

多孔質 P T F E チューブを用いた
相分離器の試作と
溶媒抽出—F I A 法への応用

三瀬 皓愛

都城工業高等専門学校 化学
〒885 宮崎県都城市吉尾町473-1

Preparation of Phase Separator Using
a Microporous PTFE Tube and its
Application to Solvent Extraction-
Flow Injection Analysis

Teruyoshi MISE

Laboratory of Chemistry, Miyakonojo
National College of Technology 473-1
Yoshio-cho Miyakonojo-shi Miyazaki-
ken 885, Japan

A double-tube system, with an inner tube of microporous PTFE (polytetrafluoroethylene) and outer tube of pyrex, was designed for phase separator. The proposed phase separator showed good phase separation and was successfully applied to the analysis of anionic surfactant by FIA with solvent extraction. This method was conveniently applicable to continuous monitoring of anionic surfactant in river water.

1. 緒言

溶媒抽出—FIA法は、目的成分の分離、濃縮が可能であり連続的に定量できるので有用な方法である。しかし、この方法の問題点の一つとして、セグメントの相分離があげられる。Karlberg¹⁾らは、水溶液と溶媒の比重差およびテフロン[®]の溶媒への親和性を利用して相を分離した。Kawase²⁾、Motomizu³⁾らは、多孔性のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 膜を用いる相分離器について検討している。

今回、著者は、多孔質ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを使用した相分離器を試作した。試作した相分離器の相分離性能を検討し、さらに、溶媒抽出—FIA法による陰イオン界面活性剤の定量にこの相分離器を応用して良好な結果を得たので報告する。

2. 実験

2-1 相分離器の試作

試作した相分離器を Fig. 1 に示す。使用した住友電工製の多孔質 PTFE チューブ (ポアフロン) の性能を Table 1 に示す。多孔質 PTFE チューブと PTFE チューブの接続にはクニイ製の熱収縮チューブを用い、多孔質 PTFE チューブとバイレックス (i. d. 2.4 mm) との接続にはクニイ製の二重の熱収縮チューブを使用した。左から送られたセグメントは内管の多孔質 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、バイレックス管から検出器へ送られる。なお、水相は右方へ送られる。この相分離器を FIA システムに装着した。

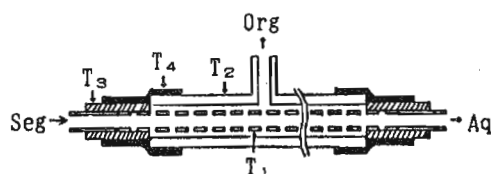


Fig.1 Phase separator

- T₁: microporous PTFE tube
- T₂: Pyrex
- T₃, T₄: heat shrinkable tube
- Seg: segment
- Org: organic phase
- Aq: aqueous phase

Table 1 POREFLON tube

Inner diameter	1.0 mm
Thickness	0.5 mm
Porosity	60%

2-2 装置および操作

溶媒抽出-FIAシステムをFig. 2に示す。脱気には、エルマ製ERC3511型デガッサーを使用した。ポンプは、サヌキ工業製ダブルプランジャー型DM-2M1026を用い、六方インジェクションバルブで試料を注入した。注入した試料は、試薬(メチレンブルー)溶液と混合され、さらにセグメンターで1,2ジクロロエタンと混和され、抽出コイルで、溶媒抽出される。そのセグメントを相分离器で有機相と水相に分離した。分離した有機相の吸光度を、光路長8mm、容量8 μ lの石英製フローセルを取り付けた日立製分光光度計100-50型で測定し、東亜電波製記録計EPR-100でピーク高さを記録した。配管は、特に断わらないかぎり内径0.5mmのPTFEチューブを使用した。

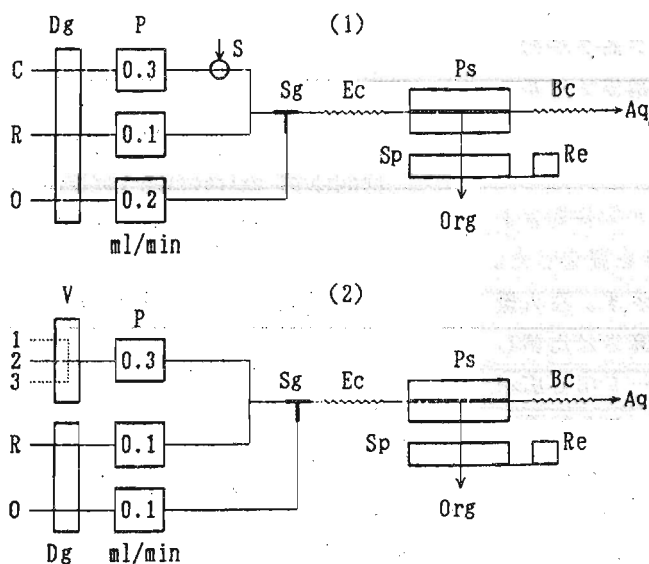


Fig. 2 Solvent extraction-FIA system

C:carrier(H_2O), R:reagent(Methylene blue $1 \times 10^{-5}M$), O:organic solvent (1,2-Dichloroethane), Dg:degasser, P:pumps, S:sample($390 \mu l$), Sg:Segmentor Ec:extraction coil(2m), Ps:phase separator, Sp:spectrophotometer(658nm) Re:recorder, Bc:back pressure coil(i.d.0.25mm \times 0.1m), Org:organic phase waste, Aq:aqueous phase waste, V:sample exchange valve, 1:pure water, 2:sample, 3:standard.

2-3 試薬

試薬はすべて特級品を用いた。

陰イオン界面活性剤標準溶液：和光純薬製ドデシル硫酸ナトリウムを使用の都度蒸留水に溶解し $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 溶液とし、適宜希釈して用いた。

試薬溶液：和光純薬製のメチレンブルーを蒸留水に溶解し、 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 溶液とした後メンブランフィルター ($0.45 \mu\text{l}$) でろ過したものを用いた。

3 結果

3-1 抽出コイル長の影響

内径 0.5mm のPTFEチューブを外径 2cm の筒に巻き抽出コイルとした。長さを $0.25 \sim 4 \text{m}$ の範囲で変えピーク高さに及ぼす影響を検討した。Fig. 3に示すように、 0.5m 以上ではほぼ一定のピーク高さが得られた。この結果から 2m の抽出コイルを使用することにした。

3-2 試料注入量の影響

試料の注入量を $100 \sim 790 \mu\text{l}$ の範囲で変え、ピーク高さを測定した。その結果をFig. 4に示す。注入量の増加につれて、ピーク高さは比例して高くなったが同時にピーク巾も広がり測定に時間がかかった。この結果から、注入量は $390 \mu\text{l}$ とした。

3-3 相分離器の長さの影響

相分離器の多孔質PTFEチューブの長さを 25mm から 120mm まで変化させ、ピーク高さに対する影響を検討した。その結果の一部をTable 2に示す。多孔質PTFEチューブの長さの短い方がピーク高さは若干高くなることが分かった。この

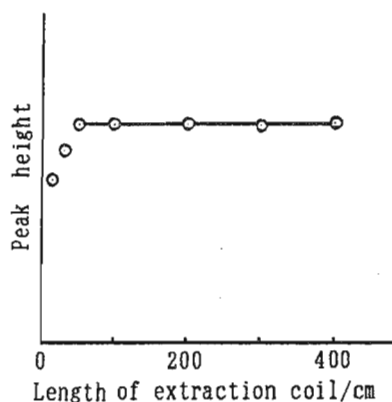


Fig.3 Effect of length of extraction coil

Lauryl sulfate: $5 \times 10^{-7} \text{M}$

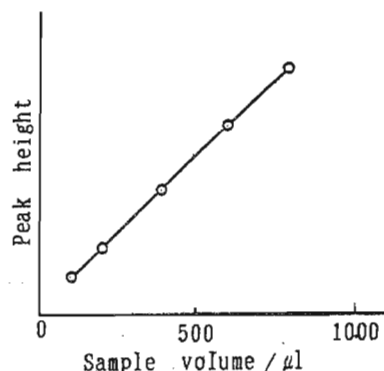


Fig.4 Effect of length of reop coil

Lauryl sulfate : $5 \times 10^{-7} \text{M}$

結果、以後の実験では長さ25mmの多孔質PTFEチューブの相分離器を使用した。

3-4 2相の流速比の影響

水相と有機相の総流量を0.54, 0.96および1.40ml/minと一定にし、水相の流速と有機相の流速との比を変化させ、溶媒抽出における濃縮効果について検討した。その結果をFig. 5に示す。水相と有機相との流速比が大きいほどピーク高さは高くなった。また、流速比が同一では、総流量が少ない方がピーク高さは高くなった。総流量が0.96および1.40ml/minにおいて、流速比で約8まで相分離は可能であった。それ以上の流速比にすると多孔質PTFEチューブの細孔に水相が入り相分離が不可能になった。

3-5 検量線

以上の実験結果をもとに、Fig. 2のFIAシステム(1)を設定し、陰イオン界面活性剤の種々の濃度とピーク高さの関係を求めた。その一例をFig. 6に示す。陰イオン界面活性剤の濃度とピーク高さの間に直線関係が得られた。また、 $5 \times 10^{-7}M$ の陰イオン界面活性剤を繰り返し分析した場合の相対標準偏差は2.0% ($n=10$)で精度は良好であった。

length of microporous PTFE tube /mm	peak height/mm
25	50
60	48
79	46
120	45

Table 2 Effect of length of microporous PTFE tube on peak height

Lauryl sulfate: $5 \times 10^{-7}M$

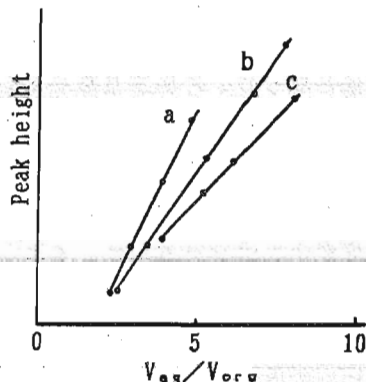


Fig. 5 Effect of flow rate ratio on peak height

Total flow rate(ml/min)
a:0.54, b:0.96, c:1.40

$$V_{a,q} = V_c + V_r$$

V_c : flow rate of carrier solution
 V_r : flow rate of reagent solution

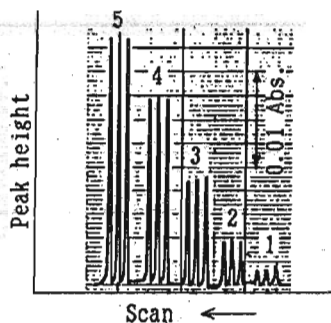


Fig. 6 Calibration record
1: $1 \times 10^{-7}M$, 2: $2 \times 10^{-7}M$
3: $4 \times 10^{-7}M$, 4: $6 \times 10^{-7}M$
5: $8 \times 10^{-7}M$

3-6 連続モニタリングへの応用

河川水中の陰イオン界面活性剤を連続モニタリングするため、Fig. 2の(2)に示すFIAシステムを設定した。試料切り換えバルブにより、標準溶液 ($1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} \text{M}$) を20分間、純水を10分間交互に吸引サンプリングして、応答を調べた。

その結果をFig. 7に示す。試料吸引後10分で応答が始め、7分後で定常値となった。この定常吸光度と陰イオン界面活性剤濃度の間には良好な比例関係が成立した。

本装置を用いて、河川水を連続的に注入して河川水中の陰イオン界面活性剤の濃度変化を連続計測した。その一例をFig. 8に示す。測定開始前と終了時に純水を、また、6時間間隔で $5 \times 10^{-7} \text{M}$ 、 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ および $1.5 \times 10^{-6} \text{M}$ の陰イオン界面活性剤標準を注入し、その後、3回 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ の陰イオン界面活性剤標準溶液を注入して連続測定に対する安定性を調べた。標準溶液の注入時間は30分とした。本装置では、37時間の連続運転でも十分安定に作動した。

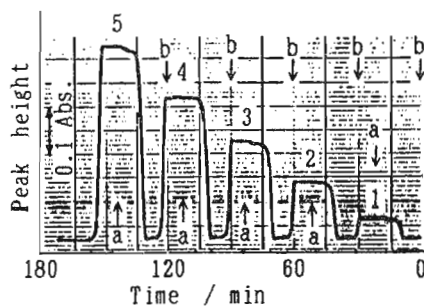


Fig.7 Typical response on sample injection
 1: $1 \times 10^{-6} \text{M}$, 2: $2 \times 10^{-6} \text{M}$
 3: $3 \times 10^{-6} \text{M}$, 4: $4 \times 10^{-6} \text{M}$
 5: $5 \times 10^{-6} \text{M}$
 a: pure water
 b: standard solution

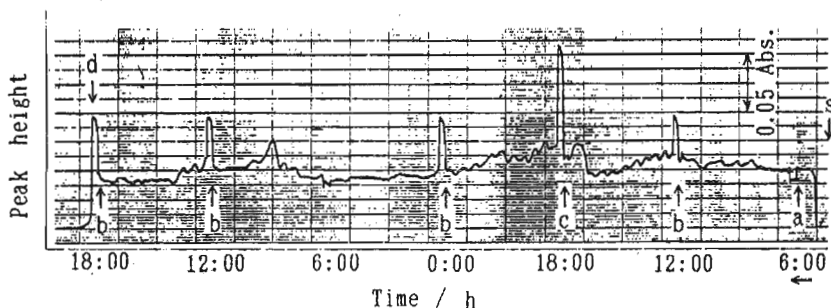


Fig. 8 Continuous monitoring of anionic surfactant in river water
 s: sample, a: $5 \times 10^{-7} \text{M}$, b: $1 \times 10^{-6} \text{M}$, c: $1.5 \times 10^{-6} \text{M}$, d: pure water

4 結 語

試作した多孔質PTFEチューブを用いる相分離器を、溶媒抽出-FIA法に適用した結果、有機相を十分に分取できることが分かった。さらに、連続モニタリング法に使用しても長時間にわたり耐用性に優れていることが明らかになった。また、この相分離器は、作製が簡単であり取り扱いも容易であるという利点がある。

本研究に対し、ご助言をいただきました九州大学理学部の与座範政博士に深く感謝致します。また、多孔質PTFEチューブを提供して頂いた住友電気ハイブリッド製品事業部の真野弘、原田章、野崎浩司各氏に深謝します。

(1988年7月、第9回FIA研究会講演会で発表)

文 献

- 1) B. Karlberg and S. Thelander: Anal. Chim. Acta, 98, 1 (1978).
- 2) J. Kawase, A. Nakae and M. Yamanaka: Anal. Chem., 51, 1640 (1979).
- 3) S. Motomizu and M. Oshima: Analyst, 112, 295 (1987).

(1988年10月20日受理)