

圧力変化によるセルロース微粒子の液内昇降現象を利用した 抽出における抽出条件の検討

日大生産工（院） ○宮田 碧里

日大生産工 平 和真, 齊藤 和憲, 南澤 宏明, 中釜 達朗

1. 緒言

近年、高効率な抽出・濃縮法として単一液滴マイクロ抽出（SDME）などの極微小体積の抽出媒体を用いた抽出法が提案されている。本研究でも、スパイラルセル¹⁾や液滴の熱膨張-収縮による液内昇降現象を利用した SDME 法を開発している。しかし、前者は特殊な抽出セルを必要とし、後者は、液滴を昇降する際に熱を用いるため安定した抽出が難しい。そこで、本研究では特殊な抽出セルを使わず、恒温抽出が可能な新規抽出法の開発を目的とした。検討の中で、抽出媒体として多孔性セルロース微粒子を水中へ導入したとき、常圧では水面に浮遊しているが、加圧すると内包された気泡が収縮して微粒子が沈降する。沈降した状態から減圧すると内包された気泡は膨張して微粒子は浮上することを見出した（図1）。この昇降現象が抽出法に利用できれば、恒温抽出が可能だけでなく、抽出後の抽出物の回収も容易な抽出法となり得る。

これまでの研究で、多孔性セルロース微粒子を昇降させることにより、アゾ染料を吸着捕集でき

ることを確認した。また、セルロース微粒子の表面にキレート官能基を化学的に修飾することにより、銅（II）イオンの捕集が可能であることを確認した。そこで本研究では、本昇降現象を利用した抽出法におけるアゾ染料及び金属イオンの抽出条件の検討結果を報告する。

2. 実験

2.1 セルロース微粒子を用いたアゾ染料の抽出

抽出媒体の多孔性セルロース粒子には、ビスコパール A[®]（レンゴー（株）製、粒径：3±1 mm、）を使用した。抽出対象試料にはアゾ染料であり、セルロースとの親和性が高いコンゴレッド（CR）を使用した。抽出は微粒子を CR 水溶液が入った抽出容器に導入した後、容器上部にディスポーザブルシリンジ（10 mL）を設置してプランジャーを手動で上下させ、容器内の圧力を変化させて微粒子の昇降を行うことにより行った。目視にて、抽出媒体の着色を確認した。抽出特性の評価は、抽出前後の試料溶液の吸光度を測定し、CR の最大吸収波長における吸光度から抽出率（回収率）の算出を行った。

2.2 キレート基を修飾したセルロース微粒子を用いた金属イオンの抽出

抽出媒体として用いるセルロース粒子を金属を捕集するために、微粒子表面にグリシジルメタクリレートグラフト重合した後、キレート基を反応させて導入した²⁾。微粒子の昇降方法は実験 2.1 と同様に行い、微粒子を昇降させた。抽出特性の評価は誘導結合プラズマ-原子発光検出器（ICP-AES）を用いて抽出前後の試料溶液中の金属を定量し、抽出率を算出した。

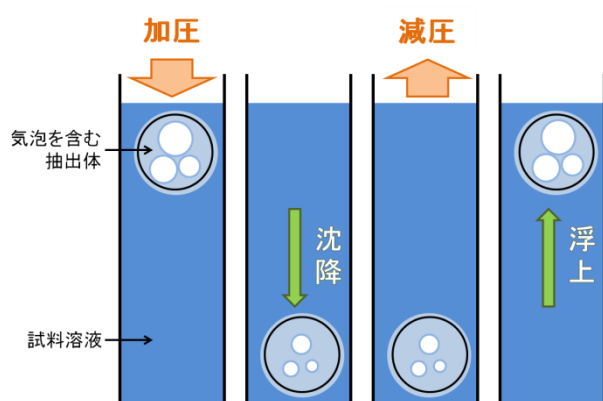


図1 本昇降法の原理

Study on extraction conditions for the extraction using an up-and-down phenomenon
of a cellulose particle in liquid by changing pressure
Midori MIYATA, Kazunori SAITOH, Hiroaki MINAMISAWA and Tatsuro NAKAGAMA

3. 結果及び考察

3.1 セルロース微粒子を用いたアゾ染料の抽出

昇降回数と抽出率: 微粒子の昇降回数を 20 回から 100 回まで 20 回刻みで変化させた。昇降回数が増加するにつれて微粒子の着色が濃くなった (図 2)。また、抽出率も比例して増加し、昇降回数が 80 回の時に抽出率が一定になった。よって、昇降回数が 80 回のときに微粒子と試料溶液間で吸着平衡に達したと考察する。

試料溶媒の pH と抽出率: 微粒子の昇降回数を 80 回とし、試料溶媒の pH を 5.54、6.86、9.18 及び pH 調整を行っていないの条件で試料の抽出率を検討した。pH を調整した条件では、抽出率は数%程度の差はみられたもののほぼ同じ値であった。一方で、pH を調整していない条件では pH を調整した条件と比較して 30 %程度低い抽出率を得た。これは抽出に溶液中のイオンが影響を与える塩析効果であると考えた。そこで、pH を調整していない条件の pH に近い pH 6.86 の条件で緩衝液の濃度を変えたところ、緩衝液の濃度が低下するにつれて抽出率も低下した。

試料濃度と抽出率: 微粒子の昇降回数を 80 回、試料溶媒の pH は 6.86 及び 9.18 で差が見られなかったため pH 9.18 で実験を行った。アゾ染料の濃度を 0.275 μM から 4.4 μM まで濃度 2 倍刻みで変化させた。試料の濃度が低下すると抽出率が増加していく傾向がみられ、0.55 μM 以下では抽出率はほぼ一定となった。これより試料濃度が低いほど少ない昇降回数で微粒子と試料溶液間の吸着平衡に達するためであると考ええる。

3.2 キレート基を修飾したセルロース微粒子を用いた金属イオンの抽出

キレート修飾をセルロース微粒子による銅 (II) イオンの抽出: キレート基を修飾した微粒子と化

学修飾していない微粒子を用いて金属イオンを抽出し、抽出後の微粒子を目視にて確認した (図 3)。目視確認よりキレート基を修飾した場合のみ抽出後に金属イオン (銅 (II) イオン) の色を呈色し、金属イオンが濃縮されていることがわかる。



図3 抽出前 (左) と抽出後 (右) のセルロース微粒子 (上段: キレート未修飾、下段: キレート基導入)

昇降回数や pH などの抽出条件が抽出率に与える影響を検討した結果も併せて報告する。

4. 結言

今回、考案した抽出方法は一般的な固相抽出法で必要とされる流通装置が不要である。また、大量の試料溶液を処理する際には圧力保持容器が必要となるが、固相体を大量に投入することで対応できる可能性がある。

本抽出法はスケールアップが比較的容易であることから、有害金属イオンの回収、抽出などへの応用も期待される。

(参考文献)

- 1) 菌部, 齊藤, 南澤, 中釜, 分析化学, 61, 667(2012).
- 2) H. Kokusen, J. Ion Exchange, 26, 1, (2015)

抽出後の抽出媒体					
昇降回数	20回	40回	60回	80回	100回

図2 各昇降回数における抽出後の抽出媒体