

令和 6 年 9 月 19 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05119

研究課題名(和文) イオン液体生成を利用する化学物質の高速抽出分離法の創成

研究課題名(英文) Research for Rapid Extractive Separation Methods for Chemical Substances by means of Ionic Coextraction System

研究代表者

茶山 健二 (Chayama, Kenji)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：10188493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：抽出分離・濃縮したい物質を含む水溶液中から、水に難溶で、蒸気圧のないイオン液体を生成する手法で抽出を行うと、有機溶媒のように吸収毒性がなく、樹脂製の容器が使用でき、振とうの必要もない。この利点を平衡論的に色素の抽出を例に明らかにした。そして、回転による遠心力のみで抽出を可能にする多検体用ディスクを発明した。ディスクを駆動し、分離したイオン液体相を分取または直接分光法で分析する装置を開発が可能なステップまで研究は進行した。この抽出システムはあらゆる物質の抽出系に応用できるが、環境試料水中のリン酸イオンおよびDNAについて抽出法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回の研究では、イオン液体生成を用いた、化学物質の抽出が、新たな自動抽出デバイスを創成できる可能性について明らかにした。データ駆動型社会のうち、化学から生み出される情報を加速する原動力となることが期待される。ケムインフォマティクスの一段の飛躍は、デジタル化と結びつきにくい化学反応操作の自動化により大きく前進するものと考えられるが、これらの操作の中でも、最もハードルが高かった液液抽出の自動化を達成するイオン液体生成を利用する自動抽出装置はこのような目的をも達成するキーデバイスになるものと確信している。

研究成果の概要(英文)：When extraction is performed from an aqueous solution containing the substance to be extracted, separated, and concentrated by a technique that produces an ionic liquid that is insoluble in water and has no vapor pressure, it does not have the absorption toxicity of organic solvents, allows the use of plastic containers, and does not require shaking. This advantage is clarified using the example of the extraction of dyes in equilibrium theory. We then invented a disk for multiple specimens that enables extraction solely by centrifugal force from rotation. The research progressed to the point where it was possible to develop an apparatus to drive the discs and analyze the separated ionic liquid phase by preparative or direct spectroscopy. This extraction system can be applied to any substance extraction system, but we have established extraction methods for phosphate ions and DNA in environmental sample water.

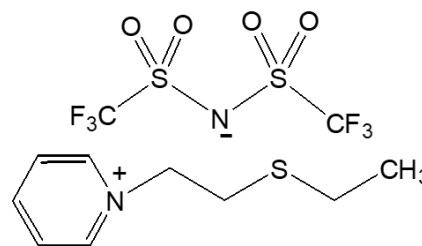
研究分野：分析化学

キーワード：イオン液体 共抽出 色素 大麻代謝物

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2000年代に入って、イオン液体が脚光を浴びるようになると、溶媒抽出法に用いられるベンゼン、ジクロロエタンといった揮発性の有毒な有機溶媒に代わって、イオン液体を使用する液液抽出の研究が数多く進められてきた。以前、我々は、2000年代に入って多くの研究者が注目したイオン液体に硫黄原子を誘導し、貴金属の選択的イオン液体抽出を試みることに成功した。イオン液体とは、右図のような有機陽イオンと陰イオンの組合せで出来る水には難溶性の塩である。塩の性質を持つため、ほとんど蒸気圧はなく、溶媒抽出で使用するような有機溶媒の吸収毒性、あるいは引火性とは無縁である。これらに、硫黄原子の貴金属選択性を持たせることにより、貴金属イオンの選択的イオン液体抽出を可能とした。



右図のような有機陽イオンと陰イオンの組合せで出来る水には難溶性の塩である。塩の性質を持つため、ほとんど蒸気圧はなく、溶媒抽出で使用するような有機溶媒の吸収毒性、あるいは引火性とは無縁である。これらに、硫黄原子の貴金属選択性を持たせることにより、貴金属イオンの選択的イオン液体抽出を可能とした。

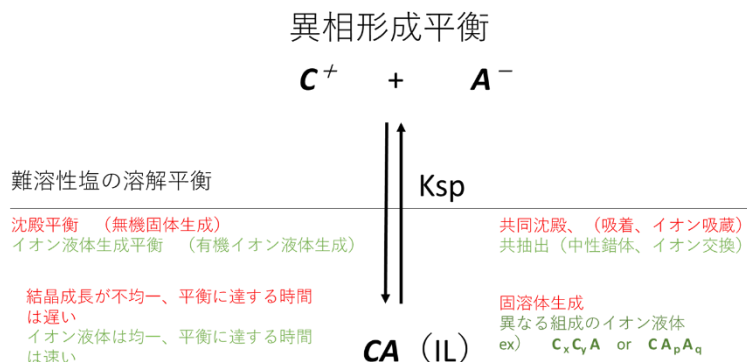
2. 研究の目的

本研究の目的は、抽出溶媒としてイオン液体のメリットを生かし、さらにイオン液体の特性を活用した、新しい抽出系の創成を試みるため、水溶液中におけるイオン液体生成と目的物質の抽出を同時に行う共抽出法を検討し、さらに、この方法を基に遠心分離の回転操作のみで、振とうすることなく液液抽出を行うためのデバイスを考案した。これらの有効性を検討するとともに、共抽出により、応用可能な抽出例のいくつかを実際に適用した。

1)

3. 研究の方法

以前の研究過程において、これらのイオン液体抽出のメカニズムを再検討し、有機陽イオンの塩化物水溶液と陰イオンのリチウム塩水溶液を目的化合物が存在する水溶液に加える



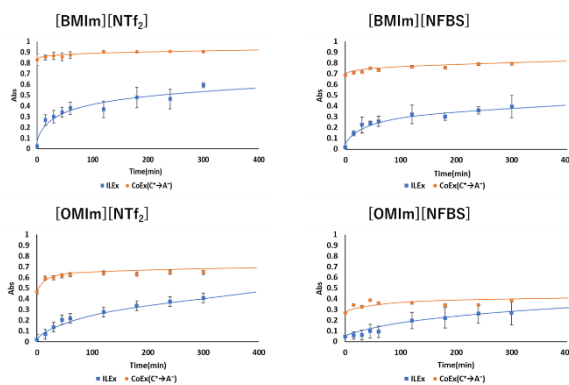
と、イオン液体構成成分が溶解度積 K_{sp} を超えたときに生成するイオン液体中に目的化合物が迅速に抽出されることを見出した。この手法は、均一液液抽出法と称されていたが、この手法が沈殿生成平衡と同様の異相形成平衡であることから、イオン液体共抽出法として、有用な分離の手段になり得ることを予想し、新たな分離システムの開発に着手した。まず、被検体が溶存する水溶液中にカチオン水溶液とアニオン水溶液を加えることによりイオン液体を生成するイオン液体共抽出法では振とうする前にほぼ抽出平衡に達していることを見出した。

4. 研究成果

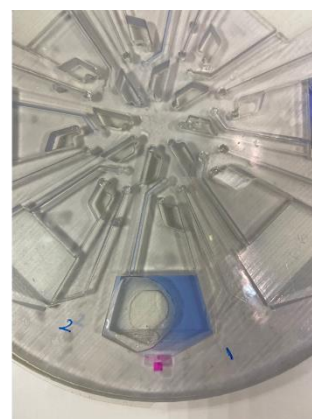
右図は鉄-ビピリジン錯体を通常のイオン液体と水の2相を振とうした場合 (青線) と、鉄錯体が溶存する水溶液中にカチオン、アニオンの水溶液を順次添加して、溶解度積 K_{sp} を超えるイオン液体を生成させる (赤線) 共抽出法を比較したものであるが、共抽出法で

は振とうを行わなくても、ほぼ抽出平衡に達していることがイオン液体相中の吸光度から理解できる。

このため、イオン液体共抽出では、振とうの必要がなく、溶媒としての蒸気圧がほとんどないことから、古くから使用されていた分液ロート或いは遠沈管とは全く違った形の抽出デバイスを創成することを着想した。そして、遠心分離のみで、生成したイオン液体相を分離する円形ディスクを3DCADによりデザインした。

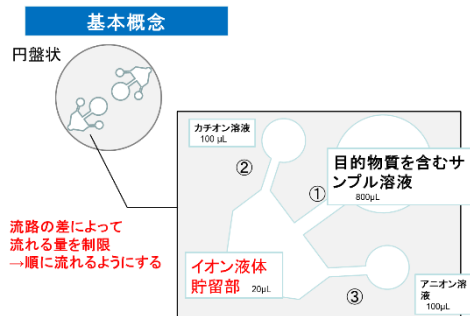


このため、イオン液体共抽出では、振とうの必要がなく、溶媒としての蒸気圧がほとんどないことから、古くから使用されていた分液ロート或いは遠沈管とは全く違った形の抽出デバイスを創成することを着想した。そして、遠心分離のみで、生成したイオン液体相を分離する円形ディスクを3DCADによりデザインした。



この抽出ディスクの基本概念は円盤状のディスクに、①サンプルリザーバ、②カチオンリザーバ、③アニオンリザーバを設け、それぞれを反応混合層に流路を通じて導く。そして、遠心力により、①、②そして③の順序に溶液を混合し、イオン液体を生成させ、遠心力で、イオン液体リザーバに導く。この抽出ユニットは、ディスク上に、4, 8, 16 ポートと増設可能で、多くの検体を一度に処理できる。右図は、16ポートのディスクで、1 mLの溶液から生成する 20 μL のイオン液体に資料を濃縮可能である。赤線で囲われた部分が1つ分の分液ロート（抽出ユニット）に相当する。マイクロピペットによるイオン液体相の分取も可能であるが、イオン液体リザーバを光学セルに見立てた光吸収分析の装置も開発中である。これら樹脂状ディスクによるイオン液体共抽出を試みた結果、法科学的な応用分野では、尿中の大麻の代謝物THCグルクロン酸抱合体の濃縮定量に成功し、また、環境水中のリン酸イオンの定量にも供することが可能であることを明らかにしている。今後は、ドーピング検査や、生体中の

次世代の抽出デバイスの概念



DNAの抽出、金属抽出においては、抽出速度が遅いパラジウム、白金などの元素の抽出にもこの技術を適応していきたいと考えている。(特願 2023-047120) また、共抽出を用いることにより、大量の貴金属をリサイクルするシステムに展開できるのではないかと構想中である。以上、硫黄原子の性質を知り、貴金属に対する高選択性試薬を創成し、研究する過程で、イオン液体生成による抽出そしてディスクの開発等、飛躍的に進化した抽出に関する研究開発に携わることが出来たことは大きな成果であると感じており、さらなる研究を追及できればと考えている。

参考文献

- 1) Co-extraction and concentration of dyes into the ionic liquid formed in an aqueous solution. Kenji Chayama, Nobuhiko Ooi, Jun Kawamura, Mari Toyama and Satoshi Iwatsuki, Proc. Intl. Solvent Extraction Conf., 20-27(2017)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 田中美穂、山本雅博、木本篤志、角屋智史、町田信也、池田茂、村上良、片桐幸輔、外山真理、岩月聡史、茶山健二	4. 巻 70
2. 論文標題 中学校、高等学校の化学分野において異相形成平衡を理解するための イオン液体生成を用いた実験法の開発	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 甲南大学紀要 理工学編	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 茶山健二，稲葉恵梨佳，高津貴正，岩月聡史，永井秀典
2. 発表標題 イオン液体生成を利用する化学物質の自動抽出デバイスの開発
3. 学会等名 第83回分析化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 茶山健二，稲葉恵梨佳，高津貴正，岩月聡史，永井秀典
2. 発表標題 イオン液体生成を利用する化学物質の無振とう自動抽出デバイスの開発
3. 学会等名 第72分析化学年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 稲葉恵梨佳，高津貴正，岩月聡史，永井秀典，茶山健二
2. 発表標題 イオン液体共抽出を用いたリン酸イオンの定量と抽出デバイスの創製
3. 学会等名 第72分析化学年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 茶山健二, 稲葉恵梨佳, 高津貴正, 岩月聡史, 永井秀典
2. 発表標題 イオン液体生成共抽出法を利用する自動抽出デバイスの創製
3. 学会等名 第42回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 葛川智博, 岩月聡史, 茶山健二
2. 発表標題 イオン液体共抽出法を用いる食品中の脂溶性抗酸化物質の評価法の開発
3. 学会等名 第42回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 稲葉恵梨佳, 高津貴正, 岩月聡史, 永井秀典, 茶山健二
2. 発表標題 共抽出を利用したリン酸イオンの定量と抽出デバイスの作成
3. 学会等名 日本分析化学会近畿支部70周年記念事業ポスター
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高津 貴正, 山本 晃平, 影平 俊介, 大槻 和徳, 永見 信正, 永井 秀典, 茶山 健二
2. 発表標題 イオン液体生成反応を用いた尿中大麻代謝物の自動抽出法の開発
3. 学会等名 法科学技術学会第29学術集会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenji Chayama, Yuki Inoue, Aya Uno and Satoshi Iwatsuki
2. 発表標題 Rapid Co-extraction of Chemical Species into Ionic liquid Formed in an Aqueous Solutions
3. 学会等名 ISEC2022 International Solvent Extraction Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梶田 綺音・岩月 聡史・茶山 健二
2. 発表標題 不飽和の側鎖を持つイミダゾリウム系イオン液体生成を用いた色素の共抽出
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 優輝・外山 真理・岩月 聡史・茶山 健二
2. 発表標題 イオン液体生成反応を用いる化学物質の高速共抽出
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茶山健二、井上優輝、宇野綾、外山 真理、岩月聡史
2. 発表標題 イオン液体生成を利用する化学物質の高速共抽出
3. 学会等名 第41回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西嶋拓貴、岩月聡史、茶山健二
2. 発表標題 含硫黄イオン液体を用いたクラスb金属イオンの抽出
3. 学会等名 日本分析化学会年会
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 物質抽出装置	発明者 茶山健二・高津貴正	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-047120	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岩月 聡史 (Iwatsuki Satoshi) (80373033)	甲南大学・理工学部・教授 (34506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------