ISSN 2186-5647

5-33

高分散性インクジェットナノ液滴を用いた水中金属イオンの分散液-液マイクロ抽出

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) (Fig. 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，かつ電気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。

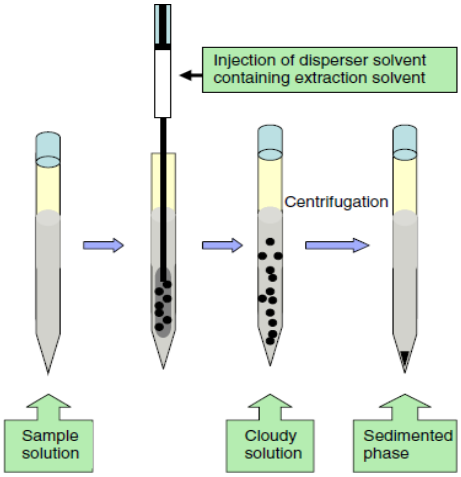

Fig.1 Schematic diagram of dispersive liquid-liquid microextraction procedure[1)]

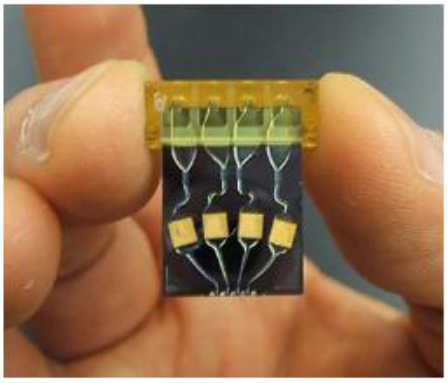

Fig.2 Inkjet microchip used in this study

【実験および結果】

<u>塩の種類に関する検討</u>

予備試験の結果から，抽出溶媒に1H,1H,7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール（DFH），分散溶媒にエタノール，錯体を形成する金属指示薬に2-(5-bromo-2-pyridyazo)-5-diethyl-aminophenol (5-Br-PADAP)をそれぞれ用い，Fe(III)の抽出を試みた。

DFHと5-Br-PADAP溶液(2.5×10^{-3} M)を体積比6:1で混合することにより吐出溶液（抽出溶液）を調製した。マイクロチューブに試料原液および20 (w/w)% NaCl水溶液またはNa_2SO_4水溶液を混

Dispersive Liquid-liquid Microextraction of Metal ions in Water by Using High-dispersive Inkjet Nano Droplets

Syo TAMURA, Kazuori SAITOH, Hiroaki MINAMISAWA and Tatsuro NAKAGAMA

合したものを各1 mL入れた後，インクジェットマイクロチップ（Fig.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。液滴を目視で確認するとNaCl水溶液を用いて調製した試料の液滴は色が赤色から赤紫色に変化していることが確認されたが，Na_2SO_4水溶液を用いて調製した試料では液滴の色の変化が確認されなかった。予備試験の際，抽出操作を行なった液滴は赤色から赤紫色に変化することが確認されているため，NaCl水溶液の方が抽出に適していると示唆された。

<u>鉄イオン濃度の影響</u>

鉄イオン濃度の抽出への影響の確認を行なった。鉄イオン濃度を20 (w/w)% NaCl水溶液を用いて10 ppmおよび1 ppmに調製した試料の抽出操作前後における水相の側の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。測定したところ，鉄イオン濃度10 ppmに調製した試料では，10 ppm から6.8 ppm に低下し，1 ppmに調製した試料では1 ppmから0.64 ppmに変化していることが確認された。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[2)]，有機相体積をVo，水相体積をV_{aq}，水相の初期金属イオン濃度（抽出前）および水相の金属イオン濃度（抽出後）をそれぞれC^0_{aq}，C_{aq}として，Fe(III)イオンの回収率および濃縮係数(抽出前の試料溶液と抽出後の試料溶液との濃度比)を，(1)，（2）式を用いて算出した。

$$回収率=C^0_{aq}-C_{aq}/C^0_{aq}・100 \quad (1)$$

$$濃縮係数=C^0_{aq}-C_{aq}/C^0_{aq}・V_{aq}/V_o \quad (2)$$

その結果，濃度10 ppmの試料では31.3%および1.42×10^3，濃度1 ppmの試料では36%および1.80×10^3であると推算された。鉄イオン濃度1 ppmと10 ppmで回収率および濃縮係数を比較するとあまり変化が見られていないことから，Fe(III)イオン濃度の抽出への影響はなく，分配係数が抽出に影響をおよぼしていると考えられる。また現状測定できる金属イオンの最低濃度での抽出が確認された。

<u>塩化ナトリウム濃度の影響</u>

NaCl濃度変化による抽出への影響の確認を行なった。NaCl濃度を10 (w/w)%に調製した水溶液を用いて試料を調製し，ICP-AESで抽出操作前後におけるFe(III)イオン濃度を測定した。測定を行なった結果，10 (w/w)% NaCl水溶液を用いた試料では，濃度10 ppmの試料は10 ppmから8.6 ppmに，濃度1ppmの試料は1 ppmから0.78 ppmに低下していた。鉄イオン濃度を変化させた際と同様に回収率および濃縮係数を算出すると，濃度10ppmの試料では回収率14%および濃縮係数0.7×10^3，濃度1 ppmの試料では回収率22%および濃縮係数1.1×10^3であると推算された。この結果から，塩化ナトリウム濃度を高くすることで，回収率および濃縮係数が向上することが確認され，向上の原因としては，塩析効果が金属イオンの抽出に影響していると考えられる。

【まとめ】

抽出条件の最適化を検討し，使用に適した塩，塩析効果による回収率および濃縮係数の向上が確認された。しかし，現状での回収率はまだ良好とは言えず，さらなる条件の検討が必要である。今後さらなる条件の最適化を目指し検討を進めていく。

【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).