

中空糸膜とイオン液体によるマイクロ液相抽出

熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻化学講座 大平 慎一

測定対象を試料マトリックスから分離したり、検出可能な濃度に濃縮したりする前処理は、分析法の特性を大きく左右するプロセスである。水相と有機相の間の分配に基づく液液抽出法は、大量の水試料中の有機物や錯形成した重金属イオンを少量の有機溶媒中に抽出することで、試料のクリーンアップや濃縮に用いられてきた。

近年、抽出溶液をマイクロスケールとするマイクロ液相抽出 (Liquid phase microextraction, LPME) や有機溶媒使用量の削減と迅速かつ高効率な分散液液抽出 (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) も多く報告されている^{1,2)}。LPME では、試料水相と接する有機溶媒相の中にマイクロシリンジでアクセプター水相を形成する。例えば、試料水相を酸性に、アクセプター水相を塩基性にしておくと、カルボン酸のようなイオン性物質が有機相を介して、効率よくアクセプター水相に取り込まれる。DLLME では、試料水中に数 μL の水と混和しない溶媒を分散することで微小な液滴を形成する。大きな比表面積の微小液滴により、試料中の成分は迅速に抽出・濃縮される。抽出後の有機相は、遠心分離により水相から分けられ、マイクロシリンジなどで採取し、測定器へと導入される。

最近、中空糸膜の孔を有機溶媒で満たして有機相とする LPME (hollow fiber liquid phase microextraction, HF-LPME) をフロー分析に組み込み、飲料水や廃水中の六価クロムを分析する試みが報告された (Fig. 1)³⁾。HF-LPME は、中空糸膜 (内径 0.6 mm, 肉厚 0.2 mm, 孔径 0.2 μm) を内管とし、内径 3.71 mm のガラス管をジャケットとする二重管構造で、抽出時には、中空糸膜の外側を試料溶液が流れ、内側をアクセプター溶液が保持される。最適化された条件では、孔内に、メルトリル-n-オクチルアンモニウムクロリド (Aliquat[®] 336) のケロシン溶液を含浸し、陰イオンである Cr(VI) を Aliquat[®] 336 とのイ

オン対形成によって膜透過する。膜透過し、アクセプター溶液に取り込まれた Cr(VI) は、ジフェニルカルバジド (DPC) と錯形成反応し、Cr(III)-DPC_{ox} となり呈色する。生成した錯体の逆拡散を抑制するため、アクセプター溶液を 80% エタノール溶液とした。抽出の際は、アクセプター溶液を中空糸膜チューブ内の (体積 34 μL) に保持し、試料溶液 (2.8 mL) を中空糸膜チューブの外側に流量 1.0 mL min⁻¹ で導入する。この抽出操作で得られる抽出率は 13.2% であったが、微量のアクセプター溶液に捕集濃縮されるため、試料溶液に対し、10.9 倍の濃縮効果を得られている。

本法において、有機溶媒を含浸した中空糸膜の Cr(VI) 透過特性は、測定を繰り返すと低下したが、中空糸膜内を含浸有機溶媒で満たして 30 秒間保持するだけで再生可能であった。また、測定のと度再生することにより、100 回以上の使用が可能であった。このシステムによる Cr(VI) 測定の検出限界は 4.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、定量範囲は ~500 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、再現性 (%RSD) は 4.2% (250 $\mu\text{g L}^{-1}$, $n = 7$)、測定時間 4.5 分であった。飲料水や廃水への添加回収試験では、85~109% の回収率が得られている。

本論文のシステムは、LPME による抽出・濃縮、膜の再生、検出までを全自動で行うことができ、含浸する有機溶媒の組成によって他の測定対象にも応用可能であり、今後の発展が期待される。

- [1] G.D. Christian, P.K. Dasgupta, K.A. Schug, *Analytical Chemistry*, 7th ed., Wiley, New York, 2013, p. 592.
- [2] A. Zgola-Grzeskowiak, T. Grzeskowiak, *TrAC*, 30, 1382 (2011).
- [3] S. Nitiyanontakit, P. Varanusupakul, M. Miró, *Anal. Bioanal. Chem.* **405**, 3279 (2013).

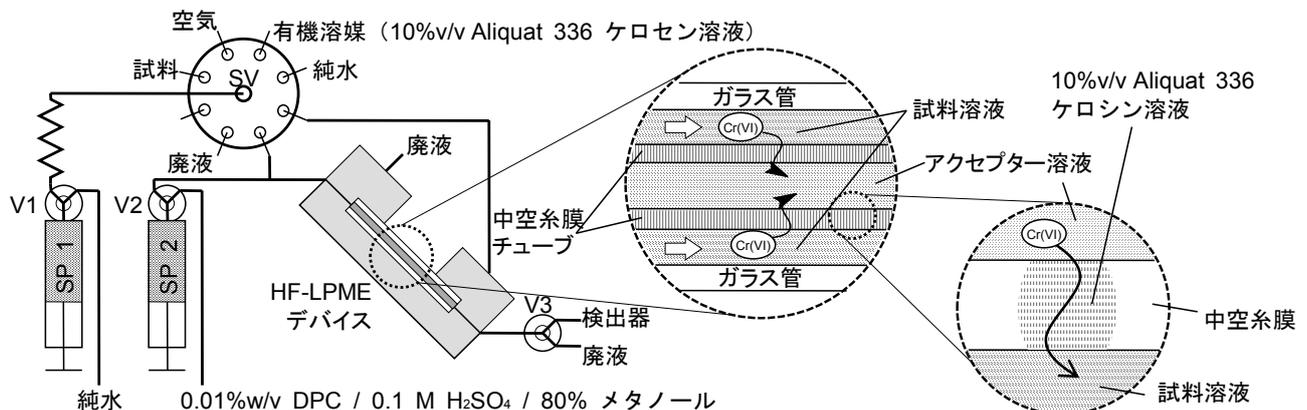


Fig. 1 HF-LPME による全自動前処理・濃縮システム³⁾