

二流路系を用いた洗剤の溶媒抽出/フローインジェクション分析

本水 昌二[®], 是近 勝彦^{*}

(1989年5月1日受理)

洗剤(陰イオン界面活性剤)の抽出/FIAについて, 実用分析の観点から, 装置面と試薬面について再検討した. プランジャー型ポンプを用い, 従来の三流路系を二流路系とし, 試薬溶液流れに試料を注入した. ポンプについて検討したところ, ダブルプランジャー型ポンプ1台で間に合い, 三流路法と比較しても, 感度的にはほぼ同程度であることが分かった. 内径 0.5 mm, 長さ 1 m 以上のポリテトラフルオロエチレン製チューブを抽出コイルとして用いたとき, 長さ 25 mm と約 2 mm のセグメントにおいてピーク高さはほとんど同じであった. 陰イオン界面活性剤の対イオンとなる染料陽イオンについては, メチレンブルー (MB) (抽出溶媒: *o*-ジクロロベンゼン) と 1-メチル-4-(4-ジエチルアミノフェニルアゾ)ピリジニウムイオン (MEP) (抽出溶媒: クロロホルム) を比較した. 二つの染料陽イオンを比較すると, MB 法のほうが感度は高いが, 試薬から試験液のピークが負ピークとなり, 又ピークのテイリングが大きいため, 分析所要時間が若干長い. 1×10^{-6} M ラウリル硫酸ナトリウムを 10 回注入したときのピーク高さ, 標準偏差及び相対標準偏差は MB 法でそれぞれ, 200.6 mm, 0.8 mm 及び 0.4%, MEP 法でそれぞれ, 121.1 mm, 0.3 mm 及び 0.3% であった. $S/N=3$ に相当する検出限界は両法において約 1×10^{-8} M であるが, 実際の定量下限は 3×10^{-8} M 程度となる. 分析所要時間は, 1 サンプル当たり MEP 法で 2 分, MB 法で 3 分 (流量 0.6 ml min^{-1} の場合) 及びメチレンブルー法で 2 分 (流量 0.8 ml min^{-1} の場合) となる.

1 緒 言

洗剤(陰イオン界面活性剤)の吸光光度法は主に染料陽イオンを用いるイオン会合体の溶媒抽出法に基づいている. JIS 法など¹⁾²⁾ではメチレンブルー (MB と略記)を用いるクロロホルム抽出法が推奨されているが, 2~3 回の抽出操作と有機相の洗浄操作を必要とする煩雑な定量法である. 操作の簡便化, 迅速化, 高感度化を目的として, バッチ法ではエチルバイオレットを用いるトルエン抽出法も報告されている^{3)~5)}. 現在, 操作の簡便化, 迅速化, 高感度化そして自動化を目指して FIA 法の研究が盛んである. FIA 法の大きな利点の一つはさまざまな前処理操作を流れ系に容易に組み込むことができることである. 溶媒抽出の FIA への組み込みは Karlberg らにより始められた⁶⁾. Kawase らはポリテトラフルオロエチレン (PTFE と略記)膜を用いる相分離器を提案した⁷⁾. 著者らは Imasaka ら⁸⁾の考案した相分離器を若干改良したものをを用いることにより河川水, 湖沼水中の微量の洗剤の定量を可能とした⁹⁾¹⁰⁾.

本報告は既報⁹⁾¹⁰⁾における FIA 流路系の単純化と染料陽イオンの比較を実用的観点から検討したものである.

2 実 験

2.1 試 薬

洗剤標準溶液: ラウリル硫酸ナトリウム (LS^- 和光純薬工業, 純度 99.2%) を恒量値を得るまで減圧下乾燥 (3 mmHg , 50°C) したものを水に溶かして用いた. 10^{-2} M 溶液を調製し, 使用前に適宜希釈して用いた.

試薬溶液 (RS): 染料陽イオンとしてメチレンブルー (MB) (東京化成工業, 純度 98.5% 以上) 及び既報⁹⁾と同様に, 合成した 1-メチル-4-(4-ジエチルアミノフェニルアゾ)ピリジニウム塩 (MEP) (対陰イオンとして I^- と Cl^- のもの)を用いた. なお MEP としては市販品 (東京化成工業, MDEPAP) も比較検討したが, 著者らの合成品と同様の結果が得られた. Cl^- 型の MEP 溶液は既報と同様, 陰イオン交換カラム (Cl^- 型)にて I^- 型を Cl^- 型に変えた. 二流路系では, 2×10^{-5} M 染料陽イオンと 0.05 M Na_2SO_4 を含む pH 5 (酢酸緩衝液, 0.01 M) の溶液を試薬溶液 (RS) とし, 三流

* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

路系ではすべて2倍の濃度のものを用いた。

抽出溶媒: MB法では、既報¹⁰⁾と同様、*o*-ジクロロベンゼンを用いた。MEP法では、既報⁹⁾と同様、クロロホルムを用いた。クロロホルムは蒸留水で水洗後用いた。

2.2 装置

抽出FIAの概略流れ図をFig. 1に示す。各コネクタ類の接続チューブ、反応コイル、抽出コイルなどには内径0.5 mmのPTFEチューブを用いた。ポンプはサヌキ工業製ダブルプランジャー型ポンプ(DM2M-1016)及びシングルプランジャー型ポンプ(IP2U-4017)を用いた(いずれもプランジャー径は2.5 mm, ストローク長は1 mm)。相分離器は既報⁹⁾¹⁰⁾と同様のものを用いた。吸光度は18 μ lのフローセルを取り付けた相馬光学製波長可変FIA検出器S-3250型を用い、MB-*o*-ジクロロベンゼン抽出系(以下MB法という)では658 nm, MEP-クロロホルム抽出系(以下MEP-Cl法又はMEP-I法という)では564 nmで測定し、東亜電波工業製記録計FBR-251Aにより記録した。又、日立D-2000 Chromato-Integratorによりピーク面積を求めた。

3 結果及び考察

3.1 三流路系と二流路系の比較

既報⁹⁾¹⁰⁾では2台のダブルプランジャー型ポンプP_{D1}とP_{D2}を用い、Fig. 1(a)の流路で行った。P_{D2}の二つ

のプランジャーを用いる(b)の流路系と(a)を比較すると若干(b)のほうがセグメントが規則正しく形成されるが、ピーク形状にはほとんど差はない。(a)、(b)においてはP_{D1}とP_{D2}の送液量を変えることにより、抽出濃縮又は抽出希釈が可能である。又、サンプル注入量を増すにつれてピーク面積は直線的に増加する。例えばMB法では注入量とピーク面積との関係は原点を通り、1000 μ l程度まで直線性がある。900 μ l程度までのサンプル注入量に対してはピーク高さも次第に高くなる。

(c), (d), (e)の二流路系では、Fig. 2に示すように、試料注入量が多くなると試料との混合が不十分となり、ピークはダブルピークとなる。このため、Fig. 3に示すように試料注入量とピーク面積とは、40~300 μ lの範囲では直線関係を示しているが、原点は通らない。更に300 μ l以上では直線から外れてくる。又、染料陽イオンがハロゲン化物イオンを伴って、一部抽出されている場合(MB法, MEP-I法)には、洗剤を含まない試料あるいは低濃度の試料を注入したとき、二流路系では負のピークを与える(Fig. 9)。MB法では 0.3×10^{-7} M以下の洗剤を注入したとき負のピークとなるが、MEP-Cl法ではもともと(MEP⁺·Cl⁻)イオン会合体はほとんど抽出されていないので、負のピークは生じない。しかし、対陰イオンがI⁻のMEP-I溶液を用いると、ベースラインは 10^{-6} M程度の(MEP⁺·I⁻)イオン会合体が抽出された状態であり、低濃度試料では大きな負のピークを与える。ピーク高さから考えれば、MB

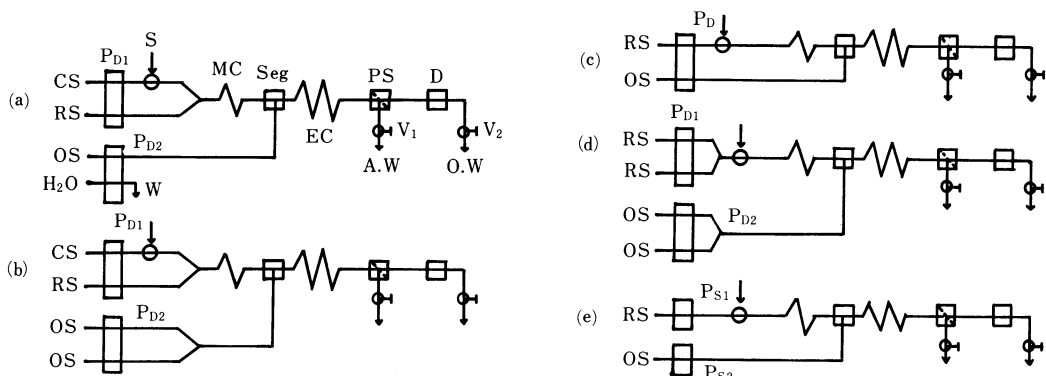


Fig. 1 Schematic diagram of FIA system

CS: carrier (distilled water); RS: reagent solution; OS: extracting solvent; P_D, P_{D1}, P_{D2}: double-plunger pump; P_{S1}, P_{S2}: single-plunger pump; S: sample injection; MC: mixing coil; Seg: segmentor (T-shape); EC: extraction coil; PS: phase separator; D: spectrophotometric detector; V₁, V₂: needle valve; A.W: aqueous phase waste; O.W: organic phase waste; W: waste. Bore of the tubing: 0.5 mm i.d.

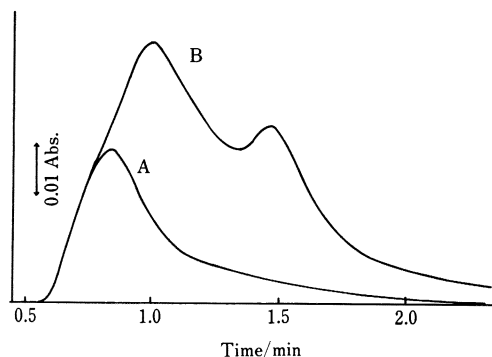


Fig. 2 Effect of sample size on peak shape

Method: MEP·Cl method; Mixing coil: 30 cm; Extraction coil: 1 m; Sample size: A, 170 μ l; B, 460 μ l; Sample: 10^{-6} M LS^{-}

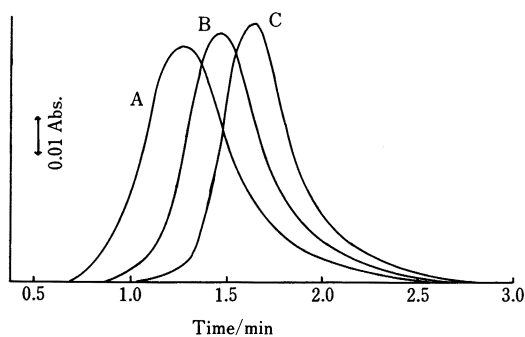


Fig. 4 Effect of mixing coil length on peak shape

Method: MEP·Cl method; Extraction coil: 1 m; Sample size: 350 μ l; Length of the tubing of the mixing coil: A, 50 cm; B, 100 cm; C, 150 cm; Sample: 10^{-6} M LS^{-}

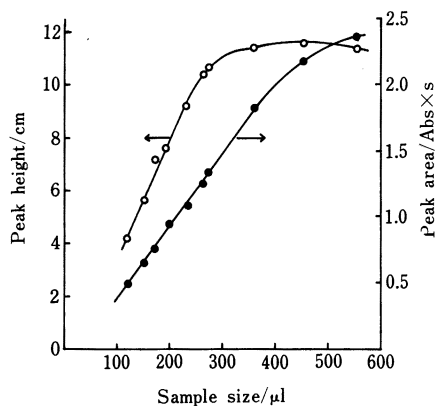


Fig. 3 Effect of sample size on peak height and peak area

Method: MEP·Cl method; Sample: 10^{-6} M LS^{-}

法のほうが高感度であるが, 数 ppb の洗剤定量の場合には MEP·Cl 法が実際上は有利である。

3・2 混合コイル長のピーク形状に与える影響

二流路系では試料と試薬溶液の混合のための混合コイルが必要である。0.3 m~1.5 m 長のものについて検討した。Fig. 4 に得られたシグナルの一部を示す。チューブが長くなるにつれて, ピークはシャープになりピーク高さも大きくなっている。これは PTFE チューブ表面が疎水性であり, 疎水性のイオン会合体を吸着しやすく, 一種の吸着カラムの役割をしているため, チューブが長くなるにつれてピークのリーディングが短くなり,

このためにピークはシャープになったものと考えられる。更に, チューブが長いほどよく混合されるためピークも高くなったと考えられる。しかし, ピーク面積 (P_A) の比は $P_A(0.3\text{ m}) : P_A(1\text{ m}) : P_A(1.5\text{ m}) = 1 : 0.91 : 0.84$ となり, 長いチューブほどピーク面積は小さくなっている。これは PTFE チューブ表面にイオン会合体の一部が吸着されてしまうためであろう。事実, 長いチューブを用いるほど, 一定高さのピークを得るためにはより多数回試料を注入しなければならない。例えば 0.3 m チューブでは最初の一つのピークが約 5% 低いだけであるが, 1.5 m チューブでは 5~6 回目の注入で初めて最高一定のピークが得られる。これらのことを考えると実用的には, ピークは低い, 短いほうが好ましいと思われる。1.5 m と 0.3 m では後者のピーク高さは約 15% 低い, 以後の実験では後者のものを用いることとした。

3・3 セグメントの大きさのピーク高さに与える影響

既報⁹⁾¹⁰⁾と同様のセグメンター (孔径 0.5 mm の T 字コネクター) を用い, Fig. 1 の流路 (c) で行ったところ Fig. 5 C に示すように, 水相, 有機相は内径 0.5 mm の抽出コイル中で長さ 2.5 cm のセグメントとなった。この長さは 1 ストロークの吐出量に相当するものである。2 台のダブルプランジャーポンプを用いる (d) では, (b) の三流路系とほぼ同様の約 8 mm 長の規則正しいセグメントとなっている。2 台のシングルプランジャーポンプでは 1 台のダブルプランジャーポンプよりもセグメントは不規則である。二流路系 (c), (d), (e) ではセグメントの様子は異なるが, 1 m 以上

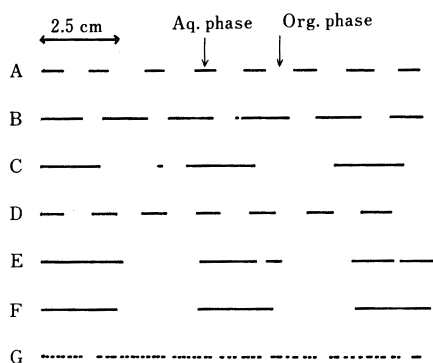


Fig. 5 Comparison of segment length

Flow diagram: A and B, Fig. 1(b); C, F and G, Fig. 1(c); D, Fig. 1(d); E, Fig. 1(e). Segmentor: A~E, Fig. 6(a); F, Fig. 6(c); G, Fig. 6(b). Flow rate ratio of aqueous phase to organic phase: B, 2:1; A and C~G, 1:1. Flow rate of organic solvent: 0.6 ml min^{-1} .

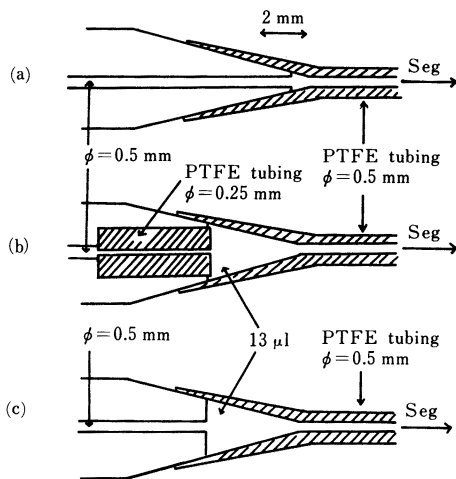


Fig. 6 Segmentor

Figures show outlet of T-shape segmentor. (a) common-type segmentor; (b) improved-type segmentor with 0.25-mm bore connector and 13- μl space; (c) segmentor with 0.5-mm bore connector and 13- μl space; Seg: segment flow

の抽出コイルを用いた場合にはピーク高さにはほとんど差はない。

小さいセグメントを作るために、セグメンターの出口コネクターを改良した。Fig. 6に示すようにコネクターの先端を平らに削り取り、接続するチューブとの間に約13 μl の空けきを作った。更にコネクターの出口側に孔

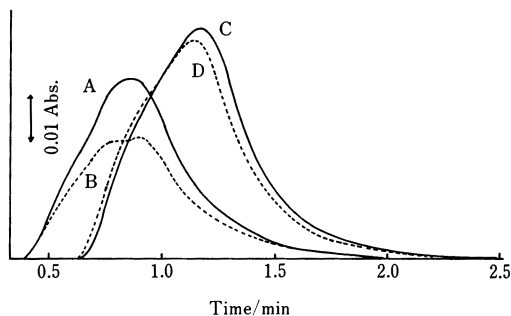


Fig. 7 Comparison of segmentors

Method: MEP-Cl method; Flow diagram: Fig. 1(c); Mixing coil: 30 cm; Extraction tubing: A and B, 10 cm; C and D, 100 cm; Segmentor: A and C, Fig. 6(b); B and D: Fig. 6(c); Sample: $10^{-6} \text{ M LS}^{-1}$

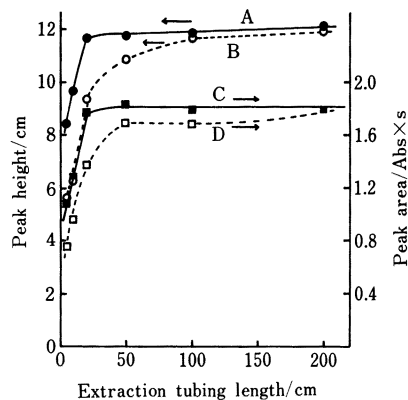


Fig. 8 Effect of extraction coil on peak height and peak area

Method: MEP-Cl method; mixing coil: 30 cm; Segmentor: A and C, Fig. 6(b); B and D: Fig. 6(c); Sample: $10^{-6} \text{ M LS}^{-1}$

径 0.25 mm, 長さ 5 mm の PTFE チューブを埋め込んだ。このセグメンターを用い、Fig. 1 の (c) の流路系でピーク形状を比較した。Fig. 5 の G に示すように、平均 2 mm 長の小さいセグメントを作ることができた。これは細かい線状の水相が有機相中に射出されるために、小さいセグメントが形成されるものと思われる。F と G のセグメントの場合のピーク形状を Fig. 7 に示す。いずれにおいても、小さいセグメントの場合がピーク高さは大きい。特に抽出コイルの短い場合のほうが、差は大きい (Fig. 8)。これは、Imasaka⁸⁾らが考察しているように、小さいセグメントのほうが水

Table 1 Analytical conditions, reproducibility and detection limit for determination of anionic surfactants

	MEP·Cl method	MEP·I method	MB method
Mixing coil	0.5 mm i.d.×30 cm	0.5 mm i.d.×30 cm	0.5 mm i.d.×30 cm
Extraction coil	0.5 mm i.d.×2 m	0.5 mm i.d.×2 m	0.5 mm i.d.×2 m
Sample injection volume	350 μ l	350 μ l	350 μ l
Flow rate :			
Reagent stream	0.6 ml min ⁻¹	0.6 ml min ⁻¹	0.6 ml min ⁻¹
Extraction solvent stream	0.6 ml min ⁻¹	0.6 ml min ⁻¹	0.6 ml min ⁻¹
Flow-through cell (18 μ l)	10 mm path length	10 mm path length	10 mm path length
Reagent solution	MEP·Cl ^{a)} , 2×10^{-5} M Na ₂ SO ₄ , 0.1 M pH 5	MEP·I ^{b)} , 2×10^{-5} M Na ₂ SO ₄ , 0.1 M pH 5	Methylene Blue, 2×10^{-5} M Na ₂ SO ₄ , 0.1 M pH 5
Extraction solvent	chloroform	chloroform	<i>o</i> -dichlorobenzene
Wavelength of detection	564 nm	564 nm	658 nm
Linearity of calibration graph	(0~)×10 ⁻⁶ M	(0~)×10 ⁻⁶ M	(0~)×10 ⁻⁶ M
Sensitivity ^{c)}	12 mm/10 ⁻⁷ M LS ⁻	12 mm/10 ⁻⁷ M LS ⁻	20 mm/10 ⁻⁷ M LS ⁻
Standard deviation ^{d)}	0.3 mm	0.4 mm	0.8 mm
R.S.D. ^{d)}	0.3%	0.3%	0.4%
Detection limit ^{e)}	10 ⁻⁸ M(3 ppb)	10 ⁻⁸ M(3 ppb)	10 ⁻⁸ M(3 ppb)
Determination limit ^{f)}	2×10^{-8} M(6 ppb)	2×10^{-8} M(6 ppb)	2×10^{-8} M(6 ppb)
Sampling rate	30/h	30/h	20/h

a) 1-methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)pyridinium chloride; b) 1-methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium iodide; c) peak height corresponding to 10⁻⁷ M lauryl sulfate (LS⁻); d) 10 determinations of 10⁻⁶ M LS⁻; e) corresponding to a signal to noise ratio of 3; f) lowest determinable concentration

相, 有機相の接触面積が大きく, 抽出速度が大きいためと考えられ, この効果は抽出コイルの短い場合に大きく寄与することになる。

実用上はベースラインの安定性とピークの再現精度を考慮して 1~2 m 長の抽出コイルを用いるため, セグメンターには特別なものを用いる必要はないと思われる。洗剤の定量では 2 m 長のものを用いることにした。

3.4 検量線及び再現性

Fig. 9 に検量線用フローシグナルの例を示す。MB 法, MEP·Cl 法, MEP·I 法いずれにおいても良好な直線関係を示している。Table 1 に 3 法の操作条件及び感度, 再現性などの比較を示す。感度の点からは MB 法が優れているが, 3×10^{-8} M 以下の洗剤を含む試料では負のピークとなり, ピークの判断が困難となるため, 実際の定量下限は MEP·Cl 法と同程度となる。相対標準偏差 (R.S.D.) を比較すると MB 法では吸着性のために MEP·Cl 法に比べ若干悪い。

結論としては, 二流路系でも三流路系とほぼ同程度の感度を得られ, MEP·Cl 法, MB 法いずれも大差なく, 実際分析に用いることができる。バッチ式マニュアル分析法の JIS 法¹⁾ではメチレンブルークロロホルム

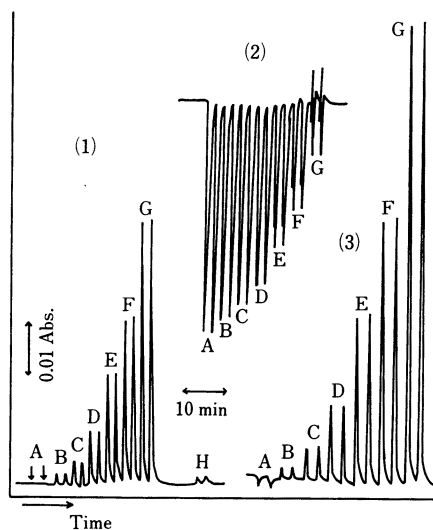


Fig. 9 Flow signals for calibration graphs

(1) MEP·Cl method; (2) MEP·I method; (3) MB method. Conditions: see Table 1. Anionic surfactant (laurylsulfate)/10⁻⁷ M: (A) 0; (B) 0.5; (C) 1; (D) 2; (E) 4; (F) 6; (G) 10; (H) tap water

抽出法を採用しているが、本 FIA 装置で *o*-ジクロロベンゼンとクロロホルムを比較したところ、クロロホルム法は *o*-ジクロロベンゼン法に比べ 25% ピーク高さは小さかった。プランジャー型ポンプ使用の場合には低沸点の溶媒は吸引時に気化し、送液が一定とならない場合がある。このような理由からすれば、沸点の高い *o*-ジクロロベンゼン (b.p. 181°C) を用いるメチレンブルー法が最も好ましいであろう。

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 2) "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water," 14th Ed., p. 600 (1975), (American Public Health Association, Washington, DC).
- 3) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Tōei: *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
- 4) 山本幸市, 本水昌二: 分析化学, **36**, 335 (1987).
- 5) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Analyst* (London), **112**, 1405 (1987).
- 6) B. Karlberg, S. Thelander: *Anal. Chim. Acta*, **98**, 1 (1978).
- 7) J. Kawase, A. Nakae, M. Yamanaka: *Anal. Chem.*, **51**, 1640 (1979).
- 8) T. Imasaka, T. Harada, N. Ishibashi: *Anal. Chim. Acta*, **129**, 195 (1981).
- 9) S. Motomizu, Y. Hazaki, M. Oshima, K. Tōei: *Anal. Sci.*, **3**, 265 (1987).
- 10) S. Motomizu, M. Oshima, T. Kuroda: *Analyst* (London), **113**, 747 (1988).

☆

FIA of anionic surfactants using a double-line solvent extraction system. Shoji MOTOMIZU and Katsuhiko KORECHIKA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi

Okayama 700)

FIA of anionic surfactants was examined by using a double-line system in respect to practical application. A reagent solution and an extraction solvent were propelled by a double-plunger pump. Sample solutions were injected into a reagent solution stream, which was merged in an extraction solvent stream. An improved segmentor with an outlet of 0.25-mm bore and 13- μ l space made smaller segments (averaged length, 2 mm), which enabled to have higher peaks. The efficiency of the smaller segments on the peak height was higher when the extraction tubing was shorter than 1 m. Three kinds of reagent solutions were examined; one comprised 1-methyl-4-(4-diethylaminophenylazo) pyridinium (MEP) chloride (extraction solvent, chloroform; MEP·Cl method), another an iodide of MEP (extraction solvent, chloroform; MEP·I method) and the other methylene blue (extraction solvent, *o*-dichlorobenzene; MB method). By the MEP·I method, negative peaks were obtained in the range below 10^{-6} M of anionic surfactants. The highest peaks were obtained by the MB method. The peak height, the standard deviation and the relative standard deviation obtained by 10 times injection of 10^{-6} M laurylsulfate (LS^-) were 200.6 mm, 0.8 mm and 0.4%, respectively, by the MB method; 121.1 mm, 0.3 mm and 0.3%, respectively, by the MEP·Cl method. The detection limit corresponding to a signal to noise ratio (S/N) of 3 was about 1×10^{-8} M of LS^- by the MB and MEP·Cl methods. This method was capable of analyzing 20~30 samples per hour.

(Received May 1, 1989)

Keyword phrases

solvent extraction/FIA; anionic surfactants determination; methylene blue as a counter ion; 1-methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)pyridinium as a counter ion.