

溶出波クーロポテンシオグラフィー

藤永 太郎, 岡崎 敏, 山田 武

STRIPPING COULOPOTENTIOMETRY

Taitiro FUJINAGA, Satoshi OKAZAKI, and Takeshi YAMADA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606

Synopsis:

A new electroanalytical method, for the determination of trace quantities of metal ions, has been developed by the combination of direct coulopotentiometry with preliminary column electrolysis. The new method is more sensitive than the direct method; the sensitivity reaches down to $10^{-8} M$.

The present method is also applicable to the practical automated trace analysis of the flowing samples.

ボルタンメトリーにおいては拡散電流を可及的に大にすると共に荷電電流を小さくして S-N 比を大きくし、感度を向上させる努力が続けられている。例えばアノードック・ストリッピング・ボルタンメトリーは希薄金属イオンの定量に対して有効であるが、極希薄溶液になるとやはり電位走査に起因する back ground current が無視できなくなり、定量精度を阻害することになる。最近の研究ではこの溶出法に矩形波ポーログラフイー、パルスポーログラフイー、あるいはリングディスク電極法を併用することにより、定量限界が $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ mol/l}$ に達すると報告されている。

著者らは先に、微量金属イオンの定量を目的としてカラム電極による迅速電解分析法の研究を進め、その成果の一つとしてクーロポテンシオグラフィーと呼ぶ新しい電気化学分析法を報告した¹⁾。その方法はカラム電極の電位を走査しながら対応して流れる電流量を測定する一種のフロークーロメトリーであるが、ボルタンメトリーと同様の簡便さを保ちながら 10^{-6} mol/l の希薄金属イオンについてその絶対定量が可能であることがわかった。

今回の研究においては、このクーロポテンシオグラフ法にストリッピング法を適用することにより定量感度を上昇させること、さらにダブルセルを用いて電位走査による荷電電流の影響を減少させることにより定量感度を飛躍的に上昇させることができたので両法をここに報告する。

Stripping Coulopentiography with Single Cell

図1は単一セルで陽極溶出電流を直接記録した場合の銅、鉛、カドミウムの溶出曲線を示している。この方法によって分析するためには、まずカラムを -1.0 V 対 SSE (銀/塩化銀電極) に保ち、銅、鉛、カドミウムイオン及び支持電解質を含む試料溶液の一定量を定速で通過させて各金属イオンをカラム電極中に電析濃縮させる。ついでカラム電極の電位を定速度で正電位側に 0 V 対 SSE まで走査して電析金属を順次再溶出させるのであるが、この溶出の過程における溶出電流を走査電位に対応させて記録すると Stripping Coulopentiogram が得られることになる。同図において溶出曲線のそれぞれのピークを積分して電流量を測定するとファラデーの法則によって試料中の各金属イオンの量を、検量線をあらかじめ調整することなく絶対定量することができる。

Stripping Coulopentiography with Double Cell

この単一カラム電極による直接陽極溶出クーロポテンシオグラフ法では、希薄試料になるに従って back ground current の影響が大きくなるので 10^{-7} mol/l 以下の試料については定量精度が悪くなる。そこで図2の原理図に示すように、濃縮用カラム電極の溶出口側に接近して別のカラム電極を検出器として直列に接続し、各々の電極電位を二台のポテンシostatで独立に規制する二重カラム法あるいは間接陽極溶出クーロポテンシオグラフ法ともいうべき方法を考案した。

本原理に基づけば初段カラムで濃縮後分離溶出された金属イオンが二段目の検出用セルに送られ、こゝであらためて定電位フロックロメトリー定量されるため電位走査の影響は全くなくなる。図3は 10^{-8} mol/l の鉛イオンの溶液 250 ml を第一段カラムに濃縮析出させたのち、その溶出のための電位に対応して第二段カラムの捕捉析出電流を記録した溶出曲線である。図中A波は鉛の溶出波でありB波は試料溶液中に不純物として入ってきた銅イオンにもとづく波であると考えられる。

本法は分析法として極めて高感度であるうえに絶対定量ができ、又固体電極の場合におこりがちな電極の履歴による影響も少なく、とりわけ装置の自動化が簡便であるという特長を有しており、一般の希薄溶液分析ばかりでなく連続自動計測などへの応用が可能である。

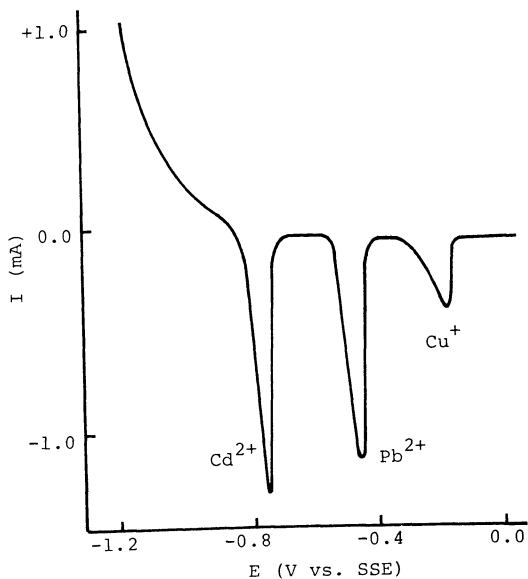


Fig.1. Stripping coulopotentiogram of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} .

Sample : 5×10^{-7} moles of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+}
Carrier : 0.1M CH_3COOH + 1M KCl
Flow rate : 2 ml/min, Scan rate : 0.036 v/min

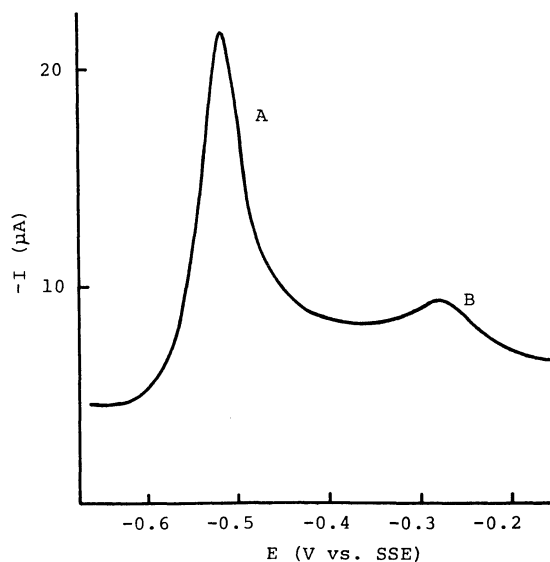


Fig.3. Indirect stripping coulopotentiogram of Pb^{2+} .

Sample : 250 ml of 1×10^{-8} M Pb^{2+}
Carrier : 0.1M CH_3COOH + 1M KCl
Flow rate : 2 ml/min, Scan rate : 0.09 v/min

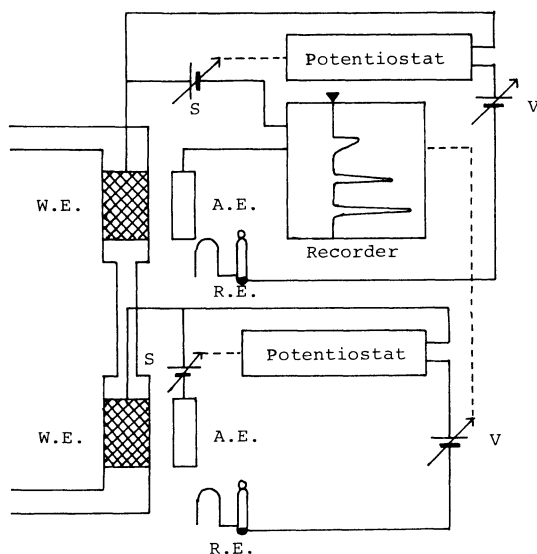


Fig.2. Block diagram of the stripping coulopotentiograph. (Double cell method)

W.E : Working Electrode
A.E : Auxiliary Electrode
R.E : Reference Electrode
V : Voltage Scanner
S : Electrolysis Source

引用文献

- 1) T. Fujinaga, S. Okazaki, and T. Yamada; Chem. Lett., 863 (1972)