

深共晶溶媒を抽出溶媒とした簡易スプレー式分散液液マイクロ抽出

日大生産工(院) ○花澤 葉月 日大生産工 中釜 達朗

1. 緒言

液液抽出 (LLE) は、天然物や食品などから有効成分や色素などを取り出す手法として汎用されている。LLEでは抽出溶媒としてヘキサンやジエチルエーテルなどの有機溶媒を使用する。その多くは消防法の危険物に指定されており、危険性や実験者あるいは環境などへの影響から使用環境が限定される。定量を目的として抽出する際には抽出後に濃縮や定容操作を行う必要があるが、操作が煩雑なだけでなく、使用した有機溶媒のほとんどを廃棄しなければならない。

近年、極微量の抽出溶媒を用いて抽出と濃縮を同時に行う分散液液マイクロ抽出 (DLLME) が注目されている。この手法ではマイクロシリングなどを用いて試料水溶液中に分散溶媒と抽出溶媒の混合液を極微量導入して分散させる。分散後、抽出溶媒を相分離、凝集させることにより抽出を達成する抽出法である。DLLMEは有機溶媒の使用量が極端に少なく、廃溶媒を出さずに抽出と濃縮を同時に達成できる特徴を有する。抽出液をそのまま分析装置に導入するために簡便かつ環境に配慮した方法であるといえる。本研究室では、医療用スプレーボトルを用いて分散溶媒と抽出溶媒の混合液を試料溶液に定量的に噴霧する簡易スプレー式DLLMEの開発を行っている。他のマイクロ抽出法と同様に有機溶媒の使用量は μL レベルだが、実験者が操作中有機溶媒に暴露されることは避けられない。

一方、近年、環境調和型溶媒として深共晶溶媒^{1,2)} (Deep Eutectic Solvents, DES) が注目されている。DESは水素結合受容体 (HBA) と水素結合供与体 (HBD) の分子間水素結合によって構成され、それぞれが室温で固体であっても混合による共晶融点降下により室温で液体となる。比較的安全なHBAとHBDを組み合わせることにより、安全性の高い抽出溶媒をなり得る。

本発表では、疎水性のDESを抽出溶媒として用いた簡易スプレー式DLLMEの検討結果を報告する。具体的には、地下水や水道水などに含まれ、大量摂取により健康障害を引き起こす可

能性のあるCu (II) の抽出比色定量に適用できるかを検討した。

2. 実験

2.1 DESの調製

簡易スプレー式DMLLEは、遠心分離を用いて濃縮と相分離を行うことから、抽出溶媒は疎水性かつ水よりも比重の大きい溶媒が好ましい。本研究では、比較的調製が容易なクマリンとチモールで構成されるDES³⁾ (C-T/DES) を用いることにした。C-T/DESはクマリンとチモールをモル比1:1で混合し、50°Cで5分間攪拌することにより調製した。

2.2 バッチ法によるCu (II) の比色抽出

本研究では、Cu (II) をCu (I) に還元し、バソクプロイン (BP) との錯形成による発色と抽出⁴⁾を志向した。まず、形成された錯体がDESに抽出されるかをバッチ法により検討した。

調製したC-T/DES (1 mL) にBPを0.05 g溶解させることにより抽出溶媒を調製した。一方、試料溶液はCu標準溶液 (1000 ppm) を100倍希釈し、還元剤であるL-アスコルビン酸ナトリウムを0.065 Mになるように加えて調製した。

試料溶液をバイアル瓶に5 mL採取し、続いで抽出溶媒を10滴ほど加えて振とうした後、5分間静置させて目視で抽出を確認した。対照実験としてCu (II) を含有しない試料溶液とBPを含有しない抽出溶媒を用いて同様の手順で実験を行い、結果を比較した。

2.3 簡易スプレー式DMLLEによるCu (II) の抽出比色定量

試料溶液としてCu標準溶液 (1000 ppm) を純水で希釈して1~5 ppmのCu (II) 水溶液 (50 mL) を調製し、各濃度の水溶液に還元剤であるL-アスコルビン酸ナトリウムを0.065 Mになるように加えた。一方、抽出溶媒は2.2と同様の手順で調製した。調製した抽出溶媒は分散溶媒としてエタノールと1:1 (v/v) で混合して噴霧溶液とした。

Simple Spray-type Liquid-liquid Microextraction Using a Deep Eutectic Solvent as the Extraction Solvent

Hazuki HANAZAWA and Taturo NAKAGAMA

10 mL遠沈管に試料溶液を10 mL入れ、20 mL医薬品用スプレー ボトル (Fig. 1) を用いて噴霧溶液を試料溶液上部に1回噴霧 (0.13 mL) した後、抽出溶媒の沈降を促進するために4,000 rpmで5分間、遠心分離操作を行った。遠沈管底部に沈降した抽出溶媒をマイクロシリジンジで採取し、微量測定用セルに入れてダブルビーム分光光度計 (UH5300, 日立 ハイテクサイエンス株式会社製、測定波長範囲400~600 nm、スキヤン速度 400 nm/min、データ間隔 1 nm) により吸収スペクトルを測定した。



Fig. 1 噴霧に使用したスプレー ボトル

3 結果と考察

3.1 バッチ法によるCu (II) の比色抽出

実験結果をFig. 2に示す。BPを含有する抽出溶媒（下層）だけ橙色に着色したことから、簡易スプレー式DMLLEによるCu (II) の抽出比色定量が可能であることを示唆した。



Fig. 2 バッチ法による比色抽出結果
①Cu (II) 未含有試料溶液と BP 含有抽出溶媒使用、② Cu (II) を含有試料溶液と BP 未含有抽出溶媒使用、③Cu (II) 含有試料溶液と BP 含有抽出溶媒使用)

3.2 簡易スプレー式DMLLEによるCu (II) の抽出比色定量

検討の結果、抽出後の抽出溶媒はCu (II) の濃度が高くなるほど濃い橙色に呈色することを確認した。

測定した吸収スペクトルから最大吸収波長である480 nmにおける吸光度を算出し、Cu (II) 濃度との相関を検討したところ、直線関係が認められた (Fig. 3)。この結果から、簡易スプレー式DMLLEによりCu (II) の抽出比色定量が可能であることを示唆した。今後は、抽出溶媒中のBP量や噴霧溶媒の噴霧回数、あるいは遠心分離時間などを至適化して定量性や検出感度を向上させる。また、他の金属イオンの抽出比色定量にも応用する予定である。

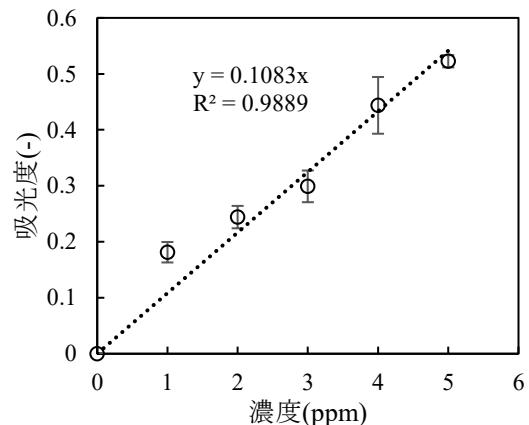


Fig. 3 試料溶液中の Cu (II) 濃度と抽出後の抽出溶媒の吸光度との相関 (n=3)

参考文献

- Y. Dai, J. Spronsen, G-J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, *Anal. Chim. Acta*, **766**, 61-68, (2013).
- Y. Meng, X. Sui, X. Pan, X. Zhang, H. Sui, T. Xu, H. Zhang, T. Liu, J. Liu, and P. Ge, *Ultrason. Sonochem.*, **98**, 106522, (2023).
- M. Devi, R. Moral, S. Thakuria, A. Mitra, and S. Paul, *ACS OMEGA*, **8**, 9702-9728 (2023)
- 斎藤 貴, *分析化学*, 40(5), 227-231 (1991)