

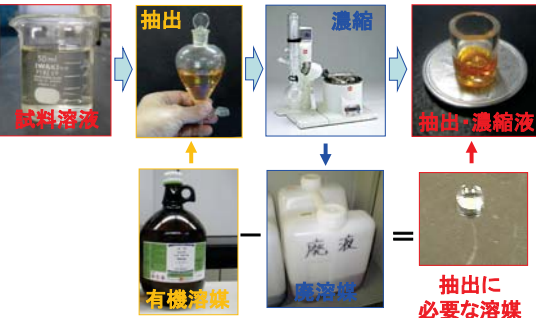
# 液滴マイクロ抽出システム

日本大学生産工学部 応用分子化学科 中釜・齊藤研究室  
代表者 教授・中釜達朗



## 目的・背景

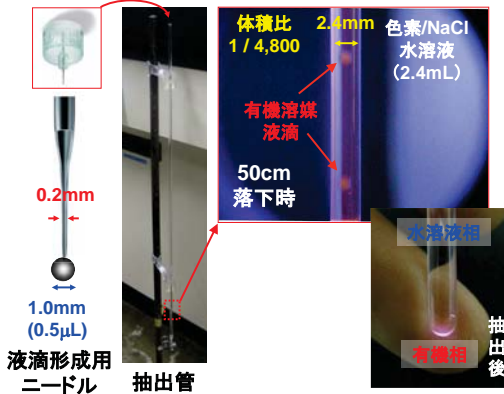
### 従来の液-液抽出・濃縮法例



極少量かつ一定量の有機溶媒に直接抽出・濃縮できれば、廃溶媒を出さず、定量的な濃縮が可能

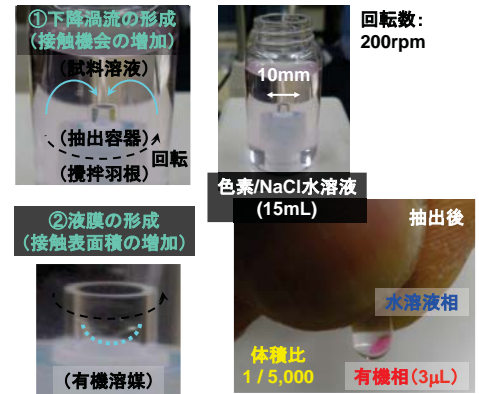
### 自由落下式連続マイクロ液滴抽出

液滴抽出システム (特開2011-031198)



### 下降渦流を利用したマイクロ液-液抽出

液-液抽出システム (特開2011-031199)



## 原理・方法

### セル回転式マイクロ液滴抽出



- セル内に試料水溶液を充填
- 有機溶媒液滴を1滴導入 (2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール(OFP))
- ペリスタリックポンプによりセルを回転させて液滴へ目的物質を抽出

液滴の移動速度制御  
抽出物質の取り出し

### 金属錯体のマイクロ液滴抽出

●Ca(II)-カルセイン錯体の抽出

### 殺菌剤色素のマイクロ液滴抽出

●マラカイトグリーン(MG)抽出条件の検討 → 試料溶媒のpHと抽出効率・液滴の往復回数と抽出効率

実験条件

- Ca(II)-カルセイン錯体の抽出
  - 【試料溶媒】20% (w/w) NaCl水溶液
  - 【往復回数】1往復
- MG抽出条件の検討
  - 【試料溶媒】
    - ・フタル酸塩pH標準液 (pH4.01)
    - ・中性りん酸塩pH標準液 (pH6.86)
    - ・20% (w/w) NaCl水溶液
    - ・ほう酸塩pH標準液 (pH9.18)
  - 【往復回数】1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4往復

抽出操作

スパイラルセル

- ← 10 ppm Ca(II), 0.25 mM カルセイン
- もしくはMGを含む水溶液 9.3 mL
- 充填
- ← OFP 1滴 (3.0 μL ~ 4.2 μL)
- ペリスタリックポンプに取り付ける
- 液滴を往復させる (液滴の移動速度 1.5 cm/sec)
- 液滴
- 破棄
- 試料水溶液
- 吸光度測定

金属錯体と色素の抽出操作

### 有機相固化法による抽出液滴のろ取

●加温下での抽出と液滴の回収方法の検討

スパイラルセル

- ← 0.20 μM MGを含む20% NaCl水溶液 9.3 mL
- 充填 (0.96 μL)
- ← PDFO: エタノール=1:1 (w/w) 1滴 (3.0 μL)
- ペリスタリックポンプに取り付ける
- 恒温槽 (約65°C)
- 液滴を1往復させる (液滴の移動速度 1.5 cm/sec)
- 液滴 + 試料水溶液
- 液滴回収
- 試料水溶液
- 吸光度測定

有機相固化法を適用した抽出操作

## 結果・まとめ

### 金属錯体のマイクロ液滴抽出

回転前の液滴 (5.0 mm) → 回転後の液滴

【最大吸収波長: 437 nm における吸光度】

抽出前: 0.0768  
抽出後: 0.0703

回収率: 8.42%  
濃縮係数:  $0.26 \times 10^3$  (Enrichment Factor)<sup>2)</sup>

2) F.Penc, L.Lavilla, C.Bendicho, Spectrochim. Acta Part B, 64, 1-15 (2009).

回収率 (%) =  $\left\{ 1 - \frac{\text{抽出後の吸光度}}{\text{抽出前の吸光度}} \right\} \times 100$

濃縮係数 =  $\left\{ 1 - \frac{\text{抽出後の吸光度}}{\text{抽出前の吸光度}} \right\} \times \frac{\text{試料水溶液の体積}}{\text{液滴の体積}}$

●Ca(II)-カルセイン錯体の濃縮では、カルセイン濃度が0.25 mMのとき濃縮比で約260倍の濃縮が可能であった。

### 殺菌剤色素のマイクロ液滴抽出

#### 試料溶媒のpHと抽出効率

試料溶媒と濃縮係数の関係 (往復回数: 1往復)

試料溶媒	MG濃度 (μM)	濃縮係数
フタル酸塩pH標準液 (pH4.01)	0.15	$0.62 \times 10^3$
中性りん酸塩pH標準液 (pH6.86)	0.29	$0.15 \times 10^3$
20% NaCl水溶液	0.18	$0.54 \times 10^3$
ほう酸塩pH標準液 (pH9.18)	2.5	$1.4 \times 10^3$

●塩基性の試料溶媒で濃縮率が比較的高い  
MGが塩基性色素であり、イオン解離しにくい

#### 液滴の往復回数と抽出の様子

●試料溶媒: 20% NaCl水溶液

回転前: 4.2 μL    2往復: 3.2 μL    4往復: 3.2 μL

●MGの濃縮では、試料溶媒として20% NaCl水溶液を用いたとき濃縮比で約540倍の濃縮と、安定した抽出が可能であった。

### 有機相固化法による抽出液滴のろ取

回転後の液滴 (約65°C)    試料水溶液

液体 (5.0 mm) → 抽出前 抽出後

吸光度測定

抽出前後におけるMGの吸収スペクトル

抽出後の液滴 (8.0 mm)

回収された液滴の体積: 0.84 μL (換算値)

【最大吸収波長621 nm における吸光度】

抽出前: 0.0241  
抽出後: 0.0202

回収率: 16.2%  
濃縮係数:  $1.6 \times 10^3$

●有機相固化法により液滴を容易に取り出すことが可能であった。  
●回収率は改善の余地があるが、高い濃縮係数が得られた。

## 応用分野・用途

- 環境分析や生体試料分析などにおける前処理法や回収法への利用
- 界面活性剤が共存する試料溶液中の目的成分の抽出・濃縮\*

\*通常の液-液抽出法は、振とう操作が必要であるが、溶液中に界面活性剤が存在すると発砲が生じるため、正確な抽出・濃縮が困難となる。

## 日本大学産官学連携知財センター (NUBIC)

〒102-8275 東京都千代田区九段南4-8-24 日本大学会館  
Tel: 03-5275-8139 Fax: 03-5275-8328 E-mail: nubic@nihon-u.ac.jp http://www.nubic.jp

