

分析化学総説電解クロマトグラフィー及び電量-電位測定法の原理と
そのフローインジェクション分析への応用吉田 善行^①, 木原 壯林^②, 藤永太一郎^③Principle of electrolytic chromatography and coulopotentiography and
its application to flow-injection analysisZenko YOSHIDA¹, Sorin KIHARA² and Taitiro FUJINAGA³¹ Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute, Shirakata 2-4, Tokai, Ibaraki 319-1195² Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 606-8585³ Research Institute of Oceano-Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Kitashirakawa, Sakyo, Kyoto 606-8502

(Received 15 December 2003, Accepted 6 February 2004)

A quantitative electrolysis of an electro-active species in a sample solution can be achieved very rapidly when the solution is allowed to flow through and be electrolyzed at a column electrode. Complete electrolysis of the species is attained with a small over-voltage, even if the electrode reaction is slow, because the species is electrolyzed repeatedly during a long residence-time of the solution in the column. The electrolytic method using the column electrode is suitable for automated or remote-controlled operation. Because of such unmatched advantages as mentioned above, the column-electrode electrolysis method has been widely applied to the coulometric determination of species in a flowing sample solution and to liquid chromatography as a coulometric detector. This technique is especially favorable for elucidating mechanism of such complicated reactions as that involving unstable intermediates. In the present article, a principle and a feature of the column-electrode electrolysis, an electrolytic chromatography and a coulopotentiography are presented and the advantages of these methods are reviewed based on recent works on the application to flow-injection analysis and to a study of the reox reaction of actinide ions or biomolecules as well as the reaction of short-lived radicals.

Keywords : column electrode ; flow-electrolysis ; coulometry ; chromatography ; analytical application.

1 緒 言

「電解に際して電位と対応する電流を測定し、前者が定性的所見を、後者が定量的所見を与える分析の諸方法をボルタンメトリーと呼ぶ」と最初に Kolthoff が定義した。

当時はポーラログラフィー用の滴下水銀電極を中心に、回転微小白金電極、つり下げ水銀粒電極など各種の作用電極を用いて電流-電位曲線の測定が試みられるとともに、交流やく形波を重畳した電位の走査による示差ポーラログラフィーや、陽極溶出法、電流規制法など各種の電解法が採用されるようになり、ボルタンメトリーは大いに発展した。これらのいわゆる古典的なボルタンメトリーはいずれにしても、試料溶液中に表面積が小さな電極を挿入して、試料中の目的成分のごく一部を電解する方法である。目的成分の定量には電流と濃度との比例関係（多くの場合、拡

¹ 日本原子力研究所物質科学研究部: 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方2-4² 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科: 606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎御所海道町³ 財団法人海洋化学研究所: 606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町 京都大学理学部化学教室内

散律速)を利用する同法では、感度はせいぜい 10^{-6} M程度までで高感度分析に十分なものとはいえない。また標準溶液による検量線との比較により定量するので、精度が低いなどの限界があった。

従来のボルタンメトリーが有するこのような限界を克服すべく、試料溶液をフロー型電解セルを通して流しながら電解し、これに含まれる目的成分の大部分を電解することによって検出感度を向上させようとする流液系電解の概念がEckfeldtによって初めて導入された(1959年)¹⁾。Eckfeldtは、小さな容積の電解質溶液中に挿入した表面積が大きな作用電極内を通して試料溶液を流しながら、これに含まれるヨウ化物イオンや溶存酸素を迅速に電解して定量した。

引き続き藤永らは、直列に連結したフロー型電解セルを用いる新しい流液系電解法を考案した(1963年)²⁾。同法ではまず、クロマト用カラムに充填した銀粒などの作用電極材の電位を、流出口側が負になるように電位勾配をつけて一定に保つ。この電極に Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等の金属イオンを含む試料溶液を流すと、析出電位が正の金属から順に($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$)作用電極上に析出する。次いでカラム中に溶液を流しながら、電位勾配を徐々に減少させていくと、析出電位が負の金属から順に溶離される。溶離する金属イオンを分別捕集して定量する。これが“電解クロマトグラフィー”と呼ぶ新しい流液系電解法の原理である。同法で用いられた作用電極を、その形状から“カラム電極”と呼ぶようになった。ここで開発されたカラム電極電解法もまた広義の“ボルタンメトリー”の範ちゅうに入るが、同法では、カラム電極において目的成分の全量を電解するため、感度、精度共に従来の各種ボルタンメトリーより数段優れている上に、電気量の測定により目的成分の絶対定量が可能になる。なお、同法は迅速かつ全量電解法であるために、短寿命核種(化合物)の分離精製にも適用でき³⁾、また遠隔操作にも適する方法なので、アクチノイドイオンなど原子力分野で取り扱う放射性物質の酸化還元反応の研究や分離、分析などにとって極めて有力な手法である。カラム電極電解法の原理、そこでの電極反応の理論、応用などに関する多くの総説、著書等がある^{4)~9)}。

1970年代以降、カラム電極に代表される流液系電解法は、多種多様な分野で酸化還元反応などを研究するため、あるいは目的成分を分離、分析するために活用されてきた。作用電極の入り口から出口に向かって電位勾配をつけて電解するという電解クロマトグラフィーの発想は、その後、多段のカラム電極を直列に連結して用いるという形で引き継がれ、多くの利点を有する多段階カラム電極電解法として発展し続けて今日に至っている。本稿では、最近の成果を中心に、幾つかの実例を挙げて同法を用いる研究、応用の現状と将来展望を述べる。

2 カラム電極とそれを用いる電解法

2.1 カラム電極の構造

これまでに多くの種類のカラム電極が開発されてきた。高田によって、フロー型電解セルの形状や、作用電極、対極、参照電極材料とそれらの配置、セルの特徴と用途などがまとめられている⁸⁾。作用電極材料としてグラッシカーボン(GC)などの炭素繊維、GC粒、多孔質炭素、白金線、銅網、銀粒などが、また電解隔膜として多孔質のバイコールガラス管、アルミナ管、磁器製円筒、イオン交換膜などがよく用いられる。Fig. 1に著者らが製作した電解セルの構造とそれを用いる多段階カラム電極電解システム(2.3参照)を示す⁷⁾⁹⁾。カラム電極は、直径7~10 μm のGC繊維を束ねて作用電極とし、これを電解隔膜として機能する内径0.5~1 cmの多孔質バイコールガラス管に密に充填したものである。電解隔膜の外側の外部液中に対極(通常、白金線)と参照電極(通常、銀-塩化銀電極:SSE)を置く。なお、このようなカラム電極が最近市販されている。

2.2 カラム電極電解法の原理と特徴

カラム電極を用いる電解法では、セル内に充填した作用電極材の狭い間げきを通して試料溶液を流しながら電解する。同電解法には注入法と連続法がある。注入法では、一定の電位に保った作用電極内に支持電解質を含むキャリアー溶液を流し、これにカラム電極直前の試料注入口からマイクロシリンジなどを用いて10~200 μl の試料溶液を注入する。カラム電極での電解電流を時間に対して記録して得られる電流-時間曲線中の電流ピークの面積、すなわち電解電気量 Q を測定する。 Q と作用電極電位との関係をプロットして電量-電位曲線(“クーロポテンシオグラム”と称する)を得る。目的成分の電解が定量的に進むのに十分な過電圧で電解したときの電解電気量 Q_d は、ファラデー式(1)に基づいて試料溶液中の目的成分の濃度 C (mol/dm^3 ,以降Mと略す)と関連付けられる。このようにして Q_d を測定することによって目的成分を定量できるが、このような方法を“フロークロマトメトリー”と称する。

$$Q_d = 96494 n V C \quad (1)$$

ここで n は電解電子数、 V は注入した試料の液量(dm^3)である。

一方、連続法による電解法では、支持電解質を含む試料溶液を一定流量 f (dm^3/s)でカラム電極内を流し、作用電極電位をゆっくりと走査して電流-電位曲線を記録する。目的成分の定量的な電解が進む電位で得られる定量的

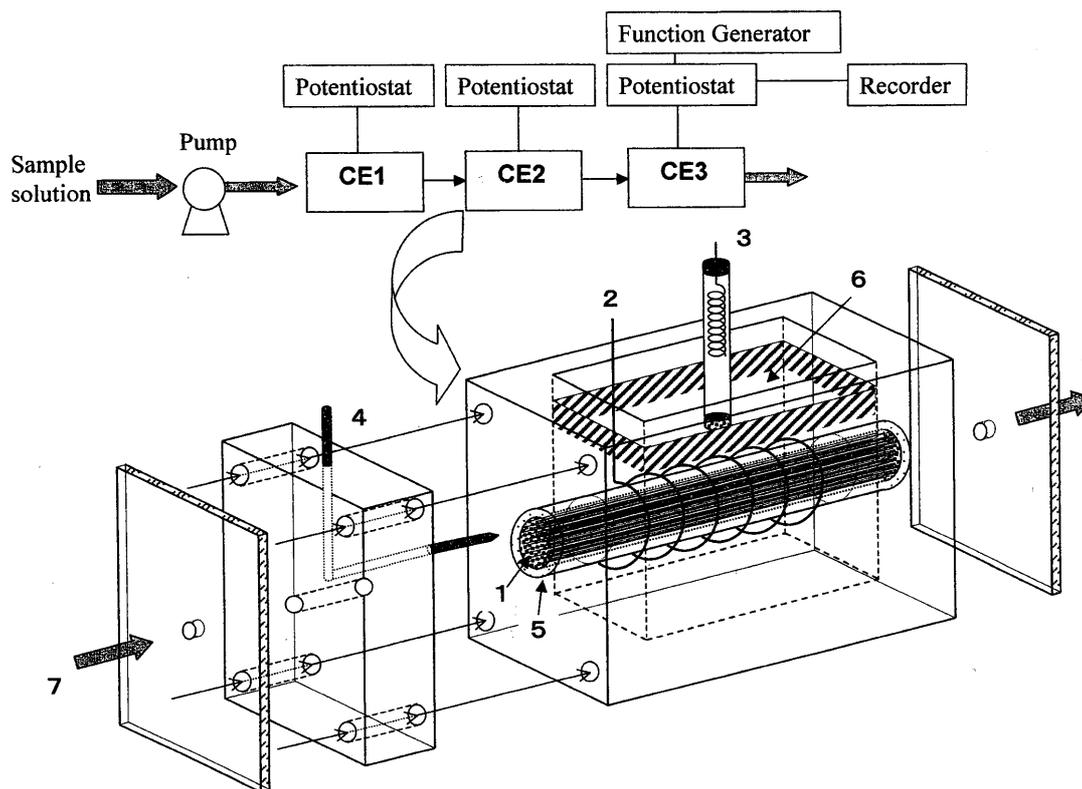


Fig. 1 Block diagram of the flow electrolysis system with three-step column electrodes (top) and scheme of column electrode (bottom)

(1) working electrode of glassy carbon fibers; (2) Pt counter electrode; (3) reference electrode; (4) contact for working electrode; (5) electrolytic diaphragm (porous Vicor glass cylinder); (6) compartment of counter electrode; (7) flow of sample solution

な電解電流 I_d は, 式(2) によって C と関連付けられる. このようにして I_d から目的成分を定量できる. なお, 式(2) に基づいて電流から求めた電解電子数 n と電位の関係曲線も, クーロポテンシオグラムと呼んでいる.

$$I_d = 96494 n C f \quad (2)$$

カラム電極電解法の大きな特徴の一つは, 電解セル内の試料溶液の容積に対する作用電極表面積の比が圧倒的に大きく, 更に同電極を通して試料溶液を流しながら電解するため電極表面の拡散層の厚さが十分に薄いので, 電極内に導入された成分がカラム内に滞在する短時間内に定量的に電解され尽くすことである. また, カラム内の試料は, 通常の電解に比べて長時間電極表面近傍にとどまって繰り返し電解されるので, 速度が遅い電極反応であっても定量的な電解が達成される. 更にカラム電極電解法は, 自動化, 遠隔化が容易である. また, 式(1), (2) に示したように, フロークーロメトリーは検量線を必要としない絶対定量法であるという特徴がある. カラム電極での電流-電位曲線, 電解効率とカラムの長さあるいは流量との関係などを表す理論式については総説⁵⁾⁶⁾を参照されたい.

2.3 多段階カラム電極電解法

複数のカラム電極を直列に連結して用いると, カラム電極電解法の応用範囲は飛躍的に増大する. 例えば Fig. 1 に示すような3個のカラム電極 CE1, CE2 及び CE3 を近接して連結した3段階カラム電極を用いて, CE3 での目的成分の定量にとって妨害となる物質を CE1, CE2 であらかじめ電解除去する, あるいは CE3 での定量に先立って CE1, CE2 で目的成分の酸化状態を調整するというようなことも可能になる. ここで前置カラム電極から後段のカラム電極に 0.01~1 秒というような短時間で溶液が移動できるように多段階カラム電極を設計すると, 溶液中で不安定な化学種の調製や定量が可能になる.

3 フローインジェクション分析へのカラム電極電解法の応用

上述したようなカラム電極電解法の利点を利用すると, いろいろと特色ある分析が可能になる. 例えば, 迅速かつ流液系電解法であることの特徴は, 試料溶液中の目的成分濃度の連続モニタリング分析を可能とする. 電気分析法の共通的な利点であるが, 目的成分の酸化状態別の分析, あるいは自動, 遠隔操作による分析も可能となる. 多くの適

用例のうち、ここでは海水の連続分析及びアクチノイド等の酸化状態分析、金属イオンの分離・分析並びにクロマトグラフィーの検出器としての応用について概観する。

3.1 海水分析への応用

海水中の成分の分析において、成分の予備濃縮、妨害の除去、酸化状態の調整、あるいは検出、定量にカラム電極電解法が有効に活用されている。これまでに開発されている海水分析法の例を Table 1 に示す。これらのうち中山らが開発したマンガン自動分析法¹⁵⁾は、海洋中のマンガンの船上測定に威力を発揮し、これまでに沖縄トラフ、ビスマルク海のマヌス海盆、インド洋中央海りょう、東太平洋海膨などの海底熱水調査に活躍した¹⁷⁾。開発されたマンガン自動分析装置を Fig. 2 に示した。同法は、カラム電極を用いて海水試料中のマンガンを前濃縮した後、電解溶出させたマンガンを化学発光法で定量することを原理とする。酢酸緩衝溶液を添加して pH 5 とした海水を、ポンプで +0.90 V 対 SSE に保ったカラム電極に通じ、ここで Mn(II) を Mn(IV) に酸化し、生じる MnO₂ を電極表面に析出させて濃縮する。次に、カラム電極内を純水で洗浄した後、溶離液 (H₂O₂ を含む酢酸緩衝溶液) を流しながら電位を +0.2 V に切り換え、MnO₂ を Mn(II) に還元して溶離する。溶離液をキレート樹脂 (Kelex-100) カラムに通じて鉄を分離した後、試薬溶液 (ルミノールの炭酸カリウム溶液) と混合し、化学発光検出セルに導入し、発光強度を測定する。この方法で 10 ppt レベルのマンガンが定量できる。このように、船上測定に代表されるような現場における連続分析などにとって、同法は今後ますます威力を発揮すると期待できる。

3.2 酸化状態分析への応用

原子力分野において重要な分析化学的課題であるアクチノイドの酸化状態分析にカラム電極電解法が効果的に利用できる。青柳らは二段階カラム電極を用いるフロークロマトリーによる硝酸溶液中の U(IV)、U(VI)、Pu(III)、Pu(IV) 及び Pu(VI) の分別定量法を開発した¹⁸⁾。同法は、U 及び Pu イオンが共存する溶液中の 10⁻⁵ ~ 5 × 10⁻² M のそれぞれのイオン種の定量に適用できる。また流液系電解法であることの特徴を生かすと、U や Pu を含む硝酸溶液を取り扱う湿式工程 (例えば使用済み核燃料の溶媒抽出法に基づく再処理工程) でのインライン・モニタリング分析としても適用可能である。同様な原理は溶液中の Np の酸化状態別定量にも応用できる⁷⁾。なお、これらの酸化状態別分析法は、4.1 で述べるような、酸化状態ごとの U、Np 及び Pu イオンの酸化還元に対応するクーロポテンシオグラムに基礎を置いている。

フロークロマトリーは固体酸化物中の金属成分の酸化

状態分析にも有効に活用できる。核燃料である二酸化ウランは U(IV) の酸化物 (UO₂) と少量の U(VI) の酸化物 (UO₃) の混合物であり、正確には UO_{2+x} と表される非化学量論的酸化物である。ここで UO_{2+x} の *x* 値は、同酸化物の物性を左右する酸素ポテンシャルの指標であり、核燃料物質の健全性にかかわる物性値として正確に決定する必要がある。Kihara らは、UO_{2+x} を強リン酸に溶解した後、二段階カラム電極を用いるフロークロマトリーによって、UO₂ 及び UO₃ を起源とする U(IV) 及び U(VI) をそれぞれ分別定量し、その結果から UO_{2+x} の *x* 値を決定する手法を開発した¹⁹⁾。同法は、強リン酸が固体 UO_{2+x} 中のウランの酸化状態、すなわち、U(IV) 及び U(VI) を保ったままでそれを溶解するという独特な性質を利用している。UO_{2+x} ペレットを連続的に強リン酸で溶解し、溶解溶液を二段階カラム電極に流しながら U(IV) と U(VI) を連続測定することによって、ペレットの表面から内部に向かった *x* 値の分布も知ることができる。空气中に放置したペレットの表面付近では *x* 値が大きい、すなわち表面が酸化されて U(VI) の含有率が高いこと、ペレットの内部の *x* 値は事実上ゼロであることなどを明らかにした。これなどはカラム電極電解の流液系電解法としての利点を最大に活用した方法である。

Sasaki らによって上記と同様な原理の高温酸化物超伝導体の構成成分の酸化状態分析法が開発された²⁰⁾。高濃度の Fe(II) イオンを含む過塩素酸溶液を流しながら試料 La_{2-x}Sr_xCuO₇ 粉末を溶解する。試料中に高酸化状態の Cu(III) が含まれると、それと当量の Fe(II) が酸化されて Fe(III) が生成する。生じた Fe(III) を含む試料溶液をカラム電極に導き、そこで Fe(III) を連続測定する。溶解溶液中の Fe(III) 濃度の経時変化は、固体試料中の表面から内部に向かった Cu(III) の分布を示している。同法は、表面を電解酸化、還元処理した超伝導物質中の高酸化状態成分の分布分析に適用された。

3.3 金属イオンの分離濃縮・定量への応用

カラム電極を用いる電解クロマトグラフィーが開発された最も早い時期に同法が実用に供された例が、放射性核種の分離濃縮である³⁾。グラッシーカーボン粒作用電極に、Pb²⁺ (²¹²Pb トレーサー、半減期 10.6 時間) 及び Bi³⁺ (²¹²Bi トレーサー、半減期 60.5 分) を含む溶液を流しながら電解し、電解クロマトグラフィーの原理でこれらを相互に分離した。また極めて低濃度 (10⁻¹¹ ~ 10⁻¹⁴ M レベル) の無担体 ²¹²Pb、²¹²Bi 及び ²⁰⁸Tl (半減期 3.1 分) を含む溶液中からそれらが定量的に分離された。迅速電解法であるという特色によって ²⁰⁸Tl のような短寿命の核種の分離が実現できた。

Beinrohr らは、試料溶液中の Pb²⁺ (²¹²), Cu²⁺ (²²³),

Table 1 Application of Column-electrode Electrolysis to Seawater Analysis

Analyte	Composition of solutions	Electrolysis condition (potential: V vs. SSE)	Concentration range detectable	Reference
SiO_3^{2-}	carrier solution; 0.05 M $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ + 0.5 N HCl ($f = 4$ ml/min) seawater sample; 100 μl (injection) complex formation; silicate $\rightarrow \beta$ -silicomolybdate (80°C)	CE1; +0.37 V (for coulometric detection) detection reaction; reduction of β -silicomolybdate	$4 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$ M	(10)
PO_4^{3-}	carrier solution-1; water ($f = 2.5$ ml/min) seawater sample; 100 μl (injection) carrier solution-2; 0.1 M $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ + 2.4 M HCl + 40% CH_3CN ($f = 2.5$ ml/min) solution for complex formation; mixture of carrier solution-1 and -2	CE1; +0.35 V (for coulometric detection) detection reaction; reduction of molybdo-phosphate	$5 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ M orthophosphate	(11)
I^-	sample; seawater 100 ml + 70 mM CH_3COOH + 0.02 M tetradecylidimethylbenzylammonium chloride ($f = 5$ ml/min, 5 ~ 10 min) eluent; 25 mM CH_3COOH + 0.5 mM ascorbic acid ($f = 2$ ml/min) sample; seawater 100 ml + 70 mM CH_3COOH + 0.02 M tetradecylidimethylbenzylammonium chloride + 0.2 mM ascorbic acid ($f = 5$ ml/min, 80sec) (other conditions; identical to those for I^- as above)	CE1; +0.8 V (preconcentration; $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$) $\rightarrow -0.2$ V (dissolution; $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$) detection reaction; oxidation of I^- (voltammetry)	lower detection limit; 10^{-9} M I^-	(12)
$\text{I}^- + \text{IO}_3^-$ (total iodine)	sample; seawater 100 ml + 70 mM CH_3COOH + 0.02 M tetradecylidimethylbenzylammonium chloride + 0.2 mM ascorbic acid ($f = 5$ ml/min, 80sec) (other conditions; identical to those for I^- as above) sample; seawater + 0.1 M CH_3COOH ($f = 4$ ml/min, preconcentration; 15 min)	(identical to that for I^- as above)		(12)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	sample; seawater + 0.1 M CH_3COOH (10 ~ 40 ml/min, 1 ~ 3 dm ³) eluent; 0.15 M H_2SO_4 ($f = 1.5$ ml/min)	CE1; -0.85 V (preconcentration of Cu, Pb) $\rightarrow 0$ V, $v = 2$ mV/s (dissolution of $\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) CE2; -0.65 V (coulometric detection) detection reaction; $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(0), \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(0)$ CE1 (GCox ^a); -0.45 V (for preconcentration) preconcentration reaction; deposition of U(IV) hydroxide on GCox $\rightarrow +0.45$ (dissolution of U(IV), U(VI)) CE2; -0.40 V (U(VI) \rightarrow U(IV), for valence control) CE3; +1.10 V (for coulometric detection) detection reaction; oxidation of U(IV) to U(VI)	5.0×10^{-8} M Pb^{2+} (detectable)	(13)
UO_2^{2+}	sample; seawater + 0.1 M CH_3COOH (10 ~ 40 ml/min, 1 ~ 3 dm ³) eluent; 0.15 M H_2SO_4 ($f = 1.5$ ml/min)	CE1 (GCox ^a); -0.45 V (for preconcentration) preconcentration reaction; deposition of U(IV) hydroxide on GCox $\rightarrow +0.45$ (dissolution of U(IV), U(VI)) CE2; -0.40 V (U(VI) \rightarrow U(IV), for valence control) CE3; +1.10 V (for coulometric detection) detection reaction; oxidation of U(IV) to U(VI)		(14)
Mn^{2+}	sample; seawater 100 ml + 2 ml (2M CH_3COOH + CH_3COONa), pH = 5 ($f = 5$ ml/min) eluent; 0.01 M H_2O_2 + 0.1 M CH_3COOH + 0.025 M CH_3COONa ($f = 1$ ml/min) sample; seawater + CH_3COOH + CH_3COONa (pH = 7.5), 2 dm ³ ($f = 4$ ml/min)	CE1; +0.9 V (preconcentration, 80 sec) preconcentration reaction; $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow$ $\rightarrow +0.2$ V (dissolution of Mn(II)) detection reaction; chemiluminescence ^b E-1; -1.5 V (preconcentration) preconcentration reaction; deposition of metals detection reaction; neutron activation analysis	10 ppt level Mn	(15)
Au, Cd, Cu, Mo, U, Zn	sample; seawater + CH_3COOH + CH_3COONa (pH = 7.5), 2 dm ³ ($f = 4$ ml/min)	E-1; -1.5 V (preconcentration) preconcentration reaction; deposition of metals detection reaction; neutron activation analysis		(16)

a) GCox of the column electrode was prepared by electrolytic oxidation at +1.7 V for 30 min in a flow of 0.25 M Na_2SO_4 + 10^{-3} M H_2SO_4 . b) Solution for the chemiluminescence, 2.5×10^{-4} M luminol + 0.25 M K_2CO_3 .

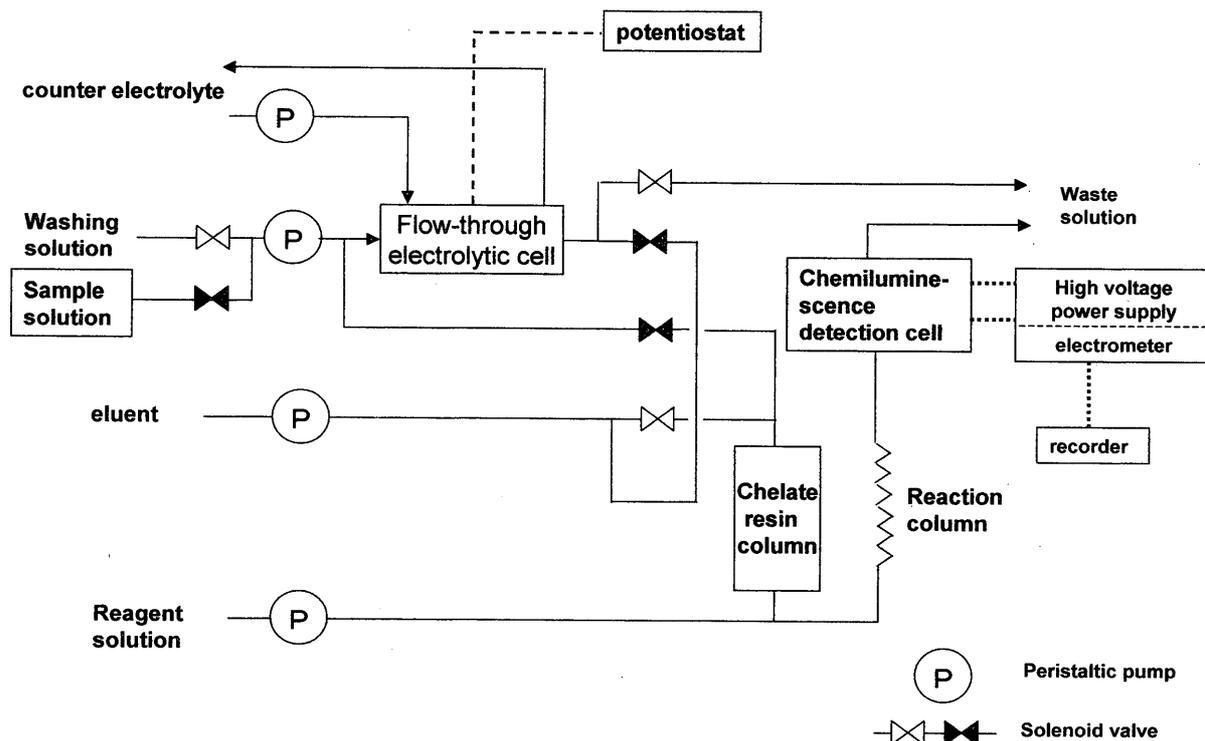


Fig. 2 Automated analytical method for determining manganese in seawater (Ref.: 17)

Cd^{2+} ²²⁾, Zn^{2+} ²²⁾, Hg^{2+} ²⁴⁾, As(III) 及び全ヒ素²⁵⁾を多孔質の作用電極表面に析出濃縮した後、アノディックストリッピングクーロメトリーで定量する方法を開発した。彼らは作用電極として、水銀や金を被覆したGC網や市販の多孔質材料を採用して電解析出効率の向上を図っている。同法は検量線を必要とせず、極めて高感度、かつ迅速にこれらの重金属を定量できるという大きな利点を有している。

また、海水などの水溶液中からウランをカラム電極に電解析出して分離濃縮する方法が開発された¹⁴⁾。試料溶液(pH 3.5~6)中のU(VI)を還元して生成したU(IV)の水酸化物の電極表面への沈殿析出反応を原理とする。ここで、作用電極材であるGC繊維の表面を十分に酸化処理することによって水酸化物の沈殿効率を高めることができ、これによってウランの定量的電解析出が可能となった。

3・4 クロマトグラフィーの検出器としての応用

この20数年間を通して、クーロメトリーの応用分野で最も進展したのが電量検出器を用いる高速液体クロマトグラフィー(HPLC)やフローインジェクション分析(FIA)であると言っても過言ではない。フロー型電極にクロマト樹脂カラムや反応カラムからの溶離液を連続的に導き、目的物質の電解に要した電気量を測定して物質を定量する。

初期のころの液体クロマトグラフィーにおける電気化学的検出器の利用については、Munk²⁶⁾やConlon²⁷⁾の総説

にまとめられている。その後、以下に述べるような高性能なフロークーロメトリック検出器が開発されたのを切っ掛けに、その応用が飛躍的に進歩することとなった。Takataらは、カーボンクロス、白金網、銀網などを作用電極材として、またイオン交換膜を電解隔膜として用いてフロー型電解セルの高性能化を図った²⁸⁾。この電極を用いて、最大6 ml/minの流量で溶液を流しながら定電位電解して、99.5%以上の効率と1秒以内の応答速度が得られた。同電極を検出器とする液体クロマトグラフ分析が試みられ、 $5 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-7}$ molのアルカリ土類金属イオン、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} などの重金属イオン、ハロゲン化物イオン、アミノ酸、有機酸、フェノール類、糖類などの分析に適用できることが確かめられた。また、Lankelmaらは、GC平板電極を作用電極材とする薄層電解液セルを開発し、これをHPLC用のクーロメトリック検出器に応用した²⁹⁾。クロマトグラフ条件下での電解効率や薄層電解溶液中での物質輸送を表す計算式が導出され、それらを基に流量、電位などの関数として検出感度や選択性などが議論された。

最近、HPLCにフロー型電極を多数個直列に連結したアレー検出器を用いる方法が広く用いられるようになった。各電極を異なった電位に保つことによってHPLCクロマトグラム、すなわち電流-時間曲線に、“電位”を関数として加えた3次元クロマトグラムを得ることができる。また、前置の電極で共存イオンによる妨害を除去するなど

して, 検出感度を向上させている. このような電量検出器付きの HPLC は, 食品分析 (フラボノイド, フェノール類), 環境分析 (除草剤, 殺虫剤, フェノール, 低排出基準の有害物質), 薬学関連分析 (アミノ酸, トリプトファン, 薬物, 代謝物質), 生物分析 (DNA 不加水, ビタミン), 神経科学関連分析 (神経伝達物質, 神経ホルモン), 臨床分析 (尿) 等の多種多様な分野において, 標準的なルーチン分析法として実用されるまでに進歩してきている.

この分野の研究や応用に関する内山³⁰⁾, 高田ら³¹⁾, 高田³²⁾, 北辻ら³³⁾の総説などがある. また, Hanai ら³⁴⁾あるいは内山³⁵⁾により編集された著書には, HPLC 用の電量検出器に関する基礎的事項が分かりやすく解説されている. また, クーロメトリックアレー検出器の理論と応用に関する解説等^{36)~39)}がある.

4 カラム電極電解法による反応解析

4.1 アクチノイドイオンの酸化還元反応の解析

アクチノイドのうち, U, Np 及び Pu は, 溶液中あるいは固体中で (III) 価から (VI) 価, 更に Np 及び Pu は条件によっては (VII) 価までの多種の酸化状態をとる. これは原子を構成する 5f 軌道電子の性質を反映するアクチノイドに特異的な挙動である. U 及び Pu は核燃料として使用され, また Np, Pu は核分裂原子炉内で比較的多量に生成して使用済み核燃料中に蓄積するため, 核燃料や放射性廃棄物を取り扱う化学工程ではこれらの元素のイオンの酸化状態やその変動, すなわちイオンの酸化・還元挙動の把握, 制御が重要である.

ここで, 従来のボルタンメトリーによつては, 単純な酸溶液中でさえアクチノイドイオンの酸化還元挙動の全容を明らかにすることは困難である. その理由は, (IV) 価イオンから (V) 価イオンへの, 及びその逆方向の酸化還元反応が遅いため, ボルタモグラム中に明りょうな電流波を観測できないためである. また, U(III) や Np(III) のように容易に空気酸化されたり, U(V) や Pu(V) のように迅速に不均化してしまうような不安定なイオン種の溶液を調製できないためである. これに対して, カラム電極電解法を用いると, ボルタンメトリーでは不可能であった酸化還元過程の検討が可能になる. すなわち, 同電解法によると, 速度の遅い反応でも効率よく電解が進むので, クーロポテンシオグラムを測定でき, また不安定イオン種の迅速電解調製が可能になる. 更に, 目的イオンの濃度が既知であれば, 電流値あるいは電気量の測定値から, 式(1)あるいは(2)に基づいて反応に含まれる電子数 n を正確に決定できることも, 不安定な中間体を含んだり, 先行・後続化学反応が付随するような複雑な反応の解析にとって有効である. このようにして著者らは, (III) 価から (VI) 価までの U, Np 及び Pu イオンの酸化還元反応のほぼ全過程

を解明することに成功した⁹⁾.

Fig. 3 に, 1 M HClO₄ 中の U, Np 及び Pu イオンの酸化還元に対応するクーロポテンシオグラムをまとめた. クーロポテンシオグラムの測定方法, 及び酸化還元波に対応する反応過程の決定方法, それらの特性などについては文献⁷⁾⁹⁾に詳述してある. ここでは Np の酸化還元を例にとつて説明する.

NpO₂²⁺ の還元に対応するクーロポテンシオグラム 1(Np) 中には, 2 段の還元波が観測され, 第 1 波 ($n=1$) 及び第 2 波 ($n=2$) はそれぞれ式(3) 及び(4) の反応による.



第 1 波及び第 2 波の半波電位の試料溶液の流量, あるいは溶液中の水素イオン濃度への依存性のデータなどから, 式(3) の反応は可逆, 式(4) の反応は非可逆であることが分かった.

NpO₂⁺ の酸化に対応するクーロポテンシオグラム 2(Np) 中の酸化波は, 可逆な式(5) の反応による.



Np³⁺ の酸化に対応するクーロポテンシオグラム 3(Np) には, 2 段の酸化波が観測される. より負電位の第 1 波が式(6) の反応, より正電位の第 2 波が式(7) の反応による.



式(6) の反応は可逆, 及び式(7) の反応は非可逆な特性を有する.

Np⁴⁺ の還元に対応するクーロポテンシオグラム 4(Np) の還元波は, 式(8) の還元反応 (可逆な特性を有する) による.



式(4) は NpO₂⁺ が 2 電子授受反応で Np³⁺ に還元されることを示す. NpO₂⁺ の還元反応には Np-O 結合の切断過程が含まれ, それに大きな活性化エネルギーを要するので, NpO₂⁺ の Np⁴⁺ への還元は非可逆である. そのため NpO₂⁺ が Np⁴⁺ に還元されるような電位は, Np⁴⁺ の Np³⁺ への還元にとって十分に負の電位である. したがって, NpO₂⁺ から還元生成した Np⁴⁺ は速やかに Np³⁺ に還元される.

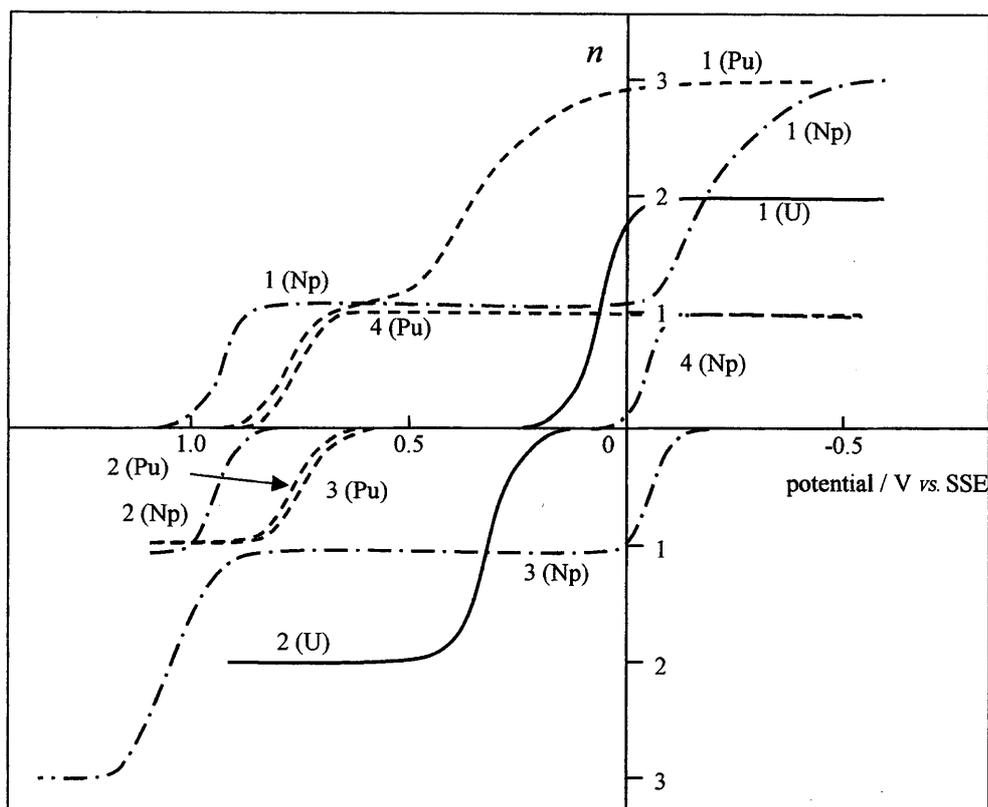


Fig. 3 Coulopotentiograms for reduction and oxidation of uranium, neptunium and plutonium ions in 1 M HClO₄ recorded using multi-step column electrodes of GC fibers (Ref.: 17)

Pretreatment of GC fibers as working electrode; Tokai Carbon Co. GC-20. The potential was scanned repeatedly between +1.0 and -1.0 V in 0.5 M H₂SO₄ flow through the column. Coulopotentiograms 1(U): reduction of U(VI); 1(Np): reduction of Np(VI); 1(Pu): reduction of Pu(VI); 2(U): oxidation of U(IV); 2(Np): oxidation of Np(V); 2(Pu): oxidation of Pu(V); 3(Np): oxidation of Np(III); 3(Pu): oxidation of Pu(III); 4(Np): reduction of Np(IV); 4(Pu): reduction of Pu(IV). Concentration of uranium, neptunium or plutonium ion in the sample solution: 1×10^{-3} M; Flow rate *f* of the sample solution: 1.5 ml/min. Potential scan rate *v*: 0.2 mV/s.

このことが NpO_2^+ が Np^{3+} に一段で 2 電子還元される理由である。

ところで、カラム電極の作用電極として利用している GC 材料の電極特性は、その表面物性に大きく依存するため、その原料、製造法や製造後の保存履歴に左右されることがよく知られている。そのために、再現性に優れたクーロポテンシオグラムを得るには、使用前に GC 電極を注意深く処理する必要がある。通常は支持電解質溶液中で電解処理する。特に分析や分離に同電極を用いる場合には、電極表面での電子授受反応はより速いほうが好都合な場合が多いので、GC 表面を酸化処理するなどして“電極を活性化”する。Fig. 3 に示したクーロポテンシオグラムは、このようにして GC 作用電極を電解酸化・還元して前処理したものをを用いて得た結果である。ところで、同じ商品番号の GC-20 材料でも、電子授受反応が遅い特性を有する材料がある⁹⁾。これをそのまま（前処理せずに）作用電極材

として用いて記録した NpO_2^+ の還元に対応するクーロポテンシオグラムを Fig. 4 に示す。同様な電極反応に対応する Fig. 3 のクーロポテンシオグラム 1(Np) の還元第 2 波と明らかに異なる。

Fig. 4 の結果について概略を説明する。より速い流量で測定したクーロポテンシオグラム 1 には、 NpO_2^+ の逐次還元; $\text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(III)}$ による 2 段の 1 電子還元波 ($n = 1$) が観測される。2 つの還元波の可逆性、半波電位及び限界電流の試料溶液の流量への依存性、半波電位の試料溶液中の水素イオン濃度への依存性、及び電解生成物の安定性や酸化還元特性などを調べた結果を総合して、 NpO_2^+ の逐次還元過程を次のように結論した。

(i) $\text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{Np(IV)}$ の還元第 1 波は式 (10) の反応による。同反応で生成した Np(IV) のイオン種 (NpO^{2+} と結論している) は、従来の定説である Np^{4+} とは異なる。

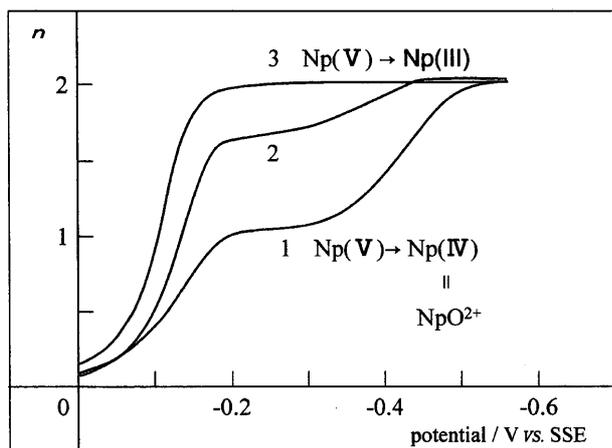
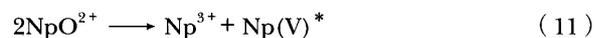


Fig. 4 Coulopotentiograms for the reduction of Np(V) in 1 M HClO₄ using the column electrode of "inactive" GC fiber working electrode (Ref.: 9)

GC fibers working electrode; Tokai Carbon Co. GC-20 without pretreatment as described in Fig. 3. Concentration of neptunium ion in the sample solution: 1×10^{-3} M; Flow rate *f* of the sample solution (ml/min): (1) 0.52, (2) 0.35, (3) 0.16; Potential scan rate *v*: 0.2 mV/s.



(ii) 電解生成した NpO²⁺ は式 (11) の反応を通して容易に不均化する。



(iii) 式 (11) の不均化反応で生成する Np(V) のイオン種は、従来の定説である NpO₂⁺ とは異なる {正確なイオン種はまだ解明されていないので、本稿では Np(V)* と記す}。

Fig. 4 のクーロポテンシオグラム 1 の第 2 波は、式 (10), (11) の生成物である Np(V)* の Np³⁺ への還元 {式 (12) 参照} による。



NpO²⁺ 及び Np(V)* は比較的不安定で、それぞれ時間とともに Np⁴⁺ 及び NpO₂⁺ に変化する。このことが、試料溶液の流量を小さくするにつれて第 1 波の限界電流が *n* = 1 以上になり、代わりに第 2 波の限界電流が減少すること、及び十分に小さい流量で記録したときには、クーロポテンシオグラムは一段の 2 電子還元波となる {Fig. 3 のクーロポテンシオグラム 1(Np) の第 2 波と同様} ことの理由である。

以上のように、電極反応の解析、特に非可逆過程が含まれるような反応の解析には、電子授受反応が遅い特性を有

する作用電極材を用いるのが効果的な場合があり、今後そのような研究分野も進展すると期待できる。

4.2 短寿命ラジカルが関与する反応の解析

定量的電解によって高純度な目的物質の調製が可能であり、またカラム電極の出口に近接して置いた分光検出器などの測定器部に電解生成物を迅速に輸送することができる、というカラム電極電解法の特徴を活用すると、電解生成する短寿命ラジカルの反応特性を調べることが可能になる。Nagaoka らは、電子スピン共鳴 (ESR) 測定用の GC 繊維を作用電極材とするカラム電極電解セルを開発した⁴⁰⁾。アセトニトリル中の 1,2-ナフトキノン還元で生成する陰イオンラジカルの反応を用いて、同セルの基礎特性が評価された。小容量のカラム電極から ESR 測定部まで電解溶液を石英キャピラリーを通して輸送するが、その間の空き容積が 0.1 ml 以下であると 10 秒以内に ESR 信号が一定値に達することが確かめられた。同法がベンゾキノンのラジカルと中性分子との間の電子移動反応や、9,10-ジフェニルアントラセン陽イオンラジカル反応の速度論的研究に有力であることが示されている。

同様に、カラム電極での電解生成物の ESR スペクトルや吸収スペクトルを迅速 (その場) 測定する方法を用いて、アセトニトリル中の 1,2-ナフトキノン陰イオンラジカルとアルカリ金属イオンとのイオン対生成反応が調べられた⁴¹⁾。また、カラム電極電解法で調製したアントラセン誘導体の陽、陰イオンラジカルの共鳴ラマンスペクトルが測定され、両ラジカルの構造に関する知見が得られた⁴²⁾。

4.3 生体関連物質の酸化還元反応の解析

生体物質の酸化還元特性は、その機能を決める主要因子の一つである。酸化還元特性を電気化学的に測定するには古典的ボルタンメトリーが適用できるが、例えばタンパク質のように作用電極表面での電子授受が遅い酸化還元反応系では、定量的な電流-電位曲線を記録するのが難しい。適当な電子移動促進剤 (プロモーター) で修飾した作用電極を用いる方法があるが、一般的ではない。このような反応の研究にとって有力なカラム電極電解法と分光法とを組み合わせた装置が開発された。K₂IrCl₆/K₃IrCl₆{Ir(IV)/Ir(III)} 酸化還元対をメディエーターとして用いるペルオキシダーゼ (POD) の酸化還元特性の研究⁴³⁾で用いられた測定系を Fig. 5 に示す。メディエーター溶液 (すなわち酸化還元緩衝溶液) の電位をカラム電極電解法で制御し、同溶液中に注入したタンパク質とメディエーターとの迅速な平衡化を達成し、タンパク質の酸化還元状態を分光法で検出することを原理とする。同法によると、カラム電極内滞在中にタンパク質の酸化還元平衡が十分に高い効率で達成されること、平衡達成前後のメディエーター濃度比はほ

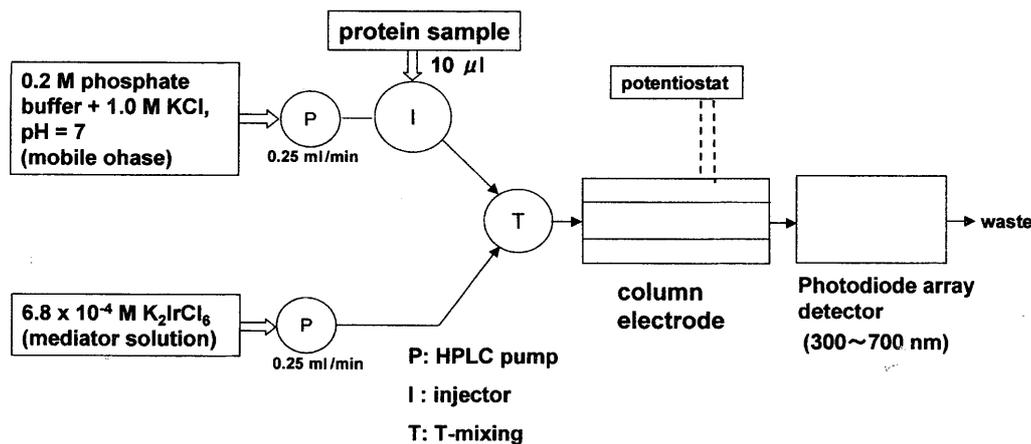


Fig. 5 Schematic diagram for continuous-flow column electrolytic spectroelectrochemical method for the measurement of reduction and oxidation potentials of proteins (Ref.: 44, 45)

ば一定で、したがって、メディエーターの光吸収によるバックグラウンドの変動が無視できること、などの特徴に基づいてタンパク質の酸化還元特性の精密な把握が可能となった。このような生体関連物質の酸化還元挙動の研究のみならず、微生物触媒バイオ電池開発などへのカラム電極電解法の応用などに関する興味深い解説⁴⁴⁾⁴⁵⁾がある。

5 結 言

カラム電極電解法は開発されて以来、その比類のない特長のために多くの分野で活用されてきた。流液分析法、クロマトグラフ分析法、電解析出分離濃縮法、反応解析法、不安定化学種調製法などとして広い分野で今後ますます発展すると期待される。反応の解析法として4・1で示した内容は、電子授受反応が遅い電極材料を用いることによって、非可逆反応の素過程をより精密に解明することができるという好例である。従来の電極反応の解析では電極表面はより可逆な特性を有することが好ましいとして、電極表面に前処理が施された。まさに発想の転換である。そのような観点からも、カラム電極電解法の使用目的に適合した作用電極材料の開発と使い分けが今後の興味ある課題であろう。

また、これまでのカラム電極電解法に代表される流液系電解法は、すべて固液界面での電子移動反応（酸化還元反応）を対象とした。最近、液液界面電荷移動反応にも流液系電解の概念を拡張しようとする試みがある⁴⁶⁾。液液界面でのイオン移動反応が流液電解法によって迅速かつ定量的に進めば、イオンの電解分離にとって画期的な手法になり得る。流液系電解法の新しい展開のひとつである。

著者の一人（藤永）はかつて、タランタ賞受賞（コペンハーゲン、1983年）において直前受賞者であったRuzicka教授の出席、祝辞をいただく栄を受けた。本稿に特記し謝意を表します。また、永年にわたる共同研究者である青柳寿夫氏、北辻章浩博士に感謝します。

文 献

- 1) E. I. Eckfeldt: *Anal. Chem.*, **31**, 1453 (1959).
- 2) 藤永太郎, 永井外代士, 岡崎 敏, 高木智香恵: *日本化学雑誌*, **84**, 941 (1963).
- 3) 藤永太郎, 伊豆津公佑, 小山睦夫, 岡崎 敏, 辻 和郎: *日本化学雑誌*, **89**, 673 (1968).
- 4) T. Fujinaga: "Electrolytic Chromatography and Coulometric Detection with the Column Electrode", 3rd Internat. Conf. Anal. Chem., Budapest, p. 709 (1970), (IUPAC, Butterworth).
- 5) T. Fujinaga, S. Kihara: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **6**, 223 (1977).
- 6) 木原壯林: *ぶんせき (Bunseki)*, **1980**, 850.
- 7) 木原壯林, 青柳寿夫, 吉田善行: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **40**, 309 (1991).
- 8) 高田芳矩: "フロー電解法", 内山俊一編: "高精度基準分析法; クーロメトリーの基礎と応用", p. 36 (1998), (学会出版センター).
- 9) S. Kihara, Z. Yoshida, H. Aoyagi, K. Maeda, O. Shirai, Y. Kitatsuji, Y. Yoshida: *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1771 (1999).
- 10) 堀 智孝, 伊藤忠史, 岡崎 敏, 藤永太郎: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **30**, 582 (1981).
- 11) T. Hori, T. Fujinaga: *Talanta*, **30**, 925 (1983).
- 12) E. Nakayama, T. Kimoto, S. Okazaki: *Anal. Chem.*, **57**, 1157 (1985).
- 13) 中田隆二, 岡崎 敏, 藤永太郎: *日本化学雑誌*, **1980**, 1615.
- 14) Z. Yoshida, H. Aoyagi, S. Kihara: *Proc. Internat. Trace Analysis Symp. '90*, p. 439.
- 15) E. Nakayama, K. Issiki, Y. Sohrin, H. Karatani: *Anal. Chem.*, **61**, 1392 (1989).
- 16) R. Nakata, S. Okazaki, T. Hori, T. Fujinaga: *Anal. Chim. Acta*, **149**, 67 (1983).
- 17) 中山英一郎: *ぶんせき (Bunseki)*, **1995**, 396.
- 18) H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara: *Anal. Chem.*, **59**, 400 (1987).
- 19) S. Kihara, Z. Yoshida, H. Muto, H. Aoyagi, Y. Baba, H. Hashitani: *Anal. Chem.*, **52**, 1601 (1980).
- 20) Y. Sasaki, H. Aoyagi, H. Takeishi, Z. Yoshida: *Physica C*, **191**, 347 (1992).
- 21) E. Beinrohr, M. Nemeth, P. Tschoepel, G. Toelg:

- Fresenius' J. Anal. Chem.*, **344**, 93 (1992).
- 22) E. Beinrohr, P. Tschoepel, G. Toelg, M. Nemeth: *Anal. Chim. Acta*, **273**, 13 (1993).
- 23) E. Beinrohr, M. Nemeth, P. Tschoepel, G. Toelg: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **343**, 566 (1992).
- 24) E. Beinrohr, M. Cakrt, J. Dzurov, P. Kottas, E. Kozakova: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **356**, 253 (1996).
- 25) L. Jurica, A. Manova, J. Dzurov, E. Beinrohr, J. A. C. Broekaert: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **366**, 260 (2000).
- 26) M. N. Munk: *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 491 (1970).
- 27) R. D. Conlon: *Anal. Chem.*, **41**, 107A (1969).
- 28) Y. Takata, G. Muto: *Anal. Chem.*, **45**, 1864 (1973).
- 29) J. Lankelma, H. Poppe: *J. Chromatogr.*, **125**, 375 (1976).
- 30) 内山俊一: *ぶんせき (Bunseki)*, **1995**, 217.
- 31) 高田芳矩, 武藤義一: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **38**, 293 (1989).
- 32) 高田芳矩: *電気化学*, **61**, 1 (1994).
- 33) 北辻章浩, 吉田善行: *ぶんせき (Bunseki)*, **2000**, 26.
- 34) Y. Takata: "Methods in Chromatography, Vol. 1, *Advances in Liquid Chromatography 35 Years of Column Liquid Chromatography in Japan*", Edited by T. Hanai, H. Hatano, p. 43 (1996), (World Sci. Pub., Co. Pte. Ltd., Singapore).
- 35) 内山俊一: "高精度基準分析法, クーロメトリーの基礎と応用", (1998), (学会出版センター).
- 36) J. K. Cullison, P. H. Gamache: "Progress in HPLC-HPCE", Vol. 6, Edited by I. N. Acworth, M. Naoi, H. Parvez, S. Parvez, p. 51 (1997), (VSP).
- 37) G. Sontag, I. Bernwieser, C. Krach: "Progress in HPLC-HPCE", Vol. 6, Edited by I. N. Acworth, M. Naoi, H. Parvez, S. Parvez, p. 75 (1997), (VSP).
- 38) I. N. Acworth, P. H. Gamache: *Amer. Lab.*, **5**, 33 (1996); **5**, 15 (1997).
- 39) I. N. Acworth, J. Waraska, P. H. Gamache: *Amer. Lab.*, **11**, 241 (1997).
- 40) T. Nagaoka, S. Okazaki, T. Itoh, T. Fujinaga: *J. Electroanal. Chem.*, **127**, 289 (1981).
- 41) T. Fujinaga, S. Okazaki, T. Nagaoka, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2241 (1980).
- 42) M. Yamanuki, M. Oyama, S. Okazaki: *Vibr. Spectrosc.*, **13**, 205 (1997).
- 43) M. Torimura, M. Mochizuki, K. Kano, T. Ikeda, T. Ueda: *Anal. Chem.*, **70**, 4690 (1998).
- 44) 加納健司, 池田篤治: *化学と生物*, **36**, 702 (1998).
- 45) T. Ikeda, K. Kano: *J. Biosci. Bioeng.*, **92**, 9 (2001).
- 46) 吉住明日香, 吉田裕美, 糟野潤, 前田耕治, 木原壯林: *日本分析化学会第 52 年会講演要旨集*, p. 164 (2003).

要 旨

カラム電極に試料溶液を流しながら電解すると、溶液中の目的成分はカラム内に滞在する短時間内に迅速かつ定量的に電解され尽くす。また、溶液が電極表面近傍に滞在する間に繰り返し電解されるので、遅い電極反応であっても定量的な電解が達成できる。更にカラム電極を用いる電解法は、自動化や遠隔化に適している。カラム電極電解法はこのような特長のために、流液試料中の目的成分のクーロメトリー定量法として、あるいはクロマトグラフィーの検出器として、更に不安定化学種を含むような複雑な反応機構の解析手段として、幅広く活用され進歩し続けている。本稿では、カラム電極電解法による電解クロマトグラフィー及び電量-電位測定法の基礎的性能を述べるとともに、フローインジェクション分析への利用や、アクチノイドイオンや生体関連物質の酸化還元反応などの解析法としての応用に関する最近の成果を例示し、他法が及ばない優れた特徴を総説する。