

非接触型参照電極を用いた耐圧性を有するフロー電気化学セルの構築と性能評価

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 (FEC) 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FEC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、ポテンショスタット (PS) 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 FECを組み込む必要があるため FECは耐圧性が求められる。そのため、耐圧性のある市販のFEC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¹⁾

(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Figure 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 Cell 2側のWEの電位を制御することで電気的に繋がっているCell 1のWEの電位を制御する方法である。ここでCell 1をFECとする。

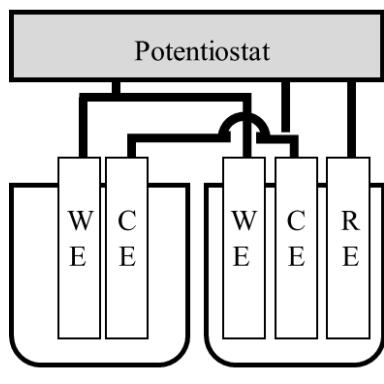


Figure 1 Schematic Diagram of the Electrochemical Measurement System Using the NCS-RE Method

本法をFECのWEの電位制御に導入することで、FEC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須ではなくなり、WEの交換が可能な耐圧性の高いFECの構築が可能となる。そこで、本研究では、NCS-RE法を用いた耐圧性を有するFECの構築を試みた。また、反応場に本FEC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NCS-RE法により印加されたFEC内のWEの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FECを組み込んだシステムを用い電位制御の検証を行った。構築したFECをFigure 2に示す。

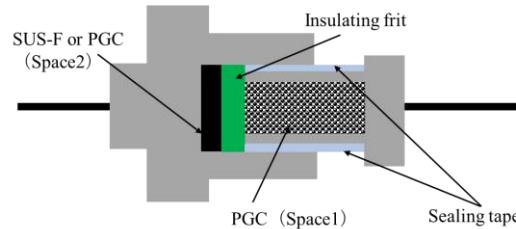


Figure 2 Pressure-resistant Flow Electrochemical Cell

Figure 2のFECはEC内にWEまたはCEを組み込む構造が必要であり、大きな容積の空間 (Space1) と小さな容積の空間 (Space2) を設けた。Space1は多孔質グラファイトカーボン (PGC) を充填し、Space2はステンレスフィルター (SUS-F) またはPGCを充填した。電位制御法はNCS-RE法で、FECをCell 1とし、バッチ型電気化学セルをCell 2とした。FECのWEおよびCEにPGCまたはSUS-Fを用いた。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PSを用いた。キャリヤー溶液として0.1 M 酢酸緩衝液 (pH 5) を用い、ポンプで流量 100 μL/min で送液した。試料は0.05 mM Co(III)-EDTA溶液をインジェクターにより5 μL 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 and Performance Evaluation of a Pressure-Resistant Flow Electrochemical Cell Using a Non-contact Sample Solution Reference Electrode

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

3. 結果

NCS-RE法による耐圧性を有するFECの電位制御の検証を行った。構築したFECに電位を印加し、Co(III)-EDTAが還元変換されるかを確認した。その結果をFigure 3に示す。FECのSpace1をWE、Space2をCEとし、Space2の電極材にはSUS-Fを用いた。印加電位を0.8 Vと-0.8 Vに設定した。測定波長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の還元変換が生じた。これより、構築したFECのWEとCEは絶縁されており、電気化学セルとして機能することを確認した。そこで、印加電位を変化させ、各印加電位におけるCo(III)-EDTAの還元変換について調査した。Figure 4は印加電位とピーク面積の関係を示したものである。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。これは測定時の前に印加した電位が影響を及ぼしていることを示唆している。既往の研究ではCell 1、Cell 2にバッヂ型電気化学セルを用いたNCS-RE法において、Cell 1側のCEの表面積がWEの表面積よりも小さないと三電極法と同様の電流値は得られず、ボルタモグラムの形状においても不明瞭であることが報告されている。²⁾そこで、WEに比べてCEの表面積を大きくするためにSpace1をCE、Space2をWE (SUS-F)とした。しかし、-0.5V印加してもCo(III)-EDTAは完全に還元しなかった。これはWEに用いたSUS-FがPGCに比べて還元変換の効率が低い可能性が考えられる。一方、Co(III)-EDTAの酸化還元反応はPGC上で迅速に生じることが報告されている³⁾ことから、WEにPGCを用いて再度測定を行った。その結果をFigure 5に示す。Figure 5からわかるように

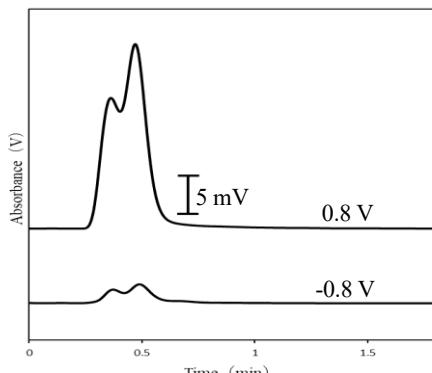


Figure 3 Peaks of Co(III)-EDTA at the applied potential controlled by the NCS-RE method

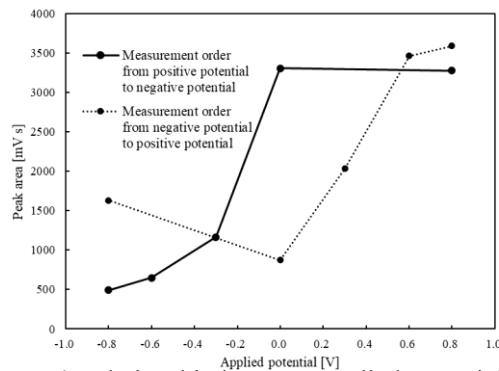


Figure 4 Relationship between applied potential and peak area in the NCS-RE method using PGC for the WE and SUS-F for the CE in FEC

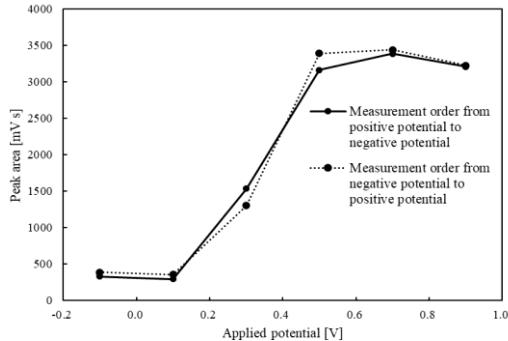


Figure 5 Relationship between applied potential and peak area in the NCS-RE method using PGC for the WE and PGC for the CE in FEC

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一致した結果が得られた。これよりWEとCEにPGCを用いて、WEよりCEの表面積を大きくすると、測定前に印加された電位の履歴を抑制できることが明らかになった。

4. 結言

耐圧性を有するFECにNCS-RE法を導入し、WEの電位を制御できるか検討した。CEの表面積をWEより大きくし、WEとCEの電極材にPGCを用いることで、測定前に印加された電位の影響を受けずにWEの電位を制御できることを明らかにした。これらの測定条件を考慮することにより、本FECのWEの電位を制御することは可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 齊藤和憲, 中釜達朗, 特開2021-038931, 2021.
- 2) 柳川輝, 試料溶液非接触参照電極を用いた電位制御法, 日本大学大学院生産工学研究科修士論文, 2021.
- 3) M. Shibukawa, A. Unno, T. Miura, A. Nagoya, K. Oguma, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 2775.