

多孔質グラファイトカーボンの酸化還元機能に関する基礎的研究

日大生産工(PD) ○浅見 さつき
日大生産工 齊藤 和憲・澁川 雅美

【緒言】 多孔質グラファイトカーボン(PGC)は、疎水性相互作用に加えて、グラファイト構造の π 電子と溶質間に静電的相互作用を有するため、一般的に用いられるオクタデシルシリカゲル(ODS)と異なる分離選択性を示す逆相系 HPLC カラム充填剤として利用されている。

この PGC カラムを用いてカテコールアミン類のような比較的酸化されやすい化合物の分離を行うと、PGC カラム内で酸化反応が起こるという報告例がある^{1,2)}。また当研究室では、PGC を酸化剤または還元剤で処理することによって、PGC の酸化還元電位を変化できることを見出した³⁾。この PGC の酸化還元機能を利用したオンラインおよびオンカラム酸化還元化学種変換 HPLC の開発を行い、ステンレス鋼中や銅合金中の微量コバルトの定量分析に成功している⁴⁾。

しかし、これら PGC カラム上での酸化還元反応機構についてはほとんど報告が無い。今後、酸化還元化学種変換 HPLC の適用の拡大を図るためにも、PGC 上での酸化還元反応を系統的に評価し、その反応機構について知見を得ることが求められている。当研究室としては、PGC 表面上にごく微量に存在する官能基が酸化還元反応に関与している可能性が高いと考えているが、現時点ではそれらの官能基の特定には至っていない。また PGC は多孔質であり、かつイオン交換性を有することから、酸化剤や還元剤を吸着、保持する可能性があることは否定できない。そこで本研究では、PGC 上における酸化還元反応機構解明の第一

段階として、PGC カラムへの還元剤吸着の評価と、吸着量と酸化還元反応効率の関連性について検討した。

【実験】 PGC カラムへの吸着を評価する試料として亜硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、ヨウ化カリウム、およびヨウ素酸カリウムの 6 種の塩を選択し、10%(v/v)メタノール水溶液を用いて適当な濃度になるよう溶液を調製した。

陰イオンの定量は間接吸光検出イオンクロマトグラフィーを用いて行った。予め塩化セチルピリジニウム処理を施した ODS カラム(Capcell Pak C18 MGII, 50 mm×2.0 mm i.d., Shiseido)に PGC カラム(Hypercarb 3UM, 10 mm×2.1 mm i.d., Thermo)を連結し、検出にはフォトダイオードアレイ検出器(Nano space SI-1, Shiseido)を用いた。移動相には 0.01%(v/v) トリエタノールアミンを含む $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$ フタル酸水素カリウム水溶液/メタノール= 90 / 10 および 95 / 5 (v/v) (pH 8.5 - 9) を用い、流量 200 $\mu\text{l / min}$ で流した。検出波長は 265 nm とし、カラム温度は 35 °C とした。

【結果と考察】 PGC カラムに亜硫酸ナトリウム溶液を注入したところ、亜硫酸イオンのピークに加えて硫酸イオンのピークを検出し、PGC カラム内での酸化還元反応を確認した。また、カラム通過前後のイオン総量を比較したところ、注入した亜硫酸イオンの物質質量に比べて溶出した亜硫酸

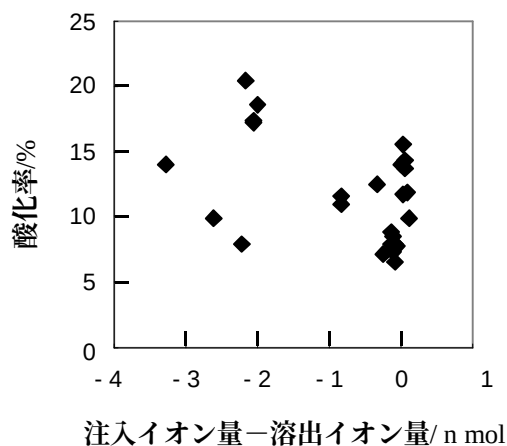


図 1 亜硫酸イオンの PGC における吸着量と酸化率の関係

移動相; $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$ フタル酸水素カリウム水溶液/メタノール= 95 / 5 (v/v) (0.01% トリエタノールアミンを含む, pH 8.9), 試料濃度; $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$

イオンと硫酸イオンの物質量の和は減少しており, 亜硫酸イオンの一部はカラム内に吸着している可能性が示唆された. 移動相メタノール分率 5% での亜硫酸イオンの PGC カラムへの吸着量と酸化率の関係を図 1 に示す. 両者の間には明確な相関関係は認められなかった.

他の陰イオンを用いた場合についても同様の実験を行った. PGC カラム溶出前後の亜硫酸イオン, 硫酸イオン, 亜硝酸イオン, および硝酸イオンの物質量変化について図 2 に示す. ヨウ素酸イオン, ヨウ化物イオン, 亜硝酸イオン, および硫酸イオンは PGC カラム前後でのイオン量の変化はほとんど見られなかったが, 亜硫酸イオンは注入物質より 10% ほど, 硝酸イオンでは 15% 以上, 溶出物質量が減少していた. PGC カラム内でのイオン量の減少の原因については, より詳細な検討が必要である.

また, 移動相のメタノール分率が 10% (v/v) の条件では, 用いた全ての試料において PGC カラム上での酸化還元反応は確認できなかった.

以上の実験結果より, PGC カラム上での酸化還

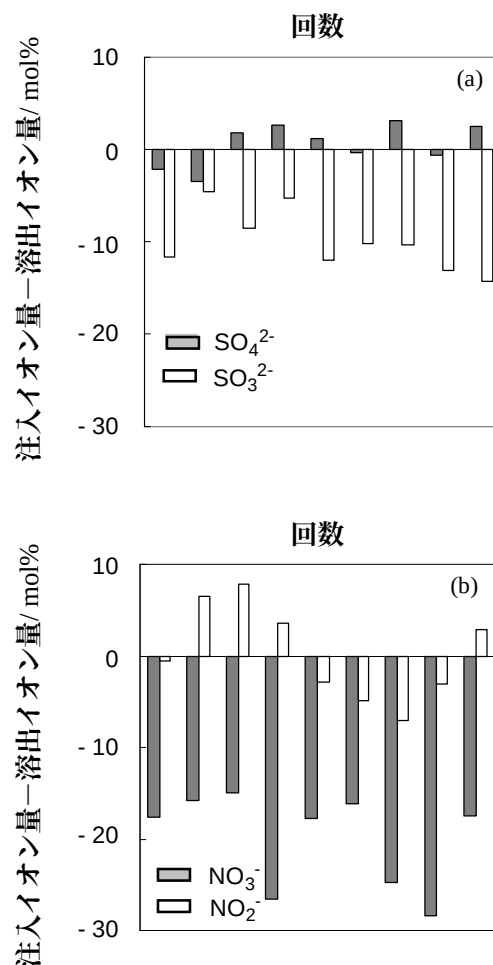


図 2 PGC カラム溶出前後における各イオンの物質量変化

(a) 亜硫酸イオンおよび硫酸イオン, (b) 亜硝酸イオンおよび硝酸イオン, 移動相; $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$ フタル酸水素カリウム水溶液/メタノール= 90 / 10 (v/v) (0.01% トリエタノールアミンを含む, pH 8.5), 試料濃度; $0.2 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$

元反応は, 吸着した酸化剤や還元剤が引き起こすのではなく, PGC 自体が反応に関与している可能性が高いことを明らかとした.

【参考文献】

- 1) A. Törnkvist, S. Nilsson, A. Amerkhani, L. M. Nyholm, and L. Nyholm, *J. Mass Spectrom.*, **39**, 216 (2004).
- 2) S. Rinne, A. Holm, E. Lundanes, and T. Greibrokk, *J. Chromatogr. A*, **1119**, 285 (2006).
- 3) M. Shibukawa, A. Unno, Y. Oyashiki, T. Miura, A. Nagoya, and K. Oguma, *Anal. Commum.*, **34**, 397 (1997).
- 4) K. Saitoh, N. Yamada, E. Ishikawa, H. Nakajima, and M. Shibukawa, *J. Sep. Sci.*, **29**, 49 (2006).