

# 電気化学クロマトグラフィーの最近の進歩



渋川 雅美

## 1 はじめに

液体クロマトグラフィーの分離場すなわちカラムに電気化学的作用場を導入し、カラム内での試料成分の保持を電気化学的に制御する方法を電気化学クロマトグラフィーと呼んでいる<sup>1)</sup>。この液体クロマトグラフィーと電気化学の融合とも言うべき分離分析法は、固定相材料に導電性物質を用い、これに外部から電位を印加して固定相の表面電位などの特性を変化させることによって、溶質保持選択性を制御するという発想に基づいて開発された。すなわち、電気化学クロマトグラフィーにおけるカラム充填剤は液体クロマトグラフィーの固定相あるいは固定相担体として機能するほか、作用電極としても機能する。この発想自体は決して新しいものではなく、古くは1960年代に金属を固定相材料（及び作用電極）として用いて、電着とストリッピングによる金属イオンの分離が試みられている<sup>2)~4)</sup>。しかし、その分離効率は通常のクロマトグラフィーには遠く及ばないものであり、いわゆるHPLCとしての発展はみられなかった<sup>5)</sup>。一方、1980年代にHPLCに使用できるグラファイト充填剤が開発されたことにより、この導電性に優れた充填剤を利用した新たな電気化学クロマトグラフィーが1990年代に入って報告されるようになった<sup>6)</sup>。この新しい電気化学クロマトグラフィーは酸化還元反応を分離に利用するものではなく、上述したように外部電場により固定相の性質を変化させることによって、溶質の保持を変えることをねらっている。また、この段階でカラムの構造が工夫され、HPLCカラムとほぼ同様に扱うことができるようになった。電気化学クロマトグラフィーについての優れた解説が1999年本誌「展望」欄に掲載されているが<sup>1)</sup>、本稿ではその後の最近の進歩を、特にM. D. Porterらによる研究を中心に紹介する。

## 2 カラム

電気化学クロマトグラフィーカラムに要求される条件は、導電性カラム充填剤に外部から電位を印加できるよう電気的接触がはかられており一定の電位に保つことができること、カラム外部に置かれる対極との間にイオン伝導性があること、耐圧性に優れていること、均一な充填ができカラム効率を損なわない

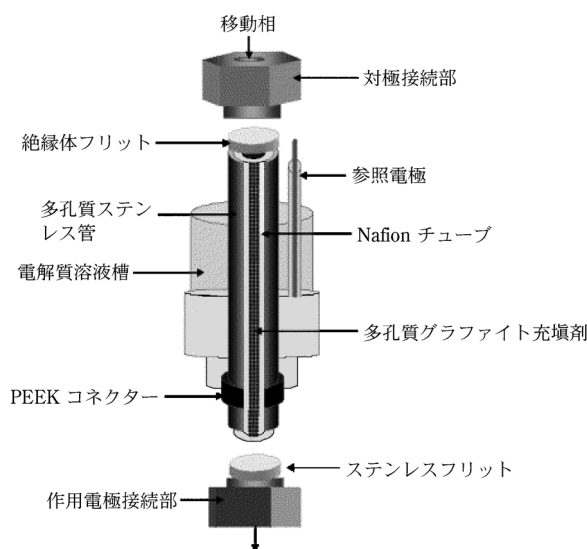


図1 電気化学クロマトグラフィーカラム（文献9より引用）

ことである<sup>1)</sup>。これらの条件をすべて満足することは容易ではなく、電気化学クロマトグラフィーが通常のHPLCに匹敵する高い分離効率を持つことができるかどうかは、ひとえにカラム構造の設計と作製技術にかかっているといつてよい。Porterらは、1993年に多孔質ステンレス管内に陽イオン交換膜チューブ（Nafion）を挿入し、その中にグラファイト充填剤を詰めてカラムを作製した<sup>7)</sup>。これを白金電極（対極）と銀塩化銀電極（参照電極）を入れた電解質溶液内に浸漬して、ポテンシostatにより電位を制御する装置を報告した。このカラムにより、送液や試料注入、検出などについては通常のHPLCと同じ装置を用いて操作できるようになった。さらに1998年には、多孔質ステンレス管を対極とするカラムを提案し<sup>8)</sup>、その後も少しずつ改良を加えて、現在は図1に示すカラムに至っている<sup>9)</sup>。

## 3 保持機構

電気化学クロマトグラフィーにおける溶質の保持は、外部から固定相に加えられた電場により変化する。仮に他の相互作用による溶質保持の寄与が無視できるならば、イオンの保持係数 $k'$ と印加電位 $E_{app}$ の関係は以下のように示される（保持係数は $k$ と表記するが、ボルツマン定数との混同を避けるためにここでは $k'$ と記した）<sup>6)</sup>。

$$\ln k_{\pm}' = \mp \frac{zeE_{app}}{kT} + \ln \phi \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 $k_{+}'$ と $k_{-}'$ はそれぞれ陽イオンと陰イオンの保持係数、 $e$ は電気素量、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $\phi$ はカラム内の相比である。したがって、イオン性化合物については保持係数の対数値が印加電位に比例して変化し、両者の関係をプロットすると、その傾きはイオンの電荷に依存することになる。実際に図1のカラムを用いて得られた結果はこれを実証している<sup>6)8)10)</sup>。さらに最近Kellerらは、電気化学クロマトグラフィーにおける支持電解質（液体クロマトグラフィーの立場で言えば溶離電解質）の効果をGouy-Chapmanの拡散二重層モデルに基づいて理論的に説明を試み、以下の式を導いた<sup>11)</sup>。

$$k_{\pm}' = \frac{A}{V_m \kappa} (e^{\mp ze\Psi/kT} - 1) + 1 \dots\dots\dots (2)$$

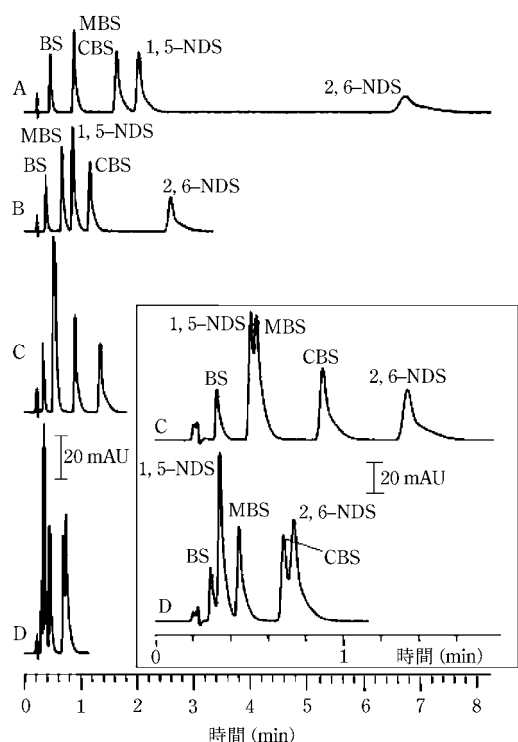
ここで  $A$  は固定相表面積,  $V_m$  は移動相体積,  $\Psi$  は表面電位であり,  $\kappa$  は式(3)で定義される Debye 長さである。

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\epsilon k T}{2\pi (zF)^2 C_m} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで,  $\epsilon$  は表面近傍の溶媒の誘電率,  $F$  はファラデー定数,  $C_m$  は移動相中の電解質濃度を示す。式(2)は  $k'$  が  $C_m^{1/2}$  に逆比例すること, およびその関係はイオンの電荷と印加電位に依存することを示している。芳香族スルホン酸イオンを試料イオンとして, その保持係数の支持電解質濃度および印加電位依存性を数種の溶離電解質系について検討し, 式(2)が実験結果をよく説明できることを明らかにした<sup>11),12)</sup>。また, 電位が PZC (potential of zero charge; 零電荷電位) に近づくと, 静電的効果の寄与は疎水性相互作用などに比べて小さくなることも報告している<sup>11)</sup>。

#### 4 高温電気化学クロマトグラフィー

効率の向上と分離の高速化を目指し, 図1に示したカラムを 100℃ の恒温槽内に浸漬して電気化学クロマトグラフィーが行われている<sup>13)</sup>。その結果, 芳香族スルホン酸イオン混合物の分離に要する時間が常温での 1/20 以下になり, 最適な電位に設定することによって, 1 分以内に 5 成分を分離できることを示した (図2)。また, 温度を変えることによって溶質保



流量: 2 mL/min; カラム温度: 100℃; 移動相: 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/5% アセトニトリル水溶液; 印加電位: (A) +40 mV, (B) -160 mV, (C) -360 mV, (D) -560 mV。

図2 ベンゼンスルホン酸 (BS), メチルベンゼンスルホン酸 (MBS), p-クロロベンゼンスルホン酸 (CBS), 1,5-ナフタレンジスルホン酸 (1,5-NDS), および 2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン (2,6-NDS) の保持の印加電位依存性 (文献 13 より引用)

持の選択性も変化するので, 印加電位と組み合わせで最適な分離系を設定することもできる。一方, 高温下では常温に比べて多孔質グラファイトの酸化が進行するため, 表面の構造が変化し, 保持の再現性が低下することが明らかになった。これについての対策として, グラファイト充填剤を水素プラズマ処理することが有効であるとしている。

#### 5 おわりに

HPLC システムにそのまま組み込むことができる耐圧性にすぐれたカラムの開発によって, 電気化学クロマトグラフィーの実用化が期待できるようになった。しかし, 図2に示したクロマトグラムからもわかるように, 通常の HPLC に比べて理論段数は低く, 得られるピーク形状は決して良好なものとは言えない。この原因としては, 固定相表面での電位が一定でないことや充填が均一に行われていないことなどが考えられる。この点に関しては, さらにカラムの構造についての改良が望まれるところである。一方, 印加電位に対する保持の依存性が大きいのは当然のことながらイオン性化合物であり, 中性の化合物については電位の効果はそう大きくない。電気化学クロマトグラフィーだけがもつ分離選択性は, やはりその発想の原点であった酸化還元反応によるオンカラム誘導体化であろうと考えられる。特に酸化還元反応をいわゆる二次的の化学平衡として導入し, 酸化体と還元体が平衡混合物としてカラム内を移動する分離系を構築できれば, 酸化還元性物質を対象とした新しい分離選択性が提供されるものと期待される<sup>14),15)</sup>。

#### 文 献

- 1) 長岡 勉: ぶんせき, **1999**, 572.
- 2) 藤永太郎, 永井外代士, 岡崎 敏, 高木智香絵: 日本化学雑誌, **84**, 941 (1963).
- 3) D. K. Roe: *Anal. Chem.*, **36**, 2371 (1964).
- 4) W. J. Blaedel, J. H. Strol: *Anal. Chem.*, **37**, 64 (1965).
- 5) H. Ge, P. R. Teasdale, G. G. Wallace: *J. Chromatogr.*, **544**, 305 (1991).
- 6) J. A. Harnisch, M. D. Porter: *Analyst*, **126**, 1841 (2001).
- 7) R. S. Deinhammer, E.-Y. Ting, M. D. Porter: *J. Electroanal. Chem.*, **362**, 295 (1993).
- 8) E.-Y. Ting, M. D. Porter: *Anal. Chem.*, **70**, 94 (1998).
- 9) T. Hasan, D. Gazda, M. D. Porter, R. S. Houk: *Anal. Chim. Acta*, **537**, 63 (2005).
- 10) D. W. Keller, M. D. Porter: *Anal. Chem.*, **77**, 7399 (2005).
- 11) D. W. Keller, L. M. Ponton, M. D. Porter: *J. Chromatogr. A*, **1089**, 72 (2005).
- 12) L. M. Ponton, M. D. Porter: *J. Chromatogr. A*, **1059**, 103 (2004).
- 13) L. M. Ponton, M. D. Porter: *Anal. Chem.*, **76**, 5823 (2004).
- 14) M. Shibukawa, A. Unno, T. Miura, A. Nagoya, K. Oguma: *Anal. Chem.*, **75**, 2775 (2003).
- 15) K. Saitoh, H. Nakajima, N. Yamada, E. Ishikawa, M. Shibukawa: *J. Separ. Sci.*, **29**, 49 (2006).



渋川雅美 (Masami SHIBUKAWA)  
日本大学生産工学部応用分子化学科 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町1-2-1)。東京都立大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。◀現在の研究テーマ▶溶液内化学反応を利用した HPLC の分離選択性発現とその応用。◀主な著書▶“分析化学 (改訂版)” (裳華房)。  
E-mail: m5sibuka@cit.nihon-u.ac.jp