

オンライン酸化還元化学種変換 HPLC における Co(II)-EDTA 錯体の電解酸化に関する研究

日大生産工 齊藤 和憲 渋谷 雅美

【緒言】高速液体クロマトグラフィー(HPLC)は、研究および産業の多くの分野で不可欠な分離分析法として日常的に用いられており、社会的にも環境汚染物質の分析や食品・医薬品検査などにおいて重要な役割を担っている。しかし、多成分混合物中の微量成分の分離ならびに正確な定量は必ずしも容易ではなく、新しい分離選択性をもつシステムの構築が常に求められている。本研究では、HPLC 内に酸化還元ユニットを組み込むことにより、これまで全く試みられてこなかった酸化還元反応をオンライン化学種変換に利用した新しい液体クロマトグラフィーの開発を目的とするものである。演者らはこれまでに多孔質グラファイト(PGC)カラムの酸化還元触媒機能を利用した化学種変換 HPLC の特異的な分離選択性を報告してきた¹⁾。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。これまでの研究により、各種の金属イオン混合物からコバルトをエチレンジアミン四酢酸(EDTA)錯体として選択的に分離できることが明らかになった。また最近、高い電解効率を持つ電解セルを HPLC 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²⁾。一方、この研究の過程で、Co(II)-EDTA 錯体を電解酸化した際に、Co(III)-EDTA 錯体の他にピークが検出されることが明らかになった。これは酸化ユニットとして PGC カラムを用いた際には見られない現象である。本発表では本システムにおける Co(II)-EDTA 錯体の電解酸化について検討した結果について報告する。

【実験】溶離液は pH5 に調整した 0.1M 酢酸緩衝溶液を用いた。なお、溶離液は窒素ガスを通気し、さらにデガッサーで脱気した。試料は Co(III)および Co(II)-EDTA 錯体を用い、それぞれ溶離液に溶解

して試料溶液を調製した。試料注入体積は 4 μ l とした。分離カラムにはオクタデシルシリカを充填した Capcell Pak C18 UG120 (1.5 mm i.d. \times 150 mm) を用いた。なお、これらのカラムはトリメチルステアリルアンモニウムクロリドを含む溶離液を一定量流して処理したものをを用いた。電解セルには多電極型電気化学検出器(ESA 製 Coulochem II)のセルを使用した。このセルは作用電極にグラファイト電極を、参照電極にパラジウム電極を用いたものである。なお、電解セルへの印加電位はポテンショスタットにより制御した。検出器は SI-1/2002 UV-VIS 検出器および Waters 996 フォトダイオードアレイ検出器を用いた。

【結果】分離カラムの前端に電解セルを設置したシステムにより Co(II)-EDTA 錯体の電解酸化について検討した。Fig.1 に Co(II)-EDTA 錯体を試料として用いたときの各印加電位におけるクロマトグラムを示す。流量は 0.10ml/min である。電位を -0.3V 印加した状態では Co(II)-EDTA 錯体のピーク

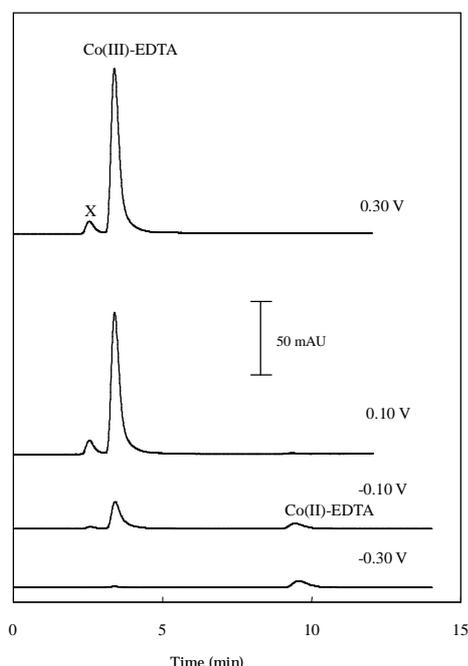


Fig. 1 Variation of chromatograms obtained for an injection of Co(II)-EDTA with potential applied to the electrolytic flow cell. Amount of sample injected, 0.3 nmol; Detection, UV (230 nm)

くしか見られないが、-0.1V では Co(II)-EDTA 錯体の一部が酸化され Co(III)-EDTA 錯体のピークが生じている。0.1V 以上では、Co(II)-EDTA 錯体がすべて酸化され、Co(III)-EDTA 錯体の鋭いピークが見られる。この酸化挙動は酸化ユニットとして過酸化水素で酸化処理した PGC カラムで見られたものと同じである¹⁾。しかし、Fig.1 に示すように、Co(II)-EDTA 錯体を電解酸化すると、Co(III)-EDTA 錯体のピークのほかに、それより僅かに速い溶出位置に小さなピーク(ピーク X)が生じている。

ピーク X について得られた UV-VIS スペクトルと Co(III)-EDTA 錯体のスペクトルを Fig.2 に示す。ピーク X のスペクトルは可視領域では 550 nm に最大吸収を示すが、Co(III)-EDTA 錯体の最大吸収波長は 538 nm である。Doi は、過マンガン酸イオンを用いて Co(II)-EDTA 錯体を酸化すると、550 nm に最大吸収を持つ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ が迅速に生じ、その後閉環反応が徐々に進行して 538 nm に最大吸収を持つ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ を生成することを報告した³⁾。また、Fig. 2 に示すように、ピーク X の最大吸収波長は $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ のそれと一致している。これらの結果は、ピーク X が $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ であり、また、クロマトグラム (Fig.1) 上に 2 種類の Co(III)-EDTA 錯体のピークが検出されたことから、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ から $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ への閉環反応はセル内で完全に行進しないことが明らかになった。

Fig.2 は $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ に対する紫外領域におけるスペクトルが $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ のものとほぼ同じであり、また、230 nm に最大吸収を示していることを示している。そこで、2 種類の Co(III)-EDTA 錯体が 230 nm に同じモル吸光係数を持つと仮定し、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ と $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ のピーク面積の合わせた値を用いて電解セルによる Co(II)-EDTA 錯体の酸化効率を検討した。Fig.3 は印加電位に対する全 Co(III)-EDTA 錯体および Co(II)-EDTA 錯体のピーク面積の依存性を示す。-0.2V で Co(III)-EDTA 錯体のピーク面積が増加しはじめ、0.2V 以上で一定になっていることがわかる。0.2V 以上で $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ と

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ のピーク面積の割合は 0.08 と 0.20 の間で変化した。全 Co(III)-EDTA 錯体のピーク面積は一定の値を示している。これらの結果から、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ と $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ は 230 nm にほぼ同じモル吸光係数を有し、また、0.2V 以上の電位を印加することにより Co(II)-EDTA 錯体を $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ または $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ に酸化できることが明らかになった。

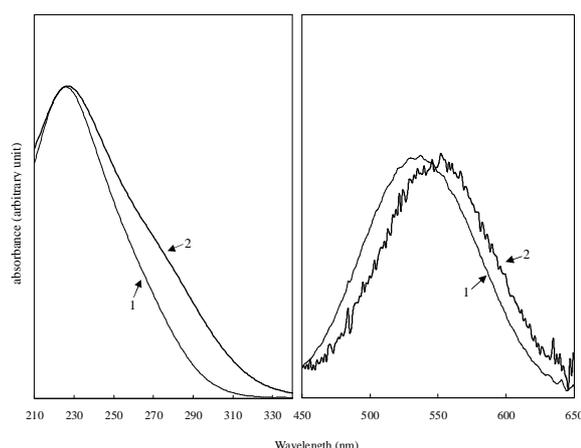


Fig. 2 UV-VIS spectra obtained for the peak X shown in Fig. 1 and that for Co(III)-EDTA.
Applied potential, 0.30 V; amount of sample injected, 15 nmol.
Spectrum: 1 = Co(III)-EDTA, 2 = peak X

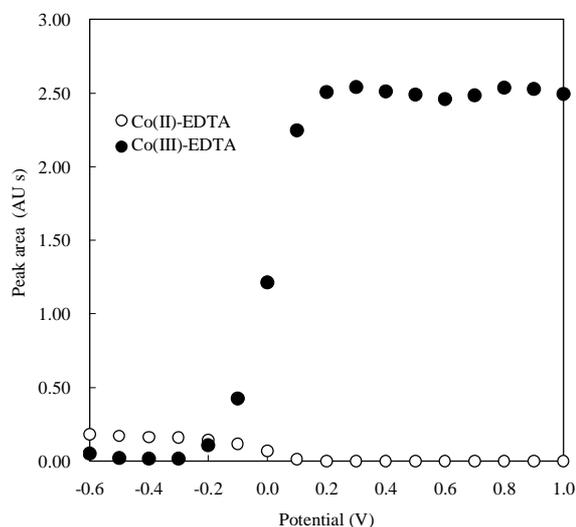


Fig. 3 Dependence of peak areas of Co(II)-EDTA and Co(III)-EDTA on the applied potential obtained for an injection of Co(II)-EDTA into the HPLC system.
Amount of sample injected, 0.3 nmol; Detection, UV (230 nm)

【参考文献】1) K. Saitoh, N. Yamada, E. Ishikawa, H. Nakajima, M. Shibukawa, *J. Sep. Sci.* **2006**, 29, 49.
2) K. Saitoh, et al. submitted. 3) K. Doi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1431.