

平成21年4月30日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550090
 研究課題名（和文） 非イオン界面活性剤ミセルを媒体とするイオン会合抽出と分離分析
 研究課題名（英文） Ion-Association Extraction to Nonionic Surfactant Micelles as
 Extraction Media and Its Application to Analytical Separation
 研究代表者
 高柳 俊夫（TAKAYANAGI TOSHIO）
 岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
 研究者番号：50263554

研究成果の概要：

本研究では、溶媒抽出法に基づく分離分析法からの脱却と擬均一系水系溶媒での二相間分配反応を伴う分離分析を指向し、疎水性イオンのミセル抽出現象に関する研究を進めた。対象とする疎水性物質として、一連の物質が揃った陰イオンであることから8種類のダンシルアミノ酸類を、また、陽イオン性物質として一連のアルキルピリジニウム、アルキルイミダゾリウムを用いた。ポリエーテル系の非イオン界面活性剤ミセルに対して、陽イオンよりも陰イオンを強く結合する結果が得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：分析化学，分離化学

科研費の分科・細目：4701 複合化学－分析化学

キーワード：非イオン界面活性剤，二相間分配，ミセル結合反応，ダンシルアミノ酸，アルキルピリジニウム，アルキルイミダゾリウム，芳香族アンモニウム

1. 研究開始当初の背景

溶媒抽出法は分離選択性，濃縮率の両面において優れた分離分析法であり，これまで酸塩基，金属，医薬品，環境関連物質等の分離分析法，機器分析の前段濃縮法として広範に活用されてきた。しかしながら，有機溶媒

の使用はハロゲン系，非ハロゲン系も含めて環境負荷の観点から決して望ましいものではない。また，現在，最も頻繁に利用されている溶媒抽出，固相抽出を含むほとんどの分離濃縮法では，一般に「相分離操作」を必要としており，煩雑な操作が随伴することは否め

ない。検出過程も含む分析操作の自動化を目的とするフロー分析においては、カラム／フィルター濃縮－溶出操作やカラムスイッチング法などが繁用されるが、この場合も回収プロセスを伴うので基本的操作に大きな進展があるとは言い難い。

界面活性剤は水溶液中でミセル等を形成し、擬均一系の疎水性媒体として機能することが知られている。陽イオン性、陰イオン性をはじめとする種々の界面活性剤ミセルへの疎水性物質の分配現象は、可溶化現象として多方面にわたり利用されている。

本研究では、分析化学的に興味深いイオン性物質、イオン会合体を研究対象と設定し、溶媒抽出系からミセル抽出系への転換を図ることを着想した。界面活性剤として、イオン間相互作用が関与しない非イオン界面活性剤を有効に機能する疎水性媒体として着目した。また、クロマトグラフィー的手法であるキャピラリー電気泳動法との結合により、高い分離能を有する分離分析法が実現する。本研究ではイオンおよびイオン会合体のミセル抽出系に関する知識を拡充するとともに、ミセル抽出系に関与する諸因子の解明などの基礎的な領域から、実際の分離分析法の開発に至る研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、キャピラリー電気泳動法における電気泳動移動度変化の解析を通じて、イオンの非イオン界面活性剤ミセルへの結合、水溶液内でのイオン会合性、イオン会合体の非イオン界面活性剤への分配特性に関する基礎的な諸定数を決定し、ミセル抽出現象に関する物理化学の確立を目指すことを目的とした。

第一に、イオン及びイオン会合体の疎水性増加に伴うミセル分配特性など、ミセル抽出

に関する諸因子の検討を試みた。

第二に、疎水性ミセルへの分配性向上も視野に入れて、イオン会合試薬の分子設計を行うことを目的とした。構造－物性相関から推算される加成性以上の機能を付与することを目的とした。

第三に、分配化学種となるイオン及びイオン会合体をプローブとして用いて、ミセルの擬均一系抽出溶媒としての尺度を決定していくことを目的とした。非イオン界面活性剤を有機溶媒と等価なものとして捉え、各種擬均一系非イオン界面活性剤ミセル溶液の特徴を検討した。

3. 研究の方法

(1) 非イオン界面活性剤ミセルへのイオンおよびイオン会合ミセル分配における抽出定数の決定：疎水性のイオン及びイオン会合体が非イオン界面活性剤ミセルに分配する現象を、キャピラリー電気泳動法の移動度変化から解析し、イオン会合定数： K_{ass} 、イオンのミセル結合定数： K_b 、イオン会合体のミセル分配定数： $K_{b,IA}$ を決定する。結合反応を解析するプローブイオンとしては、陰イオン性のダンシルアミノ酸類、陽イオン性のアルキルピリジニウム、アルキルイミダゾリウムを用いる。

(2) 抽出媒体としての界面活性剤ミセルの比較：非イオン界面活性剤として、Brij 35, Brij 58, Brij 78, Triton X-100を用い、それらミセルの疎水性媒体、結合特性を比較する。

(3) イオン及びイオン会合体のミセル抽出現象に基づくミセル増感現象：有機溶媒やミセル等の疎水性環境中で、発蛍光物質の蛍光強度が強くなる現象が知られており、界面活性剤ミセルを用いた場合にはミセル増感現象と呼ばれる。非イオン界面活性剤ミセルへのイオン及びイオン会合体の分配現象により、ミセル増感現象を実現する。

4. 研究成果

(1) ダンシルアミノ酸類のミセル結合特性：対象とする疎水性物質として、一連の物質が揃った陰イオンであることから8種類のダンシルアミノ酸類を選択して用い、各種非イオン界面活性剤ミセルへの結合反応平衡を調査した。ダンシルアミノ酸類の結合反応は、水-オクタノールのアミノ酸の分配平衡からみられる疎水性を反映する結果が得られた。また、疎水性物質を結合する4種類の非イオン界面活性剤を比較したところ、親水性-親油性バランスで疎水性の高いミセルで疎水基の大きなBrij 58, Brij 78で疎水性物質を強く結合する結果を得た。

(2) アルキルピリジニウムイオン類のミセル結合特性：アルキル鎖長の異なる6種類の陽イオン性アルキルピリジニウムを用いた場合、その結合定数は、陰イオン性物質と比較して、分子体積に基づく疎水性から予想される値よりも小さい結合定数を示す結果が得られた。非イオン界面活性剤のイオンに対する結合選択律として、結合の中心的役割を果たす界面活性剤のポリエーテル部分の極性から陽イオンへの高い志向性が予想されるが、これとは反対に陰イオンに高い結合志向性を示す結果が得られた。

(3) アルキルイミダゾリウムイオン類のミセル結合特性：アルキルピリジニウムの特異性を検証するために、陽イオン種として、イオン液体としても興味のあるアルキルイミダゾリウムの非イオン界面活性剤ミセルへの結合反応を検討した。4種類のアルキルイミダゾリウムの結合反応は、アルキルピリジニウムと同様に比較的弱い結合特性が得られた。

(4) その他陽イオンのミセル結合特性：陽イオンとしてアルキルアニリニウムイオン、芳香族アンモニウムイオンについて検討を進め、陽イオン種の非イオン界面活性剤ミセルへの

弱い結合特性に関するデータを蓄積した。

(5) シーケンシャルインジェクション分析法における界面活性剤ミセルが関与する化学発光増感現象：鉄(II, III)イオンが触媒するルミノール化学発光系を、第二世代のフローインジェクション分析法であるシーケンシャルインジェクション分析へと適用した。イオン性界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウムで2倍～13倍の増感効果を得た。また、臨界ミセル濃度以上で増感効果が得られた。界面活性剤は、熱失活の抑制という観点でルミノール溶液へしばしば添加されているが、これよりも鉄(II, III)イオンを含む試料溶液への添加が高い増感効果を得るために有効である結果を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① T. Takayanagi, Y. Inaba, H. Kanzaki, Y. Jyoichi, and S. Motomizu, 「Pre-evaluation of metal ions as a catalyst on chemiluminometric sequential injection analysis with luminol-H₂O₂ system」, Talanta, in press, 査読有.
- ② T. Takayanagi, M. Nishiuchi, M. Ousaka, M. Oshima, and S. Motomizu, 「Monitoring of Vitamin C Species in Aqueous Solution by Flow Injection Analysis Coupled with An On-line Separation with Reversed-Phase Column」, Talanta, in press, 査読有.
- ③ T. Takayanagi, Y. Takimoto, A. Ikuta, and S. Motomizu, 「Analysis of Binding Reactions of Ionic Substances to Nonionic Surfactant Micelles」, ISEC2008, 2, 793-798 (2008), 査読有.
- ④ T. Takayanagi, H. Yamashita, S. Motomizu, J. Musijowski, M. Trojanowicz, 「Preconcentration and decomposition of perfluorinated carboxylic acids on an activated charcoal cartridge with sodium

biphenyl reagent and its determination at $\mu\text{g L}^{-1}$ level on the basis of flow injection - fluorimetric detection of fluoride ion], *Talanta*, 74, 1224-1230 (2008), 査読有.

- ⑤ J. Musijowski, M. Trojanowicz, B. Szostek, J.L.F.C. Lima, R. Lapa, H. Yamashita, T. Takayanagi, S. Motomizu, 「Flow-Injection Determination of Total Organic Fluorine with Off-line Defluorination Reaction on a Solid Sorbent Bed」, *Anal. Chim. Acta*, 600, 147-154 (2007), 査読有.

[学会発表] (計 1 1 件)

- ① 高柳俊夫, 西内万聡, 本水昌二, 「薬物の動態解析手法としてのフローインジェクション分析法—水溶液内でのアスコルビン酸の化学種変換を例として—」, 第 2 回高度医療都市を創出する未来技術国際シンポジウム, 2009 年 2 月 5 日, 岡山大学 (岡山) .
- ② T. Takayanagi, M. Nishiuchi, M. Ousaka, M. Oshima, S. Motomizu, 「Monitoring of vitamin C species in aqueous solution by flow injection analysis coupled with an on-line separation with reversed-phase column」, *ICFIA 2008*, 2008 年 10 月 2 日, Nagoya Garden Palace (Nagoya) .
- ③ T. Takayanagi, Y. Inaba, H. Kanzaki, Y. Jyoichi, S. Motomizu, 「Catalytic effect of metal ions on chemiluminometric sequential injection analysis with luminol - H_2O_2 system」, *ICFIA 2008*, 2008 年 9 月 30 日, Nagoya Garden Palace (Nagoya) .
- ④ T. Takayanagi, Y. Takimoto, A. Ikuta, and S. Motomizu, 「Analysis of binding reaction of ionic substances to nonionic surfactant micelles」, *ISEC 2008*, 2008 年 9 月 16 日, Tucson (Arizona, USA) .
- ⑤ 高柳俊夫, 稲葉雄也, 本水昌二, 「ルミノール化学発光シーケンシャルインジェクション分析における各種金属イオンの触媒効果」, 日本分析化学会第 57 年会, 2008 年 9 月 12 日, 福岡大学 (福岡) .
- ⑥ 生田愛有美, 高柳俊夫, 本水昌二, 「キャピラリーゾーン電気泳動法によるミセル結合反応に基づくアルキルイミダゾリウムイオンの分離分析」, 日本分析化学会第 57 年会, 2008 年 9 月 10 日, 福岡大学 (福岡) .
- ⑦ 高柳俊夫, 稲葉雄也, 城市康隆, 本水昌

二, 「化学発光検出シーケンシャルインジェクション分析装置の開発」, 第 12 回岡山リサーチパーク研究・展示発表会, 2008 年 2 月 1 日, 岡山県工業技術センター (岡山) .

- ⑧ T. Takayanagi, H. Yamashita, S. Motomizu, J. Musijowski, and M. Trojanowicz, 「Determination of Perfluorinated Carboxylic Acids by Fluorimetric Flow Injection Analysis of Fluoride Ion after Preconcentration and Decomposition on An Activated Charcoal Cartridge」, *International Symposium on Flow-Based Analysis V*, 2007 年 12 月 16-18 日, Chiang Mai (Thailand)
- ⑨ 高柳俊夫, 生田愛有美, 本水昌二, 「キャピラリーゾーン電気泳動法によるアルキルピリジニウム類の非イオン界面活性剤ミセルへの結合反応解析」, 第 27 回キャピラリー電気泳動シンポジウム, 2007 年 11 月 14 日, クリエート浜松 (浜松) .
- ⑩ 高柳俊夫, 山下裕樹, 本水昌二, Marek A. Trojanowicz, 「フッ化物イオンの蛍光検出 FIA に基づくフルオロ界面活性剤の定量」, 第 68 回分析化学討論会, 2007 年 5 月 19 日, 宇都宮大学 (宇都宮) .
- ⑪ 高柳俊夫, 滝本 優, 本水昌二, 「ダンシルアミノ酸イオンを結合反応プローブとする非イオン界面活性剤ミセルの疎水性媒体としての評価—キャピラリー電気泳動法による電気泳動移動度解析から—」, 第 68 回分析化学討論会, 2007 年 5 月 19 日, 宇都宮大学 (宇都宮) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高柳 俊夫 (TAKAYANAGI TOSHIO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 50263554