

【緒言】

グラファイトカーボン(PGC)充填剤は、化学的安定性や耐圧性に優れているため、一定の用途がある。また、近年ではシリカゲルや有機ポリマーを基材とする化学結合型充填剤と異なる溶質保持選択性を示すことが報告されており¹⁾、この保持特性の利用が注目されている。当研究室ではこれまでにPGCが酸化還元反応性を示すことを明らかにした²⁾。一方、この研究の過程で、PGCが陰イオン交換性を有し、さらに還元剤または酸化剤でPGCを処理することにより、イオン交換容量が変化することが明らかになった³⁾。

本研究では、酸化還元処理によって特異的な溶質保持特性の変化を示すPGCの保持機構の解明を目的とした。そこで、条件の異なるH₂O₂溶液によるPGCカラムの処理について検討した結果を報告する。

【実験】

PGCカラムは Biotech Research 社製の BTR-carbon (4.6 x 10 mm, 3.5 μm)を用いた。溶離液は 0.1 M LiClO₄および 0.1M LiClO₄ / 2%(w/v)CH₃CNを用い、オンラインデガッサーで脱気し、流量 0.8 ml / minで通液した。試料化合物には、Co(II)-EDTA及びCo(III)-EDTA錯体を用い、溶離液に溶解して、濃度を 0.1 mMとしたものを試料溶液とした。検出はフォトダイオードアレイ検出器を用いて行った。PGCカラムのH₂O₂処理は 0.5 mM H₂O₂水溶液、0.5 mM H₂O₂ / 2%(w/v)CH₃CN水溶液、または 0.5

mM H₂O₂ / 0.1M LiClO₄水溶液をそれぞれ流量 3 ml / minで通液した。溶離液及びカラムの処理に使用した溶液は窒素バブリングを行いながら通液した。

【結果および考察】

これまでの研究で、PGCはCo(II)-EDTAを酸化し、Co(II)錯体とCo(III)錯体のいずれを注入してもPGCカラムからはCo(III)錯体として溶出することが報告されている。さらに、還元処理を行うと還元性を持つようになり、Co(III)錯体がCo(II)錯体として、溶出することが明らかとなっている。一方、酸化処理を行うことによって元の酸化作用を回復する。これまでのPGCの酸化または還元処理は、酸化剤としてH₂O₂、還元剤としてNa₂SO₃を溶離液に添加した溶液を用いて行った。これまでと同様に、0.5 mM H₂O₂ / 0.1M LiClO₄水溶液を 60ml通液しPGCの処理を行いCo(II)-EDTA錯体の測定をしたところCo(III)-EDTA錯体に酸化されることがわかった。一方、LiClO₄を含まないH₂O₂水溶液で処理したPGCカラムを用いてCo-EDTA錯体の測定を行ったところ、Co(III)-EDTAがCo(II)-EDTAに還元されることがわかった。H₂O₂は酸化剤としてばかりでなく、還元剤として作用する可能性があることが知られている。このことから、H₂O₂溶液で処理する際の溶液の違いによってその機能が異なったものと考えられる。これらの結果から、PGCはCo-EDTA錯体に対して電解質を含まないH₂O₂溶液で処

理を行うと還元性を、電解質を含む溶液で処理すると酸化性を示すことが明らかとなった。

還元したカラムについて0.5 mM H₂O₂ / 0.1M LiClO₄溶液処理を 90 mlずつ繰り返し行い、Co-EDTA錯体のピーク面積の変化を調べた。その結果、処理溶液の通液量とともにピーク面積の増加が見られ、カラムを用いていないCo(III)-EDTAのピーク面積と同等の値となった。この結果より、PGCカラムが完全に酸化されたことがわかる。続いて、0.5 mM H₂O₂溶液によるカラムの処理をも同様にを行った。その結果をFig.1 に示す。Fig.1 の破線はカラムを設置せずに測定したCo(II)-EDTA錯体のピーク面積を示す。0.5 mM H₂O₂溶液処理では処理溶液の通液量とともにピーク面積の減少が見られたが、破線の値まで減少しなかった。吸収スペクトルを調べたところ、Co(II)-EDTA錯体だけでなく、Co(III)-EDTA錯体の吸収が見られた。このことから、PGCカラムが完全に還元されていないことがわかった。これは、溶液中の溶存酸素により、PGCが酸化されるためであると考えられる。

次いで、溶離液を 0.1M LiClO₄ / 2%(w/v)CH₃CNとし、カラムの処理に 0.5 mM H₂O₂ / 2%(w/v)CH₃CNを用いて同様の操作を行い、Co-EDTA錯体のピーク面積の変化を調べた。その結果をFig.2 に示す。これまでの結果と同様にCH₃CN を含むH₂O₂溶液でPGCの処理を行うとCo-EDTA錯体のピーク面積は減少したが、0.5 mM H₂O₂溶液処理を行ったときと比較して、ピーク面積の減少は小さかった。さらに、0.5 mM H₂O₂溶液処理では、Co(II)、Co(III)-EDTAのピーク面積の減少に差は見られなかったが、0.5 mM H₂O₂ / 2%(w/v)CH₃CN 処理溶液ではCo(II)錯体とCo(III)錯体でピーク面積の減少に大きな差が見られた。この結果は、CH₃CN が処理溶液及び溶離液に存在すると

PGCにおけるCo(II)錯体とCo(III)錯体の還元反応性に違いが生じることを示唆している。

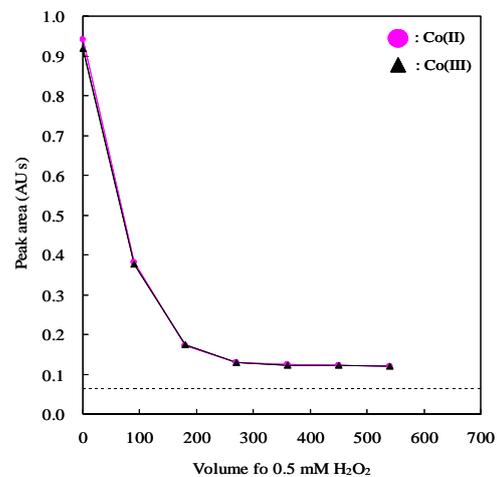


Fig.1 Dependence of peak area of Co-EDTA complexes on the volume of H₂O₂ solution passing through the column.

Eluent : 0.1 M LiClO₄
Reducing agent : 0.5 mM H₂O₂

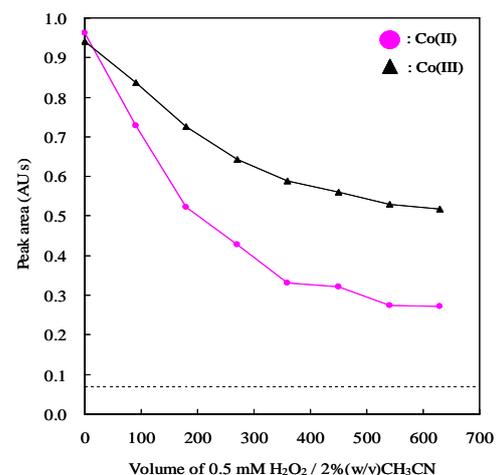


Fig.2 Dependence of peak area of Co-EDTA complexes on the volume of 0.5 mM H₂O₂ / 2% (w/v) CH₃CN solution passing through the column.

Eluent : 0.1 M LiClO₄ / 2% (w/v) CH₃CN
Reducing agent : 0.5 mM H₂O₂ / 2% (w/v) CH₃CN

【参考文献】

- 1) P. Ross, *LCGC ASIA PACIFIC*, 3 (2000) 10.
- 2) M. Shibukawa, A. Unno, T. Miura, A. Nagoya, K. Oguma, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 2775.
- 3) M. Shibukawa, H. Terashima, H. Nakajima, K. Saitoh, *Analyst*, 129 (2004) 623.