

クロマトメンブランセルを用いる環境分析の高度化へのアプローチ

東京化成工業 樋口 慶郎

FIA の最も興味深い点は“様々な前処理操作を流路の中で容易かつ再現性良く自動的に行うことができる”である。目的成分の濃縮や妨害物質の除去に有効な手段として溶媒抽出がある。この前処理操作としての溶媒抽出と FIA を組み合わせることは、バッチ式用手法と比較して操作の迅速・簡便化、廃溶媒の低減化、分析環境現場の汚染の低減化などの利点が新たに追加され、有効な分析手段となり得る。この分離・濃縮操作を FIA のオンラインで行うためには、互いに混ざり合わない 2 相の効率の良い混合、物質の移動（抽出）、最後に 2 相の正確な分離の 3 段階の制御が必要となる。これまでに溶媒抽出用のデバイスとしては、各種のセグメンターや相分離器が開発・改良され実用分析にも利用されている。

一方、この混合、抽出、分離の操作をひとつのデバイスで同時に制御することを目的として、分配クロマトグラフィーとメンブラン技術をカップリングさせた新しいタイプのデバイスの「クロマトメンブランセル」が考案された。そして、特に環境分析の質の向上にどこまで寄与できるかという課題に対しての検討がなされた¹⁾。クロマトメンブランセルの基本構造は、各々役割の違う 2 種類の細孔径（ポアサイズ）を持つ疎水性 PTFE で構成されていて、セグメンター、抽出コイル、相分離器という従来の FIA/溶媒抽出に必要なとされているパーツの機能を、このセル 1 個の中で行うことができるというものである。ポンプにより導入された極性溶媒は、疎水性 PTFE ブロック中の 2 種類のポアサイズのうちマクロポア部（平均孔径 200 μm ）で保持され、非極性溶媒や気体状物質はマイクロポ

ア部（平均孔径 0.3 μm ）に保持される。この物性がクロマトメンブランセルの機能の原点である。セルの体積は非常に小さい（約 3 cm^3 ）にもかかわらず、その内部構造から相対接触面積は 2 m^2 と大きい。このことは、感度に大きな影響を及ぼす 2 相の混合という点で、従来のセグメンターと抽出コイルを用いる混合と比較しても、クロマトメンブランセルの性能の優位性が推測できる。Fig.1 にクロマトメンブランセルの構造及び溶媒の流れの方向を示す。疎水性 PTFE ブロックの片側の両端は多孔

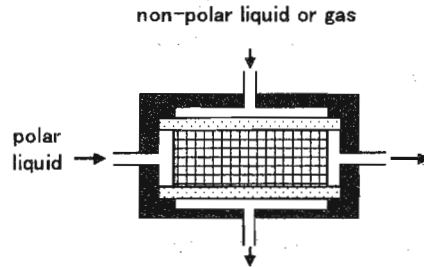


Fig.1 Chromatomembrane cell

●●● Microporous PTFE membrane

■ ■ ■ Biporous PTFE block

質 PTFE 膜でカバーされており、非極性溶媒はこの多孔質 PTFE 膜を通過して垂直方向に流れ、水などの極性溶媒はこの膜を通過できないので水平方向に流れる。操作上はシステム内での極性、非極性相の流れの圧力を一定条件下で制御することが重要で、効果的な混合、抽出、分離を達成することができる。

実際に FIA オンラインにクロマトメンブランセルを組み込んで、従来の FIA/溶媒抽出とほぼ同様な連続分離システムとして利用することも可能である。一方、極微量成分の定量においては、前濃縮操作が効

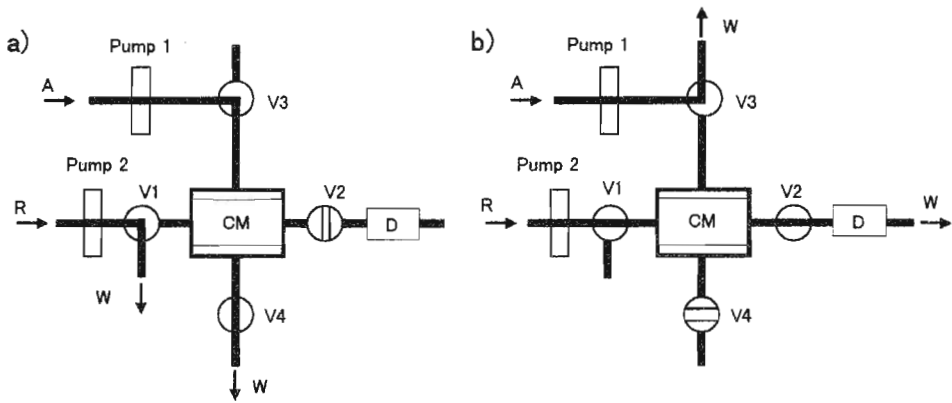


Fig.2 Arrangement for pre-concentration and detection a) Pre-concentration step; b) Detection step
 A, Sample gas; R, Reagent solution; V1~V4, Valve, CM, Chromatomembrane cell; D, Detector; W, Waste

果的で、この操作を簡単にオンラインで行なうことができれば FIA の有用性はますます高まる。この目的においてもクロマトメンブランセルは、有効に機能することが示されている。実際の操作としては、抽出溶液の流れを止めて、反応試薬を含む試料溶液のみを連続的にセルに導入して、目的成分または目的成分の誘導体をセル内部に濃縮した後、抽出溶液の送液を開始して検出する方法である(ストップフロー法)。これにより、環境水中の微量陰イオン界面活性剤の定量を行なっている²⁾。

また、クロマトメンブランセルのもうひとつの特徴として、気体試料を直接 FIA システムに導入して定量することができるという点がある。すなわち、気体試料の前濃縮/気液抽出/検出を可能にする。定量操作としては、疎水性 PTFE ブロックのマクロポア部に気体の吸収液を保持させておき、これに気体試料を連続的にセルに導入する。このとき、気体は吸収液に物質移動され、濃縮・抽出が同時に行なわれる。吸収液はポンプで送液され、FIA 検出系に導かれる。検出法としては IC, HPLC, GC 系にも導くことができ、多種多様な気体成分の定量が可能である。Fig.2 に気体成分の前濃縮/抽出操作のフローシステムの一例を示す。この手法は実際に、IC 検

出による窒素酸化物³⁾ やイオン電極を検出器とするアンモニア⁴⁾、GC に導く VOC の定量⁵⁾ などに利用されている。

筆者は、FIA を化学分析の高度化を達成するための最適の手段と考え、特にオンラインで高機能を発現するデバイスとそれを有効に利用する新規反応系の開発をひとつのテーマとして考えている。この点において今回ご紹介したクロマトメンブランセルを用いる手法は、液/液及び気/液抽出ばかりでなく、濃縮という前処理操作をもひとつのデバイスの中で行なうことができ、新しいタイプの高機能デバイスとしてさらなる応用、発展に大いに注目したい。

- 1) J.Simon and L.N.Moskvin, *Talanta*, 49, 985(1999).
- 2) L.N.Moskvin, J.Simon, P.Löffler, N.V.Michailova and Nicolaevna, *Talanta*, 43, 819(1996).
- 3) H.Erxleben, L.N.Moskvin, T.G.Nikitina and J.Simon, *Fresenius J.Anal.Chem.*, 361, 324(1998).
- 4) P.Löffler, J.Simon, A.Katruzov and L.N.Moskvin, *Fresenius J.Anal.Chem.*, 352, 613(1995).
- 5) L.N.Moskvin and O.V.Rodinkov, *J.Chromatogr.A.*, 725, 351(1996).