

高分散性インクジェットナノ液滴を用いた分散液-液マイクロ抽出に関する研究

日大生産工(院) ○田村 将

日大生産工 齊藤 和憲 南澤 宏明 中釜 達朗

【緒言】

水溶液中の目的成分を抽出する方法として代表的なものに液-液抽出がある。近年、極少量の疎水性有機溶媒(抽出溶媒)と両親水性有機溶媒(分散溶媒)を混合した抽出用溶媒を、試料水溶液に注入し抽出する分散液-液マイクロ抽出法(DLLME)が提案されている。¹⁾(図. 1) しかし、この方法では抽出溶媒をマイクロシリンジで注入するため、ナノレベルのハンドリングが困難である。そこで、本研究ではナノリットルレベルの液滴を再現性よく形成でき、かつ電氣的制御が可能なインクジェットマイクロチップを利用した DLLME を開発することを目的とした。液滴サイズを微小化することにより、単位体積あたりの表面積の増加による抽出率の向上も期待できる。抽出溶媒としては極性溶媒にも関わらず水と相分離し易く、かつ水よりも比重が大きいために液滴を分散させやすいフッ素化アルコールに着目した。先行研究により、インクジェットマイクロチップを用いることで、色素の高効率な抽出が確認された。²⁾本発表では、金属イオンの濃縮および目視による抽出比色定量法について報告する。

【方法及び結果】

抽出溶媒及び金属イオン抽出系の選択

抽出溶媒は既報²⁾と同様、フッ素化アルコールを用いた。炭素数あるいはフッ素数の異なる6種類のアルコール(1H,1H-ペンタデカフルオロ-1-オクタノール($F_{15}C_8$), 1H,1H-ヘプタデカフルオロ-1-ノナノール($F_{17}C_9$) 1H,1H-ノナデカフルオロ-1-デカノール($F_{19}C_{10}$), 1H,1H,7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタ

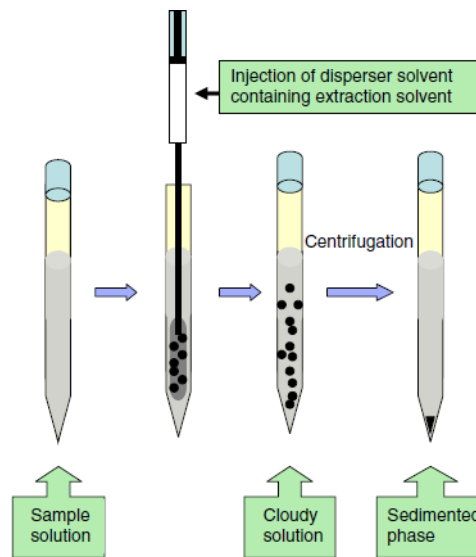


図. 1 DLLME の一般的な手順

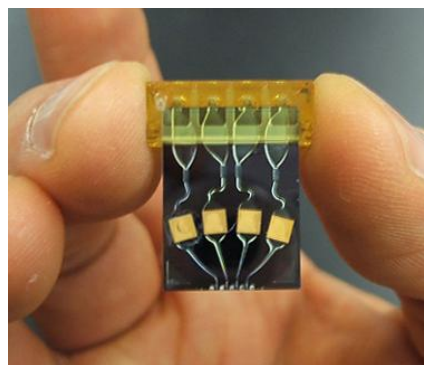


図. 2 使用したインクジェットマイクロチップ

ノール($F_{12}C_7$), 1H,1H,9H-ヘキサデカフルオロ-1-ノナノール($F_{16}C_9$)および 1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロ-1-デカノール($F_{17}C_{10}$))を候補とした。一方、金属指示薬としては 2-(5-bromo-2-pyridyazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP), Salicylideneamino-2-thiophenol (SATP), 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPTZ), Calcein 及び *o*-フェナントロリンを

Study on dispersive liquid-liquid microextraction
using inkjet nano-droplets with high-dispersibility
Syo TAMURA, Kazunori SAITOH,
Hiroaki MINAMIZAWA and Tatsuro NAKAGAMA

候補とし、それぞれに対応する金属イオンとして、Cu(II)、Ni(II)、Fe(III)、Ca(II)イオンを検討した。金属指示薬はエタノール溶液 ($2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$) とし、体積比 3 : 1 (金属指示薬溶液 : フッ素化アルコール) で混合して抽出溶媒とした。ICP 用金属標準液を、20 (w/w)% NaCl 水溶液で希釈し、10 ppm に調製することにより試料原液とした。

マイクロチューブに 20 (w/w)% NaCl + 10 ppm 金属標準液 1mL および抽出溶媒 10 μL を注入し、15 分間振とうした。20 分遠心分離(2000 rpm)を行った後、目視により、抽出の有無を判断した。その結果を表 1 に示す。炭素鎖の短いフッ素化アルコールの方が金属イオンの方が比較的抽出できた。目視により、抽出前後の液滴の色の変化が確認しやすい組み合わせを考慮し、金属指示薬に 5-Br-PADAP、金属イオンに Fe(III)イオン、抽出溶媒として DFH を以下の検討で用いることとした。

DFH インクジェット液滴による Fe(III)イオンの DLLME

DFH と 5-Br-PADAP 溶液($2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$)を体積比 6:1 で混合することにより吐出溶液を調製した。

マイクロチューブに 20 (w/w)% NaCl + 水溶液および試料原液を 1mL 入れた後、インクジェットマイクロチップ(図. 2)を用いて 200 パルス 40 回の条件で吐出溶液をチューブ内に吐出した。15 分間振とう、20 分間遠

心分離を行った後、液滴の色の変化を目視で確認したところ、赤色から赤紫色に変化していることを確認した。

また抽出前後における水相の Fe(III)イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)で測定したところ、抽出による Fe(III)イオン濃度が 10ppm から 6.8ppm に低下していた。各パルスで 1 滴ずつ抽出溶媒が吐出されていたと仮定すると、各液滴の容積は 1.53 μL であり $^{56}\text{Fe(III)}$ イオンの回収率は 31.3%、濃縮係数(抽出前の試料溶液と抽出後の試料溶液との濃度比)が 1.42×10^3 倍であると推参された。

【参考文献】

- 1) C. B. Ojeda and F. S. Rojas, *Chromatographia*, **69**, 1 (2009)
- 2) 亀井陽介, 平成 21 年度, 卒業論文(2009).

表 1 フッ素化アルコールの金属イオン抽出結果

金属指示薬	金属イオン	F ₁₂ C ₇	F ₁₅ C ₈	F ₁₆ C ₉	F ₁₇ C ₉	F ₁₇ C ₁₀	F ₁₉ C ₁₀	色の変化
SATP	Cu ²⁺	×	△	○	×	×	×	無色⇒黄色
	Ni ²⁺	×	△	△	×	×	×	
TPTZ	Cu ²⁺	×	×	×	×	×	×	無色⇒淡青色
	Fe ³⁺	○	○	×	×	×	×	無色⇒青色
Calcein	Ca ²⁺	○	○	×	△	△	×	黄色⇒蛍光色(黄緑)
5-Br-PADAP	Fe ³⁺	○	○	×	×	△	×	赤色⇒赤紫色
PHEN	Fe ³⁺	○	○	×	×	×	×	無色⇒橙色

○ : 抽出効率 高 △ : 抽出効率 低 × : 抽出不可