

非接触型参照電極の電位制御を用いた電気化学クロマトグラフィーシステムの開発

日大生産工(院)○増野彰紀 日大生産工 朝本紘充
 日大生産工 中釜達朗 日大生産工 齊藤和憲

1. 緒言

電気化学クロマトグラフィー(EMLC)とは、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)と電気化学を融合したものである。EMLC で用いられるカラムは HPLC カラムに電気化学的作用場を導入したもので、カラム外部に設置した参照電極を用いて固定相への印加電位を変化させることによって、溶質保持の制御が可能である[1]。その構造は多孔質ステンレス管をクロマト管として用い、その中に Nafion チューブを挿入し、固定相としてガラス状炭素や多孔質グラファイトカーボン(PGC)など導電性微粒子を充填した構造となっている。またカラム外部に水槽を設け、電解質溶液にカラムを浸漬して使用する。電解質の陽イオンは Nafion を介してカラム内外を移動できるため、固定相への印加電位の制御が可能となる。この EMLC は分離目的だけではなく、保持機構を解析することで二次電池や燃料電池などの開発において重要な電極界面などの分析への応用が期待されている[2]。しかし、従来の EMLC カラムの構造では適用できる試料が限定的であり、カラムに印加される電位を長時間安定的に維持することが困難である。これらは、カラムを電気化学セルとして機能させるために使用している Nafion と多孔質ステンレス管の影響と考えられている。保持機構の解析には精度の高い測定結果を要求されるため、これらの影響を受けずに電位制御が可能な EMLC カラムが必要とされる。

一方で非接触型参照電極による電位制御法について検討を行っている。本電位制御法は塩橋や液絡を使用せず、測定溶液に非接触の状態の参照電極を用いて測定溶液内に浸漬した作用電極の

電位を制御するものである[3-4]。この非接触型参照電極による電位制御法を EMLC カラムの印加電位制御に用いることで、多孔質ステンレス管と Nafion を排した EMLC カラムの作成が可能と考えられる。

そこで本研究では非接触型参照電極の電位制御法を導入した EMLC カラムの作成と、このカラムを用いた測定方法および測定結果について検討を行った。

2. 実験

2-1. EMLC カラムの設計および作製

非接触型参照電極による電位制御法を導入した EMLC カラムの模式図を Fig.1 に示す。

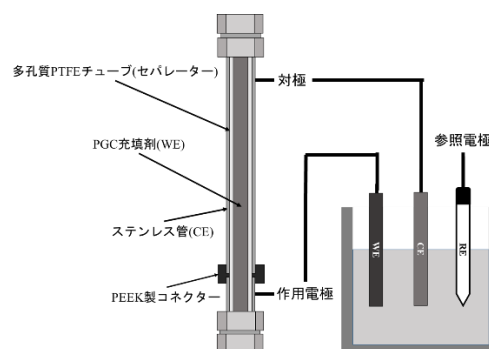


Fig.1 非接触型参照電極の電位制御法を導入した EMLC カラムの模式図

代表的な EMLC カラムとの変更点としては多孔質ステンレス管の代わりに無孔質ステンレス管を用い、PGC とクロマト管の接触を防ぐセパレーターには多孔質 PTFE チューブを用いた。

EMLC カラムの作成は以下の手順で行った。長さ 75 mm と 26 mm の 2 つの無孔質ステンレス管(内径 3 mm)を PEEK 製コネクタで接続し、ク

ロマト管を作成した。このクロマト管に多孔質 PTFE チューブを挿入し、アセトニトリルとジブロモメタンを 3:2 で混合しスラリーとした PGC(粒径 5 μm)をアセトニトリルで 20 MPa で充填した。

2-2.サイクリックボルタンメトリー測定

Fig.1 で示す構造の EMLC カラムでは作用電極と対極を隔てる多孔質 PTFE チューブを介して印加電位制御を行う。そこで多孔質 PTFE チューブのイオン伝導性についてサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて検討を行った。

CV 測定は多孔質 PTFE チューブで覆った白金対極、白金作用電極、Ag/AgCl 参照電極を用いて行った。また多孔質 PTFE チューブで覆っていない白金対極を用いて同様に CV 測定を行い、酸化還元波の比較についても行った。CV 測定では 25 mM フェロシアン化カリウムの水溶液に有機溶媒として 5~20 % (v/v)アセトニトリル(ACN)、メタノール(Me)、イソプロピルアルコール(IPA)、テトラヒドロフラン(THF)を添加したものをを用いた。

2-3.EMLC 測定

Fig.1 の EMLC カラムにおける EMLC 測定は、試料に 2 価および 3 価の Co-EDTA を、移動相に 0.1 M 酢酸緩衝溶液(pH 5)に 10 % (w/v) THF を添加したものをを用いた。印加電位はカラムとは別に用意した水槽に Ag/AgCl 参照電極を浸漬し、非接触型参照電極の電位制御法を用いて -1.0 V ~ +1.0 V の電位を印加して測定した。また、検出器には UV-VIS 検出器を用い、230 nm で測定した。

3.結果及び考察

3-1.多孔質 PTFE チューブのイオン伝導性の確認

有機溶媒の添加率の変化により CV 結果にも変化が見られた。THF では 10%(v/v)以上、IPA 及び ACN では 20%(v/v)で適正な酸化還元波が得られた。これは有機溶媒濃度がある一定量以上を添加することで多孔質 PTFE チューブを膨潤させ、十分なイオン伝導性が得られたと考えられる。代表的な CV として 10%(v/v)の THF を添加した CV

結果を Fig.2 に示す。以上の結果より EMLC 測定では移動相に 10(w/v)%の THF を添加して行った。

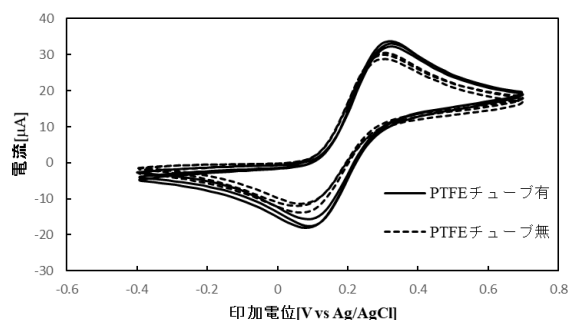


Fig.2 25 mM フェロシアン化カリウム/10 % (v/v) THF 水溶液でのサイクリックボルタモグラム

3-2.EMLC カラムの電位制御の確認

Co-EDTA は酸化数によって 230nm でのモル吸光係数が大きく異なるため、ピーク高さから Co-EDTA の酸化数を推定することができる。そこで印加電位に対するピーク高さの変化からカラムの印加電位を評価した。非接触型参照電極の電位制御法によって本実験で作成した EMLC カラムに印加された電位の変化に伴い、ピーク高さも変化することが確認された。このことから非接触型参照電極の電位制御法を導入した EMLC カラムで印加電位制御が可能であることが示唆された。

以上の結果より Fig.1 の構造を有する非接触型参照電極の電位制御法を導入した EMLC カラムでは、10(w/v)%以上の THF を添加した移動相を用いることで印加電位制御が可能であると示唆された。

4.参考文献

- [1] M. D. Porter, et.al, Analyst, 126(2001)1841,
- [2] M. D. Porter, et.al, J. Phys. Chem. C., 123 (2019) 28157,
- [3] 日本大学, 齊藤, 中釜, 電気化学測定装置, 特開 2021-038931
- [4] 日本大学, 齊藤, 中釜, 柳川, 増野, 電気化学測定装置, 電気化学測定方法, 特願 2021-134077