

作用電極について (7) 渡辺訓行 (ビー・エー・エス)

McCreery らは通常の市販の有機溶媒中に含まれる不純物が GC 電極へ吸着して測定への妨げになる可能性を指摘している。彼らはその対策として活性炭 (active carbon) を用いて予め溶媒を精製し、研磨した GC 電極を活性炭を含む溶媒中で浸漬洗浄する処理法を推奨している。活性炭を分散させたイソプロパノールに電極をしばらく浸漬することにより研磨過程で吸着した不純物も圧倒的に大きな表面積を有する活性炭が効果的に吸着除去するというのである。図 1 にアスコルビン酸の酸化検出の例を挙げる。0.1M 硫酸中、1mM アスコルビン酸の酸化の CV である (0.1V/s)。アスコルビン酸の電子移動反応は速いが EC 反応型の典型例で、化学的に不可逆である。

実線は研磨した GC 電極、ドット線はイソプロパノール洗浄後の GC 電極、ダッシュ線は活性炭を含むイソプロパノールで洗浄した GC 電極によるものである。

イソプロパノールによる洗浄では酸化ピークが研磨後の電極より 200mV も + 方向にシフトしており、電子移動が研磨後より、かえって遅くなることを示している。ところが活性炭を含むイソプロパノールによる洗浄では酸化ピーク電位は研磨後の電極より - 方向シフトすることから、明らかに電子移動速度が研磨後の電極より速くなることわかる。電極に吸着していた不純物が除去されたためである。

もう一例を挙げよう (図 2)。アントラキノンジサルフェート (AQDS) は GC 電極に吸着しやすく、それ自身が電極活物質なので吸着を調べたいときに便利な物質である。

40 μ M の AQDS を含む 0.1M HClO₄ 水溶液について研磨後 (実線)、アセトニトリル洗浄 (ドット線)、活性炭を含むアセトニトリル洗浄 (ダッシュ線) GC 電極による CV の比較である。CV プロファイルは拡散による減衰の少ない、酸化、還元ピーク電位差の小さな、吸着に関わる典型的なピーク形状である。この場合も先の例と同じく、溶媒のみによる洗浄では研磨後の電極に比べてピーク面積は減少している。

これは溶媒中の不純物が既に吸着サイトを占有してしまっているため AQDS は吸着できないためである。一方、活性炭を含むアセトニトリルで洗浄した電極ではピーク面積は約 2 倍になることが示される。このような有機溶媒中の不純物の影響とその対策としての活性炭の有効性についての関連文献を下に記す。

S.Ranganathan, T.C.Kuo and McCreery, *ibid.*, **71**, 3574, (1999)

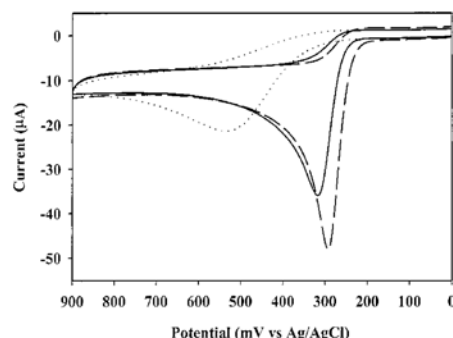


図 1. GC 電極洗浄処理の違い
アスコルビン酸の CV 酸化

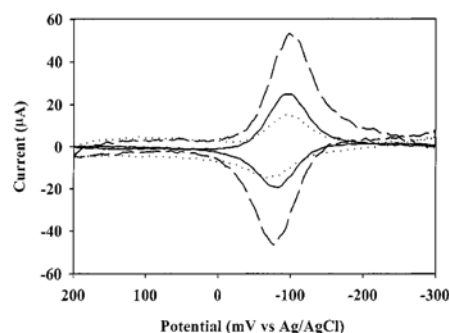


図 2. GC 電極洗浄処理の違い
AQDS の吸着を伴う酸化還元