

流れ分析法におけるガス拡散分離手法

横浜国立大学大学院 庄司 貴

アンモニアやシアンなど、酸や塩基の添加によって容易にガス化する物質のマトリックスからの分離は、多孔質PTFE膜のようなガス透過膜を用いるガス拡散(Gas diffusion)分離によって容易に達成される。ガス拡散分離の流れ分析法への導入報告例は多く、規格化もされている[1]。しかしながら、ガス透過膜と溶液が常時接触している点が課題である。実試料には懸濁物やエマルジョンなどが含まれる場合があり、これらのうち疎水性の高い物質は同じく疎水性膜であるガス透過膜に吸着、膜孔を塞ぎガス拡散を阻害する。したがって、溶液とガス透過膜が接触しているガス拡散分離は懸濁物や疎水性物質が多量に含まれている高マトリックス試料には適さないとされる。この課題に対し、溶液とガス透過膜との間に空隙を設けた手法がパーベーパーション法(Pervaporation)[2]である。ガス透過膜と溶液が接触しないため、ガス透過膜の劣化を防止できる。しかしながら、空隙によって物質の透過速度が低下し、結果として感度がガス拡散分離よりも劣ることが指摘されている[3]。この透過効率を改善するために、パーベーパーション法に超音波を利用した手法が報告されている[3,4]。

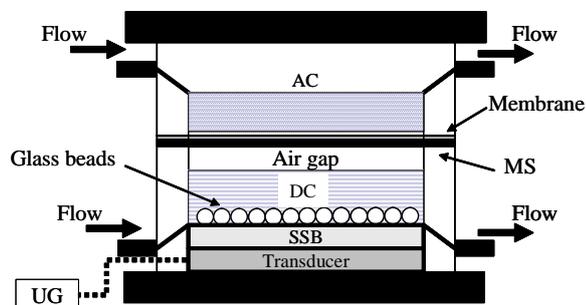


Fig. 1 Ultrasound-assisted pervaporation module.

AC, acceptor chamber; DC, donor chamber; MS, membrane support; SSB, stainless steel block; UG, ultrasonic generator.

超音波照射 - パーベーパーション法では、超音波をガス拡散ユニットのドナー側に照射する。超音波照射によるキャビテーション（空洞現象：液体中で圧力差により短時間に泡の発生と消滅が起きる物理現象）を利用して、溶液表面にマイクロの波を起こし微細液滴を生成させて透過効率を向上させている。B. J. George *et al.*[3]は、ガス拡散分離法とパーベーパーション法における超音波照射の影響の違いをアンモニアやプロピルアミンなどの低級アミンを対象に検討している。結果、ガス拡散分離法ではガス透過膜と溶液が接触しているため、溶液表面での波の発生がなく、超音波照射は影響ないと結論している。一方、パーベーパーション法では超音波によって感度が向上したとしてい

る。しかしながら、その寄与は対象物質によって大きく異なっている。ジブチルアミン（蒸気圧 0.3 kPa、298K）のような蒸気圧の低い物質で最大 60%の感度向上、蒸気圧の高いアンモニア（蒸気圧 984 kPa、298K）では 3%程度の感度向上と報告している。以上の結果より、揮発しやすい低分子量の物質を対象とする場合には超音波照射の効果は小さく、一方で大きな分子量を有する物質を対象とする場合には超音波照射 - パーベーパーション法は非常に有効であると結論している。

以上はドナーとアクセプター溶液をガス透過膜で分けた流路を用いて分離を行う手法であるが、ガス透過膜を排除したガス拡散分離手法(Membraneless gas diffusion)が報告されている[5,6]。ガス拡散部は Fig. 2 のように流路を並列に設置、それぞれの流路上端をヘッドスペースによって接続し、ガス化した物質を回収する仕組みになっている。P. Mornane *et al.*[6]では本手法を Thin layer distillation と称している。この手法はマトリックス成分の膜への吸着など膜に関連する問題が無くなるほか、ガス透過膜に吸着されてしまう物質の分離にも適用できる。ヘッドスペースの形状によって感度が異なる[6]など改良の余地が見られるため、今後の研究による高効率化が期待される。

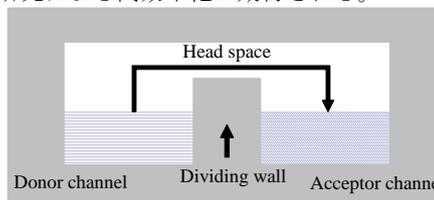


Fig. 2 Schematic diagram of the membraneless gas diffusion cell (side view).

Channel (length, width, depth; 64.0 mm, 2.0 mm, 2.5 mm), wall (length, width, depth; 64.0 mm, 1.0 mm, 2.0 mm).

- [1] ISO 11732 2005(E) (2005).
- [2] M. D. L. Castro, I. Papaefstathiou: *Trends Anal. Chem.*, **17**, 41 (1998).
- [3] B. J. George, N. Pereira, M. A. Massum, S. D. Kolev, M. Ashokkumar: *Ultraso. Sonochem.*, **15**, 151 (2008).
- [4] A. Caballo-López, M. D. L. Castro: *Anal. Chem.*, **78**, 2297 (2006).
- [5] N. Choengchan, T. Mantim, P. Wilairat, P. K. Dasgupta, S. Motomizu, D. Nacapricha: *Anal. Chim. Acta*, **579**, 33 (2006).
- [6] P. Mornane, J. Haak, T. J. Cardwell, R. W. Cattrall, P. K. Dasgupta, S. D. Kolev: *Talanta*, **72**, 741 (2007).