

課 題	高感度，高精度かつ迅速なフロークーロメトリー用電解セルの作製と性能評価
研究組織	糟野 潤（理工学部・講師）研究代表者 松下 隆之（理工学部・教授）

## 1. 研究発表

- (1) M. Kasuno, K. Morishima, T. Matsushita, S. Kihara, "Development of a simple flow-through electrolytic cell for accurate, sensitive, and rapid coulometry", Anal. Sci., 581, 941-945 (2009).
- (2) M. Kasuno, Y. Kakitani, Y. Shibafuji, T. Okugaki, K. Maeda, T. Matsushita, S. Kihara, "Rapid and precise coulometric determination of calcium based on electrolysis for ion transfer at the aqueous|organic solution interface", Electroanalysis, 21, 2022-2029 (2009).
- (3) T. Okugaki, Y. Kitatsuji, M. Kasuno, A. Yoshizumi, H. Kubota, Y. Shibafuji, K. Maeda, Z. Yoshida, S. Kihara, "Development of High Performance Electrochemical Solvent Extraction Method", J. Electroanal. Chem., 629, 50-56, (2009).
- (4) 糟野 潤・藤本一真・柿谷有里・松下隆之・木原壯林, "水溶液／有機溶液界面での電解を基礎とした難酸化還元性イオンの高精度定量", 日本分析化学会第57年会, 2009年9月.
- (5) 飯川敬弘・森島克樹・糟野 潤・松下隆之・木原壯林, "簡易カラム電極を用いた酸素酸の酸化還元反応の解析", 第55回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2009年11月.
- (6) 藤本一真・柿谷有里・糟野 潤・松下隆之・木原壯林, "水溶液／有機溶液界面全電解を基礎とした難酸化還元性イオンの高精度クーロメトリー定量", 第55回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2009年11月.
- (7) M. Kasuno, K. Fujimoto, Y. Kakitani, T. Matsushita, S. Kihara, "Rapid and precise coulometric determination of redox inert ions based on electrolysis at the aqueous|organic solution interface", 42nd Heyrovsky Discussion, Czech Republic, June 14-18, 2009.

## 2. 2009年度の研究計画

溶液中のすべての目的物質を電解する(全電解)電気分析法は、検量線を必要としない絶対定量法(クーロメトリー)である。従来、クーロメトリーはバッチ法で行われていたが、全電解に長時間を要するため、不安定な化学種の定量や迅速かつ高精度な分析は困難であった。そこで、長足の進歩を遂げたのが、流れ系を利用したフロークーロメトリーである。

フロークーロメトリーでは、溶液が電解セルを通過する時間内に目的物質のすべてが電解されなければならない。迅速な全電解を達成するためには、溶液の体積に対する電極面積の比をできるだけ大きくし、拡散層をできるだけ薄くする必要がある。このような視点で種々のフロー型電解セルが作製され、金属イオンの濃縮定量、HPLCの検出、電極反応機構の解明などに応用されてきた。しかし、フロークーロメトリーには、感度が十分でない、電解セルがやや複雑である、正確さ・精度に関する検討が十分行われていないという問題点がある。

報告者らは、テフロンのようなチューブを従来の材料の代わりに用いることで上述の欠点を克服し、迅速なクーロメトリーが可能な電解セルの作製に成功した。テフロンチューブは取り扱いが容易で丈夫であるため、チューブの内径が1mmのように細いものであっても使用可能である。本研究では、フロー電解セルを用いて、少量のサンプル量で高感度なフロークーロメトリーの実現を目指した。さらに、このフロー電解セルの溶液流路内で溶液中の目的物質が数十秒間留まることに注目し、従来の手法では観察できなかった酸化還元反応の観察・解析への応用を試みた。

### 3. 研究実績の概要(研究経過と成果)

#### 3. 1. フロー電解セル

本研究で提案するフロー電解セルの概要を図に示す。内径1mm, 外径2mm, 長さ10mmのテフロンチューブの内方に作用電極として直径 $10\mu\text{m}$ 程度のカーボン繊維の束を流れ方向に蜜に充填する。テフロンチューブの片側は溶液の入り口とし, もう片側(溶液の出口)は支持電解質を含む溶液に接触させる。また, 出口側から長めに取り出したカーボン繊維を, リード線となり得る金属線, 例えば白金線で接続する。ポンプを用いて目的物質を含む溶液を作用電極に送り込み, カーボン繊維内を通過させ, 作用電極と参照電極間に電位差を印加・掃引して目的物質の酸化あるいは還元反応に起因する電流を参照電極と対極で記録する。

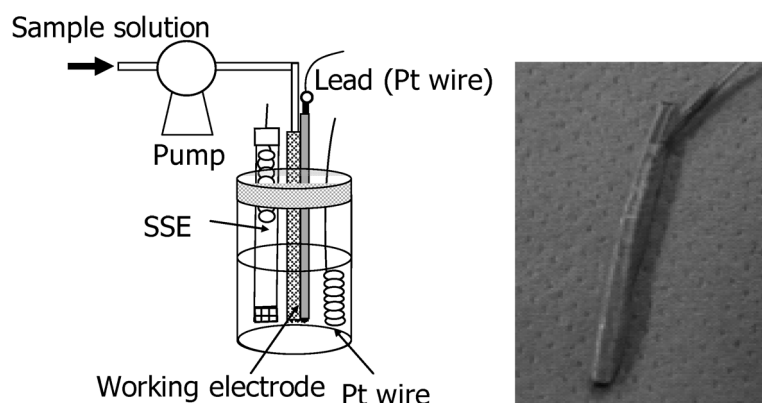


Fig.1 フロー電解セル(左)と作用電極(右)

#### 3. 2. フローインジェクション法によるクーロメトリー定量の評価

当初, 作製したフロー電解セルのクーロメトリーに対する性能評価は, 標準物質の1つである $\text{Fe}^{3+}$ の $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ (支持電解質)水溶液を用いて次のように行った。まず, フロー電解セルで $\text{Fe}^{3+}$ の還元反応における電流-電位曲線を記録し,  $\text{Fe}^{3+}$ が100%還元される電位を見積もり, その電位を20分間印加しながら $\text{Fe}^{3+}$ の $\text{Fe}^{2+}$ への還元反応によって得られる電解電気量を測定した。 $\text{Fe}^{3+}$ を含まない水溶液でバックグラウンドの電気量も見積もり, それらの値の差と作用電極を通過した溶液量から算出した理論の電気量値から, 電解効率を評価した。その結果,  $\text{Fe}^{3+}$ の濃度が $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ および $5 \times 10^{-6}\text{M}$ のとき, 電解効率はそれぞれ $99.8 \pm 0.1$ ,  $99.7 \pm 0.2$ および $102.1 \pm 1.1\%$ となった。この結果は, 本研究で作製した電解セルでは, その構造が簡単であるにもかかわらず, 高感度で正確かつ高精度の電解が達成されることを示した。さらに, 従来の電解セルと比較すると, その感度は1桁以上向上した。しかし, この手法では, 20分間サンプル溶液を流し続けるため, 5ml程度の溶液量が必要とし, 貴重な目的物質の評価には向いていない。そこで, より少量の溶液量でも精度の良いクーロメトリー定量が可能か否かを, フローインジェクション法を用いて調べた。

Fig.1のポンプの左側にインジェクターを取り付け,  $\text{Fe}^{3+}$ が $\text{Fe}^{2+}$ に十分に還元される電位を印加した作用電極に $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液(支持電解質)を一定の流速( $0.2\text{ml min}^{-1}$ )で流し, その流液中に $10^{-5} \sim 10^{-3}\text{M Fe}^{3+}$ 水溶液を $50\mu\text{l}$ 注入した。その結果, Fig.2のようなピーク電流( $I_p$ )が観察され,  $I_p$ は注入した $\text{Fe}^{3+}$ の濃度に比例した。ピーク面積から求めた電気量をもとに見積もった電解効率は,  $\text{Fe}^{3+}$ の濃度が $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ および $5 \times 10^{-6}\text{M}$ のときそれぞれ,  $99.5 \pm 1.3$ ,  $99.1 \pm 1.4$ および $116.5 \pm 16.7\%$ となり, 従来の報告例と比較しても, 本研究で作製した電解セルはフローインジェクション分析にも有用であることが分かった。

#### 3. 3. フロー電解セルを用いた酸化還元反応の解析

上述のように, このフロー電解セルは, 溶液流路内で溶液中の目的物質が数十秒間留まることができる。したがっ

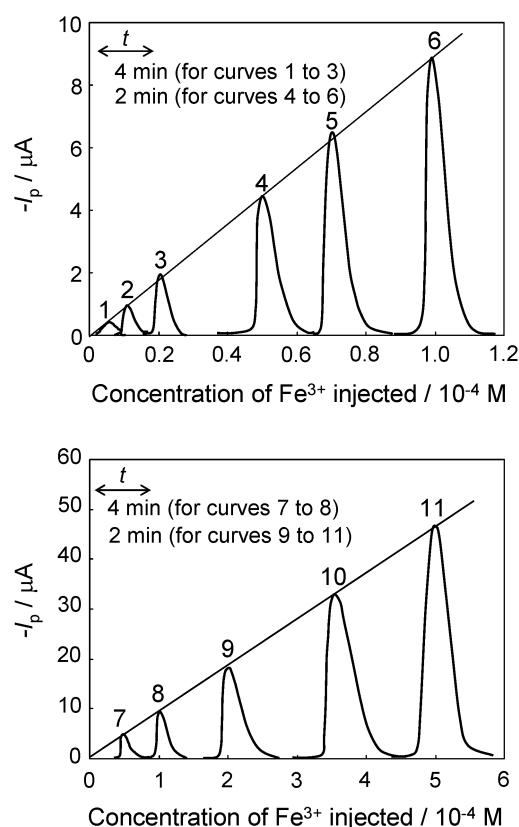
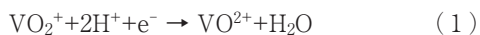


Fig.2 Current-time curves. Sample solutions of  $50\mu\text{L}$  containing (1) 5, (2) 1, (3) 2, (4) 50, (5) and (7) 70, (6) and (8) 100, (9) 200, (10) 350 and (11)  $500\mu\text{M Fe}^{3+}$  were injected into the stream of  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  solution.

て、グラッシーカーボン電極のような固体電極を用いたときには観察できなかった酸化還元反応速度が遅い物質の反応が調査できると期待できる。そこで、本研究では酸素酸に注目し、その代表例であるバナジン酸イオン( $\text{VO}_2^+$ )の酸化還元挙動をフロー電解セルで調査した。

$1 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{VO}_2^+$  を含む  $1 \text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中で、GC 円盤電極を用いて記録したサイクリックボルタモグラムを Fig.3(a) に示す。  $\text{VO}_2^+$  濃度を  $10^{-3} \text{M}$  まで濃くしても、  $\text{VO}_2^+$  の酸化還元反応に起因する電流波は観察されなかった。一方、同水溶液をフロー電解セルに送液しながら記録した電流-電位曲線(バックグラウンド電流を補正している)を Fig.3(b) に示す。GC 円盤電極の場合とは異なり、  $\text{VO}_2^+$  の還元起因する明瞭な負電流波が限界電流をともなって観察された。限界電流は、  $\text{VO}_2^+$  濃度 ( $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{M}$ ) および溶液の流速 ( $0.05 \sim 0.2 \text{ml min}^{-1}$ ) に比例した。この結果は、限界電流が観察される電位領域では、  $\text{VO}_2^+$  の還元反応が定量的に進行していることを示唆する。 Fig.3 (b) の  $I-E$  曲線の対数解析および限界電流値から  $\text{VO}_2^+$  の還元には 1 電子が関与することも分った。また、作用電極から出てきた電解生成物の分析結果が  $\text{VO}^{2+}$  であったこと、さらに、 Fig.3(b) の電流-電位曲線の半波電位が水溶液の pH に依存して理論式にしたがって移行したことも考え合わせて、式(1)の還元反応が進行したと結論した。



以上の結果から、S-CE は、クーロメトリー定量のみならず、ボルタンメトリーでは観察できない酸化還元反応の解析およびその物質の高精度定量にも有用であることが分かった。

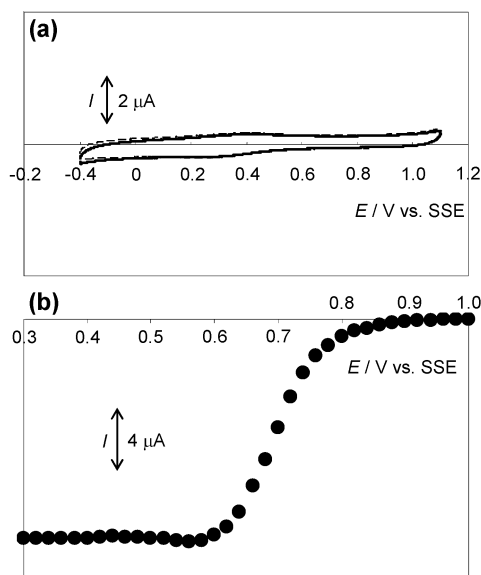


Fig.3 (a) グラッシーカーボン電極, (b) フロー電解セルを用いて  $5 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{VO}_2^+$  +  $1 \text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液で記録した電流-電位曲線