チオール化合物（メルカプタン）の電気化学（ＥＣ）検出法

―― 溶離液のｐＨ、印加電圧とＥＣの応答との関係 ――

メルカプト基（－ＳＨ）を有する有機化合物は、一般に弱酸性を示し、揮発性の不快な臭気があることで知られています。

チオール化合物は、下式の金と水銀のアマルガム電極（Ａｕ－Ｈｇ）を用い、低い印加電圧（～０．１Ｖ）で特異な検出が可能であることが知られています。しかし、この方法はＨｇ自身が電極反応により消耗するため、一定期間ごとに補充する必要があります。

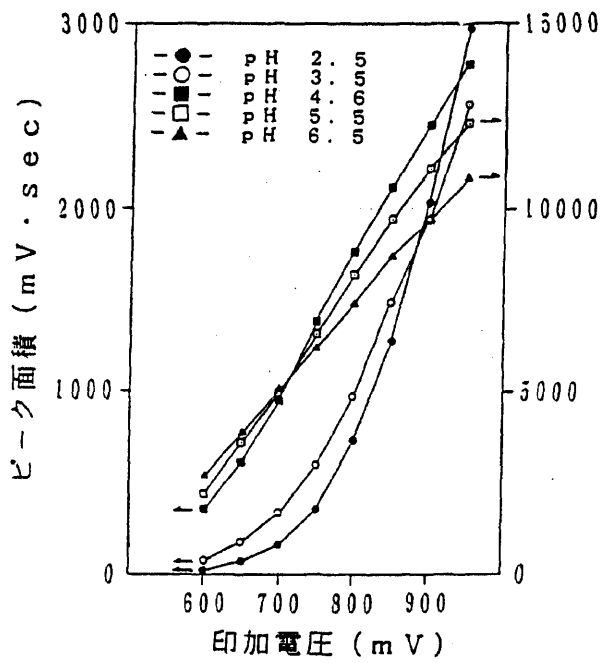
$$2R-SH + Hg \longrightarrow Hg(R-S)_2 + 2H^+ + 2e^-$$

ここでは、汎用性の高いグラッシーカーボンを作用電極に用い、チオール化合物の直接酸化（$2R-SH \longrightarrow R-SS-R + 2H^+ + 2e^-$）により検出する場合の、溶離液のｐＨと印加電圧の変化に伴うＥＣの応答の関係を調べてみました。

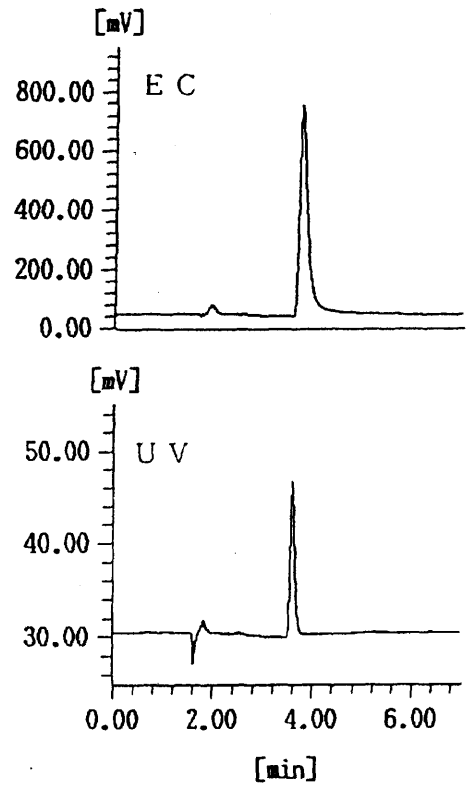
チオール化合物として、ＯＰＡ反応型アミノ酸分析でよく使用される２－メルカプトエタノール（$HS-CH_2CH_2OH$）にて検討しました。

図－１は、溶離液のｐＨ　２．５、３．５、４．６、５．５および６．５において、それぞれ印加電圧を６００～９５０ｍＶ変化させた場合の、試料濃度４００ｎｇ注入のＥＣのピーク面積値をプロットしたものです。

酸性よりも中性付近が、ＥＣの感度は高く、これは－ＳＨの解離度に起因していると考えられます。また、バックグラウンド電流値も中性付近ほど低く、リン酸塩の緩衝能からも測定はｐＨ　６．５が適していることがわかりました。図－２には、ｐＨ６．５、印加電圧８５０ｍＶで得られたクロマトグラムを示します。



図－１



図－２

装置構成	測定条件
ＣＣＰＳ	カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＯＤＳ－８０Ｔｓ（４．６ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ）
ＥＣ－８０２０	溶離液：５０ｍＭ　KH_2PO_4／CH_3CN＝９５／５
ＵＶ－８０２０	流　速：１．０ｍℓ／ｍｉｎ
ＣＯ－８０２０	温　度：４０℃
ＡＳ－８０２０	注入量：２０μℓ（試料濃度２０μｇ／ｍℓ）
ＳＣ－８０２０	検　出：ＥＣ（グラッシーカーボン）、ＵＶ（２１０ｎｍ）