

## 電気化学フローセルの非接触型参照電極による電位制御法の導入

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。電気化学フローセルは、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といった流れ系分析において検出器やリアクターとして利用されている。具体的には、電流値による検出・定量、検出可能な化学種への変換や、分離選択性を高める誘導体化のためである。移動相やキャリアー溶液で目的成分を流し、電気化学フローセルの反応場となるWEに電位を印加し目的成分を酸化・還元する。WE、CEおよびWEの印加電位の基準であるREの3本の電極でWEへ電位を印加する三電極法ではWEの電位制御が可能となるが、REを電気化学フローセル内に設置する必要があるが、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の影響によって電位を一定に印加できなくなる恐れがある。三電極法の他には二電極法が用いられているが、REを使用しないこの方法では、2電極間の電圧は制御できるが、WEに任意の電位を印加することができない。一方、本研究室では非接触型参照電極（NCS-RE）による電位制御システム<sup>2)</sup>を開発した。図1に示したこのシステムを示す。WE、

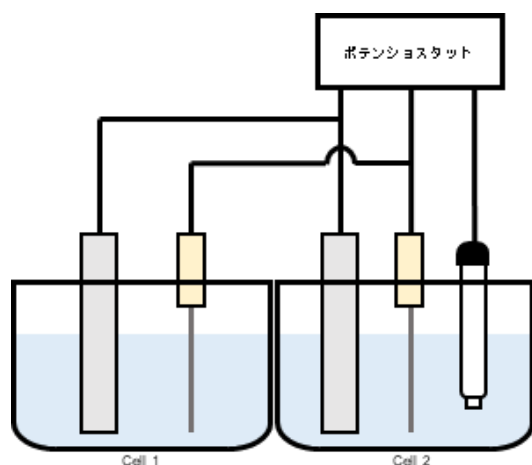


図 1. NCS-RE を用いた電気化学装置の概略図

CEが測定溶液に浸漬されている電気化学セル（Cell 1）と、WE、CE、REが電解質溶液に浸漬されている電気化学セル（Cell 2）から構成される。また、2つの電気化学セルに浸漬された2つのWEを配線でつなぎ、同様にしてCE同士も配線で接続する。塩橋や液絡を使用せずに測定溶液に浸漬されていないREを用いてCell 1のWEの電位を制御する手法がNCS-REによる電位制御法である。NCS-REを電気化学フローセルに導入することで、電気化学フローセルの外部にREを設置することができ、シンプルな構造の電気化学フローセルの構築が可能となる。そこで、電気化学フローセルへのNCS-RE導入の基礎的検討を行った。

## 2. 実験

電気化学フローセル内のWEの電位制御を行った。使用した電気化学フローセルはHX-203（明電北斗製）であり、その構造を図2に示す。

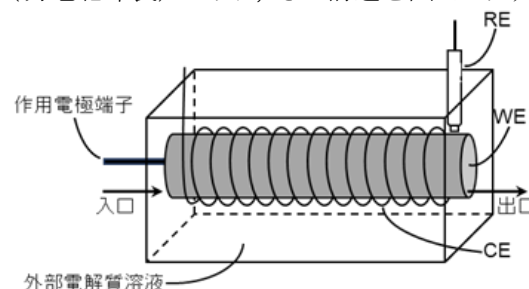


図 2. 電気化学フローセルの内部構造の概略図

水槽内にWEとして円筒状のバイコールガラス管に電極材を充填したカラム電極が挿入されており、CEにワイヤー電極を使用する際にはカラム電極の周囲にワイヤー電極が巻かれている。水槽内は電解質で満たされており、三電極法によって電位制御する際にはこの溶液にREが浸漬されている。カラム電極には作用電極端子が挿入されており、ポテンショスタットからその端子に配線し接続されている。カラム電極内部にキャリアー溶液を流し、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とNCS-REによる電位制御法を採用した。三電極法を用いた測定の際には、図2に示した水槽にREを浸漬した。NCS-REを導入した電位制御においては、電気

# Introduction of the Potential Control Method Using a Non-contact Sample Solution Reference Electrode into an Electrochemical Flow Cell

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

化学フローセルをCell 1とし、Cell 2としてバッチ型電気化学セルを用意し、そこにREを浸漬した。電気化学フローセルのWEはカーボン繊維、CEは白金ワイヤー電極および白金メッシュ電極を用いた。また、白金メッシュ電極を用いた際にはCell 1と別の電気化学セルに白金メッシュ電極を浸漬し、塩橋で接続した。Cell 2側のWEには白金ディスク電極を、CEには白金ワイヤー電極を使用した。REにはAg/AgCl電極を用いた。電位の印加にはポテンシostatを使用した。

使用したフローインジェクション分析システムはデガッサー、送液ポンプ、オートサンプラー、電気化学フローセル、検出器から構成され、電気化学フローセルはオートサンプラーと検出器の間に設置した。キャリアー溶液として0.1 M 酢酸緩衝液 (pH5) 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。

### 3. 結果および考察

図3はCell 1のCEに白金ワイヤー電極を用いた電気化学フロー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。また、正に高い電位から負の方向に電位を変化させた場合と、逆に変化させた場合があり、それぞれプロットしている。測定波長である 230 nm にお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 が検出されるときはピーク面積が大きく、Co(II)-EDTA が検出されるときはピーク面積が小さくなる。図3からわかるよ

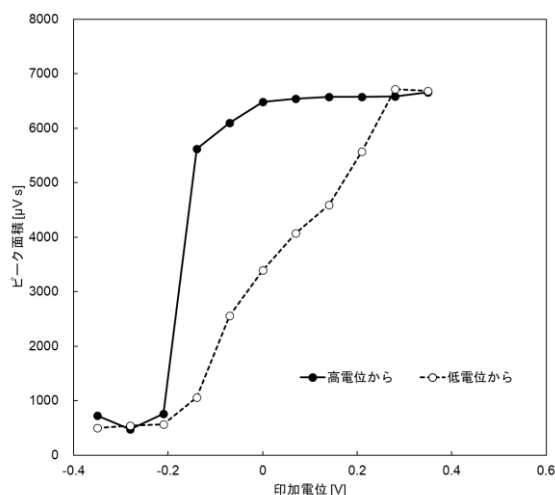


図3. Cell 1のCEに白金ワイヤー電極を用いた電気化学フローセルにおける印加電位をピーク面積の関係

うに、印加の方向に関わらず0.4 V以上では三価として検出されたが、-0.2 V以下の電位では、ピーク面積が小さくなり二価として溶出し、還元変換されたことが確認された。しかし、電位の方向が異なるとプロットが一致していない。

そこで、Cell 1のCEに白金メッシュ電極を用いた結果を図4に示す。電位の印加方向によるプロットのずれが小さくなった。CEの表面積を大きくすることによりWE上での反応効率が向上したことからこの反応における律速はCEでの反応であると考えられる。

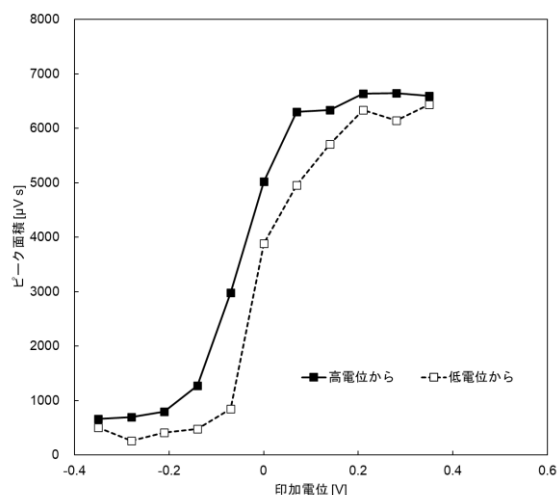


図4. Cell 1のCEに白金メッシュ電極を用いた電気化学フローセルにおける印加電位をピーク面積の関係

### 4. 結言

電気化学フローセルへのNCS-REによる電位制御法の導入を試みた。本法を導入したセルをフローインジェクション分析システムの反応場に設置し、Co(III)-EDTAを注入したところ、印加電位の変化に伴ってセルにCo(III)-EDTAが還元してCo(II)-EDTAに変換する割合は変化した。これよりセル内のWEの電位が変化することを確認した。一方、Co(III)-EDTAの還元変換の割合は、測定の前に印加された電位に影響されることが明らかになった。この影響については、電気化学フローセルのCEの表面積を上げることで改善することが分かった。これより、電気化学フローセルのCEの表面積を向上させることで電気化学フローセルにNCS-REによる電位制御法の導入が可能であることが示唆された。また、三電極法による測定や異なる試料化合物を使った結果についても報告する。

### 参考文献

- 1) Walker, N. L.; Dick, J. E. *Anal. chem.* **2021**, 93 (29), 10065–10074.
- 2) 齊藤和憲; 中釜達朗 特開2021-038931, 2021.