

1 緒言

クロマトグラフ法は現在もっとも使用頻度の大きい分離分析法の一つであり,すでに多数の応用例が報告されている。しかし,この方法では固定相の性質が事実上固定されているために,実験条件の変更は固定相の交換を除けば移動相組成の変化程度にとどまる。したがって,固定相の性質を外部からの制御により変化させることができれば,この方法の自由度はさらに高まることになる。ここでは,電場により固定相の性質を変化させる電気化学的イオンクロマトグラフ法について報告する。

電気化学的クロマトグラフ法として,すでに電解クロマトグラフィが発表されているが¹,ここでは非ファラディックな検討について述べる。この方法では,カラム充填材が電気伝導

性で,そのイオン吸着特性が電場により変化することを原理としている^{2,4}。このため,カラムの電位を変化させることにより,イオンの保持時間を変えることが可能となる。すなわち,吸着力が大きく容易に溶離しないようなイオン,あるいは,溶離が速すぎ十分な分離が得られないようなイオンに対して,固定相電位を調節することによりその溶離を最適化することが可能となる。Fig. 1に分離の原理を示す。電導性カラムを用いた分離の試みは,電氣的に中性な有機化合物に対して今までにも試みられているが,個々の成分に対する分離ピークを得るまでには至っていない^{5, 6}。これら研究では,中性有機化合物が零点電位(pzc)付近で電極に強く吸着することを分離の原理としているが,電気化学的に考えれば,イオン性物質の分離の方がより理論的に単純である。しかしながら,このような分離法の開発はまだ試みられていない。この論文では,酸化の前処理によりイオン吸着

特性を向上させたカーボン粒子をカラム材料とする,電気化学的イオンクロマトグラフ法の開発を試みる。さらに,イオノフォアを含む油層で表面コートした固定相を用いる電気化学クロマトグラフィについても述べる。

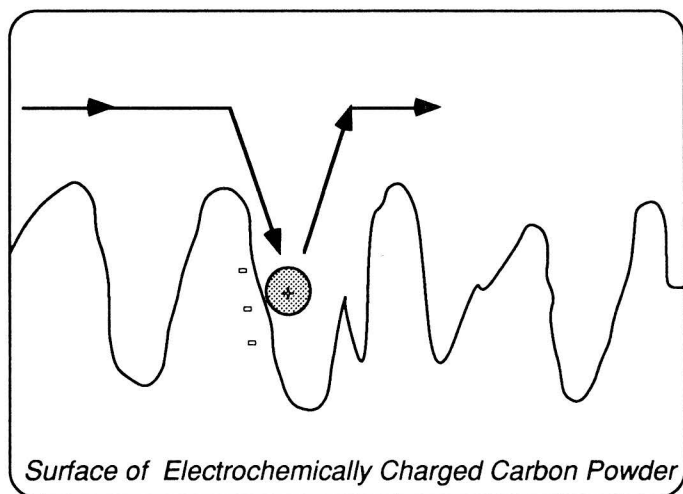


Figure 1. Adsorption of ions onto electroconductive stationary phase

2 実験

電極カラム クロマトグラムは電極カラム, 島津LC-6Aポンプ, Rheodyne 7120インジェクタ(サンプルループ20 μ L), イオン検出器により測定した。電極カラムとしてVYCORガラス

* 山口大学工学部応用化学工学科 本論文は、藤永太郎博士の叙勲を記念して御寄稿頂きました。

チューブ（内径6 mm）に多孔質カーボン粒子を充填したものを、直径0.5 mmのらせん状ステンレス線（SUS 316）を対極、Ag/AgCl (sat. KCl) を参照電極とした。カラム長は4-16cmであり、参照電極をカラム長4 cmに対して1個配置した。固定相として、酸化的前処理を行なったグラッシーカーボン粒子（東海カーボンGC-20, 直径<45 μ m）、活性炭（片山化学, <45 μ m）を用いた。活性炭はそのまま用いたが、グラッシーカーボンは400°Cにおいて4時間空気酸化したものをを用いた。この論文では、特に述べないかぎり、4時間酸化処理した炭素粒子を8 cmのVYCOR管に充填したカラムを用いた。移動相としては、固定相と吸着相互作用の少ないテトラエチルアンモニウム過塩素酸塩（TEAP）10-50 mMを含む水溶液を用いた。

このクロマトグラフ法では、比較的高濃度の無関係電解質溶液を移動相に用いるので、電気伝導度法でイオンを検出することは困難であると思われる。したがって検出器として、著者らが新たに開発したカーボンセンサーを用いた⁷。この低インピーダンス・ポテンシオメトリックセンサーは、ここで報告する全てのイオンに対して応答し、2価イオンは1価イオンのほぼ倍の感度を有していた。

3 結果および考察

電子顕微鏡およびBET表面積測定による固定相表面の観察 グラッシーカーボン表面を走査型電子顕微鏡で調べたところ、アルミナ研磨のみを行なった表面は比較的平坦であったが、空気酸化を行なうことによりその表面が荒れてくることが分かった。Brunauer-Emmett-Teller (BET) 面積および細孔体積は、窒素ガス吸着法によって求めたが、これらは酸化処理時間の増大にともない増大した²⁴。BET面積および細孔体積の増大は、電子顕微鏡写真より得られた結果と良く対応して

いる。細孔体積とBET面積から求めたグラッシーカーボンの平均細孔半径は、酸化処理時間と共に増大したが、4時間空気酸化を行なったカーボンでは、円筒形細孔を仮定した場合、約30 Åあった²⁴。未処理のカーボンでは分極してもイオン吸着はほとんど起こらないが、酸化を行なうと吸着するようになり、その量は酸化時間の増大にしたがい増加する。酸化処理を行なうと、表面に酸化物層が形成され、この層のみがイオン吸着に参与するためと思われる。イオンの取り込み量とカーボン電極の電位の関係についてはすでに報告したが²⁴、陽イオンの吸着の場合、電位の減少に伴って吸着量は増大する。吸着したイオンのほとんどは電位を+1.0 V程度に増大させると脱着されるので、吸脱着は電位変化に対して可逆的であり、静電的な吸着機構によりイオンは吸着されるものと考えられる。一定の電位における吸着量は、水中において

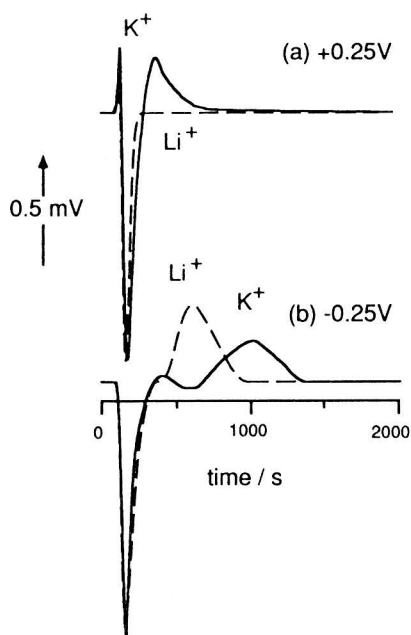


Fig. 2 Electrochemical ion chromatograms of Li^+ (1mM)- K^+ (1mM): Glassy carbon powder was treated in air at 400°C for 4h. Stationary phase potentials were +0.25 V(a) and -0.25 V(b) vs. Ag/AgCl.

はアルカリ金属<アルカリ土類金属<プロトンの順であり、カーボン表面との静電的吸着力の大きさもこの順になるものと考えられる

イオン分離におよぼす電場の効果 Fig. 2に+0.25 Vおよび-0.25 VにおけるLi⁺, K⁺混合試料溶液の電気化学的イオンクロマトグラムの例を示す。正電位では、陽イオンはカーボン表面にほとんど吸着しないため、溶離時間にほとんど差がなく、分離したピークとしては観察されなかったが、負電位では、K⁺の溶出が遅れ、バンド幅も大きくなっている。このことは、K⁺がカーボン表面に強く吸着していることを示している。高表面積カーボンのpzcは0V付近であることが報告されており⁸、この場合もpzcがそれに近い値であると仮定すると、固定相電位が正の時はカーボン表面が正に、負の時は負に帯電していることになる。したがって、イオンとカーボン表面の相互作用が、静電的な吸着に基ずくものであると考えることができる。K⁺-Li⁺の分離度は-0.5 Vにおいて0.7であった。1価、2価金属イオン間でも同様の傾向が見られ、分離度はカラム電位が負になるほど増大した。2-3価

金属イオンはアルカリ金属イオンより大きな大きな電位依存性を示した。

固定相表面の修飾による分離能の改善

さらに分離度を向上させるためには、表面の化学修飾による理論段数の向上が必要となると考えられる。このような修飾は、直接カーボンの表面サイトと修飾基の間での化学結合によっても行ないうるが、カーボン粒表面を液膜で覆うことによっても可能であると思われる。Fig. 3にその原理を示す。この場合、イオンの移動相および固定相間での交換は、近年発展してきたイオン移動ボルタモメトリーにより理解が可能である^{9,10}。油層として負電位でも安定な、1,2-ジクロロエタンを選び、分離度をより向上させるためにクラウンエーテル（ジベンゾ-18-クラウン-6）を溶解させた。Fig. 4に得られたクロマトグラムを示す。この修飾を行った固定相においても未修飾の固定相と同様の電位依存性が観測された。すなわち、固定相電位を正にするとアルカリ金属間の分離はほとんど達成されなかったが、負にすると保持時間が増大し分離度も向上した。しかしながら、この系では、未修飾の固定相に比べて分離度の向上が見られ、K⁺-Li⁺の分離度は-0.25 Vにおいて1.2であり、ほぼ分離することができた。

4 結言

本法が、実用的な分析法として発展するためには、さらにカラムの改良が必要であるが、原理的にはここに述べたような方法により、電位を分離パラメーターとするクロマトグラフ法が可能であることが分かった。改良

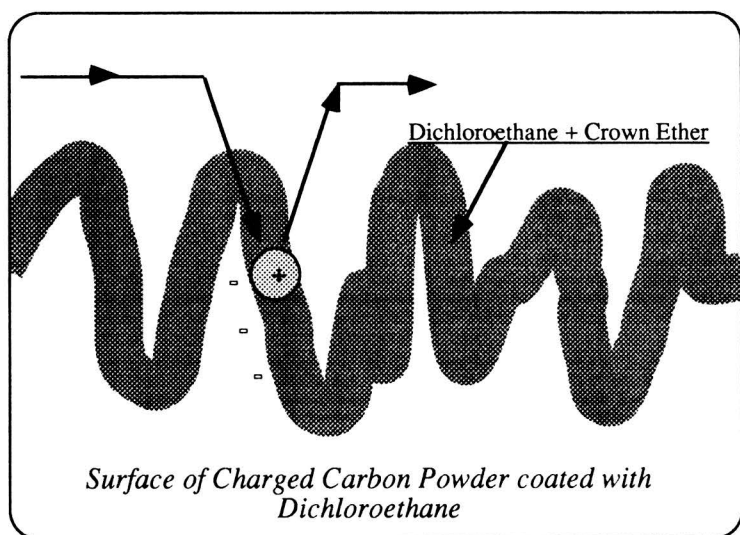


Fig. 3 Electrochemical transfer of ions to stationary phase coated with the carbon powder

文 献

- 1) T. Fujinaga and S. Kihara: *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 6, 223, 1977.
- 2) T. Nagaoka, T. Fukunaga, T. Yoshino, I. Watanabe, T. Nakayama, S. Okazaki: *Anal. Chem.*, 60, 2766 (1988).
- 3) T. Nagaoka, Y. Uchida, K. Ogura: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85, 3757 (1989).
- 4) 内田善久, 長岡 勉, 小倉興太郎: *分析化学*, 40, 13 (1991)
- 5) J. H. Strohl, K. L. Dunlap: *Anal. Chem.*, 44, 2166 (1972).
- 6) R. S. Eisinger, R. C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, 130, 85 (1983).
- 7) T. Nagaoka, M. Fujimoto, H. Nakao and K. Ogura: *J. Electroanal. Chem.*, 336, 45 (1992).
- 8) J. Koresh, A. Soffer: *J. Electroanal. Chem.*, 147, 223 (1983).
- 9) 吉田善行, 木原壮林: *ぶんせき*, 472 (1987).
- 10) 千田 貢, 垣内 隆: "高分子機能電極", 高分子錯体研究会編, p.216 (1983), (学会出版センター)

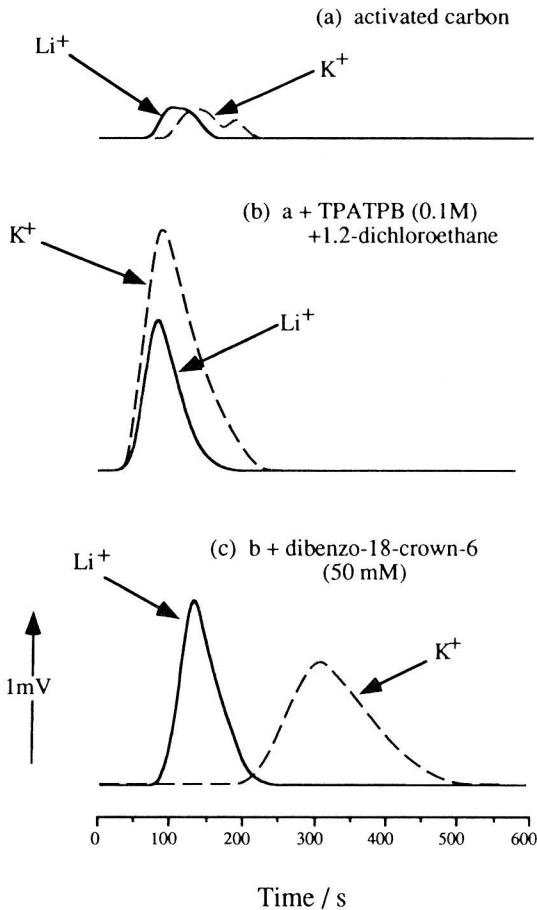


Fig. 4 Chromatograms for 10mMK⁺ and 10mM Li⁺: Stationary phase used; (a) activated carbon, (b) a+TPATPB (0.1M), and (c) b+dibenzo-18-crown-6. Column length; 8cm. The potential of the stationary phase was -0.50V vs.Ag/AgCl.

の方向として、本研究で得られた知見をもとに考えると、(1)表面化学修飾によるイオン交換基の導入、(2)イオノフォアを含む油層による分離が考えられる。とくに後者は、電場とイオノフォアを結び付けた新しい分離分析法であり、今後さらに検討が必要であると考えられる。