

ディビジョン番号	10
ディビジョン名	分析化学

大項目	1. 分析化学
中項目	1-11. 分離・抽出・分析試薬の設計
小項目	1-11-3. 分離媒体

概要（200字以内）	
<p>通常の有機溶媒に加え、近年、環境や健康への配慮から種々の分離媒体が利用されている。それらは、超臨界流体、逆ミセル・マイクロエマルジョン、マイクロカプセル、イオン液体などである。金属イオンや無機イオンは従来より分離対象とされてきたが、近年は、タンパク質、ペプチド、DNAなどの分離が盛んに研究されている。選択性の向上に向け、分子設計が進歩している。キラル分離は、なお関心の高い課題である。分子設計には、分子動力学シミュレーションの利用が研究されている。</p>	
現状と最前線	
<p>溶媒抽出やクロマトグラフィーに利用される分離媒体（主に溶媒）について、現状をまとめる。溶媒は分配定数や生成定数、会合定数を決定し、分離効率を支配する要因の一つである。近年、従来使用されてきた有機溶媒のうち、クロロホルムなどのハロゲンを含むものは使用が限定されている。それに替わり、超臨界流体やイオン液体の利用が検討されている。また、マイクロカプセルや分子鑄型、液晶など、構造を有する機能性媒体の開発も研究されている。</p> <p>① 超臨界流体</p> <p>環境にやさしい分離媒体として、コーヒーの脱カフェインやホップ成分の抽出などに利用されている。分子の溶解性は、圧力と温度を制御することで調節できる点が大きな特徴である。二酸化炭素は、臨界温度(304.1K)および臨界圧力(7.34MPa)が比較的穏やかであり、化学的に不活性で、高純度のものが安価に入手できることから、広く使用されている。しかし、極性が小さいため、極性分子を抽出する際は、メタノールやアセトニトリルが添加される。フッ素置換の界面活性剤を添加して逆ミセルを形成させ、極性分子を抽出することもある。超臨界水は、臨界温度、臨界圧力ともに二酸化炭素より高いが、多くの有機化合物を溶解できる。抽出後の廃液処理が不要で、濃縮のための逆抽出も必要ない。HPLCやGCなどとのオンライン化が可能である。しかし、溶解力は、一般の有機溶媒に比べて弱い。耐圧性の容器類が必要である。水相から抽出する場合は、二酸化炭素の溶解のため、pHが約3となる。</p>	

最近の応用例としては、土壌中のダイオキシンなどの抽出や、核廃棄物汚染（ウラン）の抽出除去などがある。

②ミセル・マイクロエマルジョン

逆ミセルおよび w/o マイクロエマルジョンは、10-100nm の水相コアを界面活性剤が取り囲んだ一種の超分子抽出試薬が有機相に分散した状態とみなすことができる。用いられる界面活性剤は、親水部が小さくて疎水部の大きいメガホン型のものが理想的で、陰イオン性のジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸イオン（AOT）や陽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（CTAB）が繁用される。近年、リン酸エステル型の界面活性剤（ジオレイルリン酸やジトリデシルリン酸）も開発されている。マイクロエマルジョンを安定に生成させるために、ブタノールやペンタノールの中鎖のアルコールが添加されることもある。これらのナノカプセル状の球体は、界面活性剤の電荷と反対の電荷のイオンを水相コア内に抽出できる。近年、水相からタンパク質を抽出できることで注目を浴びた。当初、静電的な相互作用に加え、サイズ選択性もあると考えられたが、その効果は明確ではない。しかし、AOT とリン酸エステル型の界面活性剤を混合して用いることにより、タンパク質の選択的な抽出が達成されている。二本鎖の疎水性第四級アンモニウムイオンにより、DNA の抽出も実現されている。

③マイクロカプセル

マイクロカプセル型試薬が最初に金属イオンの溶媒抽出に応用されて以来約 20 年を経るが、未だ研究例は多くはない。しかし、使用する抽出試薬や溶媒が少なく、抽出速度も速く、分離回収が容易で、繰り返しの使用も可能であることから、産業面での利用が期待される。

④イオン液体

室温で液状の有機物塩であり、蒸気圧が低く、沸点が高く、水と混じり合わず、有機物の溶解性が高いものが開発され、近年、新しい分離媒体として期待されている。溶解性は、トルエンと同程度のものもあり、従来の有機溶媒に匹敵する。短所としては、水と反応して分解するものがあること、精製が容易ではないこと、イオン交換のため逆抽出が困難なことがある。また、現状ではコストが割高である。 固相抽出系は微量試料に対応し、自動化が容易であるため有効である。分子鑄型の開発や表面機能の選択性の向上は、今後も継続されるであろう。

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

1) 化学平衡を打ち破るための研究のスタート（界面のシャッター機能をもたらす界面活性剤の開発など）、2) 生体分子分離に最適な分離媒体の開発研究の振興

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

1) 外場に応答して機能の制御が可能な新媒体の開発、2) 完全キラル分離が可能なキラル選別媒体、3) 環境に負荷のかからない新媒体の開発。

キーワード

超臨界液体、逆ミセル、マイクロエマルジョン、マイクロカプセル、イオン液体

（執筆者：渡會 仁）