

電位差法による pH 測定用流通式電気化学マイクロセルの開発と評価

日大生産工(院) ○横田 龍力
 日大生産工 陶 究・日秋 俊彦
 日大総研大院 佐藤 敏幸・中村 暁子

【はじめに】 マイクロセルを用いた電気化学測定法は、近年、分析化学のみならず、溶液化学、薬化学、生物化学の分野において新たな測定法として注目を集めている。一方で、高温高压水中でバイオマス資源を数ミリ秒～数秒の反応時間で処理することにより、糖類や医薬品の中間体などの有用化学原料を回収できることが明らかとなっている¹⁾。今後、生成物を高収率かつ高選択率で得るための条件の探索が重要となり、その際、副生する有機酸は、通常熱的に不安定であるが、このような短時間では安定に存在するため、その解離挙動の把握が反応機構解明の重要な因子となる。既に、電位差法による pH 測定法を用いた超臨界水中での解離定数の評価装置は報告されているものの²⁾、常温常圧条件ですら、上述のような微小反応時間(装置内滞在時間)で正確に pH を測定し、解離定数を評価するための電気化学マイクロセルの開発に関する報告は皆無である。

本研究では、高温高压水中での pH 測定用電気化学マイクロセルの開発を視野に入れつつ、常温常圧で使用可能な pH 測定用流通式電気化学マイクロセルを試作し、その評価を行ったので結果を報告する。

【装置および実験】 Fig. 1 および 2 に作製した流通式測定装置および電気化学マイクロセルの概略図を示す。電極には白金水素電極を用いた。電極は、白金薄膜(純度 99.99%、厚さ 0.10 mm)の表面に白金黒を析出させることで作製した。セル材

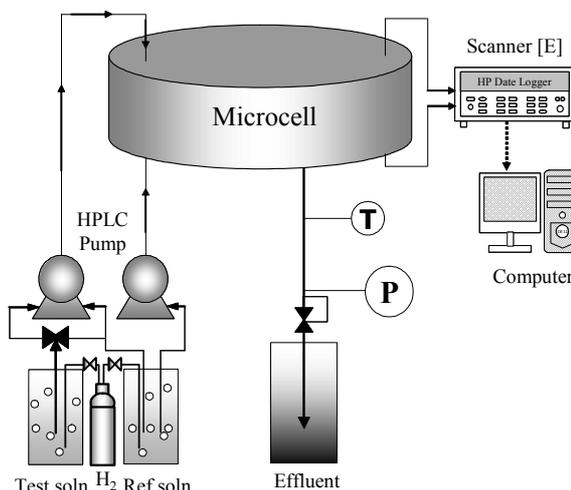


Fig.1 Flow-through apparatus

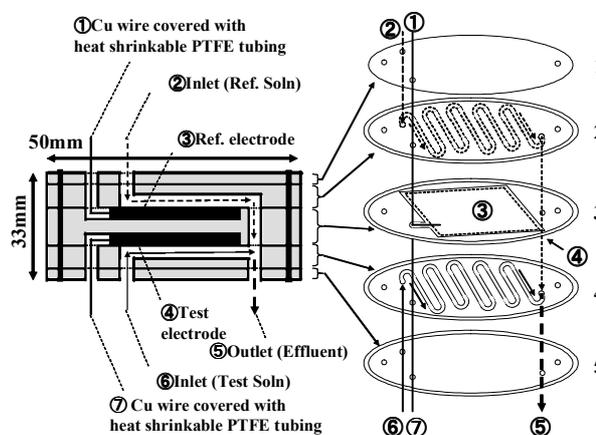


Fig.2 Details of microcell

Development of a Flow-through Electrochemical Microcell for Potentiometric pH Measurement

Tatsuyoshi YOKOTA, Kiwamu SUE, Toshihiko HIAKI,
 Toshiyuki SATO, and Akiko KAWAI-NAKAMURA

には絶縁性に優れた PEEK 及びテフロンを用いた。セルは 5 枚のシートから構成され、内側の 2 および 4 枚目のシートに流路を加工した。流路は電極との接触面積を大きくするために流路幅を 1.0 mm とし蛇行形状とした。一方、セル内滞在時間を最小とするため流路の深さは 0.2 mm とした。3 枚目のシートの両面に両電極設置用の溝(深さ 0.2 mm)を加工した。3 枚目のシートのみ材料としてテフロンを使用しシート材の硬度を変化させることでシール性の向上を図った。

測定は常温常圧条件下において行った。参照液および被検液として 10^{-3} mol/kg HCl + 1.0 mol/kg NaCl 水溶液および 10^{-2} mol/kg HCl + 1.0 mol/kg NaCl 水溶液を用いた。まず HPLC ポンプにより流量 1.0~10.0 g/min でセル内に参照液をそれぞれ送液し、参照電極および指示電極と接触後、セル出口で混合し、セル外へ排出した。この間の電位安定時の電位差 E_1 を測定し PC で記録した。その後指示電極側に被検液を送液し同様に電位差 E_2 を測定した。セルの内容積は 0.025 cm^3 であり、滞在時間は 0.15~1.5 sec に相当する。なお実験中、両溶液には水素ガスを流通させ、水素の飽和溶液として供給した。

【結果と考察】 Fig. 3 に 22.0 °C, 0.1 MPa, 流量 5.0 g/min の条件での測定結果を示す。測定電位差 $\Delta E(\text{exp}) = E_2 - E_1$ について、理論値 $\Delta E(\text{cal})$ を Nernst 式および Henderson 式により算出し、これらの誤差を以下の式より決定し評価した。

$$\text{Error}[\%] = \frac{\Delta E(\text{exp}) - \Delta E(\text{cal})}{\Delta E(\text{cal})} \times 100 \quad (1)$$

測定誤差の流量依存性を Fig. 4 に示す。流量の増加にともない誤差は減少し、流量 5.0 g/min (滞在時間 0.2 sec) の条件で電位変動 $\pm 0.2 \text{ mV}$, 誤差 0.34 % と最も高精度な測定が可能となった。しかし、更に高流量条件では誤差が若干増加する傾向を示した。原因として、高流量ほど単位時間当たりの水素供給量が多いことにより電極表面-溶液間の平衡到達が早く、正確な測定が行えたものに、一定流量以上では、溶液供給量も多いために電極表面の汚染が進行し、精度が低下

したと考えている。現在、この理由についての詳細な解析を進め、さらに、高精度での測定条件の検討および、高温加圧条件下での測定に向けた装置改良も並行して行っている。

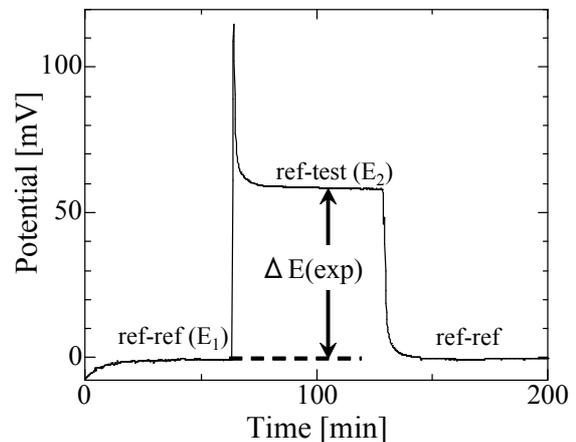


Fig. 3 Typical response of measured potential. (22.0 °C, 0.1 MPa, Flow rate 5.0 g/min)

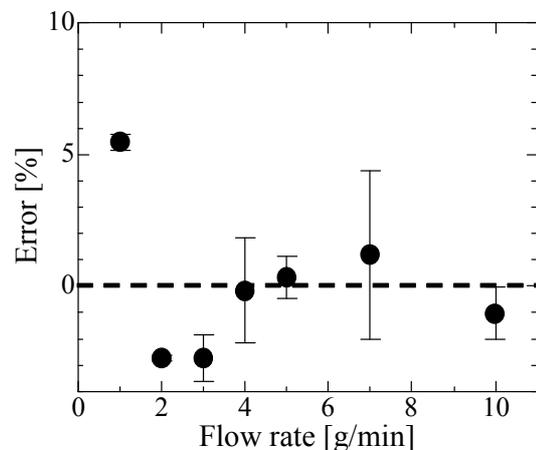


Fig.4 Error as a function of flow rate.

【謝辞】 本研究は、日本学術振興会 科学研究費補助金および文部科学省 学術フロンティア推進事業補助金の支援により、また、本学の戸塚久美子氏、会田桂子氏の協力のもと遂行できました。ここに感謝いたします。

【文献】 [1] T. M. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, in press, [2] K. Sue, M. Uchida, T. Usami, T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, 28(2-3), 287(2004)