報 文

直方体型薄層セルを用いるフローインジェクション・ クーロメトリーによる絶対量測定条件の検討

林 宏 樹¹, 白石 晴樹^{®1}, 千 田 貢²

底面に平板電極, 又は縞電極を配置した直方体型の薄層セル (TLC) を用い, フロークーロメトリーを行った. 試料溶液はこの TLC 内をある流量で流れ, 溶液中の電解物質が電極で電解酸化 (もしくは還元) される. TLC を用いて, 流れてきた電解物質の物質量を (誤差 1% 以下で) 100% 電気量に変換するときの流量とセルディメンション (TLC の高さ, 幅, 長さ等) との関係について検討した. 流れてきた電解物質の物質量が電気量に変換される効率 (電解効率) は, 十分に小さな流量において 100% となり, 電解効率が 100% となる流量の最大値 ($v_{\max}$) は, TLC の高さ, 幅及び長さによって規定され, 縞電極の場合は, 更にその微小帯の幅とその間隔等によっても規定されることが実験から確認された.

1 緒 言

著者らは, ポテンシャルステップ・ボルタンメトリーにおいて集合微小帯電極 (縞電極, 又は縞状電極と略記) が通常の平板電極に比べ高い SN 比をもつ電気化学電流信号を与えることを明らかにした¹⁾. この縞電極を, フローインジェクション・クーロメトリーの電気化学検出器として用いることは興味深いことと思われる. クーロメトリーの基礎と応用, その有用性についてはよく研究されている²⁾³⁾. 本研究では, 底面に平板電極, 又は縞電極を配置した, 直方体型の薄層セル (thin-layer cell, TLC, なお, 試料溶液の流れの方向と TLC の高さ h , 幅 w 及び長さ l との関係については Fig. 1 参照) を用いる場合について, そのクーロメトリー的特性を検討した. ① 静止試料溶液についてこの平板電極 TLC⁴⁾⁵⁾, 又は縞電極 TLC を用いてクーロメトリーを行う場合の理論と実験結果について述べた. また, それらの結果を基に, ② 電気化学検出器として TLC を用いるフローインジェクション・定電位クーロメトリー^{6)~10)} の場合について, 電解物質の電気量への変換率が 100% になるための要件, 特に流量²⁾ (流れ速度 flow-rate⁹⁾, 又は流れ体積速度 volume flow rate¹³⁾¹⁴⁾ と呼ばれている) と TLC の h , w , l 値等との関係について, 近似式を用いて考察し, 実験的に検討した. 以下, それらの実験結果と考察について述べる.

2 実 験

2・1 TLC

Fig. 1 に TLC の概念図を示した. TLC は底面に平板電極, 又は縞電極¹⁾ (Fig. 2) を配置した, 高さ h , 幅 w , 長さ l の直方体型のセルで, 試料溶液は TLC 内を, ある速度 u [後述, 式 (6) 参照] で z 軸方向に流れ, 底面に配置された電極で電解酸化 (もしくは還元) される.

Fig. 3 に実験に用いた TLC の構成を示した. すなわち, TLC は柳本製のクロスフローセルにスパーサーと電極とを取り付けて作製した. スパーサーには, 幅 7 mm, 長さ 28 mm の流路を切り抜いた帝人デュポンフィルム製のポリエチレンナフタレートシートを使用した [Fig. 3 (B)]. TLC の高さ h はスパーサーの厚みと, 以下で述べるレジストの厚みの和で規定され, 実験に用いた TLC では $h = 20$, 及び $33 \mu\text{m}$ であった. また, TLC の幅 w は一定値 ($w = 7 \text{ mm}$) とした. 試料溶液は Fig. 3 に矢印で示したように,

Fig. 1 Thin-layer cell (TLC)

¹ 立命館大学理工学部応用化学科: 525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

² 606-0011 京都府京都市左京区岩倉西宮田町 82 宝ヶ池通パークホームズ 208 号

流入口 (inlet) から TLC 内に入り、電極上を通過した後、流出口 (outlet) から排出される。作用電極には、堀場製の白金平板電極、又は白金縞電極を用いた。フォトリソグラフィにより、作用電極として作動する部分以外をレジストで被覆し絶縁した [Fig. 3 (C)]。ここで、レジストには MicroChem 製の紫外線硬化樹脂 SU-8 2010 を用いた。Table 1 に実験に用いた作用電極の $2a_0$ 、 $2b_0$ 及び l 値を示した。なお、 $2a_0$ は縞電極の微小帯の幅、 $2b_0$ は隣り合う微小帯の中心線間の距離である (Fig. 2)。

2.2 電気化学測定系

作用電極に白金平板電極、又は白金縞電極 [Fig. 3 (C)]

Fig. 2 Stripe electrode

を、参照電極に Ag/AgCl/NaCl (3.0 M) 電極 5H-30 [柳本製, Fig. 3 (E)] を、対極には流出口に取り付けたステンレス管 [Fig. 3 (F)] を使用して三電極方式で測定を行った。以下、すべての測定について電極電位は Ag/AgCl/NaCl (3.0 M) 基準で示した。ALS 製の Electrochemical Analyzer 623A をパーソナルコンピュータに接続し、クロメトリーを行った。すなわち、作用電極の電位をフェロシアン化物イオンの限界電流が得られる電位 ($E_1 = 1\text{ V}$) に保ち、そのとき流れる電流の積分値 (電気量 Q) を測定、時間に対して記録した。 Q 値は試料溶液が電極上に到達した時点から増加していき、試料溶液が電極上を通過し終える、もしくは試料溶液中の電解物質がすべて電解酸化 (もしくは還元) されることである一定値となる。Fig. 4 にこの電気量 Q と時間 t との関係の一例を示す。実験では、10 秒間で Q 値の変化量が 1% 以下となったときの値を Q_{ex}

Table 1 Characteristics of the planar and stripe electrodes

Electrode	$2a_0/\mu\text{m}$	$2b_0/\mu\text{m}$	l/mm
P1	—	—	12
P2	—	—	18
S1	1.1	7.1	12
S2	1.0	12.0	12
S3	1.0	16.0	12
S4	1.2	7.0	18
S5	1.2	12.0	18
S6	1.2	16.1	18

Fig. 3 TLC construction

A: dyflon blocks; B: spacer; C: platinum working electrode (shaded area was covered with epoxy resin as insulator); D: inlet stainless pipe; E: reference electrode; F: outlet stainless pipe as a counter electrode

Fig. 4 Typical Q - t curve of 1 mM- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ at the flow injection coulometry

$h = 20 \mu\text{m}$, $v = 50 \mu\text{L min}^{-1}$, $E_1 = 1 \text{ V}$

とした。なお、3・1で述べる静止液でのクーロメトリーについても同様にして Q_{ex} 値を求めた。試料溶液の送液には島津製の送液ポンプ LC-9A を用いた。すべての測定は室温 ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) で行った。

2・3 試 薬

フェロシアン化カリウム及び硝酸カリウムは和光純薬製の特級試薬をそのまま使用した。実験には日本ミリポア製の Milli-Q 超純水製造装置から得られた精製水を使用した。

3 結果と考察

3・1 TLC を用いたクーロメトリー

3・1・1 平板電極 TLC 初めに、TLC を用いた静止液のクーロメトリーについて検討した。実際、この TLC を用いるクーロメトリーについては、TLC 内の電解物質の電気量への変換率等についても考察されているが⁴⁾⁵⁾、1970 年代初めごろの TLC 作製技術の事情もあってか、実験的に証明するには至っていない。平板電極を配置した TLC において、電解物質が拡散によってのみ電極表面に運ばれる場合、TLC 内の電解物質濃度の時間的変化についてはその解が与えられており¹¹⁾、今の場合、 $y = h$ での濃度を C^h 、電解開始前の濃度を C^* とすると次式が求められる。

$$C^h/C^* = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\{(2n+1)\pi\sqrt{Dt}/2h\}^2\right] \quad (1)$$

ここで、 D は電解物質の拡散係数である。式(1)は、 C^h/C^* が十分に小さくなったとき、例えば $C^h/C^* = 0.01$ で

Fig. 5 Effects of TLC height, h on τ for 0.5 mM- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

□ : platinum planar electrode ; ○ : platinum stripe electrode ($2a_0 = 1.7 \mu\text{m}$, $2b_0 = 30 \mu\text{m}$). Solid line : theoretical values calculated from eqn.2 ; Dashed line : the ones calculated by digital simulation. Electrode potential $E_1 = 1 \text{ V}$

は、右辺の第 2 項以下は第 1 項に比べて無視できる程度となり、 $y = h$ での濃度が初期濃度の 1% となる時間を τ と置くと、 τ 値は次式で見積もることができる。

$$\tau = \frac{1.96 \times h^2}{D} \quad (2)$$

底面に白金平板電極を配置した TLC 内の静止溶液 {0.5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.5 M KNO_3 } について、 τ の実験値を h 値に対してプロットしたものを Fig. 5 に示した。この場合、 τ の実験値は Q - t 曲線から求めた。また、式(2)から計算した τ 値と h 値との関係を Fig. 5 に実線で示した。フェロシアン化物イオンの拡散係数には文献値¹²⁾ $D = 6.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を用いた。Fig. 5 から分かるように、式(2)は実験結果をよく説明する。なお、 $h = 33 \mu\text{m}$ のときに見られるように、 h 値が小さくなると τ の計算値は実験値よりも大きな値となる傾向が観察されたが、これにはセル作製上の問題等が考えられる⁹⁾。

3・1・2 縞電極 TLC 縞電極を底面に配置した TLC において、電解物質が拡散によってのみ電極表面に運ばれる場合、その濃度は電極表面への拡散方程式を下に示す初期条件及び境界条件の下で解くことで得られる (Fig. 6 参照)。

Fig. 6 Coordinates of the stripe electrode for digital simulation of diffusion equation

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (3)$$

$$t = 0, -b_0 \leq x \leq b_0, 0 \leq y \leq h : C = C^* \quad (4)$$

$$t > 0, -a_0 \leq x \leq a_0, y = 0 : C = 0$$

$$t > 0, -b_0 \leq x < -a_0, a_0 < x \leq b_0, y = 0 : \frac{\partial C}{\partial y} = 0$$

$$t > 0, -b_0 \leq x \leq b_0, y = h : \frac{\partial C}{\partial y} = 0$$

$$t > 0, x = -b_0, x = b_0, y \geq 0 : \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

縞電極の場合には、Fig. 6 に示した A 点 ($x = b_0, y = h$) での濃度が初期濃度の 1% となる時間を τ の計算値とした。

底面に白金縞電極 ($2a_0 = 1.7 \mu\text{m}$, $2b_0 = 30 \mu\text{m}$) を配置した TLC での τ の実験値を h 値に対してプロットした (Fig. 5)。また、 τ の計算値 ($D = 6.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) を Fig. 5 に破線で示した。このとき、 τ 値の計算には COMSOL 製の数値解析ソフト COMSOL Multiphysics 3.3 を用いた。Fig. 5 から分かるように、 τ の計算値は実験値をよく再現した。

3.2 TLC を用いたフロークローメトリー

TLC 内の試料溶液の流れが層流であるとする、そのときの流速 (solution velocity) u は次式で表わされることが知られている¹³⁾¹⁴⁾。

$$u(y) = u_{h/2} \frac{4y}{h} \left(1 - \frac{y}{h} \right) \quad (6)$$

ここで、 $u_{h/2}$ は $y = (1/2)h$ での流速で “mid-stream solution velocity”¹³⁾¹⁴⁾ と呼ばれている。いま、流速の最も速い、すなわち TLC 内に滞留する時間が最も短い部分につい

て考え、試料溶液が平板電極の末端 ($x = l$) に到達したとき電解物質の物質量が 100% 電気量に変換されると想定し、そのときの時間 τ' とおくと、 $u_{h/2}$ 値と τ' 値の間に次の関係が成り立つ。

$$u_{h/2} = l/\tau' \quad (7)$$

一方、式 (6) から、流量²⁾ (flow-rate⁹⁾, 又は volume flow rate¹³⁾¹⁴⁾ v はこの $u_{h/2}$ 値と次の関係にある。

$$v = w \int_0^h u(y) dy = \frac{2}{3} u_{h/2} h w \quad (8)$$

式 (7) を式 (8) に代入すると、TLC 内を通過する電解物質の物質量が 100% 電気量に変換されるときの v 値が求められる。 v 値がこの値より小さくても、もちろん電解物質の物質量が 100% 電気量に変換されるので、 v に添え字 max を付けて次式が導かれる。

$$v_{\max} = (2/3) l h w / \tau' \quad (9)$$

式 (9) の τ' 値を求めるには、TLC 内の液の流れを考慮した、電解物質の拡散方程式を解く必要がある。いま、そのおおよその値の見積もりとして、TLC 内の静止溶液において、電解物質の物質量が 100% 電気量に変換されるのに必要な時間として 3.1 で論じた τ を用いる。

3.3 $v_{\max}$ 値とセルディメンションとの関係

3.3.1 平板電極 TLC

底面に平板電極を配置した TLC 内に試料溶液を $v = 40 \sim 300 \mu\text{L min}^{-1}$ の範囲で流し、 Q_{ex} 値を測定した。この値と、電解物質の物質量が 100% 電気量に変換されるとしたときの電気量の理論値 Q_{th} から、電解効率 ($Q_{\text{ex}}/Q_{\text{th}}$; %) を求め、 v 値に対してプロットした (Fig. 7)。この電解効率は、十分に小さい v 値において誤差範囲で 100% となり、 v 値がある値 ($v_{\max}$ 値、3.2 参照) を超えて大きくなると、 v の増加に伴って電解効率は減少していく。この $v_{\max}$ 値の実験的決定法、またその再現性については、なお問題があるが、例えば、Fig. 7 について、 $v_{\max}$ の実験値を求めると、 l 値の異なる 2 種類の電極 (P1, P2) を配置した TLC ($h = 20 \mu\text{m}$) で、それぞれ $v_{\max} = 77$ 及び $117 \mu\text{L min}^{-1}$ となる。一方、式 (9) から $v_{\max}$ 値を見積もると、 $v_{\max} = 58$ 及び $87 \mu\text{L min}^{-1}$ であった (図中矢印)。 h 値の異なる TLC ($h = 33 \mu\text{m}$) で、P2 について、 $v_{\max}$ の実験値を求めると、 $v_{\max} = 79 \mu\text{L min}^{-1}$ であり、また、 $v_{\max}$ の計算値は $v_{\max} = 53 \mu\text{L min}^{-1}$ となった。

3.3.2 縞電極 TLC

同様にして、 $h = 20 \mu\text{m}$ の TLC で、電極に S4, S5, S6 を用いた場合の電解効率を v 値に

Fig. 7 Effects of flow rate on coulometric yield
●: P1, □: P2. Arrows indicate the calculated values of $v_{\max}$: a) P1; b) P2. Injection volume of 1 mM-Fe(CN) $_6^{4-}$: 10 μ L; $h = 20 \mu$ m, $E_1 = 1$ V

Fig. 8 Effects of flow rate on coulometric yield
□: P2, ■: S4, ○: S5, ●: S6. The arrows indicate calculated values of $v_{\max}$: a) P2, b) S4, c) S5, d) S6. Injection volume of 1 mM-Fe(CN) $_6^{4-}$: 10 μ L; $h = 20 \mu$ m, $E_1 = 1$ V

対してプロットした (Fig. 8). Fig. 8 について求めた $v_{\max}$ の実験値は S4, S5 及び S6 を配置した TLC で, それぞれ $v_{\max} = 84, 60$ 及び $43 \mu\text{L min}^{-1}$ であった. 式 (9) から $v_{\max}$ 値を見積もると, S4, S5 及び S6 を配置した TLC で, それぞれ $v_{\max} = 71, 52$ 及び $43 \mu\text{L min}^{-1}$ であった (図中矢印). h 値の異なる TLC ($h = 33 \mu\text{m}$) で, S4, S5, S6 について, $v_{\max}$ の実験値を求めると, それぞれ $v_{\max} = 61, 41$ 及び $31 \mu\text{L min}^{-1}$ であり, また, $v_{\max}$ の計算値は $v_{\max} = 48, 38$ 及び $33 \mu\text{L min}^{-1}$ となった. S1~S3 を用いた場合についても同様に, $v_{\max}$ の実験値を求めると, S1, S2 及び S3 を配置した TLC ($h = 20 \mu\text{m}$) で, それぞれ $v_{\max} = 39, 29$ 及び $26 \mu\text{L min}^{-1}$ となり, また, 式 (9) からの $v_{\max}$ の計算値は $v_{\max} = 46, 34$ 及び $28 \mu\text{L min}^{-1}$ となった.

4 結 言

底面に平板電極, 又は縞電極を配置した直方体型の薄層セルを用いたフロークーロメトリーによる実験から, 流れてきた電解物質の物質量が電気量に変換される効率 (電解効率) は, 流量がある値 ($v_{\max}$) よりも小さければ, 100% となることが確認された. また, この $v_{\max}$ 値は, TLC の高さ, 幅, 長さ, そして, 縞電極の場合は, 更にその微小帯の幅とその間隔等によっても規定されることが実験から確認された. $v_{\max}$ 値の実験的な推定については, なお解決すべき問題もあり, 理論式についても, 今後を検討すべき問題が多いが, しかし, 上で述べた両者の対応関係は満足で

きる結果と思われる. 今後, 縞電極を配置した TLC において, その信号対雑音特性 (signal-to-noise ratio) や, その微量分析への応用を検討する予定である.

本報告において, 電極を提供していただいた堀場製作所様に深謝します. この研究の一部は, 文部科学省地域科学技術振興事業委託事業「京都環境ナノクラスター」にて行った.

(2008 年 5 月, 第 69 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 林 宏樹, 白石晴樹, 千田 貢: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 221 (2007).
- 2) 内山俊一編: “高精度基準分析法, クーロメトリーの基礎と応用”, (1998), (学会出版センター).
- 3) 吉田善行, 木原壮林, 藤永太郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 195 (2004).
- 4) A. J. Bard, L. R. Faulkner: “*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*”, (2001), (John Wiley & Sons, New York).
- 5) A. T. Hubbard, F. C. Anson: “*Electroanalytical Chemistry Vol. 4*”, Edited by A. J. Bard, p. 129 (1970), (Marcel Dekker, New York).
- 6) E. L. Eckfeldt: *Anal. Chem.*, **31**, 1453 (1959).
- 7) 高田芳矩, 有川喜次郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **22**, 312 (1973).
- 8) 高田芳矩, 有川喜次郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **23**, 1522 (1974).
- 9) J. Lankelma, H. Poppe: *J. Chromatogr.*, **125**, 375 (1976).
- 10) B. Hagiwara, K. Kogoh, M. Saito, S. Shiraishi, T.

- Hashimoto, K. Tagawa, H. Wada : *J. Chromatogr.*, **281**, 59 (1983).
- 11) J. Crank : “*The Mathematics of Diffusion*”, p. 47 (1956), (Oxford University Press, London).
- 12) R. N. Adams : “*Electrochemistry at Solid Electrodes*”, (1969), (Marcel Dekker, New York).
- 13) R. E. Meyer, M. C. Banta, P. M. Lantz, F. A. Posey : *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 345 (1971).
- 14) F. A. Posey, R. E. Meyer : *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 359 (1971).

Dependence of Coulometric Efficiency on Flow Rate in Flow Injection Coulometry with Rectangular Thin-Layer Cells

Hiroki HAYASHI¹, Haruki SHIRAISHI¹ and Mitsugi SENDA²

¹ Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University, 1-1-1, Noji higasi, Kusatsu-shi, Siga 525-8577

² Takaragaike St. Park Homes 208, Nishimiyata-cho 82, Iwakura, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-0011

(Received 15 December 2008, Accepted 21 January 2009)

The use of rectangular thin-layer cells (TLCs) for detecting electrochemically oxidizable (or reducible) substances in flow injection coulometry was studied. TLCs with planar or stripe platinum electrodes set on a basement and of different heights ($h = 20$ and $33\ \mu\text{m}$), length ($l = 12$ and $18\ \text{mm}$) and width ($w = 7\ \text{mm}$) were tested. Coulometric yield *vs.* flow rate plots indicate that there is a maximum flow rate, v_{max} , characteristic of the TLCs used and the substances tested, and that when the flow rate is lower than v_{max} the coulometric yield is always equal to 100% (with errors less than, *e.g.*, 1%); also, the yield is less than 100% when the flow rate is less high. Theory is presented to predict the v_{max} values for each of the TLC, using a planar or stripe electrode. The theoretical v_{max} values are compared with the experimental results.

Keywords : flow injection coulometry ; rectangular thin-layer cell ; stripe electrode ; coulometric yield ; dimensions of TLC.