

溶質保持能を有する非接触型参照電極を用いた  
電気化学クロマトグラフィーカラムにおけるセパレーターの検討  
日大生産工(院) 山崎 里奈 日大生産工 朝本 紘充, 中釜 達朗, 齊藤 和憲

## 1. 緒言

液体クロマトグラフィーは、固定相と移動相との各試料の相互作用の違いで分離する分析手法である。簡便かつ短時間、高精度な測定が可能であるが、複数試料の分離が難しい場合は固定相や移動相の変更が必要になり、測定者の負担となる。そこで、電気化学クロマトグラフィー(EMLC)が開発された。EMLCはカラムに電気化学的作用場を導入し、電位を印加することで固定相表面の状態を変化させることができる。これにより、固定相や移動相を変更することなく試料の保持を制御することができる。Fig.1にPorterが開発したEMLCカラムの構造を示す<sup>1)</sup>。クロマト管には陽イオン交換性を有するNafionチューブを挿入した多孔質ステンレス管が用いられている。さらに、このクロマト管に固定相として多孔質グラファイトカーボン(PGC)が充填されている。また、多孔質ステンレス管は対極(CE)、PGCは作用電極(WE)としても機能する。NafionチューブはCEとWEの短絡を防ぎ、かつ液絡としての役割を果たす。カラム外部には水槽を設け、電解質溶液で満たし、そこに参照電極(RE)を浸漬し三電極法でWEの電位を制御する。三電極法ではCE, WE, REを同一溶液内に浸漬させる必要があるためにクロマト管は多孔質になっている。しかし、

カラム内の試料が多孔質管やNafionチューブを通過して外部水槽に溶出してしまう恐れがある。一方、当研究室では、試料溶液を満たした電解槽(Cell1)に浸漬したWEを、電氣的に繋がっていないもう一方の電解槽(Cell2)に浸漬したREで制御する方法(NCS-RE法)が開発された。NCS-RE法を用いてEMLCを作製すれば、RE, CE, WEを同一溶液内に浸漬する必要がなくなるため、外側水槽の撤廃、クロマト管を多孔質ステンレス管から非孔質ステンレス管に変更することが可能になる。一方、外部水槽がなくなったことでCEであるステンレス管にセパレーターを介して、陽イオン、陰イオンを供給する必要が出てきた。従来のセパレーターであるNafionは陽イオン交換膜であるため陰イオンを通過させられず、新規のセパレーター素材が必要となった。セパレーターとして機能する条件として、カラムに組み込めるようチューブ状であり、耐有機溶媒性があり、かつイオン透過性を有していることである。市販の多孔質PTFEチューブは、耐薬品性を有しているがイオン透過性に乏しい。本研究では、有機溶媒チューブのイオン透過性を向上させ、EMLCカラムのセパレーターとして使用可能かを検討した。その評価方法には、WEとCE間のセパレーターとして多孔質PTFEチューブを用いたCV測定を採用した。

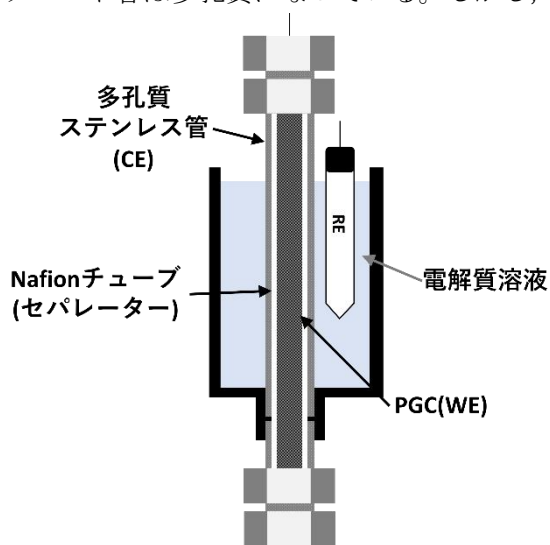


Fig.1 EMLC カラムの構造

## 2. 実験

WEとCEの間にセパレーターとして多孔質PTFEチューブを用いたCV測定は、次のように行った。測定溶液は酸化還元性物質として25 mM  $K_4[Fe(CN)_6]$  および支持電解質として0.1 M  $Na_2SO_4$ を含む水溶液に、所定の濃度の有機溶媒を添加したものを用いた。有機溶媒にはテトラヒドロフラン(THF)とアセトニトリル(ACN)を用いた。測定溶液は20分間窒素置換した。スイープ速度は20 mV/secに設定した。WEにPtディスク電極、CEにPtワイヤー電極、REにAg/AgCl電極を用いた。

多孔質PTFEチューブの改質操作は次のように行った。窒素置換した三口フラスコにTHF100 ml, ナフタレン12.8 g, Na分散液9.2 g

Investigation of separators for electrochemically modulated liquid chromatography columns with solute retention capacity using non-contact reference electrodes.

Lina YAMAZAKI, Hiromichi ASAMOTO, Tatsuro NAKAGAMA, and Kazunori SAITOH

を入れ、15分攪拌したのち多孔質PTFEチューブ(中興化成工業株式会社製、外径3.2 mm×内径2.6 mm)を15分浸漬した。浸漬後の多孔質PTFEチューブはアセトン、純水で洗浄したのち乾燥させた。

### 3. 結果及び考察

WEとCE間のセパレーターとして、多孔質PTFEチューブを用いたCV測定を行った。セパレーター未使用の時は明瞭な酸化及び還元ピークが観察された。一方、未改質のセパレーターを用いて測定を行ったところ、測定溶液に有機溶媒が添加されていない時は、酸化還元ピークは観測されなかった。これは、PTFEに撥水性があるため、測定溶液が孔の中に入り込めなかったためと推測される。一方、有機溶媒はPTFEと親和性があるため、有機溶媒を加えると有機溶媒とともに水やイオンも孔内に入ると考えられる。そこで、有機溶媒を添加したところ、THFで20%、ACNで40%の濃度で酸化還元ピークが観察されたボルタモグラムが得られた。しかし、カラムのセパレーターとして利用することを考えると、40%ACN、20%THFを添加した移動相では溶質保持能は得られない。

そこで、多孔質PTFEチューブの表面改質を行った。ナトリウムとナフタレンを合成してできるナトリウムナフタレニドで、PTFEを処理すると表面が親水性になるという報告がある<sup>2)</sup>。これを用い、多孔質PTFEチューブのイオン透過性向上を試みた。表面改質後の多孔質PTFEチューブを用い、20%ACNを添加した溶液を

CV測定した。多孔質PTFEチューブを使用しなかった時のボルタモグラムと比較した図を

Fig.2に示す。Fig.2より、酸化還元ピークがセパレーター使用時とそうでない時で一致していることが分かる。また、改質後の多孔質PTFEチューブでは、有機溶媒を添加しなかった溶液でも酸化還元ピークが見られた。これは、表面改質により、多孔質PTFEチューブに親水性を持たせることで、イオン透過性が向上したことを示唆している。

### 4. 結言

多孔質PTFEチューブをナトリウムナフタレニドで表面改質したり、溶液に有機溶媒を添加したりすることで、イオン透過性の改善が可能であることが示唆された。特に改質によって顕著なイオン透過性の改善が見られた。改質した多孔質PTFEチューブはEMLCカラムに使用可能であると考えられる。

### 謝辞

本研究を進めるにあたり、多孔質PTFEチューブの改質には日本大学生産工学部の市川隼人教授及び日本大学大学院生産工学研究科応用分子化学専攻の齋藤梨花氏にご協力いただきました。この場を借りて深くお礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) H. A. Jennifer, M. D. Porter. *Analyst*, 126 (2001) p1841.
- 2) N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, J. *Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) p2442-2443.

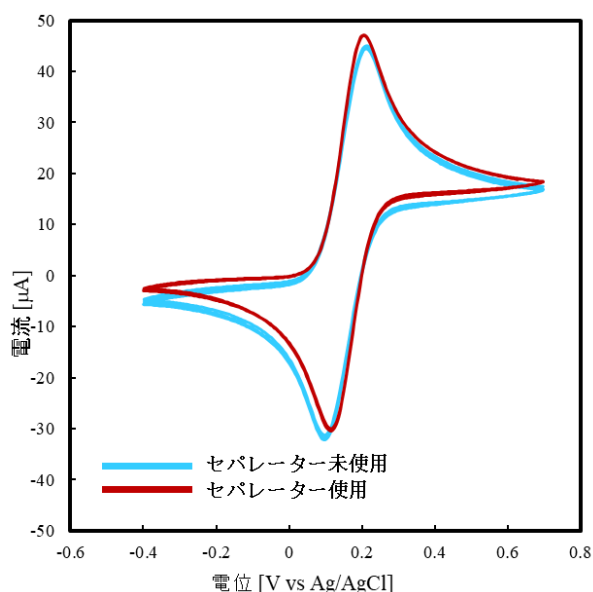


Fig.2 セパレーターとして改質後PTFEチューブ使用時及び未使用時における20%ACN含有測定溶液のサイクリックボルタモグラム