

電解セルを組み込んだオンライン酸化還元化学種変換 HPLC による  
金属試料中の微量コバルトの分離

日大生産工 ○齊藤 和憲 渋川 雅美

【緒言】 演者らは酸化還元ユニットを高速液体クロマトグラフィー(HPLC)システム内に組み込むことにより、酸化還元化学種変換を行うシステムの開発に着手した<sup>1)</sup>。これは2つの分離カラムの間に電解セルを設置して化合物を酸化還元反応によって化学種変換し、変換前後の化合物の分離カラム内での移動速度を変化させて選択的分離を目指すものである。これまでの研究で、酸化還元ユニットに酸化還元性を有する多孔質グラファイトカーボン(PGC)を充填したカラムを用いて、各種の金属イオン混合物からコバルトをEDTA錯体として選択的に分離できることが明らかにした。<sup>1)</sup>

本研究では高い電解効率をもつ電解セルを酸化還元ユニットとして用い、ステンレス鋼中の微量コバルトの定量を試みた。

【実験方法】 Fig.1 に本研究で使用した HPLC システムを示す。電解セルには多電極型電気化学検出器(ESA製 Coulochem II)のセルを用いた。分離液は pH5 に調整した 0.1M 酢酸緩衝溶液を用い、窒素ガスでバブリングしながら通液した。サンプルループ体積は 5 $\mu$ l とした。分離カラムには Capcell Pak C18 UG120 (1.5 mm i.d.  $\times$  150 mm)を用いた。なお分離カラムはトリメチルステアリルアンモニウムクロリド(TMSA)を含む溶液を流して処理したものを用いた。検出

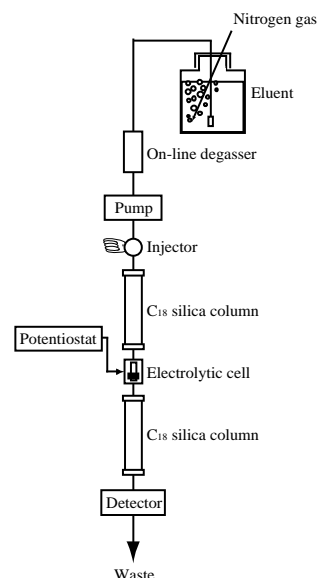


Fig. 1 Schematic diagram of the HPLC  
は UV 検出器を用い 230 nm の波長で測定した。

ステンレス鋼の分解及び鉄マトリックスの除去方法は、以下の手順で行った。ステンレス鋼試料は日本鉄鋼認証標準物質(JSS 650-14)を用いた。ステンレス鋼の主な組成は、Mn:0.48%, Ni: 0.21%, Cr: 16.20%, Mo: 0.012%, Cu: 0.047%, Co: 0.028%, Al: 0.002%である。ステンレス鋼試料を 0.5g 採取し塩酸と過酸化水素(1+1) 20 ml で完全に溶解させた。煮沸して残存する過酸化水素を分解させた後、放冷しろ過した。ろ液に 9.5 M 塩酸 20ml 加えて酸濃度を調整した後、4-メチル-2-ペンタノン 10ml を用いて鉄の抽出分離操作を3回繰り返した。水相を完全に採り、加熱して 4-メチル-2-ペンタノンを十分に除去した後、蒸発乾固した。これを 0.1 M 塩

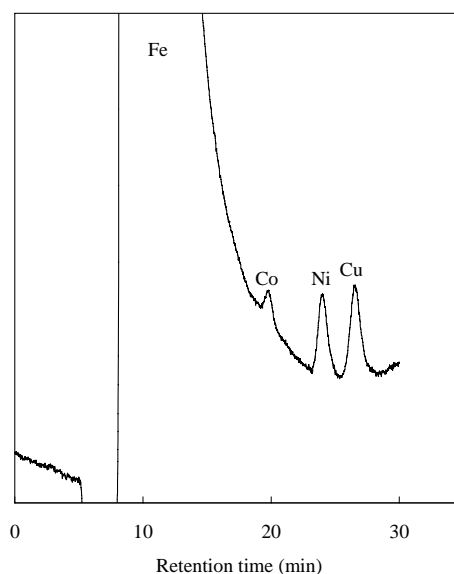
**Determination of Trace Amount of Cobalt in Metal Samples  
by On-Line Redox Derivatization HPLC Using Electrolytic Cell**

Kazunori SAITOH and Masami SHIBUKAWA

酸 5 ml で溶解し水で定容 (10ml) としたものを分解溶液とした。さらに、この分解溶液から 0.1 ml を分取し、1 M 酢酸緩衝溶液(pH 5) 1.0 ml , 0.1 M EDTA 溶液 0.2 ml, 水 5 ml を順次加えた。ウォーターバスで 70℃, 30 分間加熱した後放冷し、水で 10ml に定容したものを HPLC システムに注入した。

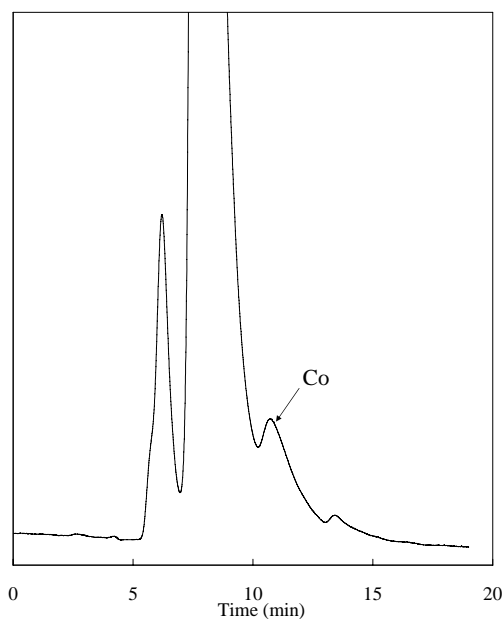
【結果および考察】これまで研究で、本システムによる多量の Fe-EDTA 錯体を含む金属錯体試料中の微量コバルトの定量を試みた。Fig.2 は 100 ppm の Fe(III), 200 ppb の Cu(II), Ni(II) 錯体混合物中の 10ppb の Co(II) 錯体の分離を試みたクロマトグラムである<sup>2)</sup>。Co 錯体は単一のピークとして分離検出されており、これは鉄鋼などの多量に鉄が共存する試料中の微量コバルトの分離定量が可能であることを示している。そこで、本研究ではステンレス鋼中の微量コバルトの分離を試みた。

これまでに、0.1V(Pd電極対照)以上で完全に Co(III) 錯体に酸化できることが確認されていることから<sup>2)</sup>、0.3V に設定した電解セルを 2 本の分離カラムの間に設置したシステムを構築し、ステンレス鋼中の微量コバルトの分離を検討した。Fig.3 にそのクロマトグラムを示す。Co(II) 錯体は前段のカラムでは 2 価錯体として、また後段のカラムでは電解セルにより酸化されて 3 価錯体として移動し、他の金属から分離された。この結果から、電解セルを利用した酸化還元化学種変換 HPLC により、ステンレス鋼中の微量コバルトの定量が可能であることを示している。



**Fig.2 Chromatogram of metal-EDTA complexes obtained by the electrochemical derivatization HPLC<sup>2)</sup>.**

Sample: 100ppm Fe(III)-EDTA  
200ppb Ni(II), Cu(II)-EDTA  
10ppb Co(II)-EDTA  
Flow rate: 0.07ml/min



**Fig.3 Separation of cobalt from stainless steel.**

Sample: 506.4 µg/ml stainless steel, 0.1 mM EDTA  
Flow rate: 0.07ml/min, Applied potential: 0.3V

【参考文献】1) K. Saitoh, N. Yamada, E. Ishikawa, H. Nakajima, M. Shibukawa, *J. Sep. Sci.*, 2005, *in press*, 2) 齊藤和憲, 渋川雅美, 日本大学生産工学部第 34 回学術講演会講演概要集, p23 (2001)