

海洋電気分析化学

木原 壮林*

1. はじめに

海洋中の酸化還元反応は、錯生成反応とともに、海洋の静態や動態を決定する極めて重要な要素である。この酸化還元反応に関する直接的な情報を得るうえで電気化学的測定法は有用であって、とくに、強電解質溶液である海水をそのまま供試し得ることは同法の比類なき魅力である。

海洋を化学的に把握するための電気化学的測定法には次の特徴がある。

- 1) 採取した試料海水に分析試薬を添加することなく [自然海水中の反応系を変化させることなく]、電極の挿入だけで測定を行える。
- 2) 海水に特有の高濃度強電解質共存下で各種のイオンの活量を測定できるので、熱力学に立脚した考察ができる。
- 3) 電解分析では、ファラデーの法則に従って、得られた電気量から目的成分の絶対定量ができる。
- 4) 電極反応の多くは迅速に進行し、併せて上掲 1) の特徴を有するため、*in situ* 測定と連続測定に適している。すなわち、時間的、空間的に密な測定や海洋深層部の探査が可能である。
- 5) 錯形成によって酸化還元電位が移動することを利用して、溶存錯体に関する情報を得ることができる。

6) 電解によって金属、酸化物、水酸化物として析出あるいは吸着する元素や化合物を、電極表面あるいはその近傍の極小容積内に濃縮させることによって、高感度定量することが可能となる。

7) 応答速度と精度に優れたコンパクトな電気化学測定装置や装置の機能毎のブロックが安価で市販されるようになった。これらとマイクロコンピュータを活用して、目的に見合った分析装置を手軽に自作できる。

8) 一般の電気化学測定は、強電解質の共存する試料水溶液について、水の酸化還元に制限されたエネルギー範囲で行われる。これは海水中の酸化還元反応に対する条件と類似しており、電気化学測定法は海洋中での化学反応の実験室的傍証に有用である。

以上の特徴は、すでに多くの研究者によって認識され、その活用が進められた結果、「海洋電気化学」が海洋化学の重要な一分野へと成長するに至った。一方、近年の方法論の発展は、カラム電極電解法、超微小電極電解法、液々界面ボルタンメトリーなどの手法を実現し、また、それに相まって電極反応理論が深化し、併せて電極反応の各論が集積され、海洋電気化学に新しい側面を付与するものとの強い期待が持た

* 京都工芸繊維大学工芸学部

れている。

2. 海洋電気分析法の概要

図1に、各種の電気化学測定法とその検出限界をまとめ、併せて測定対象となる海洋中元素（成分）を記した（van den Barg, 1989. 中山と岡崎, 1989）。表1は海洋中および河川水中の元素の平均存在量である（Turnerら, 1980. Whitfield, 1981）。海洋の主成分元素（表中の*印）濃度は十分高く、それらの電気化学的定量には特別な前濃縮操作が不要であって、電気化学測定法は主成分の定量に利用され、また、そのための精細かつ膨大な検討が行われてきた。とくに、塩分、水素イオン濃度、溶存酸素濃度などの測定には同法が不可欠であり、常用される。

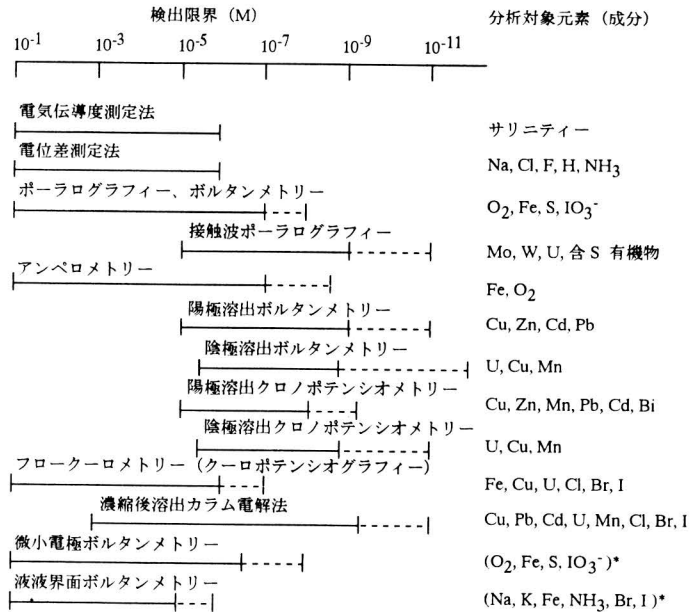


図1. 各種電気化学測定法の検出限界と測定可能な海水中元素（あるいは成分）
実線は通常の測定範囲、破線は工夫すれば測定可能となる範囲

*新しい測定法であるので、海水への適用例はないが、測定可能と考えられる元素

元素	濃度 ($\mu\text{mol l}^{-1}$)		元素	濃度 ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	
	海水	河川水		海水	河川水
Ag	4×10^{-4}	2.8×10^{-3}	Mg	5.5×10^4	158.3
Al	0.07	1.85	Mn	3.6×10^{-3}	0.15
As	0.05	0.02	Mo	0.10	0.01
Au	2×10^{-4}	1×10^{-5}	N	35.7	17.9
B	420	1.67	Na	4.79×10^5	221.7
Ba	0.146	0.44	Nd	2×10^{-5}	3×10^{-4}
Br	860	0.25	Ni	0.03	0.04
C	2.38×10^3	100.0	P	1.94	1.29
Ca	1.05×10^4	365.0	Pb	1×10^{-4}	5×10^{-4}
Cd	9×10^{-4}	-	Pr	4×10^{-6}	5×10^{-5}
Ce	7×10^{-6}	6×10^{-4}	Rb	1.40	0.02
Cl	5.59×10^5	50.0	S	2.89×10^4	115.6
Co	9×10^{-4}	3.3×10^{-3}	Sb	2.0×10^{-3}	0.01
Cr	5.8×10^{-3}	0.02	Sc	1×10^{-5}	9×10^{-5}
Cs	3×10^{-3}	3×10^{-4}	Se	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}
Cu	7.8×10^{-3}	0.16	Si	71.4	193.6
Er	5×10^{-6}	3×10^{-5}	Sm	3×10^{-6}	5×10^{-5}
Eu	7×10^{-7}	7×10^{-6}	Sn	8×10^{-5}	3×10^{-4}
F	60	5.26	Sr	90.9	0.68
Fe	0.04	0.71	Tb	6×10^{-7}	6×10^{-6}
Ga	4×10^{-4}	1.3×10^{-3}	Th	4×10^{-5}	4×10^{-4}
Gd	5×10^{-6}	5×10^{-5}	Ti	2.09×10^{-2}	0.21
Hg	2×10^{-4}	3×10^{-4}	Tm	1×10^{-6}	6×10^{-6}
Ho	1×10^{-6}	6×10^{-6}	U	1.35×10^{-2}	2×10^{-4}
I	0.47	0.06	V	4.90×10^{-2}	0.02
K	1.05×10^4	34.62	W	5×10^{-4}	2×10^{-4}
La	2×10^{-5}	4×10^{-4}	Yb	5×10^{-6}	2×10^{-5}
Li	26.1	1.71	Zn	7.54×10^{-2}	0.46
Lu	1×10^{-6}	6×10^{-6}	Zr	3×10^{-4}	0.03

イオン性主成分、データはTurnerら (1980) およびWhitfield (1981) より引用

表1. 海水中、河川中の溶存元素濃度の平均値

電気化学測定法は、海洋（海水）中の微量成分の分析にも有望な手法であるが、微量成分に適用するためには、様々な工夫された前濃縮操作が必要となる。

以下、主成分の電気化学分析の要点を述べたのち、微量成分の電気化学分析法をやや詳細に解説する。主成分分析の詳細については、Whitfield (1975)、Whitfield と Jagner (1981) あるいは van den Barg (1989) などの優れた総説や文献があるので参照されたい。

3. 主成分の電気化学分析法

3.1. コンダクトメトリー

塩濃度は温度とともに海洋観測の必須測定項目である。それは、海水の密度を支配し、海水の動きを決定するからである。この塩濃度測定にコンダクトメトリーは不可欠である。

海水中の溶存物質の総量を塩分 (Salinity, S) と呼び、歴史的には「海水 1kg 中の固形物質の全量を g で表したものである。ただし、すべての炭酸塩は酸化物に替え、臭素、ヨウ素は塩素で置換し、有機物は完全に酸化する」と定義され、千分率 (%) で表されてきた (絶対塩分)。この量は精度良く測定するのが至難であり、またこれを直接知る必要もないため、海水中の主要成分元素の一つである塩素の量 (Chlorinity, Cl) あるいは海水の伝導度の測定によって間接的に塩分が求められるようになった。これは、Dittmar によって明らかにされた海水の塩成分組成の均質性 (Dittmar, 1885) を前提

にしており、このため、海水中の一成成分あるいは塩濃度に依存する一物理量の測定によって塩分を求めることができる。

塩素量 Cl を銀滴定法によって求め、これを塩分 S に換算する方法は、1960年代までの主要な塩分決定法であった。次式は、1962年に UNESCO より勧告された Cl の S への換算式である。

$$S (\%) = 1.80655Cl (\%) \quad (1)$$

3.1.1. 電気伝導度 (電導度) による塩分測定

1960年代になると銀滴定法に代わり、電導度測定を原理とするサリノメーターが塩分の測定に利用されるようになった。銀滴定法に比べ精度、迅速さ、簡便さにおいて優れ、かつ船上でも使用できる小型の誘導型塩分計の開発が進んだためである。電導度によって決定された無次元の塩分を実用塩分と呼ぶ。

溶液の電導度 κ は式 (2) のように溶存イオン各々についてのイオンの活量係数 γ_i 、濃度 C_i 、イオンに固有な当量伝導度 Λ_i 、イオン電荷 z_i の積を試料液中の全イオンについてたし合わせたものである。式 (2) で A は電導度測定セルの電極面積、l は電極間距離である。

$$\kappa = A l^{-1} \sum \gamma_i C_i \Lambda_i z_i \quad (2)$$

式に示されるように、試料液が多数のイオンを含む場合、それらの濃度比が一定でなければ、測定値はほとんど意味をもたない。しかし、海水は幸いにも均質性を有するので、電導度をもとに海水の塩分を求めることができ、

海水の特性を知ることができる。

海水はかなり高濃度の強電解質溶液であるから、そこに溶存するイオンの γ_i は塩濃度、温度、圧力によって変化する。錯生成、イオン対生成の度合も各々のイオンの性質に応じて共存塩濃度、温度、圧力に影響され、 Λ_i も(場合によっては z_i も)変化する。このことは塩分と電導度の間に正比例関係が成立たず、その関係は温度、圧力によっても変わることを意味する。温度 t (°C)、圧力 p (bar) で測定した比電導度 R_t と塩分 S との関係式が UNESCO によって勧告されている (Grasshoff, 1978)。

3.1.2. 塩分の測定

塩分は電導度 (C)、水温 (T)、圧力 (D) を測定することにより算出する。CTD システムでは、海水中にセンサーを沈め、これら三要素を連続測定する。走行船上のセンサー部に海水を引き込み、航跡に沿って海面水の電導度、水温を連続記録するのが航走用塩分計である。

サリノメータ (塩分計) は採取した海水の塩分を実験室で測定する装置であり、次の二つの方式がある。

[電極式塩分計] 2電極間の試料水の電導度を測定するためには多少なりとも電流を流さなければならない。電極

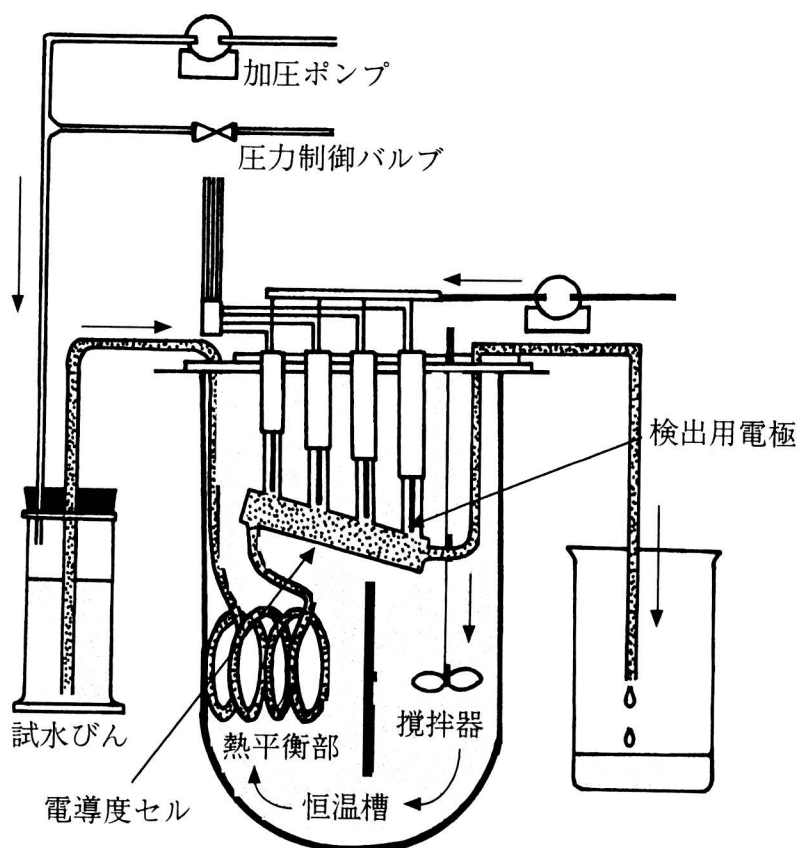


図 2. 電極式塩分計

間を電流が流れれば、電極・溶液界面が界面二重層、拡散二重層の形成によって分極する。分極の仕方は酸化還元される成分が液中にあればさらに複雑になる。塩分計の設計にあたって、この分極の影響を避けるための多くの工夫がなされてきた。高周波交流ブリッジ法、低電流密度法、4電極方式などもその例である。

図2は4電極式塩分計 (Wilson, 1981) であるが、外側の2電極に電流を担わせ、内側の2電極によって分極の影響なく電導度を測定する。本装置では、採取した海水の温度を温度調整用恒温槽内 (熱平衡部) で一定にした後電導度セルに導く。標準海水の電導度と試料海水の電導度との比を6桁の精度で求めることができ、水温と比電導度から塩分を算出する。

塩分測定上のもう一つの重要な要素は温度制御である。海水のイオン電導度は1℃当り2.5%も変化するからである。図2の装置では熱平衡部に十分な注意が払われている。

[誘導型塩分計] 図3のように2つのトランス T_1 、 T_2 の間を R_w の抵抗を持

つ海水を回すと T_2 に起電力が得られる。標準海水でまず R_1 の標準抵抗値を定め、次に試料水に入れ替えて、可変抵抗によってバランスさせ CR を決めて比電導度を求める。 R_{th} と R_2 の組合せによって試料水の電導度の温度変化率と同じ温度変化率をつくりだし、温度による比電導度の変動を補正する。別のサーミスターによって温度を測定する (Wilson, 1975)。

本装置では、電極を使用しないので分極による測定誤差がなく耐久性にも優れているので近年広く用いられている。ただし、外部電場の影響を受け易いこと、検出部の小型化が難しいなどの難点がある。

塩分測定、塩分計、標準海水については、Wilson (1981) の詳しい解説があるので参照されたい。

3.2. ポテンシオメトリ

海洋の動態を特徴付ける海水中での錯形成、酸解離、加水分解、気体成分の溶解度、生体活動などの多くの反応は、海水中の水素イオン活量 (pH) および主要溶存成分の活量によって左右

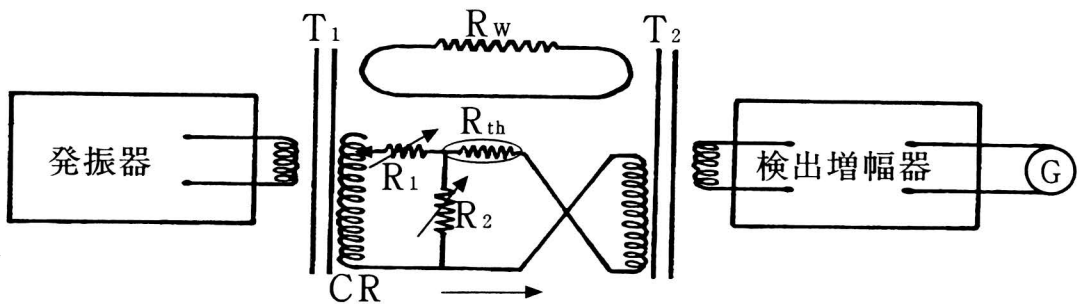


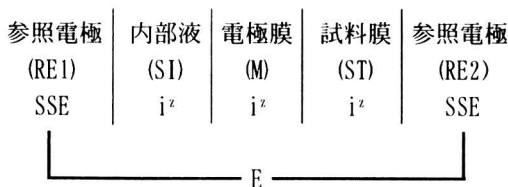
図3. 誘導型塩分計原理図

G: 検流計、 R_w : 一巻きとなっている試水 (セル内の海水)、CR: 可変コイル (比電導度ダイヤル)、 R_{th} : 温度補償用サーミスター、 R_1 : 可変抵抗 (検定ダイヤル)、 R_2 : 可変抵抗 (温度補償ダイヤル)

される。このような活量の決定に不可欠な分析法が、電位差測定法（ポテンシOMETRY）および電位差滴定法である。とくに、ガラス電極による pH 測定は海洋の化学的観察において必須であり、測定法に関する詳細な研究も行われている。また、イオン選択性電極（ISE）の近年の進歩と相俟ってこれによるアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲンイオン活量の測定も盛んに行われている。以下に電位差測定法の原理と測定上の注意を述べる。各種の ISE の構造や特性（鈴木，1981）、海水に適用する場合の問題点（Culberson, 1981. Jagner, 1981）については詳しい解説があるので要点を記すにとどめる。

3. 2. 1. 電位差測定法の原理

ガラス電極も含めて ISE は、式 (3) の例のようなセル構成となっており、高インピーダンスの電位差計によって RE1、RE2 間の電位差 (E) を測定して試料液中のイオン i^z の活量を求める。SSE は銀-塩化銀電極を示す。



(3)

一般に、電位差法では電流をできるだけ流さずに（零電流で）平衡電位差を測定するが、零電流下の平衡とは試料液 (ST)・電極膜 (M) あるいは内

部液 (SI)・M 界面でイオンの移動がないことを意味せず、各々の界面での正逆両方向のイオン移動速度が等しいことを意味する。これは平衡の概念からすれば当然のことであり、ISE 電位の理解にあたって忘れることはできない。

ISE 電位 E はイオン移動によって生じる SI/M 界面電位差 E_1 、ST/M 界面電位差 E_2 および SI と RE1、ST と RE2 の間に生じる液間電位差 E_{j1} 、 E_{j2} とによって式 (4) のように表される。

$$E = E_1 + E_2 + E_{j1} + E_{j2} \quad (4)$$

ISE 測定において、SI と M の組成が一定であれば E_1 、 E_{j1} は変化せず、E は ST 中の i^z 濃度に対応した E_2 の変化および共存イオン濃度に依存した E_{j2} の変化を反映する。ただし、SI、M（とくに M）の組成も電極の使用履歴や保存状態によってしばしば変化するので、使用のつど標準溶液による校正を行わなければならない。以下、校正された電極を仮定して、海水に ISE を適用する場合に理解しておかなければならない基礎的要件 (Moody と Thomas, 1971. 鈴木, 1981) を解説する。

3. 2. 2. 固体膜型 ISE

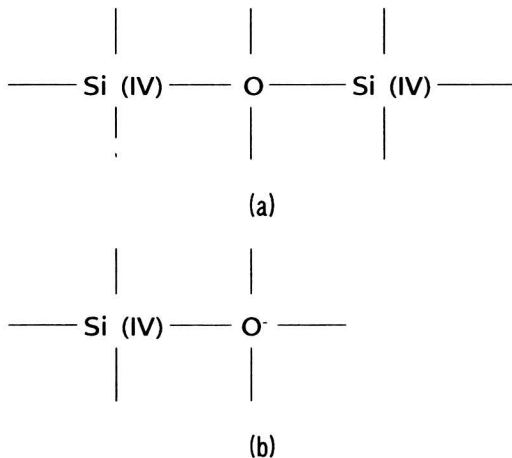
[ガラス電極] ガラス電極のガラス膜を切断した面は図 4 のようにいくつかの領域から成り立っている。水和層中のイオンの拡散は乾燥層のそれより 10^3 倍も速く（1価陽イオン）、水和層はガラス電極がその機能を十分に発揮するために必須のものである。

水素イオン選択性電極の電極膜として最も普通に用いられるのは、アルカリ金属ケイ酸ガラスである。純粋なケ



図 4. ガラス電極膜の構造

イ酸ガラスは (a) のような構造をもっており、イオンと相互作用を行う荷電点がないのでイオンに感応しない。しかし、ガラス中にアルカリ金属酸化物を加えると、格子が切断され、(b) のように、荷電点が生成し、水和層中で陽イオンと結合する。このタイプの荷電点は、他のイオンよりも水素イオンに高選択的に反応する。



水素イオン以外の陽イオンに感応させるためには、ガラスの格子の中に Si (IV) とは異なった酸化数や配位数を有する元素を導入する。たとえば、酸化数 +III の元素 R が Si (IV) の代わりに 4 つの配位座をもつ格子点に導入されたとき、陽イオンと結合可能な場

所ができる。

Na⁺、K⁺ などのアルカリ金属イオン選択性ガラス電極は、このような原理の基に、アルカリ・ケイ酸ガラス中にアルミナを種々の割合で混合したものである。

上記のようにガラス電極では水和層に結合したイオンと溶液中のイオンの濃度の差を電位として測定するのであるから、水和層中のイオン濃度の変動が電位に大きく影響する。したがって、ガラス電極は使用前に充分液に浸漬して、水和層を一定の状態にしておかなければならない。また、水素イオン用ガラス電極であっても、高 pH のアルカリ溶液中で使用すれば、水和層中の水素イオンとアルカリイオンが置換して、いわゆるアルカリ誤差を与える。

[非ガラス系固体電極]

フッ化ランタン電極：フッ化物イオン選択性のこの電極の膜は LaF₃ を主成分としている。膜には少量の EuF₂ がドーピングされているが、これは電気伝導性を良くするためだと言われている。この電極のように難溶性塩を膜とする ISE の検出限界は、塩の溶解度によって決定される。すなわち、膜から溶出するイオンの活量が試料液中のそれより小さくなければならない。LaF₃ の溶解度積 $K_s (= [La^{3+}] [F^-]^3)$ は 7×10^{-17} と報告されており、検出限界は 10^{-4} M 程度と予測されるが、実際には 10^{-6} M までの測定が可能である。これは、LaF₃ 膜の溶解速度が遅いためか、膜の LaF₃ と新しく沈澱した LaF₃ の結晶構造に差があるためと考えられる。

この電極での F⁻ 測定に及ぼす Cl⁻、

Br⁻、I⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、PO₄³⁻などの陰イオンの妨害は極めて小さい。これは、La³⁺とこれらのイオンとの結合力がF⁻とのそれに比べて小さいからである。ただし、OH⁻は[OH⁻] ≥ [F⁻]のとき、F⁻を遊離するため、大きく妨害する。

ハロゲン化銀電極：ハロゲン化物イオン、シアン化物イオン選択性電極膜にはハロゲン化銀を用いるが、純粋なハロゲン化銀にはやわらかい、抵抗が大きい、光に感応し易い等の難点がある。しかし、化学的に不活性な硫化銀を混合すると良好な電極膜となる。たとえば、10%のAg₂Sを含むAgClを加圧成型した円盤を電極膜とすることで、10⁻⁵MまでのCl⁻を測定できる耐久性の良い電極を作成することができる。電極膜としてAgClの代わりにAgBrやAgIを使用すれば、Br⁻、I⁻選択性電極となる。また、AgI-Ag₂S電極はCN⁻にも感応する。これらの電極では、ハロゲン化物イオンより強くAg⁺に結合するS²⁻が大きな妨害を与える。

硫化銀電極：Ag₂SのK_s (= 1.6 × 10⁻⁴⁹)は知られている化合物の中で最も小さいものに属する。したがって、Ag₂Sを電極膜として用いれば、理論上10⁻¹⁷MレベルのAg⁺やS²⁻の測定が可能であり、実際上も10⁻⁷M程度であれば容易に測定できる。S²⁻測定への妨害はないが、Ag⁺の測定はHg⁺に妨げられる。

3. 2. 3. 液膜型 ISE

液膜型 ISE (鈴木, 1981. Koryta, 1972, 1977, 1979, 1982, 1984, 1986,

1988, 1990)の基本的構成も式(3)のようになっている。液膜(LM)には水と混じり合わないニトロフェニルオクチルエーテル(NPOE)、ニトロベンゼンのような高誘電率有機溶媒あるいはこれらをポリ塩化ビニル(PVC)のような高分子に含浸させて用いる。LMは目的イオンi^zと疎水性の対イオン、イオン交換体あるいはイオノファー(平岡ら, 1984)を含む。イオン交換体、イオノファーとしては、i^zとの錯生成定数が大きく他イオンとの錯生成定数の小さいものほど、低濃度i^zの検出に有利である。現在、Ca²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、K⁺、NH₄⁺、CN⁻、Cl⁻、NO₃⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、I⁻、SCN⁻などに選択性を示す電極が市販されているが、たとえば、Ca²⁺-ISEではジアルキルリン酸カルシウムなどのイオン交換体、K⁺-ISEではバリノマイシンなどのイオノファーをLM中に加えている。

3. 2. 4. ISE 電位

ISEで正確な測定を行うためには電位の発生や妨害イオンによる電位の変動の理由を基礎的に理解しておくことが肝要である。しかし、一般の成書のISE電位の解釈に関する記述は誤っているか、不正確である。著者らの論文(Fujinaga, 1982. KiharaとYoshida, 1984. 木原と藤永, 1984. 木原ら, 1990)を参照されたい。

3. 2. 5. ISE の海水への適用

海水および海洋のキャラクタリゼーションにpHの測定は不可欠である。水素イオン濃度によって、溶存イオン

の錯形成反応、溶存酸素や酸素酸イオンの関わる酸化還元反応、 CO_2 、 NH_3 などの気体の溶解度が変化し、生物活動も影響されるからである。海洋化学における ISE の最も重要な役割は pH 測定にあり、ガラス電極を用いる直接電位差法によって行われる。

測定された pH と実験室での研究によって求められた反応定数によって海水中の錯形成や酸化還元を正確に推定するためには、 ± 0.001 pH の正確さの測定が望まれるが、現実には ± 0.01 pH の正確さを得るにも努力を要する。pH 測定における誤差は、主としてガラス膜組成と参照電極・試料液間の液間電位差 [式 (4) における E_{j_2}] の変化に起因する。正確に定義された pH 標準緩衝液による電極の校正は、前者による誤差を小さくする。 E_{j_2} による誤差は、イオン強度の小さい標準緩衝液によって校正された電極で、強電解質を含みイオン強度の大きい海水を測定するために生じる。pH スケールを定義するための標準緩衝溶液、強電解質を含む標準緩衝溶液、 E_{j_2} の影響を受けない参照電極については、Culberson (1981) が詳しく解説している。

海洋中の *in situ* pH の測定を試料水を船上に採取して行う場合には、pH に寄与する CO_2 や NH_3 の脱ガスや混入に注意を要するが、それについて工夫した装置や、深海での pH 測定、液の流れが pH 測定に及ぼす影響についても Culberson (1981) の文献に詳しい。

沿岸水には種々の有機物、懸濁物が含まれ、これらが電極に吸着して、pH

測定を妨げる。ガラス電極表面をテフロンで被覆したマグネット研磨子で回転研磨すれば、汚濁水の連続測定も可能であるという提案 (平田, 1987) は注目に値する。

海洋化学における ISE の利用は、H⁺ の測定に限らず、各種のイオンの活量の測定にも及ぶ。 NH_3 はガス透過膜を備えた ISE で定量するが、この ISE では、試料液を強塩基性にするこゝによって生成する気体 NH_3 を膜を介して電極中に取り込むため、他イオンの妨害を受けない。

一方、ISE は電位差滴定用指示電極としても注目され、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} などの滴定が行われている。

4. 微量化学種の定量

4.1. ボルタンメトリー

海水中に溶存する化学種の酸化状態を知る上で、ボルタンメトリーは極めて有望な手法である。従来、海洋化学において利用されたボルタンメトリーは、i) 直接ボルタンメトリー、ii) 接触波ボルタンメトリー、iii) 前濃縮-ストリップングボルタンメトリーのよう分類できる。なお、近年発展した液々界面ボルタンメトリーおよび微小電極ボルタンメトリーは、今後の海洋電気化学にとっても注目に値する方法である。

4.1.1. 直接ボルタンメトリー

海洋に溶存する微量化学種のうち直接ボルタンメトリーで定量できるのは、溶存酸素とヨウ素 (IO_3^-) のみである。

[溶存酸素の定量 (Grasshoff, 1981)] 海洋中溶存酸素は代表的な非保存型の元素であり、その定量は、水塊の動きや混合をモニターしたり、生物活動や酸化還元反応を把握する上で極めて重要である。

酸素の定量には現在でも Winkler 法が多用されているが、同法の操作はやや煩雑であり、*in situ* での連続測定には不向きである。また、通常、試水は船上に汲み上げた後に定量に供されるが、このときの温度や圧力変化によって酸素が脱ガスされるなどのサンプリング誤差を招き易い。

酸素の電極還元反応を利用した定量法は、酸素の電極応答がかなり速く、酸素濃度を電気信号として読み取れるなどの長所を持つので、*in situ* での連続測定法として注目される。電解電位を走査しながら電解あるいは定電位で電解して酸素の還元電流を測定する手法には、1) 滴下水銀電極 (DME) を用いるポーラログラフィー、2) 適当な固体電極対によって構成されたガルバニセルを用いるアンペロメトリー、3) ガス透過膜で覆われたプローブ中に酸素を導入し、固体電極上で還元するアンペロメトリーなどがある。1) では電極表面が滴々更新されるため、3) では透過膜によって気体のみを選択的にプローブに導入するため、電極表面の汚染が少なく再現性の良い結果が得られる。以下、1) と 3) について述べる。

酸素は、水中に分子として溶解する。中性あるいは塩基性水溶液中の酸素分子の還元は次の 2 段階を経て進む。



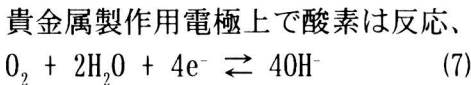
海水中の酸素の DME での還元第 1 波の半波電位 (対 SCE) は -0.1 V 付近、第 2 波のそれは -0.9 V 付近にあり、これらの電位で酸化還元される他化学種の濃度は小さいため、酸素定量への共存化学種の妨害はない。第 2 波は非可逆であり、定量には通常第 1 波を利用する。

ポーラログラフ第 1 波、第 2 波共に極大波を伴い、第 1 波の極大は共存塩濃度が低く、DME の滴下時間が長いほど深刻である。ただし、4 % 以上のサリニティーの海水中の酸素を滴下時間 1 秒以内の DME で測定する場合には、第 1 波に支障となるような極大波は生じない。速い滴下は強制滴下装置によって行うが、同装置を用いれば、船の振動などによるキャピラリー中の水銀の切断も防げる。極大抑制剤の添加は、抑制剤が酸素を含んでいる、添加後の攪半が酸素濃度を変化させる、Winkler 法による検量の妨げるなどの理由で好ましくない。

酸素還元波の限界拡散電流値 (I_d) は、 $1.5 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ 程度温度に依存するので、試水の温度は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度で制御あるいは測定しておかなければならない。サリニティーも酸素の拡散に影響し、 I_d はサリニティーの増加とともにほぼ直線的に減少するのでサリニティーの測定も同時に必要である (たとえば、同じ酸素濃度でも、35 ‰ のときの I_d は 10 ‰ のときのその 88.3 % である)。試水の pH は式 (5)、(6) から予測されるようにポーラログラムの位置に影響するが、海水のように pH

が 8.4 から 7.0 の間でしか変動しない場合、 I_d による酸素定量はその影響を受けない。

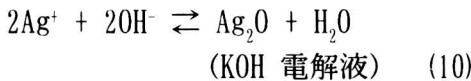
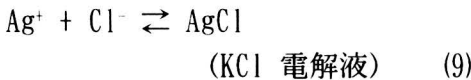
膜被覆型酸素センサーによる酸素のアンペロメトリー定量は、図5のような電極プローブで行う。プローブの内外は気体透過性薄膜によって隔てられ、膜のすぐ内側に貴金属製作用電極（カソード）が置かれている。電解液は、KCl または KOH を含む水溶液であり、対極（アノード）には通常銀が用いられる。作用電極と対極の間に電位差を与えると、膜を透過してプローブ内に入った酸素は作用電極上で還元されるので、還元電流から酸素濃度を求める。



によって還元され、対極では反応、

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^- \quad (8)$$

 が進むが、 Ag^+ は電解液成分と次のように化学反応する。



式 (7) のように、カソード反応では OH^- が生成するので、電極表面の pH が変化するが、pH 変化の酸素還元に及ぼす影響は実際上無視できる。ただし、多数回測定を繰り返すと、電解液のイオン強度が変化し酸素の拡散速度が変わるので定量誤差を生じる。これを避けるために、電解液として KOH を用い、式 (10) の反応によって生成 OH^- を消費させるなどの工夫もなされている。

市販のアンペロメトリー型酸素セン

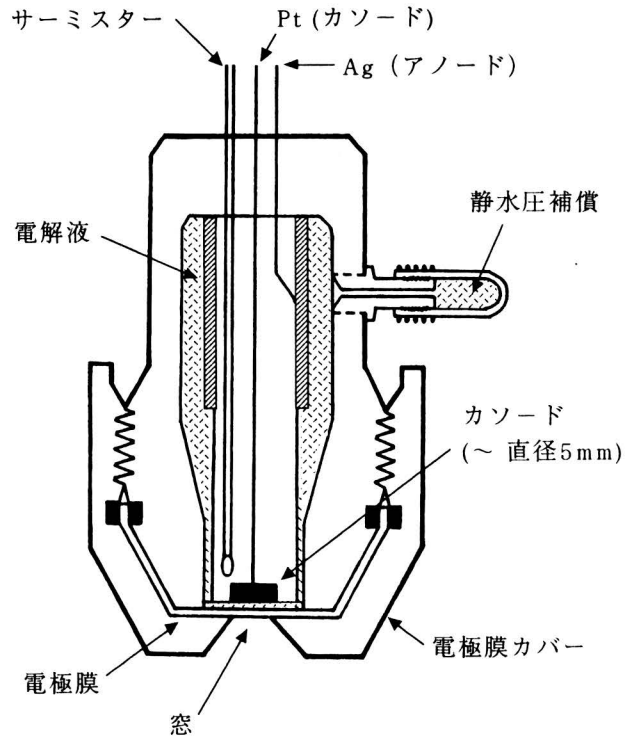


図 5. 圧力補償型膜被覆酸素センサー

サーでは、酸素の還元は、酸素の気体膜透過速度に律速されるように設計されている。透過速度は、試水中の酸素濃度に比例する。膜として厚さ 10~20 μm のテフロン、ポリプロピレン、ポリエチレンなど、作用電極として白金、金、電解液として 0.5M 程度の KCl あるいは KOH 水溶液が採用されている。膜や電極は、使用歴によって汚染あるいは性能劣下する恐れがあるので、センサーによる定量値は頻繁に Winkler 法によって検量しなければならない。

市販センサーの中には、2,000 m の深海の酸素濃度も測定できるものもあるが、酸素の海水中での拡散速度は圧力、温度によって変化するので、酸素定量にあたっては、酸素還元電流とともに圧力、温度を測定して補正する。

〔ヨウ素の定量〕海水中には 4×10^{-7} M 程度のヨウ素が、主として IO_3^- 、一部 I^- として溶存し、 IO_3^-/I^- 比は海水の酸化還元電位の指標となり得る。

海水などの自然水中のヨウ素の微分パルスポーラログラフ法（藤嶋ら、1984）による定量には次の操作法が推奨される（Takayanagi と Wong, 1986）。

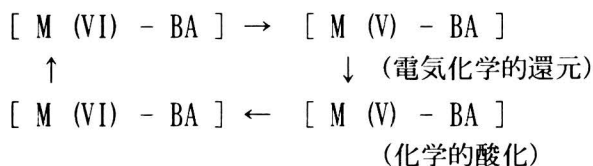
25 ml の海水に 0.2 ml の 0.2 % 次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えて30分放置し、 I^- を IO_3^- に酸化する。次いで、0.1 ml の 0.4 M 亜硫酸ナトリウムと 0.1 ml の 0.1 M EDTA を加え、過剰の次亜塩素酸ナトリウムを分解する。この溶液を電解セルに採り窒素通気により除酸素後、滴下時間1秒の滴下水銀電極、白金対極、飽和甘こう参照電極（SCE）を用いて、電位を -0.5 から -2.0 V まで速度 5 mV s^{-1} で走査することによってポーラログラムを記録する。印加パルス電圧としては、25~50 mV が適当である。 -1.15 V の IO_3^- の還元ピークにより全ヨウ素濃度を求める。検量線は、 IO_3^- の標準溶液を添加することによって作成する。海水中の IO_3^- のみを定量するときには、次亜塩素酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムを加えずにポーラログラムを記録する。 I^- 濃度は、全ヨウ素濃度と IO_3^- 濃度の差である。

4.1.2. 接触波ポーラログラフ法

極希薄成分をボルタンメトリーまたはポーラログラフィーで定量するために、接触法が用いられる。接触法では、電極反応生成物を電極近傍での化学反応によって元の反応物に戻し再電解す

るが、この電気化学反応—化学反応の組合せの繰り返しによって大きな電流値が得られる（Bard と Faulkner, 1980）。

Deng (1974) が提案したモリブデンとタングステンの接触波ポーラログラフ法は、タングステンの原子スペクトル分析の感度が低いこともあって、注目される。この方法は、ベンジル酸（BA）と塩素酸カリウムの共存する希硫酸酸性溶液中で得られる接触波（Mo : -0.25 V, W : -0.80 V 対 SSE）を利用するもので、検出限界は 10^{-9} M と低く、海水中のモリブデンを直接定量できる。接触波は金属—ベンジル酸錯体（M—BA）の次のような反応によって生じる。



(11)

宗林ら (1989) は、Deng の系に 2-メチル-8-キノリノールを添加すれば、タングステンの感度が10倍向上することを見だし、海水試料中のモリブデン、タングステンをキレート樹脂で50倍に濃縮したのち、モル比で2000 : 1のこれらの元素の同時定量を行っている。

上例のような接触波ポーラログラフ法は、感度において極めて優れており、溶液中で複数の酸化状態をとり得る化学種の高感度分析法として各種の例が報告されている。また、式 (11) で示

したような、電気化学反応-化学反応の繰り返しの機構で進む電極反応の解析も十分行われている (Nicholson と Shain, 1964)。なお、反応機構は異なるが、硫黄を含むタンパク質を吸着した水銀滴表面でのコバルトの還元に伴う接触水素波も、高感度なタンパク質 (例えば、 10^{-11} M レベルのアルブミン) の定量に利用できる (Kolthoff と Kihara, 1977)。

接触波はその発生機構からも予想されるように、電極吸着物のような共存物や温度などの影響を受け易いので、分析にあったては、試料液組成も含めた測定条件に関する細心の注意が肝要であり、標準添加法による定量値の保証も不可欠である。

4. 1. 3. 前濃縮を伴うボルタンメトリー

[電解前濃縮-ボルタンメトリー] 吊り下げ水銀滴電極 (HMDE)、水銀薄層電極 (TMFE)、グラッシーカーボン (GC) などの固体電極によって溶存イオンを還元あるいは酸化し、電極上に金属あるいは酸化物として濃縮した後、電位を走査して酸化溶出 (アノードックストリップングボルタンメトリー、ASV) あるいは還元溶出 (カソードックストリップングボルタンメトリー、CSV) させ、溶出電流からイオンの高感度定量を行う方法である。前電解電位を適当に選ぶことによって選択性の良い濃縮が可能であり、溶出ピーク電位によって元素を特定できる。

HMDE や TMFE は 金属イオンの ASV に用いられ、金属イオンは還元されてアマルガムとして水銀中に濃縮される。

溶出ピーク電流は、水銀中の金属濃度に比例するので、水銀層は薄いほど感度が高い。したがって、海水中の重金属イオンのような極希薄な成分の分析には、TMFE が良く適用される。

TMFE は、基材の上に水銀薄層を電析させて作成するが、基材としては GC が一般的である。ただし、GC 上の水銀層はあまり安定ではないので、あらかじめ試料液に水銀イオン (10^{-4} M 程度) を加えておき、目的イオンと水銀イオンとを同時に還元し、共析出させる方法がしばしばとられる。著者らの経験では、ニッケル、銅あるいはコバルト金属を基材とすれば、かなり安定な TMFE を作成できる (Yoshida と Kihara, 1985)。

TMFE での前濃縮は、電極を定速度で回転あるいは溶液を定常状態で攪はんしながら行う。溶出は、普通、試料液を静止させた後、その溶液中で電極電位を正方向に走査して行う。前濃縮された金属の水銀薄層中の濃度は水銀層の厚さ、濃縮時間、攪はん速度に依存し、溶出ピークの電流、電位は水銀層の厚さ、電位走査速度に依存する (Vydra, 1976)。なお、水銀層が厚く、溶出時の電位走査速度が速くなると、溶出ピーク電流、電位は水銀層中での金属の拡散にも支配される。また、電位走査速度が速いと高感度となるが、高速走査では分解能が悪くなり、充電電流による残余電流が大きくなるので補正を要する。さらに、前濃縮時間が長い場合や水銀中金属濃度が高くなる場合には、水銀あるいは基材金属と析出金属が金属間化合物を形成し溶出が

遅くなることがある。溶出時に微分パルス法を適用すれば感度は向上するが、同法は有機物などの吸着に影響され易いので、そのような場合には直流法を適用する。

以下は、Bruland ら (1985) の提案した海水中の銅、鉛、カドミウムの定量法である。

作用電極として鏡面研磨した回転GC円盤電極、対極、参照電極として白金線、SSE を用いている。超高純度の塩酸または硝酸で pH = 2 に調整した海水試料 50~60 ml をテフロン製電解セルに採り、ひょう量する。これに 5,000 ppm の Hg²⁺ 溶液 30~50 μl を加えて15分間除酸素する。この間にGC電極を低速で回転させながらその表面を湿った濾紙上に置いた 0.05 μm のアルミナで軽く研磨した後洗浄する。試料溶液中に電極を浸し、2,000 rpm で回転させながら -1.0 V で6分間電解を行い、目的イオンと水銀とを共析出させる。窒素通気を止めて、電位を -0.85 V にして、30秒間静置する。微分パルス法によって、電位を 10 mV s⁻¹ の速度で -0.85 V から -0.1 V まで走査してボルタモグラムを記録する。3点標準添加法により定量を行う。

微分パルスASVは、海水中の銅、鉛、カドミウム、亜鉛の分析には十分な感度を有しており、操作も簡単であるから、観測船上での分析に適している。また、ASVはタリウム、スズ、インジウム、アンチモン、水銀、銀、金、ヒ素、セレン、テルルなどの定量にも、原理的には、適用可能であるから今後の応用が期待される。

ASVは元素の溶存型の分析(スペシエーション)にも有力である。金属イオンMの金属への還元ボルタモグラムの半波電位 E_{1/2}(M) は金属イオンが錯生成剤Xと結合すれば負電位へ移行する。その場合の半波電位 E_{1/2}(MX) と E_{1/2}(M) との差 ΔE_{1/2} は錯体の安定度定数 β_{MXj} に依存し (Valenta, 1981)、電極反応が十分速いとき、次式で表される(jはMと錯形成したXの数)。

$$\begin{aligned} \Delta E_{1/2} &= E_{1/2}(\text{MX}) - E_{1/2}(\text{M}) \\ &= - (RT/nF) \ln (\beta_{\text{MXj}} [\text{X}]^j) \quad (12) \end{aligned}$$

したがって、錯生成剤濃度 [X] の対数を ΔE_{1/2} に対してプロットすれば直線が得られ、その傾きより j が求まる。また、[X] = 1 における切片より β_{MXj} が求まる。海水のような複雑系では、複数の錯生成剤 X_i との錯生成や逐次錯生成も考慮する必要がある。

海水中の重金属は極希薄であり、その半波電位を直接測定することはできない。そこで、ASVに依って作成した疑似ボルタモグラムを基にして重金属のスペシエーションを行う。すなわち、前電解電位 E_d を順次変えてASV測定を繰り返し、E_d に対して溶出電流ピーク i_p をプロットすると疑似ボルタモグラムが得られ、その半波電位は通常のボルタモグラムのそれと同様な意味を持つので、疑似ボルタモグラムから先に述べた解析を行うことができる。このような手法によって、海水中の鉛は主として炭酸錯体、カドミウムは塩化物錯体であろうと推定されている。また、この方法は銅イオンをモニターイオンとした海水の錯化容量の測定にも応用されている。

4.1.4. 化学的前濃縮 - ボルタンメトリー

化学的前濃縮法は次の2つに分類できる。

直接吸着法：目的化学種が電極表面に吸着し易い有機物や錯体のとき、吸着濃縮後に電位走査し、吸着物の酸化あるいは還元に基づく電流を測定する。

修飾電極法：吸着性の錯生成剤などによって予め電極表面を化学修飾した電極（修飾電極）に目的化学種を錯生成させて濃縮した後、電位を走査し目的化学種の酸化あるいは還元に基づく電流を測定する。

このような化学的前濃縮 - ボルタンメトリーは成書 (Wang, 1989) に詳しく総説されているので、ここでは、伊豆津ら (1983) のトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) 修飾電極による海水中のウランの定量法を例とするにとどめる。

TOPO 修飾電極の作成：鏡面研磨した直径 3 mm の GC 円盤電極の表面に 2.5×10^{-3} M TOPO を含むエタノール溶液 5 μ l を置き、エタノールを蒸発させる。その後、TOPO 層を赤外線ランプで 3 分間加熱し、熔融して電極表面に固定する。TOPO 層は使用の毎に更新し、電極表面は日毎にシリコンカーバイドの微粉で数分間研磨する。

[海水中ウランの定量] ミリポアーフィルターによって濾過した海水 30 ml を電解セルに採り、0.1 M 酢酸 120 μ l と 1 M 塩酸 120 μ l を加え、pH を 2.5 とする。この溶液を突沸しないように注意しながら 5 分間煮沸して二酸化炭素を除く。室温まで放冷した後、水酸

化ナトリウム溶液を加えて pH を 4.0 とし、30 分間窒素通気することによって酸素を除去する。TOPO 被覆 GC 電極の電位を 0 V と -1.4 V 対 SSE の間で 10 回サイクリックスキャンすることによって電極表面に蓄積したウランを除いた後、電位を 0 V に保って 20 分間放置することによってウランを電極に濃縮する。濃縮中は、溶液を 600 rpm で攪はんする。電極電位を 0 V から -1.4 V まで 10 mV s^{-1} の速度で走査し、このとき得られる還元ピークより、標準添加法によってウランを定量する。本法で海水中のウランを定量した時、相対標準偏差は 5.2 % (8 回の繰返し測定) である。

4.1.5. 海洋化学への応用が期待される新しいボルタンメトリー

1970 年代末より、次に述べる 2 つの新しい電気化学測定法が急速に進歩し、電気分析化学は新時代を向かえようとしている。これらの測定法は、今後、海洋の化学的研究に寄与するところ大であろうと考えられる。

[超微小電極ボルタンメトリー] 超微小電極とは直径が μ m オーダーの電極であり、生体内の *in vivo* 測定などの局所的なボルタンメトリー測定を主たる目的として開発された。ただし、超微小電極では電流が極めて小さいために溶液中の電位降下が少なく、支持電解質の入っていない高抵抗溶液中でも正確なボルタモグラムの測定が可能であり、また、電極のエッジ効果あるいは曲率効果 (Wightman と Wipl, 1989) により大きな電流密度を得られ

るので、河川水、湖沼水や河川水の影響を受けた海水中の化学種の高感度分析や *in situ* 分析にも有用と考えられる。また、この電極によると、水面上の空気などの気体中での電気化学測定も可能になると期待される。

[超微小電極の作成法] 超微小円盤電極を図 6 に示す (Wightman と Wipt, 1989)。円盤電極は、極細線をガラスに封じ込め、その断面を削り出して作成する。白金細線は直径 $0.6 \mu\text{m}$ 以上のもの、金細線は $50 \mu\text{m}$ 以上のものが市販されている。白金線の封じ込めには膨張率の近い鉛ガラスを用いる。円盤型の断面を切り出すのが難しい。ガラスによるシールが不十分であったり壊れたりすると大きな残余電流を生じる。GC 繊維 (直径 $7\sim 9 \mu\text{m}$ が市販されている) をエポキシ樹脂によってガラス毛細管中に埋め込めば、カーボン円盤電極ができる。GC には展性がないのでかなりきれいな円盤型断面が得られる。いずれにしても、顕微鏡によって電極の形状やシールの完全さを確認することが望ましい。円筒電極は、極細線に銀ペーストによってリード線を付けて、電極として不用な部分はガラス毛細管にエポキシ樹脂で埋め込み絶縁する。切断する操作がないので、円盤電極に比べて作成が容易である。電極表面の機械的研磨は難しいが、超音波洗浄が有効である。金属極細線は曲がり易いが、カーボン繊維は形をよく保つ。この他、帯状電極、リング電極なども試作されている。

[超微小電極の特徴] 形状が小さいので、生体組織内などの局所での電極

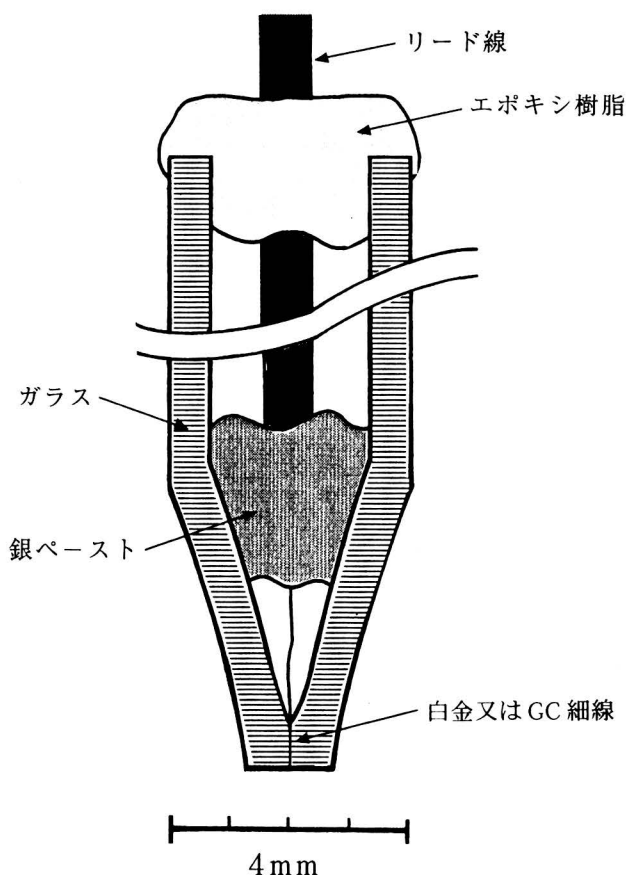


図 6. 超微小円盤電極

反応が測定できるのみならず、電極と同程度の大きさで生じる現象、例えば結晶成長過程やガス発生機構の研究にも応用できる。

電極面積が小さいため、電解電流も小さい。したがって、溶液抵抗がかなり大きくても溶液内での電位降下は無視でき、正確に電極電位を測定もしくは規制できる。極性溶媒であれば支持電解質を加えなくてもボルタモグラムの測定できるので、支持電解質に由来する汚染を避けることができ、この電極を用いると高感度分析が可能である。一方、電流が小さく電位降下が小さいので、非常に高速 (例えば、 10^4V s^{-1}) で電位を掃引してもボルタモグラムが

歪まず、速い速度定数の測定や寿命の短い中間体の検出にも有用である。また、高速掃引すると、速度の遅い電極反応は生じず、速い電極反応のみを観察できるので、例えば、溶存酸素（電極還元はやや遅い）の妨害のない金属イオンの還元波を得ることができ（金属イオンの還元反応が速いとき）、この特徴も金属イオンの高感度分析に好都合である。

一般に、電極反応は物質輸送、特に電極へのあるいは電極からの拡散によって律速される。拡散層の厚さは、拡散定数 D および電解時間 t によって、おおまかには $(Dt)^{1/2}$ で表され、 $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $t = 10 \text{ s}$ とすれば 0.1 mm となる。電極面積が拡散層の厚さより十分大きいときには、電極に対して垂直な拡散のみが有効であり、拡散層の面積は電極面積に等しい。電極面積が拡散層の厚さ程度に小さくなると、斜め方向の拡散によっても物質が電極に供給されるようになり、すなわち、二次元、三次元的拡散が支配的になり、エッジ効果によって電流が大きくなる。電極がさらに小さくなり、電流がエッジ効果のみで規制されるようになると、拡散電流は電極面積に依存せずエッジの長さ按比例する。このようなとき、電極での平均電流密度は大きな電極の場合に比べて著しく大きい。電流が三次元拡散に支配されるときでも、長い時間の電解では定常電流が得られる。したがって、遅い電位掃引速度でボルタモグラムを記録するとピークのない限界電流がえられ、掃引を反転したときにも同じ波形となる。時間

の要素が入らないボルタモグラムは、反応機構などの解明に好都合である。

超微小電極での電極反応の理論については、WightmanとWipt (1989) の総説を参照されたい。

[液々界面イオン移動ボルタンメトリー] 電極反応とは、従来、電極/溶液界面での電子移動反応すなわち電子によって運ばれる電荷の移動反応を意味したが、近年、液/液（あるいは液/膜）界面でのイオン移動反応すなわちイオンによって運ばれる電荷の移動反応も電極反応として広く研究されるようになった。ここで述べる液々界面イオン移動ボルタンメトリー (VITIES) は、互いに混じり合わない2液の界面を横切って移動するイオン量を電流 (I) とし、移動エネルギーを界面電位差 (E) として測定し、イオン移動ボルタモグラムを得る手法である。本法によれば、測定対象が酸化還元され難いイオンであってもそれをボルタンメトリー定量できる（藤永と木原, 1984. GiraultとSchiffrin, 1989）。とくに、一方の溶液にイオンを溶媒抽出法や電解法によって濃縮した後、ボルタモグラムを測定すれば、高感度定量法となる。また、イオンの界面移動電位はイオンの電荷と大きさに依存するので、スペシエーション法としても注目される。

[液々界面イオン移動ボルタモグラム測定法] 本測定法については著者らの論文に詳述されている (Kiharaら, 1986)。VITIESのほとんどでは、一方の溶媒として水 (W) が用いられている。他方は、水と混合せず比較的誘電率の高いニトロベンゼン (NB) や 1,2-

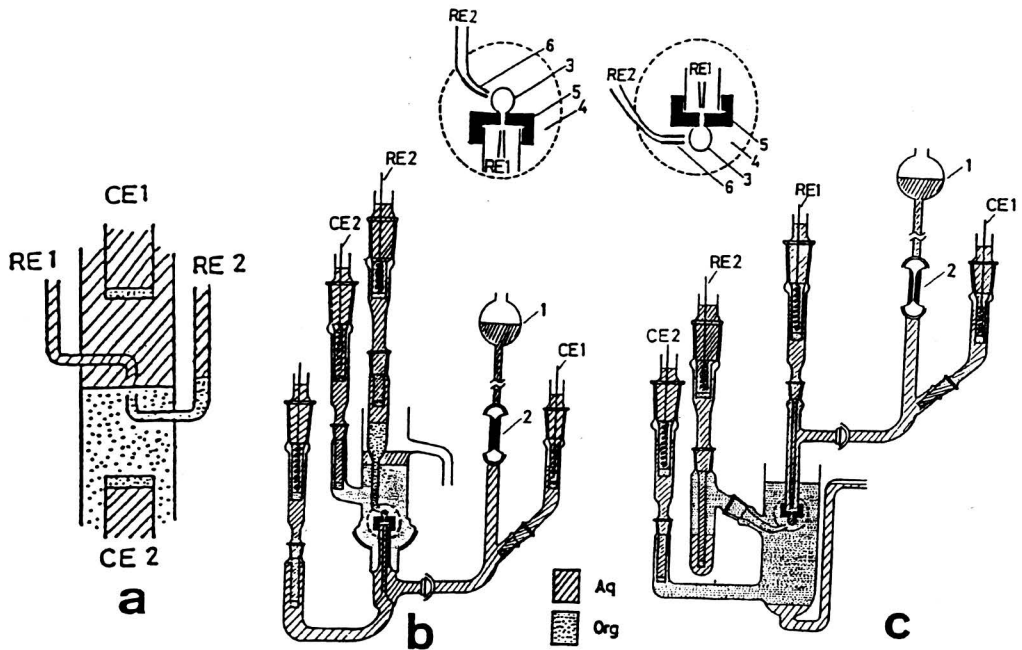


図 7. 液液界面ポルタンメトリー用電解セル

a; 静止界面電極、b; 液滴電極 (浮上型)、c; 液滴電極 (滴下型)

1; 水溶液だめ、2; ガラスキャピラリー、3; 水溶液滴、4; 有機相、5; テフロンキャピラリー、6; テフロンチップ付き RE2

RE1、RE2; 参照電極、CE1、CE2; 対極

ジクロロエタン (DCE) などの有機溶媒 (Org) である。W および Org には、良く溶解解離し、一方の溶媒中に安定で他方に移動し難いイオンから成る塩を支持電解質として加えておく。

液々界面でのイオン移動のサイクリックポルタンメトリーやクロノポテンシオメトリーなどには図 7-a のような 4 電極式静止界面電解セルを用いる (2 電極式の簡便なセルも提案されている)。ポーラログラフ測定は、図 7-b、c のような液滴電極電解セルで行う。液滴電極では W を毎秒 0.005 ml 程度の速度でテフロン製キャピラリー (直径 1 mm 程度) を通して Org 中に流出させ、2~10 秒毎に液滴として浮上 (W の比重が Org のそれより小のとき) あるいは滴下 (W の比重が Org のそれより大のとき) させる。液滴電極では、電

極表面が滴々更新されるため、履歴のない正確な測定ができる。

図 7 のセルは、W/Org 界面近傍に設置された界面電位差 E の制御または測定用の参照電極 RE1、RE2 及び電流 I の制御または測定用の対極 CE1、CE2 の 4 電極を有する。RE1、CE1、CE2 は SSE である。基準電位を与える RE2 としてはテトラフェニルほう酸イオン選択性電極が良く用いられている。

電位規制法による測定では、RE1、RE2 によって E を制御し、CE1、CE2 によって I を検出する。図 7-a のセルでの測定の場合 Org の抵抗に、b、c の場合キャピラリー中の W および Org の抵抗によるオーム降下は無視できないので、測定に当たっては、これを補償するための帰還回路を備えた 4 電極式ポテンシostat が用いられる。

電流規制法による測定では、ガルバノスタットによって CE1、CE2 間に I を印加し、RE1、RE2 間の E を電位差計で検出する。RE1、RE2 間のオーム降下の補償装置も提案されている。ただし、極端な厳密さを要求されない場合、たとえ b、c のセルを用いたとしても、キャピラリー口径が 1 mm φ と大きく、両溶液が支持電解質を充分含んでいれば、補償装置がなくても市販のガルバノスタットと電位差計でポーラログラムを記録できる。

[イオン移動ボルタモグラム]イオン i^z が拡散に律速されて W から Org に移動し、

$$i_w^z \rightleftharpoons i_{org}^z \quad (13)$$

Org 中で次式のように錯生成剤 Y と錯生成定数 K_{st} で錯生成するとき、

$$i^z + pY \rightleftharpoons (iY_p)^z \quad (14)$$

イオン移動ボルタモグラムは、

$$E = \Delta \phi_{i^z}^0 + (RT/2zF) \ln (D_{i^z, w} / D_{i^z, org}) + (RTzF) \ln (\gamma_{i^z, org} / \gamma_{i^z, w}) - (RT/zF) \ln K_{st} C_Y^{p+} + (RT/zF) \ln \{(I_d - I) / I\} \quad (15)$$

と表される。ここで、 $\Delta \phi_{i^z}^0$ は i^z による標準ガルバニ電位差、 D_{i^z} 、 γ_{i^z} は i^z の拡散定数、活量係数、R、T、F は気体定数、絶対温度、ファラデー定数、 C_Y は Y の濃度である。 I_d は限界拡散電流であって、W 中の i^z 濃度に比例するのでイオンの定量に利用できる。 $I = I_d / 2$ のときの E を通常のボルタンメトリーにちなんで半波電位 $E_{1/2}$ と呼ぶが、活量係数を 1 と見なせば、次式のようにイオン固有の定数のみから成立ち、イオンの同定の根拠を与える。

$$E_{1/2} = \Delta \phi_{i^z}^0 + (RT/2zF) \ln (D_{i^z, w} / D_{i^z, org})$$

$$+ (RT/zF) \ln (\gamma_{i^z, org} / \gamma_{i^z, w}) - (RT/zF) \ln K_{st} C_Y^p \quad (16)$$

なお、Org 中の錯生成剤によって促進されたイオン移動の $E_{1/2}$ と錯生成剤のない場合のそれとの比較によって、 K_{st} を決定できる。

[各種イオンの液々界面移動] VITIES によって測定できるイオン移動は支持電解質イオンの移動による残余電流の最終上昇、下降によって決定される。すなわち、同法では、界面移動自由エネルギー ΔG_{ir}^{w-org} が支持電解質イオンのそれより小さなイオンの移動のみ観察できる。W および Org 中での錯生成を無視すれば、 ΔG_{ir}^{w-org} は両相での溶媒和エネルギーの差であり、一般的にイオンの水和エネルギーは有機溶媒による溶媒和エネルギーに比べてかなり大きいので、VITIES によって観察できるイオンは水和エネルギーの小さなイオンである。

W/Org 間イオン移動の $E_{1/2}$ もイオンの溶媒和エネルギーに依存する。例えば、1価陰イオンの W/NB 間移動ポーラログラムの $E_{1/2}$ はイオン半径の逆数と直線関係にあり、水和エネルギーを反映している (Kihara ら, 1986)。この他、各種の有機イオンの構造と $E_{1/2}$ の関係 (Kihara ら, 1987)。錯生成剤に促進されたイオン移動の $E_{1/2}$ に立脚した K_{st} の評価など VITIES は多彩な基礎研究に適用されている (Girault と Shiffrin, 1989. Senda ら, 1991)。

一方、VITIES の分析化学的応用を目指して、吊り下げ有機溶液滴にイオンを電解濃縮した後、印加界面電位差を走査して溶出させる微量分析法や、有

機溶液を PVC 中に固定して実用性を高めたイオン選択性アンペロメトリーセンサー、気体透過性膜を水相・有機相間に置き、アンモニアなどの揮発性物質を選択的に定量する手法も提案されている (大塚, 1990)。

4.2. カラム電極電解法

電解による化学種の捕集や酸化状態の調整は、電子という特異な試薬によって行われる。したがって、電解分析法は、海洋成分をその化学型を保存したまま分析する上で魅力にあふれている。しかし、電解反応は電極・溶液界面での不均質反応であるので、バツ

チ電解法で溶液中に含まれる目的化学種の全てを定量的に電解し尽くす (クーロメトリーの電解) には長時間を要する。ここで述べるカラム電極電解法は、電極に流入したキャリア溶液中の目的化学種のクーロメトリーの電解を極めて短時間のうちに達成できる、フローシステムでの迅速電解法である (Fujinaga と Kihara, 1977)。なお、この電解法による定量分析法をフロークーロメトリーと呼ぶ。

4.2.1. カラム電極、操作法、電解電流

図 8 にカラム電極電解用セルの例を示す。作用電極は直径 7~10 μm 程度

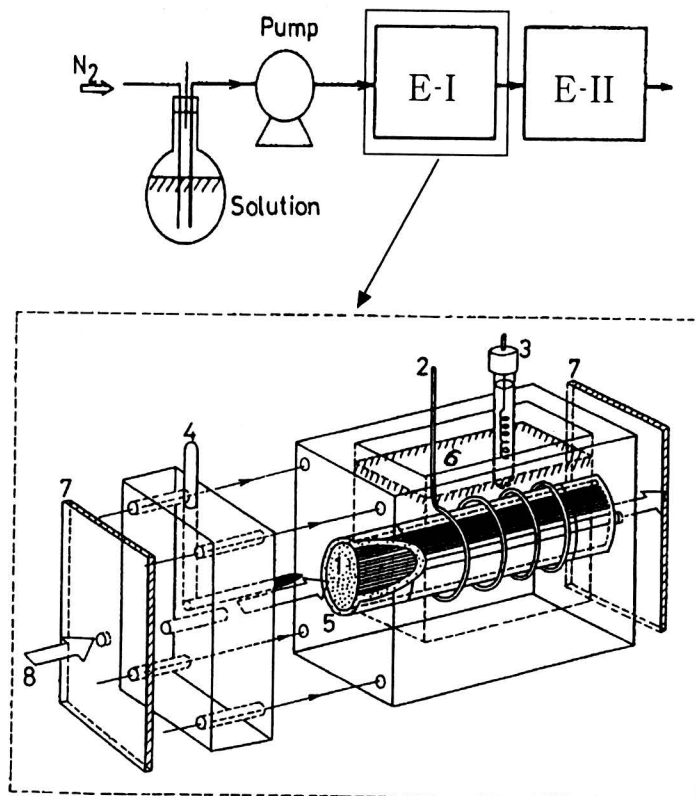


図 8. 多段階フロークーロメトリー用カラム電極

1: 作用電極、2: 対極、3: 参照電極、4: 多孔質ガラス円筒、5: 対極液、6: 試料注入口、7: ネオプレンシール、8: キャリヤー溶液流入口、9: キャリヤー溶液流出口。

のGC繊維からなり、これを電解隔膜である内径0.5~1 cmの多孔質ガラス円筒に密に充填してある。通常、円筒外に巻き付けた白金線を対極とし、SSEを参照電極として電解を行う。対極液にはキャリアー溶液と同組成の溶液を用いる。図8のようなカラム電極は市販もされている。

電解操作法には注入法と連続法がある。注入法による電解においては、支持電解質を含むキャリアー溶液をカラム電極に流し、電解に十分な電位を作用電極に印加した後、カラム電極直前の試料注入口よりマイクロシリンジなどで10~200 μ lの試料溶液を注入する。カラム電極での電解電流を時間に対して記録し、得られたピークの面積(電解電気量 Q_d)よりファラデーの法則に立脚して目的化学種の濃度 C (M)を求める。

$$Q_d = 96494 \cdot n \cdot V \cdot C \quad (17)$$

ここで、 n は電解に関与する電子数、 V は試料液量 (l) である。

連続法による電解においては、支持電解質を加えた(海水試料では支持電解質不要)試料溶液を一定流速 f (l \cdot s⁻¹) でカラム電極に流し、電解に十分な電位で得られる定常的な電解電流 I_d より次式によって目的化学種濃度 C (M)を求める。

$$I_d = 96494 \cdot n \cdot C \cdot f \quad (18)$$

カラム電極電解法では、電解液容積に対する電極表面積の比が極めて大きい構造のセルを用いているのみならず、流液の電解であるので電極表面の拡散層の厚さも薄いので、電極に導入された化学種は電極カラムに滞在している

短時間(数秒から1分)の内に定量的に電解される。したがって、作用電極に十分な電位が印加され、溶液の流速が極端に速くない場合(例えば、電極反応が可逆であり、図8のセルを用いるとき、20 ml min⁻¹以下)には、電解効率がほぼ100%となる。また、カラム内の試料は、通常の電解に比べて長時間電極表面近傍に留まって繰り返し電解されるので、電極反応が極めて非可逆であっても定量的に電解される。

カラム電極電解法は、上記のいずれの操作法にしても、自動化、クローズドシステム化が容易である。また、式(17)、(18)からも明らかのように、同法には検量線を必要としない絶対定量法であるという特徴がある。

カラム電極での電流-電位曲線、電解効率とカラムの長さ・流速の関係、電解の特徴については総説を参照されたい(FujinagaとKihara, 1977)。

4.2.2. 多段階カラム電解法

複数のカラム電極を直列に連結して用いると、カラム電解法の応用範囲は飛躍的に増大する。2個のカラム電極(E-I、E-II)を近接して連結した二段階カラム電極では、溶液がE-I、E-II間を0.01~1秒で移動できるように設計されている。この電極では、次の例のように、共存物質の妨害の電解除去、目的化学種の酸化状態の調整、定量を簡単な操作で瞬時に行うことができる。特に、溶液中で不均化反応、空気酸化などによって酸化状態を変え易い不安定化学種の定量に適している。

鉄の迅速定量の例：水溶液中で鉄は

Fe²⁺、Fe³⁺ の2つの酸化状態をとる。図9に0.5 M 硫酸をキャリアー溶液として注入法で求めた鉄および各種共存イオンの電気量-電位 (Q-E) 曲線を示す。このようなイオンの共存する試料液中の鉄を定量するには、キャリアー溶液をセルに流し、E-I を +0.65 V、E-II を +0.20 V 対 SSE に設定する。試料液を注入すると、E-I で試料中の Fe²⁺ は全て Fe³⁺ に酸化されると同時に Cr⁶⁺、Ce⁴⁺ も完全に Cr³⁺、Ce³⁺ に還元される。試料が E-II に移動すると、ここで試料中にもともと存在していた Fe³⁺ と E-I で生成した Fe³⁺ は Fe²⁺ に還元されるが、共存イオンの酸化還元は既に E-I で終わっているの、ここでは電解されない。したがって、E-II での電解電気

量より鉄を定量できる。なお、試料液中の鉄以外のイオンは酸化還元されないとき、E-I と E-II での電解電気量の比より試料液中の Fe²⁺/Fe³⁺ 比を求めることができる。

二段階カラム電極に多量の試料液を流し、その中の微量元素を E-I に電解捕集した後、E-I の電位を変えてこれを溶出させ E-II で定量することも可能である。

4.2.3. カラム電解法による海水分析

陰イオンの定量：天然水中の溶存ケイ酸は図10のようなシステムで定量できる(堀ら, 1981)。キャリアー溶液である0.05 M モリブデン酸ナトリウム-0.5 N 塩酸混合溶液を、80°Cの恒温

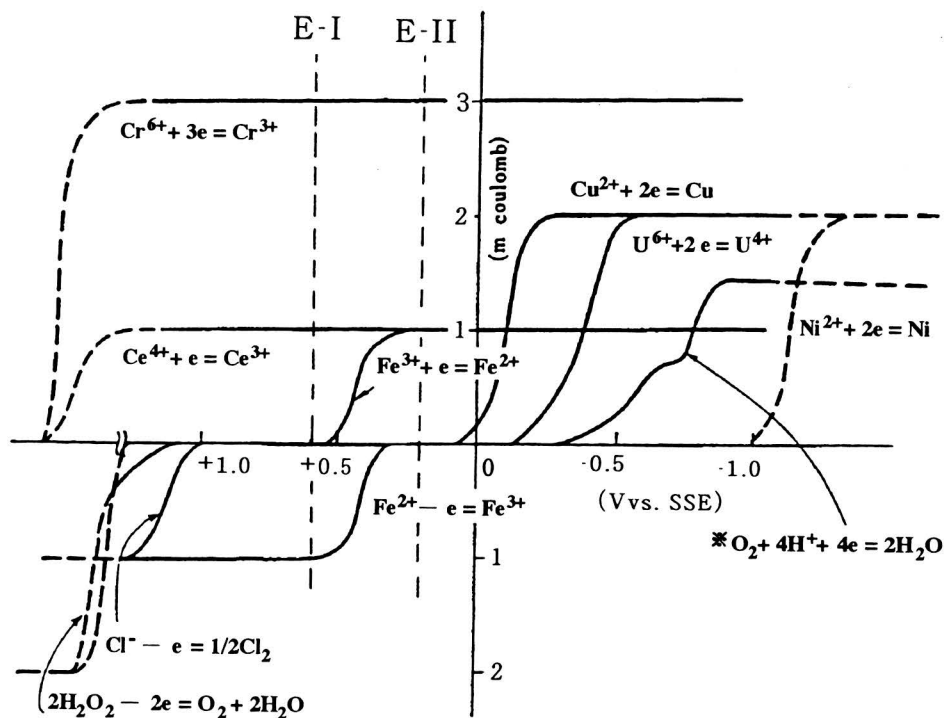


図9. カラム電極での電気量-電位曲線

試料: 10⁻⁸ mol ; ※空気飽和した 0.5M 硫酸 10 μ l ; 電解液: 0.5M 硫酸.

槽に浸した液温調整コイル(内径2 mm、長さ200 mmのシリコン管)、試料注入口、80℃の恒温槽に浸した混合-反応用コイル(内径2 mm、長さ110 mmのシリコン管)を経て+0.37 V 対 SSE のカラム電極に4 ml min⁻¹の流速で流しておき、100 μl の試料液を注入する。試料液中のケイ酸は、80℃の反応条件で全てβ-ケイモリブデン酸錯体となり、カラム電極に導かれ、ここで2電子還元されるので、そのときの電解電流量よりケイ酸量を求める。本法によれば、4 × 10⁻⁵~10⁻³ M のケイ酸を2分で定量できる。

リン酸も類似の反応によって定量できる(HoriとFujinaga, 1983)。リン酸定量には2台の送液ポンプを用い

る。一方のポンプで純水をキャリア溶液として2.5 ml min⁻¹で流し、これに100 μl の試料液を注入する。試料を含むキャリア溶液は遅延コイルを通過して混合室に入るが、ここで、他方のポンプによって2.5 ml min⁻¹の速度で送られてきた0.1 Mモリブデン酸ナトリウム-2.4 M塩酸-40%アセトニトリル溶液と混合され、内径3 mm、長さ300 mmのシリコンゴム管製反応コイルを経て+0.350 V 対 SSE のカラム電極に移動する。混合室および反応コイル内でリン酸はリンモリブデン錯体となるが、この錯体は2電子還元されるので、カラム電極での電解電流量よりリン酸量が分かる。なお、遅延コイルは試料注入によるベース電流の変動

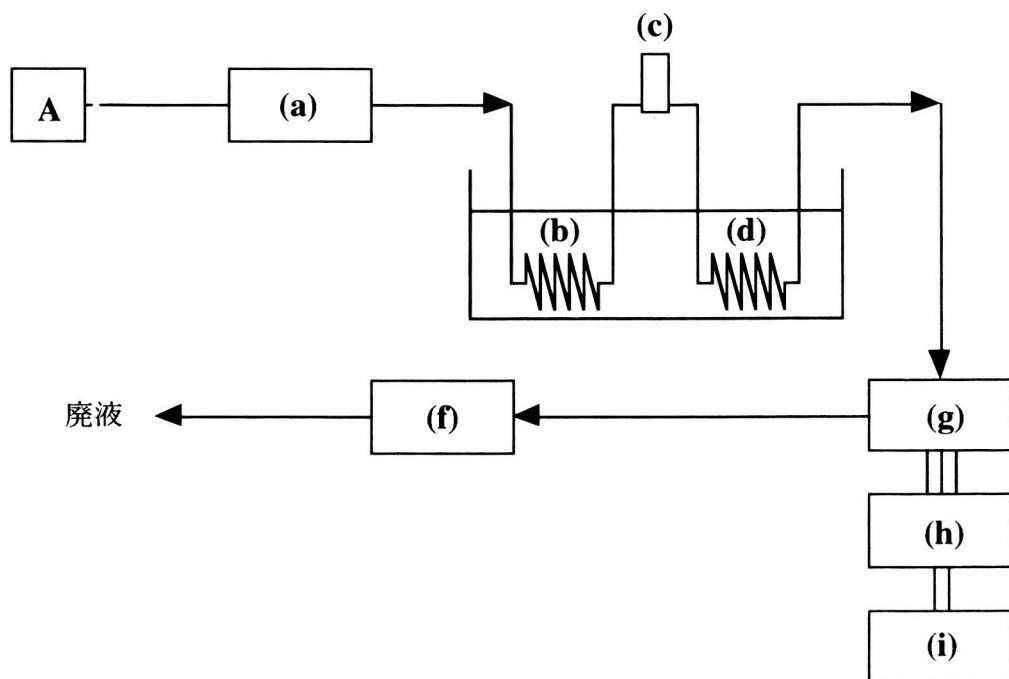


図 10. 溶存ケイ酸のフロークロメトリー定量システム

- A : キャリア溶液だめ、(a) ポンプ、(b) 調節コイル、(c) 注入部、
 (d) 混合および反応用コイル、(e) 恒温槽、(f) 流量計、(g) カラム電極、
 (h) ポテンシostat、(i) 記録計

を避けるために設けた内径 3 mm、長さ 150 mm のシリコンゴム管である。本法では、 $5 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ M の正リン酸を他のリン酸と区別して定量できるが、天然水中のリン酸定量には感度が足りないので、前濃縮などの工夫が待たれる。

ヨウ素は I_2 として GC 上に捕集できる。このことを利用した海水中のヨウ素の自動分析システムを図 11 に示す (Nakayama ら、1985)。このシステムでは全ヨウ素 ($I^- + IO_3^-$) 濃度と I^- 濃度を測定できる。濾過した試料海水 100 ml に 70 mM の酢酸と 0.02 mM の塩化テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムを加える。全ヨウ素の分析の場合には 0.2 mM のアスコルビン酸も加え、試料中 IO_3^- を I^- に還元しておく。約 10 分放置した後、フローシステムにこの溶液を 5 ml min^{-1} の流速で導入する。 $+0.8 \text{ V}$ 対 SSE のカラム電極で I^-

は I_2 に電解酸化され GC 作用電極上に吸着捕集される。全ヨウ素の定量には 80 秒間 (6.7 ml)、 I^- の定量には 300~600 秒間 (25~50 ml) 濃縮する。次いで、洗浄水でカラム内の塩類を除去した後、電極電位を -0.2 V に変えるとともに 25 mM 酢酸と 0.5 mM アスコルビン酸を含む溶離液を 2 ml min^{-1} の流速で流し、 I_2 を I^- に還元して溶離する。溶離液を検出部に導入し、 Ag_3SI 回転研磨電極 (0.06 V 対 SSE) での I^- の電析に起因するボルタメトリーの酸化電流ピークより I^- 濃度を求める。 Ag_3SI 回転研磨電極は Ag_3SI で作成した円盤作用電極の表面を炭化ケイ素で覆われた回転子で研磨しながら金対極、SSE 参照電極を用いてボルタモグラムを記録する装置で、 I^- に特異的に応答する。なお、この電極では回転研磨によって常に電極表面を更新してい

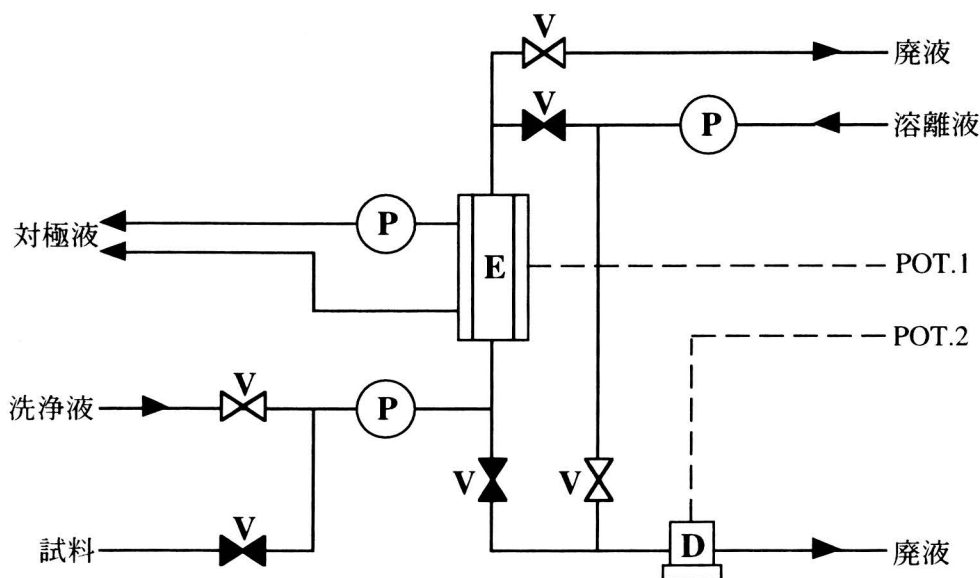


図 11. ヨウ素自動分析システム

E : 電解濃縮セル、D : 検出セル (回転研磨電極)、POT : ポテンシostat、
P : ペリスタポンプ、V : バルブ

るので、再現性の良い結果得られる。本分析システムによる検出限界は 50 ml の試料液を用いたとき 1 nM である。

硝酸イオンの定量には、60~100mesh の GC 粒を作用電極とするカラム電極を用いるが、使用に先立って 10^{-5} ~ 10^{-4} M の Cu^{2+} および Cd^{2+} を含む溶液を 2~3 ml 流して作用電極上に銅とカドミウムを共電着しておく (Nakata ら, 1990)。この電極に -1.1 V 対 SSE を印加し、pH = 9 のキャリアー溶液を流し、試料液を注入すると硝酸イオンは完全に亜硝酸イオンに 2 電子還元されるので電解電流量より硝酸イオンを定量できる。ただし、この条件下では溶存酸素が定量を妨げるので、銀または白金を電着したカラム電極を前置して、予め溶存酸素を電解除去しなければならない。

4. 2. 3. 微量金属イオンの濃縮定量

海水中の銅、鉛の定量には 2 段階カラム電極を用いる (中田ら, 1980)。採水後直ちに濾過し 0.1 M 酢酸酸性とした試料海水を、E-I、E-II の電位をそれぞれ -0.9 V、-0.65 V 対 SSE に設定してあるカラム電極に 4 ml min^{-1} の速度で流すと、海水中の銅、鉛は E-I の GC 作用電極上に電析する。一定量 (例えば、240 ml) の試料液を流した後 E-I の電位を -0.9 から 0 V まで 2 mV s^{-1} で正側走査すると、電析していた鉛、銅は順次酸化溶出して E-II に送られ、ここで再び還元析出する。E-II での電解電流を時間に対して記録し、鉛、銅に対応するピークの面積を積分し、電解電流量を算出してそれぞれの

金属を絶対定量する。本法における銅、鉛の捕集効率ほぼ 100 % である。海水中の鉛の定量値は試料水の前処理法に影響される。例えば、濾過後の酸処理をしない場合は 0.2 ppb、0.1 M 酢酸処理した場合は 0.3 ppb、0.1 M 塩酸処理した場合は 1.6 ppb であった。

海水中のウランは UO_2^{2+} すなわち U (VI) である。このウランのフロークーロメトリー定量には、濃縮用カラム電極 (E-I) と二段階カラム電極 (E-II、E-III) を三方管を介して連結して用いる (Yoshida ら, 1990)。定量操作に先立って、0.25 M 硫酸ナトリウムと 10^{-3} M 硫酸の混合溶液をカラム電極に流し +1.7 V 対 SSE で 30 分間保って、濃縮用電極 E-I の GC 作用電極を酸化処理する。酸化処理した E-I の電位を -0.45 V に設定し、濾過後 0.1 M 酢酸酸性にした海水試料を $10\sim 40 \text{ ml min}^{-1}$ で 1~3 l 流し、ウランを U (IV) の水酸化物あるいは酸化物として捕集する。捕集操作終了の 10 分前より、三方管の一方から E-II、E-III に 2 M 硫酸を 0.5 ml min^{-1} で流すとともに、E-II に -0.4 V、E-III に +1.1 V を印加しておく。捕集操作が終わったところで、試料水の代わりに 0.15 M 硫酸を 1.5 ml min^{-1} で E-I \rightarrow E-II \rightarrow E-III の順に流して、E-I 上の電析物のうち硫酸可溶性のものを U (IV) として E-I から溶出させ、3 分後に E-I の電位を +0.45 V に変えて電析物のうち不溶性のものを酸化して可溶性な UO_2^{2+} として溶出させる。E-II に送られた UO_2^{2+} は U (IV) に還元されるので、全てのウランは U (IV) となり E-III に流入する。E-III では、U (IV) が U

(VI) に酸化される。E-IIIでの電解電
気量よりウランを定量する。なお、E-I
での捕集効率は $10^{-10} \sim 10^{-6}$ M のウラン
についてほぼ 100 % であり、海水中に
は本定量を大きく妨げる化学種はない。

海水中のマンガンは、カラム電極で
濃縮した後、化学発光法で定量する
(Nakayama ら, 1989)。図 12 はマンガ
ンの自動分析システムである。2 M 酢
酸 - 酢酸アンモニウム緩衝液を加え
て (海水 100 ml に 1 ml の割合)、pH
を 5 に調整した海水を試料水とする。
まず、試料水を電位 +0.2 V 対 SSE の
カラム電極に 5 ml min^{-1} の流速で 100
秒間流し流路を洗浄する。次いで、電
位を +0.9 V に変え 80 秒間電解する
と、マンガンは Mn (IV) 酸化物として
電極上に析出し、ほとんどの共存化学
種から分離される。この後、洗浄液 (純
水) を 80 秒間流し、試料水および洗
浄液送液用ポンプを停止する。溶離液
用ポンプによって溶離液を 1 ml min^{-1}
で流し、電極電位を +0.2 V にすると
マンガンは Mn^{2+} として溶出し、Kelex-
100 カラムを通過して混合室に入る。
Kelex-100 カラムではカラム電極に共
析していた不純物が完全に除去される。
混合室では 1 ml min^{-1} の流速で送ら
れてきた発光試薬溶液と混合され、反
応コイルを経て発光検出セルに導入さ
れる。溶離液は 0.01 M 過酸化水素 - 0.1M
酢酸 - 0.025 M アンモニア混合液、発
光試薬溶液は 2.5×10^{-4} M ルミノール -
0.24 M 炭酸カリウム混合液である。試
薬溶液に錯生成剤であるトリエチレン
テトラミンを加えると発光強度が 1 から
2 桁増加するとともに主要妨害イオ

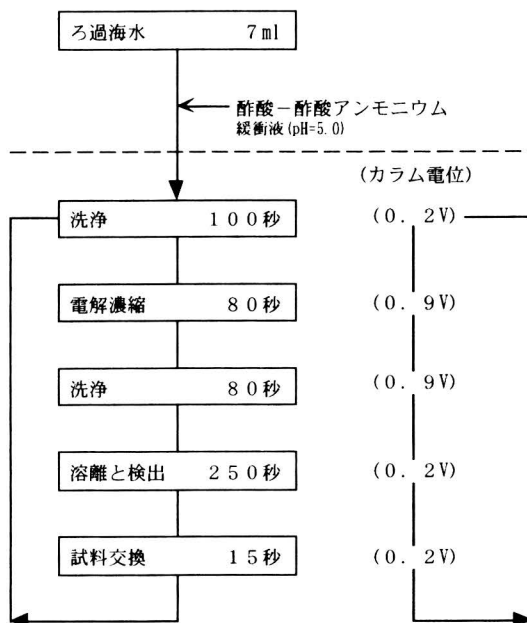


図 12. 海水中のマンガンの自動分析フ
ローチャート

ンである Co (II)、Fe (III) のマスキ
ングもできる。本システムによれば、海
水中の 100 ppt レベルのマンガンを、
5 ml の海水を試料として、1 % 以内の
精度で定量できる。

カラム電極の GC 繊維電極上に銅、亜
鉛、ウランなどの微量元素を濃縮した
後、放射化分析することも可能である
(Nakata ら, 1983)。GC 自身は放射化さ
れず、放射化される不純物の含量も少
ないからである。酢酸 - 酢酸アンモニ
ウム緩衝溶液によって pH = 7.5 にし
た海水 2 l を、電位 -1.5 V 対 SSE の
カラム電極に 4 ml min^{-1} の流速で流
した後、1 M 酢酸アンモニウム溶液を
流し、ナトリウム、塩素などの放射化
され易い共存物を洗浄する。GC 繊維
電極を取り出し、風乾後、ポリエチレ
ン袋に入れ放射化分析試料とする。別
に、金属イオン標準溶液 $50 \mu\text{l}$ を濾紙に滴

下し、乾燥させたものをポリエチレン袋に入れ参照試料とする。分析、参照両試料を気送管用カプセルの中央部に置き、中性子照射した後、1週間冷却し、試料の γ 線スペクトルをGe(Li)検出器によって測定する。銅、亜鉛、ウランの分析結果は従来の報告値と照合してほぼ合理的であることが確認されている。

5. おわりに

電気化学分析法は塩分や酸素の定量のみならず、微量成分の定量、スペシエーション、酸化状態の調整法として優れており、その自動化も容易である。また、クーロメトリーによれば、絶対定量が可能であり、他法の参照法ともなり得る。一方、電気化学分析法は今ルネッサンス期にあると言われ、本稿でも若干触れたように、新しい方法論および理論の発展段階に入っており、これらが海洋に適用される日も遠くないと考えられる。海洋化学者の多くが電気化学分析法に感心を寄せ活用すれば、強電解質溶液であり電気化学媒体である海水のキャラクタリゼーションひいては海の認識が飛躍的に深化するものと期待される。

参 考 文 献

- Bard, A. J. and L. R. Faulkner (1980) Electrode reactions with coupled homogeneous chemical reactions. In *Electrochemical methods*. Chap. 11. John Wiley & Sons. New York.
- Bruland, K. W., K. H. Coale and L. Mart (1985) Analysis of sea water for dissolved cadmium, copper and lead: An intercomparison of voltammetric and atomic absorption methods. *Mar. Chem.*, **17**, 285-300.
- Culberson, C. H. (1981) Direct potentiometry. In Whitfield, M. and D. Jagner ed. *Marine electro-chemistry. A practical introduction*. Chap. 6. John Wiley & Sons, New York.
- Deng, J. (1974) A study of the polarographic catalytic current of tungsten-chlorate system. *Acta Sc. Nat. Univ. Fudan*, **3**, 66-70.
- Dittmar, W. (1885) Composition of ocean water. In *Report on the scientific results of the voyage of H.M.S. Challenger during the years 1872-1876. Physics and Chemistry. Vol. 1*. Her Majesty's Stationary Office. London.
- Fujinaga, T. and S. Kihara (1977) Electrolytic chromatography and coulopotentiography. - A rapid electrolysis at the column electrode used for the preparation, separation, condensation and estimation of trace and/or unstable substances. *CRC Critical Rev. Anal. Chem.*, **6**, 223-254.
- Fujinaga, T. (1982) Recent advances in analytical potentiometry with ion-selective electrodes. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A 305**, 631-644.
- Fujinaga, T., S. Kihara and Z. Yoshida (1982) Voltammetric interpretation of potential at ion-selective electrode using current-scan polarography at aqueous/organic solutions interface. *Bunseki*

- kagaku*, **31**, E301-E304.
- 藤永太一郎、木原壮林 (1984) 新イオン電極反応論 (I) . *化学*, **39**, 761-765.
- Fujinaga, T. and T. Kimoto (1984) The Polished Precipitate Electrode: A New Voltanmetric Method with the Solid Electrode, *Talanta*, **31**, 720-722.
- Girault, H. H. T. and D. J. Schiffrin (1989) Electrochemistry of liquid-liquid interface. In A. J. Bard ed. *Electroanalytical chemistry*. Vol. 15. Dekker, New York.
- Grasshoff, K., F. Culkin, L. P. Fofonoff, W. Kroebel, E. L. Lewis, O. Mamayev, M. Menache, F. Millero, A. Poisson and C. K. Ross (1978) Eighth report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards, held Woods Hole, U. S. A., 23-25, May 1977. *UNESCO Tech. Rep. Mar. Sci.*, No. 28, p. 35.
- Grassoff, K. (1981) The electrochemical determination of oxygen. In Whitfield, M. and D. Jagner ed. *Marine electro-chemistry. A practical introduction*. Chap. 9. John Wiley & Sons, New York.
- 平岡道夫、柳田博明、小原正明、吉賀憲司編著 (1984) ホスト・ゲストケミストリー. 講談社.
- 平田 寛 (1987) 新機構 pH 計測装置の実際. *PPM*, 18, No. 8, 14-23.
- 堀 智孝、伊藤忠史、岡崎 敏、藤永太一郎 (1981) フロークーロメトリーによる天然水中の溶存ケイ酸の定量. *分析化学*, **30**, 582-587.
- Hori, T and T. Fujinaga (1983) Electrolytic reduction of molybdophosphate in aqueous acetonitrile and its application to flow-coulometric determination of orthophosphate. *Talanta*, **30**, 925-931.
- 藤嶋 昭、相沢益男、井上 徹 (1984) 電気化学測定法. 技報堂出版.
- Izutsu, K., T. Nakamura, R. Takizawa and H. Hanawa (1983) Voltammetry at a trioctylphosphine oxide-coated glassy carbon electrode and its use for the determination of trace uranyl ions after preconcentration. *Anal. Chim. Acta*, **149**, 147-155.
- Izutsu, K., T. Nakamura and T. Ando (1983) Voltammetric determination of uranium in sea water after preconcentration on the trioctyl- phosphine oxide-coated glassy carbon electrode. *Anal. Chim. Acta*, **152**, 285-288.
- Jagner, D. (1981) Potentiometric titration. In Whitfield, M. and D. Jagner ed. *Marine electro- chemistry. A practical introduction*. Chap. 7. John Wiley & Sons, New York.
- 木原壮林 (1973) カラム電極を用いる電気分析化学. *分析化学*, **22**, 1642-1652.
- Kihara, S., Z. Yoshida and T. Fujinaga (1982) Current-scan polarography at the aqueous/organic solutions interface. *Bunseki Kagaku*, **31**, E 297- E300.
- Kihara, S. and Z. Yoshida (1984) Voltammetric interpretation of the potential at an ion- selective electrode based on current-scan polarograms observed at the aqueous/organic solution interface. *Talanta*, **31**, 789-797.
- 木原壮林、藤永太一郎 (1984) 新イオン電極反応論 (II) . *化学*, **39**, 840-845.
- Kihara, S., M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani, M. Matsui and Z. Yoshida (1986) Fundamental factors in the po-

- larographic measurement of ion transfer at the aqueous/ organic solution interface. *Anal. Chem.*, **58**, 2954-2961.
- Kihara, S., M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura and M. Matsui (1986) The transfer of anions at the aqueous/organic solutions interface studied by current-scan polarography with the electrolyte dropping electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 147-159.
- Kihara, S., M. Suzuki, M. Sugiyama and M. Matsui (1988) The transfer of carboxylate and sulphonate anions at aqueous/organic solutions interface studied by polarography with the electrolyte solution dropping electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 109-122.
- 藤永太一郎、紀本岳志 (1986)、海洋の化学成分連続分析法の進歩、海洋化学研究 **1**、4~20.
- 木原壮林、鈴木みつ子、小倉 薫、白井 理、松井正和 (1990) イオン選択性電極における選択性の液々界面ボルタンメトリーに基づく解釈. 分析化学, **39**, 661-669.
- 澤本博道 (1992) 吸着ストリッピングボルタンメトリー海洋化学研究 **6**、45~48.
- Kolthoff, I. M. and S. Kihara (1977) Voltammetric determination of ultra-traces of albumin, cysteine and cystine at the hanging mercury drop electrode. *Anal. Chem.*, **49**, 2108-2109.
- Koryta, J. (1972-1990) Theory and application of ion-selective electrodes. Part 1-8. *Anal. Chim. Acta*, **61**, 329 (1972). **91**, 1 (1977). **111**, 1 (1979). **139**, 1 (1982). **159**, 1 (1984). **183**, 1 (1986). **206**, 1 (1988). **233**, 1 (1990).
- Moody, G. J. and J. D. R. Tomas (1971) *Selective Ion sensitive electrode*. Merrow Publishing, Watford Herts. 宗森 信、日色和夫訳 (1977) イオン選択性電極. 共立出版.
- 中田隆二、岡崎 敏、藤永太一郎 (1980) グラッシーカーボン・カルム電極をセンサーとするクーロポテンシヨ グラフィー, 日化, **1980**, 1615-1620.
- Nakata, R., S. Okazaki, T. Hori and T. Fujinaga (1983) Collection of trace metals from sea water by column electrolysis for neutron activation \dot{E}_i -spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **149**, 67-75.
- Nakata, R., M. Terashita, A. Nitta and K. Ishikawa (1990) Spectrophotometric or coulometric determination of nitrate with an electro-chemical reducer using flow injection. *Analyst*, **115**, 425-430.
- Nakayama, E., T. Kimoto and S. Okazaki (1985) Automatic determination of iodine species in natural water by a new flow-through electrode system. *Anal. Chem.*, **57**, 1157-1160.
- 中山英一郎、岡崎 敏 (1987) 海洋電気分析化学. ぶんせき, **1987**, 296-302.
- Nakayama, E., K. Issiki, Y. Sohrin and H. Karatani (1989) Automated determination of manganese in sea water by electrolytic concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.*, **61**, 1392-1396.
- Nicholson, R. S. and I. Shain (1964) Theory of stationary electrode polarography.

- Anal. Chem.*, **36**, 706-723.
- 大塚利行 (1990) 油水界面イオン移動に基づく新しいイオン分析法. *化学と工業*, **43**, 184-188.
- Senda, M., T. Kakiuchi and T. Osakai (1991) Electrochemistry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions. *Electrochim. Acta*, **36**, 253-292.
- Sohrin, Y., K. Isshiki, E. Nakayama, S. Kihara and M. Matsui (1989) Simultaneous determination of tungsten and molybdenum in seawater by catalytic current polarography after preconcentration on a resin column extraction. *Anal. Chim. Acta*, **218**, 25-35.
- Turner, D. R., A. G. Dickson and M. Whitfield (1980) Water-rock partition coefficients and the composition of natural waters - a reassessment. *Mar. Chem.*, **9**, 211-218.
- Valenta, P. (1981) G. G. Leppard ed. *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*. Plenum. New York.
- van den Berg, C. M. G. (1989) Electroanalytical chemistry of sea-water. In J. P. Riley ed. *Chemical oceanography*, Vol. 9, Chap. 51. Academic Press, Oxford.
- Vydra, F., K. Stulik and E. Julakova (1976) *Electrochemical stripping analysis*. John Wiley & Sons. New York.
- Wang, J. (1989) Voltammetry following non-electrolytic preconcentration. In A. J. Bard ed. *Electroanalytical chemistry*. Vol. 15. Dekker, New York.
- Wightman R. M. and D. O. Wipf (1989) Voltammetry at ultramicroelectrodes. In A. J. Bard ed. *Electroanalytical chemistry*. Vol. 16. Dekker, New York.
- Whitfield, M. (1981) The world ocean - mechanism or machination? *Interdiscipl. Sci. Rev.*, **6**, 20- 45.
- Whitfield, M. and D. Jagner ed. *Marine electro-chemistry. A practical introduction*. John Wiley & Sons, New York.
- Whitfield, M. (1975) The electroanalytical chemistry of sea water. In J. P. Riley and G. Skirrow ed. *Chemical oceanography*, Vol. 4, Chap. 20. Academic Press, London.
- Wilson, T. R. S. (1975) Salinity and the major elements of sea water. In J. P. Riley and G. Skirrow ed. *Chemical oceanography*, Vol. 1, Chap. 6. Academic Press, London.
- Wilson, T. R. S. (1981) Conductivity. In Whitfield, M. and D. Jagner ed. *Marine electrochemistry. A practical introduction*. Chap. 5, John Wiley & Sons, New York.
- Yoshida, Z. and S. Kihara (1985) Anodic stripping voltammetry at a nickel-based mercury film electrode. *Anal Chim. Acta*, **172**, 39-47.
- Yoshida, Z., H. Aoyagi and S. Kihara (1990) Stripping coulometry of trace amount of uranium with twin column electrodes of glassy carbon fibers. *Proc. Internat. Trace Analysis Sympo. '90*. 439-442.