

非接触型参照電極を用いた電位制御法を導入したフロー電気化学セルにおける

Co-EDTA 錯体の酸化還元挙動

日大生産工(院) ○山崎 里奈 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(FEC)は、フローインジェクション分析(FIA)や液体クロマトグラフィー(LC)において検出可能な化学種の変換、電流値の検出・定量などに利用されている。これらの用途において、反応場の電極の電位を精密に制御することは重要である。FECの電位制御法には一般に三電極法が使用される。三電極法は参照電極(RE)、作用電極(WE)、対極(CE)の三つの電極を用いてWEの電位を制御する手法である。三電極法は原則としてRE、WE、CEの3つの電極を同一溶液内に浸漬させる必要がある。REを別の電解質溶液に浸漬させる場合も、塩橋、隔膜などの液絡が必要になる。これはFECでも同様であり、REをセル内に設置しなくてはならないが、REを入れる空間を確保しなければならないため、小型化が容易ではない。

一方、非接触型参照電極を用いた電位制御法(NCS-RE法)が当研究室で開発された。WE、CEが浸漬された電解槽(Cell1)のほかにWE、CE、REが浸漬された電解槽(Cell2)を用意し、Cell1とCell2のWE同士、CE同士をそれぞれ配線で接

続することで、REを試料に非接触の状態でCell1のWEの電位制御を可能とする手法である²⁾。Cell1をFECとしてNCS-RE法を導入したときの概略図をFig.1に示す。NCS-RE法をFECに導入することでREをFEC内に組み込む必要がなくなり、小型化が期待できる。当研究室において、アスコルビン酸をモデル化合物として用い、NCS-RE法によるFECの電位制御が可能であるかを検証した¹⁾。アスコルビン酸の酸化変換が三電極法を導入したFECと同じ電位で生じることが明らかになった。これにより、三電極法と同等の電位制御がNCS-RE法で行えることが示唆された。しかしアスコルビン酸は酸化反応のみを起こす試料であり、酸化反応だけでなく還元反応も起こす可逆的な試料でも同様の結果となるかは確認されていなかった。本研究では可逆的な反応を起こすCo(II)-EDTA錯体及びCo(III)-EDTA錯体を同様のシステムで測定し、その酸化還元挙動を検討した。

2. 実験

FECは北斗電工のHX-203を用い、これを反応場として組み込んだFIAシステムを用いた。FECへの印加電位の制御は三電極法とNCS-RE法を用いた。使用したFECは水槽内にカーボン繊維電極が挿入された円筒状のバイコールガラス管が組み込まれた構造である。カーボン繊維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。三電極法によって電位を制御する際は水槽にREとなるAg/AgCl電極と、CEとなるPtメッシュ電極を挿入した。NCS-RE法ではCell1をFECとし、Cell2にはWEにPtディスク、CEにPtワイヤーを浸漬した電解槽を使用した。なお、電解槽に入れる溶液は、事前に窒素ガスを測定溶液に通気して溶存酸素を除去したキャリア溶液を使用した。Ptメッシュ、Ptワイヤー、Ptディスク電極は使用前にアセトンに浸漬し、3時間超音波洗浄した。また電極の汚染を防ぐため、Pt電極を保存する際は50%(w/v)の

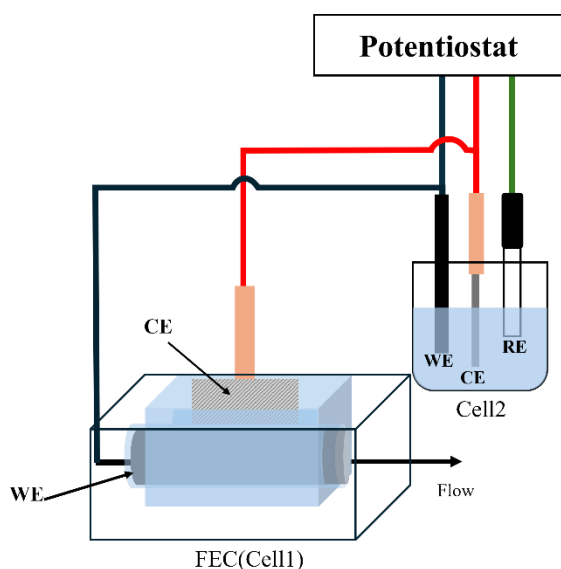


Fig.1 Schematic diagram of the FIA system using NCS-RE method

Redox reaction behavior of Co-EDTA complexes in a flow electrochemical cell introducing the potential control method using a Non-Contact Solution Reference Electrode

Lina YAMAZAKI, Hiromichi ASAMOTO, Tatsuro NAKAGAMA, and Kazunori SAITOH

アセトニトリル(ACN)水溶液に電極を浸漬させ、空気と触れ合わないようにした。REは3 M NaCl溶液に浸漬して保存した。キャリア溶液に0.1 M酢酸緩衝液(pH5.0)、試料に25~100 μM Co(III)-EDTA(Oginoらの方法により合成³⁾), 25~100 μM Co(II)-EDTA(東京化成工業製)を用い、流量を200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、試料注入量を5 μL とし、230 nmの波長で測定した。また、Co(II)-EDTA、Co(III)-EDTA錯体試料の正確な純度を調べるため、原子吸光測定を行った。検量線を作成するために、1000 mg/LのCo標準溶液を0.1 mg/L、0.4 mg/L、0.7 mg/L、1.0 mg/Lになるように0.1 M硝酸で定容したものを用いた。

3. 結果及び考察

電位制御法として三電極法およびNCS-RE法を導入したFECを組み込んだFIAシステムでCo(II)-EDTAおよびCo(III)-EDTA錯体を測定した。Co(II)-EDTAはCo(III)-EDTAに酸化されると面積値が増大する。そのため、面積値の変化から試料の変換を確認できる。電位制御法および電位の印加方向をそれぞれ変更したときの面積値と電位の関係を調べた。Co(II)-EDTAの結果をFig.2、Co(III)-EDTAの結果をFig.3に示す。三電極法とNCS-RE法を導入したFECでともにCo(II)-EDTAの酸化変換、Co(III)-EDTAの還元変換が確認された。また、所定の印加電位の範囲で電位を正方向、負方向の二通りに変化させたところ、二価、三価ともに負の方向、正の方向どちらに電位を変化させても、各電位におけるピーク面積は電位制御法によらず一致していた。このことから、NCS-RE法による電位制御法を導入したFECでも試料の酸化だけでなく還元も可能であり、その効率は三電極法と同等であることが示唆された。

一方、Co(III)-EDTAとして計測されたときの面積値、すなわちCo(II)-EDTAに400 mV以上を印加したときの面積値とCo(III)-EDTAに210 mVを印加した時の面積値を比較すると、Co(III)-EDTAを試料として用いたときの方が面積値が大きくなっていた。この原因として、Co(II)-EDTA、Co(III)-EDTA試料の濃度調整において、用いた式量が適切ではなかったと考えられた。使用した試料は二価、三価いずれも水和数が不明であったため、Co(II)-EDTA錯体は無水、Co(III)-EDTA錯体は三水和物として見積もった。そこで実際の水和数を求めるため、原子吸光光度法を用いてCo-EDTA錯体を測定した。得られた吸光度から各試料の実際の式量を計算すると、Co(II)-EDTA錯体は三水和物、Co(III)-EDTA錯体は四水和物と推定された。実

際の式量を考慮して二価、三価の最大面積値を補正すると両者の面積値は一致した。このことより、面積値の差は使用した式量が適切ではなかったことに由来する試料の濃度差であると示唆された。

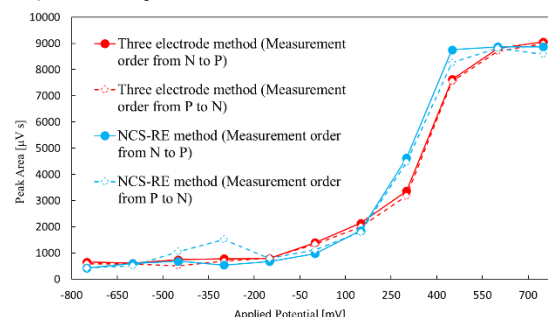


Fig.2 Relationship between peak area and applied potential of Co(II)-EDTA in FIA system using three electrode method and NCS-RE method

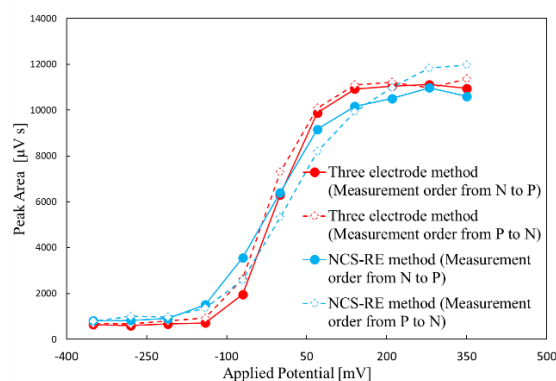


Fig.3 Relationship between peak area and applied potential of Co(III)-EDTA in FIA system using three electrode method and NCS-RE method

4. まとめ

NCS-RE法による電位制御を導入したFECにて、Co(II)-EDTAの酸化反応、Co(III)-EDTAの還元反応を確認した。またCo(II)-EDTA、Co(III)-EDTAどちらにおいても、NCS-RE法と三電極法の両方で電位におけるピーク面積は電位制御法によらず一致していた。したがって、NCS-RE法でも三電極法と同等の電位制御が可能であることが示唆された。

参考文献

- 1) 浦壁大太, 朝本紘充, 中釜達朗, 齊藤和憲 非接触型参照電極を用いたフロー電気化学セルの電位制御に関する研究, 修士論文, 2024
- 2) 齊藤和憲; 中釜達朗 特開2021-038931, 2021.
- 3) H. Ogino, K.Ogino, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 2208.