報 文

レーザー多光子イオン化法を用いる油/水界面の 芳香族分子の高感度分析

井上 高教^{®1}, 西 弘敏¹, 北浦 稔之¹, 倉内 芳秋¹, 大賀 一也¹

Highly Sensitive Determination of Aromatic Molecules in the Interface Region of an Oil/Water System Using Laser Two-Photon Ionization

Takanori INOUE¹, Hirotoshi NISHI¹, Toshiyuki KITAUIRA¹,
Yoshiaki KURAUCHI¹ and Kazuya OHGA¹

¹ Department of Applied Chemistry, Oita University, 700, Dannoharu, Oita-shi, Oita 870-1192

(Received 17 December 2004, Accepted 4 April 2005)

A laser multi-photon ionization technique has been applied to an interface region in two-phase systems (*n*-octane/water). The Laser irradiated the interface under total reflection condition from the oil phase, and the photo-ionization signal was caused by water region. Pyrene stayed at the oil/water interface, and the amount of Pyrenesulfonic acid at the interface was very small. Other aromatic molecules, naphthalene derivatives and benzene derivatives, were also applied to this technique. The pH and the surfactant dependence also exhibited that the non-ionic molecules stayed at the oil/water interface. Upon lower the pH, the protonated aromatic molecules increased and overall dissolving process decelerated. With increasing the anionic and cationic surfactant concentrations, the photo-ionization current gradually decreased. The surfactant and aromatic molecules formed into micelles in the bulk water region. Photo-ionization is a potential tool for investigating the phenomena of a two-phase system.

Keywords : multi photon ionization ; oil/water interface ; aromatic molecule ; surfactant.

1 緒 言

レーザー光は優れた単色性、指向性と高輝度を持つ光源であり、様々な分析化学的応用がなされている。レーザー多光子イオン化法は、吸光性分子にイオン化しきい値以上のエネルギーを与えてイオン化し、電流として検出する簡単な高感度計測方法である。無極性溶媒や極性溶媒中の芳香族分子を ppb~ppt レベルで検出できることが報告されている¹⁾²⁾。またこの方法は、水溶液表面にも応用され、水表面における芳香族分子の吸着解離過程を直接に測定している³⁾。

一方、液液界面は、合成反応や生化学反応など化学反応

の重要な場であるが、その界面領域が非常に小さく、存在する分子の量も少なくなるので、検出は困難になる。最近には様々な手法を用いて、その界面領域の直接検出が多く報告されている^{4)~9)}。吸収法の応用、時間分解を含めた蛍光法、第二高調波発生法や弾性散乱法など、レーザーや全反射法との組み合わせも多く、界面近傍に存在する分子の検出と、その吸着量と配向状態の解析や界面そのものの解析がされている。

本研究においては、レーザー多光子イオン化法を用いて、水/油界面の水相側に存在する芳香族分子を高感度に検出できることを目的とし、濃度、pH と界面活性剤濃度依存性を検討した。

¹ 大分大学工学部応用化学科: 870-1192 大分県大分市旦野原 700

Fig. 1 Schematic diagram of photo-ionization measurement system

2 実 験

Fig. 1 に装置図を示す。励起光として窒素レーザー (Oriel 79110, 337 nm, 5 ns, 繰り返し 10 Hz) を用い、直径 2 mm のピンホールを通し、レンズで界面に集光した。入射角度はオクタン/水界面で 85 度になるように、また、セルの中央で電極中央の真下に照射されるように調整した。界面でのレーザー強度は 0.8 mJ/pulse であった。ステンレス製電極 (φ5 mm) を間隔 5 mm で配し、その中心に界面を形成した。油相側電極に高電圧 (Stanford Research System 製, PS350) を +1 kV 印加し、そのときの水相側電極に流れる電流量を電流計 (Keithley 6517) で測定し、これらの操作を 8 回繰り返し、平均値を信号値とした。溶液セルは 2 面石英製 (10 × 20 mm) を用いた。セルの内壁にテフロン処理を施し、疎水性とした。テフロン (AF1600, DuPont 製) のフロリナート (FC72, 住友 3M 製) 溶液 0.5 wt% を内壁に塗布し、乾燥し、この操作を 2~3 回繰り返した。水相はセルの下側に、油相はセルの上側に入れた。界面は上に凸の状態になるので、その中心にレーザー光を照射した。

溶質分子として、pyrene, anthracene, 8-anilino-1-naphthalenesulfonic acid (ANS), sodium 8-anilino-1-naphthalene sulfate (ANSNa), sodium dodecyl benzene sulfate, sodium benzenesulfate, Rhodamine B は関東化学製をそのまま用い、sodium 1-pyrene sulfate, tetrakisodium 1,3,6,8-pyrenetetrasulfate と 9-anthracenepropionic acid は molecular probes を用いた。また、界面活性剤として、アニオン性は sodium dodecyl sulfate を、カチオン性として hexadecyltrimethylammonium chloride (和光純薬製) をそのまま用いた。水はイオン交換水を蒸留したものを、*n*-

octane は特級試薬を蒸留したものをを用いた。溶質分子は水溶液で調製し、セルに入れ、その上にオクタン溶媒を静かに載せ、界面を形成した。

3 結果と考察

3.1 イオン化電流値

レーザーは、油/水界面で全反射しており、界面で発生するエバネッセント波により水相側に存在する芳香族化合物の溶質分子が励起され、イオン化して、その過渡電流が測定されている。油相に (+) の高電圧を印加した場合イオン化信号は得られるが、(-) を印加した場合は得られなかった。ここでは、レーザー照射により生成した電荷種を 1 秒間の平均電流値として計測した。

レーザーを照射すると電流値が得られ、溶質を含まない純水/*n*-octane では、レーザー照射前が平均で 0.80 (±0.05) pA, レーザー照射後が 1.60 (±0.07) pA であり、このレーザー照射後の値を空試験電流量とした。溶質分子としてピレンスルホン酸を 5.9×10^{-8} M となるように水相に加えると、レーザー照射前の信号は変わらないものの、レーザー照射後は、38.20 (±0.07) pA の電流値が得られた。この信号から空試験電流量 (1.60 pA) を差し引き、(36.4 pA) をピレンスルホン酸のイオン化信号値とした。

溶質分子は水相に溶かしており、イオン化測定後、水相と油相を分液し、それぞれを吸収法と蛍光法により測定し、水相は調製した濃度であることを、油相には全く溶解していないことを確認した。また、全反射により発生するエバネッセント波の強度が $1/e$ になるのは、337 nm の場合 78 nm であり、イオン化は段階的 2 光子過程であり、そのイオン化信号強度の減衰は更に大きくなり、 $1/e^2$ に

なるのは 39 nm になる. また電子の脱出深さを考慮すると, その深さ以下の界面の近傍領域を測定していることになり, 界面選択性の高い手法であると言える.

3・2 濃度依存性

Fig. 2a にピレン水溶液/オクタン界面のイオン化信号の

Fig. 2 The photoionization current from water/oil interface as a function of pyrene concentration in the aqueous phase

(a) is the logarithmic plot and (b) linear plot. The solid line in (b) is the best fit to a Langmuir isotherm for adsorption to oil/water interface.

ピレン濃度依存性を示す. 縦軸は空試験電流量を差し引いた電流値をプロットしている. 1×10^{-9} M のとき, SB 比が 1.9, SN 比が 21 であり, 非常に高感度な方法であることが分かる. 10^{-7} M 以上の濃度では, Fig. 2b に示すように, ラングミュア型の吸着等温式に従う結果になった. そこで, 吸着平衡定数を次式から求め, 結果を Table 1 に示す.

$$I = KI_0C/(1 + KC) \quad (1)$$

ここで, C は水相中の溶質分子の濃度, K は界面への吸着の程度を示し, I_0 値は, 飽和吸着量に相当するが, 測定量がイオン化信号量なので, 入射角度やレーザー強度が一定の場合, イオン化効率の程度を示すと考えられる. Table 1 に示すように, ベンゼン環の少ない芳香族分子は I_0 値が小さいが, ピレンなどでは I_0 値は大きく, イオン化しやすいことが分かる. ピレンなどの非解離性分子ほど K 値は大きく, 解離性のピレンスルホン酸などでは K 値が小さい. ピレンなどは水に溶解難い性質があるので界面に集まりやすく, 解離した芳香族分子は界面には集まり難く, 界面から水相深い所に存在することが示唆される. この解離性分子/非解離分子の K 値の違いは分子種によって大きく異なるものの, ナフタレン環やベンゼン環を有する芳香族分子のイオン化信号と K 値からも同様に示唆される. ANS と ANSNa の場合, 原因は不明であるが, 異なる日に 3 度実験を行ったが, K 値が 6 けた異なる結果となった.

3・3 pH 依存性と界面活性剤添加効果

カルボキシル基を有するアントラセンプロピオン酸は, 水溶液の pH を調整することで, 解離体と非解離体にすることができる. 水相側の pH を緩衝溶液でコントロールしたときのイオン化信号の pH 依存性を Fig. 3 に示す. アントラセンプロピオン酸の pK_a と考えられる 5.0 を境に, 低 pH では, アントラセンプロピオン酸は非解離体となり, 界面近傍に高濃度で存在するようになり, 高いイオン化信号を示した. 一方, 高 pH では, 解離体となり, 水に易溶

Table 1 The Langmuir adsorption coefficient K and I_0 for various aromatic molecules

Analyte	$K/1 \text{ mol}^{-1}$	I_0/pA
Pyrene	4.3×10^7	6.6
1-pyrene sulfonic acid sodium salt	3.9×10^5	6.4
1,3,6,8-pyrenetetrasulfonic acid tetrakisodium salt	1.7×10^5	5.8
Rhodamine B	8.2×10^6	5.1
8-anilino-1-naphthalenesulfonic acid (ANS)	3.0×10^8	6.6
Sodium 8-anilino-1-naphthalene sulfate (ANSNa)	3.8×10^2	2.5
Dodecyl benzene sulfonic acid sodium salt	2.7×10^5	2.8
Benzenesulfonic acid sodium salt	1.1×10^5	3.3

Fig. 3 The photoionization current as a function of pH in the aqueous phase

The aqueous phase consisted of 10^{-6} M 9-Anthracene-propionic acid.

性となるため、界面近傍の濃度が低くなり、イオン化信号も低い値になった。

非解離体の芳香族分子は、界面近傍に集まることが分かったので、界面活性剤を加え、ミセル形成し、水相に易溶性とした。Fig. 4 にピレンをプローブの溶質分子とした場合のイオン化信号の界面活性剤濃度依存性を示す。界面活性剤のみでは、高濃度でもイオン化信号は得られず、バックグラウンド信号と同じレベルであった。臨界ミセル濃度 (CMC) を境にして、イオン化信号の増減が見られる。ミセルを形成すると、芳香族分子がその中に包接され、界面から遠ざかるので、イオン化信号は低い値になった。アニオン性とカチオン性界面活性剤の両者でわずかな違いはあるものの同様の傾向が認められた。

以上のように、レーザー多光子イオン化法を液液界面に適用し、水相側の界面近傍の溶質分子の分析が可能であることが分かった。その検出下限は 10^{-9} M 程度と高感度な手法となり得ることが分かった。更に水相の pH の変化に伴う分子の吸着過程を測定することができ、界面における pK_a の直接測定の可能性があることを示している。界面活性剤の添加によるイオン化信号の変化も、界面の吸着などの動的効果を直接にモニタリングする手法として有効である。

文 献

1) Yao, Q., T. Inoue, T. Ogawa: *Anal. Sci.*, **12**, 691 (1996).

Fig. 4 The photoionization current as a function of surfactant concentration in the aqueous phase

The aqueous phase consisted of 10^{-7} M pyrene as a probe molecular and (a): hexadecyltrimethylammonium chloride and (b) sodium dodecyl sulfate as a surfactant.

- 2) T. Ogawa, M. Sato, M. Tachibana, K. Ideta, T. Inoue, K. Nakashima: *Anal. Chim. Acta*, **299**, 355 (1995).
- 3) H. Kawazumi, T. Kaieda, K. Ohmukai, M. Sato, T. Inoue, T. Ogawa: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 49 (1997).
- 4) M. A. Jones, P. W. Bohn: *Anal. Chem.*, **72**, 3776 (2000).
- 5) N. Fujiwara, S. Tsukahara, H. Watarai: *Langmuir*, **17**, 5337 (2001).
- 6) A. Yamaguchi, T. Uchida, N. Teramae, H. Kaneta: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 85 (1997).
- 7) S. Ishizaka, S. Kinoshita, Y. Nishijima, N. Kitamura: *Anal. Chem.*, **22**, 6035 (2003).
- 8) Z. Zhang, I. Tsuyumoto, S. Takahashi, T. Kitamori, T. Sawada: *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4163 (1997).
- 9) A. Gajraj, R. Y. Ofoli: *Langmuir*, **16**, 8085 (2000).

要 旨

油相側に高電圧を印加したオクタン/水溶液界面に紫外線パルスレーザーを全反射で照射し、イオン化電流値を測定することができた。エバネッセント波で芳香族分子がイオン化され、数十 nm の深さに存在する分子からの信号である。 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ M の濃度範囲で検出が可能であり、高感度であった。ベンゼン環を多く持つピレンなどの芳香族分子がイオン化効率も高い傾向にあった。濃度依存性より Langmuir 吸着等温式の飽和吸着量と吸着平衡定数を求めると、水中で解離し難い芳香族分子のほうが界面への吸着が強くなることが分かった。アントラセンプロピオン酸を用いて水相の pH を調整すると、 pK_a を前後に解離体と非解離体で、界面近傍の濃度分布の違いを明確にでき、非解離体は界面付近に高い濃度で分布していた。また、界面活性剤の添加により、臨界ミセル濃度以上で界面付近の濃度の減少を測定できた。