

水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型

コントロールシステムの開発

安藤 亮* 加藤 健* 間中 淳**

1. はじめに

環境保護の観点から、人の健康の保護に関する環境基準として、カドミウムや全シアン、鉛、6価クロム等の基準値が定められている。これらの基準値の管理にはICP-MSをはじめとする機器分析が用いられるが、比較的安価に対処することができる比色分析も多く用いられている。また、現場で評価を行うための簡易目視比色キットが市販され¹⁾、比色分析による定量に関する応用研究も進んできている²⁻⁴⁾。現場での測定という意味で比色分析の可能性は広がってきているものの、感度および操作性に課題を有している。そこで本研究では、溶液を加えるだけで高倍率濃縮を可能とする均一液抽出、高感度な迅速画像処理を可能とするスマートフォン等のスマートデバイスを融合した現場ニーズに即した革新的分析評価システムを開発する。

2. 目的

本研究では、重金属を対象とした均一液抽出(高倍率濃縮)とスマートデバイス計測(簡易計測)を融合した計測システムの確立を目指す。本年度は、均一液抽出によるカドミウムの抽出系に関する検討とスマートデバイス計測を行った。

3. 研究内容

3.1 均一液抽出とスマートデバイス計測

金属の分離・濃縮に広く用いられる溶媒抽出法では、水相と有機相との間に接触界面が存在するため、機械的な振り混ぜにより接触界面を大きくし、抽出を促す。これに対し、均一液抽出法は、均一溶液に溶液を加えるだけで微小体積の液体析出相へ対象物を高倍率濃縮(数百倍程度)することができる⁵⁻⁷⁾。均一液抽出とスマートデバイス融合型システム概念図を図1に示す。この高倍率濃縮により計測における感度不足をカバーし、スマートデバイスでの計測に繋げていくことを想定している。

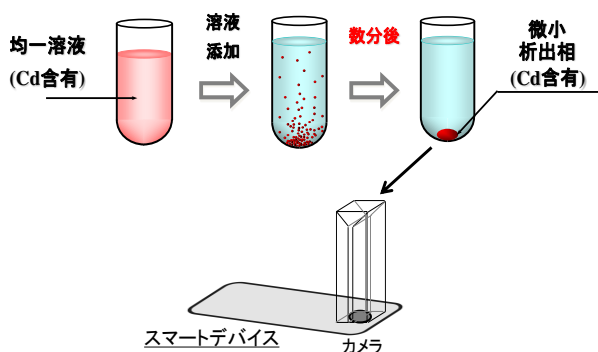


図1 均一液抽出とスマートデバイス計測

本研究では以下の手順で実験を行った。カドミウムを1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール(TAN)で錯形成させた溶液に対して、エタノールとフタル酸ジメチルの均一混合溶液を加え、相分離を行った。得られた微小体積の液体析出相に対して評価を行った。

4. 研究結果と考察

4.1 抽出系に関する検討

まずカドミウムと錯形成する配位子の選定を行った。TANは多くの金属イオンとの比色分析に用いられており、このTANを配位子として検討することとした。

次に錯形成に基づく抽出系の選定を行った。均一液抽出は抽出対象物に応じて様々な抽出系を選択することが可能である。昨年度、鉛の抽出は水/アセトン/フタル酸ジメチルの三成分系均一液抽出によって良好に行うことができたことから、カドミウムの抽出についても同様に三成分系均一液抽出を試みた。この抽出系は三成分溶媒間の溶解度差を利用して迅速に濃縮することが可能である。溶媒にはクロロホルムを用いた報告⁸⁾が多く存在するが、現場での抽出を想定すると環境負荷が小さい抽出系を選択する必要がある。これより本実験では、配位子の溶解度および環境負荷低減の観点から、水/エタノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液抽出で検討することとした。

4.2 カドミウムの均一液抽出

4.1に示した水/エタノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液抽出を行うことにより、迅速に微小体積の液体析出相へカドミウム-TAN錯体を抽出することができた(図2)。

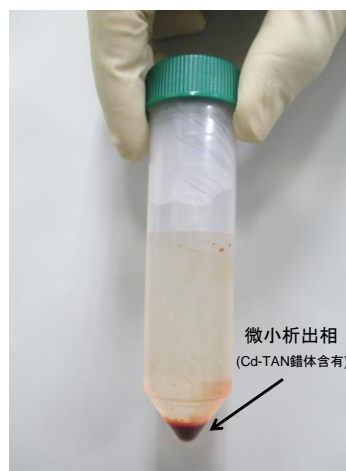


図2 カドミウムの三成分系均一液抽出

カドミウムとの錯形成に関与する配位子濃度及び

pH, 抽出における溶媒和に関与する水溶性有機溶媒であるエタノール濃度は, 三成分系均一液抽出で重要な役割を果たす。これらの条件を最適化して均一液抽出を行ったところ, 99.5 %のカドミウムが抽出されていることがわかった。濃縮倍率は以下のとおりである。上記の抽出操作は約 10 分で行うことが可能で, 現場での作業に適していると考えられる。

$$\begin{aligned} \text{濃縮倍率} &= \\ &(\text{水相の体積 : mL}) / (\text{析出相の体積 : mL}) = \\ &24.9 / 0.600 = 151 \text{ (倍)} \end{aligned}$$

4.3 スマートデバイスによる計測

均一液抽出により濃縮した析出相の色情報を用いてスマートデバイスによる計測を行った。今回用いたソフトウェアでは, RGB 値や明度, 彩度, 色相等を計測することができる。それらの中で, 色差とカドミウム濃度との間で相関関係が確認された(図 3)。カドミウム濃度が 0.402 mg L^{-1} における相対標準偏差(RSD)は 0.52 %であり, 精度良く計測できることが示された。色差の変化量とカドミウム濃度から算出した検出下限値(3σ)は, 0.033 mg L^{-1} (0.033 ppm , 33 ppb)であった。これらの結果からさらなる計測条件の精査を進めることで, ppb レベルのカドミウム濃度を定量できる可能性が見出された。数百 ppb の濃度レベルで評価を行うのが一般的な現行のオンサイト計測法である簡易目視比色キットと比較して, 本システムはより高感度に計測できると考えられる。

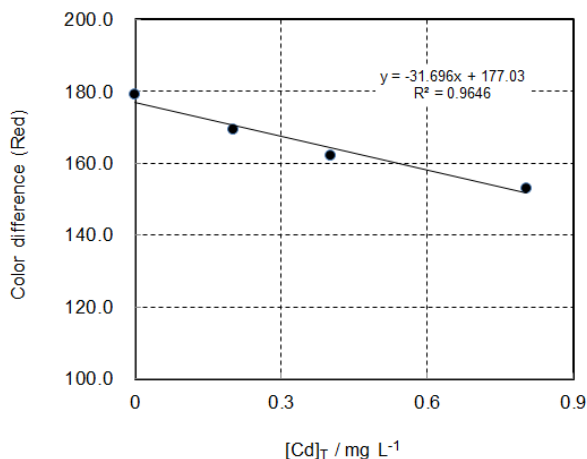


図 3 カドミウム濃度と色差の関係性

5. まとめ

三成分系均一液抽出によるカドミウムの抽出およびスマートデバイス計測の基礎的検討を行った。

- カドミウムを抽出するにあたって, TAN との錯形成を利用して最適な抽出系を探索した。三成分系均一液抽出を用いることで抽出できる可能性が示された。現場での抽出を想定して検討を進めた結果, 水/エタノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液抽出を用いることで良好な相分離が

なされた。

- 錯形成に関与する配位子濃度及び pH, 抽出における溶媒和に関与するエタノール濃度をそれぞれ最適条件にすることで, 99.5 %の高抽出率, 151 倍の高濃縮倍率でカドミウムが抽出可能となった。抽出操作は約 10 分であった。
- 均一液抽出後のスマートデバイス計測において, カドミウム濃度が 0.402 mg L^{-1} における相対標準偏差(RSD)は 0.52 %であり精度よく計測可能であった。33 ppb という検出下限値(3σ)から判断すると, 計測条件のさらなる精査により ppb レベルのカドミウム濃度の計測の可能性が示された。

本研究により, 溶液を加えるだけのシンプルな手順で良好にカドミウムを抽出することができた。今後はシステム全体を最適化することで, さらなる高感度化を検討する。また, 他の重金属への検討や実試料への適用を目指していく。

6. 参考文献

- 株式会社共立理化学研究所ホームページ, <http://kyoritsu-lab.co.jp/seihin/list/packetest/index.html>.
- M. A. Zaitoun: International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol.85, pp.399-407 (2005).
- J. Wang, B. Xue: Analytical Sciences, vol.22, pp.1233-1236 (2006).
- L. F. Tian, D. S. Zou, Y. C. Dai, L. L. Wang, W. Gao: Analytical Methods, vol.9, pp.4471-4475 (2017).
- T. Kato, S. Igarashi, Y. Ishiwatari, M. Furukawa, H. Yamaguchi: Hydrometallurgy, vol.137, pp.148-155 (2013).
- T. Kato, S. Igarashi, O. Ohno, S. Saito, R. Ando: Journal of Environmental Protection, vol.7, pp.277-286 (2016).
- T. Kato, S. Saito, S. Oshite, S. Igarashi: Environment and Natural Resources Research, vol.7, pp.44-51 (2017).
- S. Igarashi, T. Arai, T. Kawakami: BUNSEKI KAGAKU, vol.43, pp.1183-1188 (1994).

7. 謝辞

本研究は, 環境総合研究推進費(課題番号 5RF-1701)の支援を受けて実施した成果である。ここに記して感謝の意を表す。