

過酸化水素処理による多孔質グラファイトカーボン充填剤の
酸化還元作用の変化に関する研究

日大生産工(院) 尾崎信吾 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】

グラファイトカーボン(PGC)充填剤は, 化学的安定性や耐圧性に優れているため, 一定の用途がある. また, 近年ではシリカゲルや有機ポリマーを基材とする化学結合型充填剤と異なる溶質保持選択性を示すことが報告されており¹⁾, この保持特性の利用が注目されている. 当研究室ではこれまでに PGC が酸化還元反応性を示すことを明らかにした²⁾. これは, 酸化還元反応に関与する官能基が PGC 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³⁾.

本研究では, 酸化還元処理によって特異的な溶質保持特性の変化を示す PGC の保持機構の解明を目的とし, H₂O₂ 処理による PGC の酸化還元作用の変化について検討した結果を報告する.

【実験】

PGC カラムは Biotech Research 社製の BTR-carbon (4.6 x 10 mm, 3.5 μm) を用いた. 溶離液は 0.1 M LiClO₄ を用い, 流量 0.8 ml / min で通液した. 試料化合物には, Co(II)-EDTA 及び Co(III)-EDTA 錯体を用い, 溶離液に溶解して, 濃度を 0.1 mM としたものを試料溶液とした. 検出はフォトダイオードアレイ検出器を用

いて行った. PGC カラムの H₂O₂ 処理は HClO₄ または LiOH を用いてそれぞれ pH 3 と pH 11 に調整した 0.5 mM H₂O₂ 水溶液を流量 3 ml / min で通液した. 溶離液及びカラムの処理に使用した溶液は窒素バブリングを行いながら通液した.

【結果および考察】

これまで, PGC は Co(II)-EDTA 錯体を酸化し, Co(II)錯体と Co(III)錯体のいずれを注入しても PGC カラムからは Co(III)錯体として溶出することが報告されている^{2,4)}. さらに, 還元処理を行うと還元性を持つようになり, Co(III)錯体が Co(II)錯体として, 溶出することが明らかとなっている³⁾. 一方, 酸化処理を行うことによって元の酸化作用を回復する. これまでの研究において酸化処理に用いていた H₂O₂ は, 電解質を添加した溶液では PGC に対して酸化剤として, 電解質を添加しない溶液では還元剤として反応することが明らかとなっている⁵⁾.

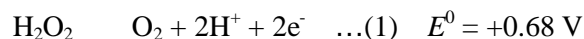
そこで, 本実験では異なる pH に調整した H₂O₂ 溶液による PGC の酸化還元作用の変化について検討を行なった. まず, PGC の酸化還元処理の指標として用いた Co(II) 及び Co(III)-EDTA 錯体の UV スペクトルを Fig.1 に示す.

初めに, LiOH を用い pH11 に調整した H₂O₂ 溶液を 90 ml 通液して PGC の処理を行い,

Study on the Change in Redox Activity a Porous Graphitic Carbon Packing Material
by Treating with Hydrogen Peroxide

Shingo OZAKI, Satsuki ASAMI, Kazunori SAITOH, and Masami SHIBUKAWA

Co(III)-EDTA 錯体を注入し、溶出後の UV スペクトルを測定した。その結果を Fig.2 に示す。Co(III)-EDTA 錯体が Co(II)-EDTA 錯体に還元されて溶出したことがわかる。これは、 H_2O_2 が式(1)のような反応を示し、PGC に対して還元剤として作用したためと考えられる。



次に、 $HClO_4$ を用いて pH3 に調整した H_2O_2 溶液で PGC の処理を行った。その結果、Co(II)-EDTA 錯体は Co(III)-EDTA 錯体に酸化されて溶出した(Fig.3)。これは、 H_2O_2 が式(2)に示したような反応を起こすことで PGC に対して酸化剤として機能したためと考えられる。



また、pH を調整していない H_2O_2 溶液(pH5~6) は PGC に対し還元作用を示した。

以上のことから処理溶液として使用した過酸化水素の pH を変化させることで PGC の酸化還元性に違いが生じることが明らかとなった。これまでの研究で、PGC の酸化還元性は表面に存在する官能基によるものと推測されている。これより、処理に用いた過酸化水素溶液の pH により、この酸化還元反応を示す官能基の状態が変化したため、PGC の酸化還元性が異なると考えられる。

【参考文献】

- 1)P.Ross, *LCGC ASIA PACIFIC*, 3 (2000) 10.
- 2)M.Shibukawa, A.Unno, T.Miura, A.Nagoya, K.Oguma, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 2775.
- 3)M.Shibukawa, H.Terashima, H.Nakajima, K.Saitoh, *Analyst*, 129 (2004) 623.
- 4)K.Saitoh, N.Yamada, E.Ishikawa, H.Nakamura, M.Shibukawa, *J.Sep.Sci.*, 29 (2006) 49
- 5)尾崎信吾, 齊藤和憲, 澁川雅美: 日本大学生産工学部第 38 回学術講演会講演概要集, p131 (2005)

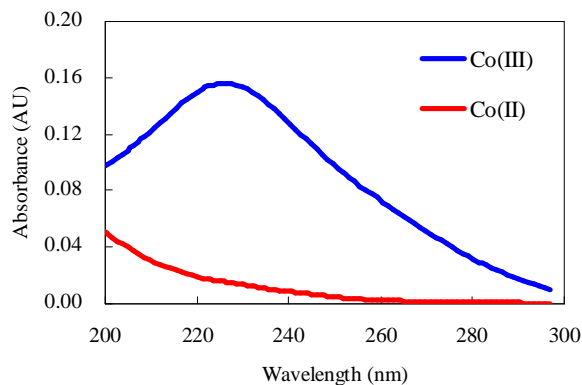


Fig.1 Absorption spectra of Co(II)-EDTA and Co(III)-EDTA complexes.

Sample concentration : 0.1 mM

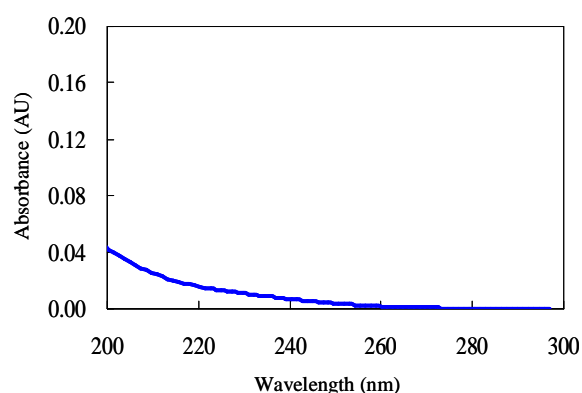


Fig.2 Absorption spectra of Co(III)-EDTA complexes in the effluent from the BTR-Carbon treated with 0.5 mM H_2O_2 solution (pH 11).

Eluent : 0.1 M $LiClO_4$

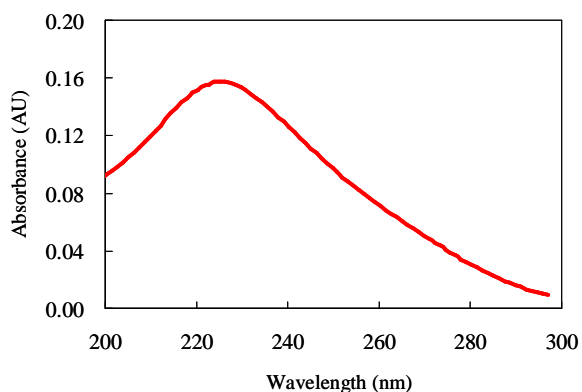


Fig.3 Absorption spectra of Co(II)-EDTA complexes in the effluent from the BTR-Carbon treated with 0.5 mM H_2O_2 solution (pH 3).

Eluent : 0.1 M $LiClO_4$