

## 逆ミセルメディア化学発光とその FIA への応用

広島大学理学部 藤原 照文

逆ミセルは、わずかな量の水を極性の低い有機溶媒に界面活性剤を用いて分散させることによって形成され、その内殻の水相(water pool)に界面活性剤の極性基を向け、外側のバルクの有機相にその疎水基を配向させた構造をしている。その特異性から生体系での、例えば酵素の反応中心の環境と類似したマイクロ反応場を与えるとして興味を持たれ、その活用が多くの分野で注目されている。分析化学的な応用も広がりつつあるが、化学発光(CL)分析においては感度と選択性の向上を達成させるために、CLのマイクロ反応場として逆ミセルが用いられてきた。我々はその逆ミセルメディア CL 反応に対する酸化あるいは触媒作用を調べ、CL 分析法への応用を検討してきた。その過程において、逆ミセルが、特定の分析種をバルク有機相からその water pool へ取り込み濃縮する、CL に対する反応活性種(酸化剤や触媒など)に容易に変換する、あるいはその活性を保持するなど、特異な機能をもつことを見いだした。陽イオン性界面活性剤である塩化セチルトリメチルアンモニウムの逆ミセルをルミノール CL のマイクロ反応場として用いた場合、水には難溶性であるヨウ素分子や中性金属キレートである鉄(III)-オキシ錯体が、その water pool へ取り込まれ、それらの可視吸収スペクトルに変化が見られた。このとき、前者は酸化剤である次亜ヨウ素酸イオンに、後者は触媒となる鉄(III)イオンに各々変換され、強い CL が誘発される。また、このような CL 反応に用いられる塩基性水溶液中では、例えば塩化金酸は容易に加水分解を受けるが、同じ塩基性水溶液の water pool 中ではその構造が保持されるため、その CL に対する反応活性は失われない。

FIA に用いられる他の光分析法は、濃縮分離の有効な手段の一つである溶媒抽出法と組み合わせることが容易である。しかし、従来の水溶液系での CL 法の場合、発光試薬溶液を抽出液と直接混合させることができない、一方、有機溶媒中での CL は一般に発光強度が低い、また金属キレートのままでは CL 反応に対する触媒作用を示さないことから、抽出した分析種を水相へ逆抽出するなどして、溶媒と配位子を除去する必要がある、といったことから溶媒抽出法と CL 法を組み合わせた FIA の報告例は見られなかった。我々は、そのような難点を克服するため、逆ミセルの特異な機能を利用した FIA 法について系統的に検討している。これまでに、上記のような化学種について酸化-抽出、キレート抽出、イオン対抽出といった溶媒抽出法を逆ミセルメディア CL 検出法と、相分離膜を用いて、オンラインで結合し、共存イオンからの干渉を受けにくい迅速で簡便なフロー CL 分析法を開発した。さらに、その分析対象となる化学種の拡大を図る上で、逆ミセルメディア及びその効果に関する情報は必要不可欠であり、そのような観点に立って溶液化学的な検討も併せて行っている。