

溶媒抽出法での FIA 前処理と新規溶媒抽出法の応用可能性

日本原子力研究開発機構 杉田 剛

1. はじめに

溶媒抽出法とは、互いに混じり合わない溶媒間における溶質の分配の差を利用した分離法である。溶媒抽出は処理能力が大きく、目的成分に対する選択性も高いため、その応用分野は有機物質の抽出や分析前の処理等の学術的分野からレアメタル回収や核廃棄物処理などの工業的分野まで多岐に渡っている。特に分析化学分野では、目的成分と夾雑物質の分離や微量成分の濃縮など、超微量分析には欠かせない技術である。その対象となる成分も、有機化合物やカチオン性の金属イオンはもとより、近年ではアニオンの抽出も多く検討され、アニオンセンサー等への応用などが行われている[2-4]。

これまで、溶媒抽出を用いた分析対象物質の分離や前濃縮は、多くの場合バッチ式で行われてきた。しかし、バッチ式での操作にはコンタミネーションや操作の煩雑さなどが問題となる。そのため、近年では試料の溶媒抽出による処理をフローインジェクション分析 (FIA) に組み込み、高感度、簡便且つ迅速な分析を目指す研究が多く見受けられるようになった。

本稿では、はじめに溶媒抽出法の原理を利用した分析試料の前処理と、それを組み込んだFIAについて近年の報告を中心に紹介する。次に、原子力機構で開発された新しい溶媒抽出法である「エマルションフロー法」について紹介し、そのFIAへの応用の可能性について述べる。

2. 溶媒抽出を用いた前処理を含むFIA

上で述べたように、溶媒抽出法は試料の前処理法として利用され、ICP-MSやHPLC-MSなどの分析機器と組み合わせることで超微量分析を可能にすることから、環境分析や生体分析、食品分析など多岐に渡る分野で重要な分析法となっている。この溶媒抽出による試料の前処理をFIAに組み込み自動化することにより、測定試料のコンタミネーションや人為的なミスを防いだり、試料調製または測定操作全体に係る時間を短縮出来たりといった利点が得られるため、様々な研究が報告されている。FIAに適用される溶媒抽出として一般的な液-液抽出[5, 6]があるが、他にも曇点抽出[7, 8]やマイクロ抽出[9-12]などがあり、それぞれ目的成分の選択的抽出及び濃縮に用いられている。Felipeらは液-液抽出をFIAに組み込み、バージンオイルからの芳香族化合物の抽出・定量を行った[6]。その結果、従来法の分析精度を保ったまま、測定試料の調製時間を1/8に短縮した。また、Polinaらは曇点抽出を基にしたFIAを用いて、人尿中からのエピネフリンの高感度分析を行った[8]。この方

法では抽出相として界面活性剤であるTriton X-114を使用し、温度調節によって抽出相の水への溶解度を制御することにより、エピネフリンをミセル相に濃縮した。抽出相にはエピネフリンが選択的に分配するため、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Na^{+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 等の夾雑物質の影響を排除し、広い濃度範囲 ($1.10 \times 10^{-11} - 5 \times 10^{-7} \text{ M}$) で直線性を持つエピネフリンの分析を可能とした。さらに、Christinaらは溶媒抽出とFIAを組み合わせた手法で人尿からのオフロキサシン (抗菌薬) の分析を行った[12]。

Switchable-solventとしてヘキサン酸を用い、過剰量の炭酸ナトリウムが存在する水溶液に硫酸を添加すると、炭酸ナトリウムの濃度が低下し抽出相 (ヘキサン酸) と水相に分相する。このときの抽出相は一般的に水相よりもはるかに体積が小さく、目的の成分を高度に濃縮することができる。このような抽出法はマイクロ抽出法と呼ばれ、簡便、安価、迅速且つ環境に優しい高感度分析を可能にする。このマイクロ抽出法に関する論文は近年多く報告されており、論文検索サイト「Web of Science」で“Liquid-liquid microextraction”と検索すると、2014年～2016年の間に1,079件の論文がヒットし、溶媒抽出法の中でも注目を集めている分野であることが分かる。マイクロ抽出法は、一般的な液-液抽出と比較して分相が容易である点で抽出法として優位である。溶媒抽出が多く利用される大容量且つ高濃度の目的成分の濃縮といった分野では応用が難しいが、限られた試料中の微量分析という観点からは、最適な方法と言える。このように、新しい溶媒抽出法の開発や高度化は、FIAを用いた超微量分析における効率・精度を向上させる一翼を担っており、今後もその相乗効果が期待される。

3. エマルションフロー法

日本原子力研究開発機構の長縄らは、新しい溶媒抽出法である「エマルションフロー法」を開発している[13-15]。エマルションフロー法とは、処理対象となる水溶液 (水相) の中に、抽出剤を含む有機溶媒 (有機相) を微細な液滴として噴出させることで、水相と有機相とが混合・乳濁したエマルションの流れ (エマルションフロー) を発生させる点に特徴がある溶媒抽出の新しい方法である。装置の概略をFig. 1に示す。エマルションフロー法を利用した装置では、ミキサーセトラーやパルスカラム、遠心抽出器など従来の溶媒抽出装置とは異なり、水相と有機相の混合と相分離に、攪拌、振とう、遠心力などの機械的な外力を一切必要とせず、ポンプによる送液のみによって「良好なエマルションの形成」と「迅速な相分離」が同時に進行する。こ

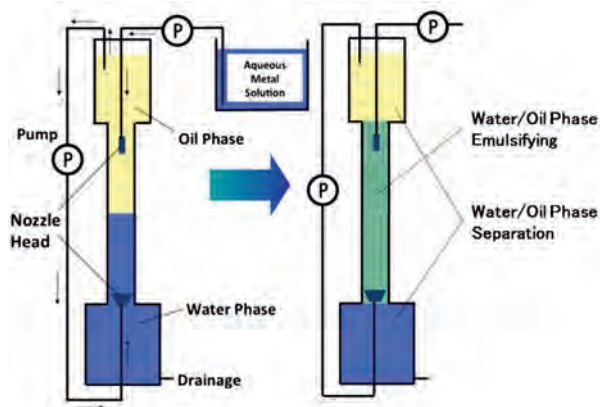


Fig. 1 エマルションフロー装置の概略図

れまで「良好なエマルションの形成」については、水/有機溶媒を激しく攪拌すれば達成できたが、「迅速な相分離」については大きな課題であった。高効率・迅速な処理を両立する溶媒抽出装置として遠心抽出器が知られているが、コスト面や操作性において問題があるため、実用化はごく一部の分野にとどまっている。エマルションフロー法の特徴は、簡便・低コストでありながら最高レベルの抽出性能を持つことであり、最も一般的な抽出装置であるミキサーセトラーと比較して1/5のコストでありながら、処理速度は遠心抽出器に匹敵する。エマルションフロー法はその処理速度の速さとコスト・操作性の優位性から、廃液からの金属回収など、工業分野での実用化に向けた試験が進められており[16-21]、今後さらに応用範囲が拡大していくと予想される。

4. エマルションフロー法のFIAへの応用

現在は工業的な金属回収技術等に応用されているエマルションフロー法であるが、もともとは環境中の極微量成分の前濃縮処理法として開発されたものである。エマルションフロー法は処理速度が速く、大量の水溶液を対象に濃縮操作を行うことができることから、環境水など大量のサンプル中に存在する極微量成分を、高度に濃縮することが可能である。この利点は、上で紹介したマイクロ抽出法とは異なる分野で活かすことができる。また、水中に存在する微粒子成分を界面に凝集し、処理水から除去する働きもあるため[14]、適切な条件を選択することにより、環境水の測定の際に必要なフィルトレーション等による微粒子の除去操作を省くことが可能となる。このようなエマルションフロー法の利点を活かすことで、河川水や海水などの環境水中の極微量成分の分析や、微細粒子成分を含む工業排水中の成分分析等における簡便且つ高効率な前処理法としての応用が期待される。

おわりに

本稿では、溶媒抽出を用いた試料前処理法を組み込んだFIAに関する最近の報告を基に、食品分析や生体分析への応用例を紹介した。さらに、原子力研究開発機構において新しく開発された「エマルションフロー法」について紹介し、そのFIAへの応用の可能性について私見を述べた。今後は、分析対象の多様化と共に、分析の経験が浅い人にも容易に扱える分析装置の需要が増えるものと予想される。

参考文献

- [1] H. Fischer, *Angew. Chem.*, 46, (1933) 442.
- [2] V. Amendola, G. Bergamaschi, M. Boiocchi, R. Alberto, H. Braband, *Chem. Sci.*, 5 (2014) 1820 – 1826.
- [3] M.E. Khansari, C.R. Johnson, L. Basaran, A. Nafis, J. Wang, J. Leszczynski, A. Hossain, *RCS Adv.*, 5 (2015) 17606 – 17614.
- [4] N. Busschaert, C. Caltagirone, W.V. Rossom, P.A. Gale, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 8038 – 8155.
- [5] S.C. Nielsen, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 422 (2000) 47 – 62.
- [6] F.J. Lara-Ortega, F.J. Sainz-Gonzalo, B. Gilbert-López, J.F. García-Reyes, A. Molina-Díaz, *Talanta*, 147 (2016) 531 – 536.
- [7] R.M. Frizzarin, L.A. Portugal, J.M. Estela, F.R.P. Rocha, V. Cerdà, *Talanta*, 148 (2016) 694 – 699.
- [8] P. Davletbaeva, M. Falkova, E. Safonova, L. Moskvina, A. Bulatov, *Anal. Chim. Acta*, 911 (2016) 69 – 74.
- [9] S. Clavijo, M. Fernández, R. Forteza, M.R. Brunetto, V. Cerdà, *Anal. Methods*, 6 (2014) 3335 – 3344.
- [10] C.F. Nascimento, M.A.S. Brasil, S.P.F. Costa, P.C.A.G. Pinto, M. Lúcia, M.F.S. Saraiva, F.R.P. Rocha, *Talanta*, 144 (2015) 1189 – 1194.
- [11] R.G. Dolatto, I. Messerschmidt, B.F. Pereira, R. Martinazzo, G. Abate, *Talanta*, 148 (2016) 292 – 300.
- [12] C. Vakh, A. Pochivalov, V. Andrich, L. Moskvina, A. Bulatov, *Anal. Chim. Acta*, 907 (2016) 54 – 59.
- [13] N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano, J. Noro, *Anal. Sci.*, 27 (2011) 171 – 176.
- [14] N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano, J. Noro, *Anal. Sci.*, 27 (2011) 325 – 328.
- [15] T. Nagano, H. Mitamura, Y. Yamashita, N. Yanase, H. Suzuki, H. Naganawa, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, 21 (2014) 111 – 117.
- [16] エマルションフロー式連続液液抽出装置 特許第5305382号.
- [17] 向流方式エマルションフロー連続液液抽出装置 特許第5565719号.
- [18] 塗料廃液処理方法 特許第4759769号.
- [19] 溶液処理装置 特許第5648943号.
- [20] 溶液中粒子成分の連続回収方法 特許第5733691号.
- [21] 揮発性有機化合物除去装置 特開2014-42866.