

## 耐圧性を有する非接触型参照電極を用いたフロー電気化学セルの構築

日大生産工（院） ○渡部 辰哉 日大生産工 朝本 紘充, 中釜 達朗, 齊藤 和憲

## 1. 緒言

フロー電気化学セル（フローEC）は近年酸化剤や還元剤を使わない、クリーンな反応場として注目されている。また化学分析の分野では従来からHPLCの電気化学検出器や誘導体化に用いられている。これらの用途でフローECを使用する場合、選択的に酸化還元反応を生じさせる必要があり、電位の制御が重要である。電位制御法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つの電極を測定溶液内に満たし、ポテンシostatを用いて電位を制御する方法である。また電気化学検出において、測定試料に含まれる酸化還元性の夾雑物質を除去したり、測定物質の分離選択性を向上させるために化学種を酸化還元変換する場合は、カラムの前段にフローECを組み込む必要があるためフローECは耐圧性が求められる。そのため、耐圧性のある市販のフローECは特殊なREを組み込んだ密閉構造となり、WEの交換ができない。一方、本研究室では非接触型REを用いた電位制御法<sup>1)</sup>（NCS-RE法）を考案した。NCS-RE法を用いた電気化学測定装置の概略図を図1に示す。NCS-RE法とは、WEとCEが浸漬されている電解槽（Cell 1）と、それとは別にWE, CE, REが浸漬されている電解槽（Cell 2）を用意し液絡を使用せずにCell 1のWEの電位を制御する方法である。本法をフローECのWEの電位制御に導入することで、フローEC内にREを組み込む必要がなくなる。よって、従来の三電極法を導入するための複雑な構造が必

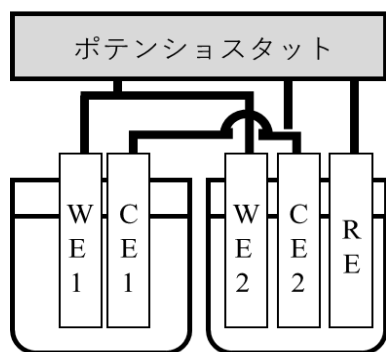


図1 NCS-RE法を用いた電気化学測定装置の概略図

要ではなくなり、WEの交換が可能な耐圧性の高いフローECの構築が可能となる。そこで、本研究では、耐圧性を有するNCS-RE法を用いたフローECを構築した。また、反応場に本フローECを用いたフローインジェクション分析（FIA）システムを用い、還元するとモル吸光係数が変化するCo(III)-EDTAを試料として注入し、検出されるピークの変化からフローECにNCS-RE法により印加された電位が制御されているか検証した。

## 2. 実験

FIAの反応場に耐圧性を有するフローECを組み込んだシステムを用い電位制御の検証を行った。使用したフローECを図2に示す。

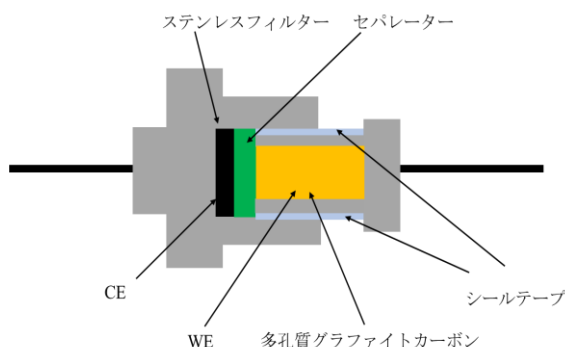


図2 耐圧性を有するフローEC

図2のフローECはEC内に多孔質グラファイトカーボン（PGC）を充填したものをWE、ステンレスフィルターをCEとしている。電位制御法はNCS-RE法で、フローECをCell 1とし、バッチ型電解セルをCell 2として測定を行った。フローECのWEはPGC、CEはステンレスフィルターである。Cell 2側のWEにはPtディスク、CEにはPtメッシュ、REにはAg/AgCl参照電極を用いた。電位の印加にはポテンシostatを用いた。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 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  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。

## Construction of a Pressure-resistant Flow Electrochemical Cell with a Non-contact Sample Solution Reference Electrode

Tatsuya WATANABE, Hiromichi ASAMOTO, Tatsuro NAKAGAMA, and Kazunori SAITOH

### 3. 結果

耐圧性を有するフローECにおけるNCS-RE法による電位制御の検証を行った。図3はフローECを組み込んだFIAシステムを用いて、試料としてCo(III)-EDTAを注入し、印加電位を0.8 Vと-0.8 Vに設定したときのピークである。測定波長である230 nmにおけるモル吸光係数はCo(III)-EDTAより、Co(II)-EDTAの方が小さい。-0.8 Vのピークは0.8 Vのピークより小さいことから、-0.8 V印加した際にCo(III)-EDTAの還元変換が起きたと示唆される。このことからNCS-RE法を用いた耐圧性を有するフローECは化学種の変換が可能であると考えられる。

図4は印加電位とピーク面積の関係を示したものである。電位は0.8 V～-0.8 Vの範囲で印加した。正の電位から負の電位へ印加した場合、ピーク面積の減少は-0.30 Vより負の方向に印加するとみられたが、負の電位から印加した場合は0.30 Vであり、異なっている。この結果から、設定された電位が同じにもかかわらず、印加する方向によってフローEC内のWEに印加された電位が異なっていることが示唆された。これはフローEC内のCEの表面積が小さいためフローEC内での電極反応がCE上での反応が律速になっていると考えられる。そこで、フローEC内でWEとして用いていた表面積の大きいPGCをCEとし、CEとして用いていたステンレスフィルターをWEとして再度測定を行った。その結果を図5に示す。図5から分かるように、正および負のどちらの方向から印加してもCo(III)-EDTAの還元変

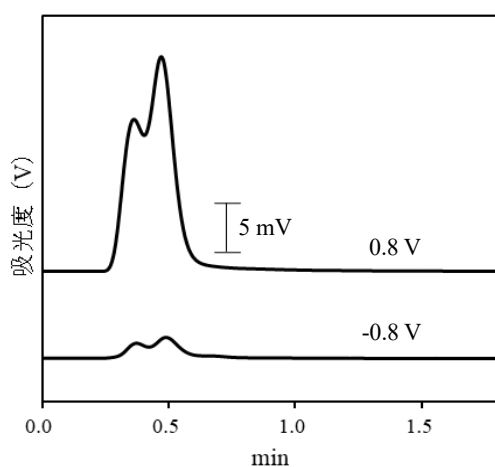


図3 NCS-RE法により制御された印加電位におけるピーク

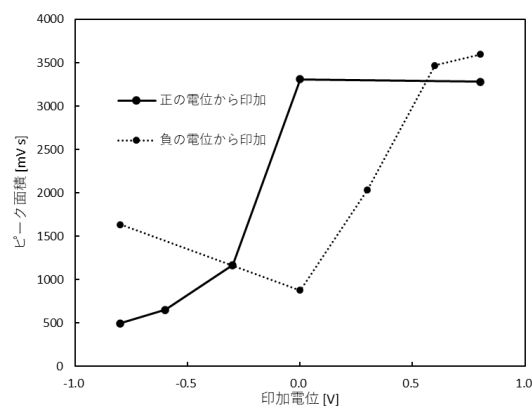


図4 耐圧性を有するECのNCS-RE法における印加電位とピーク面積の関係

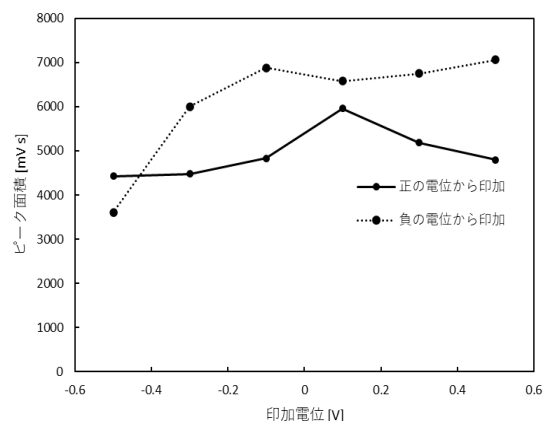


図5 PGCをCEおよびステンレスフィルターをWEとするフローECのNCS-RE法における印加電位とピーク面積の関係

換するような大きなピーク面積の減少は観察されなかった。これは、WEに用いたステンレスフィルターの素材および表面積はPGCに比べて還元変換の反応効率が低いと推測される。

### 4. 結言

耐圧性を有するフローECにNCS-RE法を導入し、WEの電位を制御できるか検討した。Co(III)-EDTAの還元変換は確認されたが、正の電位から印加した場合と負の電位から印加した場合で異なる結果が示された。これはフローEC内のCEにおける電極反応が用いたステンレスフィルター上では反応が遅く律速になっていることが示唆されていた。本発表では、CEにステンレスフィルターとは異なる材質を用いた結果についても報告する。

### 参考文献

- 1) 齊藤和憲; 中釜達朗 特開2021-038931, 2021.