

教室内実験を志向した教育用環境調和型フロー抽出システムの開発

— 抽出挙動と吸光度変化の同時観察および物質移動に関する化学量論的議論 —

日大生産工(院) ○尾迫 友音

日大生産工 伊東 良晴, 南澤 宏明, 中釜 達朗

1. まえがき

化学教育の場において、紙面上での知識および理論の理解に留まらず、実際の現象と結び付けた理解が求められる。大学教育で扱う単元の一つである抽出は、物質移動平衡の学習を目的として取り上げられる。抽出は水相と抽出相の物質質量および濃度の変化から抽出率や濃縮係数などのパラメータを用いて議論する。しかしながら、化学的知識が不足している学生は実際のイメージと結び付けられない場合も多い。実際の現象と理論の結び付けを目的として、色素を用いた液-液抽出の実験が実施されている例¹⁾がある。水相と抽出相の入った分液漏斗に色素の混合溶液を添加し、振とうした後の色の变化から物質移動を理解できる。一方で、抽出過程の様子は観察が困難であり、定量的な議論を直接行えない点が懸念される。さらに、器具の可搬性や試薬の安全性を考慮すると一般の教室での実施が困難である。

本研究では教室内実験を志向し、可搬性のあるシステムを開発した。安全性を考慮し、環境に優しい抽出方法として単一液滴抽出法を採用した。また、試料水溶液を循環させるフロー抽出により抽出挙動の観察、吸光度の同時測定、観察を可能とした。開発したシステムの概要、抽出挙動の観察と吸光度の同時測定および化学量論的議論の可能性について報告する。

2. システムの開発

教室内実験を考慮したシステムには安全性および可搬性が求められる。また、抽出過程が目視で観察でき、時間変化を同時に測定できる必要がある。このため、有機溶媒を液滴として導入し、色素水溶液を流入させて抽出を達成できるフロー抽出システムを開発した。開発したシステムをFig. 1に示す。本システムは、ポンプ、液滴導入部を備えたリング状抽出セル、検出セル、光源およびCCD分光器により構成した。システムはA4サイズの面積で使用することができ、B4サイズのボックスに収納できるため可搬性にも優れる。また、実験結果はリアルタイムでPCの画面上に表示することができ、容易に観察が可能である。

抽出操作は概ね以下のように行う。まず、ポンプにより色素水溶液を抽出セル、検出セルの順に循環させる。色素水溶液の流れが安定した後、液滴導入部から液滴を導入し、リング状セル底部に滞留させて抽出を開始する。抽出が進むにつれてリング状セル内の液滴が徐々に呈色する。この変化より抽出挙動の観察が可能となる。同時に、検出セルにおける色素水溶液の吸光度変化をオンライン測定する。この操作により、液滴の呈色状況と吸光度変化を同時に観察することができる。一定時間経過後、リング状セルを上下反転させて液滴を排出し、検出セルを通過させることで液滴の吸光度も測定できる。抽出前後の色素水溶液の吸光度変化や液滴の吸光度を用いることにより、色素水溶液から液滴に移動した抽出対象物質の物質質量を算出し、化学量論的議論へもつながる。

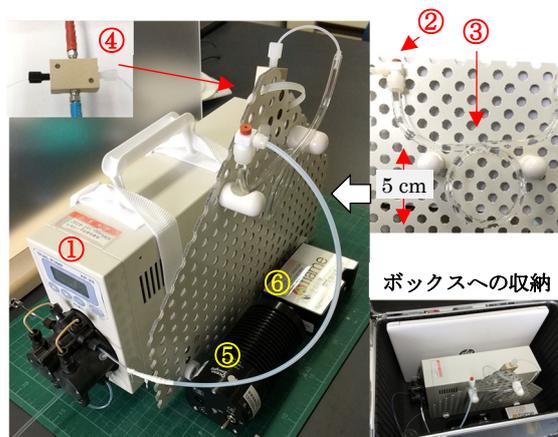


Fig.1 開発したシステム

(①ポンプ, ②液滴導入部, ③リング状セル, ④検出セル, ⑤光源, ⑥CCD分光器)

3. 実験方法

色素には予備検討の際、色素水溶液の循環による吸光度低下が認められなかった食品用色素である赤色106号を用いた。色素水溶液は赤色106号を純水に溶解させて調製した。本システムにおいては色素水溶液よりも液滴溶媒の比重が大きい必要があるため、発表者らが以前、単一液滴マ

Development of an Environmentally Friendly Flow Extraction System for Educational Use, Especially for Classroom Experiments – Simultaneous Observation of Extraction Behavior and Absorbance Change, and Stoichiometric Discussion of Mass Transfer – Tomone OSAKO, Yoshiharu ITO, Hiroaki MINAMISAWA and Tatsuro NAKAGAMA

マイクロ抽出²⁾で使用した2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノールを使用した。

色素水溶液 10 mL をポンプにより流速 1.0 mL/min で抽出セル, 検出セルの順に循環させた。その後, マイクロシリンジを用いて液滴溶媒 45 μ L を液滴としてリング状セルに導入し, 抽出を開始した。この際, 循環する色素水溶液の吸光度を検出セルにて測定した。抽出後, リング状セルを上下反転させて液滴を検出セルに移動させ, 液滴の吸光度を測定した。

4. 結果および考察

4.1 抽出挙動と吸光度変化の同時観察

1.0 μ M の色素水溶液を用いて30分間抽出を行った。液滴の様子と吸光度の時間変化をPC画面上でともに表示することにより, 抽出挙動と吸光度変化の同時観察が可能であった。液滴の様子としては, 導入した液滴が時間経過により徐々に呈色していく様子を観察できた (Fig.2)。液滴の呈色と同時に色素水溶液の吸光度が低下した。液滴通過時の吸光度も同画面上で測定できた (Fig.3)。

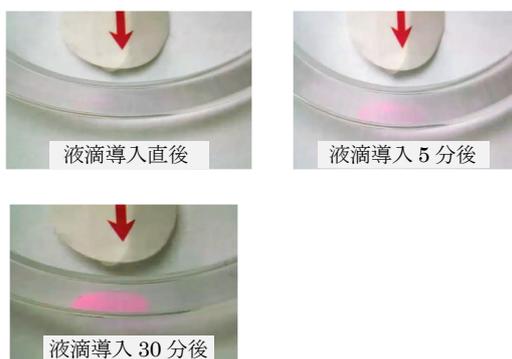


Fig.2 液滴の呈色の様子

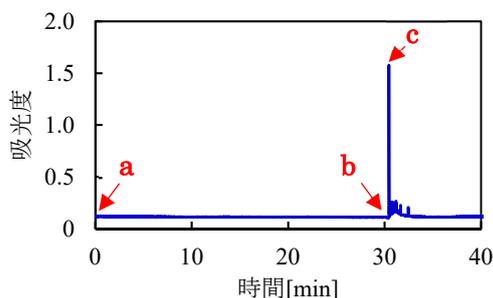


Fig.3 抽出過程の吸光度変化 (565.0 nm)

(a: 液滴導入直後の色素水溶液, b: 液滴導入から30分後の色素水溶液, c: 液滴通過時)

4.2 物質移動に関する化学量論的議論

4.2.1 吸収スペクトルの測定

本システムを用いて色素水溶液および抽出後の液滴の吸収スペクトルを測定した。その結果,

最大吸収波長は色素水溶液中で565.0 nm, 液滴中で558.5 nmと認められた。実際の測定では, 565.0 nmを測定波長とした。

4.2.2 液滴中の色素濃度と吸光度との相関

抽出過程における水溶液中に存在する色素の物質質量減少は色素水溶液の吸光度変化から算出される。しかし, 液滴に抽出された色素の物質質量を算出するには液滴中の色素濃度と吸光度との相関を把握する必要がある。そこで, 既知量の色素をあらかじめ液滴溶媒に抽出し, その液滴を本システムに直接導入して吸光度測定を行った。測定波長を565.0 nmとしたとき, 8.2 μ M以下の色素濃度で液滴の吸光度との間に良好な直線関係 ($y = 0.0983x, R^2 = 0.9977, n = 5$) が得られた。

4.2.3 移動した色素の物質質量算出

抽出開始時と30分経過後の吸光度の比より色素水溶液から移動した色素の物質質量を算出した。また, 液滴通過時の吸光度から液滴に移動した色素の物質質量を求めた。その結果, それぞれ0.723 nmolおよび0.756 nmolと求められた。色素水溶液で減少した色素の物質質量と液滴で増加した色素の物質質量がほぼ一致したため, 本システムを使用した実験結果から, 物質収支に関する化学量論的議論が可能であることを示唆した。

4 まとめ

教育用環境調和型フロー抽出システムの開発を行った。また, 本システムを用いて抽出挙動と抽出過程での吸光度変化が同時に観察可能であることを確認した。さらに, 物質移動に関する化学量論的議論への結び付けが可能であることも示唆した。今後, 抽出効率や測定精度の向上を検討することにより, 教室内での利用が可能な教材となると考える。

なお, 本研究の一部はJSPS科研費 19K03152の助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) M. L. Raydo, M. S. Church, Z. W. Taylor, C. E. Taylor and A. M. Danowitz, "A Guided Inquiry Liquid/Liquid Extractions Laboratory for Introductory Organic Chemistry", J. Chem. Educ., 92, 1, (2015) pp.139-142.
- 2) 菌部百合香, 齊藤和憲, 南澤宏明, 中釜達朗, 回転式スパイラルセルを用いる水溶性化合物の単一液滴マイクロ抽出, 分析化学, 61, 8, (2012) pp.667-672.