナントロリン-鉄(II)錯体の濃度が吸光度ピーク高として計測される。ピーク高及び半値巾(便宜的にピーク高の $\frac{1}{2}$ の所の中)を測定し、これらに及ぼす2相の送液速度や抽出コイル長を検討するとともに、注入容積の影響も調べた。

マニホールド(b). 水相として、 $5 \times 10^{-3}$ M 0-フェナントロリン-鉄(II)と $2 \times$

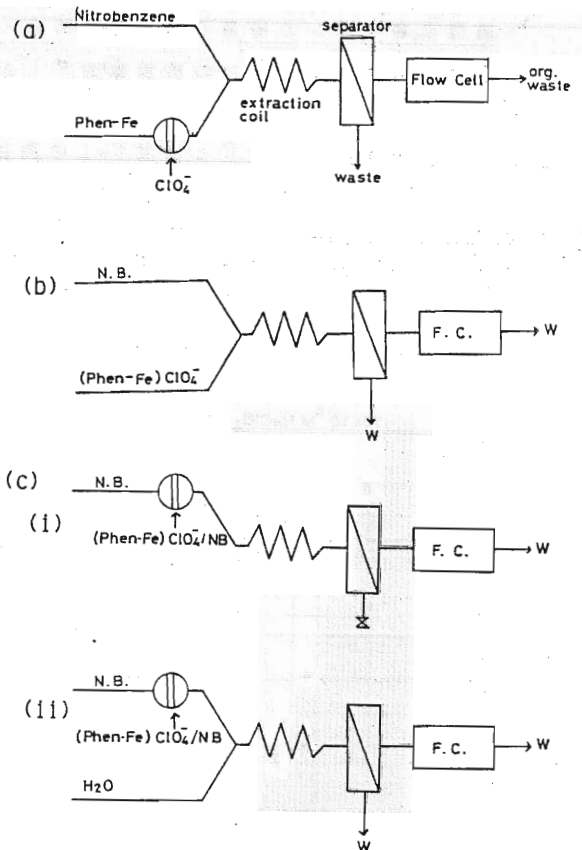


図 2. 溶媒抽出FIA法マニホールド

$10^{-5} \text{ M NaClO}_4$  の混合液を、有機相としてニトロベンゼンを連続的に流した。水相の送液速度を変えて、抽出コイル中にできる水相及び有機相セグメントの長さを測定するとともに、相分離されたニトロベンゼン相を約 10~20 ml 回収し、吸光度を測定した。また抽出コイル長と抽出効率の関係も調べた。

マニホールド (C) 0-フェナントロリン-鉄 (II) 錯陽イオンと  $\text{ClO}_4^-$  イオンを含むニトロベンゼン溶液を注入試料とした。すなわち、 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  0-フェナントロリン-鉄 (II) と  $1 \times 10^{-3} \text{ M NaClO}_4$  を含む水溶液を同体積のニトロベンゼンと振り混ぜ、静置後ニトロベンゼン相を分取した。(i)では、ニトロベンゼンの流れに注入した。(ii)では、同様にニトロベンゼンの流れに注入したのち、水の流れと合流させる。これによりピークの形状を調べるとともに抽出コイルの影響を調べた。

### 結果および考察

#### マニホールド (a) による検討

#### 過塩素酸イオンの検量線及び種々の陰イオンのピーク高と濃度の関係

図 3 に過塩素酸イオンの検量線的 F I A ピークを示す。分析速度は、1 時間当たり約 60 試料で、ほぼ良好な直線性及び再現性を示した。図 4 に各種陰イオンのナトリウム塩を注入したときのピーク高  $H$  と濃度  $C_x$  との関係を示す。同じピーク高を得る濃度は  $\text{ClO}_4^- < \text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$  の順に大きくなり、これはこれらイオンの抽出されにくさ<sup>17)</sup>と一致している。図 4 は、例えば、 $\text{ClO}_4^-$  と  $\text{Cl}^-$  を比較すると  $\text{Cl}^-$  は  $\text{ClO}_4^-$  の 100 倍程度共存しても  $\text{ClO}_4^-$  の定量を妨害しないことを示している。図 4 では各イオンの濃度が対数表示のため、検量線は下に凸の曲線となっているが、普通目盛表示では、図 3 と同様直線性は良い。以下では分散に及ぼす諸因子の検討を  $\text{ClO}_4^-$  抽出を測定し行った。

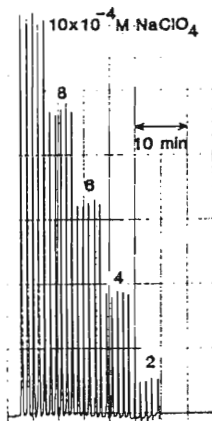


図 3.  $\text{ClO}_4^-$  イオンの検量線ピーク

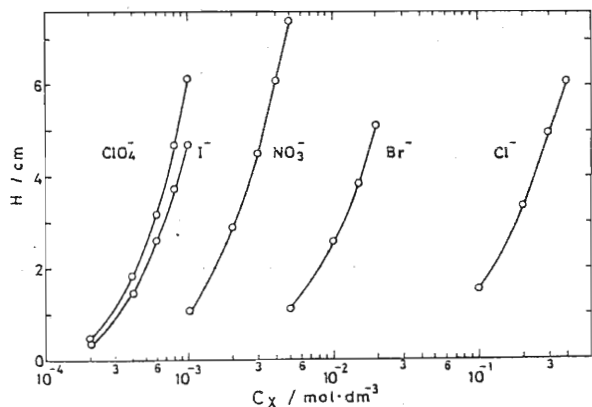


図 4. 種々の陰イオンのピーク高と濃度の関係

ピーク高とピーク巾に及ぼす2相の送液速度の影響

図5に、ピーク高 $H$ とピーク巾 $W_{1/2}$ に及ぼす水相の送液速度 $Q_{aq}$ と有機相の送液速度 $Q_{org}$ の影響を示す。ピーク巾は、ピークの $\frac{1}{2}$ の高さの所の巾を時間単位(秒)で表わした。図5(a)は $Q_{org}$ を一定に保ち、 $Q_{aq}$ を変化した場合である。ピーク高は $Q_{aq}$ の増加により増加するが $Q_{aq}$ がある程度大きくなると(図では $0.8 \text{ ml/min}^{-1}$ 以上)一定となる。後に示すように、試料液を連続的に送液する場合は、 $Q_{aq}$ の増加により濃縮効果のために感度が増大するが、図5(a)でピーク高が一定になるのは、本系が、 $20 \mu\text{l}$ 程度の一定容積の試料を注入する方式のためである。一方、図5(b)に示すように $Q_{aq}$ を一定に保ち、 $Q_{org}$ を増加するとピーク高は単調に減少する。これは、一定容積の試料を多量の有機相に抽出する状況と同じで、希釈効果によるものである。またピーク巾については、 $Q_{org}$ が一定であれば、ほぼ一定であり(図5(a)) $Q_{org}$ の増加により減少する。(図5(b))したがって、感度は水相の送液速度の増加により増加するが、注入容積が一定の場合には上限がある。一方、分析速度はピーク巾が狭い方が速くできる。従って有機相の送液速度を増加することにより速くすることができる。

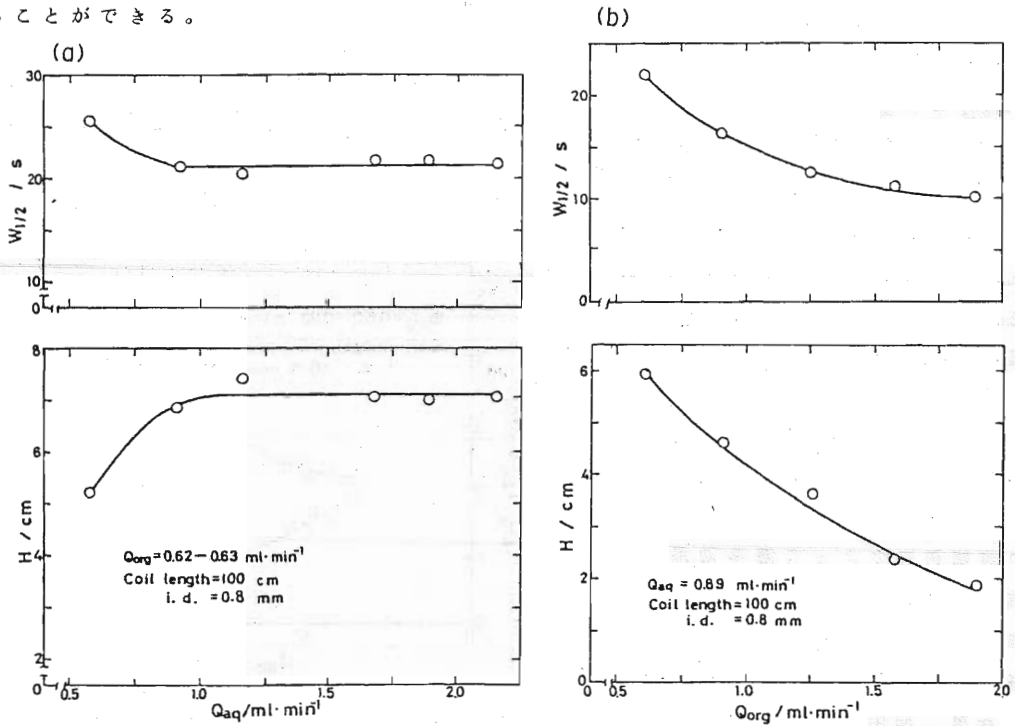


図5 ピーク高及びピーク巾に及ぼす2相の送液速度の影響

ピーク高及びピーク巾と抽出コイル長の関係

図6に示すように、抽出コイル長の増加によって、ピーク高はわずかに低くなり、ピーク巾はわずかに広がるが、いずれも顕著な変化はない。この結果は、抽出コイルでは試料の分散はほとんど起こらないことを示している。また試料注入容積 $S_v$ とピーク高の関係

を検討した。この場合、試料と反応試薬との混合を考慮し、三流路系とし、マニホールド(a)さらに水のラインを設けこの流れに試料を注入した。通常のFIA系でよく観測されるように、本FIA溶媒抽出系においても $\ln(1-H/H_0)$ と $S_v$ の間に直線関係が得られた。このことは図6の結果をも考慮すると分散は有機相との合流前に水相のラインで起こっていると考えられる。

#### マニホールド(b)による検討

#### 抽出コイル中の水相及び有機相セグメント長と濃縮度に及ぼす水相の送液速度の影響

図7は、有機相の送液速度を一定に保ち、水相の送液速度を増加したときの抽出コイル中に形成している各セグメント長を示したものである。 $Q_{aq}$ の増加により有機相セグメント長 $l_{org}$ はやや減少するが、 $Q_{aq}$ が大きくなると(本系では $> 1.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )はば一定長となる。水相セグメント長 $l_{aq}$ は、ほぼ $Q_{aq}$ とともに増加している。また、このときの有機相の吸光度は図8に示すように、 $Q_{aq}$ に比例して増加する。先に述べたように、20 $\mu\text{l}$ 程度の一定試料容積の注入方式では、 $Q_{aq}$ を増加しても感度には上限があるが、大容量の試料注入あるいは本マニホールドのような試料の連続送液によって濃縮効果による感度向上が可能である。また、この系において、抽出コイル長を変え相分離後の有機相中の吸光度を測定した結果、抽出コイルの長さが100 cmになればバッチ系での平衡抽出に達していることを認めた。

ここで、抽出コイル中での抽出機構について図9のような2つのモデルを考えてみる。水相から有機相への抽出種の流束を $J$ として、この値が一定と仮定すると抽出コイル末端における有機相中の抽出種の濃度 $C$ は(1)式で表わされる。

$$C = J (A/V_{org}) \Delta t \quad (1)$$

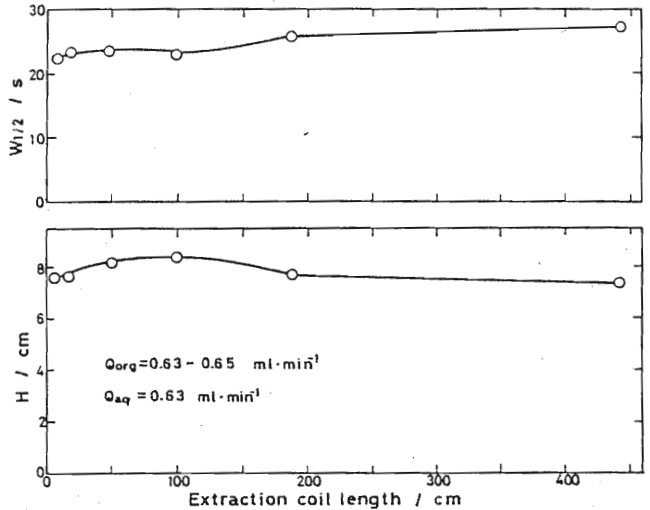


図6 ピーク高及びピーク巾と抽出コイル長の関係

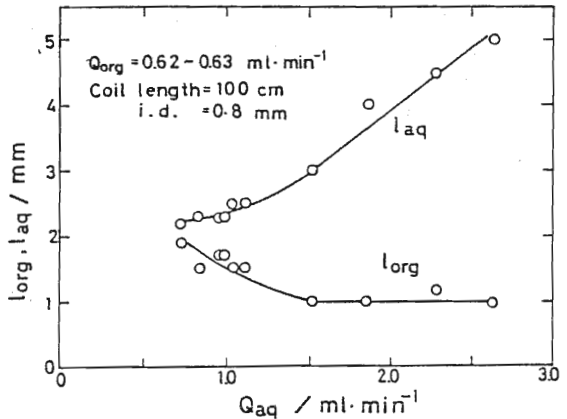


図7 抽出コイル中の2相セグメント長に及ぼす水相送液速度の影響

ここで、 $A$  は水相-有機相の接触面積、 $V_{org}$  有機相の容積、 $\Delta t$  は接触時間（抽出コイル中の滞留時間）である。

(a) 抽出が 2 相のセグメント間の断面を通して起こるとすれば、 $A$ 、 $V_{org}$  をセグメント長  $l$  で表わすことにより (1) 式は (2) 式となる。

$$C = J \cdot \Delta t / l_{org} \quad (2)$$

(b) 抽出コイルがテフロンのように疎水性である場合、抽出コイル壁が有機相でおおわれその中を水相セグメントが通過し、抽出が水相セグメントの周囲のコイル壁で起こるとすれば (1) 式は (3) 式となる。

$$C = 2 J \Delta t (l_{aq} / r \cdot l_{org}) \quad (3)$$

ここで  $r$  は抽出コイルの半径である。

図 7 で実測した両相のセグメント長と送液速度より計算した滞留時間を基に計算した (2)、(3) 式の右辺のパラメータと、図 8 で実測した有機相の吸光度の間の相関関係を図 10 に示す。

(3) 式には、やや相関がみられる。(図 10 (b)) このことは、今坂ら<sup>10)</sup> や Rossi ら<sup>14)</sup> が指摘したように、抽出には抽出コイル壁面が大きな役割をはたしていることを示唆している。セグメントが抽出コイル中を移動する際に、セグメント進行に伴う慣性力と壁面での摩擦のためにセグメント内部には循環流が生じるため、壁に接する所では抽出種の相間の物質移動が容易になるためと推察される。

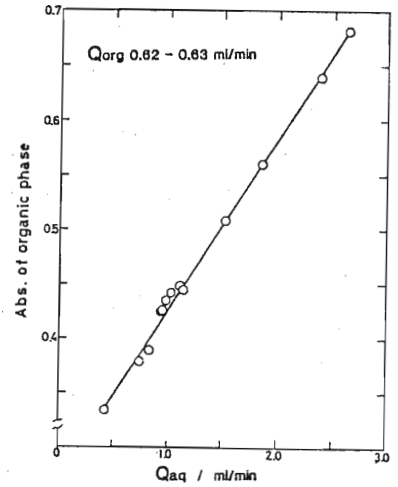


図 8 水相の送液速度と濃縮度

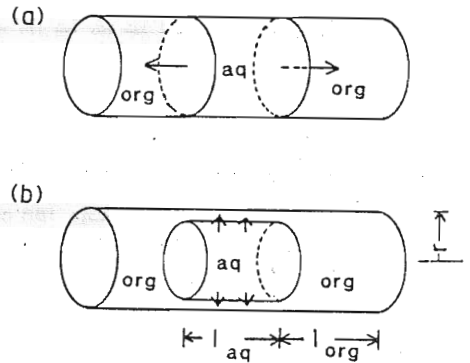


図 9 抽出コイル中の抽出モデル  
(a) セグメント間断面  
(b) コイル壁面

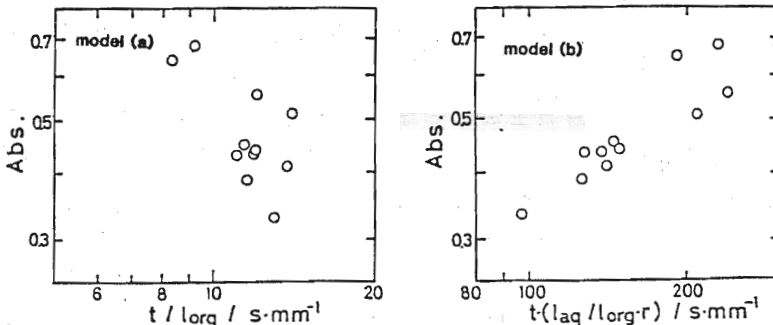


図 10 抽出モデル式 (2)、(3) の相関関係

### マニホールド(c)による検討

マニホールド(a)では、抽出反応が起こると同時に分散も生じるが、抽出反応を伴わず分散のみを区別して評価するために、マニホールド(c)を構成した。すなわち、有機相ラインに有機相試料を注入するマニホールドである。図11は、有機相のみのsingle line(i)と水-有機相のsegmented flow系(ii)の場合のピーク形状を示したものである。いずれの系でも、抽出コイル19 cmと188 cmの2種類の場合について調べている。single line系の場合、コイル長の増加によりピーク高は低くなり、ブロードになっている。一方、segmented flow系では、ピーク高の低下はわずかで、形状もほとんど変化がない。このことは、抽出コイル中で、有機相試料が水で分節されることにより分散が抑制されていることを示している。

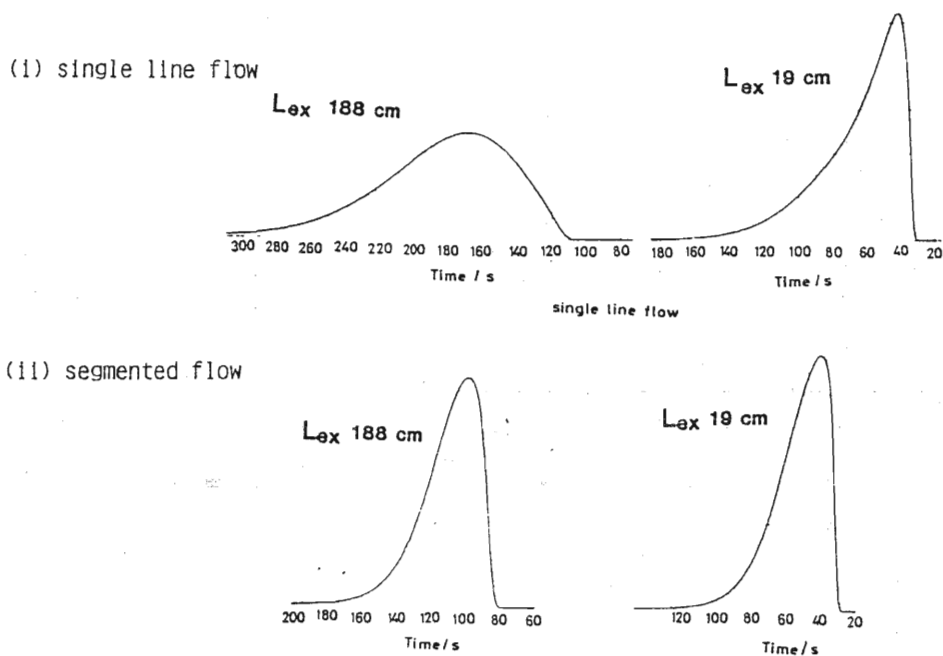


図11 マニホールド(c)におけるピーク形状とコイル長

以上、イオン対抽出系の溶媒抽出を例とし、これをFIA法で行うときの試料の分散について3種のマニホールドを用い実験的検討を行い分散を支配する因子を調べた。イオン対抽出においては、イオン対の生成反応は極めて速く、抽出反応を律速する過程は水相あるいは有機相側境界膜内拡散過程にあると考えられている。水相と有機相がセグメントを形成しながら抽出を行う本法においては、抽出コイルを通過する数10秒の間に平衡抽出に達することがわかったが、これは、先に述べたように、セグメント内部の循環流あるいは、コイル壁とセグメントの摩擦などで境界膜が極めて薄くなっているためと考えられる。一方キレート抽出系については、Růžičkaら<sup>18)</sup>がジチゾン抽出剤とする種々の重金属の抽出について報告しているが、一般に、キレート反応には反応速度が遅いものもあり、この



うな系の F I A 法における分散にはさらに反応についての速度論的考察を加えることが必要である。言い換えると、F I A 法を利用してキレート抽出の速度論的研究も可能であろうし、また分離分析的な見地からは、抽出速度の異なる抽出剤の利用により速度論的分離も可能であろう。この意味で本報は、F I A 溶媒抽出法における分散に関して極く一部の実験的検討を行ったにとどまる。さらに系統的な研究が期待される。

( 1982 年 10 月 第 43 回分析化学討論会において一部発表 )

#### 文 献

- 1) B. Karlberg , S. Thelander : Anal. Chim. Acta , 98 , 1 (1978) .
- 2) K. Kina , K. Shiraishi , N. Ishibashi : Talanta , 25 , 295 (1978) .
- 3) J. Kawase , A. Nakae , M. Yamanaka : Anal. Chem. , 51 , 1640 (1979) .
- 4) J. Kawase : Anal. Chem. , 52 , 2124 (1980) .
- 5) L. Nord , B. Karlberg : Anal. Chim. Acta , 118 , 285 (1980) .
- 6) D. C. Shelly , T. M. Rossig , I. M. Warner : Anal. Chem. , 54 , 87 (1982) .
- 7) H. Bergamin F<sup>o</sup> , B. F. Reis , E. A. G. Zagatto : Anal. Chim. Acta , 101 , 9 (1978) .
- 8) B. Karlberg , P.-A. Johansson , S. Thelander : Anal. Chim. Acta , 104 , 21 (1979) .
- 9) B. Karlberg , S. Thelander : Anal. Chim. Acta , 114 , 129 (1980) .
- 10) T. Imasaka , T. Harada , N. Ishibashi : Anal. Chim. Acta , 129 , 195 (1981) .
- 11) L. Nord , B. Karlberg : Anal. Chim. Acta , 125 , 199 (1981) .
- 12) L. Nord , B. Karlberg : Anal. Chim. Acta , 145 , 151 (1983) .
- 13) P.-A. Johansson , B. Karlberg , S. Thelander : Anal. Chim. Acta , 114 , 215 (1980) .
- 14) T. M. Rossig , D. C. Shelly , I. M. Warner : Anal. Chem. , 54 , 2056 (1982) .
- 15) M. Bengtsson , G. Johansson : Anal. Chim. Acta , 158 , 147 (1984) .
- 16) K. Kenneth , L.-G. Danielsson , L. Nord : Analyst , 109 , 323 (1984) .
- 17) 山本 勇麿 , 小辻 也 , 絹脇 晴一郎 , 沢村 明 : 日化誌 , 85 , 869 (1964) .
- 18) O. Klinghoffer , J. Růžička , E. H. Hansen : Talanta , 27 , 169 (1980) .

( 1984 年 8 月 31 日受理 )