

外部刺激による微小抽出媒体の昇降現象を利用したマイクロ抽出

日大生産工 (院)
日大生産工

○宮田 碧里
齊藤 和憲, 南澤 宏明, 中釜 達朗

1. 緒言

液-液抽出は水溶液中の測定対象物質を抽出・濃縮する方法として広く用いられている。一般的な液-液抽出では、人体に有害な有機溶媒を相当量必要とする上、濃縮後回収された有機溶媒を廃棄することが多い。近年では、極わずかな有機溶媒量で抽出・濃縮を同時に達成できる単一液滴マイクロ抽出 (SDME) に関する研究¹⁾が行われている。一般的には液滴をニードル先端に形成させ、試料溶液中に浸漬させる SDME が多く、溶液を攪拌させるのに限界がある。本研究室ではガラス製のスパイラルセルに試料溶液を充填し、そこへ抽出溶媒の液滴を1滴導入した後、スパイラルセルを回転させることにより、静置した試料溶液内で液滴を移動させる SDME を開発²⁾した。しかしながら、この方法では専用のセルが必要となる。そこで、本研究では汎用容器内で液滴を昇降させる SDME を考案した(図1)。方法は以下の通りである。まず、試料溶液の比重を液滴の比重よりやや小さく調整して液滴を1滴導入する。導入後、沈降した液滴にスポット光を当て、加熱によ

る体積膨張により液滴を上昇させる。消光すると液滴の体積が復元して下降する。この操作を繰り返して液滴を昇降させる。まず、液滴の昇降現象を実現する検討を行い、次いで水溶液中からの水溶性色素の抽出特性を検討した。

2. 実験

抽出溶媒には水よりも比重が大きく、水と相分離しやすい極性溶媒のフッ化アルコールである 2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール (OFP, 密度 1.667g/cm³) を用いた。比重調整用試薬としては、工業的な重液分離に広く用いられて毒性が比較的小さく、水の比重を 1.0~3.1 まで調整可能であり、pH 2~14 において安定でかつ光分解性の小さいポリタングステン酸ナトリウム³⁾を用いた。光加熱には反射板付きの小型ハロゲンランプを使用した。図2のようにランプを光の焦点が液滴沈降部になるように抽出容器下部に設置した。

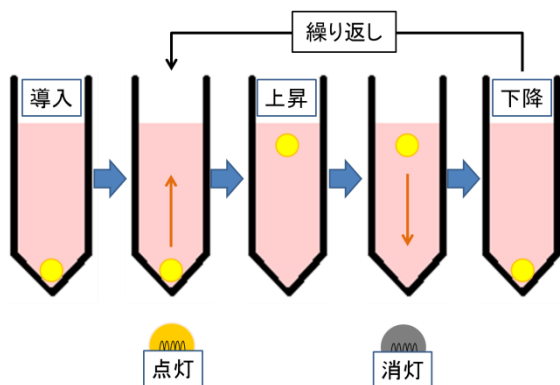


図1 光スポット加熱による液滴昇降の原理

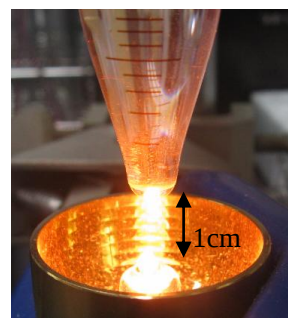


図2 ハロゲンランプを用いた光加熱装置

抽出容器にはねじ口遠沈管 (10mL) を用い、液滴はマイクロシリンジにより導入した。なお、抽出モデル化合物としてメチルレッド

Micro extraction using the phenomenon of moving up and down of
a micro extractant by external stimulus

Midori MIYATA, Kazunori SAITOH, Hiroaki MINAMISAWA and Tatsuro NAKAGAMA

(図 3)を用い, 抽出特性の評価を吸光度測定により行った. 本研究において試料溶液の吸光度測定には汎用セル (光路長 1cm) を用いたが, 液滴の吸光度測定にはキャピラリーセル (内径 0.5mm) を用いた. 抽出前の試料溶液および抽出後の液滴の吸光度測定をそれぞれ測定し, 抽出前における試料溶液の濃度に対する抽出後の液滴の濃度比 (濃縮係数, EF) を算出して評価した.

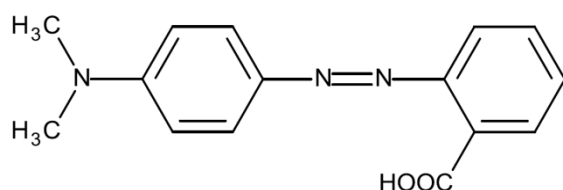


図 3 メチルレッドの構造式

3. 結果及び考察

3.1 光加熱による液滴昇降の実現

液滴の導入量を 3.0 μ L として, 試料溶液の比重や加熱位置, あるいは光の ON/OFF など調整した. その結果, 溶液の比重を 1.60 に調整したときに比較的昇降距離が長く, かつ再現性のよい昇降現象を実現した. なお, 容器の形状を変えた検討などから, 液滴の昇降には試料溶液の対流も影響していることを示唆した.

3.2 メチルレッドの抽出特性

50.0ppm メチルレッド溶液 10mL を抽出容器に充填して光加熱による SDME を行った. 図 4 に 60 回昇降による液滴の様子を示す. 試料溶液の色が薄くなり, 液滴が着色しているのがわかる.

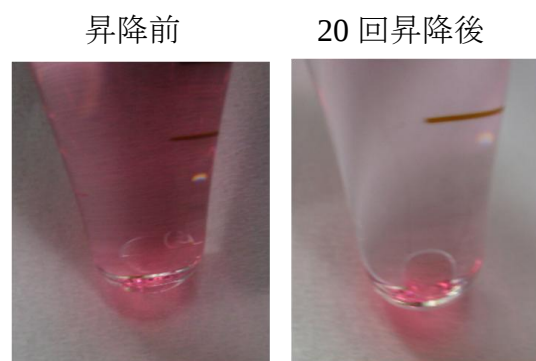


図 4 昇降前後の液滴の着色の様子

昇降回数を 20 回, 40 回および 60 回と変えてそれぞれ抽出を行なったときの EF 値を表 1 に示す. 昇降回数が 40 回のときが最大となったが, 60 回で EF 値が減少した. この原因は, 温度変化による分配係数の変動が影響していると推察された. なお, 昇降回数 20 回における EF 値の再現性は相対標準偏差として 9.3% (n=3) であり, 報告されている SDME の再現性とほぼ同じであった.

表 1 各昇降回数の相対標準偏差と EF 値

昇降回数	EF				RSD (%, n = 3)
	1回目	2回目	3回目	平均値	
20回	39	42	47	43	9.3
40回	206	171	67	148	48.9
60回	100	135	127	121	15.0

4. 結言

本法により, 光の ON/OFF による液滴の昇降を実現し, 実際に SDME が可能であると示した. しかしながら, 高価な比重調整剤が必要なことや急激な温度変化による再現性の低下が課題として挙げられた. そのため, 比重調整剤や, 温度変化を用いない昇降原理が必要となる. 本講演会では, これらの問題点を解決するために, 微小気泡を内包した抽出体を用いて, 圧力調整により抽出体の昇降及び抽出を実現した例も報告する.

(参考文献)

- 1) M. A. Jeannot, A. Przyjazny, and J. M. Kokosa : *J. Chromatogr. A*, **1217**, 2326 (2010).
- 2) 菌部, 齊藤, 南澤, 中釜, *分析化学*, **61**, 667(2012).
- 3) 壇原, 岩野, 糟谷, 山下, 角井, *地質ニュース*, **455**, 31-36 (1992).