

## 非接触型参照電極を用いたフロー電解セルの構築に関する基礎的検討

日大生産工(院) ○浦壁大太 日大生産工 朝本紘充, 中釜達朗, 齊藤和憲

## 1. 緒言

電気化学測定において、反応場の電極の電位制御が重要である。その電位制御には、一般に三電極法が採用されている。三電極法とは、作用電極 (WE)、対極 (CE)、参照電極 (RE) の3本の電極を測定溶液に浸漬する電位制御法である。WEでは注目する反応が進み、CEではWEの対になる電流が流れ、REはWEの電位制御の基準となる。これは、高速液体クロマトグラフィーやフローインジェクション分析に使用されている電気化学検出器においても同様である。電気化学検出器にはフロー電解セルが用いられ、移動相やキャリア溶液で目的成分を流し、電極で酸化反応もしくは還元反応を起こす。そして、その酸化反応や還元反応により生じる電気量、または電流値を測定する。

電気化学検出器は選択性が高い優れた検出器であり、特にクーロメトリックなフロー電解セルを使用すると検量線を必要としない絶対定量が可能である。しかし、長時間測定を行うと測定溶液に浸漬したREの電極内部溶液の漏出により、電位を一定に印加できなくなる。この課題は、非接触型参照電極 (NCS-RE) を用いた電位制御法の導入によって解決が期待される。

NCS-REを用いた電気化学測定装置の概略図を図1に示す。WE、CEが測定溶液に浸漬されている電解セル (Cell 1) と、WE、CE、REが電解質溶液に浸漬されている電解セル (Cell 2) を用意し、各種電極を配線により接続する<sup>2)</sup>。NCS-REによる電位制御法とは、このように塩橋や液絡を使用せずに測定溶液に浸漬されて

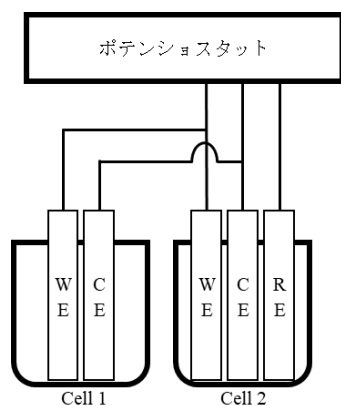


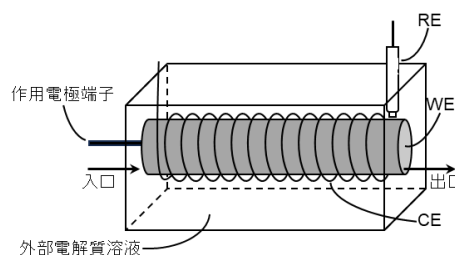
図1. NCS-REを用いた電気化学装置の概略図

いないREを用いてCell 1のWEの電位を制御する手法である。

この電位制御法はフロー系での検討がされていない。そして、先述したように長時間測定における印加電位の安定化が期待できる。さらに、検出器の構造の簡素化や小型化、そして高温高圧下での測定につながる可能性がある。そこで、NCS-REによる電位制御法のフロー電解セルへの導入を試みた。

## 2. 実験

フロー系における電位制御の測定を行った。この測定に使用したフロー電解セルはクーロメトリック型であり、その構造を図2に示す。

図2. 三電極法を使用したフロー電解セルの概略図<sup>3)</sup>

水槽内にWEとしてカラム電極が挿入されており、そのカラム電極の周囲にCEが巻かれている。測定の際には、その水槽内に電解質溶液を入れる。そして、三電極法によって電位制御する際には水槽内の溶液にREを浸漬する。カラム電極には作用電極端子が挿入されており、ポテンシostatからその端子に配線し接続する。カラム電極内部をキャリア溶液が流れ、その流れによって試料が運ばれ電極にたどり着き、電極反応が起こる。この電位制御に三電極法による測定とNCS-REを用いた測定を行った。三電極法を用いた測定の際には、図2に示したように電極外部の水槽にREを浸漬し測定を行った。NCS-REを導入した測定においては、フロー電解セルをCell 1とし、Cell 2としてバッチ型電解セルを用意し、そこにREを浸漬し測定を行った。フロー電解セルのWEはカーボン繊維、CEは白金ワイヤーである。Cell 2側のWEには白金ディスク電極を、CEには白金ワイヤーを使用した。REには銀-塩化銀電極を採用した。電位の印加にはポテンシostatを使用した。

## A Basic Study on the Construction of a Flow Electrolytic Cell Using a Non-contact Sample Solution Reference Electrode

Daita URAKABE, Hiromichi ASAMOTO, Tatsuro NAKAGAMA, and Kazunori SAITOH

キャリアー溶液として 0.1 M 酢酸緩衝液 (pH 5) をポンプで流量 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  で送液した。試料は 0.05 mM Co(III)-EDTA 溶液をオートサンプラーにより 5  $\mu\text{L}$  注入した。検出器にはUV-VIS検出器を使用し、測定波長は 230 nm とした。検出器の前にフロー電解セルを置き、測定を行った。

また、三電極法によるサイクリックボルタンメトリー測定を行った。10 mM Co(III)-EDTA / 0.1 M 酢酸緩衝液 (pH 5) を測定溶液とし、WEはプラスチックフォームドカーボン電極、CEはコイル型白金電極、REは銀-塩化銀電極を使用した。電位の印加にはポテンショスタットを使用した。スイープ速度は 20 mV/sec とし、初期電位を 0.2 V , 低電位を -1.0 V , 高電位を 1.2 V (vs. Ag/AgCl) とした。測定前には窒素ガスを測定溶液に通気して溶存酸素を除去した。

### 3. 結果

サイクリックボルタンメトリー測定を行った。これは、フロー系の測定でモデル化合物として使用する Co(III)-EDTA の電極反応を確認するために行った。この測定によって得られたサイクリックボルタモグラムを図3に示す。0.94 V に酸化ピーク電位、-0.50 V に還元ピーク電位を確認した。これらは、電極上で Co(III)-EDTA が酸化還元反応を生じることを示唆している。そのためフロー系における測定において、この酸化ピーク電位と還元ピーク電位間の電位を印加すると化学種が変換するとわかる。

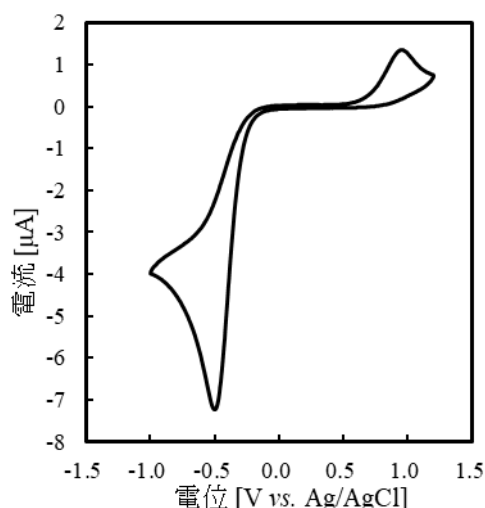


図3. Co(III)-EDTA のサイクリックボルタモグラム

フロー系における測定の結果を図4に示す。この図は、フロー電解セルから流出した試料成分の印加電位とピーク面積の関係をプロットしたものである。測定波長である 230 nm にお

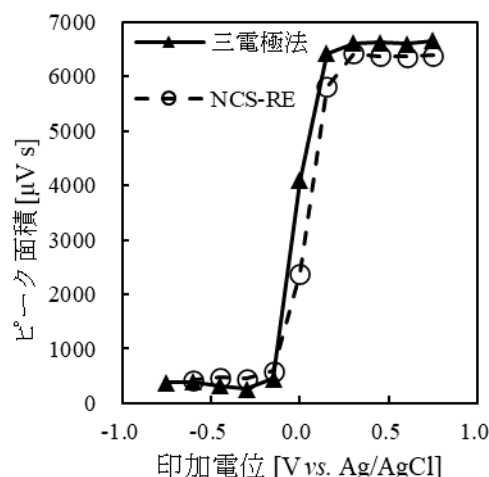


図4. 三電極法およびNCS-REを用いた電位制御法における印加電位とピーク面積の関係

けるモル吸光係数が Co(III)-EDTA より Co(II)-EDTA が小さい。そのため、化学種が変換するとピーク面積が変化し、Co(III)-EDTA が検出される時はピーク面積が大きく、Co(II)-EDTA が検出される時はピーク面積が小さくなる。三電極法による測定を行った結果、0.15 V ~ -0.15 V (vs. Ag/AgCl) において負の方向に印加するとピーク面積が減少した。このピーク面積の変化は、ボルタモグラムで観察された酸化ピーク電位と還元ピーク電位の間に存在する。次に、NCS-REによる電位制御で測定を行ったところ、0.30 V ~ -0.15 V (vs. Ag/AgCl) において負の方向に印加するとピーク面積が減少した。このように、NCS-REによる電位制御法でも三電極法と近接した結果が得られた。これは、NCS-REによる電位制御が三電極法による電位制御と同様に電位を印加することが可能であることを示唆している。

### 4. 結言

従来の電位制御法である三電極法とNCS-REを用いた電位制御法を比較し、NCS-REのフロー電解セルへの導入の検討を行った。NCS-REを導入した電位制御法では三電極法に近い結果が得られた。そのため、フロー系にNCS-REの導入が可能であると考えられる。

### 参考文献

- Walker, N. L.; Dick, J. E. *Anal. chem.* **2021**, 93 (29), 10065–10074.
- 齊藤和憲; 中釜達朗 特開2021-038931, 2021.
- 大塚利行; 加納健司; 桑畑進 ベーシック電気化学, 第1版; 化学同人: 2001; p 128.