

電極反応を利用したオンライン酸化還元誘導体化に関する基礎的検討

日大生産工 (院) ○高橋 健剛

日大生産工 渋谷 雅美

【緒言】

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は優れた分離分析法として幅広い分野で使用されている。しかし、分析対象となる物質の種類は増加の一途をたどっており、また分離困難な物質や多種多量の共存物質を含む試料中の微量物質の正確な分離定量が要求されているため、HPLC のさらなる改良が求められている。当研究室では電気化学的手法を導入した HPLC システムの開発を試みってきた。この方法は酸化還元誘導体化ユニットとして電解セルを分離場内に組み込み、目的の化合物を化学種変換して変換前後の化合物の移動速度を変え、高選択的分離を目指すものである。これまでに金属イオン混合物中の微量コバルトを選択的に分離することに成功している^{1,2)}。

本研究ではこの方法の有機化合物の分離への適用について検討した。モデル化合物として、ジヒドロキシベンゼン類、及び *p*-ベンゾキノンを用いた。システムは通液ポンプと検出器の間に電解セルを組み込んだフローインジェクション(FIA)システムを用い、電解セル内における酸化還元挙動について基礎的検討を行なった。

【実験方法】

電解セルには北斗電工製カラム形フローセル HX-203 を用いた。作用電極は、多孔質バイコールガラス管(内径 4.8 mm, 長さ 50 mm)に高温焼成したカーボン繊維を密に充填し、これにグラッシカーボンを圧入して電氣的接続をはかったものである。対極は白金を用い、バイコールガラス管の外側にまいた。電極液はキャリア溶液を使

用した。参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。これにポテンショスタットを用いて一定電位を印加した。キャリア溶液は所定の pH に調整した 10 mM リン酸緩衝溶液に 40 %アセトニトリルを添加したものをを用いた。これを窒素ガスでバブリングした後、デガッサーで脱気し、流量 1.5 ml/min で電解セルに通液した。試料はヒドロキノン、*p*-ベンゾキノン、カテコール、レソルシノールを用いた。試料注入体積は 20 μ l とした。カラムオーブンの温度は 35 $^{\circ}$ C に設定した。検出はフォトダイオードアレイ検出器を用いて行った。

【結果および考察】

Fig.1 にヒドロキノンを試料としたときの印加電位とピーク面積の関係を示す。なお、検出波長はヒドロキノンの酸化体である *p*-ベンゾキノンの吸収波長 245 nm を用いた。pH6.0 では 0.2 V 以上の電位を印加するとピーク面積が増大した。吸収スペクトルを調べたところ、0.0 V 以下の電

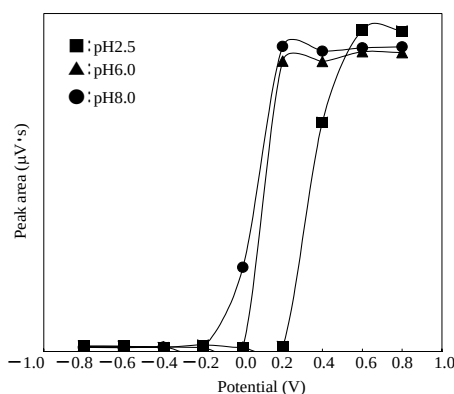


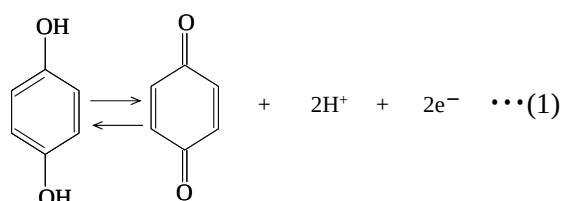
Fig.1 Dependence of peak area of hydroquinone on applied potential

Wave length: 245 nm

Carrier solution: 10 mM Phosphate buffer (pH2.5, pH6.0, pH8.0) / 40 % Acetonitrile

Study on On-line Redox Derivatization with Electrolytic Cells
Kengo TAKAHASHI and Masami SHIBUKAWA

位ではヒドロキノン, 0.2 V 以上の電位では *p*-ベンゾキノンのスペクトルが見られた。これは pH6.0 では 0.2 V 以上の電位を印加すると *p*-ベンゾキノンの化学種変換できることを示している。一方, pH8.0 では pH6.0 よりも負の電位で, また pH2.5 ではより正の電位でピーク面積が増加した。これは, ヒドロキノンと *p*-ベンゾキノンの酸化還元反応が pH に依存するためである。この化学反応式は(1)式で示される。従って, 酸性条件下では平衡は左側にシフトし, *p*-ベンゾキノ



に変換するにはより大きな電位を必要とするためと考えられる。次に, 試料として *p*-ベンゾキノンをを用いて同様の検討を行った結果を Fig.2 に示す。試料としてヒドロキノンを用いたときのピーク面積/電位曲線とほぼ同様の関係が得られた。これはヒドロキノンから *p*-ベンゾキノ

ン及びその逆の化学種変換は同じ電位で行なえることを示している。

次に試料としてカテコールとレスルシノールを用いて同様の検討を行なった。この結果を Fig.3 と Fig.4 に示す。カテコールとレスルシノールの検出波長はそれぞれ 383 nm と 398 nm で行なった。pH6.0 ではカテコールは 0.4 V 以上, レスルシノールは 0.6 V の電位を印加するとピーク面積が増大した。吸収スペクトルにも変化が見られたことから, 化学種変換が生じたと考えられる。また, レスルシノールは 0.8 V の電位を印加するとピーク面積が減少しているが, これは化学種が壊れてしまったためと考えられる。pH 依存性についてはヒドロキノン及び *p*-ベンゾキノンの傾向が見られた。以上の結果からカテコールとレスルシノールも化学種変換が可能であることが明らかになった。

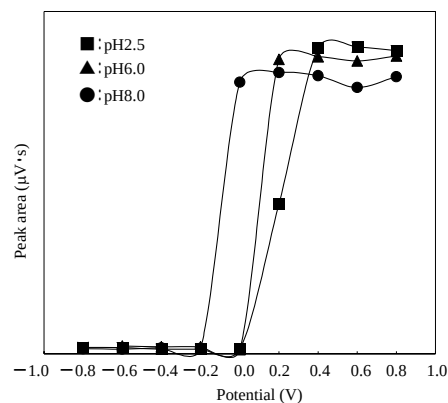


Fig.2 Dependence of peak area of *p*-benzoquinone on applied potential

Wave length: 245 nm

Carrier solution: 10 mM Phosphate buffer (pH2.5,pH6.0,pH8.0) /40 %Acetonitrile

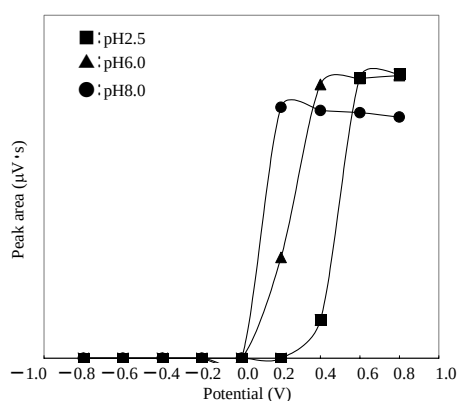


Fig.3 Dependence of peak area of catechol on applied potential

Wave length: 383 nm

Carrier solution: 10 mM Phosphate buffer (pH2.5,pH6.0,pH8.0) /40 %Acetonitrile

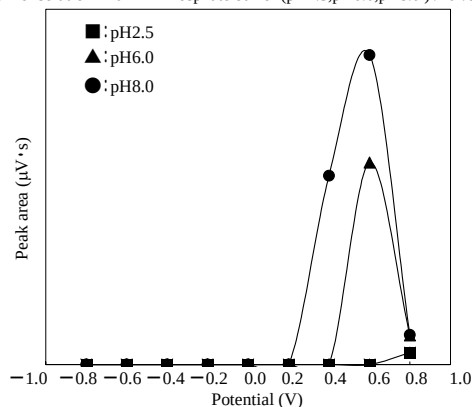


Fig.4 Dependence of peak area of resorcinol on applied potential

Wave length: 398 nm

Carrier solution: 10 mM Phosphate buffer (pH2.5,pH6.0,pH8.0) /40 %Acetonitrile

【参考文献】

- 1) 齊藤和憲, 渋谷雅美, 日本分析化学会第 51 年会講演会要旨集, p342 (2002)
- 2) K.Saitoh, N.Yamada, E.Ishikawa, H.Nakajima, M.Shibukawa, submitted.