



混合溶媒を流すだけで分かれる

分離機能キャピラリーFIAの開発

—マイクロ溶媒クラスター抽出機構—

佐賀大学 田端 正明

流れ分析 (FIA) は連続試料分析法としてその応用が広がっている。最近ではコンピューターによるシステム化によって FIA は簡単な操作で、正確に多数の試料が分析可能な方法の一つとして益々実用化の道を広げている。バッチの実験に必要な、試料採取や試薬の添加、発色のための混合、反応、検出法は FIA において十分解決されている。一方、選択性の向上や妨害イオンの除去のためにバッチ法で行われる溶媒抽出やイオン交換カラム法は FIA ではそれぞれ、分離膜やカラムを流れの途中に設置した分離分析法がおこなわれている。ここでは、少し恥ずかしいけれど、私達が 10 年前から取り組んでいる、混合溶媒の**マイクロ溶媒クラスター抽出分離法**を FIA に応用した例を紹介する。^{1,2)}

水と均一に混合する有機溶媒、アルコール、アセチルアセトン、ジオキサンはマイクロなレベルで見ると水との混合溶媒中では有機溶媒は有機溶媒分子同士で集合した**溶媒クラスター**を形成することが明らかになった。¹⁾ もちろん水は水分子同士でクラスターを形成する。マイクロなレベルで見れば混合溶媒は不均一である (Fig. 1)。³⁾ さらに、これらの溶媒クラスターはそれぞれ**選択的溶媒現象**を示す。この二つの現象により、混合溶媒に数種の物質を溶かすと水に溶けやすい物質は水のクラスターに、有機溶媒に溶けやすい物質は有機溶媒のクラスターにそれぞれ濃縮される。

このような性質を有する混合溶媒に数種の物質を含む試料を溶かし混合溶媒と一緒にキャピラリーに流したらどうなるであろうか? キャピラリー壁面はシラノール基であるので、水の溶媒クラスターがキャピラリー壁面に集合する。有機溶媒クラスターは管の中央部に集まる。その結果、キャピラリー壁面と管中央部との間には溶媒組成の濃度分布が起きる。混合溶媒をシリンジポンプでゆっくり押しやると、壁面と管中央部との間には摩擦係数と粘度の違いにより層流が発生する。試料中の物質は水と有機溶媒への溶解度の差に応じてキャピラリー壁面と中央部で多段階の分配を繰り返しながら互いに分離されてくる。水と水溶性有機溶媒の混合溶媒に塩化ナトリウムを加えると塩析効果により相分離が起きることはよく知られている。実際の相分離が起きないほどの濃度の塩化ナトリウムを混合溶媒に加え、キャピラリーに流すと物質の分離能は更に向上する。イオン液体、特に長鎖アルキルのイオン液体、臭化

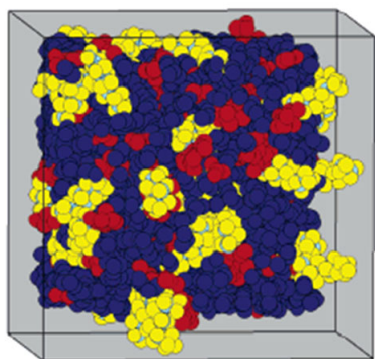


Fig. 1. 95%の水を含むイオン液体の溶媒クラスター生成の様子. 色が薄い集合体がイオン液体、その周りが硝酸イオンと水分子. Ref. 3

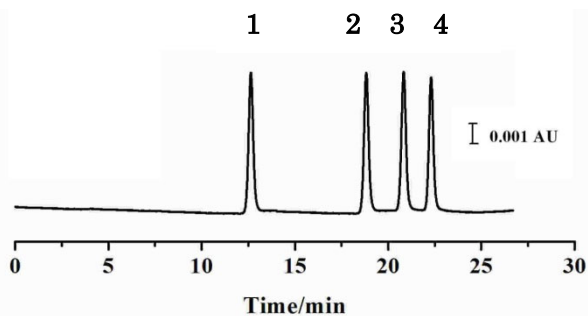


Fig. 2. 1, 2-naphthol; 2, phenol, 3, 4-chlorophenol, 4, 4-nitrophenol の混合物の分離. 0.25 M $[C_{12}MIM]^+Br^-$. Ref. 2

(1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム ($[C_{12}MIM]^+Br^-$) の 0.25M 水溶液をキャピラリーに流すだけで4種の有機物は分離された (Fig. 2)。水に溶けやすい物質程最後に溶出する。混合溶媒を流すだけで分かれる「マイクロ溶媒抽出機構」を FIA に応用すると、先の分離膜や交換カラムが不要の、分離機能を有する新しい FIA が可能となる。

以上、著者はあまり FIA の専門家でないが最近の溶液化学の研究から得た知見を基に新しい FIA の研究に取り組んでいる研究例を紹介させていただいた。

- 1) 高椋利幸、田端正明、ぶんせき、**2003**, 234-240.
- 2) T.Charoenraks, M. Tabata, K. Fujii, *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1239-1244.
- 3) Wei-Jang, Yanting-Wang and Gregory-A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4812-4818.