

# 吸着ストリッピングボルタンメトリー

澤本 博道\*

## 1. 緒言

アノードックストリッピング分析法は、非常に感度の高い方法として知られている。海水中の微量の金属イオンの定量等に用いられているが、その適用範囲はアマルガムを作りやすい金属に限られてくる。

電極への吸着現象は、分析化学的には好ましいものではなかったが、これを前濃縮にする吸着ストリッピングボルタンメトリーが開発され、広く用いられるようになってきた<sup>1)</sup>。金属イオンそのものは電極へ吸着しないので、その錯体の吸着を用いる金属イオンの吸着ストリッピングボルタンメトリーが種々行われている。また有機物の吸着ストリッピングボルタンメトリーも可能である。著者は吸着ストリッピングボルタンメトリーに関しては、かなり古くから行っているので<sup>2)</sup>、ここに今までの種々の研究をまとめて報告したい。

## 2. 実験

吸着ストリッピングボルタンメトリーの研究をするためには、まず対象になる物質が電極へ吸着するかどうかを知る必要がある。吸着の研究には電気毛管曲線を測定する方法、インピーダンスブリッジによる微分容量の測定等があるが、吸着ストリッピングボルタンメトリーのためには定量的なデータは必要ないので、交流ポーラログラフィーで十分である。著者は主として位相弁別式ポーラログラフ(扶桑製作所製 332型, 332A型)を用いた。

吸着ストリッピングボルタンメトリーの実験操作は通常のアノードックストリッピングボルタンメトリーと同じで、マグネチックスターラーにより攪拌しながら、一定の電位で吸着濃縮を行い、休止期間の後に、負または正に電位を掃引して、ストリッピングボルタモグラムを得る。ボルタモグラムの測定には、主として微分パルスポーラログラフ(プリンストンアプライドリサーチ社製174A型, 扶桑製作所 312型)を用いたが、方形波ポーラログラフ(扶桑製作所製 333型)、試作した第二高調波交流ポーラログラフ<sup>3)</sup>等も用いた。

用いた電極はすべて吊下水銀滴電極で、メトローム社のE410型, EA290型であった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 2,2'-ビピリジンを用いる金属イオンの吸着ストリッピングボルタンメトリー

2,2'-ビピリジン(bpy)は水銀電極に強く吸着し<sup>4)</sup>、またその $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ の錯体は、2,2'-ビピリジンよりもさらに強く吸着することが明らかになっている<sup>5)</sup>。それらの中で、 $\text{Ni}^{2+}$ -2,2'-ビピリジン錯体( $\text{Ni}(\text{bpy})_3^{2+}$ )は $\text{Ni}^{2+}$ の還元に基づくピークが明瞭に現れるので、吸着ストリッピングボルタンメトリーが可能であることが明らかになった<sup>3)</sup>。吸着濃縮電位、時間等の基礎検討の後に定量的基礎になる検量線を作成した<sup>7)</sup>。しかしこのときは直流ポーラログラフを用いたために、検出限界も1mM程度であり、また吸着濃縮時間を吸着平衡に達する時間にしたために検量線の直線性もよくなかった。

\*高知大学教育学部 本論文は、藤永太一郎博士の叙勲を記念して御寄稿頂きました。

以上の研究結果を受けて、さらに詳細な基礎検討を行い、 $\text{Ni}^{2+}$ の分析法を確立した<sup>8)</sup>。2,2'-ビピリジンと $\text{Ni}(\text{bpy})_3^{2+}$ の競争吸着の検討を行い、過剰の2,2'-ビピリジンが妨害しないことを確かめた。また脱着過程の研究も行い、 $\text{Ni}(\text{bpy})_3^{2+}$ はかなり長時間脱着しないことが明らかになった。この脱着しにくい性質は吸着濃縮に有利である。脱着過程の研究は方法として確立し<sup>9)</sup>、さらにフローインジェクション法の導入<sup>10)</sup>へと続いている。吸着ストリップング分析の基礎検討を行った結果、分析の最適条件は、支持電解質を0.5M KCl + 0.1M  $\text{NH}_3$ 、添加する2,2'-ビピリジンの濃度を0.1mM、濃縮時間3分、濃縮電位-0.95V vs. SCEであり、ボルタモグラムは微分パルスポーラログラフで測定した。検量線は $0.5 \mu\text{M Ni}^{2+}$ まで直線で、検出限界は20nMであった。 $0.2 \mu\text{M Ni}^{2+}$ の相対標準偏差は4.44%であり、1mMの $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ は妨害しなかった。地下水中のNiを、ロータリーエバポレーターを用いて水分を蒸発させて濃縮し、定量したところ、12nMという結果が得られた。

第二高調波交流ポーラログラフを試作し、上記の方法で定量した結果、さらに検出限界を10nMまであげることができた<sup>4)</sup>。

河川水中の $\text{Ni}^{2+}$ を前濃縮なしで定量するために、さらに基礎検討を行い、支持電解質を0.05M KCl + 0.01MKOH、-0.75Vで10分間濃縮すると、5nMまで検出でき、この方法で直接河川水中のNiを定量した<sup>11)</sup>。

2,2'-ビピリジンを用いて、コバルトの定量も可能である<sup>12)</sup>。

### 3. 2 リノール酸を用いる金属イオンの吸着ストリップングボルタンメトリー

2,2'-ビピリジンのような錯体をつくる有機試薬を用いる金属イオンの吸着ストリップングボルタンメトリーは種々行われている<sup>2)</sup>。リノール酸は水銀電極へ吸着することが知られている。リノール酸は金属イオンと錯体を

作るとは考えられないが、ある種の金属イオンはこのリノール酸の吸着層に濃縮され、また還元反応も受ける。鉛イオンはそのような挙動をするので、これを利用した吸着ストリップングボルタンメトリーの開発を試みた<sup>13)</sup>。

まず種々の基礎検討を行って、最適条件を求めた。その場合鉛イオンの濃度は $0.2 \mu\text{M}$ であった。支持電解質の影響を調べると、KCl、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、HEPES、KOH等では、ほとんどピークが得られず、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ では小さなピークが得られたが、 $\text{NaHCO}_3$ がよりよいピークを与えた。 $\text{NaHCO}_3$ の濃度の影響も検討し、支持電解質として0.015M  $\text{NaHCO}_3$ を用いた。添加するリノール酸の濃度は $19.4 \mu\text{M}$ 、濃縮電位は-0.25V、濃縮時間は5分で、微分パルスポーラログラフを用いて測定した。検量線は $0.4 \mu\text{M Pb}$ まで直線で、検出限界は $0.2 \mu\text{M}$ であった。

この吸着濃縮の機構は次のように考えられる。リノール酸 (R-COOH) の大部分は $\text{NaHCO}_3$ 溶液に溶かすと、リノール酸ナトリウム (R-COONa) になり、R-COONaがRを電極側に向けて吸着すると考えられる。鉛イオンが加えられると、ナトリウムイオンを追い出して、 $\text{Pb}(\text{RCOO})_2$ ができ、これも電極に吸着しているために、吸着濃縮が可能である。ストリップングボルタンメトリーにおける前濃縮には、アマルガム生成、フィルム生成、錯体の吸着がよく用いられるが、今回の研究は新しい前濃縮のタイプーカチオン交換吸着ーを示したものである。

リノール酸を用いる吸着ストリップングボルタンメトリーは、カドミウム<sup>14)</sup>、銅<sup>15)</sup>についても行い、良好な結果が得られた。

### 3. 3 有機物の吸着ストリップングボルタンメトリー

通常のアノードックストリップングボルタンメトリーでは、アマルガムをつくり易い金属イオンの高感度分析はできるものの、有

機物の分析にはまったく無力であった。吸着ストリッピングボルタンメトリーの登場により、非常に多くの有機物の高感度分析が可能となった。著者は有機物の吸着ストリッピングボルタンメトリーにも早くから着手し<sup>16)</sup>、まずリボフラビンの分析法を確立した<sup>17)</sup>。

リボフラビンはポーラログラフ的に古くから研究されており、リボフラビンもその還元体であるロイコフラビンも電極に吸着することが知られている<sup>18)</sup>。サイクリックボルタンメトリーを測定すると、カソードイック、アノードイックとも二つのピークが観察され、その一つは吸着に基づくものである。リボフラビンの吸着濃縮を用いるアノードイックストリッピングボルタンメトリーとロイコフラビンの吸着濃縮を用いるカソードイックストリッピングボルタンメトリーの二つが可能であることが明らかになった。それぞれ濃縮電位等の基礎検討の結果、検出限界はアノードイックストリッピングでは5nM、カソードイックストリッピングでは10nMであった。さらに基礎検討を進め、方形波ポーラログラフを用いると、検出限界は1nMになった<sup>19)</sup>。この方法により清涼飲料水中のリボフラビンを分析した。試料にはリボフラビンは多く含まれているので、この方法のような感度は必要ないが、本法を用いるために試料を10000倍に希釈したために、妨害物質の影響を受けない測定し易い方法となった。

ビタミンB<sub>12</sub>はポーラログラフ接触波を示すので、よく研究されている<sup>20)</sup>。この電極反応機構は複雑であるが、ビタミンB<sub>12</sub>の電極への吸着が大きな役割を果たしている。ビタミンB<sub>12</sub>はごく微量ではあるが、天然水中に存在し、赤潮発生の原因の一つであるという説もある<sup>21)</sup>。その場合分析には微生物を利用する定量法が用いられており、実験技術の困難さに加えて長時間を要する。そこでビタミンB<sub>12</sub>の吸着ストリッピング分析法の開発を行った<sup>22)</sup>。種々の基礎検討をした結果、検出限界が2nMになる方法を確立した。さらに検

討を進めた結果、検出限界が0.5nMとなった<sup>23)</sup>。

チオクト酸<sup>24)</sup>、メチルレッド<sup>25)</sup>の吸着ストリッピングボルタンメトリーについても研究した。

以上、安価な測定装置を用い、種々の金属および有機物の高感度分析法を確立することができた。

## 文献

- 1) F. Vydra, K. Stulik, E. Julakova: "Electrochemical Stripping Analysis", Halsted Press, New York, p.15 (1976).
- 2) J. Wang: "Stripping Analysis", VCH Publishers, Florida, p.61 (1985).
- 3) 澤本博道: 日本分析化学会第22年会講演要旨集, B238 (1973).
- 4) 澤本博道: 日化会誌, 1983, 1035.
- 5) H. Sawamoto: Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 2096 (1970).
- 6) 澤本博道, 藤永太一郎: 日化会誌, 1979, 607.
- 7) H. Sawamoto: J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 113, 301 (1980).
- 8) H. Sawamoto: J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 147, 279 (1983).
- 9) H. Sawamoto, Y. Tanoue: J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 181, 209 (1984).
- 10) H. Sawamoto, K. Gamoh: J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 283, 421 (1990).
- 11) 澤本博道: 分化, 37, 312 (1988).
- 12) 澤本博道: 高知大学教育学部研究報告 第3部 第33号, 9 (1981).
- 13) H. Sawamoto, K. Gamoh: Anal. Sci., 775 (1989).
- 14) 澤本博道, 蒲生啓司, 豊田博幸: 第50回分析化学討論会講演要旨集, p.285 (1989).
- 15) 澤本博道, 蒲生啓司, 佐々木千代: 日本化

- 学会中国・四国・九州支部合同大会講演  
要旨集, p.253 (1991).
- 16) 澤本博道: 日本化学会中国四国支部大会講演  
要旨集, p.27 (1983).
  - 17) H. Sawamoto: J. Electroanal. Chem. Interfa-  
cial. Electrochem., 186, 257 (1985).
  - 18) B. Breyer, H.H. Bauer: "Alternating Current  
Polarography and Tensammetry", Inter-  
science, New York, p.218 (1963).
  - 19) 澤本博道, 桂木浩文: 日化会誌, 1989,  
299.
  - 20) G. Dryhurst, K.M. Kadish, F. Scheller, R.  
Renneberg: "Biological Electrochemistry",  
Vol. 1, Academic Press, New York, p.313  
(1982).
  - 21) 西島敏隆: 高知大学農学部紀要, 43, 1  
(1985).
  - 22) H. Sawamoto: J. Electroanal. Chem. Interfa-  
cial. Electrochem., 195, 395 (1985).
  - 23) H. Sawamoto: International Symposium on  
New Sensors and Methods for Environmental  
Characterzation, S1-06 (1986).
  - 24) 澤本博道, 川添美和: 分化, 37, 676  
(1988).
  - 25) 澤本博道: 高知大学教育学部研究報告 第  
3部 第43号, 1 (1991).