

# 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 齊藤 和憲・渋川 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化させ、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から微量のコバルトを選択的に分離することに成功している。<sup>1)</sup>

本研究では電解セルを分離場内に組み込んだシステムへの有機化合物の適用について検討した。モデル化合物としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンの酸化体である *p*-ベンゾキノンを用い、これらの酸化還元挙動について調べた。

## 【実験方法】

フロー電解セル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(50 mm×4.8 mm i.d.)に高温焼成したカーボン繊維を密に充填し、これにグラッシーカーボンを圧入して電気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巻いた。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。

分離カラムの前段に電解セルを組み込んだシステムにおける電解セルは、多電極型電気化学検出器(ESA 製)を用いた。作用電極は多孔質グラファイト電極、参照電極はパラジウム電極である。溶離液は pH6.0 に調整した 0.1 M リン酸緩衝溶液に 5 % アセトニトリルを添加した

混合溶液を用いた。分離カラムは Capcell Pak C18 UG120 (150 mm×1.5 mm i.d.) を用いた。溶離液は窒素ガスでバブリングした。デガッサーで脱気し、流量はフロー電解システムでは 1.5 ml/min、分離カラムを組み込んだシステムでは 0.1 ml/min で通液した。カラム温度は 35 °C に設定した。検出器はフォトダイオードアレイを用い 200~800 nm の波長で検出を行った。

## 【結果および考察】

フロー電解システムを用いて、電解セル内における個々の有機化合物の酸化還元挙動を詳細に検討した。Fig.1 は試料としてヒドロキノンを用いたときの各 pH のキャリア溶液について各印加電位とピーク面積の関係を示したものである。なお、検出波長は *p*-ベンゾキノンの吸収波長 245 nm を用いた。pH 6.0 では -0.8 ~ 0.0 V の電位を印加するとピーク面積が小さく、また、0.2~0.8 V の電位を印加するとピークが増大している。また、それぞれの電位範囲内ではピーク面積は一定の値を示している。それぞれの電位範囲内の吸収スペクトルを調べたところ、負の電位側の領域ではヒドロキノン、正の電位側の領域では *p*-ベンゾキノンのスペクトルが見られた。これは pH 6.0 では 0.2V 以上の電位を印加すると、ヒドロキノンが *p*-ベンゾキノンに化学種変換さ

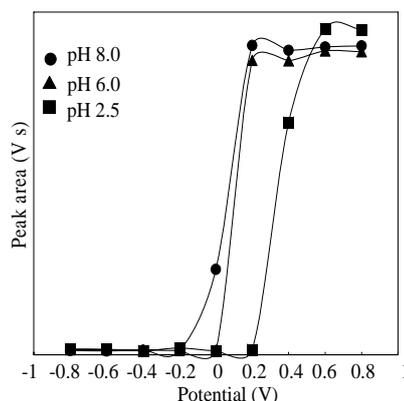


Fig.1 Dependence of peak area of hydroquinone on applied potential

Wavelength: 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, Kazumori SAITOH and Masami SHIBUKAWA

