

多孔質グラファイトカーボンカラムの溶質保持機構に関する研究

(日大生産工) ○ 齊藤和憲, 長谷川健, 渋川雅美

【緒言】多孔質グラファイトカーボン(PGC)充填剤は, シリカゲルや有機ポリマーを基体とする化学結合型充填剤とは異なる溶質保持を示すことが知られており, また, 化学的安定性や耐圧性に優れていることから一定の用途がある。当研究室ではこれまでにPGCが酸化還元性を有することを明らかにした¹⁾。これは, 酸化還元反応に関与する官能基がPGCの表面に存在することによるものと推測される。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²⁾。これらの現象もPGC表面の官能基が酸還元処理によって変化することによるものと考えられる。

本研究では, 移動相のpHの変化によるイオン性化合物の保持挙動を調べ, 表面増強赤外分光法(SEIRAS)によるPGCの表面分析を行って, PGCの特異的な溶質保持機構について考察した。

【実験】HPLC 測定: 分離カラムは Hypercarb

Table 1 Chemical structures and labeling schemes of the model compounds

Structure	Labeling schemes				
	Compound	Acronym	A	B	C
	1	1,3-DBS	SO ₃ ⁻	H	SO ₃ ⁻
	2	HBS	SO ₃ ⁻	OH	H
	3	MBS	SO ₃ ⁻	CH ₃	H
	4	EBS	SO ₃ ⁻	CH ₂ CH ₃	H
	5	CBS	SO ₃ ⁻	Cl	H
	6	VBS	SO ₃ ⁻	CH=CH ₃	H
	9	BZ	H	H	H
	10	BTMA	CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	H	H
	11	BTEA	CH ₂ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃	H	H
	7	1,5-NDS	SO ₃ ⁻	H	SO ₃ ⁻
	8	2,6-NDS	H	SO ₃ ⁻	H

(4.6 x 100 mm, 7μm)を用いた。溶離液は, HClO₄およびアンモニア緩衝溶液を用いて所定の pH に調整した溶液にアセトニトリルを添加したものをを用いた。なお, 溶離液はオンラインデガッサーで脱気し, 流量 0.8 ml/min でカラムに通液した。試料化合物には, 陰イオンとしてベンゼンスルホン酸イオン類とナフタレンジスルホン酸イオン類, 陽イオンとしてトリアルキルベンジルアンモニウムイオン類, 中性分子としてベンゼンを用いた。用いた試料化合物の構造とその略記号を Table 1 に示す。これらを溶離液で溶解して 200ppm の試料溶液とした。検出はフォトダ

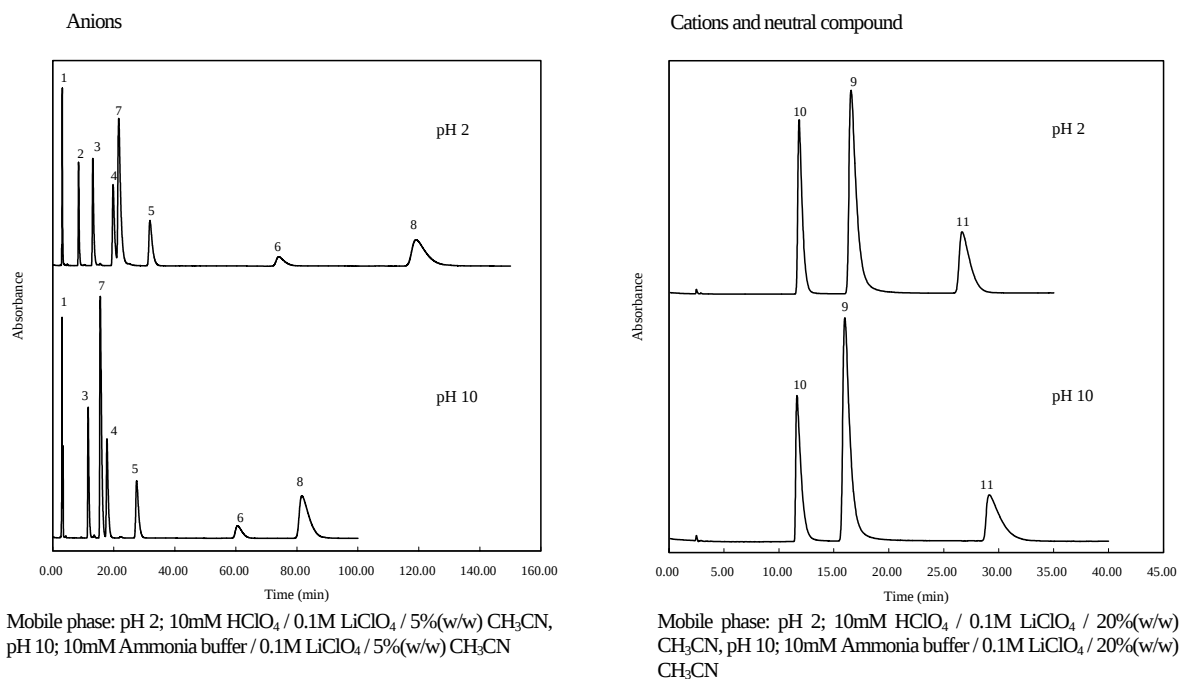


Fig. 1 Variation of chromatographic retention of aromatic sulfonate ions with pH of mobile phase.

Study on Retention Mechanism on Porous Graphitic Carbon Stationary phases

Kazunori SAITOH, Takeshi HASEGAWA and Masami SHIBUKAWA

イオードアレイ検出器を用いて行った。

SEIRAS 測定：FT-IR 装置は Nicolet 製 Magna-IR spectrometer 550 を用い、これに ATR 装置(HARRICK 製 The Seagull™ Variable Angle Reflectance Accessory)を取り付けて測定した。プリズムは Ge に Pt 薄膜をコーティングしたものをを用いた。PGC は BioTech Research 社製 BTRcarbon(粒径 3.5 μm)を用いた。PGC の酸化または還元処理は、PGC をクロマト管(4.6 x 10 mm)に充填し、0.5 mM H_2O_2 または 10 mM Na_2SO_3 を含む 0.1 M LiClO_4 水溶液を HPLC ポンプで 60 ml 通液して行った。その後、純水 10 ml を通液して洗浄し、100 $^\circ\text{C}$ に設定した乾燥機内で乾燥して測定試料とした。

【結果および考察】Fig. 1 に酸性および塩基性の移動相における陰イオン、陽イオン、および中性化合物のクロマトグラムを示す。陰イオンは、酸性の移動相における保持の方が塩基性の移動相における保持に比べて大きい。また、2 価の陰イオンは、1 価の陰イオンに比べて保持の変化が大きく、1,5-NDS と EBS の溶出順に逆転が生じている。一方、陽イオンの保持は、陰イオンの保持と逆の挙動を示し、中性化合物では保持に変化が見られない。これらの結果から、移動相の pH の変化はイオン性化合物の保持に影響を及ぼすことが明らかになった。また、これまでの研究で、PGC 表面は陰イオン交換性²⁾および酸化還元性を有していること¹⁾や、Knox らが PGC の 0.4 mole % に反応活性部位があることを報告していること³⁾から、これらの反応性を示す官能基が存在すると推測される。

そこで、表面増強赤外分光法による PGC の表面分析を行った。この手法は、赤外光と金属微粒子ならびに吸着分子の相互作用により、吸着分子の吸収が飛躍的に増大することを利用した高感度表面分析法である。Fig.2に酸化・還元処理および未処理の PGC の FT-IR スペクトルを示す。1300 cm^{-1} にピークが見られ、還元処理、未処理、酸化処理の順にピークが増大している。また、1480 cm^{-1} のピークも同じ傾向で変化している。こ

れらのピークに対応する官能基としてカルボキシル基が考えられる。また、3300 cm^{-1} 付近のピークにも同様の変化が見られる。このピークはヒドロキシル基の OH 伸縮振動の吸収であり、特に 3550 ~ 3200 cm^{-1} の領域にあることから、このピークの変化は分子間水素結合状態の変化によるものと推測される。

以上の結果より、PGC 表面にはカルボキシル基やヒドロキシル基が存在すると考えられ、これらの官能基の存在状態が PGC の特異的な保持挙動に関与しているものと推測される。

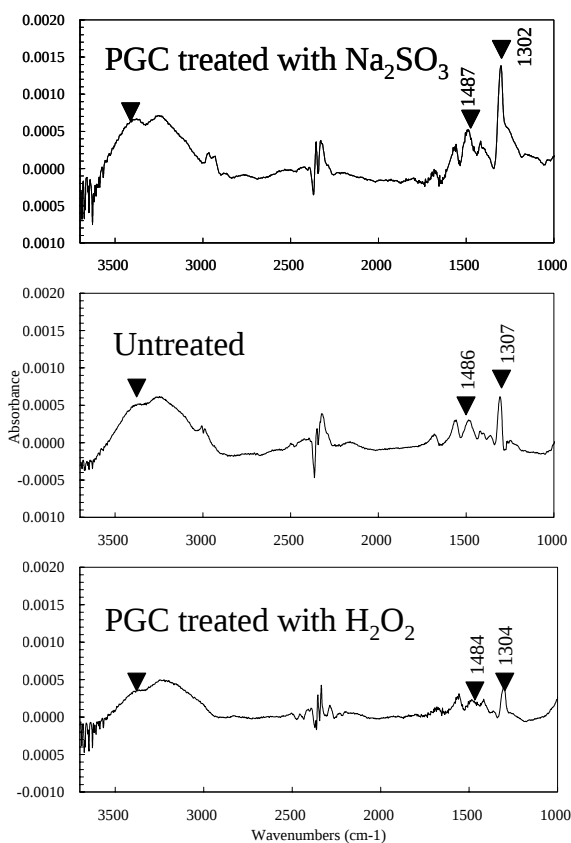


Fig. 2 Dependence of FT-IR spectra of PGC on treatment with Na_2SO_3 or H_2O_2

- 1) M. Shibukawa, A. Unno, T. Miura, A. Nagoya, K. Oguma, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2775.
- 2) M. Shibukawa, H. Terashima, H. Nakajima, K. Saitoh, *Analyst* 129 (2004) 623.
- 3) J. H. Knox, P. Ross, *Advances in Chromatography*, P. R. Brown and E. Grushka, Marcel Dekker Inc., New York, 1997, vol. 37, pp. 73-119.