

キレート試薬含有マイクロカプセルの調製と抽出性の検討

小嶋健博*・難波孝次**・重富康正

岡山理科大学理学部化学科

*岡山理科大学理学部臨床生命科学科

**岡山県総社市役所

(2005年9月14日受付、2005年11月7日受理)

1. 緒言

近年、工業や農業などの多くの分野においてマイクロカプセル化の技術が研究され、種々の製品が実用化されている¹⁻⁴⁾。マイクロカプセル化の技術は芯物質の保護や芯物質の放出について研究されたものが大部分であり、最近では除放射性農薬や人工細胞に応用されている⁵⁻⁷⁾。マイクロカプセルの金属イオンの分離分析への応用例は渡会により初めて報告された⁸⁻¹⁰⁾。これは、ポリ(1,6-ヘキサメチレンジイソテレフタロイル)を膜物質として使用し、抽出試薬として5-ノニルサリチルアルドキシムを用いて銅(II)のマイクロカプセルへの抽出について検討している。抽出試薬含有マイクロカプセルを金属イオンの抽出に使用した場合、選択性や相分離の向上、有機溶媒による環境汚染の低減をはかることができる。

本研究において、マイクロカプセルの調製にはマイクロカプセル壁材としてゼラチン-アラビアゴム、尿素、芯物質としてジチゾン、2-ヒドロキシフェニルエチルケトンオキシム(HPEKO)、クプロイン等のキレート試薬をクロロホルムに溶解した溶液をそれぞれ用い、マイクロカプセルの調製条件と水溶液からの銅(II)及び銅(I)イオンのマイクロカプセル内への抽出について検討した。

2. 実験

2.1 試薬と装置

2-ヒドロキシフェニルエチルケトンオキシム(HPEKO)はSwansonの方法¹¹⁾により合成した。ジチゾン、クプロイン、ネオクプロイン、およびバソクプロインは和光純薬製、クロロホルム、アラビアゴム、ゼラチン、尿素、ホルムアルデヒド、トリエタノールアミンはナカライテスク製を用いた。その他の試薬はすべて特級品を、純水はイオン交換水をMilli-Qに通したものを使用した。マイクロカプセルの調製には新東科学製スリーワンモーターType 300Hを使用した。調製したマイクロカプセルの粒径の測定にはオリンパス製EHA-431型光学顕微鏡を使用した。また、電位差計として日立堀場製pHメーターF-DPを使用し、日立堀場製銅(II)イオン電極8006-06T、比較電極には2535A-06Tを使用した。恒温槽はタイテック製THERMOMINDER DX-10、振とう機にはタイテック製PERSONAL-11型を使用した。吸光光度の測定は日立製作所製U-2000分光光度計に光路長1cmのガラスセルを用い、pHの測定には日立堀場製ガラス電極pHメーターM-8を使用した。

2.2 マイクロカプセルの調製¹²⁾

2.2.1 ゼラチン-アラビアゴムマイクロカプセルの調製

芯物質としてジチゾン-クロロホルム溶液を用い、複合コアセルベーション法により調製した(Scheme 1)。300mlの三口フラスコに10%アラビアゴム溶液60mlと芯物質としてクロロホルム18mlをとり、テフロン製5cmの攪拌羽根を用い、40℃で攪拌速度、700rpmで攪拌しながら10%ゼラチン水溶液60mlを加えた。このW/O型エマルジョンのpHを水酸化ナトリウムで8.0に調整し30分間攪拌した。室温に冷却後、ホルムアルデヒド0.4mlを加えたのち、20分間攪拌し膜の硬化を行った。調製したマイクロカプセルは数回イオン交換水で洗浄後pH4.6の緩衝溶液中に保存した。

2.2.2 尿素樹脂マイクロカプセルの調製¹³⁻¹⁴⁾

尿素樹脂マイクロカプセルはin site重合法により調製した(Scheme 2)。300mlの三口フラスコに37%ホルムアルデヒド水溶液44.9mlと尿素24gの混合溶液をトリエタノールアミンでpH8.0に調整し、70℃で1時間加熱した後、イオン交換水100mlを加えプレポリマー溶液を調製した。このプレポリマー溶液38mlとHPEKO

ークロロホルム溶液20mlを300ml丸底フラスコに入れ、回転速度550rpmで撹拌し乳化した。調製したマイクロカプセルは、数回イオン交換水で洗浄後、水溶液中に保存した。

2.3 銅(II)イオンの抽出と定量

キレート試薬、HPEKO含有尿素樹脂マイクロカプセルによる銅(II)イオンの抽出について二つの方法を用いて検討した。銅(II)イオンの抽出はpHをそれぞれ4.0, 5.0, 及び6.0に調整した20ppm銅(II)イオン溶液200mlに抽出剤としてマイクロカプセル5.0ml加え、恒温水槽に入れ振とうした。銅(II)イオンの抽出は一定時間後、少量の試料溶液を採取して、バソクプロイン法⁹⁾により測定し、抽出前後の濃度差から抽出率を求めた。また、HPEKO含有マイクロカプセルへの銅(II)イオンの抽出メカニズムについて速度論的研究を定性的に一定容積系で行った。先ずpHを調整した20ppm銅(II)イオン溶液200mlと抽出剤としてマイクロカプセル5.0mlを300mlの反応容器セパラブルフラスコに入れ、撹拌棒、銅(II)イオン選択性電極、比較電極をセットし、撹拌を行い1時間間隔で銅(II)イオン濃度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 マイクロカプセルの調製

3.2で述べるが、ゼラチン-アラビアゴムマイクロカプセルは機械的強度と弾性に劣るために、尿素樹脂マイクロカプセルの最適調製条件について検討した。初めにプレポリマー溶液に対する芯物質としてのクロロホルムの量を調べ、その結果をTable 1に示した。全溶液量に対する有機相の割合が35%を越えるとエマルジョンの状態が不安定になることがわかった。そこで、マイクロカプセルの調製の場合、プレポリマー溶液38mlに対し芯物質であるクロロホルムの体積は20mlが最適であることがわかった。次に撹拌速度について検討し、その結果をTable 2に示した。撹拌速度の上昇と共にマイクロカプセルの粒径は小さくなり、撹拌速度が600rpmになるとエマルジョン中に気泡が生じた。そこで撹拌速度は550rpmに固定してマイクロカプセルの調製を行った。

3.2 マイクロカプセルの特性

調製したマイクロカプセルの平均粒径と膜厚について調べた。平均粒径は光学顕微鏡で接眼マイクロメーターを用い、50個のマイクロカプセルを実測して平均値粒径を求めた。膜厚はP. L. Madanの方法¹²⁾を用い計算して求め、平均粒径と膜厚はTable 3に示した。ゼラチン-アラビアゴムマイクロカプセルに比べ尿素樹脂マイクロカプセルの膜厚が大きいのは、マイクロカプセル表面に尿素樹脂の薄片が付着していることに起因していると思われる。次に調製したマイクロカプセルの機械的強度について検討した。ゼラチン-アラビアゴムマイクロカプセルの場合、膜の機械的強度が弱く、また、弾性がないために一部のマイクロカプセルは壊れた。これに比べ、尿素樹脂マイクロカプセルは機械的強度、弾性もすぐれているので、以下の実験には尿素樹脂マイクロカプセルを抽出剤として使用した。

3.3 銅(II)及び銅(I)イオンの抽出性

3.3.1 マイクロカプセル中のキレート試薬の含有量

マイクロカプセル中に含まれるキレート試薬の含有量は以下のようにして求めた。HPEKO含有マイクロカプセル5mlを採取して乳鉢でよく粉碎した後、マイクロカプセル中に含まれるHPEKOをクロロホルム25mlで2回抽出した。この溶液をエバポレーターを用いて濃縮した後、全容を25mlにした。このクロロホルム溶液5mlを取り、20ppm銅(II)溶液50mlから銅(II)を抽出して抽出前後の銅(II)イオン濃度の差からHPEKOの含有量を求めた。その結果、マイクロカプセル1mlあたり $2.86 \times 10^{-5} \text{M}$ のHPEKOがマイクロカプセル中に含有されている事がわかった。この値から調製時の濃度の57.2%のHPEKOがマイクロカプセル内に存在することがわかった。銅(II)とHPEKOは1:2のモル比でキレート錯体を生成するので、計算上は1mlのマイクロカプセルは $1.43 \times 10^{-5} \text{M}$ の銅(II)を抽出することができる。

3.3.2 抽出に及ぼす撹拌時間とpHの影響

HPEKO含有尿素樹脂マイクロカプセル5mlをpH調整した20ppm銅(II)イオン水溶液200mlに加え抽出に及ぼす撹拌時間とpHの影響について調べた。その結果、pHの上昇と共に抽出率も大きくなり、また抽出平衡に達す

る時間も早くなることがわかった。pH3の場合、4時間で、抽出率は65%、pH4で84%、pH5で99%であった。pH5におけるマイクロカプセルの銅(II)イオンの抽出量は $1.25 \times 10^{-5} \text{M/ml}$ であった。

イオン交換樹脂におけるイオン交換吸着の律速段階は、(1)樹脂表面への液境膜拡散、(2)樹脂内拡散、(3)化学反応の3種類であると考えられている¹⁵⁻¹⁸⁾。HPEKO含有マイクロカプセルへの銅(II)イオンの抽出をキレート樹脂によるイオン交換と同じメカニズムと仮定して、速度論的研究を定性的に一定容積系で行った。その結果、本マイクロカプセルへの律速段階は(3)の化学反応、すなわち銅(II)イオンとHPEKOとのキレート形成反応であることが明らかとなった。

3.3.3 銅(II)イオンの逆抽出

マイクロカプセルからの銅(II)イオンの脱着についてバッチ法で検討した。Cu(II)-HPEKO含有マイクロカプセル5mlを0.1M塩酸溶液200mlを用いて逆抽出を行った。その結果、4時間の攪拌で約100%近く回収できることがわかった。

3.3.4 マイクロカプセルの再利用

HPEKO含有尿素樹脂マイクロカプセルの再利用について、バッチ法により検討した。マイクロカプセル5mlを用いpH1.0に調整した20ppm銅(II)イオン溶液200mlより抽出を行った。銅(II)イオンを抽出したマイクロカプセルを分離して、イオン交換水でよく洗浄した後、0.1M塩酸溶液50mlで銅(II)イオンの逆抽出を行った。この操作を繰り返し行った結果、3回の使用までは100%近い銅(II)イオンの抽出が見られたが、これ以上再使用すると抽出能は急激に低下した。

3.3.5 他の抽出試薬について

銅(I)イオンの比色試薬として知られているクプロイン、ネオクプロイン、およびバソクプロイン含有尿素樹脂マイクロカプセルを調製した。これらの比色試薬1mMクロロホルム溶液20mlを調製して、2.2.2の操作に従って調製したマイクロカプセル5mlを20ppm銅(I)イオン水溶液200mlに加えた後、バッチ法で検討を行った。ネオクプロイン含有マイクロカプセルの場合、水相が黄色に着色した。これは水相へのネオクプロイン錯体の溶出が起きているものと思われ、抽出試薬として使用することができないことがわかった。バソクプロインの場合、12時間で抽出平衡に達して、抽出率は62.3%、クプロインでは13時間で抽出平衡に達し、抽出率は63.5%であった。この時のマイクロカプセル内への銅(I)イオンの抽出量は、クプロインでは $9.94 \times 10^{-6} \text{M/ml}$ 、バソクプロインでは $9.76 \times 10^{-6} \text{M/ml}$ であった。クプロイン、バソクプロインは水に不溶性であるため、マイクロカプセル調製時水相よりもカプセル内へ大部分が分配したためであると考えられる。

3.3.6 共存イオンの影響

HPEKO含有尿素樹脂マイクロカプセルの銅(II)イオンの分離剤として2種類の混合試料溶液を調製して抽出性について検討した。pH4.0に調整した試料A(25ppmCu(II)、0.1MNaCl)、試料B(25ppmCu(II)、20ppmNi(II)、10ppmFe(III))200mlにHPEKO含有尿素樹脂マイクロカプセル5.0ml加えて4時間抽出分離をバッチ法で行った。その結果をTable 4に示した。試料Aでは75.8%、試料Bでは74.2%の銅(II)イオンを抽出分離できることがわかった。

参考文献

- 1) 近藤保, 小石真純: “マイクロカプセル”, 新版, (1987), (三共出版)。
- 2) 近藤保: “マイクロカプセル”, 初版, (1987), (共立出版)。
- 3) 近藤保 監修: “最新マイクロカプセル化技術”, (1990), (総合技術センター)。
- 4) T. Komori, N. Muramatsu, and T. Kondo: Appl. Biochem. Biotech., 14, 29(1987)。
- 5) T. M. S. Chang: Nature, 229, 117(1971)。
- 6) F. Lim and A. M. Sun: Science, 210, 908(1980)。
- 7) J. Grunwald and T. M. S. Chang: Biochem. Biophys. Research Commun., 81, 565(1978)。
- 8) H. Watarai, S. Hatakeyama: Anal. Sci., 7, 487(1991)。
- 9) 渡会仁, 安田美和子, 高橋聡子: 分析化学(Bunseki Kagaku), 42, 737(1993)。

- 10) 渡会仁: 化学と工業(Kagaku to Kogyo), 47, 1542(1994).
- 11) R. R. Swanson: U. S. Patent, 3, 284, 501(1966).
- 12) P. L. Madan. L. A. Luzzi and J. C. Price: J. Pharm. Sci., 63, 280(1974).
- 13) 3M: 特公昭 46-30282(1971).
- 14) 小嶋健博, 難波孝次, 重富康正, 日本化学会第63春季年会講演予稿集, I, p.858 (1992) .
- 15) C. Heitner-wirguin and J. Kendler: J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3119(1971).
- 16) C. Heitner-wirguin and V. Urbach: J. Phys. Chem., 69, 3400(1965).
- 17) F. Helfferich: J. Phys. Chem., 69, 1178(1965).
- 18) 松鶴秀夫, 和達嘉樹: 日本化学会誌, 1973, 643.
- 19) D. Blair, H. Diehl: Talanta, 7, 163(1961).

Studies on Preparation of Microcapsules containing Chloroform and 2-Hydroxyphenylethylketone Oxime

Takehiro KOJIMA*, Kouji NAMBA and Yasumasa SHIGETOMI

**Department of Life Science, Faculty of Science, Okayama University of Science,
1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Japan 700-0005, Japan*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science,
1-1 Ridai-cho, Okayama-shi, Japan 700-0005, Japan*

(Received September 14, 2005; accepted November 7, 2005)

Urea resin microcapsules were prepared and characterized. A new type of extractant, spherical particles of chloroform containing 2-hydroxyphenylethylketone oxime(HPEKO), has been prepared by the complex coacervation method. Various size fraction of these particles were encapsulated by a modified technique described in an earlier report. The extractant aspects of the microcapsule particles for the copper(II) ions from a dilute aqueous solution were examined for HPEKO. The microcapsule particles containing dithizone and HPEKO as an extractant were found to be useful for the preconcentration of the selective trapping of heavy metals.

Table 1 Effect of volume of chloroform to 38ml of prepolymer on encapsulation

Volume of chloroform/ml	Condition
5.0	○
10.0	○
15.0	○
20.0	○
25.0	×
30.0	×

○: encapsulable; ×: unencapsulable

Table 3 Properties of polyurea and acacia-gelatin microcapsules

	Urea resin	Acacia-gelatin
Preparation	Polymerization	Coacervation
Particule/μm	105.4±65	34.1±18
Wall thickness/μm	1.91±1.1	0.64±0.22
Mechanical stress	good	no good

Table 2 Effect of stirring speed on particle diameter

Stirring speed/rpm	Mean diameter/μm
450	266.9
500	124.6
500	124.6
550	105.4
600	×

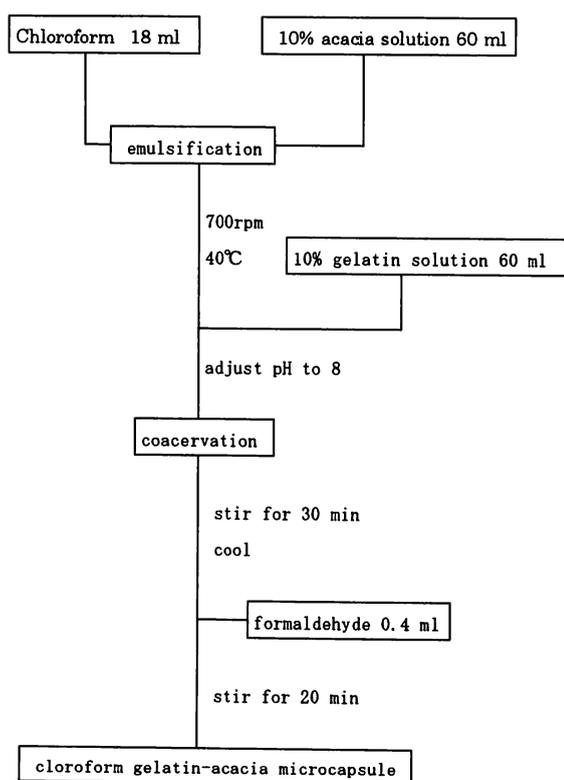
×: unencapsulable

Table 4 Extractability of copper(II) from metal ions solution

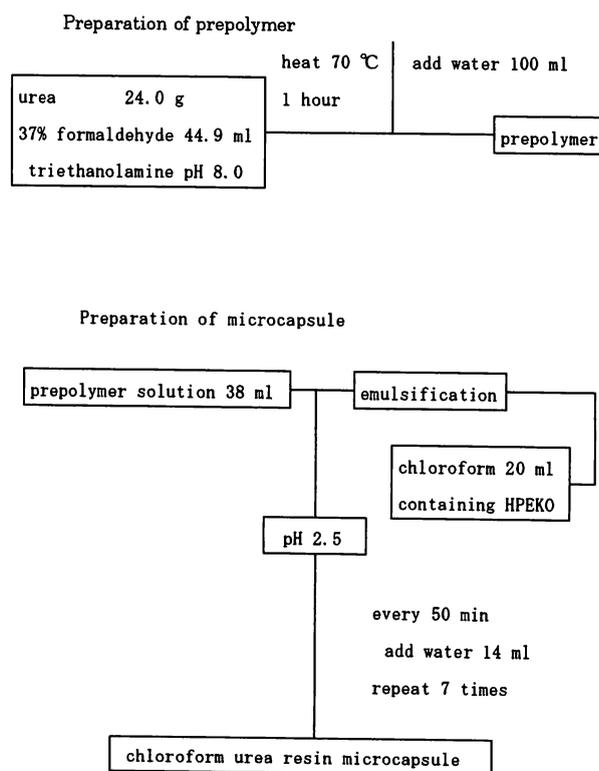
Sample	Cu(II) extracted	
	%	10 ^{-6M} /ml
A	75.8	1.19
B	74.2	1.17

Sample A: 200 ml of 25 ppm Cu(II) containing 0.1 M NaCl at pH 5.0.

Sample B: 200 ml of 25 ppm Cu(II), 20 ppm of Ni(II) and 10 ppm of Fe(III) at pH 5.0.



Scheme 1 Preparation of gelatin-acacia microcapsules containing ditizone/chloroform



Scheme 2 Preparation of urea resin microcapsules containing HPEKO/chloroform