ミセル溶液を用いる界面動電クロマトグラフィー による芳香族スルフィド類の分離

(1985年11月21日受理)

大塚 浩二*・寺 部 茂・安藤 貞一

中空毛细管管内における界面動電現象を利用したミセル可溶化クロマトグラフィーによる7種のアルキルフェニルスルフィド(アルキル基:メチル, エチル, プロピル, イソプロピル, ブチル, イソブチル, s-ブチル)と4種のアルキルベンジルスルフィド(アルキル基:メチル, エチル, プロピル, イソプロピル)の分離について検討した。分離カラムに内径 0.05 mm, 有効長 750 mm の熔融石英管を, またクロマトグラフィー溶液に $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸ドデシルナトリウム(SDS)水溶液(pH 7.0)を用い, 室温で分離を試みたところ, 1対の試料が分離できなかったがほかの9種は分離された。界面活性剤には硫酸テトラデシルナトリウム(STS)も用いたが, SDSの場合ほどよい分離は得られなかった。35°Cにおける各試料の水相-ミセル相間の分配係数を, SDS, STS それぞれについて計算した。その結果, 両界面活性剤の間にはほとんど差は認められなかった。クロマトグラフィー溶液に $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS水溶液(pH 7.0)とメタノールとの混合溶液(80:20)を用いたところ, 内径 0.05 mm, 有効長 500 mm のカラムで, 芳香族スルフィド 10 種がベースライン分離された。この場合と水溶液のみの系の場合とは, 重なったピークは異なり, 全般的な分離の程度はメタノールを含む系の方がよかった。

1 緒 言

通常のクロマトグラフィーでは, 溶質の分配に関与する二つの相のうちの一方は分離カラム内に固定されており(固定相), もう一つの相(移動相)がその固定相の空隙を流れていくという形式をとっている。しかし, このような形式はクロマトグラフィーにとって必要条件ではなく, 二相間に相対的な移動があればよい。また, 二相の間に溶質の分配が可能であるならば, 二相が混じり合わずに存在することも必須ではない。すなわち, それらの二相は, 溶媒と, 相と呼ぶには必ずしも適当ではないミセルあるいは場合によっては分子のようなものであってもよい。界面動電クロマトグラフィー(Electrokinetic Chromatography)^{1)~5)}はこのような概念に基づいた新しい形式の液体クロマトグラフィーであり, カラム内に固定された相を必要とせず, イオン性界面活性剤のミセル溶液あるいはイオン性官能基を導入した β -シクロデキストリン(以下 β -CDと略記する)の水溶液のような均一溶液の

みを満たし, 毛细管ゾーン電気泳動^{6)~8)}の手法を用いてクロマトグラフィーを行なうものである。

たとえば, ミセル溶液を用いる界面動電クロマトグラフィー^{1)~4)}では, イオン性界面活性剤溶液を満たした熔融石英毛细管の両端間に直流高電圧を印加すると, 電気浸透流が発生し溶液全体は一方の電極に向かって移動する。一方, ミセルは電荷をもっているために電気泳動効果を受け, 電気浸透流とは異なった速度で移動する。実験条件下では, ミセルの電気泳動速度は電気浸透流速とは向きが逆でその大きさは小さいことから, 結果的にはミセルも溶液全体と同じ向きに移動する。溶質を毛细管の一端に注入すると, 溶質はミセル可溶化現象によって水相とミセル相とに分配されるので, クロマトグラフィー条件が成立する。ミセルは平衡状態でのみ存在する擬相(pseudophase)であるが, 本法は液-液分配クロマトグラフィーの一種とみなすこともできる。このようなミセル溶液を用いる界面動電クロマトグラフィーの原理は, 中川⁹⁾によって提案されたものである。本法は, ミセル可溶化現象を分離機構とする液体クロマトグラフィーであり, 著者らはこの手法に対してとくに「ミセル可溶化クロマトグラフィー (Mi-

京都大学工学部工業化学教室, 606 京都市左京区吉田本町

- 1) S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, T. Ando, *Anal. Chem.*, **56**, 111(1984).
- 2) S. Terabe, K. Otsuka, T. Ando, *ibid.*, **57**, 834(1985).
- 3) K. Otsuka, S. Terabe, T. Ando, *J. Chromatogr.*, **332**, 219(1985).
- 4) K. Otsuka, S. Terabe, T. Ando, *ibid.*, **348**, 39(1985).
- 5) S. Terabe, H. Ozaki, K. Otsuka, T. Ando, *ibid.*, **332**, 211(1985).

- 6) F. E. P. Mikkers, F. M. Everaerts, Th. P. E. M. Verheggen, *J. Chromatogr.*, **169**, 11(1979).
- 7) J. W. Jorgenson, K. D. Lukacs, *Anal. Chem.*, **53**, 1298(1981).
- 8) T. Tsuda, K. Nomura, G. Nakagawa, *J. Chromatogr.*, **264**, 385(1983).
- 9) 中川俊夫, 日本化学会コロイドおよび界面化学部会ニュースレター, **6**(3), 1(1981).

cellar Solubilization Chromatography)」という名称を用いる。

界面動電クロマトグラフィーにおける水相は、従来の高速液体クロマトグラフィー（以下 HPLC と略記する）での移動相に相当するが、それを移動させるのには上に述べたように電気浸透流を利用する。電気浸透流の速度分布は、カラム内径が電気二重層の厚さにくらべて十分に大きい場合にはほぼ栓流であるとみなせる¹⁰⁾。このことは、移動相の流れによるバンドの広がりやぎわめて低く抑えられることを意味している。実際、内径 0.05 mm、長さ 500 mm のカラムを用いたミセル可溶性クロマトグラフィーでは、25 万段程度の理論段数が容易に得られた²⁾。この理論段数は、一理論段高さにすると $2\mu\text{m}$ となり、換算理論段高は 0.04 という低い値になる。このように低い換算段高が得られるのは、電気浸透流が栓流に近いということと、カラム内に固定された相がないことによる。また、界面動電クロマトグラフィーでは、電気的に中性な試料の保持時間は、電気浸透流速とミセルあるいは β -CD 誘導体の電気泳動速度とによって決定される範囲内に限定される^{11,12)}という特徴がある。さらに、本手法は、電気泳動とクロマトグラフィーの双方の性質を合わせもち、電気的に中性な試料をも電気泳動的に分離することを可能にしたといえる。

著者らは、ミセル可溶性クロマトグラフィーに関する基礎的な性質の検討結果についてすでに報告した^{11,12)}。また、その応用例として、フェニルチオヒダントイン-アミノ酸 22 種の分離³⁾とフェノールを含むクロロフェノール類 20 種の分離⁴⁾とを検討し、本法の高い分離効率を示した。この場合、いくつかの溶質はイオン化していると考えられるが、保持挙動の検討にあたっては一部イオン化して電荷を帯びた試料自身の電気泳動効果についても考察した。また、 β -CD 誘導体を用いた界面動電クロマトグラフィーとして、 β -CD にカルボキシメチル基を導入した 2-O-カルボキシメチル- β -シクロデキストリンの水溶液を用いた例を報告した⁵⁾。

本論文では、ミセル可溶性クロマトグラフィーの応用例として、芳香族スルフィド類の分離を試みた結果について報告する。スルフィドは、環境化学、生化学、また有機合成化学の分野において重要な物質であり、その分離分析は重要な課題である。数種のスルフィドを逆相 HPLC で分離した例については若干の報告^{11,12)}があるが、系統的な分離例は見られない。近年、高柳ら¹³⁾は、配位子交換 HPLC によるジアルキルスルフィド類の分離を報告した。しかし、芳香族スルフィド類の HPLC による分離については報告がない。ここでは、アルキルフェニルスルフィド 7 種とアルキルベンジルスルフィド 4 種の計 11 種の芳香族スルフィドを試料とし、ミセル水溶液系での分離を検討した。合わせて、各試料の水相-ミセル相間の分配係数を計算した。また、クロマトグラフィー溶液にミセル水溶液と有機溶媒との混合溶液を用いる系についても若干の検討を行なった。

2 実 験

2.1 装 置

分離用毛細管には、内径 0.05 mm、長さ 650 mm、または 900 mm の熔融石英管 (Scientific Glass Engineering, Inc.) を用い、一端から 150 mm のところでその被覆樹脂を取り除いてオンカラム法によって UV 吸収を測定した。検出器には、紫外分光吸収検出器 UVIDEC-100-II 型または UVIDEC-100-V 型 (日本分光工業) を使用した。前者の場合、電気回路に修正を加えて応答時間が約 0.1 秒となるように調整した。検出には、210 nm における吸収を利用した。高電圧直流安定化電源には、LG 40 R 3.5 型 (Glassman High Voltage, Inc.) および等速電気泳動分析装置 IP-2A 型 (島津製作所) の電源部を使用した。データ処理装置には、クロマトバック C-R 3A 型 (島津製作所) を使用した。なお、装置の詳細についてはすでに報告した¹⁾。

2.2 試 薬

界面活性剤には、アニオン界面活性剤である硫酸ドデシルナトリウム (以下 SDS と略記する) (半井化学薬品難溶性タンパク質研究用) および硫酸テトラデシルナトリウム (以下 STS と略記する) (日光ケミカルズ) の 2 種を用い、これらを $0.05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸二水素ナトリウム水溶液と $0.025\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 四ホウ酸ナトリウム水溶液とを混合して pH 7.0 に調整した緩衝液に溶解して、ミセル溶液を調製した。ミセル水溶液-メタノール混合溶液系の場合には、上に述べたミセル水溶液にメタノール (半井化学薬品液体クロマトグラフ用) を混合してクロマトグラフィー溶液とした。試料に用いた芳香族スルフィドは、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、および s-ブチルのアルキルフェニルスルフィド 7 種と、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、およびイソプロピルのアルキルベンジルスルフィド 4 種であり、このうちメチルフェニルスルフィドは市販のもの (和光純薬工業特級) をそのまま使用し、ほかのものは当研究室で合成したものを使用した。試料はすべてメタノール溶液とし、その濃度はそれぞれのスルフィドについて $1\mu\text{l}/\text{ml}$ である。

2.3 実験操作

試料注入には、試料溶液の入った容器に分離用毛細管の一端を挿入し、その容器を毛細管の他端の液面よりも約 3 cm 高い位置に上げて 5~20 秒間保持することによって管内に吸入させる方法を使用した。試料注入後、試料溶液中の毛細管をクロマトグラフィー溶液の入ったビーカーに戻し、高電圧を印加してクロマトグラフィーを行なった。実験は通常室温で行なったが、温度制御をする場合には、 35°C に調節した空気恒温槽内で行なった。

3 結果および考察

3.1 ミセル水溶液を用いた場合

3.1.1 分離条件の検討：初めに、アルキルベンジルスルフィド 4 種およびアルキルフェニルスルフィド 7 種のそれぞれについて、内径 0.05 mm、長さ 650 mm のカラムを用いて分離条件を検討した。温度は室温とした。

$0.05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ SDS 溶液を用いた場合、アルキルベンジルスルフィド 4 種は、図 1 に示すように完全に分離された。ここで、分離条件は $30\mu\text{A}$ の定電流である。このとき、分離順はアルキル

10) C. L. Rice, R. Whitehead, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4017 (1965).

11) C. W. Vose, P. M. Stevens, J. P. Dickens, *J. Chromatogr.*, **225**, 488(1981).

12) R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch.*, **38B**, 719(1983).

13) H. Takayanagi, O. Hatano, K. Fujimura, T. Ando, *Anal. Chem.*, **57**, 1840(1985).

Fig. 1 Electrokinetic chromatogram of alkyl benzyl sulfides

(0) Methanol, (1) Benzyl methyl sulfide, (2) Benzyl ethyl sulfide, (3) Benzyl propyl sulfide, (4) Benzyl isopropyl sulfide.

Micellar solution; $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Sodium dodecyl sulfate (pH 7.0), Separation tube; $0.05 \text{ mm i.d.} \times 650 \text{ mm}$ (Length of the tube used for separation; 500 mm), Applied voltage; ca. 18 kV , Current; $30 \mu\text{A}$, Detection wavelength; 210 nm , Temperature; Ambient

基がメチル, エチル, イソプロピル, プロピルであるものの順で, これは配位子交換ガスクロマトグラフィーの場合¹⁴⁾の溶離順と同じであった。すなわち, アルキル鎖の長いものほど SDS ミセルに可溶化されやすいことがわかる。なお, 図 1 においてピーク番号 0 は試料溶媒であるメタノールのピークである。メタノールのピークは, UV 吸収によっては検出できないが, 本法ではオンカラム検出のためにセルが円筒形になっており, 屈折率の変化によってメタノールのピークが検出されている²⁾。メタノールはミセルにはまったく可溶化されないと考えられる²⁾ので, その溶離時間は保持されない溶質の溶離時間 t_0 に等しく, またその移動速度は水相の移動速度, すなわち電気浸透流速 v_{eo} に等しいといえる。図 1 の例の場合, t_0 は 269 秒 , したがって v_{eo} は $1.86 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

同じ試料の分離を同濃度の STS 溶液を用いて試みたところ, 同等の分離が得られ, 溶離順は図 1 の場合と同じであった。

一方, アルキルフェニルスルフィド 7 種については, 図 1 と同条件では十分な分離が得られなかった。図 2 に示すように, アルキル基がブチル, イソブチル, *s*-ブチルのピークが重なり分離されなかった。ここで, 12 番のピークは, スダン III である。スダン III はミセルに完全に可溶化され水相中には存在しないと考えられる²⁾ので, その溶離時間はミセルの溶離時間 t_{mc} に等しく, また

Fig. 2 Electrokinetic chromatogram of alkyl phenyl sulfides

(5) Methyl phenyl sulfide, (6) Ethyl phenyl sulfide, (7) Phenyl propyl sulfide, (8) Isopropyl phenyl sulfide, (9) Butyl phenyl sulfide, (10) Isobutyl phenyl sulfide, (11) *s*-Butyl phenyl sulfide, (12) Sudan III. Other conditions are the same as those given in Fig. 1

その移動速度はミセルの移動速度 v_{mc} に等しいと言える。図 2 の場合, t_{mc} は 1065 秒 , したがって v_{mc} は $0.469 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, また t_0 は 272 秒 , したがって v_{eo} は $1.84 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。ミセル可溶化クロマトグラフィーにおいて, 電気的に中性な試料の容量比 $\tilde{k}'$ は次式で表わされる¹²⁾。

$$\tilde{k}' = \frac{t_R - t_0}{t_0(1 - t_R/t_{mc})} \quad (1)$$

ここで, 容量比を表わす記号としては, 従来のクロマトグラフィーで用いられている k' の代わりに $\tilde{k}'$ を使用している²⁾。また, 容量比が $\tilde{k}'_1$, $\tilde{k}'_2$ である隣接した二つのピーク間の分離度 R_s は, (2)式のように書ける²⁾。

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{\tilde{k}'}{1 + \tilde{k}'} \frac{1 - t_0/t_{mc}}{1 + (t_0/t_{mc})\tilde{k}'} \quad (2)$$

ここで, $\tilde{k}' = \tilde{k}'_1 = \tilde{k}'_2$ と近似している。また, N は理論段数, α は分離係数である。図 2 の場合, t_0/t_{mc} の値は 0.255 であり, 最大の分離度が得られる $\tilde{k}'$ の値は, およそ 2 であることがすでにわかっている²⁾。ブチルフェニルスルフィド 3 種のピークに対する $\tilde{k}'$ はおよそ 70 であることから, 分離度を向上させるためには $\tilde{k}'$ の値を減少させればよいことがわかる。 $\tilde{k}'$ は界面活性剤濃度が増加するにつれて増大し, また印加電圧が高くなるにつれて減少する²⁾。ここでは, SDS 濃度を低下させることによって $\tilde{k}'$ を減少させ, 分離度の改善を図った。

図 3 に, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS 溶液を用いた場合のアルキルフェニルスルフィド類の分離クロマトグラムを示す。この場合, ア

14) H. Takayanagi, M. Akita, K. Fujimura, T. Ando, *J. Chromatogr.*, **350**, 75(1985).

Fig.3 Electrokinetic chromatogram of 7 alkyl phenyl sulfides

Micellar solution; $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Sodium dodecyl sulfate (pH 7.0), Applied voltage; ca. 18 kV, Current; $25 \mu\text{A}$, Other conditions as in Fig. 2

ルキル基がブチル, イソブチル, s-ブチルであるものに対する $\bar{k}'$ の値は, それぞれ 22, 20, 17 で最適値にくらべるとかなり大きい, これら 3 種のピークはほぼ満足できる程度に分離された。ここで, 溶離順はアルキル基がメチル, エチル, イソプロピル, プロピル, s-ブチル, イソブチル, ブチルであるものの順で, この場合も配位子交換ガスクロマトグラフィーの場合¹⁴⁾と同様であった。

STS 溶液を用いた場合には, 実験したどの濃度においても, ブチルフェニルスルフィドとイソブチルフェニルスルフィドの分離が得られなかった。

以上に得られた結果を基にして, 芳香族スルフィド 11 種の分離にあたっては, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS 溶液を使用することとした。アルキルフェニルスルフィドの分離の場合と同条件, すなわち内径 0.05 mm, 有効長 500 mm のカラム, 定電流 $50 \mu\text{A}$, 室温で分離を試みたところ, フェニルプロピルスルフィドとベンジルプロピルスルフィドのピークが完全に重なって分離できず, またエチルフェニルスルフィドとベンジルエチルスルフィドの分離が不十分であった。電流値を変化させることによって, これらのピーク対の分離度は改善されなかった。

(2) 式から, 分離度 R_s を向上させるためには, 容量比 $\bar{k}'$ を変化させるに加えて, カラムの理論段数 N を増加させればよいことがわかる。そこで, 内径 0.05 mm, 分離のための有効長 750 mm のカラムを採用し, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS 溶液を用いて分離を行なった。この場合, 分離度 R_s は, ほかの条件が一定の場合, 有効長 500 mm のカラムを使用したときにくらべておよそ 1.2 倍になる。図 4 に分離例を示す。有効長 500 mm のカラムによる分離とくらべ, エチルフェニルスルフィドとベンジルエチルスルフィドのピーク対の分離は向上したが, この場合も, フェニルプロピルスルフィドとベンジルプロピルスルフィドは分離できなかった。このとき, これら 2 組のピーク対に対する $\bar{k}'$ の値は, 前者の対では約 3.4, 後者の対では約 8.7 であり, 後者は前者にくらべて分離に不利な位置に溶離していることがわかる²⁾。また, 最適溶離位置の近くに溶離している前者の対の場合でも完全分離

Fig.4 Electrokinetic chromatogram of 11 aromatic sulfides

Separation tube; 0.05 mm i.d. $\times$ 900 mm (Length of the tube used for separation; 750 mm), Applied voltage; ca. 21 kV, Current; $20 \mu\text{A}$, Peaks are labeled by the same numbers as in Fig. 1 and 2. Other conditions as in Fig. 3

が達成されていないことから, 後者の対がまったく分離されなかったのは十分な分離度が得られなかったためであり, 前に述べたように溶離位置の最適化およびカラム長の増大を行なうことによって, 分離を改善することが可能であると考えられる。

3.1.2 分配係数の測定: ミセル可溶性クロマトグラフィーにおいて, 溶質の容量化 $\bar{k}'$ とミセル可溶性現象における水相-ミセル相間の分配係数 K との関係は次式で表わされる²⁾。

$$\bar{k}' = K \frac{V_{mc}}{V_{aq}} \quad (3)$$

ここで, V_{mc} , V_{aq} はそれぞれミセル, 水相の体積である。 $\bar{k}'$ はクロマトグラムから求めることができ, 相比 V_{mc}/V_{aq} の値は界面活性剤濃度 c_{sf} , 臨界ミセル濃度 CMC, およびミセルの部分比容 $\bar{v}$ から計算することができる。すなわち,

$$\frac{V_{mc}}{V_{aq}} = \frac{(c_{sf} - \text{CMC})\bar{v}}{1 - (c_{sf} - \text{CMC})\bar{v}} \quad (4)$$

である。 K の値は, 界面活性剤濃度によらず一定である²⁾。本クロマトグラフィーでは, Joule 熱の発生によって液温が上昇するので, 分配係数および相比の値が変化すると予想される。実際, 電気浸透流速 v_{eo} の変化に対して $\bar{k}'$ が直線的に変化することが観測されている²⁾。この液温上昇の影響を避けるために, 各溶質の $\bar{k}'$ を v_{eo} に対してプロットし, $v_{eo}=0$ に外挿した点での $\bar{k}'$ の値を求めた。この値を $\bar{k}'_0$ とすると, $\bar{k}'_0$ はカラム周囲の温度と等しい液温における $\bar{k}'$ であると考えることができる。分離用毛細管に内径 0.05 mm, 長さ 900 mm のものを用い, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS 溶液におけるアルキルフェニルスルフィドの $\bar{k}'$ の v_{eo} 依存性をプロットしたものを図 5 に示す。この場合, 実験温度は 35°C とした。このようにして得られた $\bar{k}'_0$ の値を (3) 式の $\bar{k}'$ に代入して, 各溶質に対する K の値を計算した。同様に, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ STS 溶液における K の値も計算した。ここで, 35°C にお

Fig. 5 Dependence of capacity factors (k') of 7 alkyl phenyl sulfides on electroosmotic velocity (v_{ao})

Number on each plot corresponds to that in Fig. 2. Conditions are the same as those in Fig. 4 except for applied voltage, current and temperature. Temperature was adjusted at 35°C

ける $\bar{v}$ の値は SDS に対して $0.8721 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, STS に対して $0.9019 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ を用い¹⁵⁾, V_{mc}/V_{aq} の値は $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS では 2.9×10^{-3} , $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ STS では 5.0×10^{-3} である。計算結果を表 1 に示す。SDS, STS いずれの溶液においても、アルキルフェニルスルフィド、アルキルベンジルスルフィドともアルキル鎖の長いものほど K の値は大きくなっている。このことは、試料の疎水性が増すにつれて K が大きくなりその結果、保持が増大することを示しており、これは逆相 HPLC における保持の傾向と同様であるといえる。また、全般的に、STS 溶液中での値は SDS 溶液中での値よりやや小さい傾向が見られたが、実験誤差を考慮すると両者の間に差はないと考えられる。

3.2 ミセル水溶液-メタノール混合溶液を用いた場合

SDS 水溶液にメタノールを添加した混合溶液を用いて、芳香族スルフィド類 11 種の分離を試みた。 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS-メタノール、80:20 の溶液を用いた場合のミセル可溶化クロマトグラムを図 6 に示す。このように、メチルフェニルスルフィドとベンジルメチルスルフィドのピークが重なって分離できなかったが、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS 溶液では有効長 750 mm のカラムを用いても分離できなかったフェニルプロピルスルフィドとベンジルプロピルスルフィドとが、有効長 500 mm のカラムで完全に分離された。さらに、水溶液系では分離が不十分であったエチルフェニルスルフィドとベンジリエチルスルフィドおよびイソブチルフェニルスルフィドとブチルフェニルスルフィドの二つのピーク対についても、それぞれベースライン分離が達成された。この場

Table 1 Distribution coefficients of aromatic sulfides at 35°C

Solute	Distribution coefficient ^{a)} /10 ²	
	R (12) SO ₄ Na ^{b)}	R (14) SO ₄ Na ^{c)}
Methyl phenyl sulfide	6.4	4.8
Ethyl phenyl sulfide	14	12
Phenyl propyl sulfide	45	35
Isopropyl phenyl sulfide	29	25
Butyl phenyl sulfide	110	110
Isobutyl phenyl sulfide	100	110
<i>s</i> -Butyl phenyl sulfide	82	77
Benzyl methyl sulfide	7.1	5.4
Benzyl ethyl sulfide	15	12
Benzyl propyl sulfide	45	35
Benzyl isopropyl sulfide	32	27

a) Concentration of surfactant, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; Partial specific volumes ($\bar{v}$) at 35°C used to calculate distribution coefficients are taken from Shinoda et al.¹⁵⁾: for sodium dodecyl sulfate (SDS), $\bar{v}=0.8721 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; for sodium tetradecyl sulfate (STS), $\bar{v}=0.9019 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

b) SDS.

c) STS.

Fig. 6 Electrokinetic chromatogram of 11 aromatic sulfides

Micellar solution; mixed solution of 80% of $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Sodium dodecyl sulfate (pH 7.0) and 20% of methanol, Applied voltage; ca. 22 kV, Current; $20 \mu\text{A}$, Other conditions as in Fig. 4

合、スタンⅢは溶液中へも溶解すると考えられるので、その移動速度はミセルの移動速度 v_{mc} よりも大きくなっていると考えられる。したがって、スタンⅢのピークからミセルの分離時間 t_{mc} を正確に求めることはできないが、大まかな近似として、スタンⅢの移動速度がミセルの移動速度と等しいとおくと、図 6 の例の場合 $t_0=390 \text{ s}$, $t_{mc}=2720 \text{ s}$, $t_0/t_{mc}=0.143$ の値が得られる。この t_0/t_{mc} の値は、水溶液系での値 (約 0.25) とくらべて非常に小さい。その理由としては、メタノールの添加によってミセルの電気泳動速度はあまり変化しないが、電気浸透流速が大きく減少したためと考えられる。また、このことは分離に関しては本系の

方が水溶液系よりも有利であることを示している²⁾。さらに、溶液にメタノールを添加することによって、溶質の水相への溶解度、ミセル自身の化学的性質の変化によりミセル可溶化現象における分配係数が変化し、水溶液系の場合とは選択性が変化したと考えられる。水-有機混合溶媒を利用したミセル可溶化クロマトグラフィーに関する基礎的な検討結果については、別に報告する予定である。

4 結 論

従来の HPLC では分離の報告がなかった芳香族スルフィドは、ミセル可溶化クロマトグラフィーで分離可能であることが明らかとなった。対象とした 11 種のスルフィドを 1 回の分析で完全に

分離することはできなかったが、メチルフェニルスルフィドとベンジルメチルスルフィドとを除く 9 種については、 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS 水溶液-メタノール (80:20) を用いて完全分離できることがわかった。本論文の結果は、ミセル可溶化クロマトグラフィーのすぐれた分離能を示すものといえる。

終わりに、本研究はおもに文部省科学研究費補助金および日産科学振興財団研究助成金によって行なったものである。また、試料として使用した芳香族スルフィドは、メチルフェニルスルフィドを除きすべて当研究室の高柳弘昭博士（現三菱化成工業）の合成によるものである。記して謝意を表する。

(1985 年 10 月, 日本分析化学会第 34 年会および第 6 回液体クロマトグラフィー討論会において一部発表)

Special Articles on Modern Chemical Separation

Separation of Aromatic Sulfides by Electrokinetic Chromatography with Micellar Solution

Koji OTSUKA*, Shigeru TERABE and Teiichi ANDO

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ;
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

When a DC high voltage is applied between the both ends of an open-tubular capillary filled with an ionic surfactant solution, the whole solution is transported by the electroosmotic flow, while the charged micelle migrates with a different velocity from that of the solution because of an electrophoretic effect. In other words, electroosmotic and electrophoretic effects cause the differential migration between the micelle and the surrounding aqueous phase. A solute added into the surfactant solution distributes itself between the micelle and the aqueous phase. Electrokinetic chromatography, which is based on the combination of the electrokinetic migrations and the micellar solubilization phenomenon, was applied to the separation of seven alkyl phenyl sulfides whose alkyl groups were methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl and *s*-butyl, and four alkyl benzyl sulfides whose alkyl groups were methyl, ethyl, propyl and isopropyl. The ten sulfides among the eleven were separated by a $0.05 \text{ mm i.d.} \times 900 \text{ mm}$ fused silica tube filled with a $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium dodecyl sulfate solution (pH 7.0) at ambient temperature. Distribution coefficients of the sulfides in micellar solubilization were calculated for sodium dodecyl sulfate and sodium tetradecyl sulfate solutions at 35°C . The use of a mixed solution of 80% of a $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium dodecyl sulfate solution (pH 7.0) and 20% of methanol gave also successful separation of the ten aromatic sulfides among the eleven. The unresolved pair was different from that observed with a $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium dodecyl sulfate solution.