

マグネティックスターラーにより形成される下降渦流を利用した新規液-液マイクロ抽出法の開発

日大生産工(院) ○王 暢茜
日大生産工 伊東良晴, 中釜達朗

1. まえがき

液液マイクロ抽出（Liquid-Liquid Microextraction, LLME）は極微量の抽出溶媒を用いる抽出法である。本法は廃液量が少なく、環境に優しいだけでなく、試料溶液との極端な体積比により高い濃縮率が期待される。さらに、既存の抽出溶媒が使用できるために種類が豊富であり、抽出溶液を直接分析装置に導入できるなどの利点を有する。LLMEは現在、様々な方法が提案されている。例として、抽出溶媒を試料溶液中に分散させ、遠心分離により沈降させる分散液液マイクロ抽出（Dispersive LLME, DLLME）、液滴を攪拌下の試料溶液中に保持して抽出を行う単一液滴マイクロ抽出（Single-drop Microextraction, SDME）などが挙げられる。しかしながら、DLLMEは抽出溶媒を試料溶液に分散させる工夫や遠心分離機および操作が必要であり、SDMEは攪拌する試料溶液内での液滴の保持が困難であることなどが予想される。本研究室でも、前記のSDMEに関する問題点を解決するために、らせん状のスパイラルセルに試料溶液を充填し、液滴を導入してセルを回転させて液滴を移動させることにより、試料溶液を攪拌せずに抽出を達成するSDME¹⁾を提案している。

一方、マグネティックスターラーは溶液を混合するために多くの実験室や研究室で一般的に使用されている実験機器である。容器底部の磁気回転子（攪拌子）を回転させることによって溶液が混合される。その際、回転子上部に渦が発生し、液面に漏斗状の窪み（ファンネル）ができる。Halászら²⁾は、棒状の磁気回転子を使用してマグネティックスターラーによって発生する円筒容器内の流れを調査している。目視観察やトレーサー粒子と色素を使った観察などの結果、図1に示すような流れが生成するとしている。すなわち、回転子により容器底部において容器壁方向に流れが発生し、容器内壁面付近の上昇流により渦流が形成されるが、渦の中心で強い下降流（ジェット）が生成すると

している。この下降流ジェットは回転子の大きさや回転数、容器の大きさあるいは渦流からの距離などにもよるが、Halászら²⁾の実験では数～十数cm/sの速さであったと考えられる。

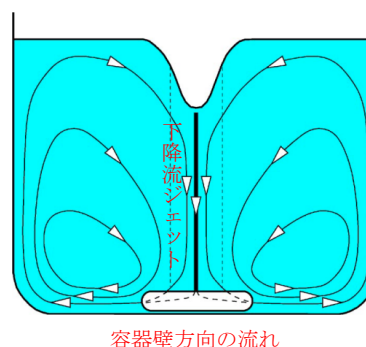


Fig.1 磁気回転子により形成される渦流²⁾

本研究では、汎用装置で形成できるこの下降流をLLMEに利用する方法を創案した。すなわち、回転子上部に抽出溶媒を配置できる磁気回転式抽出セルを試作し、試料溶液の下降流ジェット（Fig.1）を積極的に抽出溶媒と接触させることにより試料溶液－抽出溶媒間の溶液の更新を促し、高い抽出率を達成できると考えた。本発表では、試作した磁気回転式抽出セルとセルによる渦流形成および色素の抽出などに関して説明する。

2. 実験

Fig.3に試作した磁気回転式抽出セルを示す。

抽出セルは市販のポリアセタール樹脂製平歯車（高さ16mm、歯幅8mm、歯先円直径24mm、全歯たけ（歯の高さ）2mm、歯数22）の底面中心に十字クロス型磁気回転子（幅10mm、高さ5mm）、上面中心に抽出溶媒用ガラス製丸底容器（内直径8mm、高さ15mm）をそれぞれ設置して製作した。この抽出セルは、マグネティックスターラーで回転させることで歯部（羽根）により容器底部で遠心方向に流れを生じさせ、内壁面付近の上昇流により渦流を発生させることができる（Fig.3）。

Development of a liquid-liquid microextraction method
using downward vortex flow generated by a magnetic stirrer

Changxi WANG, Yoshiharu ITO and Tatsuro NAKAGAMA

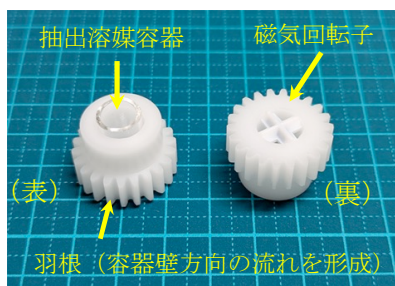


Fig.2 試作した磁気回転式抽出セル

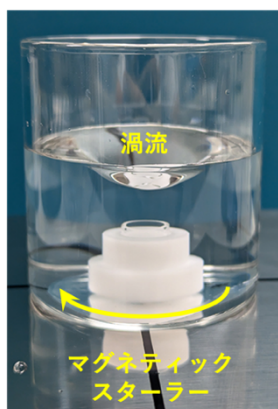


Fig.3 磁気回転式抽出セルによる渦流形成

続いて、試作した抽出セルを用いて抽出実験を行った。抽出対象物質として、目視で抽出の様子を観察でき、かつ吸光度測定により定量的な考察が可能な食用赤色106号 (Acid Red 52) を用いた。

まず、抽出対象物質10%塩化ナトリウム水溶液に溶解して所定濃度の試料溶液とした。次に、ガラス製平底円筒容器（内直径60mm、高さ70mm）をマグネティックスターラー（MA300A、ヤマト科学）上に置き、磁気回転式抽出セルを円筒容器中心に設置して試料溶液100mLを円筒容器に入れた。続いて、抽出溶媒として2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール25 μ Lを抽出容器に入れた後、所定の回転数で一定時間、抽出を行った。抽出後、抽出溶媒を抽出容器から取り出し、微量試料測定セル（光路長1 mm）に1.5~4.0 μ L充填して分光光度計により吸光度を測定した。

3. 結果および考察

例として、Fig.4に5 μ Mの試料水溶液および試料水溶液を500 rpmで10分間、抽出セルを回転させて抽出した後の抽出溶媒の吸収スペクトルを示す。比較として、抽出セルを回転させずに同時間抽出した後の抽出溶媒の吸収スペクトルも示す。検討の結果、試料溶液およびセルを無回転で抽出後の抽出溶媒は、色素の吸収

極大波長ではほとんど吸収ピークを認めなかった。しかしながら、セルを回転させて抽出した後の抽出溶媒については明確に吸収ピークを認めた。吸光度比から、回転により濃度が20倍前後となったことが推定される。この結果は、抽出セルの回転により形成された渦流中心の下降流により、抽出溶媒と接触する試料溶液の更新が促進されて色素の物質移動が速やかに行われたことを示唆している。抽出溶媒は極微量のため、抽出セルを回転させて抽出した後は抽出対象物質が飽和している可能性もある。しかしながら、これ以上、試料溶液の濃度を下げると特に無回転で抽出した後の抽出溶媒の吸光度は測定できない。今後は、より高感度で、かつダイナミックレンジ（定量範囲）の広い蛍光測定により抽出条件の至適化を行う予定である。

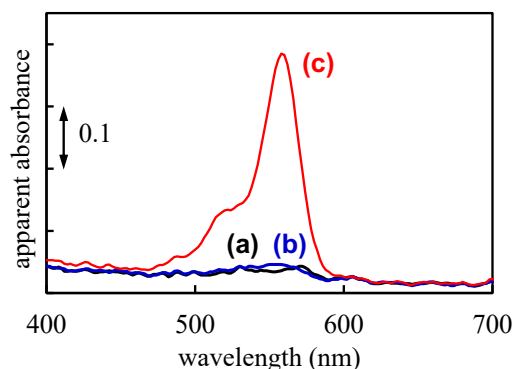


Fig.4 抽出前の試料溶液(a)、抽出セルを10分間無回転後(b)および回転後(c)の抽出溶媒の吸収スペクトル

4. まとめ

検討の結果、本法によって水中の色素を簡易に短時間で抽出、濃縮できることを示した。今後、回転数や抽出時間などの抽出条件を至適化することにより、さらに効率の高い抽出が可能になると考える。今後は本法の抽出特性を明らかにするとともに、食品添加物（添加禁止）色素や蛍光キレート剤を用いた金属イオンの高感度検出などに応用する予定である。

参考文献

- 1) 菌部, 齊藤, 南澤, 中釜, 分析化学, **2012**, 61, 667
- 2) G. Halász, B. Gyüre, I. M. János, K. G. Szabó and T. Tél, *Am. J. Phys.* **2007**, 75, 1092