報 文

凝集フローテーションによる水中塩基性薬物の迅速捕集

大谷 裕介¹, 吉岡 奏子², 岡田 亮平³, 齋 藤 徹^{*2}

水中塩基性薬物及び有機色素の迅速・簡便かつ高倍率濃縮のための凝集フローテーション法を設計した。試料水中にアニオン界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 及びカチオン性高分子電解質ポリアリルアミン塩酸塩 (PAH) を加え、気泡を送り込むと、水面上に凝集物が生成し、水中の抗うつ剤や抗アレルギー剤等の塩基性薬物が一斉に捕集され、塩基性薬物の捕集率は疎水性の増加につれて増大した。試料水 1 L に SDS 20 mg 及び PAH 6.5 mg を添加し、気泡を送り込むことにより、5 分以内に塩基性薬物及び有機色素マラカイトグリーンが定量的 (>99 %) に捕集された。これに対して、酸性薬物はほとんど捕集されず、本法は塩基性薬物に対して選択的であった。凝集物を容器内壁の PTFE-シートに付着させ、エタノールに溶解した溶液を 5 mL または 1 mL に定容することにより、200 倍または 1000 倍濃縮が達成された。環境水中のサブ $\mu\text{g L}^{-1}$ レベルの塩基性薬物の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析及びマラカイトグリーンの吸光分析への適用性が示された。

1 緒 言

近年、環境水や排水中における様々な薬物の検出例が世界各地で相次いで報告されており、生態系への影響や飲料水への混入が指摘されている^{1)~3)}。そのため、環境水中薬物の詳細な把握が重要である。しかし、環境水中に残留する薬物の濃度は $\text{ng} \sim \mu\text{g L}^{-1}$ レベルであるため、分析に先立つ濃縮が必要である。環境水中薬物の濃縮には、固相抽出法が用いられ、疎水基や極性基を導入した高分子吸着材の固相抽出カートリッジが汎用されているが塩基性薬物は回収率が低い⁴⁾⁵⁾。塩基性薬物には、抗うつ剤や抗ヒスタミン剤のように、高い生理作用を持つものが多く⁶⁾、 ng L^{-1} レベルの抗うつ剤フルオキセチンによる水生生物の行動障害も報告されている⁷⁾。また、紙、繊維工業で使用する有機色素のマラカイトグリーンも微量濃度で発がん性や遺伝毒性があるにもかかわらず、食用水産動物への使用により検出されている⁸⁾。したがって、環境水中の塩基性薬物及び塩基性色素の高感度分析の必要性に伴い、簡便・迅速かつ高倍率な前濃縮技術が求められている。

環境水中塩基性薬物の前濃縮は、極性官能基やイオン交

換基を有する高分子を吸着剤とする固相抽出カートリッジの使用により、極性を有する塩基性薬物に対する高い再現性と回収率が得られるようになった^{9)~11)}。しかし、複数の相互作用により強く吸着した塩基性薬物を溶出するには多量の溶媒や時間を必要とする。したがって、固相への抽出率の増加と固相からの溶出率の増大を同時に満たすことは相反する要求を満たすことであり、疎水性や極性が異なる広範な塩基性薬物について高い回収率を得ることは容易でない。

著者らは、界面活性剤水溶液の相分離現象や温度感応性高分子の凝集現象を用いる水中有機汚染物質や金属イオンの簡便・迅速濃縮法について報告してきた^{12)~17)}。これらの方法では、有機汚染物質や金属イオンは、小さな体積を有する界面活性剤相や高分子凝集物に捕集され、界面活性剤相や凝集物を少量の溶媒で溶解したものを直接液体クロマトグラフ装置や原子吸光分析装置などの分析機器に導入することができた。分離媒体からの溶出が不要であるため、対象物質の捕集率の向上を考慮するだけでよい。しかし、これらの方法は、溶液全体の加温と遠心分離または激しい振り混ぜ等の操作が必要であり、大容積の試料から微量成分を高倍率で濃縮するには不向きである。

一方、フローテーションは適当な界面活性剤を添加し、気泡を送り込むことにより、試料水中の微粒子やイオンを迅速に捕集できるため、古くから微量成分の濃縮技術として検討されてきた^{18)~21)}。しかし、水面上に生成した泡の回収には熟練が必要であり、回収率や再現性の低さが課題で

* E-mail: saitoh@mail.kitami-it.ac.jp

¹ 北見工業大学大学院工学研究科バイオ環境化学専攻: 090-8507 北海道北見市公園町 165

² 北見工業大学工学部地球環境工学科: 090-8507 北海道北見市公園町 165

³ 名古屋大学工学部物理工学科: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

Fig. 1 Structure of basic drugs and dyes, acidic drugs

*1: Octanol-water distribution coefficient estimated by EPI suite²²). *2: Acid dissociation constant of acidic drug or that of conjugated acid of basic drug.

Fig. 2 Outline for coagulation-flotation method

あった。

著者らは、界面活性剤と反対電荷の高分子電解質を加えフローテーションを行うことにより凝集物を生成させる迅速かつ簡便な水中塩基性薬物及び有機色素の濃縮法を開発した。本研究では、本法（凝集フローテーション法）の塩基性薬物の液体クロマトグラフ分析及び塩基性色素の吸光分析のための前濃縮技術としての可能性を検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

ドデシル硫酸ナトリウム（SDS, 和光純薬工業製）を 50 g L⁻¹ 溶液, ポリアリルアミン塩酸塩（PAH, ニットーボーメディカル製, 重量平均分子量 1.5×10^4 ）を 20 g L⁻¹ 溶液として使用した。塩基性薬物：イミプラミン塩酸塩, アミトリプチリン塩酸塩, クロミプラミン塩酸塩, フルオキセチン塩酸塩, クロルフェニラミンマレイン酸塩, クロロキ

ンニリン酸塩, ジフェンヒドラミン塩酸塩, 有機色素：マラカイトグリーンシュウ酸塩はSigma-Aldrich製を用いた。酸性薬物：イブuproフェン塩酸塩, ケトプロフェン塩酸塩はSigma-Aldrich製を用いた。Fig. 1に構造式を示す。溶媒は高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用を用い、水はMilli-Q Integral超純水製造装置を用いて製造した。

2.2 塩基性薬物の捕集及び定量

捕集実験の概略をFig. 2に示す。水面で生成した凝集物を回収するため、1 L メスシリンダー（内径：60 mm, 高さ：440 mm）の目盛 1 L の箇所から上の内壁に幅 80 mm の PTFE-シートを貼り付けた。そこに塩基性薬物 0～5 μg を含む試料水 1 L を入れ、SDS 溶液 400 μL 及び PAH 溶液 325 μL を添加した。径 20 mm の焼結ガラスフィルター（孔径：20～30 μm）を有する気泡発生器^{かくはん}を、攪拌のために 2 回往復させ、溶液に沈めた後、加圧ポンプと流量計を用いて 0.8 L min⁻¹ の流量で空気を送った。気泡が均一に行き渡るように、マグネチックスターラーを用いて攪拌（120 rpm）した。5 分後送気を止め、PTFE-シートを取り出し、付着した凝集物をエタノールで溶解し、1 mL または 5 mL メスフラスコで定容した。

塩基性薬物の分離定量は、定容した溶液 100 μL を Inertsil ODS-3 カラム（長さ：150 mm, 内径 3.0 mm, 粒径 5 μm, ジーエルサイエンス製）を接続した日本分光製 LC-2000 Plus 型高速液体クロマトグラフ装置に導入し行った。溶離液として 0.01 mol L⁻¹ 酢酸アンモニウム及び 0.005 mol L⁻¹ トリエチルアミンを含む 45 % (v/v) アセトニトリルを用いた。流量 0.5 mL min⁻¹, 検出波長 230 nm とした。一方、マラカイトグリーンは、定容した溶液を 1 cm ガラスセルに入れ、日本分光製 V-550 iRM 型紫外可視分光光度計を用いて 619 nm における吸光度を測定し、モル吸光係数 7.30×10^4 (L mol⁻¹ cm⁻¹) に基づき定量値を求めた。な

Fig. 3 Effect of flotation time on the collection of fluoxetine

SDS: 20 mg L⁻¹, PAH: 6.5 mg L⁻¹, pH 7.0.

お, 環境水試料に対する適用性を検討するため, 大学近郊の池水を採取し, オムニポア親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm, 直径 25 mm) を通して粒子状物質を取り除いたものに, 塩基性薬物またはマラカイトグリーンを添加して調製した試料水を用いた。

3 結果及び考察

3.1 フローテーション時間の影響

塩基性薬物フルオキシセチンの捕集率に対するフローテーション時間の影響を Fig. 3 に示す。なお, 捕集率は捕集前後のバルク水中のフルオキシセチンの濃度の差し引きにより算出した。フローテーションを開始して 30 秒程度は水面上に生成する泡の高さが増加するが, その後は徐々に泡が消失し, 水面上の容器内壁に貼り付けた PTFE シートに生成した凝集物が付着した。捕集率は, フローテーション時間の経過につれて増大し, 3 分でほぼ一定かつ定量的 (>99 %) となった。捕集率の再現性確保のために, フローテーション時間を 5 分とした。

泡の生成と凝集には, SDS 濃度に対する PAH 添加量が大きな影響を及ぼした。PAH 無添加では通常のフローテーションとなり, 気泡の送り込みとともに, 水面上の泡の高さが増加し, やがて容器から溢れた。これに対し, PAH を添加すると上記のように当初は泡が発生するが, やがて泡が消失し, 凝集物を生成した。PAH 添加量が少ないと泡立ちが完全に消えず, 凝集物の生成は少なかった。SDS (分子量: 288.38) 20 mg L⁻¹ に対して電荷が等価な 6.5 mg L⁻¹ の PAH (1 セグメント当りの分子量: 93.55) を加えたとき, 最も凝集し, 回収が容易となった。さらに PAH 添加量を増加させると凝集物が水を含み, 定量的な回収が困難となった。

Fig. 4 Effect of the amount of SDS on the collection of clomipramine (■), amitriptyline (●), imipramine (▲), fluoxetine (□), chlorphenylamine (○), ibuprofen (◇), and ketoprofen (●)

Electrically equivalent amount of PAH to SDS is added. pH 7.0.

3.2 SDS 添加量の影響

塩基性薬物として 5 種の抗うつ剤の捕集率に及ぼす SDS 添加量の影響を Fig. 4 に示す。ここで, SDS に対して電荷が等価となる PAH も加えている。SDS 添加量の増加につれて捕集率が増大し, すべての塩基性薬物について, SDS 添加量 20 mg L⁻¹ のとき, ほぼ完全 (>98 %) に捕集された。塩基性薬物のなかで比較すると, クロルフェニラミン < フルオキシセチン < イミプラミン < アミトリプチン < クロミプラミンの順に捕集されやすさが増大し, EPI Suite^{TM 22)} を用いて算出した水-オクタノール間分配係数 (log K_{ow}) の順: クロルフェニラミン (3.38) < フルオキシセチン (4.05) < イミプラミン (4.80) < アミトリプチン (4.98) < クロミプラミン (5.18) と一致した。したがって, 凝集フローテーションによる塩基性薬物の捕集には疎水相互作用が大きな働きをしていると考えられる。

一方, 酸性薬物であるケトプロフェン及びイブプロフェンの捕集率は SDS 添加量 20 mg L⁻¹ のとき, それぞれ 4 ± 1 % 及び 8 ± 1 % に留まった。中性 (pH 7) 付近では, 塩基性薬物はアミノ基にプロトンが付加して正電荷を有しているのに対し, 酸性薬物はカルボン酸が解離して負電荷を有する。本法においては, 負電荷を有する SDS との静電相互作用が捕集に関与しており, 塩基性薬物への選択性の要因となっていると考えられる。

Fig. 5 に塩基性色素マラカイトグリーンの捕集率に対する SDS 添加量の影響を示す。塩基性薬物の場合と同様に, マラカイトグリーンの捕集率 SDS 添加量の増加につれても増大するが, PAH を添加しないと捕集率は約 82 % で頭打ちになった。これに対し, 塩基性薬物捕集のときと同様に, 20 mg L⁻¹ SDS に対し, PAH を 6.5 mg L⁻¹ 加えると,

Fig. 5 Effect of the amount of SDS on the collection of malachite green

PAH: (○) none, (●) electrically equivalent amount to SDS.

Fig. 6 Chromatograms of chloroquine (a), chlorphenylamine (b), fluoxetine (c), diphenhydramine (d) without (A) and with 200-fold concentration (B)

99 % 以上の捕集率が得られた。マラカイトグリーンの $\log K_{ow}$ は 0.62 と塩基性薬物に比べて格段に低いにもかかわらず、塩基性薬物と同様にほぼ完全 (> 99 %) に捕集された。

塩基性薬物及び塩基性色素の捕集においては、水溶液中でのイオン会合体の形成が関与すると考えられる。本水²⁸⁾は、イオン会合体の抽出しやすさはイオン構造にも起因すると述べている。マラカイトグリーンはトリフェニルメタン系染料で三つのベンゼン環を有しているため、SDS とより疎水的なイオン対を形成したため、捕集率が向上したと考えられる。

水面に生じた泡が回収しやすい凝集物となり定量的な回収率が得られた PAH 添加量 2.5 mg L^{-1} では、 Ca^{2+} や Mg^{2+} の共存により凝集性の低下を招いたが、PAH 添加量を 6.5

Table 1 Determination and recovery of basic drugs

Added ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	Recovery (%)*
Chloroquine		
0	Not detected	—
0.5	0.62 ± 0.08	124 ± 17
2.5	2.7 ± 0.03	108 ± 1
5.0	5.0 ± 0.1	101 ± 2
Chlorphenylamine		
0	Not detected	—
0.5	0.49 ± 0.03	98 ± 6
2.5	2.4 ± 0.05	95 ± 2
5.0	4.9 ± 0.09	97 ± 2
Fluoxetine		
0	Not detected	—
0.5	0.57 ± 0.02	114 ± 5
2.5	2.5 ± 0.04	101 ± 2
5.0	5.0 ± 0.07	100 ± 1
Diphenhydramine		
0	Not detected	—
0.5	0.48 ± 0.04	95 ± 8
2.5	2.4 ± 0.09	97 ± 4
5.0	4.9 ± 0.05	98 ± 1

*Average and deviation of 5 experiments.

mg L^{-1} にすると、良好な凝集性を得た。共存物質の影響を調べたところ、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 及び NO_3^- は 1000 mg L^{-1} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、グルコース、グリシン、尿素、クレアチニン及びアルブミンは 100 mg L^{-1} の共存でもマラカイトグリーンの回収率に影響を及ぼさなかった。したがって、本法は広範な環境水試料の前濃縮に適用できる。

3.3 定量分析への応用

塩基性薬物としてクロロキン、クロルフェニラミン、フルオキセチン及びジフェンヒドラミン $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ 添加試料について、濃縮前後のクロマトグラムを Fig. 6 に示す。濃縮前のクロマトグラムにはほとんどピークが検出されなかったのに対し、200 倍濃縮の結果、四つの塩基性薬物について明瞭なピークが観測された。Table 1 に塩基性薬物を標準添加した試料において得られた定量値と回収率をまとめて示す。添加量と定量値はよく一致した。

次に、マラカイトグリーンの吸光分析への適用を検討した。濃縮前の試料水中におけるマラカイトグリーンの濃度範囲 $0 \sim 10 \mu\text{g L}^{-1}$ において良好な直線関係 (相関係数 $r^2 = 0.9974$) が得られ、さらに低濃度領域 $0 \sim 2 \mu\text{g L}^{-1}$ においても相関係数は $r^2 = 0.9973$ であり、良好な直線関係が維持された。200 倍濃縮後の検出下限 ($S/N=3$) と定量限界 ($S/N=10$) は、それぞれ $0.15 \mu\text{g L}^{-1}$ 及び $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ 、1000 倍濃縮においては、 $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ 及び $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ であった。なお、検出下限及び定量限界は吸光度の読み取り誤差を ± 0.001 とし、検出下限を 0.003 ($S/N=3$)、定量限界を 0.010 ($S/N=10$) として算出した。Table 2 にマラカイト

Table 2 Determination and recovery of malachite green

Added ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	Recovery (%)*
(200-fold concentration)		
0	Not detected	—
0.5	0.50 ± 0.05	101 ± 11
1.0	1.01 ± 0.08	101 ± 8
2.5	2.44 ± 0.03	98 ± 2
(1000-fold concentration)		
0	Not detected	—
0.1	0.096 ± 0.01	96 ± 9
0.2	0.20 ± 0.01	102 ± 7
0.5	0.50 ± 0.02	100 ± 4

*Average and deviation of 3 experiments.

Fig. 7 Effect of the flotation starting time after solution mixing on the collection of clomipramine (■), amitriptyline (●), imipramine (▲)

SDS: 20 mg L^{-1} , PAH: 6.5 mg L^{-1} , pH 7.0.

グリーンの標準添加回収実験の結果をまとめて示す。サブ $\mu\text{g L}^{-1}$ レベルのマラカイトグリーンが定量的 ($>96\%$) に回収され, 高い精度と再現性が得られた。

以上のように, 界面活性剤と反対電荷の高分子電解質を加える凝集フローテーション法は, 環境水中の塩基性薬物が選択的かつほぼ完全な捕集に有効であった。通常フローテーション法においては回収に手間と時間を要する泡を, 凝集物として回収することにより, 分析の精度と再現性を向上させることができた。

水溶液や気液界面における SDS-PAH 複合体の形成が報告されている²⁹⁾³⁰⁾。臨界ミセル濃度 ($8.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ³¹⁾ $\approx 2300 \text{ mg L}^{-1}$) よりもはるかに低濃度の SDS の存在下においても疎水的な複合体の形成が観測されており³²⁾³³⁾, これが薬物の捕捉に寄与すると考えられる。

Fig. 7 に SDS と PAH を混合してからフローテーションを開始するまでの時間が捕集率に与える影響を示す。時間差の増加につれて薬物の捕集率は低下し, 24 時間後には凝集現象も観察されなくなった。したがって, 凝集フローテーションは溶液混合後 15 分以内に行った。

4 結 言

アニオン界面活性剤とカチオン性高分子電解質の組み合わせを用いる凝集フローテーション法の, 水中塩基性薬物の迅速捕集法としての有用性が示された。SDS 20 mg L^{-1} 及びそれ対し等電荷量の PAH 6.5 mg L^{-1} の添加により, 塩基性薬物と塩基性色素を 5 分以内にほぼ完全に凝集物中に濃縮することができた。本法は環境試料中の塩基性薬物や色素を簡便・迅速かつ高倍率に濃縮でき, 吸光分析及び HPLC 分析の前濃縮法として有用であった。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金基盤研究 (B) 15H03842 の助成を受けた。また, 研究の開始において名古屋大学大学院工学研究科平出正孝名誉教授の助言を得た。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) D. W. Kolpin, E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber, H. T. Buxton : *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202 (2002).
- 2) P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló : *J. Hydrol.*, **389**, 416 (2010).
- 3) B. F. Silva, A. Jelic, R. López-Serna, A. A. Mozeto, M. Petrovic, D. Barceló : *Chemosphere*, **85**, 1331 (2011).
- 4) L. Vergeynst, A. Haeck, P. D. Wispelaere, H. V. Langenhove, K. Demeestere : *Chemosphere*, **119**, S2 (2015).
- 5) C. Affonso-Olivares, T. Čadková, Z. Sosa-Ferrera, J. J. Santana-Rodríguez, L. Nováková : *J. Chromatogr. A*, **1487**, 54 (2017).
- 6) P. Verlicchi, M. A. Aukidy, E. Zambello : *Sci. Total Environ.*, **429**, 123 (2012).
- 7) X. Rong, F. Qin, J. Qin, J. Yan, H. Zhao, D. Yang : *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3808 (2014).
- 8) Y. Guler, A. T. Ford : *Aquat. Toxicol.*, **99**, 397 (2010).
- 9) M. Petrović, M. D. Hernando, M. S. Díaz-Cruz, D. Barceló : *J. Chromatogr. A*, **1067**, 1 (2005).
- 10) J. C. V. D. Steene, K. A. Mortier, W. E. Lambert : *J. Chromatogr. A*, **1123**, 71 (2006).
- 11) B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy : *J. Chromatogr. A*, **1161**, 132 (2007).
- 12) T. Saitoh, Y. Kimura, T. Kamidate, H. Watanabe, K. Haraguchi : *Anal. Sci.*, **5**, 577 (1989).
- 13) T. Saitoh, W. L. Hinze : *Anal. Chem.*, **63**, 2520 (1991).
- 14) T. Saitoh, T. Ohyama, T. Sakurai, T. Kaise, K. Takamura, Y. Suzuki, C. Matsubara : *Talanta*, **46**, 541 (1998).
- 15) T. Saitoh, Y. Yoshida, T. Matsudo, S. Fujiwara, A. Dobashi, K. Iwaki, Y. Suzuki, C. Matsubara : *Anal. Chem.*, **71**, 4506 (1999).
- 16) 齋藤 徹, 松原チヨ, 平出正孝 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 221 (2003).
- 17) T. Saitoh, A. Arakawa, M. Hiraide : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 438 (2013).
- 18) M. Hiraide, T. Ito, M. Baba, H. Kawaguchi, A. Mizuike : *Anal. Chem.*, **52**, 804 (1980).

- 19) A. Mizuike : "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", (1983), (Springer-Verlag, Berlin).
- 20) 山田活郎, 青山 衛, 保母敏行, 鈴木繁喬 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 99 (1984).
- 21) H. Karimi, M. Ghaedi, A. Shokrollahi, H. R. Rajabi, M. Soylak, B. Karami : *J. Hazard. Mater.*, **151**, 26 (2008).
- 22) Estimation Programs Interface Suite™, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA., <<https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>>.
- 23) D. Ge, H. K. Lee : *J. Chromatogr. A*, **1317**, 217 (2013).
- 24) C. Wu, A. L. Spongberg, J. D. Witter, M. Fang, K. P. Czajkowski : *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6157 (2010).
- 25) M. Gil-Agusti, M. García-Alvarez-Coque, J. Esteve-Romero : *Anal. Chim. Acta*, **421**, 45 (2000).
- 26) C. Rendal, K. O. Kusk, S. Trapp : *Environ. Toxicol. Chem.*, **30**, 354 (2011).
- 27) B. F. Silva, A. Jelic, R. López-Serna, A. A. Mozeto, M. Petrovic, D. Barceló : *Chemosphere*, **85**, 1331 (2011).
- 28) 本水昌二 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 147 (1989).
- 29) E. Yoshida : *Colloid Polym. Sci.*, **288**, 1321 (2010).
- 30) A. Sharipova, S. Aidarova, V. B. Fainerman, A. Stocco, P. Cernoch, R. Miller : *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, **391**, 112 (2011).
- 31) P. Mukerjee, K. J. Mysels : "Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant System", (National Bureau of Standards, Washington, DC), (1971).
- 32) T. Saitoh, K. Fukushima, A. Miwa : *Sep. Purif. Technol.*, **128**, 11 (2014).
- 33) E. Fuguet, C. Ràfols, M. Rosés, E. Bosch : *Anal. Chim. Acta*, **548**, 95 (2005).

Rapid Collection of Basic Drugs in Water by a Coagulation-flotation Method

Yusuke OHTANI¹, Kanako YOSHIOKA², Ryohei OKADA³ and Tohru SAITOH^{*2}

* E-mail : saitoh@mail.kitami-it.ac.jp

¹ Graduate School of Engineering, Biotechnology and Environmental Chemistry, Kitami Institute of Technology, 165, Koen-cho Kitami-shi, Hokkaido 090-8507

² Faculty of Engineering, School of Earth, Energy and Environmental Engineering, Kitami Institute of Technology, 165, Koen-cho Kitami-shi, Hokkaido 090-8507

³ Department of Engineering, Physics and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603

(Received March 23, 2017; Accepted June 6, 2017)

A coagulation-flotation method for the simple and rapid collection of basic drugs in water was developed. This method was conducted by adding an anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS), and a cationic polyelectrolyte, poly(allylamine hydrochloride) (PAH), to a water sample, followed by feeding air bubbles to the resulting solution. Different basic drugs and a basic dye, malachite green, were collected to coagulum formed on the water surfaces. A combined use of 20 mg L⁻¹ SDS and 6.5 mg L⁻¹ PAH allowed for nearly complete (>99 %) collection of these compounds within 5 min. On the other hand, acidic drugs were hardly collected. The coagulum was dissolved with ethanol to adjust the volume to 5 mL or 1 mL in order to produce a 200- or 1000-fold concentration. The proposed method was successfully applied to the HPLC analysis of sub-μg L⁻¹ levels of basic drugs and the spectrophotometric determination of malachite green in environmental water samples.

Keywords: flotation; coagulation; surfactant; polyelectrolyte; basic drugs.