

呈色抽出剤として1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールを用いた 回転式スパイラルセルによるCdの単一液滴マイクロ抽出

○日大生産工(院) 尾迫 友音, 日大生産工(学部) 加藤 裕
日大生産工 伊東 良晴, 山根 庸平, 中釜 達朗

1. 緒言

カドミウム (Cd) は自然環境中に存在し、農畜産物にも蓄積する。それらを摂取することにより、一部が体内に蓄積する可能性があり、一定量を超えると人体に悪影響を及ぼす。過去には、Cdを含む未処理の工場排水により、人体にCdが蓄積されて慢性疾患を引き起こしたイタイイタイ病の要因となった。現在ではCdの環境基準や排水基準が定められており、その測定では高感度かつ簡易な分析方法が求められる。一方、夾雑物質の除去や分析時の前処理に汎用される方法として、液-液抽出法が知られている。従来の液-液抽出法では溶媒を比較的多量に使用し、環境や人体に悪影響を及ぼすおそれのある有機溶媒を使用・廃棄する点や濃縮時に煩雑な操作が必要である。そのため、極少量の有機溶媒で抽出と濃縮を同時に達成できる単一液滴マイクロ抽出 (SDME) に関する研究が近年進められている²⁾。従来のSDMEは抽出溶液で液滴を形成し、それをニードル先端などに保持して容器内の試料溶液に浸すものが多い。この場合、効率的な抽出を達成するには液滴を保持した状態で溶液を攪拌させる必要がある。そこで、本研究室では試料溶液で満たした細管 (回転式スパイラルセル) 中に抽出溶媒を液滴として導入し、セルを回転させることにより抽出を達成するSDME法を開発している³⁾。本発表では1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) を呈色および抽出剤とした本法によるCd定量の検討結果を報告する。

2. 実験

まず、バッチ法により抽出挙動を観察して抽出系の選択を行った。試料溶液としてCd(II)イオンを含む10%NaCl水溶液、抽出溶媒としてPANを含む2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール (OFP) をそれぞれ用いた。マイクロ試験管に試料溶液、pH標準液 (pH=4.01, 6.86あるいは9.18) および抽出溶媒を体積比1:1:2でそれぞれ加えて振とうし、抽出相色の変化を目視で観察した。

続いて、バッチ法の結果をもとに、回転式スパイラルセルを用いたSDME³⁾によりCd(II)の抽出を行った。試料溶液には市販のCd標準液 (1,000 ppm) を10%NaCl水溶液とほう酸塩pH標準液 (pH=9.18) の混合溶液で任意のCd濃度に希釈した水溶液を用いた。一方、抽出溶媒にはPANを含むOFP溶液を用いた。まず、スパイラルセルに試料溶液を充填し、続いてマイクロシリンジを用いて抽出溶媒6 μ Lを液滴として導入した。次に、スパイラルセルを1 cm/sで回転させることにより試料溶液中の液滴を移動させ、液滴がセル末端に到達したらセルを逆回転してセル内の液滴を往復させた。往復後、液滴の一部をキャピラリーセル (容量約10 μ L) に入れ、可視光領域の吸収スペクトル (300 nm~700 nm) を測定した。

3. 結果および考察

3.1 バッチ法による予備検討

pH標準液としてほう酸塩pH標準液 (pH=9.18) を用いた場合にのみ、抽出後、抽出相が黄色か

Single Drop Microextraction of Cd with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol
as a Coloration and Extraction Reagent Using a Rotating Spiral Extraction Cell
Tomone OSAKO, Yu KATO, Yoshiharu ITO, Yohei YAMANE and Tatsuro NAKAGAMA

ら橙色に変色したことから、以後の検討ではほう酸塩pH標準液 (pH=9.18) を使用することとした。

3.2 回転式スパイラルセルを用いたSDME

3.2.1 至適条件の検討

Cdの定量性を検討するにあたり、①測定波長、②セル内での液滴の往復回数および③液滴中のPAN濃度について至適条件をそれぞれ検討した。

①測定波長：Cd(II)の濃度を1, 2, 5あるいは10 ppmとしてSDMEを行い、吸収スペクトルを測定した。その結果、いずれの濃度においても400, 470および540 nmに吸収極大を有する吸収スペクトルが得られた。400および470 nmの吸収はPAN由来の吸収であり、540 nmの吸収がPAN-Cd錯体であると推察された。本研究では540 nmを測定波長とした。

②液滴の往復回数：Cd(II)濃度を10 ppmとし、セル内で液滴をそれぞれ1, 2, 3あるいは4回往復させてSDMEを行った後、540 nmにおける吸光度を測定した。(測定セルの光路長が1 cmではないため、測定された吸光度は「見かけの吸光度」とする。) その結果、「見かけの吸光度」は往復回数の増加に伴い増加した(図1)。4往復した際には液滴体積の減少が確認されたため、往復回数としては3回を至適条件とした。

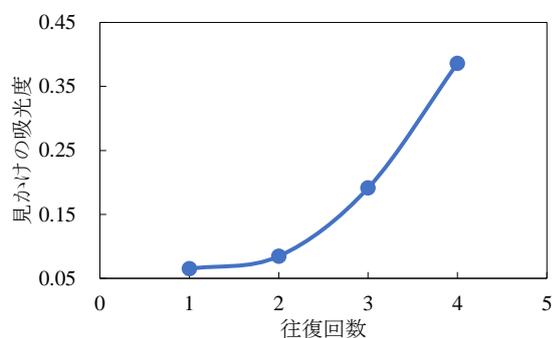


図1 液滴の往復回数と「見かけの吸光度」との関係

③PAN濃度：Cd(II)濃度を5 ppm, PAN濃度を0.5, 1.0, 1.5, 2.0あるいは3.0 mMとし、液滴の往復回数を3回としてSDMEを行い、540 nmにおける「見かけの吸光度」を測定した。その結果、PAN

濃度が高くなると「見かけの吸光度」も増加したが2.0 mM以上では吸光度が高くなりすぎて測定不能であった。この濃度以上ではランベルトベールの法則に従わないと判断し、PAN濃度は1.5 mMとした。

3.2.2 定量性

図2にCdの検量線を示す。10 ppm以下の濃度範囲で「見かけの吸光度」とCd濃度との間に原点を通る良好な直線関係 ($y=0.0157x$, $R^2=0.9955$, $n=5$) が得られた。検出下限は以下のように算出した。Cd濃度1 ppmで得られた「見かけの吸光度」の標準偏差からブランク値の標準偏差を差し引き、その5.84倍(3回測定, JIS K0124)の0.036 ppmを検出限界とした。Cdの環境基準(0.003 mg/L)や一般排水基準(0.03 mg/L)には達しなかったものの、暫定排水基準(0.08 mg/L)以下であるため、工業排水の分析に適用できる可能性がある。今後、測定精度や感度の改善、あるいは原子吸光分析など異なる分析法との組み合わせなどにより、環境水中のCd定量に応用することが期待される。

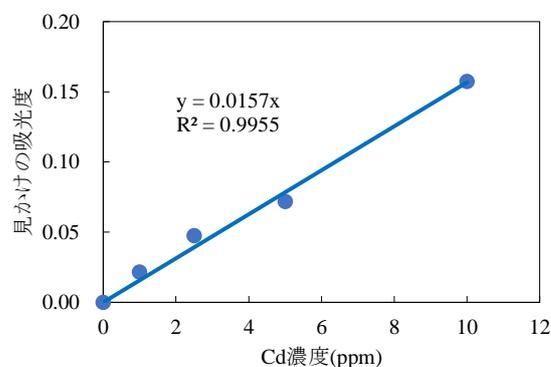


図2 検量線

4. 参考文献

- 1) 環境省, 水質汚濁防止法施行規則等の一部を改正する省令, (2014)
- 2) M. A. Jeannot, A. Przyjazny and J. M. Kokosa, *J. Chromatogr. A*, 1217, pp.2326-2336 (2010).
- 3) 菌部, 齊藤, 南澤, 中釜, *分析化学*, 61, pp.667-672 (2012).