

「無機イオンのミセルへの分配挙動 —液体クロマトグラフィーによる解析と評価」

岡田 哲男*

1、はじめに。

ミセル移動相は、有機物の液体クロマトグラフィーでは、次第に一般的なものになりつつある¹⁾。しかし、逆相担体表面のぬれの悪さ、ミセルへの分配、脱離速度の小ささが、ピークのブロードニングなどの原因となり、通常の有機溶媒—水の移動相に比べて分離面では劣ることが指摘されている²⁾。しかし、ミセルへの分配が定量的に評価できる点、保持予測が容易である点、ユニークな選択性が得られる点などで有効な方法であり、実用面では、グラディエント溶出の際の検出器の安定性が高く、カラムの再平衡化に時間がかからないこと、毒性が低く、燃えないことなどを利点として指摘することができる³⁾。

無機イオンのクロマトグラフィーにおけるミセル移動相の利用は一般的ではなく、これまでミセル移動相が有効に利用されたことはほとんどなかった。一つの理由として無機イオンのクロマトグラフィーでは、固定相への分配が分離を支配する系がほとんどで、ミセルへの分配は補助的な役割をしていたに過ぎないことを指摘できる。筆者は、ポリビニルアルコール系の固定相を利用することにより、分離がミセルへの分配により支配される系を実現し、無機陰イオンの分離に関して anti Hofmeister 型の選択性が得られることを示した。⁴⁻⁵⁾

ミセル移動相の他の利点として、無機クロマトグラフィーでの分離を容易にモデル化できる点をあげることができる。多くの有機化合物のミセルに対する分配は、電荷の他その

物質の親油性、親水性のバランスとミセルの性質によって決まるために、分配に関する一般的な規則を見出すことは必ずしも容易ではない。これに対して、無機イオンの場合、イオン性ミセルとの相互作用は静電的なものであり、イオン交換平衡として扱うことができる。分離のモデル化は、無機イオンのミセルへの分配挙動、ミセル共存下での各種平衡を明らかにする上で有用であるだけでなく、保持予測、分離の最適化などにも利用することができる。本稿では、筆者の研究から無機イオンのミセルへの分離挙動、遷移金属イオンの錯生成および酸解離平衡へのミセルの影響などを液体クロマトグラフィーを用いて解析した結果と分離の最適化に利用した例を紹介する。

2、分離モデル。

相律にしたがって考えると、ミセルはあくまでも一つの化学種であり、相ではない。しかし、便宜的にミセルを相（擬相）とみなし、無機イオンの分配を考えることができる。多くの固定相は、程度の差こそあれ、界面活性剤を吸着し、イオン交換樹脂同様の働きをする。これらのことを考慮に入れると、イオンの保持は次式によって表される⁶⁾。

$$1 / (V_r - V_e) = \{ (K_{MW} - 1) / v C_m + 1 \} / (V_s K_{sw} + V_i) \quad (1)$$

ここで、 K_{sw} 、 K_{MW} は、固定相、ミセル相への見かけ上の分配係数、 V_r 、 V_e 、 V_i 、

* 静岡大学教養部 本論文は、藤永太一郎博士の叙勲を記念して御寄稿頂きました。

V_s は、それぞれ保持容量、ミセルが浸透できるカラム内移動相体積、ミセルが浸透できないカラム内移動相体積、固定相体積、 C_m 、 v は、ミセル濃度（界面活性剤濃度と臨界ミセル濃度（CMC）の差）、ミセルの部分モル容量である。分配は、イオン交換平衡として見なせるので、移動相内の塩濃度、その他の移動相内平衡（酸解離、錯形成など）によって影響を受ける。そこで、1式に基づいて分配に影響を及ぼす種々の要因について解析を行った。

3、陰イオンの分配。

1式にしたがって分配係数を算出するには、 $1 / (V_r - V_e)$ を C_m に対してプロットし、その傾きと切片を求める必要がある。しかし、 K_{sw} の大きいイオンでは、このプロットの切片が0に近づき、得られる値の信頼性が低くなる。また、このときCMCの値が正確でないと大きな誤差を与えることになる。したがって、信頼性の高い分配係数を求め、その値を系統的に議論するには、 K_{sw} を小さくする方法を考えなければならない。

そこで、最も簡単な方法として無関係塩の添加を考えた。塩の添加は K_{sw} を小さくし、1式に基づくプロットの切片を大きくし、最終的に得られる分配係数の信頼性を高めることになる⁶⁾。

いくつかの無機アニオンの塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムミセルへの分配に関して得られた値を添加した塩化ナトリウム濃度の逆数に対してプロットすると、図1に示すような直線が得られる。イオン交換が成り立っているときには、分配係数（ K ）とイオン強度（ c ）の間に次式が成り立つ⁷⁾。

$$K = \sigma_0 K_{IE} A_{sp} 1000 / 2 F c$$

ここで、 σ_0 、 K_{IE} 、 A_{sp} 、 F は、それぞれ表面電荷密度、イオン交換平衡定数、イオン交換体の比表面積、ファラデー定数である。したがって、ミセルおよび固定相に対する分配は、いずれもイオン交換と見なすことができる。

図1に示した陰イオンのうち、亜硝酸は弱酸である。したがって、酸解離平衡を考慮する必要があるが、この場合には、見かけ上の分配係数のpH依存性から非解離型、解離型の化学種がそれぞれどのような分配挙動をする

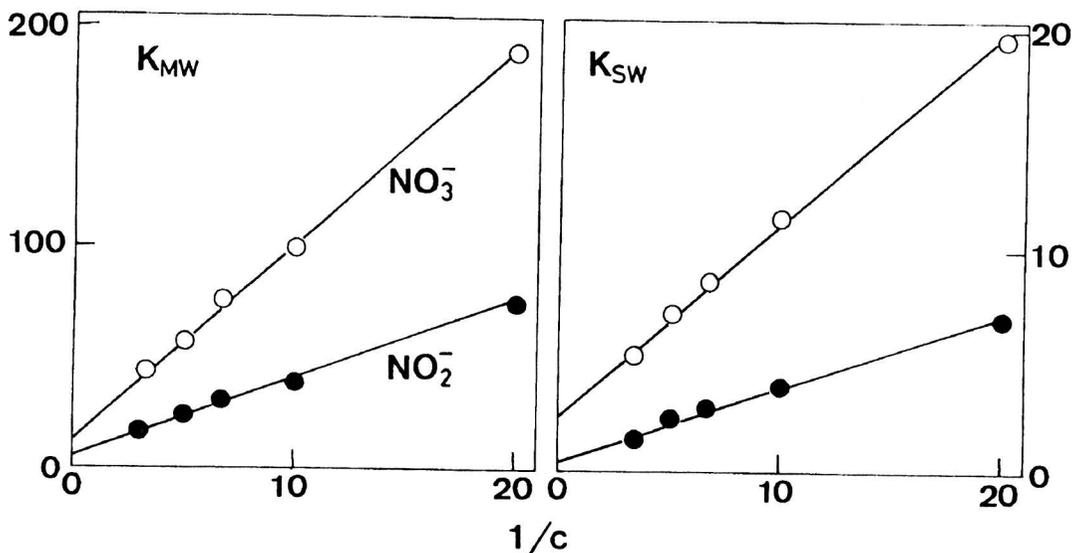


図1 硝酸イオンと亜硝酸イオンのHTACミセルとポリビニルアルコール固定相への分配係数のイオン強度依存性

かを見積ることができる⁸⁾。たとえば、亜硝酸では、ミセルに対して非解離の化学種は分配せず、解離型のもののみが分配する（たとえば、0.1 M NaCl 共存下で $K_{MW} = 3.8$ ）のに対し、ポリビニルアルコールゲル固定相には、むしろ非解離型の亜硝酸が大きく分配され（同一条件下、解離型の $K_{sw} = 3.9$ 、非解離型は $K_{sw} = 9.8$ ）、特異的な相互作用の可能性が示唆された⁶⁾。

4、陽イオンの分配⁹⁾。

陽イオンとして検出の容易な遷移金属イオンを選び、移動相内での酒石酸との錯形成を含め、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) ミセルへの分配について検討した。上述の通り、固定相への分配が大きいイオンの分配係数を正確に算出するには、CMCを正確に求める必要がある。解離状態の対イオン濃度 ($[F]$) とイオン性ミセルのCMCの間には次のような関係が成り立つことが知られている。

$$\log \text{CMC} = -a \log [F] + b \quad (2)$$

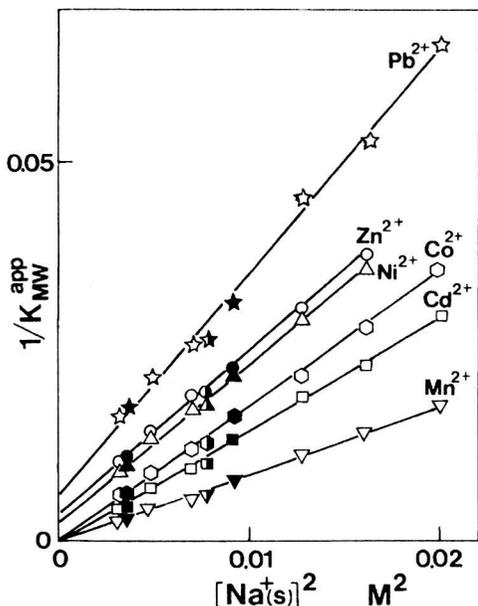
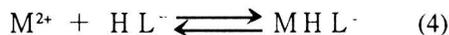
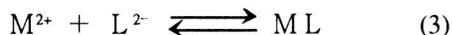


図2 5式に基づくプロット。SDSミセルへの分配の例。

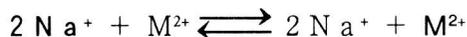
この式の a と b を実験値から算出し、実験条件下での SDS の CMC を計算した。ミセル/バルク溶液、溶液/固定相界面で、イオン交換平衡が成り立っており、また酒石酸と遷移金属イオン間の錯生成平衡が次の式で表されるとする。



ここで、 L^{2-} と HL^{-} はそれぞれ 2 価、1 価の酒石酸イオンを表す。3 式、4 式の錯生成平衡定数をそれぞれ β_L 、 β_{HL} すると、見かけ上の分配定数 (K_{app}) は次式で表される。

$$1/K_{app} = [Na^+]^2 \{ 1 + (\beta_{HL} [H^+] / K_2 + \beta_L) [L^{2-}] \} / (K_{IE} [Na^+]^2) \quad (5)$$

ここで、 $[Na^+]$ は固定相またはミセル相中の Na^+ 濃度、 K_2 は酒石酸の第二解離定数、 K_{IE} は次式で表されるイオン交換平衡定数である。



5 式から pH が一定であれば、 $1 / (K_{app} [Na^+]^2)$ が、 $[L^{2-}]$ に対して直線的に変化することが予想される。図 2 および図 3 にミセルへの分配、固定相への分配に関して得

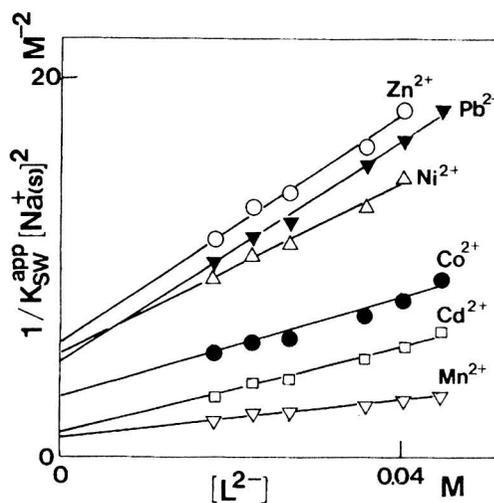


図3 5式に基づくプロット。ODS固定相への分配の例。

られた結果を示す。ミセルへの分配は図2に示すように $1/K_{app}$ と $[Na]^2$ 間に直線関係が成り立ち、分配係数は $[L^2]$ によって変化しないことがわかる。すなわち、ミセルへの遷移金属イオンの分配は、酒石酸による錯形成によって影響を受けていない。このことは、SDSミセル表面の負の電荷により説明できる。非解離、解離の酒石酸共にSDSミセルには分配されないため、pH滴定などによって、解離定数の変化は検出できないが、既に求められているSDSミセルの負の表面ポテンシャル (-134mV) から、負電荷を持つイオン種ほどミセル表面から排除されることが予想される。したがって、ミセル表面での酒石酸の解離定数は、バルク溶液中で求められるものよりもかなり小さくなっていることが予測できる。たとえば、pH=4.35で、酒石酸はほぼ50% 2価の陰イオンになっているが、ミセルの表面荷電によりpK

2が1大きくなっているとすると、わずかに4%だけが2価の陰イオンとして存在し、遷移金属イオンとの錯形成はほとんど起きないものと考えられる。

これに対して、固定相への分配は5式に従い、錯形成とイオン交換の両方による影響されていることがわかる。図3に示す関係からは、 β_L 、 β_{HL} をそれぞれ算出することはできないが、移動相のpHを変化させたときの保持変化からこれらの値を計算することができる。

5、分離の最適化。

上述の結果を用いて分離の最適化が可能である。遷移金属イオンの分離では、酒石酸濃度、pH、SDS濃度の3つの実験条件を最適化した⁹⁾。分離対象として、Fe(III)、Cu(II)、Pb(II)、Co(II)、Ni(II)、Mn(II)、

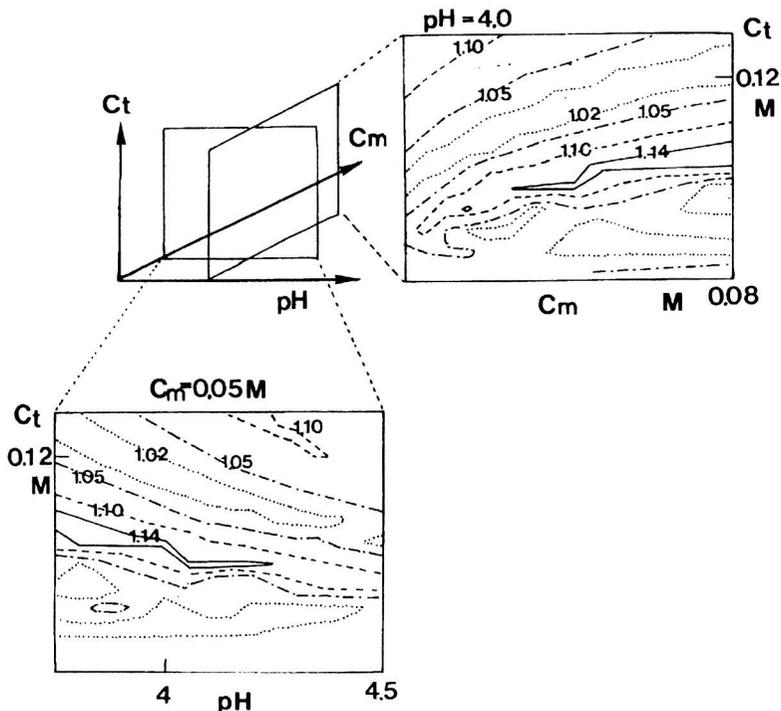


図4 遷移金属イオンの分離の最適化。最大の最小分離比の酒石酸濃度、SDSミセル濃度、pHによる変化。

Cd(II)、Zn(II)の8種類の遷移金属イオンを選んだ。しかし、Fe(III)、Cu(II)は、酒石酸存在下では、保持が小さく定量的なデータを与えなかったので分離の最適化の対象から除外した。しかし、これらはどのような条件下でも他の金属イオンからは完全に分離されたので、分離上問題とはならなかった。したがって、上記6種類のイオンの同時分離について、最小分離比をモデルに基づいて計算し、最大の最小分離比を与える移動相条件をシンプレックス法により決定した。図4に、等最小分離比曲線を求めた一例を示す。3次元空間表記になるためにpH = 4.0とCm = 0.05Mでの断面を示した。ミセルの存在が必ずしも必要ないのではないかと指摘もあると思われるが、図4の結果から適当な濃度のミセルが存在するときにより大きい最小分離比が得られていることがわかる。したがって、この場合にはミセルの存在が分離を向上させていると考えることができる。いくつかの最適計算結果から最も短い分析時間を

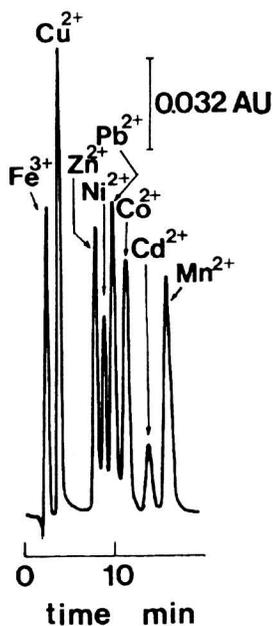


図5 最適化の結果を用いた遷移金属イオンの分離。検出、PARによるポストカラム反応後540nmでの可視検出。

与える結果を選び、これを最適の実験条件とした。図5にこの条件で得られたクロマトグラムを示す。

また、HTACミセルと塩化ナトリウムを含む移動相を用いて無機アニオンとフェノール類の同時分離を試み、上述のモデルに基づいて分離を最適化した。詳細は省略するが、図6に示すような結果が得られた¹⁰⁾。

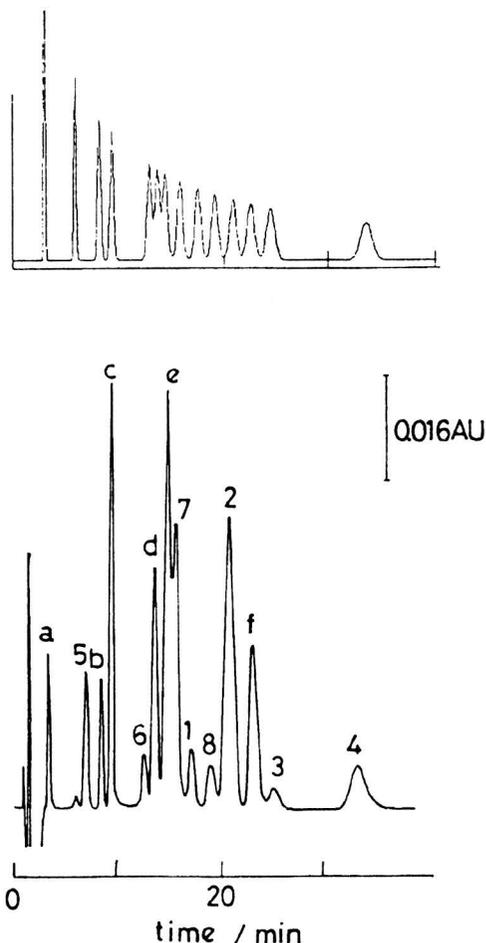


図6 最適化の結果を用いたHTACミセルによるフェノールと陰イオンの分離（下図）と予測クロマトグラム（上図）。検出、UV(210nm)。1, フェノール；2, p-クレゾール；3, p-エチルフェノール；4, p-tert-ブチルフェノール；5, p-ヒドロキシベンジルアルコール；6, p-ヒドロキシベンズアルデヒド；7, レゾルシノール；8, p-ニトロフェノール；a, IO_3^- ；b, BrO_3^- ；c, NO_2^- ；d, Br^- ；e, NO_3^- ；f, I^- 。

このように、ミセル移動相を用いる無機イオンのクロマトグラフィーでは、(1) ミセルへの分配はイオン交換平衡として取扱が可能であること、(2) ミセルの表面荷電により溶液内平衡が影響されるが、多くの場合クロマトグラフィーの結果を解析することにより定量的に解釈できること、(3) SDSミセルへの遷移金属イオンの分配に関して錯生成が余り効果を持たないこと、(4) 1-3の結果を含めてモデルを構築することにより保持予測、分離の最適化が容易になること、(5) ミセルの存在によって分離が向上する可能性があることなどが明らかになった。

参考文献

1. D. W. Armstrong, *Sep. Purif. Methods*, 14(1985)213.
2. M. G. Khaledi, *Anal. Chem.* 60(1988)876.
3. J. G. Dorsey, *ACS Symp. Ser.* 342(1987)104.
4. T. Okada, *Anal. Chem.* 60(1988)1511.
5. T. Okada, *Anal. Chem.* 60(1988)2116.
6. T. Okada, *J. Chromatogr.* 538(1991)341.
7. R. A. Hux, F. F. Cantwell, *Anal. Chem.* 56(1984)1258.
8. T. Okada, *Anal. Chim. Acta*, 230(1990)9.
9. T. Okada, *Anal. Chem.* 64(1992)589.
10. T. Okada, *Anal. Sci.* 9(1993)59.