

# オンライン化学種変換 HPLC による Fe 及び Cu-5-Br-PADAP 錯体の 電解酸化還元反応の解析

日大生産工(院)

天羽 哲也

日大生産工

齊藤 和憲, 日秋 俊彦

埼玉大院

澁川 雅美

## 【緒言】

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、分離検出の科学技術として最も広く利用されている分析法の一つである。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、他成分混合試料中の微量成分の分離および正確な定量が要求されている。この要求に答える手法として、オンライン酸化還元化学種変換 HPLC があげられる。この手法は二つの分離カラムの中間に酸化還元反応を行う化学種変換ユニットを組み込むことで、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。これまでに、電解セルを化学種変換ユニットとして用いたオンライン化学種変換 HPLC により、ステンレス鋼中の微量コバルトの分離定量に成功している<sup>1)</sup>。

本研究では、本システムへの適用化合物の拡大を目的とし、Fe 及び Cu の 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) 錯体の電解酸化還元反応の解析を行った。

## 【実験】

電解セルにはクーロメトリック検出

器 (ESA 製 Coulochem II) のセルを用いた。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。電位はポテンショスタットにより制御した。試料は Fe 及び Cu の 5-Br-PADAP 錯体を用いた。溶離液は所定の pH に調整した 10 mM Bis-Tris 緩衝溶液を含む 20  $\mu$ M 5-Br-PADAP / 50% (w/v) アセトニトリル混合溶液を用いた。また溶離液は窒素ガスでバブリングしてオンラインデガッサーで脱気し、流量 0.8 ml/min で通液した。分離カラムは PEEK カラム (100 mm  $\times$  4.6 mm i.d.) に Mightysill RP-18 GP (5  $\mu$ m) を充填したものをを用いた。カラム温度は 25  $^{\circ}$ C に設定し、検出は UV-Vis 検出器を用いて波長 553 nm で測定した。

## 【結果および考察】

分離カラムの前段に電解セルを組み込んだシステムによる Fe(III)-5-Br-PADAP 錯体の酸化還元挙動について検討した。Fig.1 は pH 4.5 と pH 2.5 の溶離液を用いたときの各印加電位における Fe 錯体のクロマトグラムを示したものである。pH 4.5 では電位を +150 mV 印加すると Fe(III) 錯体のピークしか見られないが、

---

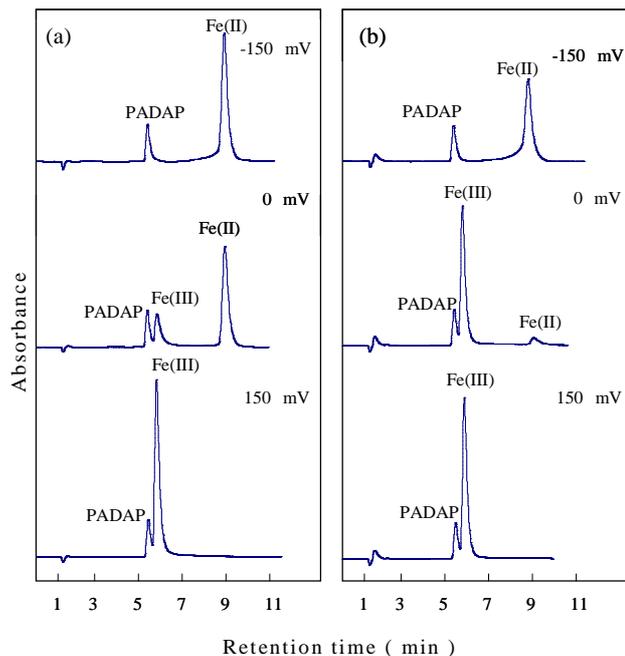
## Analysis of Electrolytic Redox Reactions of Fe and Cu-5-Br-PADAP

### Complexes by On-Line Redox Derivatization HPLC

Tetsuya AMO, Kazunori SAITOH, Toshihiko HIAKI and Masami SHIBUKAWA

0 mV では一部が還元されて Fe(II)錯体のピークが生じている。さらに-150 mV 印加すると Fe(III)錯体のピークが見られず, Fe(II)錯体のピークにのみが現れている。これは Fe(III)錯体が還元されて Fe(II)錯体に変換されたものと考えられる。一方, pH 2.5 では電位を+150 mV と-150mV 印加すると pH 4.5 と類似したクロマトグラムが得られたが, 0 mV 印加した条件では pH4.5 とは異なりほとんどが Fe(III)錯体として溶出している。Fig.2 は pH 2.5 と 4.5 の溶離液について印加電位と Fe(II)錯体のピーク面積の関係を示したものである。pH2.5 では Fe(II)錯体のピーク面積は 0 mV で増加しはじめているが, pH 4.5 における Fe(II)錯体のピーク面積の増加は 50 mV ではじまっており, Fe 錯体の還元電位が正にシフトしている。これまでに, Fe(II)および Fe(III)-5-Br-PADAP 錯体の安定度は溶液の pH に依存し, pH4.5 以下では Fe(III)錯体として, pH 4.5 以上では Fe(II)錯体として存在することが報告されている<sup>2)</sup>。これらの結果は Fe-5-Br-PADAP 錯体の酸化還元電位が pH に依存することを示している。

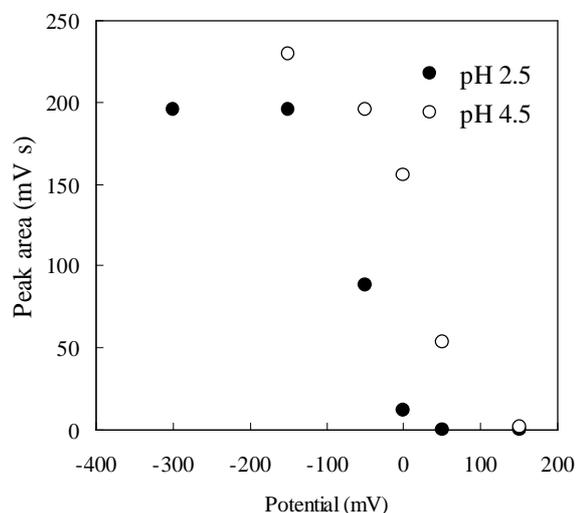
次に, Cu(II)-5-Br-PADAP錯体の電解還元について検討を行った。-300 mV印加するとCu(II)錯体のピークは見られなくなったが, Cu(I)錯体のピークを確認することは出来なかった。これは電解セル内でCu(I)錯体が分解したためと考えられ, 溶離液の組成を検討することによりCu(I)錯体への変換が可能であるかどうかを検討中である。



**Fig.1 Chromatograms of Fe-5-Br-PADAP obtained by the HPLC system equipped with an electrolytic cell using eluent of pH 2.5 (a) and 4.5 (b).**

Eluent : 10 mM Bis-Tris-HClO<sub>4</sub>(pH 2.5 and 4.5) / 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / 20 μM 5-Br-PADAP / 50 % (w/v) CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O

Sample concentration : 100 ppb



**Fig.2 Dependence of peak area of Fe(II)-5-Br-PADAP on applied potential**

For experimental conditions, see Fig. 1.

**【参考文献】**

- 1) K.Saitoh, et al., *Bull. Chem. Soc Jpn.* 2007, 80, 951.
- 2) 中嶋 秀, 日本大学修士論文, 2003