

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液液マイクロ抽出

—磁気回転式歯車型抽出セルの高速回転化—

日大生産工(院) ○王 暁茜 日大生産工 中釜 達朗

1. まえがき

液液マイクロ抽出 (LLME) は少量の抽出溶媒を用いる環境に配慮した抽出法であり、抽出後の溶液を直接測定できる利点もある。本研究では、汎用されているマグネティックスターラーにより形成できる下降渦流¹⁾に着目し²⁾、汎用装置であるマグネティックスターラーで形成できる下降流を 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歯車型抽出セルを試作し、試料溶液の下降流ジェットを積極的に抽出溶媒と接触させることにより、蛍光色素を抽出できることを確認した³⁾。このとき、セルの回転数増加に伴って抽出溶媒の蛍光強度が増加したが、400 rpm 以上の回転数ではセルの回転が困難であった。本発表ではより高い回転数に対応できる抽出セルを試作して抽出特性を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 抽出セルの改良と実験条件の変更

既報³⁾では、ポリアセタール樹脂製平歯車底部に外径 10 mm のクロス型磁気回転子、頂部に内径 6mm の抽出溶媒用丸底容器をそれぞれ備えた抽出セルを試作した。本研究では回転安定性を高めるために磁気回転子の外径を 14mm とし、やや直径の大きい平歯車を用いた。また、試料溶液と抽出溶媒との接触をより効率的に行うために抽出溶媒用容器の内径を 12 mm と拡大した。また、下降流の高速化による抽出溶媒の溶解促進を防ぐために、抽出溶媒を水溶性のより低い溶媒に変更した。さらに、高速回転時に渦流底部が抽出セルに接触するのを防止するために試料溶液容量を

100 mL³⁾から 200 mL に変更して液面を高くした。

2.2 実験方法

まず、セルの回転による下降渦流形成の確認を行った。マグネティックスターラー上のガラス製平底円筒容器 (内径 60 mm) に水 200 mL を入れ、容器底面中心に改良した抽出セルを設置した。ポリエチレン製マーカー粒子 (浮上速度 : 4 cm/sec) を水上に浮かせた後、スターラーを起動してセルを回転させ、徐々に回転数を上げた時の渦とマーカー粒子の挙動を観察した。

続いて、LLME を検討した。抽出対象物質には既報³⁾と同様に蛍光色素である食用赤色 106 号 (Acid Red 52) を用いた。一方、抽出溶媒には高回転数において試料溶液中に溶解するのを防ぐために、既報³⁾で使用した溶媒よりも疎水性の高い 1H, 1H, 7H-Dodecafluoro-1-heptanol を用いた。LLME 実験は概ね以下のように行った。まず、ガラス製平底円筒容器の中央底部に抽出セルを設置し、試料溶液として抽出対象物質を含む 10% NaCl 水溶液 200 mL を平底円筒容器に入れた。続いて、抽出セル頂部の抽出溶媒用容器に抽出溶媒 50 μL を入れ、マグネティックスターラーにより抽出セルを回転させて抽出を行った。抽出後、抽出溶媒を採取して蛍光強度を測定した。

3. 結果および考察

3.1 下降渦流形成の確認

抽出セルは回転数の増加に伴って底面の広い安定した渦流を形成した。400 rpm 付近から渦の中心部でマーカー粒子が下降し始め、600 rpm でセル上部に静止した (Fig. 1)。こ

Liquid-Liquid Microextraction Using Downward Vortex Flow Generated by a Magnetic Stirrer
— High-Speed Rotation of a Magnetic Rotating Gear-Shaped Extraction Cell —

Changxi WANG and Tatsuro NAKAGAMA

の結果から、セル近傍に約 4 cm/sec の下降流が形成されていることが示唆された。既報³⁾で使用した抽出セルが 400 rpm 以上で回転が不安定になったのに対し、改良した抽出セルは 800 rpm 付近まで安定して回転したことから、抽出率が向上することが期待された。

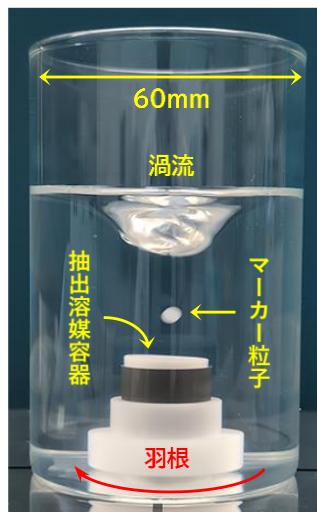


Fig.1 改良した抽出セルを水中で回転させたときの様子 (600 rpm)

3.2 LLME

高回転での抽出においては回転による抽出溶媒の飛散が懸念されるため、まず、抽出溶媒用丸底容器の材質について検討した。ガラス製容器とテフロン製容器を検討したところ、ガラス製容器では高回転時に抽出溶媒の飛散が確認されたが、テフロン製容器では溶媒の飛散がなく、かつ抽出後の抽出溶媒ではガラス製容器と比べて高い蛍光強度を得た。テフロン製容器はガラス製容器と比べて抽出溶媒に対する親和性が低いことから、高回転時でも抽出溶媒が底面に滞在しやすく、かつ試料溶液の流れが抽出溶媒に接触しやすいために抽出対象物質の物質移動が効率的に行われたためと考えられる。

テフロン製抽出溶媒用丸底容器を備えた改良型抽出セルを用いて、既報³⁾の歯車型抽出セルと同一条件 (回転数: 400 rpm, 抽出時間: 15 分) で抽出を行った結果、改良型セルを用いたほうが抽出後に測定した抽出溶媒の蛍光強度が高かった。この結果から、セルの改良

により抽出効率が向上していることが示唆された。

以上の結果をもとに、テフロン製抽出溶媒用丸底容器を備えた改良型抽出セルを用いて LLME における抽出条件の最適化を行った。まず、セルの回転数が抽出に与える影響を調査したところ、抽出後に測定した抽出溶媒の蛍光強度は回転数の増加とともに増大し、600 rpm でほぼ一定となった。蛍光強度については抽出時間の経過とともに増加し、15 分でほぼ平衡状態に達した。これらの結果から、改良したセルを用いた時の最適条件は回転数を 600 rpm、抽出時間を 15 分とした。

この最適条件下で試料溶液中の蛍光色素濃度と抽出後の蛍光強度との相関 (検量線) を検討したところ、測定した濃度範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.9906$) を得た。試料溶液を直接蛍光測定した検量線と抽出溶液の検量線の傾きから算出した濃縮率は 240 倍であった。また、本 LLME における検出下限は 0.55 nM (S/N=3) と算出され、既報³⁾で報告した検出下限 (27 nM) と比較して 2 衍の感度向上を達成した。

4.まとめ

本研究ではより高回転数に対応できる磁気回転式歯車型抽出セルを試作し、その抽出特性を評価した。その結果、既報³⁾の 2 倍の高回転数に対応できることを確認した。LLME における抽出効率も高くなり、高い濃縮率の実現と高感度化に成功した。この LLME 法は迅速かつ簡便な高濃縮法としての応用が期待できる。今後は蛍光プローブを用いた微量金属の抽出蛍光定量など、実試料分析への応用展開を目指す予定である。

【参考文献】

- 1) G. Halász, B. Gyüre, I. M. Jánosi, K. G. Szabó and T. Tél, *Am. J. Phys.*, 75, 1092 (2007)
- 2) 中釜, 齊藤: 液-液抽出システム, 特開 2011-31199
- 3) 王, 伊藤, 中釜, 日本化学会第 105 春季年会, PB-1am-18 (2025)