



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	反応波を利用する溶出ポルタンメトリーの分析化学的研究
Author(s)	田中, 俊逸
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	乙第3239号
Issue Date	1987-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32563
Type	doctoral thesis
File Information	3239.pdf



主 論 文

反 応 波 を 利 用 す る 溶 出
ポ ル タ ン メ ト リ ー の
分 析 化 学 的 研 究

田 中 俊 逸

目 次

第 1 章	序 論		1
	文 献		8
第 2 章	溶出ボルタンメトリー概説と実験		
2. 1	溶出ボルタンメトリーの概要		10
2. 2	溶出ボルタンメトリーの原理		12
2. 3	実 験 (装置と試薬)		17
	文 献		30
第 3 章	銅の溶出ボルタンメトリーに与える ヨウ化物イオンの効果		
3. 1	結 言		31
3. 2	直流電位掃引による銅の溶出波に与える ヨウ化物イオンの増感効果		33
3.2.1	銅の溶出波に与えるヨウ化物 イオンの影響		33
3.2.2	基礎的条件の検討		35
3.2.3	共存物質の影響		36
3.2.4	銅とビスマスの溶出波の分離		39
3. 3	微分パルス法による銅の溶出波に与 えるヨウ化物イオンの増感効果		42
3.3.1	銅の溶出波に与えるヨウ化物 イオンの影響		42

3.3.2	基礎的條件の検討	44
3.3.3	検量線と精度	46
3.3.4	共存物質の影響	46
3.3.5	塩化物イオンの影響の除去	50
3.4	結語	53
	文献	55
第4章 チオ尿素、システイン共存下での		
銅の溶出ボルタンメトリー		
4.1	緒言	56
4.2	チオ尿素共存下での銅の溶出 ボルタンメトリー	58
4.2.1	種々の配位子共存下での銅の溶出波	58
4.2.2	基礎的條件の検討	60
4.2.3	滴下銅アマルガム電極による電気 毛管曲線	68
4.2.4	検量線と精度	70
4.2.5	共存物質の影響	70
4.3	システイン共存下での銅の溶出 ボルタンメトリー	73
4.3.1	銅の溶出波に与えるシステインの 影響	73
4.3.2	基礎的條件の検討	76
4.3.3	検量線と精度	80
4.3.4	共存物質の影響	83
4.3.5	推定される電極反応機構	85

4. 4	結 語	 88
	文 献	 89
第 5 章 銅アマルガム電極を用いるシステイン の溶出ボルタンメトリー		
5. 1	緒 言	 90
5. 2	銅の溶出波に与えるシステインの影響	 92
5. 3	銅アマルガム中の銅濃度の影響	 95
5. 4	前電解電位の影響	 97
5. 5	検量線と精度	 99
5. 6	共存物質の影響	102
5. 7	結 語	104
	文 献	105
第 6 章 溶出ボルタンメトリーを用いる錯滴定法 における界面活性剤の効果		
6. 1	緒 言	106
6. 2	滴定操作法	108
6. 3	溶出ボルタンメトリーを用いる錯滴定法 における滴定曲線と錯生成定数の評価	108
6. 4	銅(Ⅱ)-E D T A系の滴定曲線	112
6. 5	銅(Ⅱ)-N T A系の滴定曲線	120
6. 6	E D T AとN T Aの滴定結果	124
6. 7	結 語	124
	文 献	127
第 7 章 接触水素波を用いる溶出ボルタンメトリー		
7. 1	緒 言	129

7. 2	接触水素波を用いたリボ酸, リボアミド の溶出ボルタンメトリー	132
7.2.1	緒言	132
7.2.2	リボ酸, リボアミドによる接触水 素波	133
7.2.3	リボ酸, リボアミドの吸着濃縮	135
7.2.4	コバルト(Ⅱ)濃度の影響	137
7.2.5	濃縮時間, リボ酸, リボアミド 濃度とピーク電流値との関係	140
7.2.6	他の金属イオン共存下での接触水 素波	145
7.2.7	共存物質の影響	145
7. 3	接触水素波を用いるチオ尿素, チオアセ トアミドの溶出ボルタンメトリー	148
7.3.1	緒言	148
7.3.2	チオ尿素, チオアセトアミドによ る接触水素波	148
7.3.3	溶出ボルタンメトリーによる検討	152
7.3.4	チオ尿素, チオアセトアミドの定量	155
7. 4	結語	160
	文献	162
第 8 章	総括	164

略 語 表

ASV	Anodic Stripping Voltammetry
BSA	Bovine Serum Albumin
CAE	Copper Amalgam Electrode
CSV	Cathodic Stripping Voltammetry
DCAE	Dropping Copper Amalgam Electrode
DME	Dropping Mercury Electrode
DPP	Differential Pulse Polarography
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
HMDE	Hanging Mercury Drop Electrode
NTA	Nitrirotriacetic acid
PVA	Polyvinylalcohol
SCE	Saturated Calomel Electrode
SDS	Sodium Dodecylsulfate

第 1 章

序 論

環境や生体試料中の痕跡成分に関する関心が高まるにつれ、これらの高感度、高精度な分析法の必要性が増大している。このうち超微量金属イオンの有力な定量法として、放射化分析法、原子吸光法など多くの優れた方法があるが、電気化学的分析法においても、種々の高感度ポーラログラフイーやボルタンメトリーが開発され、応用されている。溶出ボルタンメトリーもこの様な高感度な電気化学的分析法の一つであり、ppb またはそれ以下の有害重金属イオンや生体関連物質の有用な定量法として注目されている。

この方法は、濃縮過程 (Deposition Process) と溶出過程 (Stripping Process) からなり、目的物質を一定電位で電極に濃縮した後、電位を掃引して溶出させ、このとき得られるボルタモグラムの還元電流あるいは酸化電流を測定することによって目的物質を定量しようとするも

のであり、濃縮過程を含むために通常のポーラログラフ
ィーの100倍から1000倍の感度を有する。また数元素の
同時定量も可能であり、しかもポテンシオスタットや簡
単なポーラログラフ装置などの安価な装置で容易に高感
度が得られるなど多くの利点を有している[1-5]。

溶出ボルタンメトリーは、このように高感度で簡便な
分析法でありしかも装置も安価であるが、この方法にも
次のような問題点を指摘することができる。1) 溶出ボ
ルタンメトリーの感度も他のボルタンメトリーと同様、
容量性電流によって規制されること。2) 低濃度試料に
おける測定のためには十分な濃縮時間が必要となるが、
長時間の電解は水銀電極内部へ金属を拡散させ、溶出時
の溶出を不完全にすること。3) 数種の金属イオンが共
存する場合、電極上で金属間化合物を生成し妨害し合う
ことや、電極に吸着する界面活性剤のような物質による
妨害が比較的大きいことなどが上げられる。さらには4)
金属によってその感度は一律ではなく、吊り下げ水銀滴
電極(Hanging Mercury Drop Electrode; HMDEと略す)を
用いた場合水銀への溶解度の小さい金属では濃縮効率が
低く感度が悪くなってしまう。

これらの問題点の解決のためこれまで様々な改良が加
えられ、特に感度向上のために多くの努力が払われてき
た[6-8]。

ポーラログラフィーやボルタンメトリーにおける感度
は、一般に目的成分による拡散電流(i_d)またはピーク電

流値 (i_o) と残余電流 (i_r) によって規制される。すなわち、 i_d , i_o が大きくなるほど、また i_r が小さくなるほど感度は増加する。溶出ボルタンメトリーにおいても i_o を大きくするか、 i_r を小さくすることによって感度の向上が達成しうる。溶出ボルタンメトリーにおける i_o の増加は最も簡単には濃縮時間の増加によって得られる。しかし、この方法は、先にも述べたように、HMDEを用いたとき電極内部への目的金属の拡散をおこし、溶出を不完全とし、また溶出ピークの分離の低下をもたらす。しかも目的成分と同様不純物によるピーク電流値の増大をもたらしたり、また分析に長時間を要するなど問題が多い。

HMDEに代えて、白金や炭素からなる固体電極を用いると、還元された金属は電極表面に留まり、溶出の不完全さをある程度改善することができる。しかも電極自体を速かに回転することができ、濃縮効率も向上する。しかし、これらの固体電極は水銀電極と比較して水素過電圧が小さく、使用できる電位幅が制限され、また比較的残余電流が大きいなどの欠点を有する。そのため炭素電極等に水銀薄膜をつけた水銀薄膜電極 (Thin Film Mercury Electrode) が考案され [9]、この電極は水銀電極と固体電極の性質を合わせ持った電極として広く用いられている。試料溶液に水銀イオンを添加して水銀薄膜生成を目的金属イオンの濃縮と同時に行う方法は *in situ* 水銀薄膜電極と呼ばれ、極めて薄い水銀薄膜を形成することができ、HMDEよりも感度、ピークの分解能に優れたものと

なっている[10,11].

溶出ボルタンメトリーにおける感度向上のもう一つの方法はボルタンメトリーの残余電流(i_r)を減少させることである。ボルタンメトリーで観察される残余電流は支持電解質溶液に含まれる不純物による拡散電流と容量性の電流からなる。このうち容量性電流は、電極-溶液界面の電気二重層の充電のために流れる電流であり、電位掃引を伴うボルタンメトリー測定においては避けることのできないものである。この容量性電流の除去のため、Tast Polarography, NormalあるいはDifferential Pulse Polarographyなどの高感度ポーラログラフイー法が開発されており、このような高感度ポーラログラフイーを溶出ボルタンメトリーの溶出時の電位掃引に用いることによって容量性の電流を除去でき感度を向上させることができる[12-14]。その他、残余電流をコンピューターに記憶し、同一条件で測定した溶出ボルタモグラムから差し引く方法[15]、双電極[16]、回転ディスク・リング電極[17]を用いて容量性電流を除去する方法が試みられている。

以上述べた感度向上法は濃縮過程における濃縮効率の改善に基づくものと溶出過程における容量性電流の除去に基づくものであり、いずれも機器的改良や特別の電極の使用を必要とする。これらの方法とは異なる感度向上法が幾つか報告されている。試料溶液に適当な沈澱剤や吸着剤、配位子剤を添加し、これらと目的成分との間で

難溶性化合物や電極への吸着性を持つ錯体を生成させ、濃縮効率と選択性を向上させようとするものである[18-21]。これらの方法はその後、修飾電極を用いる溶出ボルタンメトリーへと発展している。また、適当な配位子剤を添加することによって溶出時の電極反応の可逆性を高め、ピーク電流値の増大やピーク電位を移動させることによって感度を向上させる方法や、接触波などの反応波を溶出ボルタンメトリーに導入することによってピーク電流値を増大させる方法も検討されている[22-25]。これらの方法では機器的な改良を伴わずに簡単に感度の向上が得られ、しかも選択的もしくは特異的な反応を用いるので目的物質のみのピーク電流値を増大することができ、選択性も優れたものとなる可能性があり極めて興味深い。

本研究は、溶出ボルタンメトリーの感度と選択性のさらなる向上と、その適用範囲の拡大をはかり、簡便で高感度、高精度な分析法を確立することを目的とし、特に濃縮過程、溶出過程において種々の反応波の導入を試み、これを幾つかの系に適用してその有用性を明らかにするとともに、感度、精度に優れた定量法を確立したものである。すなわち、1) 銅の溶出ボルタンメトリーにおいてヨウ化物イオンやシステインなどの配位子剤の添加によって溶出過程に反応波を生じさせ、溶出波を増大させる方法、2) 溶出ボルタンメトリーを用いる有機キレー

ト剤の錯滴定法において、界面活性剤を添加することによって金属錯体の電極表面における解離を抑制し滴定曲線の終点を明瞭化する方法、3) 接触的な水素発生を生じる触媒物質を電極上に濃縮し、この時の接触水素波を測定することによって、ピーク電流値を飛躍的に増大させ極微量の触媒物質を定量する方法などについて検討した。あわせて、この反応波の電極反応機構について若干の考察を試みた。

以下、本研究の概要を簡単に述べる。

第1章では、序論として溶出ボルタンメトリーにおける感度向上法を概観し、その利点と問題点を指摘しつつ、本研究の目的を示す。

第2章では、溶出ボルタンメトリーについての概要とその原理、装置について概説するとともに、本研究に用いた装置、電極、試薬等について述べる。

第3章から第7章は、研究内容を詳述したものである。

第3章では、銅の溶出波がヨウ化物イオンの共存によって増大することを利用する銅(II)の溶出ボルタンメトリーについて検討し、この波をビスマスの波との分離、塩化物イオンによる妨害の除去へ利用する方法を開発した。

第4章では、チオ尿素、システインによる銅(II)の溶出波の増感効果について検討し、その電極反応機構について考察するとともに、この波を用いる銅(II)の高感度

な定量法について述べる。

第5章では、システインが銅(II)錯体として電極上に吸着することを利用するシステインの溶出ボルタンメトリー法について述べる。すなわち、あらかじめ作成した銅アマルガムを吊り下げ電極として用い、システインを銅(II)-システイン錯体として電極上に吸着濃縮した後、銅(II)-システインから水銀(II)-システインへ変換するときの波を用いて極微量のシステインを定量する方法を開発した。

第6章では、溶出ボルタンメトリーを終点認知に用いる銅(II)によるエチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸の錯滴定法において、これらの金属錯体の電極表面における解離の問題を取り上げ、この解決法として界面活性剤の利用について検討した結果について述べる。

第7章では、接触水素波の溶出ボルタンメトリーへの導入について検討した。すなわち、リボ酸、リボアミドの電極への吸着性を利用して、これらの物質を電極上に濃縮し、これをコバルトを含むアンモニア緩衝溶液中で電位掃引し、その際発生する接触水素波を利用して、極微量のリボ酸、リボアミドを定量する方法を開発した。また、鉄(III)共存下でのチオ尿素、チオアセトアミドが示す接触水素波を用いて、微量のチオ尿素、チオアセトアミドを定量する方法を開発した。

第8章は、本研究の総括である。

文 献

1. R.Neeb, "Inverse Polarographie und Voltammetrie", Verlag Chemie (1969).
2. E.Barendrecht, "Electroanalytical Chemistry", Edited by A.J.Bard, Vol.2, Marcel Dekker, New York (1967).
3. 三輪智夫、水池 敦, ぶんせき、356 (1975).
4. W.M.Peterson, R.V.Wong, American Laboratory, 116(1981).
5. W.D.Ellis, Chem. Edu., 50, A131 (1973).
6. J.Wang, " Stripping Analysis", VCH Publishers (1985).
7. 伊豆津公祐、野村俊明, 化学, 31,385 (1975).
8. 伊豆津公祐, "トレースアナリシス", 化学増刊78, 化学同人 (1978).
9. T.M.Florence, J.Electroanal.Chem., 26, 293 (1970).
10. idem, ibid, 27, 273 (1970).
11. W.Lund, M.Salberg, Anal.Chim.Acta, 76, 131 (1975).
12. H.Siegermann, G.O'Dom, American Laboratory, 4 (1972).
13. G.E.Batley, T.M.Florence, J.Electroanal.Chem., 55, 23 (1974).
14. A.M.Bond, Anal.Chim.Acta, 74, 163 (1975).
15. L.Kryger, D.Jagner, H.J.Skov, J.Electroanal.Chem., 78, 241 (1975).
16. L.Sipos, S.Kozar, I.Kontusic, M.Branica, ibid, 87, 347 (1977).
17. D.C.Johnson, R.E.Allen, Talanta, 20, 305 (1973).

18. Kh.Z.Brainina, "Stripping Voltammetry in Chemical Analysis", John, Wiley and Sons, New York (1974).
19. H.Sohr, L.Leibetrau, Fresenius' Z.Anal.Chem., 219, 409 (1966).
20. K.Izutsu, T.Nakamura, T.Oku, 日化誌, 1656 (1980).
21. H.Sawamoto, J.Electroanal.Chem., 113, 301 (1980).
22. E.D.Moorhead, P.H.Davis, Anal.Chem., 47, 622 (1975).
23. A.W.Mann, R.L.Deutsher, Analyst, 101, 652 (1976).
24. A.Ciszewski, Z.Lukaszewski, Anal.Chim.Acta, 141, 51 (1983).
25. I.M.Kolthoff, S.Kihara, Anal.Chem., 49, 2108 (1977).

第 2 章

溶出ボルタンメトリー概説と実験

2. 1 溶出ボルタンメトリーの概要

溶出ボルタンメトリーは、ストリッピング・ボルタンメトリー (Stripping Voltammetry)あるいはストリッピング・アナリシス (Stripping Analysis)と呼ばれ、これは溶出過程におけるボルタンメトリー測定に由来している。また、ポーラログラフィーで用いる反応の逆反応の電流を測定することから Inverse Polarography と呼ばれることもある。

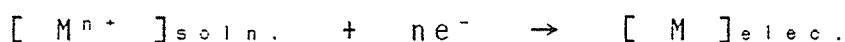
溶出ボルタンメトリーは 1920 年代に Heyrovskyによって創始されたポーラログラフィーの発展 [1-3]と密接に関係しているが、溶出ボルタンメトリーの直接的な開発は Zbinden が 1931年に、白金電極を用いた銅の電解重量法を行う際、銅濃度が低いと精度よく重量を測定できないことから、銅が電極から溶出するときの酸化電流を定量に用いたことによっている [4]。しかし、固体

電極の取扱いの困難さや、電極の再現性の問題があって、この後 20 年間はあまり多くの研究は行われなかった。1950 年代となって、作用電極に対する改良が進められ、簡便で再現性に優れた吊り下げ水銀滴電極や水銀薄膜電極が開発され [5-9]、1960 年代には Reinmuth, Shain らが吊り下げ水銀滴電極、水銀薄膜電極に対する溶出ボルタンメトリーの理論的取扱いを示し [10-12]、高感度分析法の要望とあいまって急速に発展してきた。

溶出ボルタンメトリーは当初重金属イオンの高感度な分析法として発展してきた。この方法は目的金属イオンを作用電極上に金属あるいはアマルガムとして還元濃縮し、これを酸化溶出する際にボルタンメトリー測定を行うため陽極溶出ボルタンメトリー (Anodic Stripping Voltammetry: ASV と略す) と呼ばれ、現在約 30 種の金属イオンに適用されている。これに対し目的成分を電極上に濃縮後還元溶出する方法が開発され、これは陰極溶出ボルタンメトリー (Cathodic Stripping Voltammetry: CSV と略す) と呼ばれている。CSV は目的成分を電極材料との錯体や難溶性塩として濃縮するものであり、ハロゲン化物イオン [13, 14] や硫化物イオン [15]、金属オキシ酸 [16] などに適用されている。さらに電極物質と難溶性化合物を生成する有機化合物、電極への吸着性を示す電極活性な有機化合物も CSV で測定可能となり [17-19]、溶出ボルタンメトリーの適用範囲の拡大をもたらしている。

2. 2 溶出ボルタンメトリの原理

溶出ボルタンメトリは、濃縮と溶出の2つの過程よりなる。濃縮過程においては、作用電極に一定電位が印加され、一定時間溶液をかくはんしながら定電位電解が行われる。目的物質が金属イオンならば、この時金属イオンは還元されて金属あるいはアマルガムとして固体電極、水銀電極上に濃縮される。この過程での電極反応式は次のように示すことができる。



濃縮過程は本法の特徴である高感度をもたらす重要な過程である。この過程では一定時間定電位電解が行われるため前電解過程 (Deposition Process) とも呼ばれ、再現性のよい結果を得るためには濃縮時間、かくはん速度など測定条件の正確な制御が必要となる。溶液のかくはんには通常マグネティック・スターラーが用いられるが、固体電極を用いる場合には電極自体を回転させる場合もある。前電解時に作用電極に印加される電位は前電解電位 (Deposition Potential) と呼ばれ、目的物質によって最適電位を選択する必要がある。通常その物質の酸化還元電位 (実際にはポーラログラフィーにおける半波電位 $E_{1/2}$) より 0.3 ~ 0.5 V 負側の電位が選ばれる。この時電極には限界電流が流れ、最大の電解効率が得られる。

溶液中の金属イオン濃度を C_b とした時, この限界電流 (i_l) は次のように表わすことができる.

$$i_l = \frac{n F A D}{\delta} C_b \quad (2-1)$$

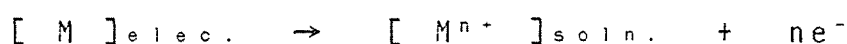
ここで, n は反応に関与する電子数, F はファラデー定数, A は電極表面積, D は拡散定数, δ は拡散層の厚さである. この拡散層の厚さ (δ) は経験的に次のように示される.

$$\delta = \frac{K}{U^a} \quad (2-2)$$

U は対流速度, K , a はそれぞれ対流形, 電極の幾何学的特性によって決まる定数である. 溶液のかくはんによる対流速度の増加は拡散層の厚さを減少させ, 結果として限界電流の増加をもたらす. 溶出ボルタンメトリーにおいて電解中に濃縮される金属量は, 溶液中の金属量の 0.5~5% 程度である. そのため溶液中の金属イオンの濃度 (C_b) は前電解過程の間にほとんど変化しないとすることができ, 前電解時間 t_d の間に流れる全電気量は $i_l \times t_d$ となる. HMDE 中の金属濃度 C_e は電極の体積を V_{Hg} とすると, 次のように表わすことができる.

$$C_e = \frac{i_l t_d}{n F V_{Hg}} \quad (2-3)$$

一定時間前電解の後、かくはんを止め溶液を静置する。これは、電極中の金属濃度を均一にするとともに、これに続く溶出過程を対流のない静止溶液中で行うためである。この間、電極には濃縮過程と同じ電位が印加されており、わずかながら拡散による電解が起こっている。次に作用電極の電位を正方向に掃引して、濃縮過程で還元された電極中の金属を再酸化して溶出させる。この過程を溶出あるいはストリッピング過程といい、電極反応式は次のように示すことができる。



溶出時におけるピーク電流値 (i_p) は Shain, Reinmuth らによって理論的考察がなされ、HMDE を用いた時の直流の電位掃引に対しては次の式で表わすことができる。

$$i_p = Da^{1/2} n t_d C_b (k_1 r_0 n^{1/2} v^{1/2} - k_2 D^{1/2}) \quad (2-4)$$

ここで k_1 , k_2 は比例定数であり D_a はアマルガム中の金属の拡散定数、 v は電位掃引速度である。ピーク電流値は溶液中の金属イオン濃度に比例し、また、前電解時間にも直接比例する。この時のピーク電位 (E_p) はポーラログラフイーにおける半波電位 ($E_{1/2}$) と、次のような関係があり、

$$E_0 = E_{1/2} - 1.1RT/nF \quad (2-5)$$

金属イオンの濃度，電位掃引速度に依存せず，そのため金属イオンの定性に用いることができる．また，溶出過程における電位-電流曲線（溶出曲線，溶出ボルタモグラム）のピーク高，あるいはピーク面積から目的イオンの定量を行うことができる．

溶出ボルタンメトリーの全操作過程における電極電位，及び電流の時間との関係は Fig.2.2.1 に示される．

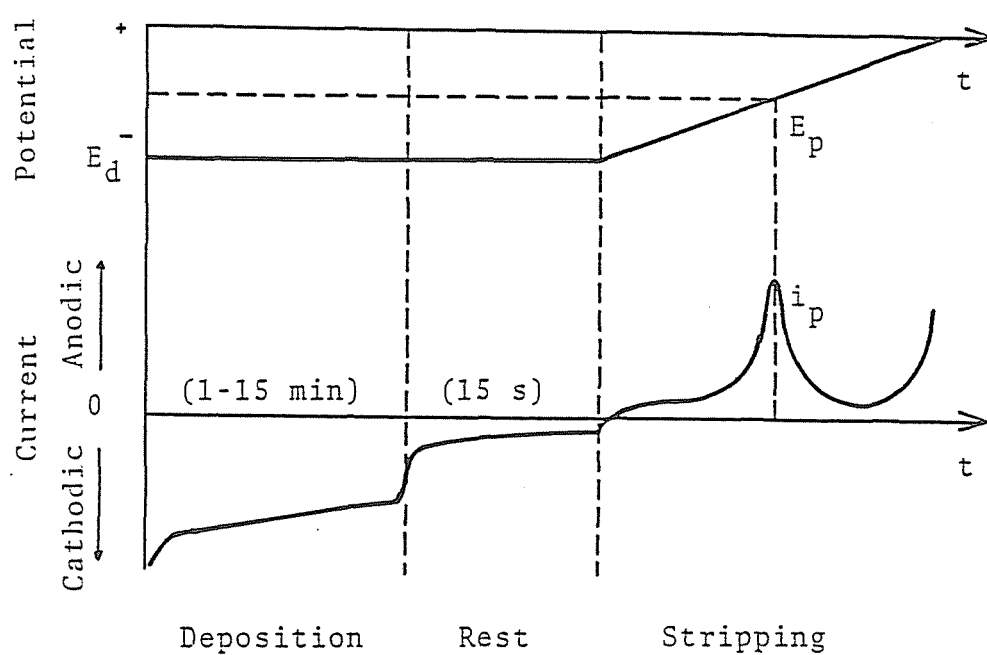


Fig. 2.2.1 Principle of stripping voltammetry.

(Relation between potential and current in each process of stripping voltammetry.)

2. 3 実 験

装 置

溶出ボルタモグラムの測定に用いた装置の概略図を Fig.2.3.1 に示す. 電極系は作用電極, 参照電極, 対極からなる三電極とし, 前電解過程における一定電位の印加, 溶出過程における電位掃引及びボルタンメトリーの測定には, Princeton Applied Research(PAR)社製のポーラログラフィック・アナライザー 174 A を用いた. ボルタモグラムの記録には Houston Instrumental Co. Omni-graphic 2000H X-Y 記録計を用いた. 前電解時間, 静止時間などの時間の測定は主にストップウォッチにより行ったが, 一部は PAR 315 コントローラーにより自動測定を行った. また測定の際の温度は 25 ± 0.1 °C に調整された.

作用電極 (Working Electrode)

作用電極は主に Metrohm 社製 E 410 HMDE を用いた. この電極は水銀を充填した中にスクリー・マイクロメーターによって白金スピンドルを押し込み, 一定の大きさの水銀滴をガラス製の毛管の先端に吊り下げるものである. 電極の表面積は水銀滴の重量から計算により求めた. Table 2.3.1 に示すように 5 回の測定による電極の平均表面積は $(2.28 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ であり, その

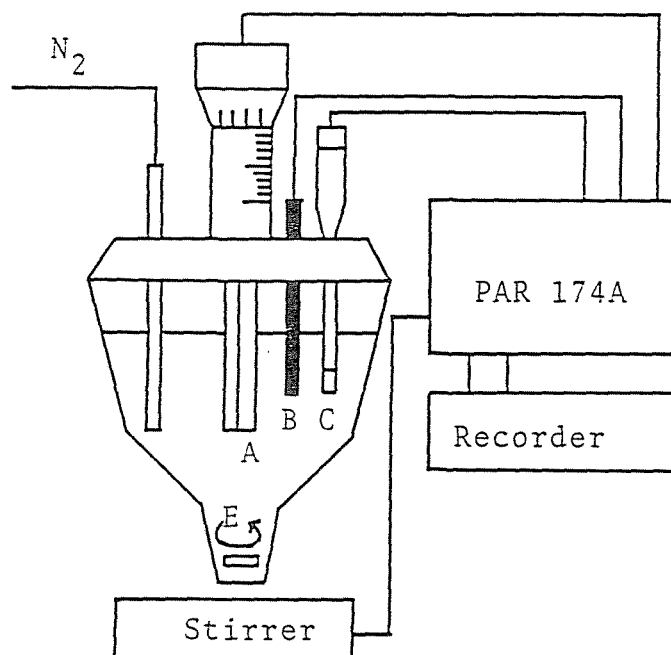


Fig. 2.3.1 Diagram of apparatus for stripping voltammetry.

- A: Working electrode
- B: Counter electrode
- C: Reference electrode
- E: Stirrer bar

Table 2.3.1 Surface area of HMDE.

Weight of 5 drops (mg)	Weight of one drop (mg)	Radius (10^{-2} cm)	Surface area (10^{-2} cm ²)
217	43.4	4.24	2.29
219	43.8	4.26	2.28
217	43.4	4.24	2.29
219	43.8	4.26	2.28
215	43.0	4.23	2.24
Average			2.28
R.S.D.			0.91 (%)

時の相対標準偏差値は 0.91 % であった。

参照電極 (Reference Electrode)

参照電極は飽和カロメル電極 (SCE)を用いた。本研究中における電位はすべて SCE に対してのものである。なお 1 M の硝酸カリウムの入った中間セルを用いることによって塩化物イオンによる汚染を防いだ。

対極 (Counter Electrode)

対極として白金線をコイル状に巻いたもの、またはグラッシー・カーボン棒を用いた。

電解セル

電解セルとして PAR 社製の ASV 用セルを用いた。前電解時における溶液のかくはんは、マグネティック・スターラーとテフロン被覆した回転子によって行った。

この装置により、溶出ボルタンメトリー測定における基礎的条件について検討した結果を以下に示す。試料として $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ の $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ を含む 0.1 M 酢酸緩衝溶液を用い、これを -1.2 V で 1 分間前電解した後、直流法 (DC) および微分パルス法 (DPP) で電位を掃引した時の溶出ボルタモグラムの Fig. 2.3.2 に示す。この時の平均ピーク電流値と相対標準偏差値を Table 2.3.2 に示す。直流法では $\text{Cd}(\text{II})$ と $\text{Pb}(\text{II})$ のピークの分離が不完全であるが、微分パルス法では完全に分離されている。各金属イオンのピーク電流値の精度は直流法では約 4%, 微分パルス法では 3~4% であった。

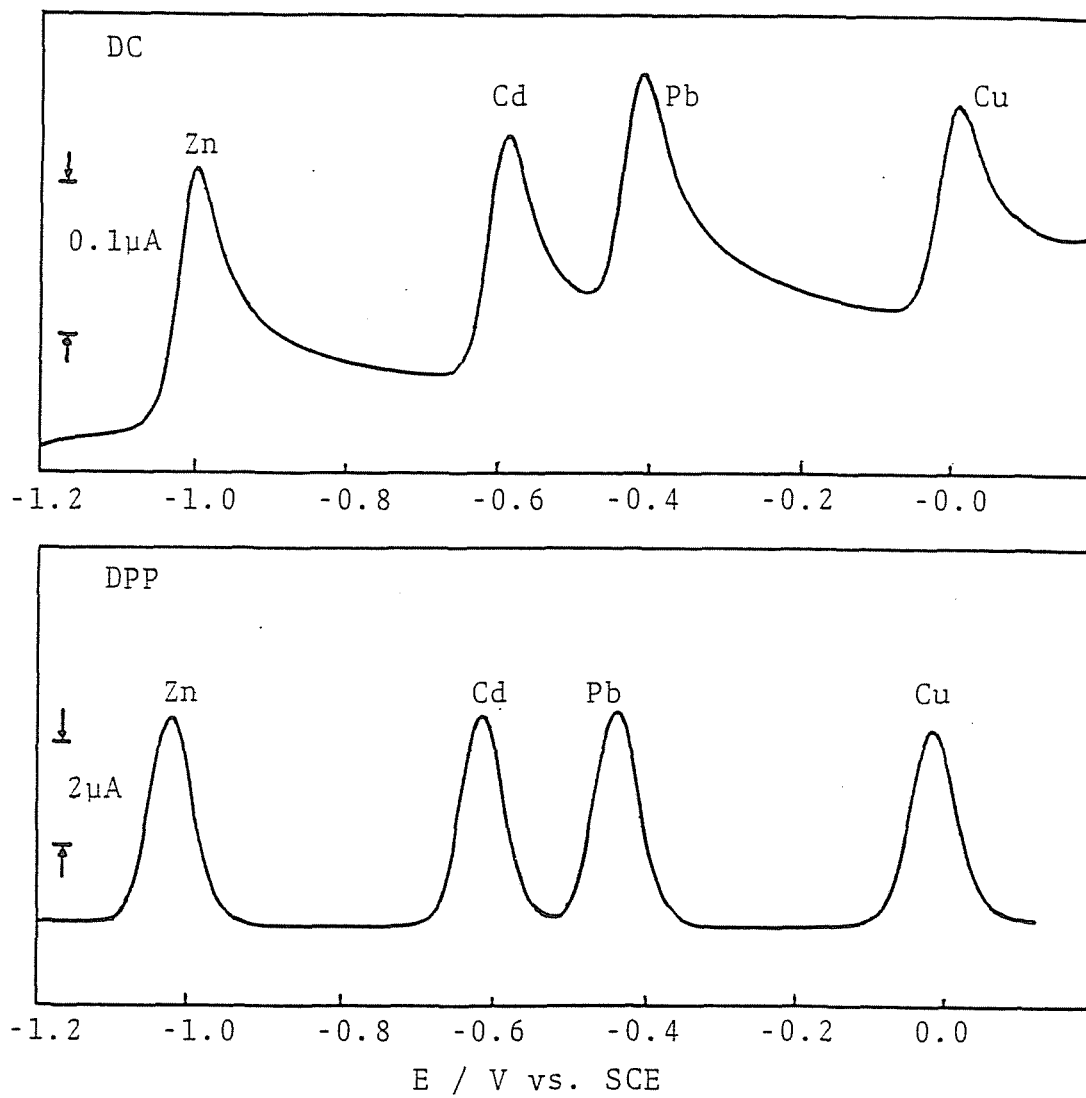


Fig. 2.3.2 DC and DPP stripping voltammograms.

5×10^{-7} M Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II)
in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5).

Deposition: 1 min at -1.2 V.

Table 2.3.2 Precision of peak current.

Metal ion	DC mode		DPP mode	
	i_p	R.S.D.	i_p	R.S.D.
	(μA)	(%)	(μA)	(%)
Zn(II)	0.157	4.3	3.95	4.2
Cd(II)	0.145	3.9	3.75	2.7
Pb(II)	0.171	3.7	3.84	2.9
Cu(II)	0.111	4.4	3.32	2.5

$5 \times 10^{-7} M$ Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) in 0.1 M acetate buffer solution(pH 4.5).

Deposition: 1 min at -1.2 V.

水銀滴の半径(r_0)とピーク電流値との関係は式(2-4)から比例性が成立するはずである。水銀滴を球体と見なし、その重量より計算によって求めた半径とピーク電流値とは Fig.2.3.3 に示すように直線関係が成立している。直線が正の切片を持つのは水銀滴が完全な球体ではないことによると思われる。水銀滴の半径が大きいほどピーク電流値も大きくなるが、水銀滴が大き過ぎると濃縮過程における溶液のかくはん中に水銀滴の落下や、水銀切れが起こりやすい。従って通常はマイクロメーターの目盛りを2(水銀滴半径 $4.25 \times 10^{-2} \text{ cm}$)として測定を行った。

スターラーによるかくはん効率を見るためにスターラーの目盛りとピーク電流値との関係を調べた。その結果を Fig.2.3.4 に示す。目盛りと回転速度は必ずしも比例しているわけではないが、目盛りの増加とともにピーク電流値は増大している。スターラーの回転が完全に止まっている状態においてもピーク電流値は観察されるがこれは拡散によって電極上に濃縮されたものである。目盛りが1～3までは直線的にピーク電流値は増加していくがこれ以上では直線から外れ、しかも回転子の異常回転により水銀滴の落下が多くなる傾向があった。そのため通常スターラーの回転目盛りを3として測定を行った。

試料液量のかくはん効率に与える影響は Fig.2.3.5 に示すように液量の減少とともにピーク電流値が高くなる傾向があるが、20～50 ml ではピーク電流値はほぼ一

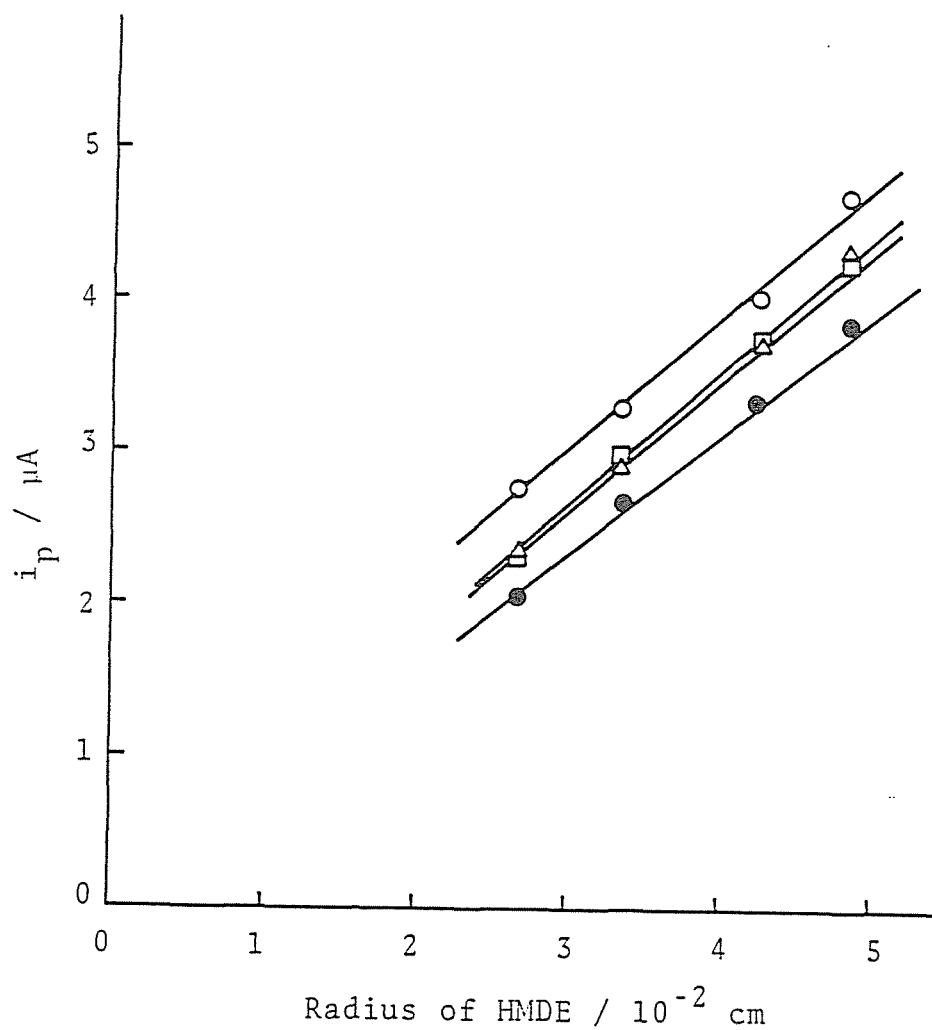


Fig. 2.3.3 Relation between peak current and radius of HMDE.

$5 \times 10^{-7} \text{ M}$ Zn(II) (-○-), Cd(II) (-△-),
Pb(II) (-□-), Cu(II) (-●-).

Deposition: 1 min at -1.2 V.

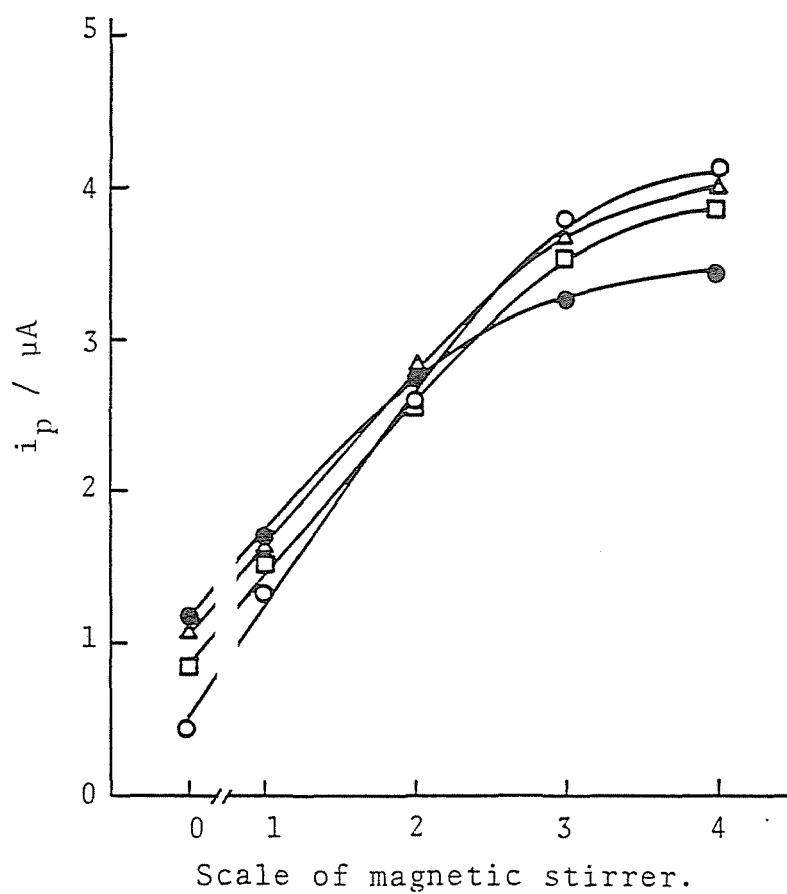


Fig. 2.3.4 Relation between peak current and scale of magnetic stirrer.

$5 \times 10^{-7} M$ Zn(II) (-○-), Cd(II) (-△-),

Pb(II) (-□-), Cu(II) (-●-).

Deposition: 1 min at -1.2 V.

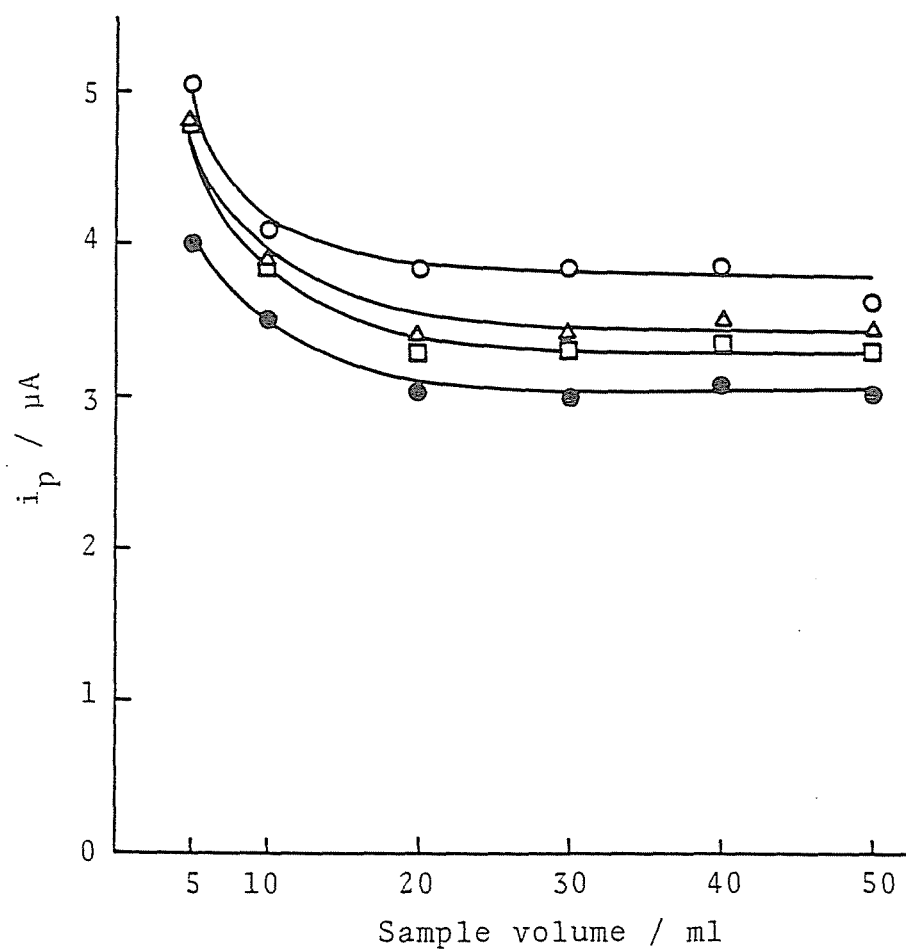


Fig. 2.3.5 Relation between peak current and sample volume.

$5 \times 10^{-7}\text{M}$ Zn(II) (-○-), Cd(II) (-△-),

Pb(II) (-□-), Cu(II) (-●-).

Deposition: 1 min at -1.2 V.

定となる。通常は試料量を 20 mlとして測定を行った。

試 薬

(3 章)

銅(Ⅱ)溶液：和光純薬工業社製高純度銅(99.999 %)を濃硝酸に溶解し水で 0.01 M とした。

カドミウム(Ⅱ)溶液：和光純薬工業社製高純度カドミウム(99.999 %)を濃硝酸に溶解し水で 0.01 M とした。

ヨウ化物イオン溶液：試薬特級ヨウ化カリウムを水に溶解し、0.1 M としたものを使用した。

支持電解質溶液：1 M 酢酸と1 M 酢酸ナトリウムとを混合し、pH を4.5に調整したものをを用いた。

水：イオン交換水を石英二段蒸留装置で蒸留したものをを用いた。

水銀：市販の特級水銀を長時間空気酸化することによって不純物を取り除いた後、3回真空蒸留したものをを用いた。

(4 章)

銅(Ⅱ)溶液：和光純薬工業社製高純度銅(99.999 %)を濃硝酸に溶解し水で 0.01 M とした。

チオ尿素溶液：和光純薬工業社製試薬特級を2回再結晶したものを水に溶解し、0.1 M としたものをを用いた。

システイン溶液： 和光純薬工業社製試薬特級のものを
少量の過塩素酸に溶解し、水で 0.01 M とした。

支持電解質溶液： 0.09 M 過塩素酸ナトリウムを支持電
解質として用い、過塩素酸または酢酸緩衝溶液によって
所定の pH に調製した。

銅アマルガム： 水銀に金属銅片 (99.999%) を加え、2、
3 日放置後残った銅片を濾別し、使用のときに純水銀で
希釈して用いた。銅アマルガム中の銅濃度は、吊り下げ
滴電極として用いたときの銅の溶出波高が $1 \times 10^{-6}\text{ M}$ の
銅(II)の溶液中で 5 分間前電解したときに得られる溶出
波高とほぼ同一になるように調整した。

(5 章)

銅(II)溶液： 和光純薬工業社製高純度銅 (99.999%) を
濃硝酸に溶解し水で 0.01 M とした。

システイン溶液： 和光純薬工業社製試薬特級のものを
少量の過塩素酸に溶解し、水で 0.01 M とした。

支持電解質溶液： 0.09 M 過塩素酸ナトリウムを支持電
解質として用い、過塩素酸によって所定の pH に調製し
た。

(6 章)

銅(II)溶液： 和光純薬工業社製高純度銅 (99.999%) を
濃硝酸に溶解し水で 0.01 M とした。

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)： 和光純薬工業社製
EDTA $\cdot 2\text{Na}$ を水に溶解し 0.01 M とし、指示薬として 1-
(2-Pyridylazo)-2-Naphthol を用いキレート滴定法によ

って標定した。

ニトリル三酢酸(NTA)：和光純薬工業社製 NTA を水に溶解し 0.01 Mとし，指示薬として Chromazurol Sを用いキレート滴定法によって標定した。

ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)：市販特級 SDS を水に溶解し，1 % 溶液とした。

(7 章)

Co(Ⅱ)溶液：和光純薬工業社製の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水に溶解し，0.01 M とした。

Co(Ⅲ)溶液：Eastman Kodak社製の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ を水に溶解し，0.01 M とした。

Fe(Ⅲ)溶液：和光純薬工業社製の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を少量の硝酸に溶解し，0.01 M とした。

Fe(Ⅱ)溶液：和光純薬工業社製の $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を少量の硝酸に溶解し，0.01 M とした。

リボ酸，リボアミド溶液：Sigma 社製の試薬を 50 % エタノール溶液に溶解し，0.01 M とした。

フェニルチオ尿素溶液：市販試薬をエタノールに溶解して 0.01 M とした。

支持電解質溶液：塩化アンモニウムを支持塩として用い，アンモニアにより所定の pH に調整した。

チオ尿素，チオアセトアミド溶液：和光純薬社製の特級試薬を水に溶解し，0.1 M とした。

その他の試薬もすべて試薬特級あるいはそれに準ずるものを使用した。

文 献

1. J.Heyrovsky, Chem.Listy., 16, 256 (1922).
2. J.Heyrovsky, J.Kuta, "Principles of Polarography", Academic Press, New York (1966).
3. 石橋雅義、藤永太一郎, "ポーラログラフ分析法", 丸善 (1956).
4. C.Zbinden, Bull.Soc.Chem.Biol., 13, 35 (1931).
5. K.W.Gardiner, L.B.Roger, Anal.Chem., 25, 1393 (1953).
6. J.W.Ross, R.D.DeMars, I.Shain, ibid, 28, 1768 (1956).
7. R.D.DeMars, I.Shain, ibid, 29, 1825 (1957).
8. J.G.Nikelly, W.D.Cooke, ibid, 29, 933 (1957).
9. W.Kemula, Z.Kublik, Anal.Chim.Acta, 18, 104 (1958).
10. W.H.Reinmuth, Anal.Chem., 33, 185 (1961).
11. R.S.Nicholson, I.Shain, Anal.Chem., 36, 706 (1964).
12. W.T.deVries, E.van Dalen, J.Electroanal.Chem., 8, 366 (1964).
13. K.Manandhar, D.Pletcher, Talanta, 24, 387 (1977).
14. R.C.Propst, Anal.Chem., 49, 1199 (1977).
15. T.M.Florence, J.Electroanal.Chem., 97, 237 (1979).
16. M.R.Jan, W.F.Smyth, Analyst, 111, 1239 (1986).
17. T.M.Florence, J.Electroanal.Chem., 97, 219 (1979).
18. M.R.Smyth, J.G.Osteryoung, Anal.Chem., 49, 2310 (1977).
19. J.Wang, "Stripping Analysis", VCH Publisher (1985).

第 3 章

銅の溶出ボルタンメトリーに与える ヨウ化物イオンの影響

3. 1. 緒 言

銅(Ⅱ)はこの方法の開発の初期の頃から検討されており、亜鉛(Ⅱ)、鉛(Ⅱ)、カドミウム(Ⅱ)などとともに溶出ボルタメントリーの適用しうる代表的な金属イオンの一つであり、そのため多くの報告がなされている[1-5]。しかし、銅(Ⅱ)は濃縮時に電極中で他の金属と金属間化合物を生成したり[6-8]、試料溶液に共存する錯化剤の影響を受けるなど、その溶出挙動は複雑である。特に塩化物イオンの共存は銅の溶出ピーク電位を負側に移動させピーク電流値の低下をおこすなど、定量結果に大きな影響を与える[9-11]。この塩化物イオンの影響を防ぐために、銅に対してより強い錯化剤であるチオシアン酸イオンを添加する方法も報告されている[12]。このことは、適当な錯化剤を添加することによって銅の溶出を制御し、

銅の溶出ボルタンメトリーの感度，選択性を改善しうる可能性を示している。

本研究ではこのような観点から，銅の溶出波に与える錯化剤の影響についての研究の一つとしてヨウ化物イオンの影響について検討した。その結果 HMDE を用い，直流法と微分パルス法によって測定した時の銅の溶出波は，溶出時にヨウ化物イオンが共存すると銅本来の波より正側に新たな酸化波が現れ，この波はピーク電流値も大きく銅定量の際の感度を向上しうる。この波を直流掃引法においてはそのピーク電位が接近しているため溶出波が重なる傾向にあるビスマス(Ⅲ)と銅(Ⅱ)の溶出波の分離に，また微分パルス法を用いた時には銅の溶出波に与える塩化物イオンの妨害を除去できた。

3. 2 直流電位掃引による銅の溶出波に与える ヨウ化物イオンの増感効果

3. 2. 1 銅の溶出波に与えるヨウ化物イオンの影響

銅の溶出波に与えるヨウ化物イオンの影響を Fig.3. 2.1 に示す. HMDE を用いた直流法による銅の溶出波は, ヨウ化物イオン濃度の増加とともに溶出ピークの先端が鋭くなり, $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ では, より正側の電位に非常に鋭い溶出波が現れる. この鋭い溶出波はヨウ化物イオン濃度の増加とともに増加し, $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ のとき最大となる. しかし, さらにヨウ化物イオン濃度が大きくなると溶出波は複雑化し, ピーク電流値は減少してくる. $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ のヨウ化物イオンを共存させた時のピーク電流値は, ヨウ化物イオンが共存していないときの約 7 倍であり, その時の半値幅は 6 mV と狭く, この波を用いることによって, 感度と選択性の向上が期待できる.

銅の溶出波のピーク電位はヨウ化物イオン濃度が増加するにつれて正側に移動し, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ で新たに生じた鋭い溶出波のピーク電位も $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ までは正側に移動する. この様な挙動はその濃度の増加とともにピーク電位の負側への移動が観察される塩化物イオンやチオシアン酸イオンの場合とは異なっている.

電解時にヨウ化物イオンが共存していても溶出時にヨ

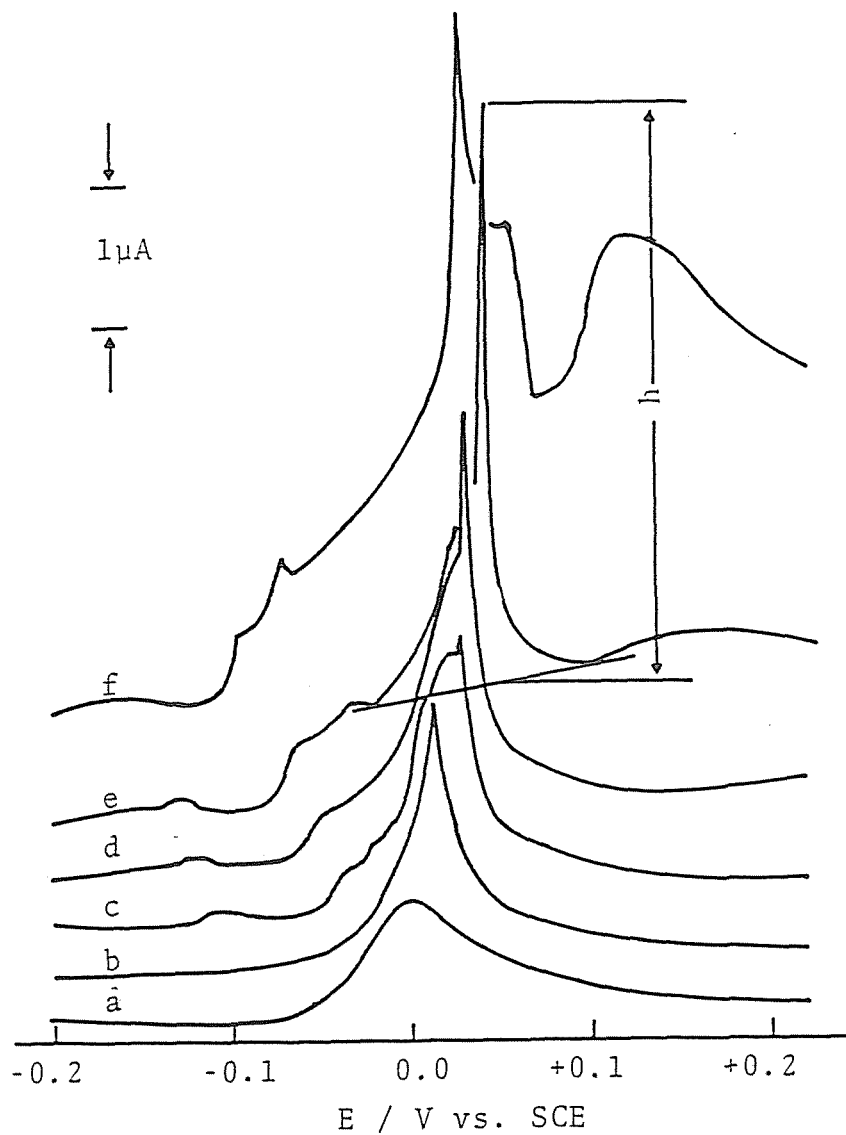


Fig. 3.2.1 Stripping voltammograms for Cu(II) in the presence of I^- .

$1 \times 10^{-6} \text{M}$ Cu(II) in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5). (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, (e) 2.0, (f) $4.0 \times 10^{-4} \text{M}$ I^- .

Deposition: 5 min at -0.5 V. Scan rate: 10 mV/s.

ウ化物イオンが共存していなければ、この鋭い銅の溶出波は観察されなかった。また、塩化物イオンや臭化物イオンでは銅の溶出波が鋭くなる現象は見られなかった。一方、カドミウムや鉛の溶出波は $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 程度のヨウ化物イオンの共存によってもほとんど変化せず、ヨウ化物イオン共存下で鋭い溶出波が現れる現象は銅に特異的なものであった。

3. 2. 2 基礎的条 件 の 検 討

電 位 掃 引 速 度 の 影 響

ヨウ化物イオン共存下での銅の溶出波の波形は電位掃引速度によって大きく変化する。電位掃引速度が $10 \sim 20 \text{ mV/s}$ のときには鋭い溶出波が現れるが、 $50 \sim 100 \text{ mV/s}$ と速くなると半値幅の広い溶出波となる。掃引速度が 10 mV/s のとき半値幅が 6 mV と最も小さく再現性も良好であった。

前 電 解 時 間 の 影 響

$1 \times 10^{-6} \text{M}$ 銅(II)溶液において、ヨウ化物イオン濃度を $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 、電位掃引速度を 10 mV/s とし、 -0.5 V で前電解したとき、ピーク電流値は前電解時間 $1 \sim 10$ 分の間で直線的に増加した。

前電解電位の影響

ピーク電流値に及ぼす前電解電位の影響を Fig.3.2.2 に示す。ヨウ化物イオンが共存しないときには、 $-0.1 \sim -1.2$ V の間でほぼ一定のピーク電流値を示すのに対し、ヨウ化物イオンを共存させたときには、 $-0.1 \sim -0.25$ V と $-0.4 \sim -1.2$ V の間で一定値を示し、後者の方が大きいピーク電流値を示す。よって、前電解電位としては -0.4 V より負側の電位を用いることとした。

検量線と精度

銅(II)の検量線は、 $0 \sim 1 \times 10^{-6}$ M の範囲でよい直線性を示した。 1×10^{-6} M での 5 回の繰り返し精度は、相対標準偏差値として 3% であった。

3. 2. 3 共存物質の影響

種々の共存物質の影響を Table 3.2.1 に示す。亜鉛(II)、鉄(III)、ヒ素(III)は銅(II)の 10 倍量までは影響を与えなかったが、50 倍量では負の誤差を示した。また、10 倍量の銀(I)は著しい妨害を示した。アンチモン(III)は 5 倍量の共存下で銅の溶出波と重なり妨害となった。溶出ボルタンメトリーによって銅(II)を定量する時、塩化物イオンが負の妨害を示すことが知られているが、ヨウ化物イオンを共存させると、塩化物イオン濃

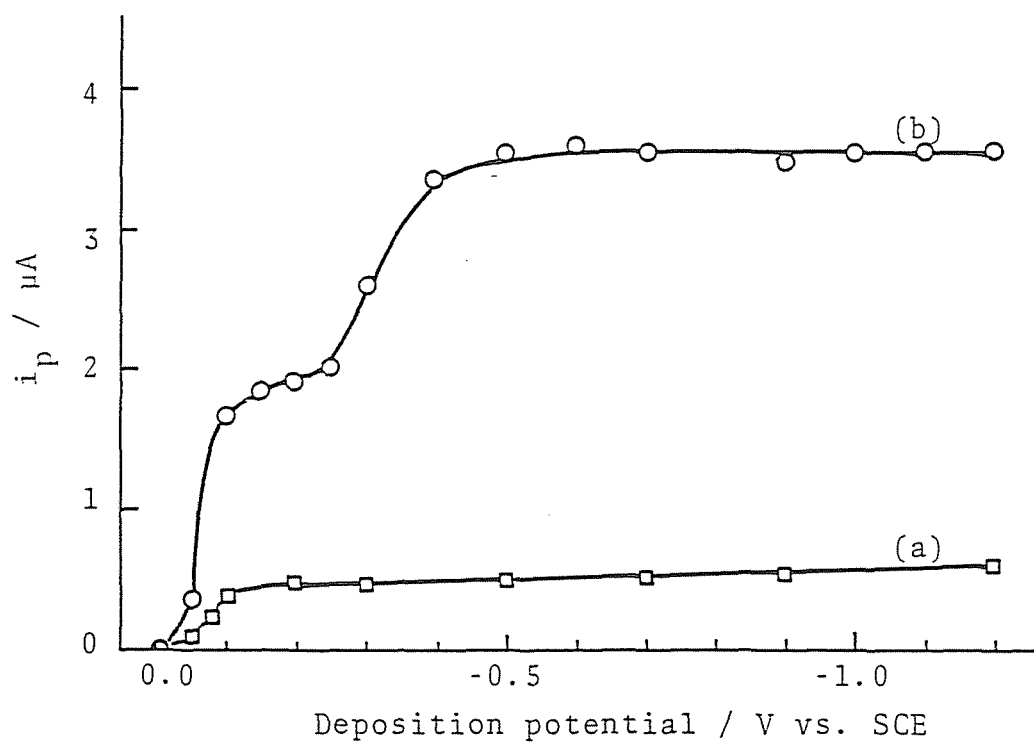


Fig. 3.2.2 Relationship between deposition potential and peak current.

$1 \times 10^{-6}\text{M}$ Cu(II) in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5). (a) 0.0 , (b) $2.0 \times 10^{-4}\text{M}$ I^- .

Deposition: 5 min.

Table 3.2.1 Influence of coexisting substances.

Metal ion	Concn. (μM)	Recovery (%)	Anion	Concn. (μM)	Recovery (%)
Zn(II)	10	94.8	Cl ⁻	1000	100.6
	50	77.1		10000	93.6
Fe(III)	10	98.4	Br ⁻	5000	100.9
	50	77.1	SCN ⁻	1	96.0
Ag(I)	2	97.2		5	51.8
	10	70.5	-----		
As(III)	10	100.8	Gelatin	0.0001 %	86.3
	50	66.2		0.0005 %	82.1
Sb(III)	10	91.8		0.001 %	51.8
	50	overlap			

$1 \times 10^{-6}\text{M}$ Cu(II) + $2 \times 10^{-4}\text{M}$ I⁻ in 0.1 M acetate buffer solution(pH 4.5).

Deposition: 5 min at -0.5 V.

度が $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ でも妨害を 10% 以内に抑えることができる。しかし、チオシアン酸イオンが $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 以上あると銅の溶出波は負側に移動し、鋭い溶出波は得られなくなってしまう。また、界面活性剤としてのゼラチンは $1 \times 10^{-4} \%$ で負の妨害を示し、その共存には十分な注意を払う必要があった。

3. 2. 4 銅とビスマスの溶出波の分離

0.1 M 酢酸緩衝溶液中の銅(Ⅱ)、ビスマス(Ⅲ)の溶出波はそれぞれ -0.034 と -0.075 V にピーク電位を持つ。HMDE を用いた直流法では Fig.3.2.3 a に示すように溶出波の半値幅が比較的広いために両者の溶出波は重なり、その同時定量には困難が伴う。しかしヨウ化物イオンを共存させると Fig.3.2.3 b のように銅の溶出波のみが鋭くなるので、二つの溶出波を分離することが可能になった。Table 3.2.2 に銅(Ⅱ)とビスマス(Ⅲ)の混合溶液での、通常の溶出法とヨウ化物イオンを添加したときの各々のピーク電流値を示す。ヨウ化物イオンを含まないときにはビスマス(Ⅲ)濃度の増加にともない、銅のピーク電流値は増加し、5分の1量においても正の誤差を示すのに対し、ヨウ化物イオンを共存させたときには、3倍量までは銅のピーク電流値は一定となり妨害とはならなかった。

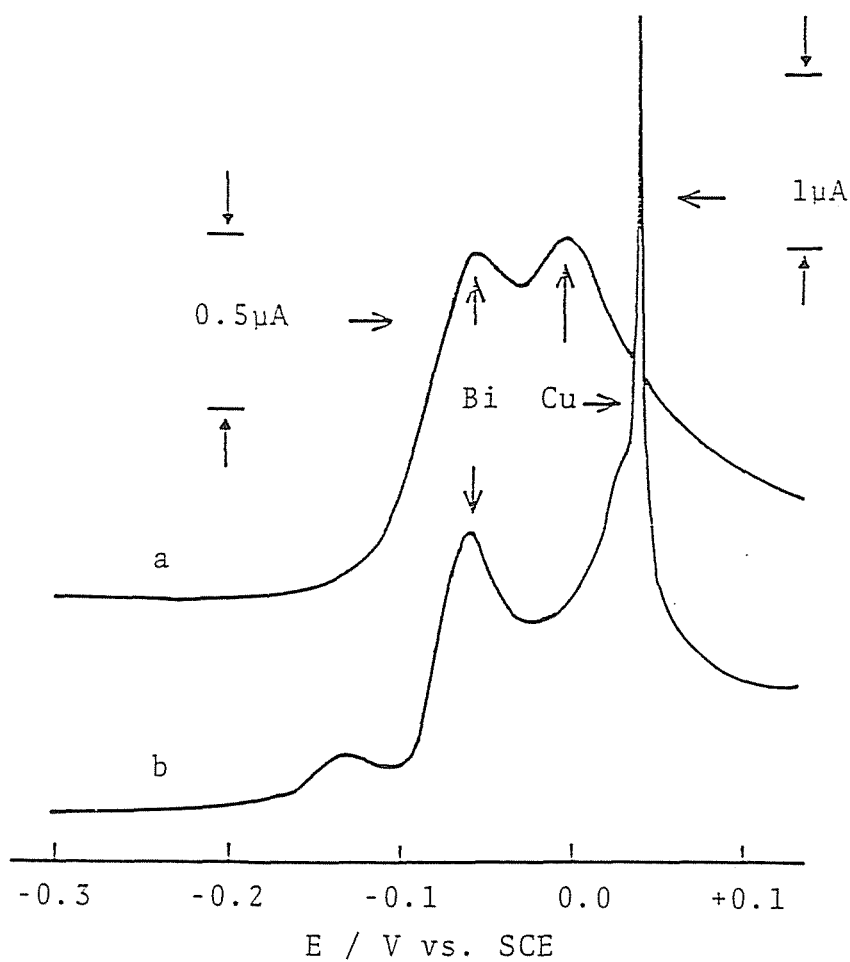


Fig. 3.2.3 Stripping voltammograms for Cu(II) and Bi(III).

$1 \times 10^{-6} M$ Cu(II) + $1 \times 10^{-6} M$ Bi(III) in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5).

(a) 0.0, (b) $2.0 \times 10^{-4} M$ I^- .

Deposition: 5 min at -0.5 V.

Table 3.2.2 Determination of Cu(II) in the presence of Bi(III).

Concn. of Bi(III) (μM)	Without I^-		$2 \times 10^{-4} \text{ M } \text{I}^-$	
	$i_{\text{p,Bi(III)}}$	$i_{\text{p,Cu(II)}}$	$i_{\text{p,Bi(III)}}$	$i_{\text{p,Cu(II)}}$
0.0	0.00 μA	0.50 μA	0.00 μA	3.28 μA
0.2	0.18	0.57		
0.5	0.43	0.64	0.80	3.35
1.0	0.84	0.78	1.35	3.36
2.0	1.79	1.23	2.45	3.32
3.0			3.65	3.42
3.5			4.45	4.30
4.0			5.30	4.90

$1 \times 10^{-6} \text{ M}$ Cu(II) in 0.1 M acetate buffer
solution(pH 4.5).

Deposition: 5 min at -0.5 V.

3. 3 微分パルス法による銅の溶出波に与える ヨウ化物イオンの増感効果

3. 3. 1 銅の溶出波に与えるヨウ化物イオンの影響

直流法を用いた時の銅の溶出波はヨウ化物イオンの共存によって非常に鋭敏化し、波高も増大する。しかし、溶出の際の電位掃引に直流法を用いているため感度的にまだ十分とはいえず、さらに検出限界の向上を計るために、微分パルス法を用いて検討した。微分パルス法を用いたときの銅の溶出波は Fig. 3.3.1 のようにヨウ化物イオンの添加によって -0.15 V のヨウ化水銀の生成を伴う波とともに -0.04 V 付近に現れ、ヨウ化物イオンを共存させないときの約 4 倍の波高となった。

ヨウ化物イオンによる増感効果が溶出ボルタンメトリーのどの段階で生ずるのかを明らかにするために溶出液を種々変化させてその効果を見た。最初に、ヨウ化物イオンを共存させた溶液中で前電解を 5 分間行い、溶液をヨウ化物イオンを含まない酢酸緩衝溶液と交換して溶出させたときには、増大効果は見られなかった。次に、ヨウ化物イオンの共存しない溶液中で前電解を行い 2.5×10^{-5} M のヨウ化物イオンを含む溶液中で溶出したときには、増大したピークが得られた。これらの結果からヨウ化物イオンの増感効果は前電解過程ではなく溶出段階に

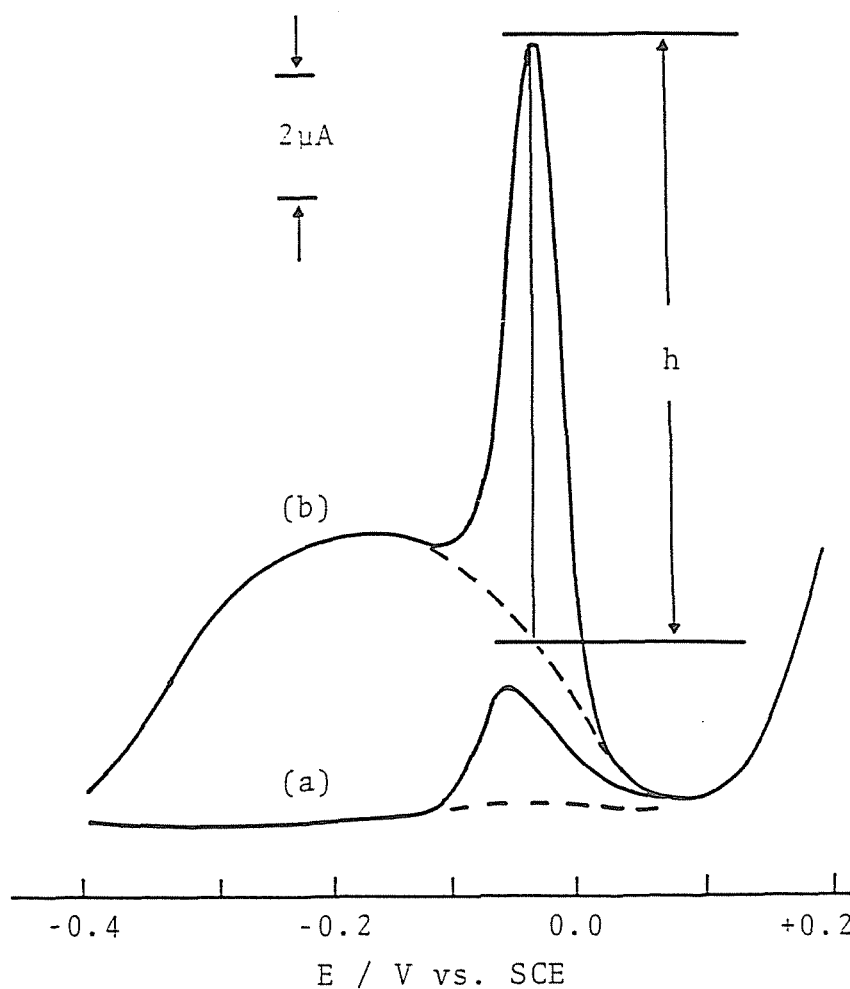


Fig. 3.3.1 Differential pulse stripping voltammograms for Cu(II) in the presence of I^- .

$1 \times 10^{-7}\text{M}$ Cu(II) in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5). (a) 0.0, (b) $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ I^-

Deposition: 5 min at -0.5 V, Scan rate: 2 mV/s,

Pulse amplitude: 50 mV, Pulse repetition time: 0.5 s.

おけるものであることが判明した。

3. 3. 3 基礎的条 件 の 検 討

支 持 塩 濃 度 の 影 響

$2 \times 10^{-5} \text{ M}$ のヨウ化物イオンの共存によって増大した銅の溶出波のピーク電流値は pH 3.5 ~ 5.0 の範囲で一定値を示し、ピーク電位にも大きな変化は見られなかった。また、支持塩として用いた酢酸緩衝溶液濃度が 0.1 M まではピーク電流値は一定となり、これ以上支持塩濃度が高くなると波高の減少が認められた。以上のことから、用いる支持電解質を pH 4.5 の酢酸緩衝溶液とし、その濃度を 0.1 M とした。

電 位 掃 引 速 度 の 影 響

微分パルス法においては、電極反応の速度が十分に速ければ電位掃引速度は溶出波高に余り影響しない。しかし、ヨウ化物イオン共存下での銅の溶出波は Fig. 3.3.2 に示すように電位掃引速度の影響を大きく受ける。ヨウ化物イオンが共存しないとき(a)にも銅の溶出波高は電位掃引速度の増加とともにわずかに減少しているが、ヨウ化物イオンが共存しているとき(b)の波高は 2 mV/s

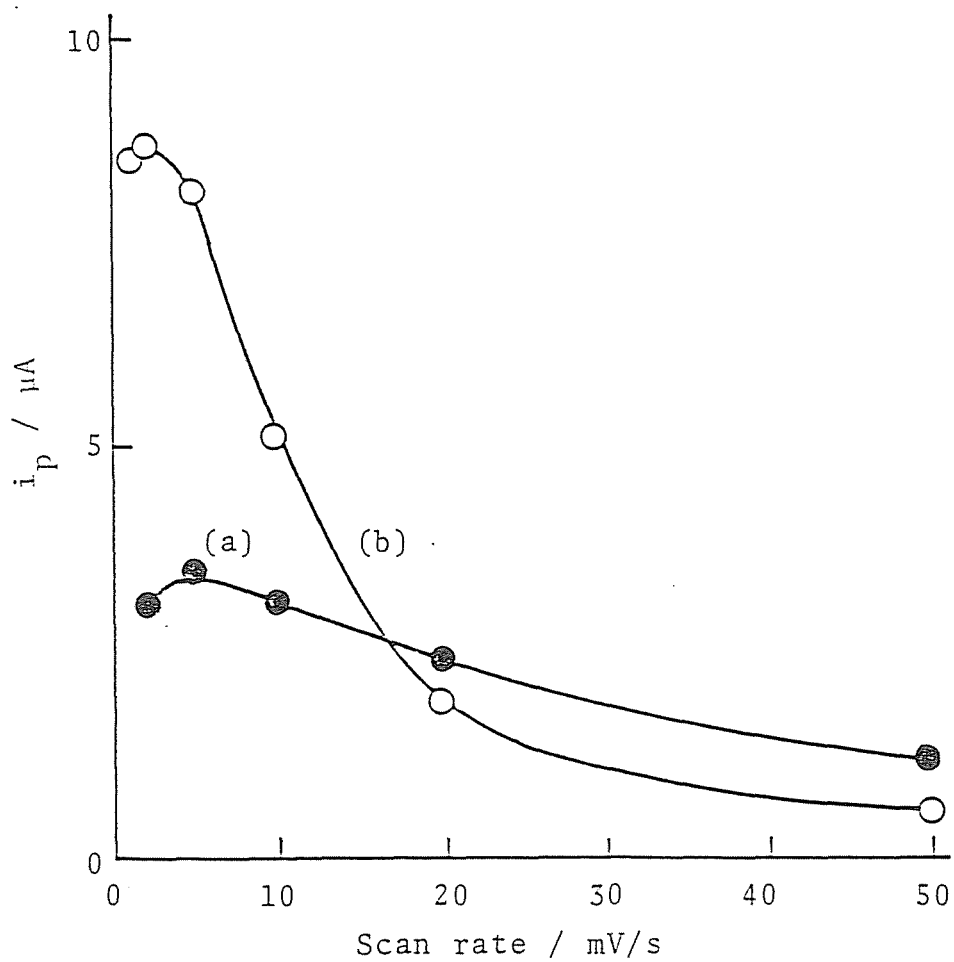


Fig. 3.3.2 Effect of scan rate on peak current.

$1 \times 10^{-7} M$ Cu(II) in 0.1 M acetate buffer
 solution (pH 4.5). (a) 0.0, (b) $2.5 \times 10^{-5} M$ I^- .
 Deposition: 5 min at -0.5 V.

までは増加し、このとき最大値を示し以後電位掃引速度の増加とともに波高は急激に減少する。

前電解電位については、 $-0.2 \sim -1.0$ Vの範囲でほぼ一定の波高を示し、また 1×10^{-7} M の銅(II)の溶液において前電解時間を $0 \sim 10$ 分まで変化させた時のピーク電流値は前電解時間とともに直線的に増加した。

3. 3. 3 検量線と精度

以上の検討により決定した測定条件にしたがい、5分間の前電解によって得られた検量線は $5 \times 10^{-8} \sim 7 \times 10^{-7}$ M の範囲で直線性を示した。検量線の傾きはヨウ化物イオンの共存しない溶液での測定による傾きの約4倍を示し、 1×10^{-7} M の銅(II)溶液での5回の測定による相対標準偏差値は約3%であった。さらに検出下限を下げるために前電解時間を10分間とすると、Fig.3.3.3のように $0 \sim 5 \times 10^{-8}$ M の範囲で溶出波高は銅(II)の濃度に比例し、空試験値のばらつきから算出した検出下限は 3×10^{-9} M であった。

3. 3. 4 共存物質の影響

種々の共存物質の影響について調べた結果を Table

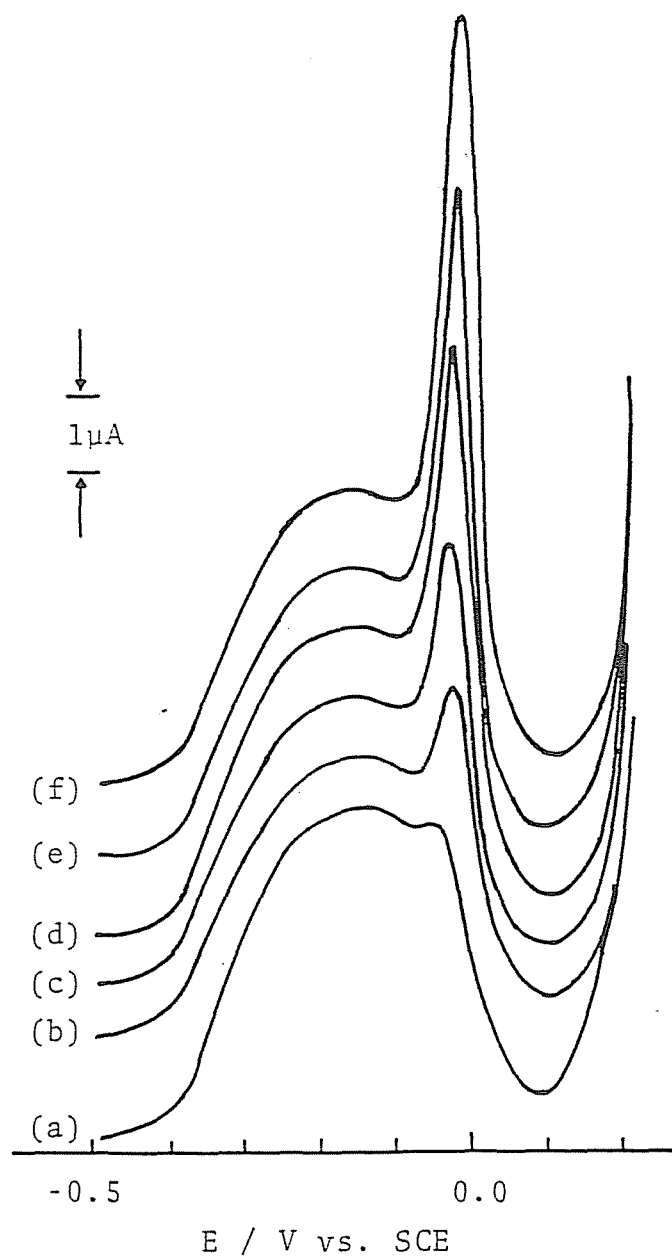


Fig. 3.3.3 Stripping voltammograms for Cu(II) in the presence of I^- .

$2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ I^- in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5).

Deposition: 10 min at -0.5 V.

(a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4,

(f) $5 \times 10^{-8} \text{M}$ Cu(II).

3.3.1 に示す. Table は $2 \times 10^{-7} \text{M}$ の銅(II)溶液に $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ のヨウ化物イオンを添加し, 前電解時間を 5 分間とした時のものである. 鉄(III), ニッケル(II) は $1 \times 10^{-4} \text{M}$, 亜鉛(II), 鉛(II)は $2 \times 10^{-5} \text{M}$ まで妨害はほとんど見られなかった. しかし, ヒ素(III)は $1 \times 10^{-4} \text{M}$ で大きな負の妨害を示し, アンチモン(III)は $4 \times 10^{-5} \text{M}$ で銅の溶出波と重なりが生じ波高の測定が不可能となった. 銀(I)による負の妨害は電極上に電解された銀が, ヨウ化物イオンによって酸化され, ヨウ化銀となって電極表面を覆うためと思われる.

陰イオンについては, 硝酸イオン, 硫酸イオンはそれぞれ, $1 \times 10^{-2} \text{M}$, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ までは大きな影響はみられなかった. チオシアン酸イオンは銅の溶出の際, 銅(II)と錯体を生成しピーク電位を移行させることが知られているが[12], 本法においてもピーク電位が負側に移行し妨害を示した. また臭化物イオンは正の妨害を示した. 界面活性剤の影響を調べるためゼラチンを共存させたところ, $1 \times 10^{-4} \%$ においても負の妨害を示し, これはゼラチンの電極表面への吸着によるためと思われる.

Table 3.3.1 Influence of coexisting substances.

Metal ion	Concn. (μM)	Recovery (%)	Anion	Concn. (μM)	Recovery (%)
Fe(III)	100	99.6	NO_3^-	10000	97.3
Ni(II)	100	101.6	SO_4^{2-}	5000	92.3
Pb(II)	20	100.4	Br^-	2000	133.9
As(III)	100	34.1	SCN^-	5	81.0
Sb(III)	40	overlap	Cl^-	20000	84.6
Zn(II)	20	97.1	-----		
Ag(I)	10	81.0	Gelatin	0.0001 %	90.9
Bi(III)	0.3	45.2			

$2 \times 10^{-7}\text{M}$ Cu(II) + $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ I^- in 0.1 M acetate buffer solution(pH 4.5).

Deposition: 5 min at -0.5 V.

3. 3. 5 塩化物イオンの影響の除去

溶出ボルタンメトリーによる銅(Ⅱ)の定量の際、塩化物イオンが妨害を示すことが知られており、Florenceらによれば 10^{-4} M程度の塩化物イオンが共存しても銅の溶出波高が低下すると報告されている[10,11]。本実験においても塩化物イオンの濃度が 2×10^{-3} Mから影響が現れ、 1×10^{-2} Mのときには Fig.3.3.4のように、カドミウムはほとんど影響を受けないのに対し、銅の溶出波は複雑化し銅の濃度に対する比例性も悪くなってしまう。このような塩化物イオンの妨害を防ぐためには、溶出液変換法や Deutscherらのチオシアン酸イオンを添加する方法が報告されている[12]。しかし Deutscherらの方法は、添加するチオシアン酸イオンによって銅の溶出波が負側に移行し、鉛の溶出波と重なる傾向にある。

ヨウ化物イオンの添加による銅の波は、 1×10^{-2} Mの塩化物イオンが共存したとき、Table 3.3.1に示したようにわずかに波高の減少はみられるが銅(Ⅱ)の濃度との比例性は保たれる。そのため標準添加法を用いることによって銅(Ⅱ)の定量が可能となった。Fig.3.3.5は 1×10^{-2} Mの塩化物イオンを含む溶液での銅(Ⅱ)の濃度と波高との関係を示したものである。ヨウ化物イオンを添加しないときには比例性が悪いが、 2×10^{-5} Mのヨウ化物イオンを共存させることで比例性が回復し、ピーク電流値も増大するので、塩化物イオン共存下での銅(Ⅱ)の

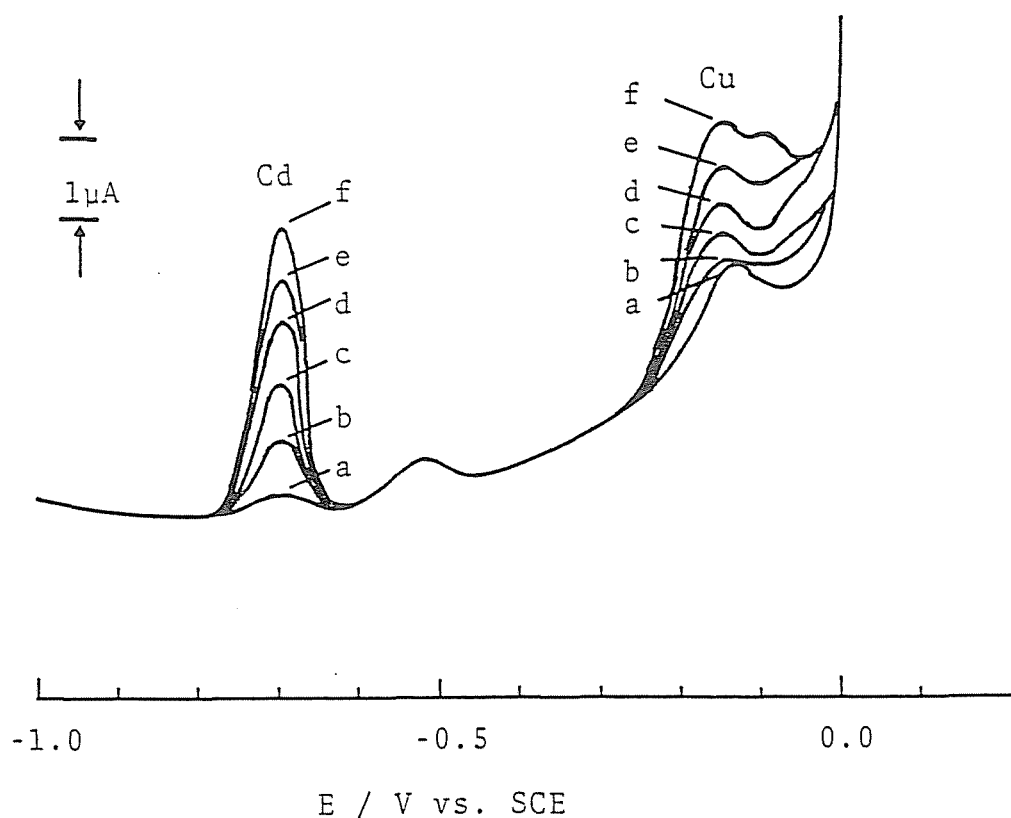


Fig. 3.3.4 Stripping voltammograms for Cd(II) and Cu(II) in the presence of Cl^- .

(a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, (f) $10 \times 10^{-8} \text{M}$

Cd(II) and $\text{Cu(II)} + 1 \times 10^{-2} \text{M Cl}^-$ in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5).

Deposition: 5 min at -1.0 V.

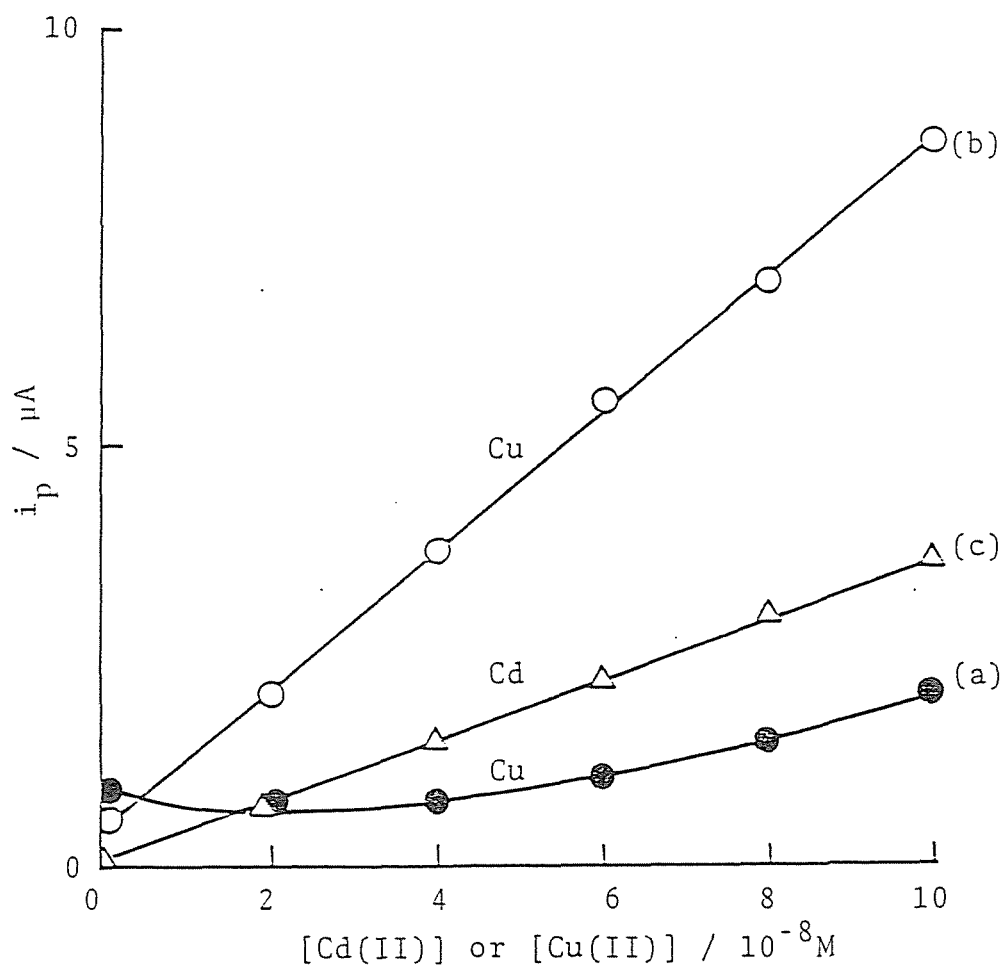


Fig. 3.3.5 Relation between peak current and concentration of Cd(II) and Cu(II).

$1 \times 10^{-2} \text{ M Cl}^-$ in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5).

(a) for Cu(II), (b) for Cu(II) + $2.5 \times 10^{-5} \text{ M I}^-$,
(c) for Cd(II).

Deposition: 5 min at -1.0 V.

定量には非常に有利となる。カドミウムの場合にはヨウ化物イオンの共存の有無に関わらず同一の直線となった。標準添加法によって得られた結果は Table 3.3.2 に示すように $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 程度の塩化物イオンの共存によっても妨害されずに 10^{-8} M の銅(II)の定量が可能であった。

3. 4 結 語

溶出ボルタンメトリーの感度向上法の一つとしてヨウ化物イオンの添加による方法を開発した。HMDE を用いた銅の溶出ボルタンメトリーにおいてヨウ化物イオンを添加するとき銅の溶出波高は直流法、微分パルス法ともに数倍増大する。この波を用いることによって銅(II)定量時の感度の増大を得ることができた。また、ヨウ化物イオンによる溶出波の増大は銅に特異的であり、直流掃引においては、ビスマス(III)の溶出波との分離が容易となった。また、微分パルス法においては、銅の溶出波に与える塩化物イオンの妨害を除去することができた。

ヨウ化物イオン共存下における銅の溶出波の挙動は興味深いものであるが、その反応機構は複雑であり、その説明は今後の研究に待たねばならない。しかしながら、このヨウ化物を添加する方法は感度の向上や溶出波の鋭敏化によって近接ピークとの分離に利用できるなど、分析法としての利用価値が大きいものと思われる。

Table 3.3.2 Determination of Cu(II) by standard addition method.

Cu(II) Taken (μM)	Concn. of Cl^- (mM)	Cu(II) Found (μM)	Error (%)	R.S.D. (%)
0.0102	10	0.0108	+5.4	11.0
0.0102	20	0.0104	+2.0	11.5
0.0204	10	0.0229	+13.2	5.7
0.0510(*)	10	0.0491	-3.7	2.7

$2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ I^- in 0.1 M acetate buffer solution
(pH 4.5).

Deposition: 5(*) or 10 min at -0.5 V.

文 献

1. J.G.Nikelly, W.D.Cooke, Anal.Chem., 29, 933 (1957).
2. T.M.Florence, J.Electroanal.Chem., 27, 273 (1970).
3. idem, ibid, 35, 237 (1972).
4. 山崎幸治, 分化, 22, 763 (1973).
5. 三輪智夫, 水池 敦, ibid, 26, 588 (1977).
6. D.A.Roston, E.E.Brooks, W.R.Heineman, Anal.Chem.,
51, 1728 (1979).
7. P.Ostapczuk, Z.Kublik, J.Electroanal.Chem.,
83, 1 (1977).
8. M.S.Shuman, G.P.Woodward, Anal.Chem., 48, 1979 (1976).
9. T.M.Florence, Anal.Chim.Acta, 119, 217 (1980).
10. M.J.Pinchin, T.Newham, ibid, 90, 91 (1977).
11. T.M.Florence, G.E.Batley, J.Electroanal.Chem.,
75, 791 (1977).
12. A.W.Mann, R.L.Deutscher, Analyst, 101, 652 (1976).

第 4 章

チオ尿素, システイン共存下での 銅の溶出ボルタンメトリー

4. 1 緒 言

溶出ボルタンメトリーにおいて、銅の溶出波は共存する配位子によって種々の影響を受け、ピーク電位の移動や、溶出波の増大をもたらすことがある。このような配位子効果を利用する銅(Ⅱ)の溶出ボルタンメトリーについて Berge らはシアン化物イオンについて報告し[1]、また Deutscher らはチオシアン酸イオンについて報告している[2]。また、著者らもヨウ化物イオンの効果について前章で述べた[3,4]。一方、Sohr らは、銅(Ⅱ)のポーラログラフィーにおいてチオ尿素が接触効果を示すことを報告し[5]、また Forsman はシステインの CSV における銅(Ⅱ)イオンの効果について検討している[6,7]。

本研究では、銅の溶出波に与えるチオ尿素、システイ

ンの影響について検討した。その結果、銅の溶出波に対する増感効果は、ヨウ化物イオンの様な無機配位子だけでなく、チオ尿素やシステインの様な硫黄を有する有機配位子にも拡張できることが分かった[8,9]。そこで、チオ尿素、システイン及びその類似化合物共存下での銅の溶出挙動について検討するとともに、チオ尿素、システインの添加によって溶出波の波高が増大することを利用した銅(II)の高感度な定量法を開発した。またこの時の電極反応機構についても考察した。

4. 2 チオ尿素共存下での銅の溶出ボルタンメトリー

4. 2. 1 種々の配位子共存下での銅の溶出波

Fig. 4.2.1 に種々の配位子を共存させたときの直流掃引での銅の溶出波を示す. (a)は 0.1 M の過塩素酸ナトリウム中の銅の溶出波であり, HMDEを用いた時に一般に見られる波形である. (b)はチオ尿素を共存させたときのものであり, ヨウ化物イオンの場合と同様の効果が現れ, 波高もチオ尿素を含まないときの約 6 倍となった. (c), (d)はそれぞれチオシアン酸イオン, シアン化物イオンを共存させたときのものであり, 同様に鋭い波形が観察された. なお, チオシアン酸イオンの場合には支持電解質溶液だけではこのような効果は認められず, さらに $2 \times 10^{-3} \%$ のゼラチンを加えることが必要であった. シアン化物イオンを用いた場合には再現性が悪く, 銅(II)の定量には不向きと思われる. そこで, 本法では比較的感度, 再現性の良好なチオ尿素を用いて以下の検討を行った.

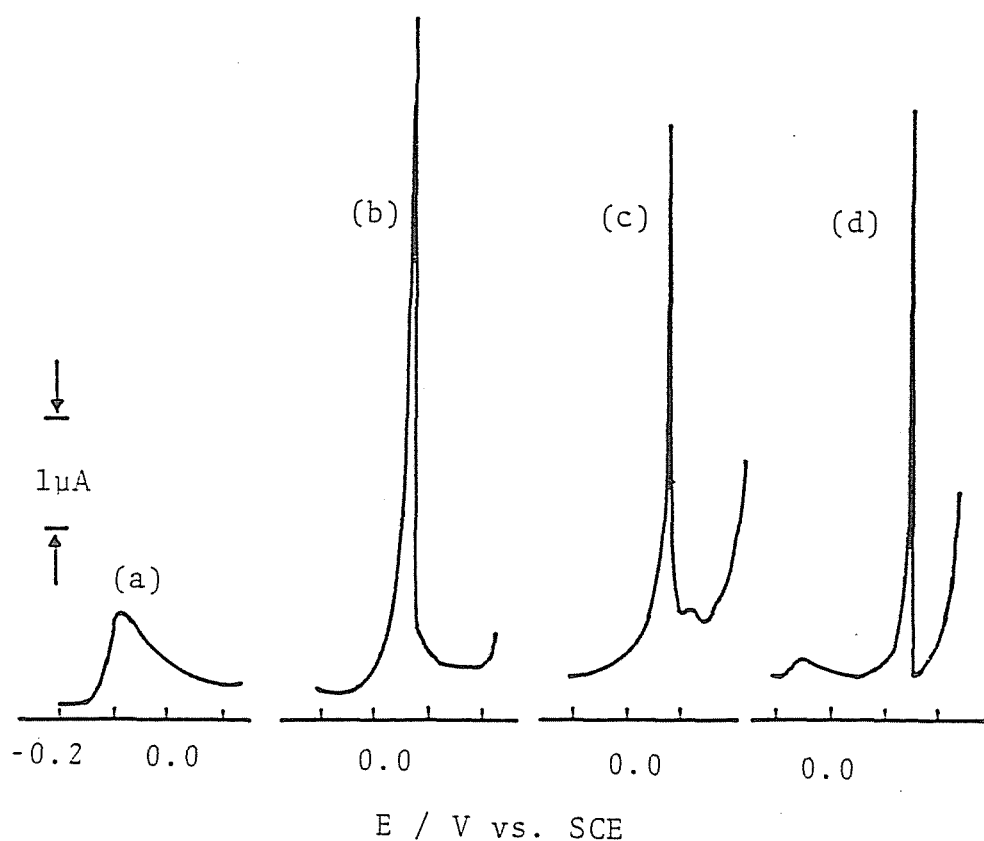


Fig. 4.2.1 Stripping voltammograms for Cu(II) in various supporting electrolytes.

$1 \times 10^{-6}\text{M}$ Cu(II), (a) 0.1 M NaClO_4 (pH 3.8), (b) (a) + $1 \times 10^{-4}\text{M}$ Thiourea, (c) $1 \times 10^{-4}\text{M}$ SCN^- and $2 \times 10^{-5}\%$ Gelatin in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5), (d) $9 \times 10^{-5}\text{M}$ CN^- in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5). Deposition: 5 min at -0.5 V .

4. 2. 2 基礎的條件の検討

支持電解質の検討

支持電解質として、過塩素酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、酢酸緩衝溶液（pH 3.8）及び過塩素酸、硫酸、硝酸、塩酸について、それぞれの濃度を 0.1 M として検討した。その結果、過塩素酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウムを用いたときには、チオ尿素によって銅の溶出波が鋭敏化する現象が見られるが、酢酸緩衝溶液の場合にはこの効果が顕著でなくなる。また、支持電解質として酸を用いたときには、チオ尿素を含まないときの銅の溶出波自体が減少し、チオ尿素による増感効果は見られなかった。これは後に示すように、チオ尿素による増感効果は溶液の pH に依存し、低 pH では十分な効果が現れないことによる。また、支持電解質溶液の濃度についての検討により、0.01 ~ 0.5 M の範囲では一定の波高となったので、以後、0.1 M の過塩素酸ナトリウムを支持電解質として用いることとした。

チオ尿素の濃度の影響

Fig.4.2.2 にチオ尿素の濃度とピーク電流値との関係を示す。そのときの溶出波の変化とともに示す。 $2 \times 10^{-5} \text{ M}$

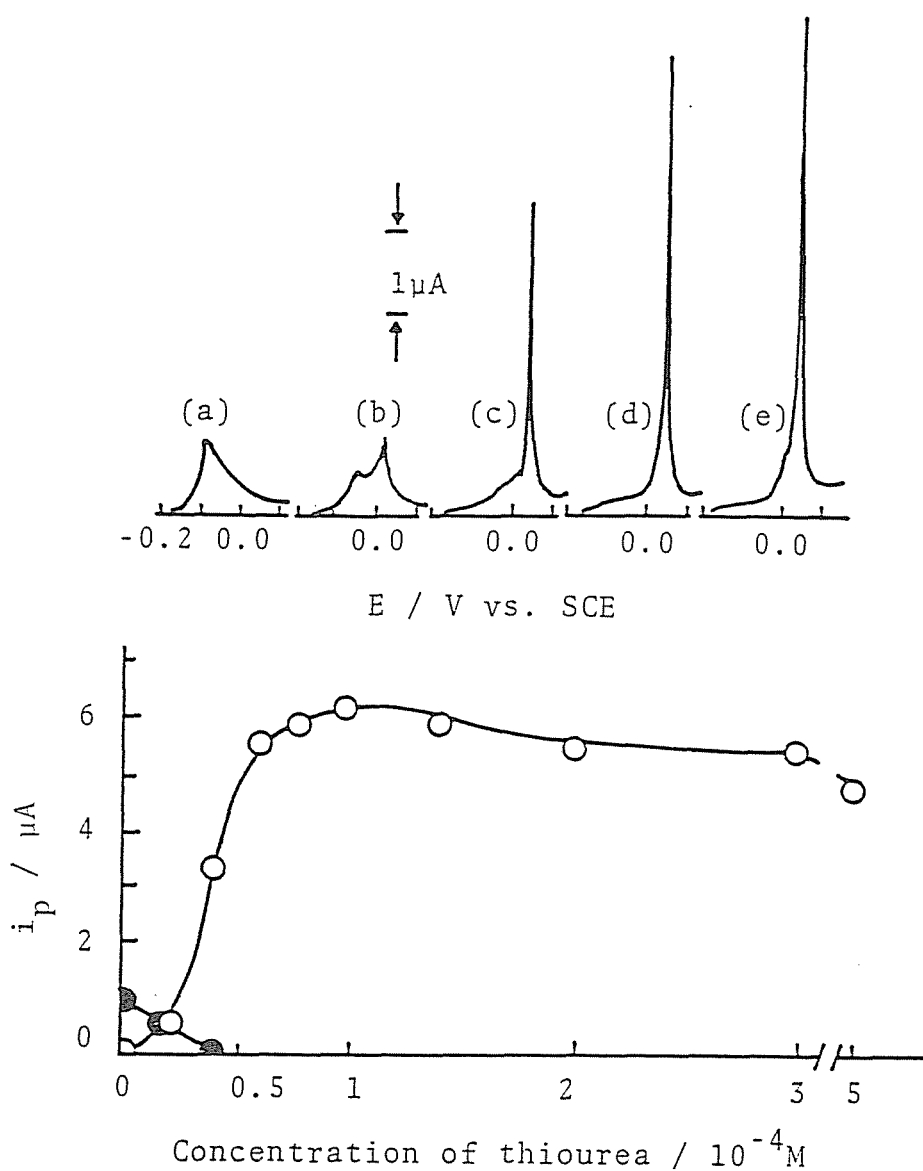


Fig. 4.2.2 Effect of concentration of thiourea.

$1 \times 10^{-6} M$ Cu(II) in 0.1 M NaClO₄ (pH 3.8).

Deposition: 5 min at -0.5 V.

(a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) $1.0 \times 10^{-4} M$

Thiourea. (-●-) first peak, (-○-) second peak.

のチオ尿素を共存させた時には、銅本来のピークは減少し、新たに $+0.01$ V 付近に鋭いピークが現れ、二重のピークとなった。さらにチオ尿素の濃度を増すと、負電位側の第一ピークは消滅し、正側の第二ピークだけとなりこのピークの波高も増大した。この時、第二ピークの電位はわずかに正側に移動した。チオ尿素の濃度が 1×10^{-4} M 以上になるとピーク電流値はほぼ一定となり、 5×10^{-4} M のときには逆にピーク電流値は減少した。そこで、添加すべきチオ尿素量を 1×10^{-4} M とすることとした。また (a) と (e) のピーク面積を比較するとほぼ等しくなり、チオ尿素の添加によっても電気量は変化せず、波高だけが増大していることが分かった。

pH の影響

チオ尿素の共存によって増大する溶出波のピーク電流値は溶液の pH に大きく影響を受ける。Fig.4.2.3 は 0.1 M 過塩素酸ナトリウム溶液の pH を過塩素酸によって調整した非緩衝溶液の場合と、 0.01 M の酢酸緩衝溶液を加えて pH を調整した場合の pH とピーク電流値との関係をプロットしたものである。チオ尿素を共存させないとき銅の溶出ピーク電流値は、pH が $3.5 \sim 5.5$ の範囲でほぼ一定値を示している。一方、 1×10^{-4} M のチオ尿素を共存させたときには、非緩衝溶液中では pH 3.8 付近

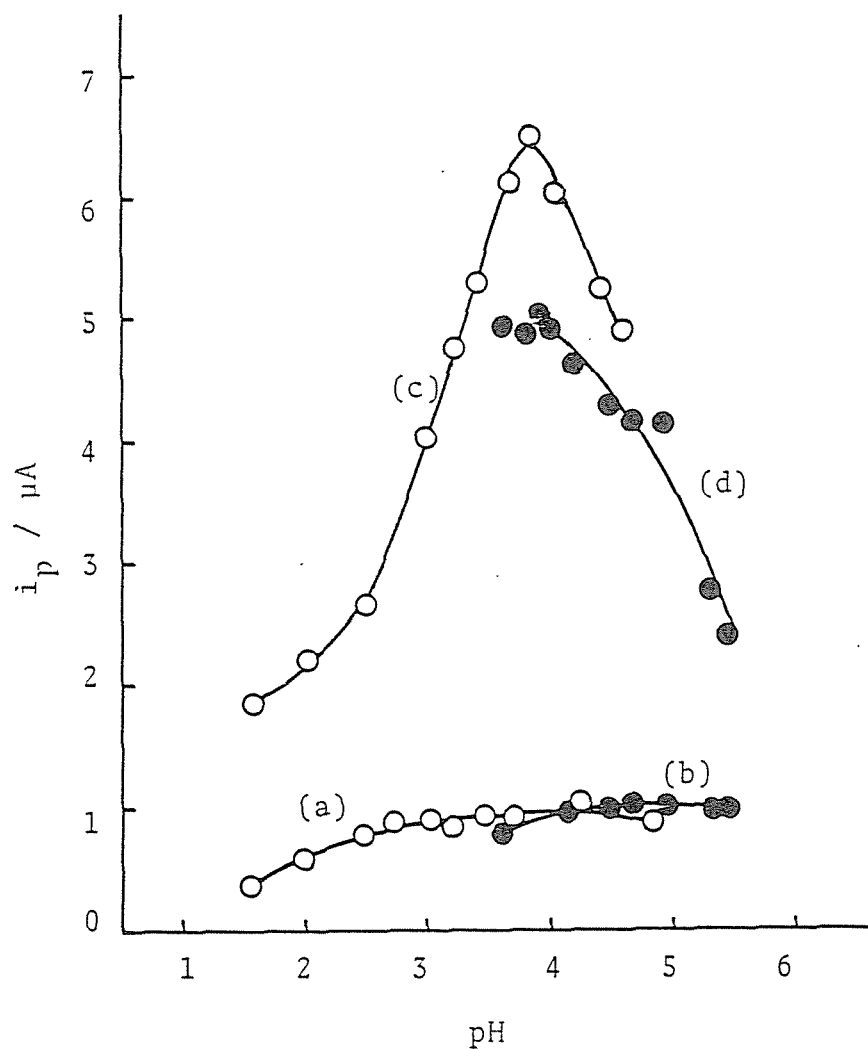


Fig. 4.2.3 Effect of pH on peak current.

$1 \times 10^{-6} M$ Cu(II) in $0.1 M$ $NaClO_4$.

(pH was adjusted with $HClO_4$ (-O-)

or $0.01 M$ acetate buffer solution(-●-)).

(a) and (b) 0, (c) and (d) $1 \times 10^{-4} M$ Thiourea.

Deposition: 5 min at $-0.5 V$.

に極大を持つ曲線となる。また緩衝溶液中では pH 3.6 ~ 4.0 の範囲でピーク電流値はほぼ一定となるが、これより高い pH ではピーク電流値は減少してくる。また、緩衝溶液中のピーク電流値が非緩衝溶液中のものと比較して低下しているが、この傾向は酢酸緩衝溶液濃度をさらに増加するとより顕著となり、酢酸緩衝溶液がチオ尿素の増感効果を妨害していることがわかる。他の緩衝溶液として、ギ酸、クエン酸、酒石酸緩衝溶液について検討した結果、0.01 M のギ酸緩衝溶液を用いたときには十分な増感効果を示さず、クエン酸、酒石酸緩衝溶液の場合には、これらの持つ銅(II)との錯形成能のために、チオ尿素が共存していないときにも銅の溶出ピークは減少し、増感効果もほとんど現れなかった。酢酸緩衝溶液が他の緩衝溶液よりも妨害程度が小さいため、溶液の pH の調節には 0.01 M の酢酸緩衝溶液を用い、その pH を 3.8 にすることとした。

電位掃引速度の影響

HMDE を用いた直流法による ASV のピーク電流値はその電極反応が拡散律速ならば、電位掃引速度の平方根に比例することが知られている。実際、チオ尿素を含まないときの銅の溶出波高は Fig. 4.2.4(a) のように電位掃引速度の平方根に比例するが、チオ尿素共存時には比例

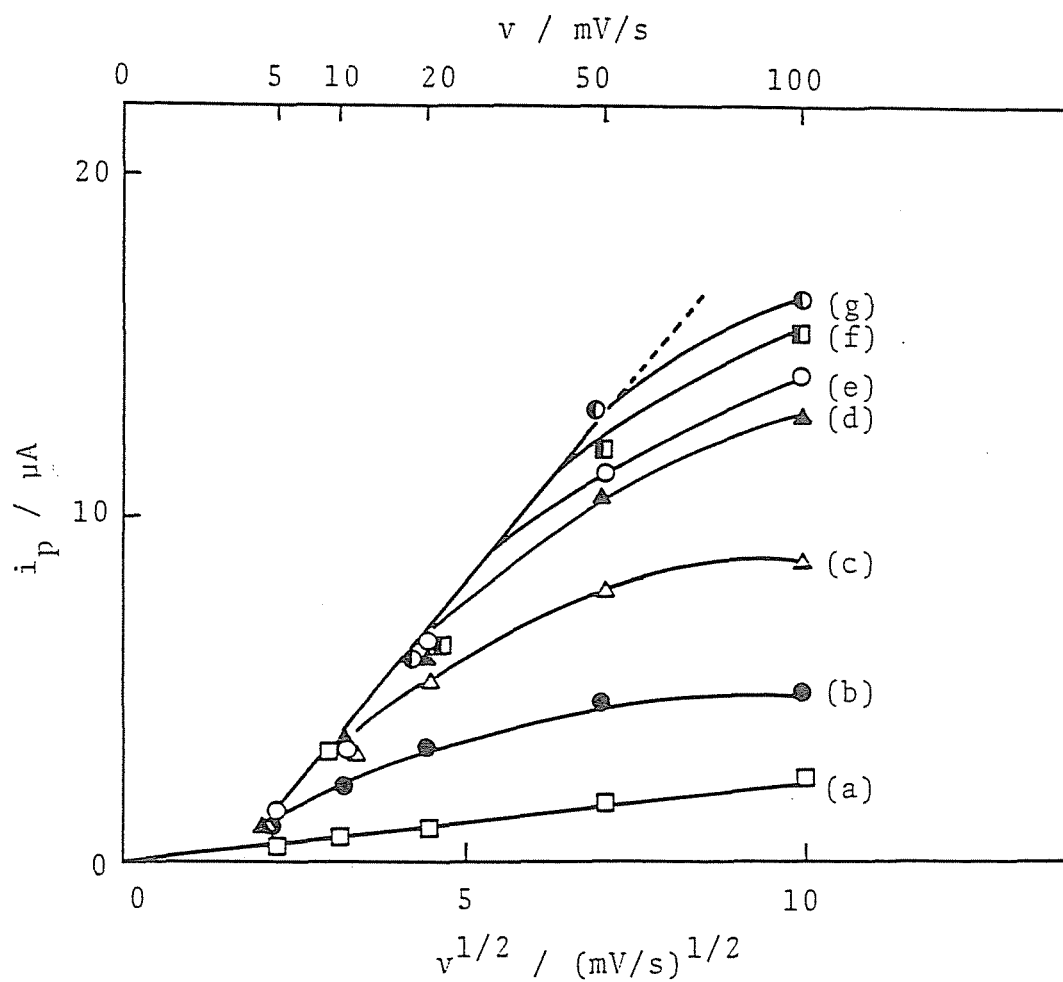


Fig. 4.2.4 Effect of scan rate(v) on peak current.

$1 \times 10^{-6} M$ Cu(II) in $0.1 M$ NaClO₄ (pH 3.8).

(a) 0.0, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 0.8, (e) 1.0,

(f) 1.6, (g) $2.0 \times 10^{-4} M$ Thiourea.

Deposition: 5 min at $-0.5 V$.

関係が成立しなくなる(b)~(g)。しかし、チオ尿素の濃度の増加とともに、電位掃引速度のある範囲内で新たな直線関係に近づく(d)~(g)。これは、チオ尿素の濃度が高くなるほど電位掃引の過程で電極に吸着するチオ尿素量が大きくなり、チオ尿素との反応が溶出してくる銅の拡散に依存してくることを示すものと考えられる。電位掃引速度が大きくなるとピーク電流値も高くなり感度は増大するが、再現性が悪くなるため、用いる電位掃引速度を 20 mV/s とした。

前電解電位及び前電解時間の影響

前電解電位とピーク電流値との関係を Fig.4.2.5 に示す。チオ尿素が共存しないときには -0.2 V より負側の電位ではピーク電流値は一定となり、 1×10^{-4} M のチオ尿素を含む溶液では、 -0.4 V より負側で一定値となる。ピーク電流値が一定となる電位がチオ尿素の共存によってより負側に移動する理由としては、Fig.4.2.6 の電気毛管曲線からも推定されるようにチオ尿素の吸着の起こりうる電位では、1)多量のチオ尿素が電極表面に吸着し、濃縮過程において銅(II)の電解が妨げられる、2)溶液内での銅(II)とチオ尿素との錯形成によって銅(II)の電解が抑えられる、3)過剰に吸着したチオ尿素が溶出時において銅の溶出を妨げる、などが考えられる。ピー

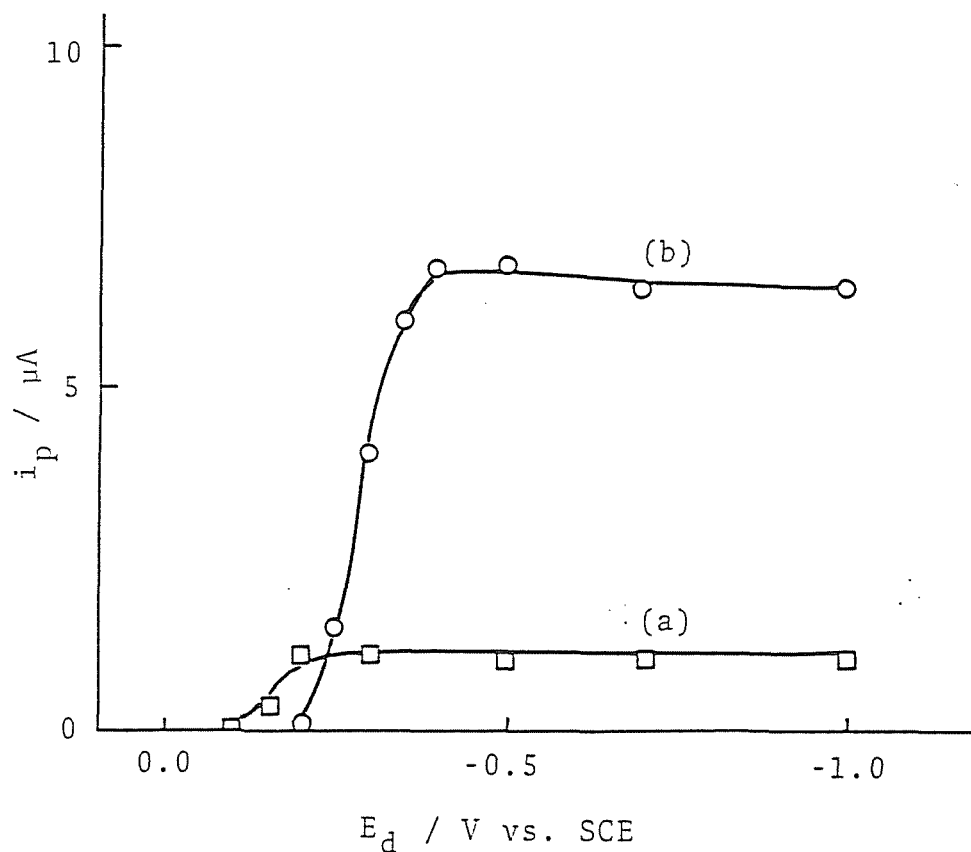


Fig. 4.2.5 Relation between deposition potential(E_d) and peak current.

$1 \times 10^{-6}M$ Cu(II) in $0.1 M$ $NaClO_4$ (pH 3.8).

(a) 0.0 , (b) $1 \times 10^{-4}M$ Thiourea.

Deposition: 5 min, Scan rate: 20 mV/s.

ク電流値が -0.4 V より負側であれば一定となることから、本実験においては前電解電位を -0.5 V とした。また、前電解時間とピーク電流値との関係は $0 - 10$ 分間の範囲で直線性を示した。

4. 2. 3 滴下銅アマルガム電極による電気毛管曲線

銅の溶出波に対するチオ尿素の増感効果は、電極へのチオ尿素の吸着が関与していると考え、滴下水銀滴電極 (Dropping Mercury Electrode: DME と略す) と滴下銅アマルガム電極 (Dropping Copper Amalgam Electrode: DCAE と略す) とを用いて電気毛管曲線を作成し、チオ尿素の吸着の有無を比較した。この時用いた銅アマルガムを吊り下げ電極としてチオ尿素共存下で電位掃引すると、Fig.4.2.2 と同様の鋭い波形が現れ、この電極が銅(II)溶液中で前電解によってアマルガム化したものと同様な状態にあることが確かめられた。Fig.4.2.6 は DME と DCAE を用いたときの滴下時間を電位に対してプロットしたものである。DME での電気毛管曲線は、支持電解質中のものと、 $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ のチオ尿素を共存させたものとが一致し、チオ尿素の水銀滴上への吸着現象は観察されない。一方、DCAE の場合では、チオ尿素の共存下において -0.15 V に極小を持つ電気毛管曲線が得られ、この電位付近においてチオ尿素の吸着が起きていることを示唆

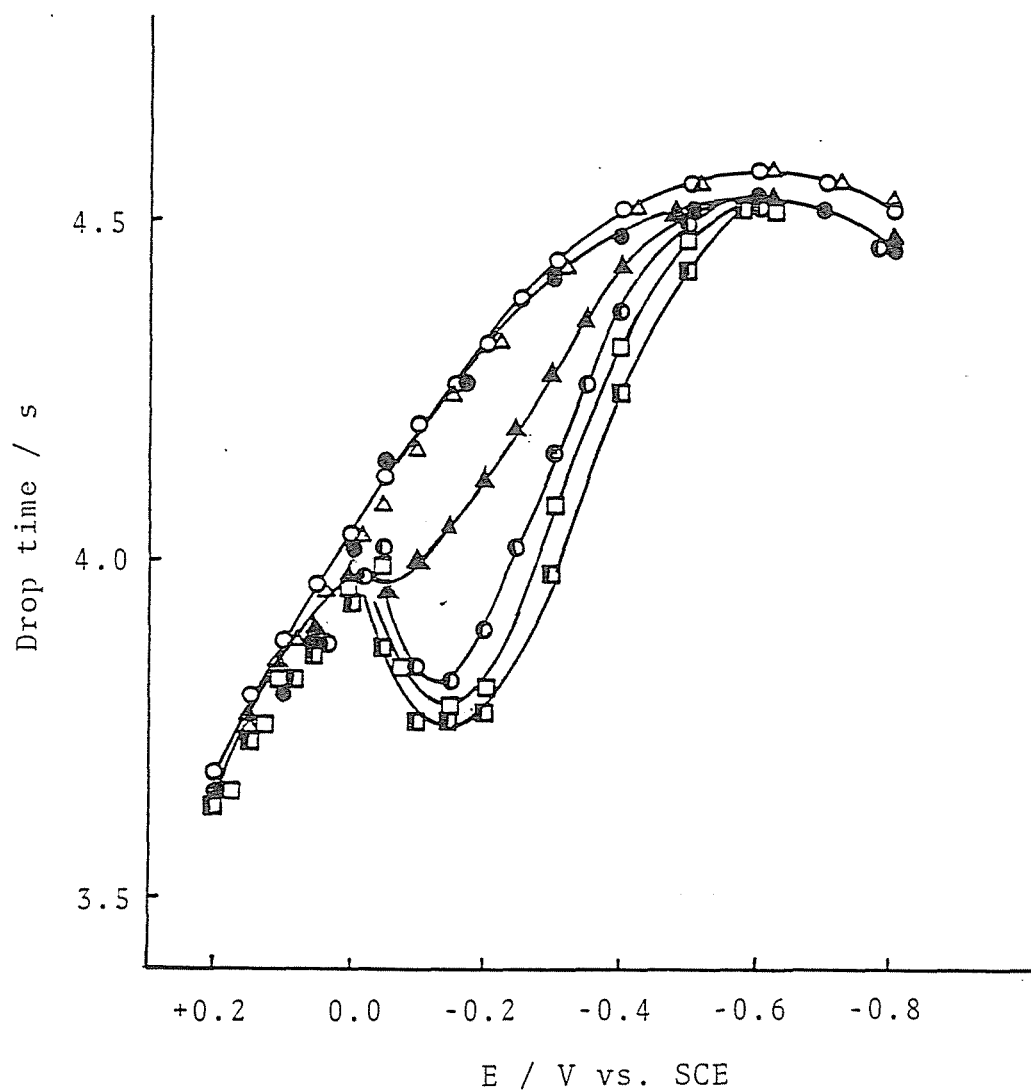


Fig. 4.2.6 Electrocapillary curves by DME and DCAE.

0.1 M NaClO₄(pH 3.8).

DME: (-○-) 0, (-△-) 1 x 10⁻⁴M Thiourea.

DCAE: (-●-) 0, (-▲-) 1, (-◐-) 2, (-□-) 3,

(-◑-) 5 x 10⁻⁴M thiourea.

する。すなわち、前電解過程において銅アマルガム化した水銀電極に、電位掃引過程においてチオ尿素が吸着し、この吸着したチオ尿素が増感効果を引き起こしているものと推定できる。

4. 2. 4 検量線と精度

以上の検討によって決定した条件で前電解時間を10分間としたときの銅の検量線は、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ Mの範囲にわたって直線性を示し、 1×10^{-6} Mの銅(II)溶液のときの9回の測定による相対標準偏差値は約4%であった。

4. 2. 5 共存物質の影響

本法における共存物質の影響はTable 4.2.1に示すように、Co(II)、Ni(II)、Cd(II)、Zn(II)、Tl(I)、Ag(I)はモル濃度でCu(II)の100倍量共存しても妨害とはならなかったが、Pb(II)、Fe(III)、Hg(II)が100倍量共存するときには、ピーク電流値は半減した。またAs(III)、Sb(III)は10倍量において大きな負の妨害を示した。Bi(III)は等量までは妨害とはならなかったが、これ以上では正の妨害となった。陰イオンについては、塩化物イオン、

Table 4.2.1 Influence of coexisting substances.

Ion	Concn. (μM)	Recovery (%)	Ion	Concn. (μM)	Recovery (%)
Co(II)	10	99	Hg(II)	10	103
	100	100		100	50
Ni(II)	10	98	As(III)	10	75
	100	91	Sb(III)	10	43
Cd(II)	10	105	Bi(III)	1	102
	100	108		4	216
Zn(II)	10	101	Cl ⁻	1000	37
	100	94	Br ⁻	100	81
Tl(I)	10	102	I ⁻	100	131
	100	102	SCN ⁻	1	99
Ag(I)	10	103		5	81
	100	100	-----		
Pb(II)	10	101	Gelatin	0.0001 %	100
	100	59		0.0005 %	77
Fe(III)	10	99			
	100	57			

$1 \times 10^{-6}\text{M}$ Cu(II) + $1 \times 10^{-4}\text{M}$ thiourea in 0.1 M NaClO₄
buffer solution(pH 3.8).

Deposition: 5 min at -0.5 V.

臭化物イオンは負の、ヨウ化物イオンは正の妨害を示した。また、チオシアン酸イオンは5倍量で負の妨害を示した。界面活性剤の一例としてのゼラチンの共存は $5 \times 10^{-4} \%$ で負の妨害を示したが、これはゼラチンの電極表面への吸着によって、チオ尿素の吸着が妨げられるためと考えられる。本法の影響をヨウ化物イオンの場合と比較すると、 Zn(II) 、 Fe(III) 、 Ag(I) の妨害程度は本法の方が小さくなり、特に Ag(I) の妨害は大幅に改善された。しかし、塩化物イオン、臭化物イオンの妨害の程度は逆に大きくなった。

4.3 システイン共存下での銅の溶出

ボルタンメトリー

4.3.1 銅の溶出波に与えるシステインの影響

$1 \times 10^{-7} \text{ M}$ の銅(II)溶液において -1.0 V で 5分間前電解した後, システインを含む溶液中で微分パルス法によって溶出した時の銅の溶出波を Fig.4.3.1 に示す. システイン濃度の増加とともに 0.0 V の銅本来の溶出波は減少し, 代わりにより正側の電位($+0.06 \text{ V}$)に鋭い波が現れるようになる. また, -0.18 V に銅(II)とシステインとの錯形成反応による波が現れ, その波高はシステイン濃度に比例して増大する. $+0.06 \text{ V}$ における波は, 銅(II)の濃度に比例し, しかも通常の銅の溶出波よりも電流値が数倍大きいことから, この波を用いることによって銅(II)を高感度に測定することができる.

銅の溶出波に与えるこのような効果は, システインに限らず, 分子内にチオール基やジスルフィド基を有するものに共通してみられる. Table 4.3.1 は種々の硫黄を含む化合物を共存させた時のピーク電流値とピーク電位, およびこれらの化合物を共存させなかった時の銅の溶出波高との比(すなわち増感倍率)を示したものである. Table から分かるように, チオール基を有するものとともにほぼ同じ電位に増大した波を示す. 一方, チオール

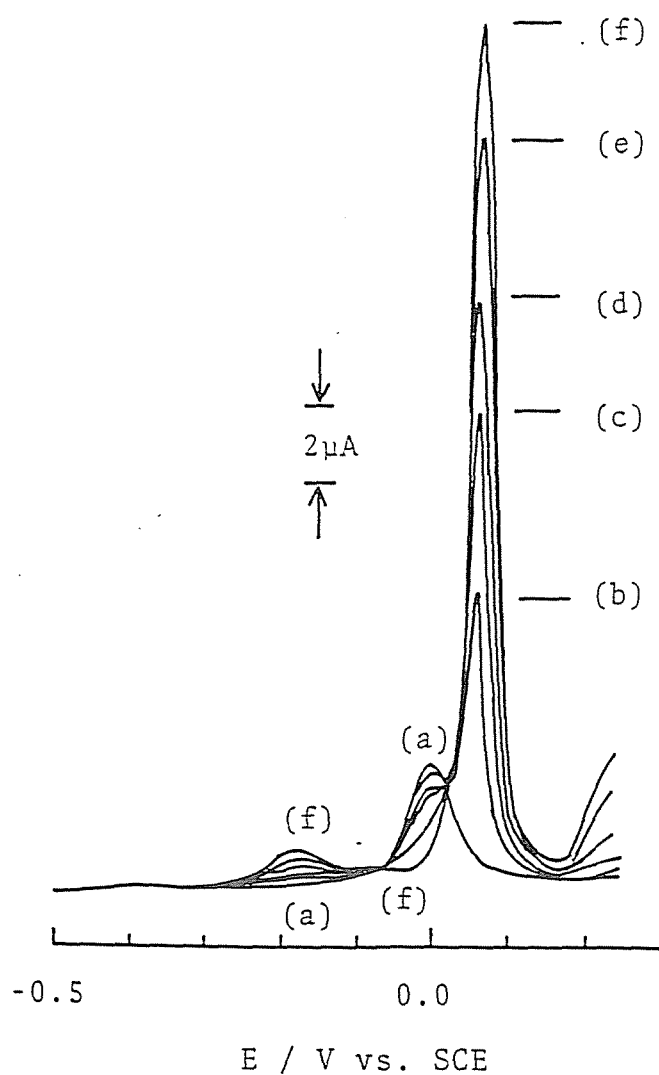


Fig. 4.3.1 Effect of cysteine on stripping voltammograms for Cu(II).

$1 \times 10^{-7} \text{ M Cu(II)}$ in $0.09 \text{ M NaClO}_4 + 0.01 \text{ M HClO}_4$.

(a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 5, (f) $10 \times 10^{-6} \text{ M}$ cysteine.

Deposition: 5 min at -1.00 V .

Table 4.3.1 Enhancement effect of various compounds.

Compound	Concn./ μM	$i_p/\mu\text{A}$	$E_p/\text{V vs. SCE}$	$i_p/i_{p,\text{Cu}}$
Cysteine	10	22	+0.06	7.0
Cystine	100	14	+0.04	4.5
Glutathione	10	18	+0.04	5.7
Thioglycollic acid	10	12	+0.06	3.8
2-Mercapto pyridine	10	14	+0.10	4.2
2-Mercapto ethanol	5	9	+0.04	2.9
Methionine	10	3.2	-0.01	1.0

$1 \times 10^{-7}\text{M Cu(II)}$ in $0.09\text{ M NaClO}_4 + 0.01\text{ M HClO}_4(\text{pH } 2.0)$

Deposition: 5min at -1.00 V .

基の水素の代わりにメチル基を有するメチオニンでは増感効果は全く示されない。このことはチオール基による銅(Ⅱ)との錯形成反応が増感効果に関与していることを示唆している。システインを用いた時、銅の溶出波が最も大きく増感されるので以下の実験ではシステインを用いて検討した。

4.3.2 基礎的条 件 の 検 討

システイン濃度とピーク電流値との関係

Fig.4.3.2 にピーク電流値とシステイン濃度との関係を示す。 $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ (a) と $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (b) の銅(Ⅱ)溶液において -1.00 V で5分間前電解した時のピーク電流値は最初システイン濃度に比例して増加し、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ で最大となり、システイン濃度がさらに増加するとピーク電流値はわずかながら減少する。

pH の 影 響

溶液の pH がピーク電流値に与える影響について検討した。pH の調整は過塩素酸、または 0.01 M の酢酸緩衝溶液によって調節し、イオン強度を過塩素酸ナトリウムにより 0.1 M に調節した。システインを含まない溶液中

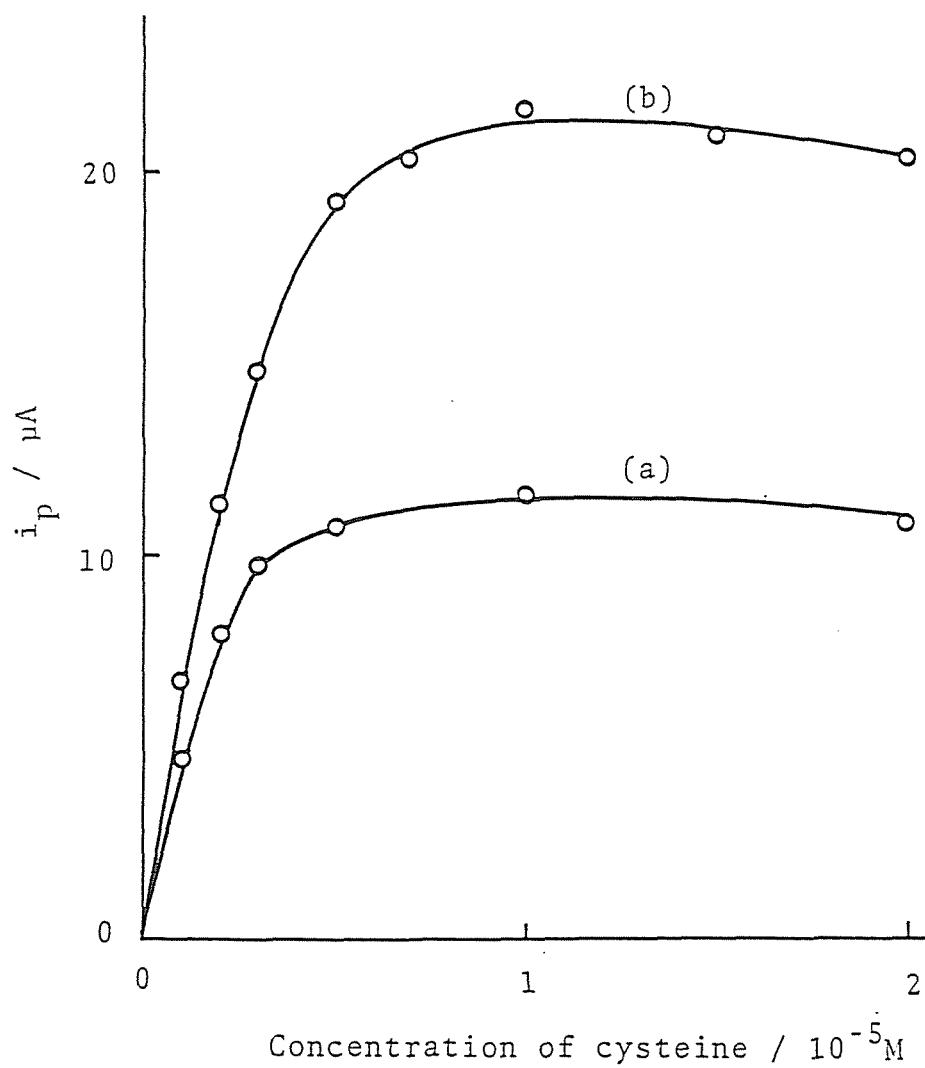


Fig. 4.3.2 Effect of concentration of cysteine.

(a) 0.5 , (b) $1 \times 10^{-7} M$ Cu(II) in $0.09 M$ NaClO₄
+ $0.01 M$ HClO₄.

Deposition: 5 min $-1.00 V$.

での銅の溶出波は pH 2 ~ 4 の範囲でほぼ一定であるのに対し、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ のシステインを共存させた時のピーク電流値は pH 2 付近で最大値を示し、これより低 pH , 高 pH では急激に減少する。

電位掃引速度の影響

システインによって増感された波は電位掃引速度の影響を大きく受ける。Fig.4.3.3 に種々のシステイン濃度での電位掃引速度とピーク電流値との関係を示す。システインが共存していないときの銅の溶出波は電位掃引速度が $1 \sim 20 \text{ mV/s}$ の範囲ではほぼ一定の波高を示しているのに対し、システインを共存させた時には、電位掃引速度が遅い程増感効果は大きく、電位掃引速度が速くなると増感効果は小さくなる。また、システイン濃度が $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の時には 5 mV/s で最大値を示す。このことから、溶出波に与える増感効果は電位掃引時に電極上に生成する銅(II)-システインの錯体量と関係し、電位掃引速度が遅く十分量のシステイン錯体が生成する時には増感効果が現われ、掃引速度が速い時には銅(II)-システイン錯体が十分生成しないために増感効果が示されないものと考えられる。

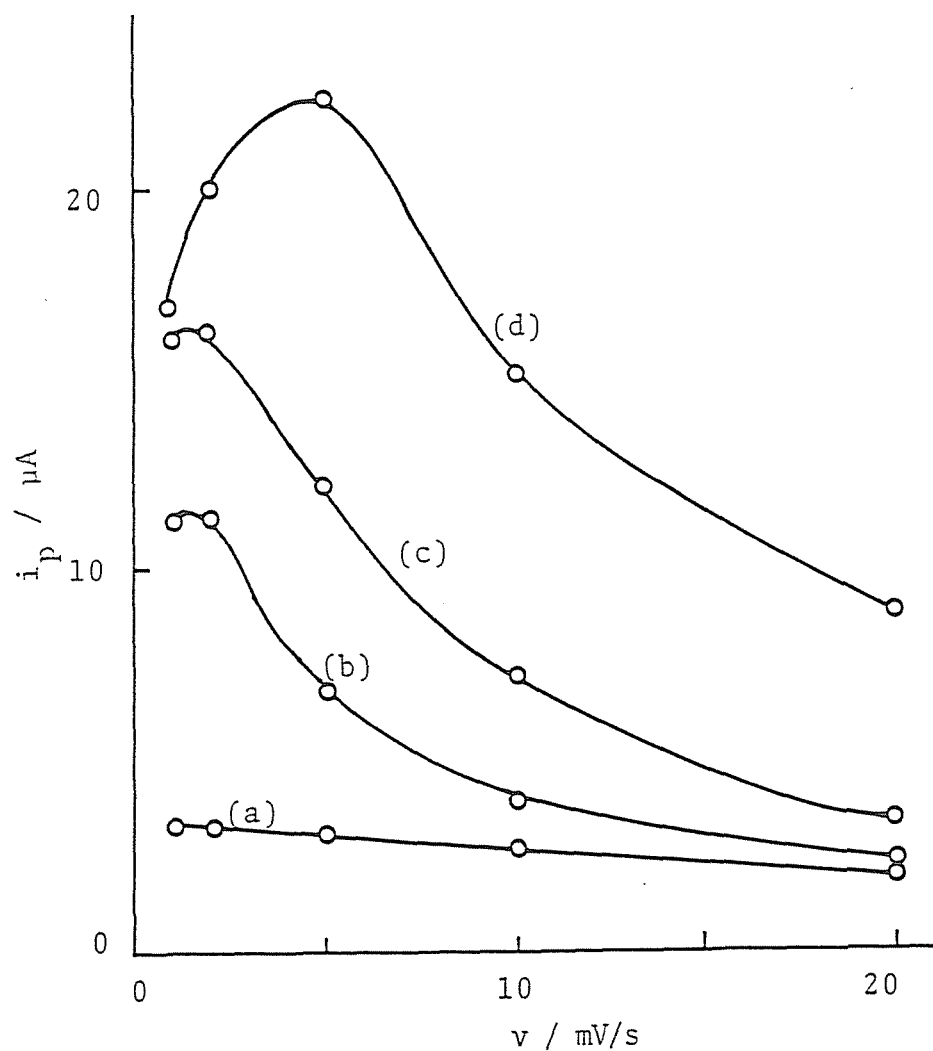


Fig. 4.3.3 Effect of scan rate(v).

1×10^{-7} M Cu(II) in 0.09 M NaClO₄

+ 0.01 M HClO₄.

(a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 10×10^{-6} M cysteine.

Deposition: 5 min at -1.00 V.

前電解時間とピーク電流値との関係

$5 \times 10^{-8} \text{ M}$ の銅(II)と $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ のシステインを含む溶液中での前電解時間とピーク電流値との関係は、前電解時間が 0 ～ 10 分の範囲で直線性を示した。しかし、銅(II)濃度が 2 倍になるとピーク電流値は前電解時間が長くなるとともに直線からズレる傾向があった。

4. 3. 3 検量線と精度

Fig. 4.3.4 に 10^{-8} M の銅(II)の濃度とピーク電流値との関係を示す。(a) はシステインを含まないものであり、(b) は $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ のシステインを共存させて測定したものであり、ともに -1.00 V で 5 分間前濃縮した後、溶出したものである。(a) では $1 \sim 3 \times 10^{-8} \text{ M}$ まで銅(II)濃度とピーク電流値との比例性は良好ではない。これに対して、(b) のシステインを共存させたものでは、検量線は原点を通る良好な直線となり、またその直線の傾きも十分大きくなっている。Table 4.3.2 に 5 回の測定によるピーク電流値の平均と相対標準偏差値を示す。各濃度における相対標準偏差値は約 4% であり、検出下限は $6 \times 10^{-10} \text{ M}$ となり、システインによって増感した銅の波を用いることによって、短時間の濃縮で低濃度の銅(II)の定量が可能となった。

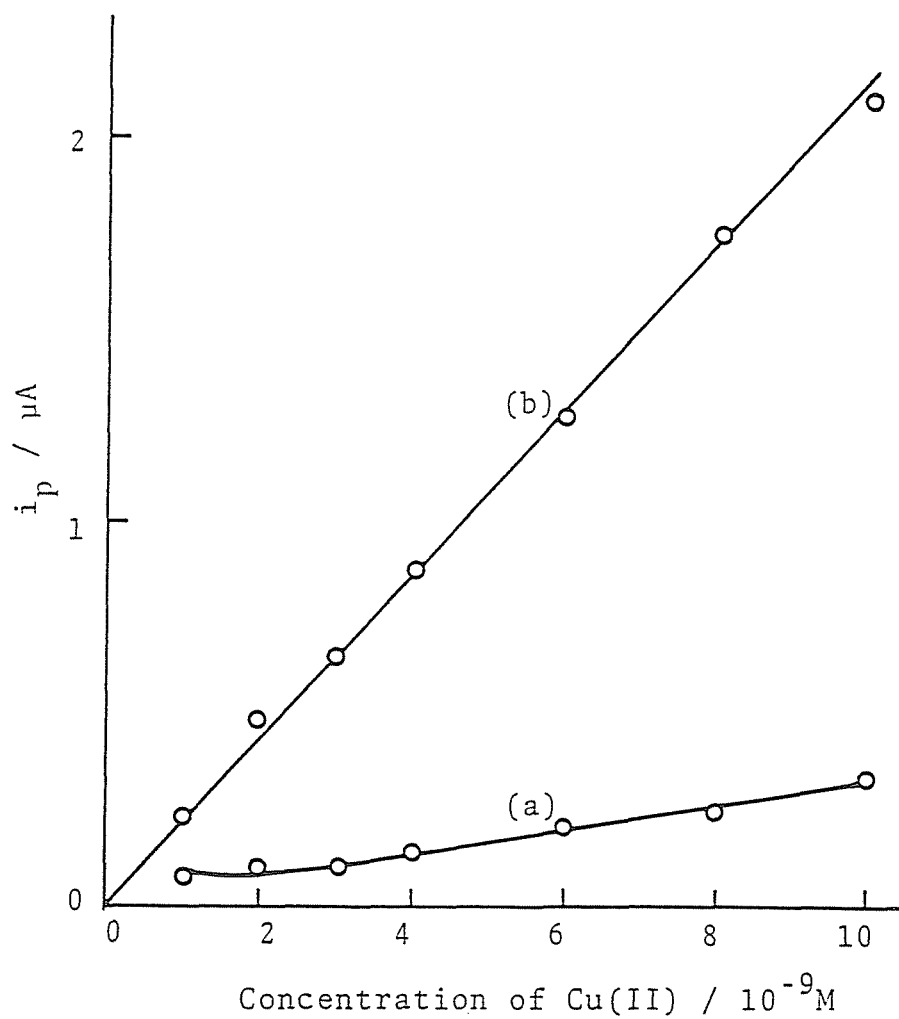


Fig. 4.3.4 Calibration curves for Cu(II).

(a) 0.09 M $NaClO_4$ + 0.01 M $HClO_4$.

(b) (a) + $1 \times 10^{-5} M$ cysteine.

Deposition: 5 min -1.00 V.

Table 4.3.2 Precision of peak current.

Concn. of Cu(II) (μM)	i_p (μA)	R.S.D. (%)
Blank	0.56	7.9
0.01	2.25	4.2
0.02	4.61	3.9
0.05	11.6	3.6
0.1	22.4	2.9

$1 \times 10^{-5}\text{M}$ Cysteine in $0.09 \text{ M NaClO}_4 + 0.01 \text{ M HClO}_4$.

Deposition: 5min at -1.00 V .

4. 3. 4 共存物質の影響

共存物質の影響を Table 4.3.3 に示す. Table はピーク電流値の 10 % までの誤差を許容した時共存が許される濃度を示したものである. Pb(II) , Zn(II) , Ni(II) はシステインとの錯形成能の大きい金属イオンであるにもかかわらず $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ まで大きな妨害は示さなかった. Fe(III) , Co(II) , Tl(I) , Cd(II) , Hg(II) も同程度の共存が許される. しかし, Ag(I) , As(III) はそれぞれ 5×10^{-6} , $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ までしか共存が許されなかった. このうち As(III) は水銀への溶解度が小さいために, 水銀電極表面で不溶性薄膜を形成することによると思われる. Bi(III) , Sb(III) はそれらの溶出波がシステインによって増感した波と重なり, それぞれ 1×10^{-6} , $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ の共存しか許容されなかった.

陰イオンのうち Hg(II) , Cu(II) との錯形成能の大きい SCN^- , I^- は大きな妨害を示した. また電極への吸着物質であるゼラチンも $1 \times 10^{-4} \%$ 以上になると電流値を大きく減少させる.

Table 4.3.3 Permissible concentration of coexisting substances.

Metal ion	Concn. (μM)	Anion	Concn. (μM)
Fe(III)	100	Cl^-	100
Ni(II)	100	Br^-	5
Co(II)	100	I^-	1
Zn(II)	100	SCN^-	1
Cd(II)	100	-----	
Pb(II)	100	Gelatine	0.0001 %
Tl(I)	100		
Hg(II)	100		
As(III)	100		
Ag(I)	5		
Sb(III)	1		
Bi(III)	0.5		

$1 \times 10^{-7}\text{M}$ Cu(II) + $1 \times 10^{-5}\text{M}$ Cysteine

in 0.09M NaClO_4 + 0.01 M HClO_4 .

Deposition: 5 min at -1.00 V .

4. 3. 5 推定される電極反応機構

本法で用いた波の電極反応の解明のためにサイクリックボルタンメトリーによる検討を行った。Fig.4.3.5の(a)は HMDE での $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ システインについてのものであり、 -0.05 V 付近に一对の酸化還元波を示す。これは Bard ら[10]が報告しているように Hg(II) -システイン錯体の生成を伴うものであり、その反応式は次のように表すことができる。



一方、Fig.4.3.5の(b)は、(a)の溶液に $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ の銅(II)を加え、 -0.5 V で溶液をかくはんしながら2分間前電解し電極を銅アマルガム化した後、サイクリックボルタモグラムを測定したものである。銅アマルガム電極を用いた時には水銀(II)-システイン錯体の生成による波の前後に新たな波が観察される。このうちより負側の波は銅(II)-システイン錯体の生成によるものと思われる。この酸化還元波のうちアノード側の波はその波高が電位掃引速度の平方根に比例し、システインの拡散支配によるものであり、カソード側の鋭い波は電位掃引速度に直接比例し、吸着波の性質を示している。そのため生成した銅(II)-システイン錯体は電極上に吸着しているものと思われる。

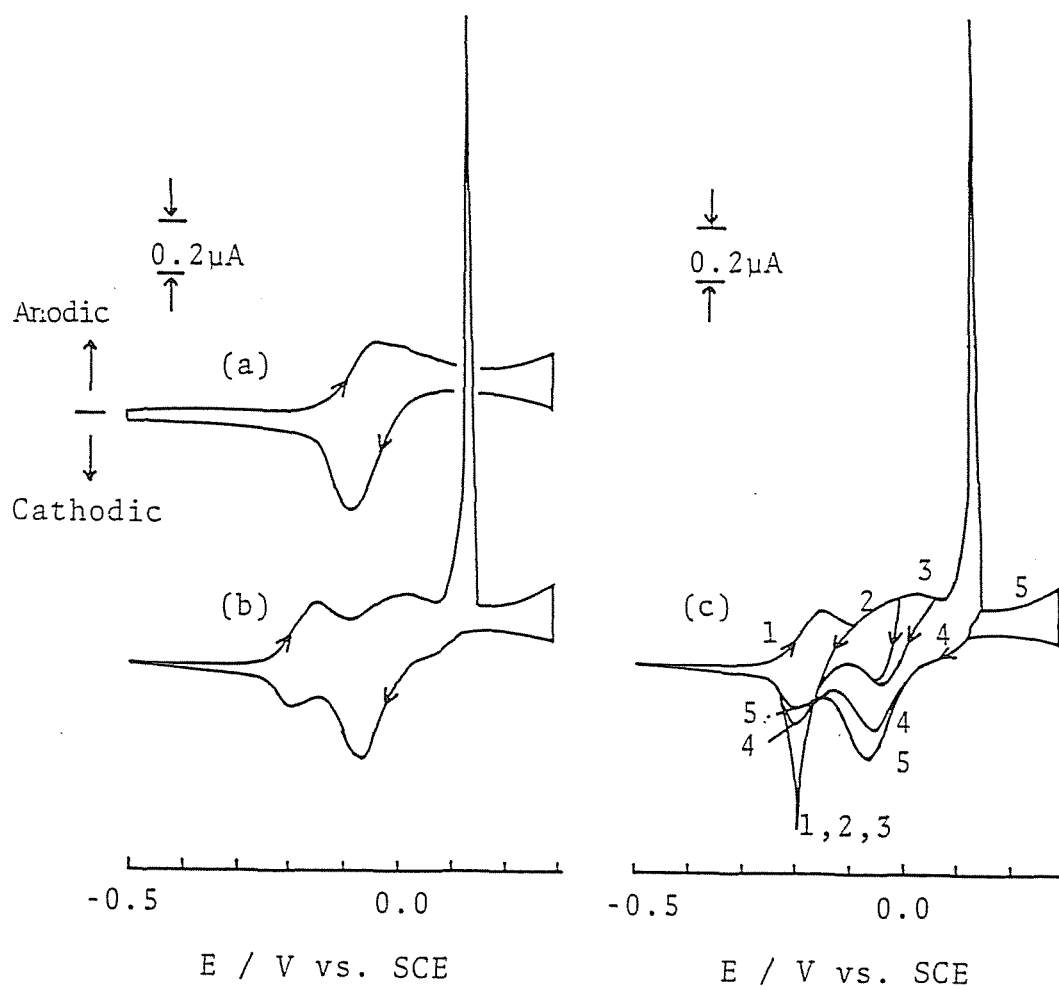


Fig. 4.3.5 Cyclic voltammograms of cysteine.

(a) $1 \times 10^{-4} M$ cysteine,

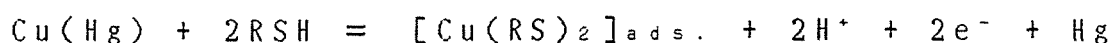
(b) and (c) $1 \times 10^{-4} M$ cysteine + $1 \times 10^{-6} M$ Cu(II)
in $0.1 M$ HClO₄.

Deposition: 2 min at $-0.5 V$.

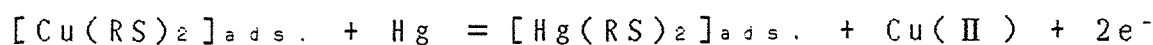
(b)はまた +0.12 V に非常に鋭い波を示すが、この波を検討するために折り返し電位を変化させてサイクリックボルタモグラムを測定した。1 ~ 3 のように鋭い波が現れる前に電位を折り返した時には、-0.21 V の銅(II)-システイン錯体の還元波は一定の波高を示しているのに対し、鋭い波が現れてから電位を折り返した時には、銅(II)-システイン錯体の還元波は減少し、代わりに水銀(II)-システイン錯体の還元波が増大してくる。また、鋭い波が現れる電位で一旦電位を保ち、溶液をかくはんした後で電位を折り返した時には、銅(II)-システイン錯体の還元波は現れず、水銀(II)-システインの還元波のみが現れるようになる。このことは鋭い還元波が現れる電位において銅(II)-システイン錯体から水銀(II)-システイン錯体への変換が起こっていることを示唆している。

以上の結果から電極反応は次のように示すことができる。

(1) アマルガム中の銅とシステインとの反応により、銅(II)-システイン錯体の生成する反応。



(2) 生成した銅(II)-システイン錯体から、水銀(II)-システイン錯体の生成する反応。



ここで水銀の酸化に利用されるシステインは溶液中か

ら拡散によって運ばれるのではなく、銅(Ⅱ)-システインとして電極上に吸着していたシステインがそのまま水銀の酸化に用いられる。そのため、この電極反応は非常に速く、波形は鋭くなるものと思われる。

4. 4 結 語

銅の溶出波に与える種々の配位子、特にチオール基を有する有機化合物の影響について検討した。

チオ尿素の共存は、ヨウ化物イオンの場合と同様に銅の溶出波を増大させ、この波を用いることによって銅の溶出ボルタンメトリーの感度向上になりうる。さらに、滴下銅アマルガム電極(DCAE)を用いて電気毛管曲線を作成し、 -0.15 V付近でチオ尿素が電極に吸着していることを確認した。これは銅アマルガム化した電極に、電位掃引過程においてチオ尿素が吸着し、この吸着したチオ尿素が銅の溶出波に対する増感効果を引き起こしていることを示している。またシステインの共存も銅の溶出波を増大させ、この波を用いることによって 10^{-9} M 程度の銅(Ⅱ)の定量を容易に行うことが可能となった。またサイクリックボルタンメトリーによる検討により、この波が銅(Ⅱ)-システイン錯体から水銀(Ⅱ)-システイン錯体への変換を伴うものであることが推定できた。

文 献

1. H.Berge, P.Jeroschewski, Fresenius' Z.Anal.Chem., 228, 9 (1963).
2. A.W.Mann, R.L.Deutscher, Analyst, 101, 652 (1976).
3. 吉田仁志, 多賀光彦, 田中俊逸, 分化, 28, 459 (1979).
4. 多賀光彦, 田中俊逸, 吉田仁志, ibid., 29, 400 (1980).
5. H.Sohr, K.Wienhold, J.Electroanal.Chem., 68, 113 (1976)
6. U.Forsman, ibid., 122, 215 (1981).
7. idem, ibid., 146, 71 (1983).
8. 吉田仁志, 田中俊逸, 多賀光彦, 分化, 29, 400 (1980).
9. S.Tanaka, H.Yoshida, J.Electroanal.Chem., 137, 261 (1982).
10. M.T.Stankovich, A.J.Bard, ibid., 75, 487 (1977).

第 5 章

銅アマルガム電極を用いる システインの溶出ボルタンメトリー

5. 1 緒 言

システインは、タンパクを構成するアミノ酸の一つであり、シスチンとともに酵素タンパクの触媒機能やタンパクの高次構造維持に関与するなど、生化学的にも重要な物質の一つになっている。そのためその定量法に関しても多くの検討がなされている。電気化学的測定法においても、ポーラログラフ法により、システインの酸化波を測定する方法 [1,2]、吊り下げ水銀滴電極にシステインを濃縮する CSV 法が検討されている [3,4]。また白金、金電極上でのシステインの電極反応機構に関する考察も行われている [5,6]。さらにシステインは牛の血清アルブミン (BSA) などと同様、 Co(II) イオン共存下アンモニア緩衝溶液中で接触水素波 (Catalytic Hydrogen Wave) を示すことが知られており [7-8]、この波を用いること

によって微量のシステインを定量する方法も報告されている[11].

一方システインはその電気化学的測定において銅(II)と特異的な反応を示すことが知られており、この反応を利用して微量システインの定量が行われている。

Sohrは直流のポーラログラフ法において、システインが銅(II)の還元に接触的効果を示すことを報告し、この効果を用いて 1×10^{-8} M 程度のシステインの定量を試みている[10]。またForsmanはシステインのCSV法における銅(II)の効果について検討を行いCSV活性な銅-システイン錯体の生成が感度の向上をもたらすとしている[11,12]。

本研究では前章に述べたように、銅の溶出ボルタンメトリーにおけるシステインの増感効果がシステインの濃度に比例することを利用して[13]、この波を用いるシステインの溶出ボルタンメトリー法について検討した。また銅アマルガム電極 (Copper Amalgam Electrode: CAE と略す)を用いることによってシステインを銅(II)-システイン錯体として電極上に濃縮する新たなシステインの定量法の開発を行った。

5. 2 銅の溶出波に与えるシステインの影響

$1 \times 10^{-6} \text{ M}$ の銅(II)を含む溶液中で -0.5 V で 2 分間前電解した時の銅の溶出波に与えるシステインの影響を Fig. 5.1 に示す. システインの添加により銅本来の溶出波のほかに, より正側と負側に新たな波が観察される. このうち, -0.15 V の波は電極から溶出してきた銅(II)と溶液から電極へ拡散によって運ばれたシステインとの反応によって銅(II)-システイン錯体の生成を伴う波であり, $+0.06 \text{ V}$ 付近の波は前章で述べたように銅(II)-システイン錯体から水銀(II)-システイン錯体への変換を伴う酸化波と考えられる. $+0.06 \text{ V}$ の波の波高はシステインによる水銀の酸化波より電流値が大きく, またシステイン濃度に比例するため, システインの定量に用いることができる. また銅(II)-システイン錯体は電極への吸着性を示すため, あらかじめ銅アマルガム化した電極を用いて銅(II)-システイン錯体の生成する電位でシステインを銅(II)との錯体の形で濃縮することが可能と思われる. Fig. 5.2 は HMDE と CAE とを用いた時の前濃縮の効果を示したものである. A は $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ の銅(II)溶液中で -1.0 V で 2 分間電解することによって HMDE を銅アマルガム化したもの, B はあらかじめ調製した銅アマルガムを HMDE に充填した CAE を用いて測定を行ったものである. (a) は $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ のシステイン溶液中で前濃縮することなく, 電位を -0.5 V から正側に掃

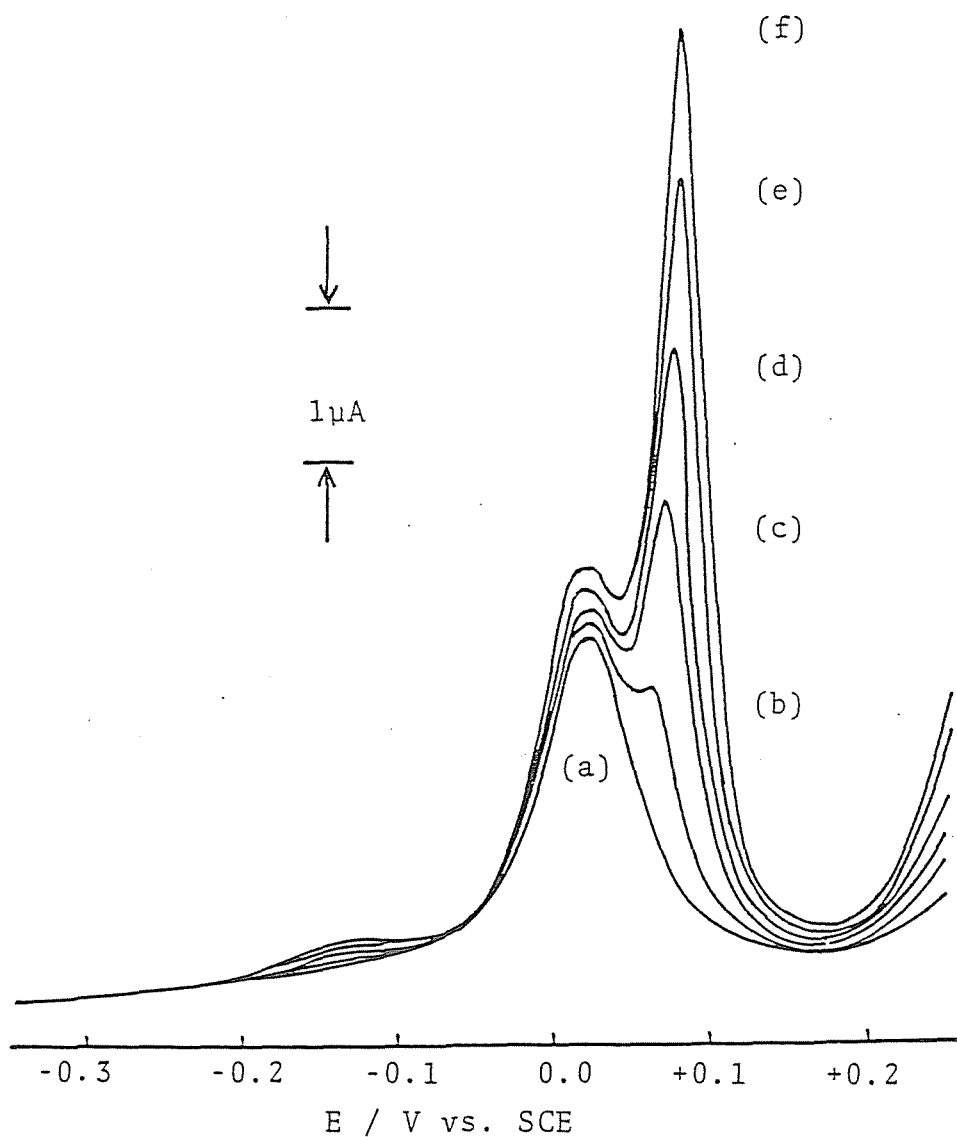


Fig. 5.1 Effect of cysteine on stripping voltammograms for Cu(II).

$1 \times 10^{-6} \text{ M Cu(II)}$ in $0.09 \text{ M NaClO}_4 + 0.01 \text{ M HClO}_4$.

(a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8,

(f) $1.0 \times 10^{-6} \text{ M cysteine}$.

Accumulation: 2 min at -0.5 V .

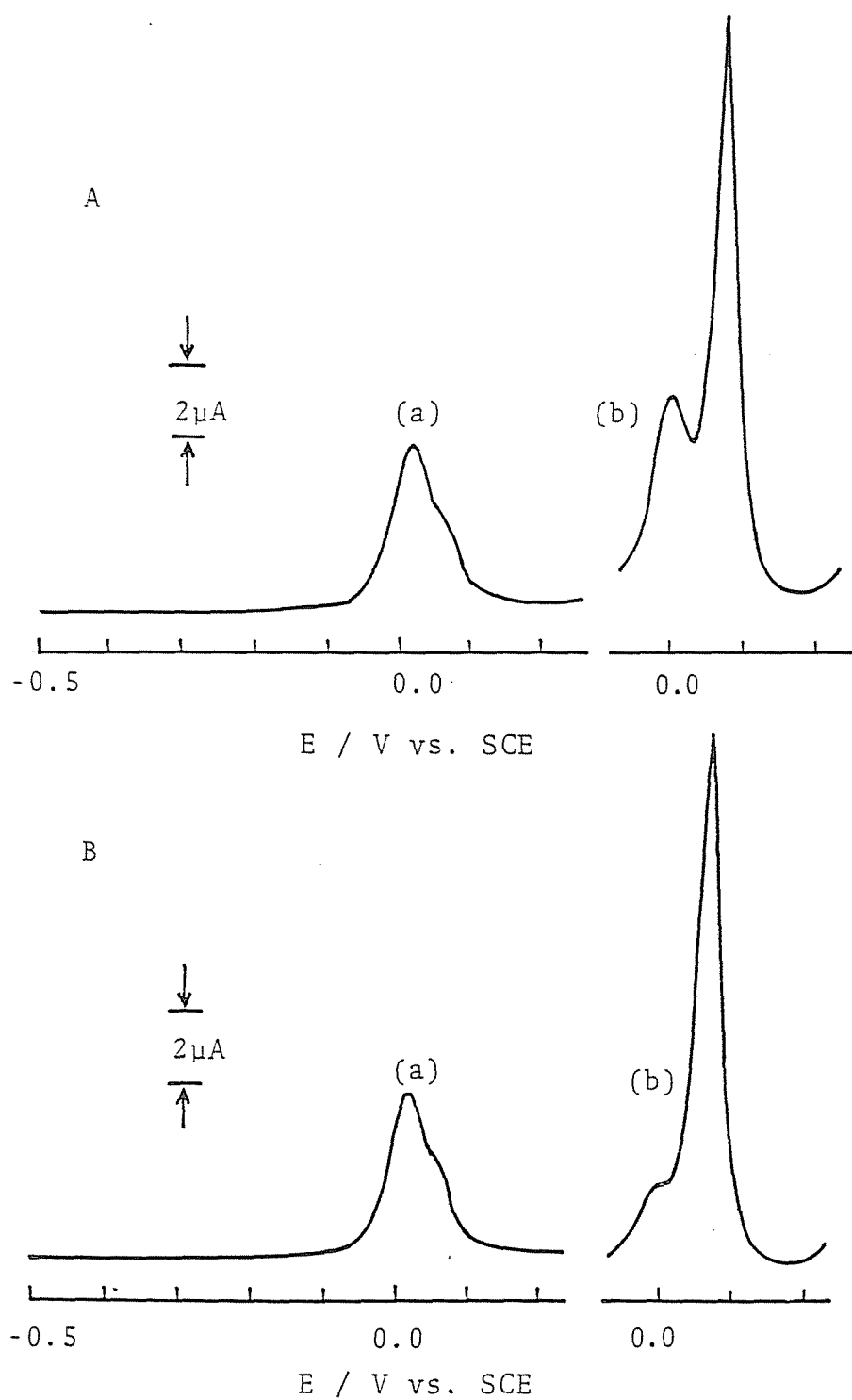


Fig. 5.2 Effect of accumulation of cysteine on the electrode amalgamated with copper.

A: HMDE amalgamated by the electrodeposition for 2 min at -0.5 V in the solution of $1 \times 10^{-6} \text{ M Cu(II)}$.

B: CAE. (a) without accumulation, (b) accumulation for 1 min at -0.06 V.

引した時のボルタムグラムを示したものの、(b)は(a)と同一溶液において -0.06 V で1分間前濃縮した時のボルタムグラムである。 $+0.06\text{ V}$ のピーク電流値はシステムをあらかじめ濃縮することによって増大し、明らかに濃縮効果が認められた。しかも、前電解によって電極を銅アマルガム化したものと、あらかじめ調製した銅アマルガムをHMDEに充填したものとは同様な挙動を示し、分析時間の短縮や再現性の向上のためにはCAEを用いた方が有利となる。

5. 3 銅アマルガム中の銅濃度の影響

作用電極として用いる銅アマルガム電極中の銅濃度のピーク電流値に与える影響について検討した。銅アマルガムは不安定であり、その濃度は日々変化するのでその濃度を正確に求めるのは困難である。そのため、Fig. 5.3では横軸に濃度の代わりに、CAEを用いて支持電解質溶液中に銅を微分パルス法で溶出したときの溶出波高($i_{p, \text{Cu}}$)を用いた。その結果、 $i_{p, \text{Cu}}$ が $3\mu\text{A}$ までは $+0.06\text{ V}$ に現れる波のピーク電流値は $i_{p, \text{Cu}}$ の増加、すなわちアマルガム中の銅濃度の増加とともに増大し、 $3\mu\text{A}$ 以上ではほぼ一定の波高を示す。このことは、電極中に銅が充分量存在する時には、濃縮されるシステム量は溶液中のシステム濃度によって規制されることを示す。そ

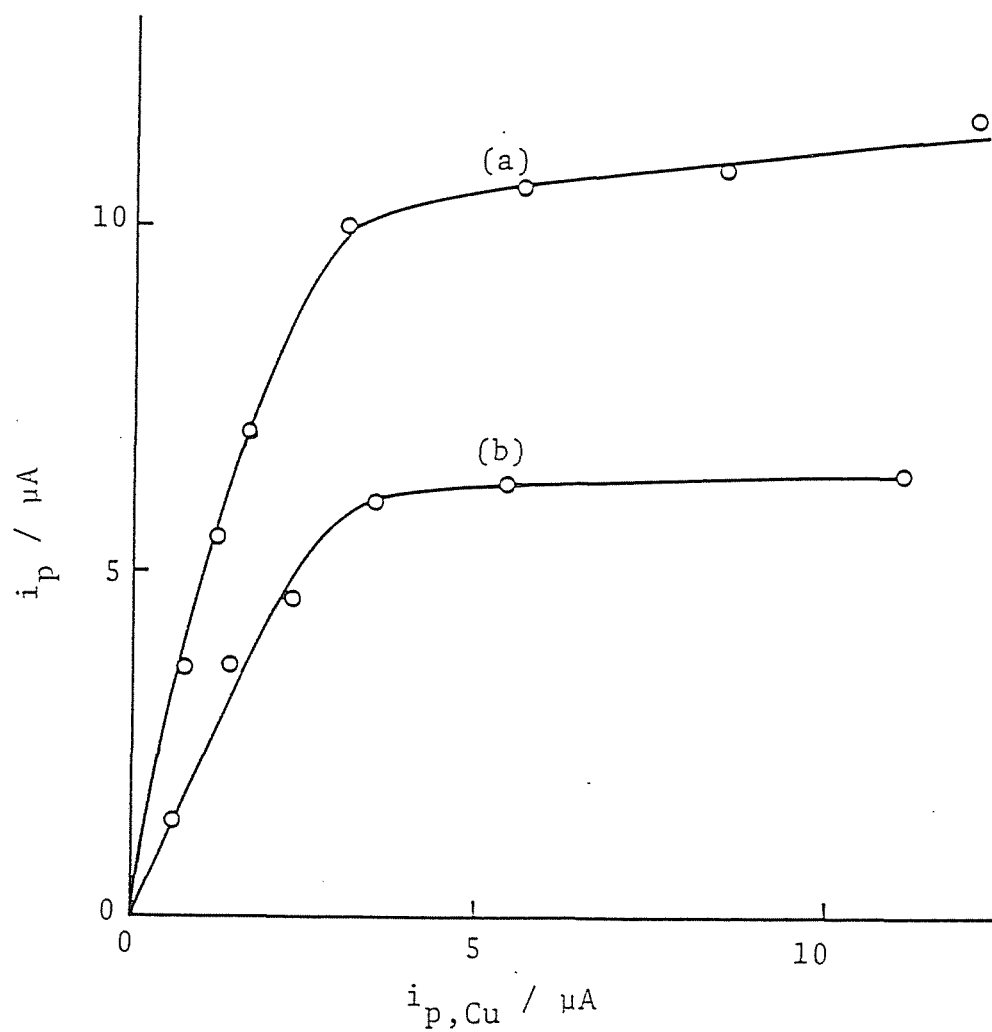


Fig. 5.3 Effect of the concentration of copper amalgam.

Accumulation: 1 min at -0.06 V.

(a) 1 , (b) $2 \times 10^{-7} M$ cysteine in $0.09 M NaClO_4$
 $+ 0.01 M HClO_4$.

のため、銅アマルガム濃度を厳密に規制する必要はなく、 i_p , c_u が $3 \mu A$ 以上になるように調整すれば再現性の良い結果を得ることができる。そこで飽和の銅アマルガムを作り、使用の際これを純水銀で希釈して HMDE に充填し、溶出波の i_p , c_u が $3 \mu A$ 以上であることを確認する方法をとった。

5. 4 前電解電位の影響

システインを銅(II)錯体として CAEに濃縮する時の濃縮電位とピーク電流値との関係を Fig. 5.4に示す。Fig. 5.4の(a)は $2 \times 10^{-7} M$ のシステイン溶液においてシステインを濃縮する際の電位を変化させた時 $+0.06 V$ に現れる波のピーク電流値を前電解電位に対してプロットしたものであり、(b)は通常の銅の溶出波を示したものである。ピークが出現する濃縮電位は銅の溶出ピーク電位よりも負側に位置しており、Fig. 5.1における銅(II)-システイン錯体の生成による波の電位とほぼ一致している。このことは、CAEから溶出してきた銅(II)と溶液のかくはんによって運ばれてきたシステインとが電極表面で銅(II)-システイン錯体を生成し、この錯体が電極表面に吸着し、濃縮されるものと思われる。 $-0.06 V$ でピーク電流値は最大値を示すため前電解電位を $-0.06 V$ とすることとした。濃縮電位が銅の溶出波のピーク電位に近づくと、

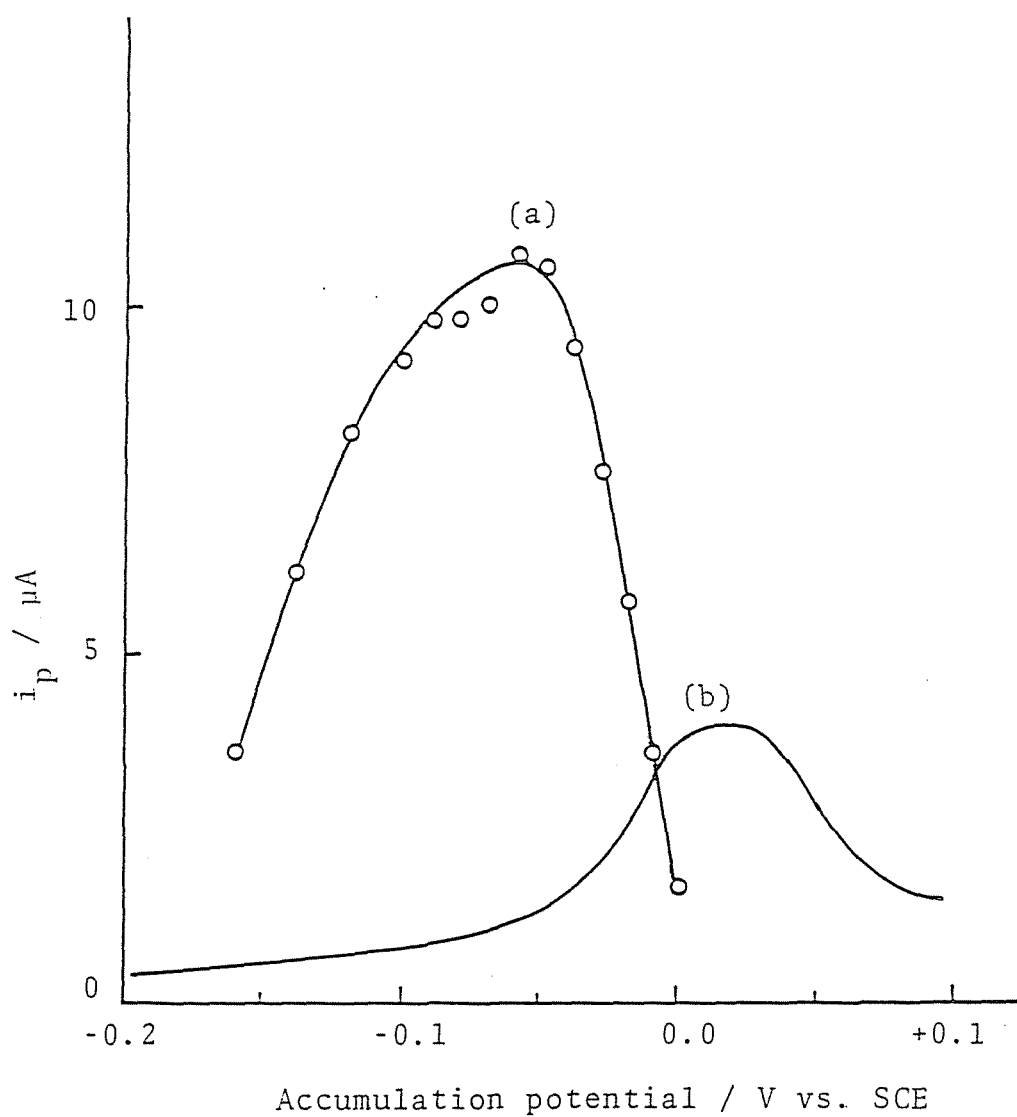


Fig. 5.4 Relation between peak current and accumulation potential.

(a) $2 \times 10^{-7}\text{M}$ cysteine in 0.09 M NaClO_4
 + 0.01 M HClO_4 . Accumulation: 1 min.

(b) stripping voltammogram for Cu(II) .

ピーク電流値の急激な減少がみられるが、この電位では銅の溶出速度が速すぎて、前濃縮の途中で電極中の銅が全て溶出してしまい、銅(II)-システイン錯体の生成が充分行われなくなることによるものと考えられる。

5. 5 検量線と精度

Fig.5.5 は濃縮電位を -0.06 V とし 1分間濃縮した時の 10^{-8} M 程度 のシステインのボルタモグラムを示したものである。システイン濃度とピーク電流値との間に良好な直線関係があり、1分間という比較的短い濃縮時間において 10^{-8} M という低濃度のシステインの定量が可能である。またピーク電流値とシステイン濃度との関係は Fig.5.6 に示すように $2 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}\text{ M}$ の広い範囲にわたって直線関係を示し、 $2 \times 10^{-7}\text{ M}$ での5回の測定における相対標準偏差値は約3%であり、精度的にも満足できるものであった。

さらに本法では、前濃縮電位(-0.06 V)とピーク電位($+0.06\text{ V}$)が接近しているため、ボルタモグラム測定に要する時間が短くて済み、また妨害も少ないという利点を有する。

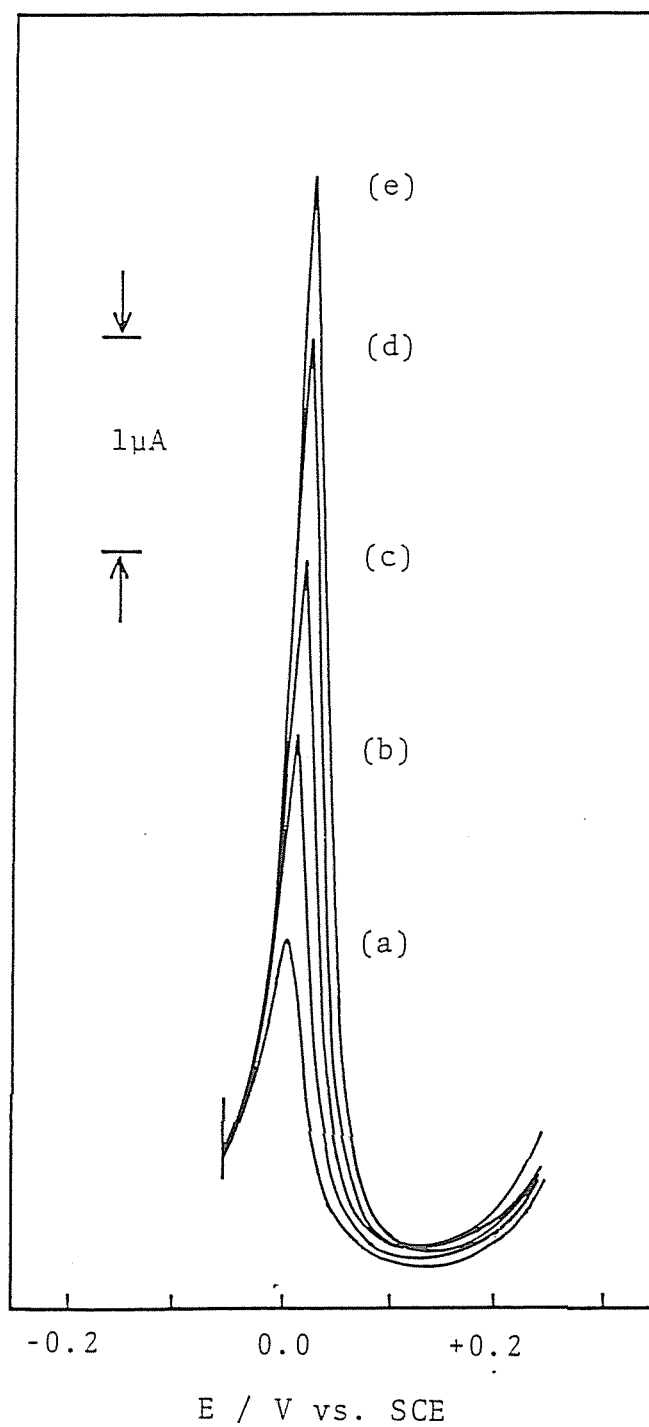


Fig. 5.5 Voltammograms for cysteine at low concentration.

Accumulation: 1 min at -0.06 V.

(a) 0.2 , (b) 0.4 , (c) 0.6 , (d) 0.8

(e) $1 \times 10^{-7}\text{M}$ cysteine.

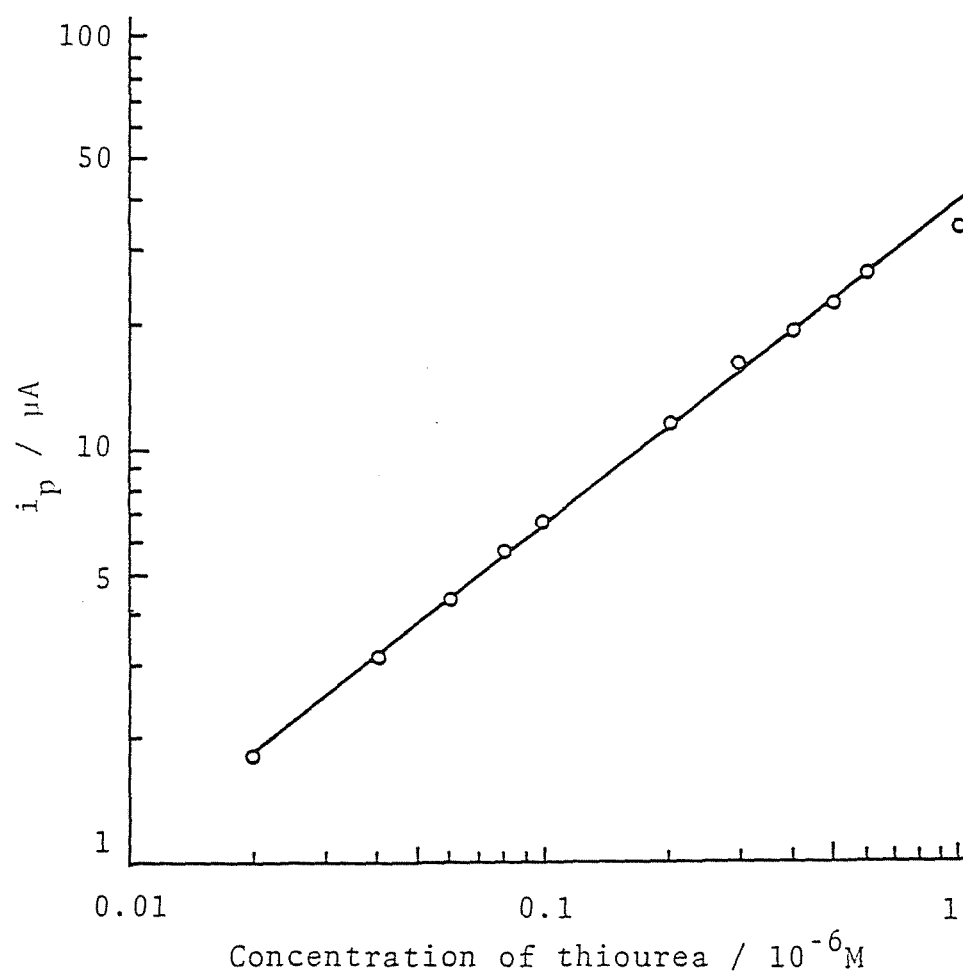


Fig. 5.6 Calibration curve for cysteine using CAE.

Accumulation: 1 min at -0.06 V.

5. 6 共存物質の影響

2×10^{-7} M のシステインにたいして、その波高の 10 % までの誤差を許容したとき、共存できる物質の濃度を Table 5.1 に示す。金属陽イオンのうち Ni(II) 、 Co(II) 、 Zn(II) 、 Cd(II) 、 Pb(II) 、 Tl(I) 、 As(III) 、 Hg(II) は 1×10^{-4} M までの共存が許され、大きな妨害とはならなかった。しかし、 Fe(III) 、 Bi(III) 、 Sb(III) はそれぞれ 5×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 1×10^{-5} M の共存しか許されなかった。このうち Sb(III) 、 Bi(III) は、その溶出波が本法で用いた波と重なるためである。

陰イオンでは、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、チオシアン酸イオンが妨害を示すが、これはこれらのハロゲン化物イオンが銅(II)に対して強い錯形成能を持つことによるとと思われる。

グリシン、アスパラギン酸、ヒスチジン、フェニルアラニン、メチオニンなどのアミノ酸の共存は 500 ~ 5000 倍共存しても妨害とはならなかった。また、尿素も 1×10^{-3} M まで許容できる。分子内にジスルフィド基を有するグルタチオンやチオ尿素はシステインと同様な効果を示すため大きな妨害を示すが、このことはまたこれらの物質も本法によって測定しうる可能性を示している。また界面活性物質であるゼラチンは、その電極への吸着性によって、銅(II)-システイン錯体の吸着を妨害するため、 1×10^{-5} % の共存しか許容されなかった。

Table 5.1 Permissible concentration of coexisting substances.

Metal ion	Concn. (μM)	Anion and Amino acid	Concn. (μM)
Ni(II)	100	Cl^-	1000
Co(II)	100	Br^-	50
Zn(II)	100	I^-	50
Cd(II)	100	SCN^-	0.5
Pb(II)	100	Glycine	1000
Tl(I)	100	Aspartic acid	100
As(III)	100	Histidine	1000
Hg(II)	500	Phenylalanine	100
Fe(III)	5	Methionine	200
Bi(III)	2	Urea	1000
Sb(III)	1	Thiourea	5
		Glutathione	0.1
		----- Gelatine	$1 \times 10^{-5} \%$

$2 \times 10^{-7} \text{M}$ Cysteine in $0.09 \text{ M NaClO}_4 + 0.01 \text{ M HClO}_4$.

Accumulation: 1 min at -0.06 V .

5. 7 結 語

銅アマルガム電極(CAE)を用いるシステインの溶出ボルタンメトリー法について検討し、システインをCAE上に銅(II)-システイン錯体として吸着濃縮することができた。濃縮後電位を正側に掃引することにより、銅(II)-システイン錯体は水銀(II)-システイン錯体へ変換され、その際の鋭い波を用いることによってシステインの高感度な定量法を開発することができた。1分間の濃縮においてもピーク電流値は $2 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ の広い範囲にわたってシステイン濃度に比例し、再現性も $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ において約 3 % であり満足できるものであった。さらに本法は、前濃縮電位とピーク電位とが接近しているため、ボルタモグラムの測定が短時間で済み、分析時間の短縮と、妨害の減少をもたらす。銅アマルガム電極の使用は、システインをアマルガム中の金属との錯体として短時間にしかも選択的に濃縮できるという大きな利点を有する。分析対象によって適当なアマルガム電極を選択することによって、この方法は溶出ボルタンメトリー法の新しい分野の開拓につながるものと思われる。

文 献

1. I.M.Kolthoff, C.Barnum, J.Amer.Chem.Soc.,
62, 3061 (1940).
2. C.A.M.Ducarmois, G.J.Patriarche, J.L.Vandenbalck,
Anal.Chim.Acta, 71, 165 (1974).
3. H.Berge, P.Jeroschewski, Fresenius' Z.Anal.Chem.,
212, 278 (1965).
4. T.M.Florence, J.Electroanal.Chem., 97, 219 (1979).
5. D.G.Davis, E.Biano, *ibid.*, 12, 254 (1966).
6. J.Koryta, J.Pradac, *ibid.*, 17, 185 (1968).
7. R.Brdicka, Collect. Czech.Chem.Comm., 5, 112 (1933).
8. *idem*, *ibid.*, 5, 148 (1933).
9. I.M.Kolthoff, S.Kihara, Anal.Chem., 49, 2106 (1977).
10. H.Sohr, U.Waurick, Fresenius' Z.Anal.Chem.,
14, 75 (1974).
11. U.Forsman, J.Electroanal.Chem., 122, 215 (1981).
12. *idem*, Anal.Chim.Acta, 146, 71 (1983).
13. S.Tanaka, H.Yoshida, J.Electroanal.Chem.,
137, 261 (1982).

第 6 章

溶出ボルタンメトリーを用いる錯滴定法 における界面活性剤の効果

6. 1 緒 言

天然水中の微量金属イオンについては、総濃度とともにその溶存化学種ごとの濃度への関心が高まっている。これは、重金属イオンの環境や生体に与える影響が、その溶存化学種によって異なっていることに起因している。このことはまた天然水を金属イオンと錯体を形成しうる能力によって評価しようとする試みにも発展し [1-3]、これは金属錯化容量 (Complexing Capacity) あるいは錯化能 (Chelation Capacity) と呼ばれている。金属錯化容量を測定する方法は幾つか検討されているが [4-7]、溶出ボルタンメトリーも錯化容量の測定の簡便で有力な手段となっている。その理由は、この方法が天然水中の微量な金属イオン濃度を測定するのに十分な感度を有し、しかも水中での金属イオンの状態をある程度区別しうる

ことによっている。すなわち、溶出ボルタンメトリーでは遊離の金属イオンとその金属錯体との還元電位が異なる場合、前電解電位を選択することによって両者を区別できる。そのため、この方法の実際試料への応用に関する文献も幾つか見ることができる[8-10]。

しかし、この方法に対する幾つかの問題点が指摘されている[11,12]。Shumanらは溶出ボルタンメトリーを用いてEDTAをカドミウム(II)で滴定する場合に、前電解過程での錯体の解離によって終点が不明瞭となること、また滴定曲線から錯体の生成定数を求める際にも、この前電解過程における錯体の解離が影響を与えることを指摘している[11]。Hanckらは、前電解過程での錯体の解離を防ぐために低温セルを用いることを提唱しているが、この方法によっても解離を完全に抑制するには至っていない[13]。

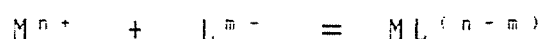
本研究では、溶出ボルタンメトリーを用いる錯滴定法において、前電解過程に起こる錯体の解離を防ぎ、滴定曲線の終点の明瞭化と錯体の生成定数の評価を目的として種々の検討を行った。その結果、陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の添加が終点の明瞭化に有効であることを見い出した。この方法を銅(II)を滴定剤とするエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロ三酢酸(NTA)の錯滴定法に応用し、微量錯化剤の錯滴定法を確立した。

6. 2 滴定操作法

EDTA, NTA を含む試料溶液 20 ml を電解セルに採り, 窒素ガスにより除酸素した後, HMDE の電位を -0.5 V に保ち溶液をかくはんしながら 2 分間電解し, 15 秒間静置後電位を正側に掃引して溶出ボルタモグラムを記録する. 溶出ボルタモグラムは微分パルス法によって行い, パルス電圧 50 mV , パルス周期 0.5 s , 電位掃引速度 5 mV/s とした. 滴定剤である銅(II) 溶液をマイクロピペットを用いて一定量 ($20\text{ }\mu\text{l}$) 加え, 再度除酸素を行い, 上の操作を繰り返す. 滴定剤量が被滴定成分量の約 2 倍に達するまで測定を行い, 各点における銅の溶出波のピーク電流値を滴定剤濃度に対してプロットすることにより滴定曲線を得る.

6. 3 溶出ボルタンメトリーを用いる錯滴定法における滴定曲線と錯生成定数の評価

溶出ボルタンメトリー法における滴定曲線の理論的取扱いは Shuman らによって行われているが[11,14], 1:1 錯体の場合には次のように表わすことができる.



$$K'_{ML} = \frac{[ML^{(n-m)}]}{[M^{n+}][L^{m-}]} \quad (6-1)$$

ここで K'_{ML} は金属錯体の条件付き生成定数である。
溶出ボルタンメトリーの前電解過程では遊離の金属イオンのみが還元され電極上に濃縮されるとすると、その時の溶出波の電流値は、

$$i_o = k[M^{n+}] \quad (6-2)$$

となり、溶液中の金属イオン濃度に比例する。ここで k は、電極やセルの幾何学的特性、かくはん効率、前電解時間など測定条件によって決まる比例定数である。溶液中の金属イオンと有機配位子の濃度をそれぞれ C_M 、 C_L とすると、

$$[ML^{(n-m)}] = C_M - i_o/k \quad (6-3)$$

$$[L^{m-}] = C_L - C_M + i_o/k \quad (6-4)$$

と表わされ、これらを (6-1) 式に代入すると、

$$K'_{ML} = \frac{(C_M - i_o/k)}{(i_o/k)(C_L - C_M + i_o/k)} \quad (6-5)$$

となる。これを i_o について整理すると次の二次式が得

られ,

$$(i_0/k)^2 + (i_0/k)(1/K'_{ML} + C_L - C_M) - C_M/K'_{ML} = 0 \quad (6-6)$$

(6-6)式を解くことによって,

$$i_0/i_{max} = 1/2\{[g-1-(K'_{ML}C_L)^{-1}] + [(1-g+(K'_{ML}C_L)^{-1})^2 + 4g(K'_{ML}C_L)^{-1}]^{1/2}\} \quad (6-7)$$

となる. ここで $i_{max} = kC_L$, g は滴定率である.

(6-7)式は, 溶出ボルタンメトリーを用いる滴定曲線の形が錯体の生成定数(K'_{ML})と配位子濃度(C_L)の積によって決まることを示しており, $K'_{ML}C_L = 1, 10, 1000$ の時の滴定曲線は Fig.6.1 のようになる.

錯体の生成定数(K'_{ML})は (6-7)式で示される理論曲線と実験で得られた滴定曲線との比較から求められるが, 次のような近似式を用いることによって容易に得ることができる. 滴定の初期においては遊離の金属イオン濃度は小さいので, $[M^{n+}] = i_0/k \ll C_M$ となり, (6-5)式は近似的に次のように表わすことができる.

$$K'_{ML} \approx \frac{C_M}{(i_0/k)(C_L - C_M)} \quad (6-8)$$

$$i_0 \approx \frac{k C_M}{K'_{ML} (C_L - C_M)} \quad (6-9)$$

i_0 を $[C_M/(C_L - C_M)]$ に対してプロットするとき, 直線の傾

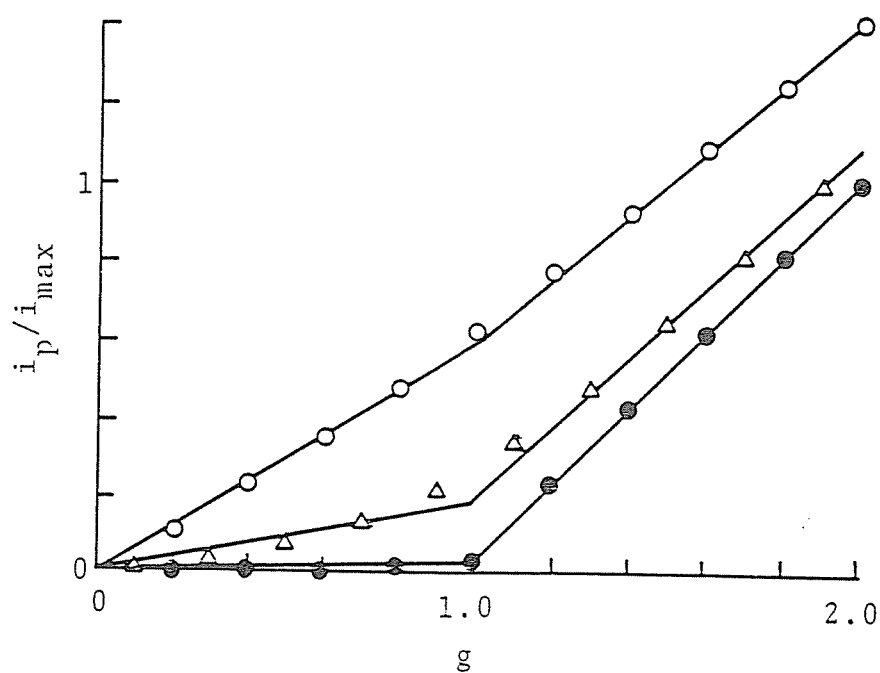


Fig. 6.1 Theoretical titration curves[16].

$K'_{ML}C_L = 1$ ($- \circ -$), 10 ($- \Delta -$), 1000 ($- \bullet -$).

g : the fraction of the stoichiometric quantity
of titrant(C_M/C_L).

きは k/K'_{ML} となり, これより錯体の生成定数を求めることができる.

6. 4 銅(Ⅱ)-EDTA系の滴定曲線

溶出ボルタンメトリーによる有機配位子の錯滴定においては滴定剤として銅(Ⅱ)が用いられることが多い. これは銅(Ⅱ)が溶出ボルタンメトリーで比較的感度よく測定できる $Cd(Ⅱ)$, $Pb(Ⅱ)$, $Zn(Ⅱ)$, $Cu(Ⅱ)$ の中で最も安定な錯体をつくり, しかも還元が容易であり濃縮過程における前電解電位の選択の範囲が広いことによる[14]. 前電解電位は, 銅(Ⅱ)-EDTAの疑似ポーラログラムから決定した. 疑似ポーラログラムは, 前電解電位を変化させて前電解した後, 得られた溶出波の描き出しを同一点から始めたものであり, それぞれの溶出波の極大点を結ぶことによって直流のポーラログラムと類似した波形を得ることができる (Fig. 6.2)[15]. この疑似ポーラログラムから得られた, 銅(Ⅱ)-EDTA錯体と遊離の銅(Ⅱ)の疑似ポーラログラムの半波電位はそれぞれ -0.95 V と -0.08 V である. そのため前電解電位が錯体の還元電位より充分正側の電位であれば, 遊離の銅(Ⅱ)のみが還元濃縮され, 錯体を生成している銅(Ⅱ)は還元されないはずである. しかし実際には -0.5 V の電位においてもわずかながら銅の溶出波が観察され, そのためEDTAを銅(Ⅱ)

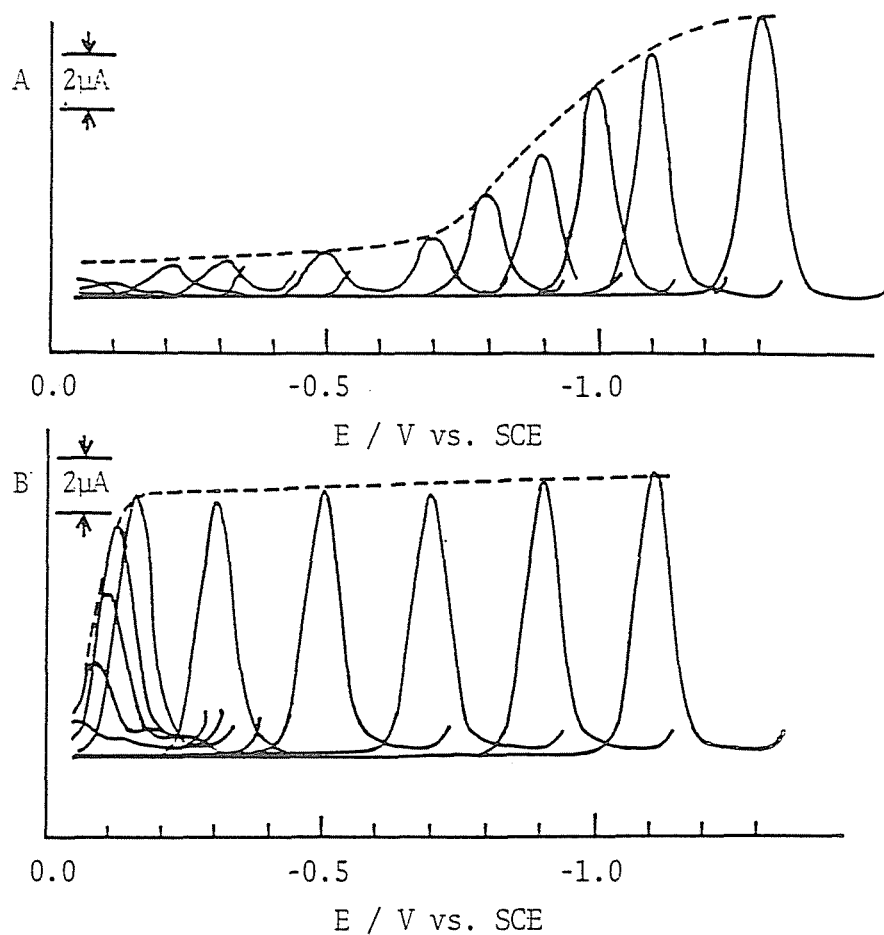


Fig. 6.2 Pseudo-stripping polarograms for Cu(II).

(A) $1 \times 10^{-6}\text{M}$ Cu(II) + $1.2 \times 10^{-6}\text{M}$ EDTA,

(B) $1 \times 10^{-6}\text{M}$ Cu(II) in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5).

Deposition: 2 min. Pulse amplitude: 50 mV,

Pulse repetition time: 0.5 s, Scan rate: 5 mV/s.

で滴定した時の滴定曲線は Fig.6.3 (a)のように当量点以前においても電流値が見られる。この滴定曲線から (6-9)式により i_e vs. $[C_M/(C_L - C_M)]$ をプロットし (Fig. 6.4) 錯体の生成定数を求めると pH4.0 において $\log K'_{ML} = 7.46$ となり、この値は文献値 ($\log K'_{ML} = 8.7$ [16]) よりも一桁以上小さな値となった。これらの結果は母液中の錯体の解離平衡とは別に、電極表面における錯体の解離反応が起こっているものと考えられる。

電極表面における錯体の解離反応を抑制し、溶出ポルタンメトリーによる滴定曲線を明瞭化する一つの方法として界面活性剤の使用を試みた。滴定曲線の明瞭化のためには、電極表面における錯体の解離を抑制するとともに、遊離の銅(II)イオンの還元濃縮には影響を及ぼさないことが必要であり、種々の界面活性剤の遊離の銅(II)イオンの還元と、錯体の解離に与える影響について検討した。その結果 Fig.6.5 に示すように、 $1 \times 10^{-3}\%$ の Triton X-100 は錯体の解離を抑えるが、遊離の銅(II)の還元も抑制してしまう。また $1 \times 10^{-3}\%$ のゼラチン、ポリビニルアルコール(PVA)では、錯体の解離を完全に抑えることができず、しかも、遊離の銅(II)の電解効率をも減少させる傾向があった。一方 $1 \times 10^{-3}\%$ のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)は銅(II)-EDTA 錯体の解離を抑え、しかも遊離の銅(II)の還元にはほとんど影響を与えず、検討した界面活性剤の中では滴定曲線の明瞭化に最

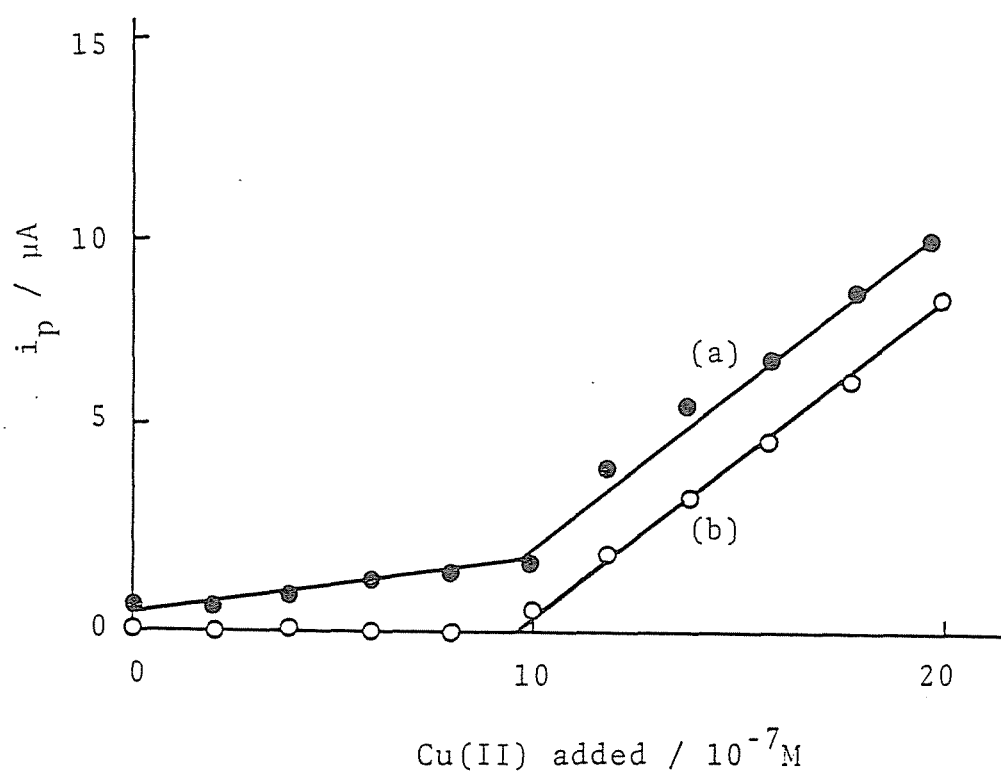


Fig. 6.3 Titration curves for EDTA.

1×10^{-6} M EDTA in 0.1 M acetate buffer solution
(pH 4.0). (a) 0, (b) $1 \times 10^{-3}\%$ SDS.

Deposition: 2 min at -0.5 V.

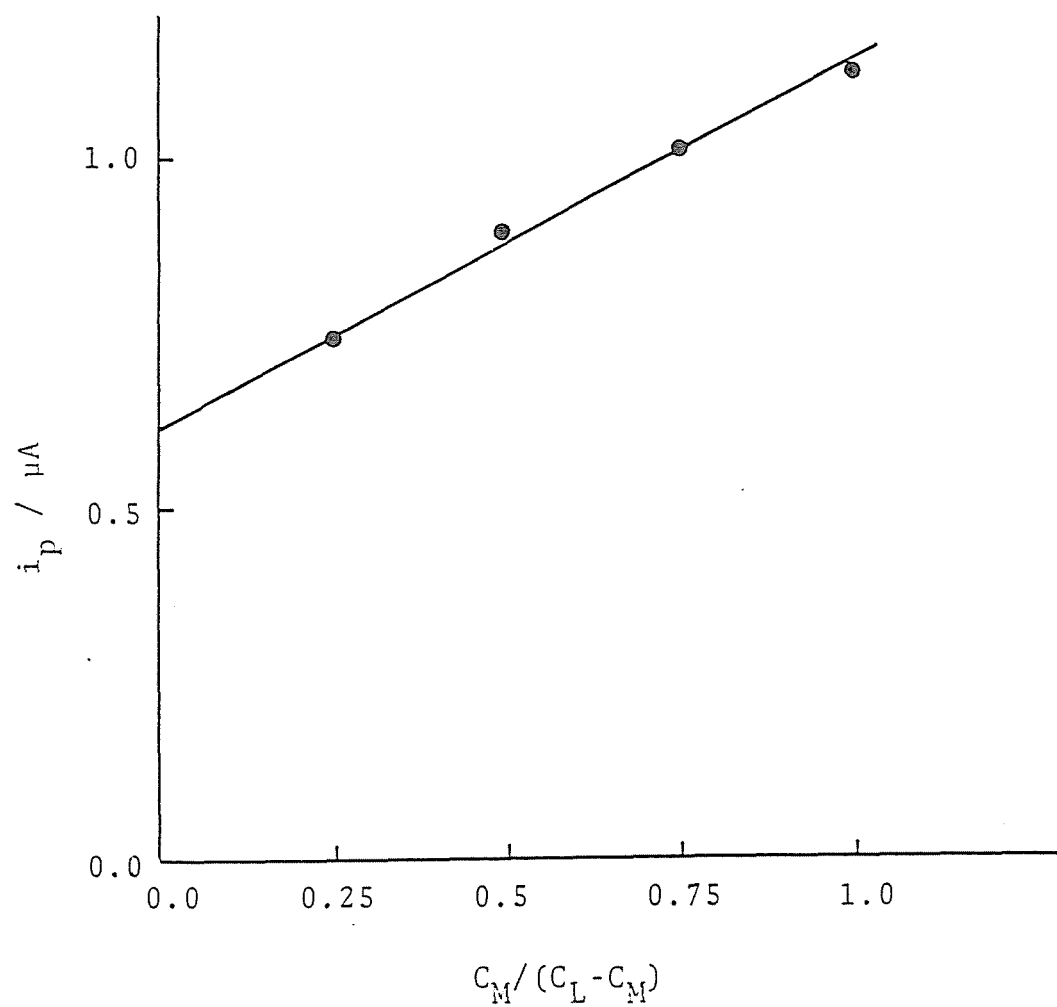


Fig. 6.4 Plots of peak current vs. $C_M / (C_L - C_M)$.

$1 \times 10^{-6} \text{M}$ EDTA in 0.1 M acetate buffer solution
(pH 4.0).

Deposition: 2 min at -0.5 V.

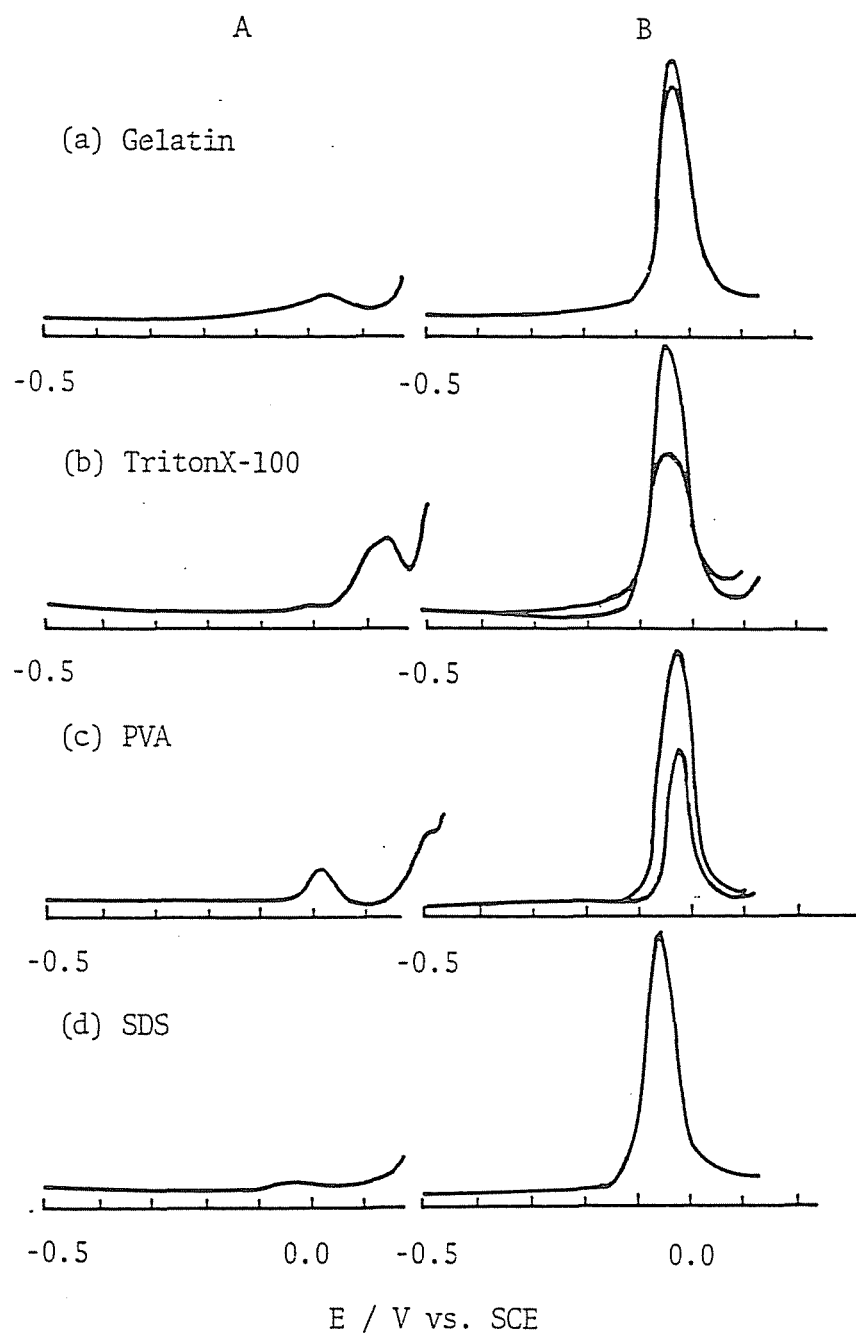


Fig. 6.5 Effect of surfactants on stripping voltammograms for Cu(II).

(A) $1 \times 10^{-6} \text{ M Cu(II)} + 1.2 \times 10^{-6} \text{ M EDTA}$,

(B) $1 \times 10^{-6} \text{ M Cu(II)}$ in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5).

Concentration of each surfactants: $1 \times 10^{-3} \%$.

Deposition: 2 min at -0.5 V.

も適していることがわかった。界面活性剤は電極表面に吸着し、電極反応に種々の影響を与えるが、一般に電荷を持った界面活性剤は同種の電荷を持つイオンの電極反応速度を抑制し、異種の電荷を持つイオンの電極反応速度を促進することが知られている [17,18]。このことから、SDS の銅(II)-EDTA 錯体の電極表面での解離反応を抑える働きは、電極に吸着した SDS の負電荷と錯体の持つ負電荷との静電的な反発によるものと考えられる。このことはまた、陽イオン性界面活性剤であるラウリルアミンを用いた時には、錯体の解離による波の減少をもたらさず錯体の解離抑制にはならないことから示唆される。

SDS の濃度の影響を Fig.6.6 に示す。EDTA 錯体の解離による電流値は SDS の濃度の増加とともに急激に減少し $2 \times 10^{-4} \%$ でほとんど零に近づく。一方、遊離の銅(II)イオンに与える影響は小さく、SDS 濃度を増加しても銅の溶出波高はほとんど変化しない。

$1 \times 10^{-3} \%$ の SDS を共存させた溶液中で得られた滴定曲線は、Fig.6.3 (b) のように、当量点以前における電流値は零に近づき、しかも、当量点以降の直線の傾きは SDS の共存していない時の傾きとほぼ等しい。そのため滴定曲線の終点は非常に明瞭となり、界面活性剤の使用が滴定曲線の終点の明瞭化に有効であることが示された。

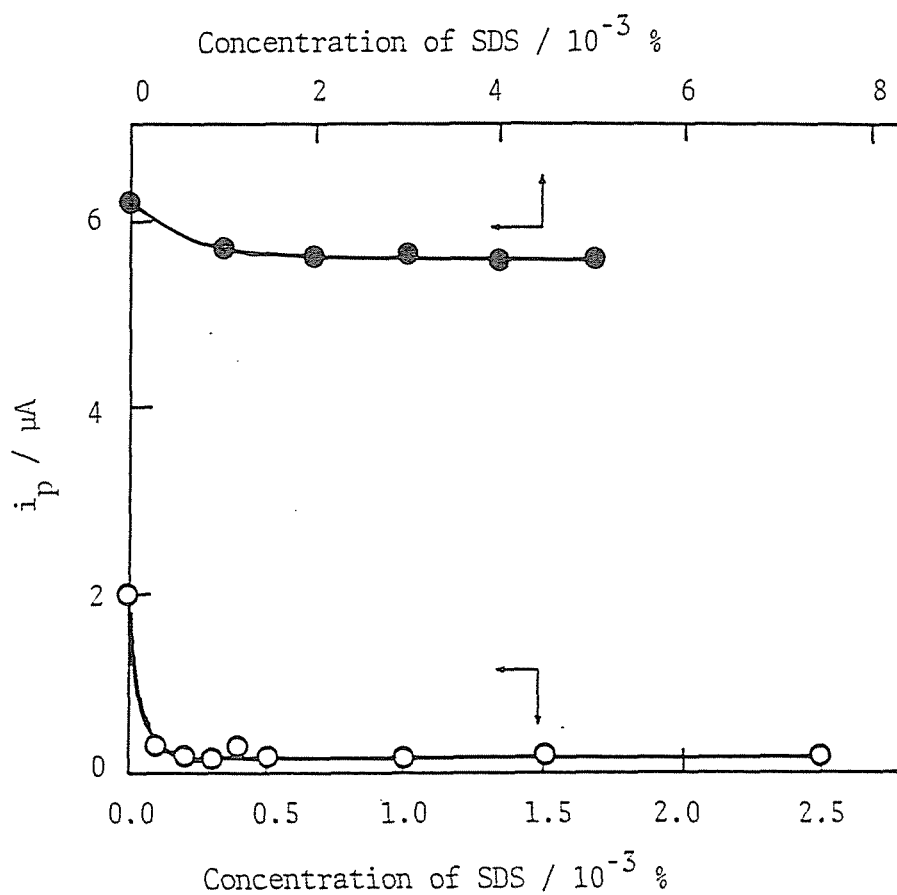


Fig. 6.6 Relation between concentration of SDS and peak current.

0.1 M acetate buffer solution(pH 4.5).

(-●-) $1 \times 10^{-6} M$ Cu(II),

(-○-) $1 \times 10^{-6} M$ Cu(II) + $1.2 \times 10^{-6} M$ EDTA.

Deposition: 2 min at -0.5 V.

6. 5 銅(Ⅱ)-NTA系の滴定曲線

銅(Ⅱ)とNTAとの生成定数は銅(Ⅱ)-EDTAのものより小さく、NTAの銅(Ⅱ)による滴定曲線はFig.6.7(a)のように当量点は不明瞭なものとなり、この傾向は、pHの増加によっても改善されない。またFig.6.8(a)に示した i_p vs. $[C_M/(C_L - C_M)]$ のプロットから求めた銅(Ⅱ)-NTA錯体の生成定数は $\log K'_{ML} = 5.66$ となり、文献値($\log K'_{ML} = 6.5$)[16]より1桁小さい値となる。これは溶液中における錯体の解離平衡とともに、前電解時に電極表面で錯体の解離が起こっているためと考えられる。銅(Ⅱ)-NTA錯体の解離抑制のためには銅(Ⅱ)-EDTAの場合と同様にSDSの添加が有効であり、その時の濃度の影響をFig.6.9に示す。SDSの添加によって銅(Ⅱ)-NTA錯体の解離による電流値は急激に減少し、SDSが $3 \times 10^{-3}\%$ 以上では一定値となる。この時の値は溶液中での錯体の解離平衡によるものと思われる。 $3 \times 10^{-3}\%$ のSDSを添加した時のNTAの滴定曲線はFig.6.7(b)のように終点前の電流値は小さく抑えられ当量点は明瞭化する。この時の滴定曲線から求めた錯体の生成定数は $\log K'_{ML} = 6.48$ となり(Fig. 6.8(b))、文献値とほぼ一致した値が得られた。

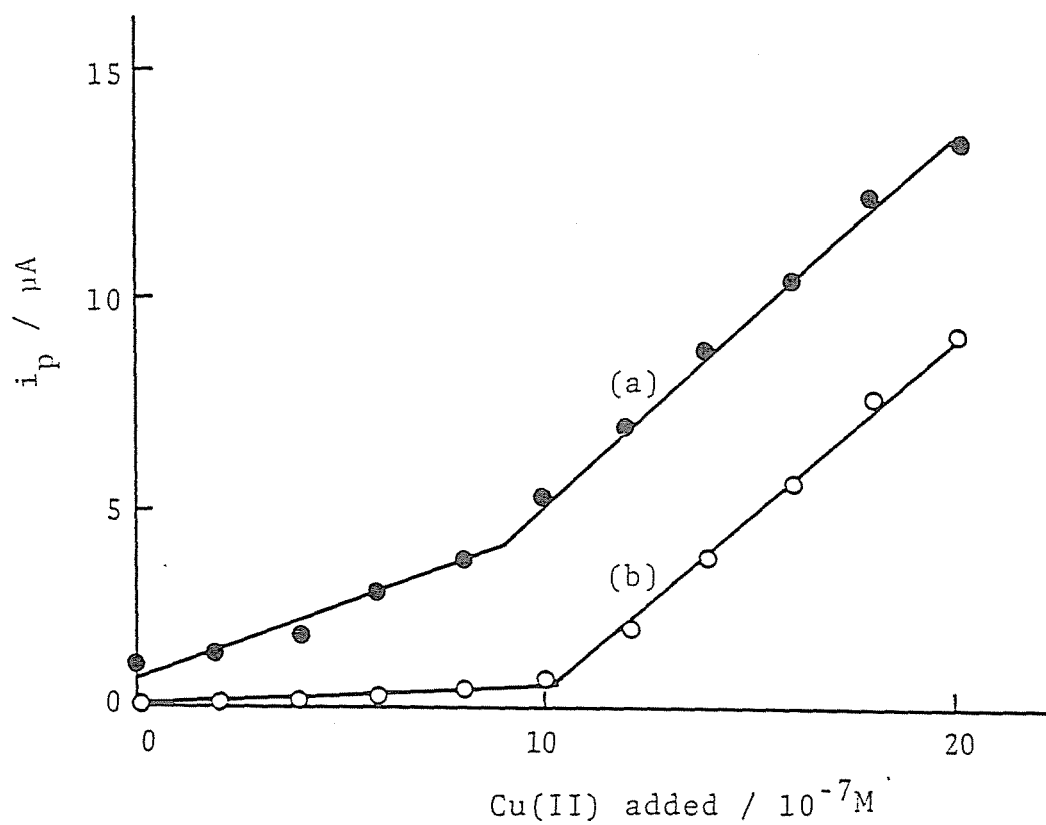


Fig. 6.7 Titration curves for NTA.

$1 \times 10^{-6} M$ NTA in 0.1 M acetate buffer solution
(pH 5.0). (a) 0, (b) $3 \times 10^{-3} \%$ SDS.

Deposition: 2 min at -0.5 V.

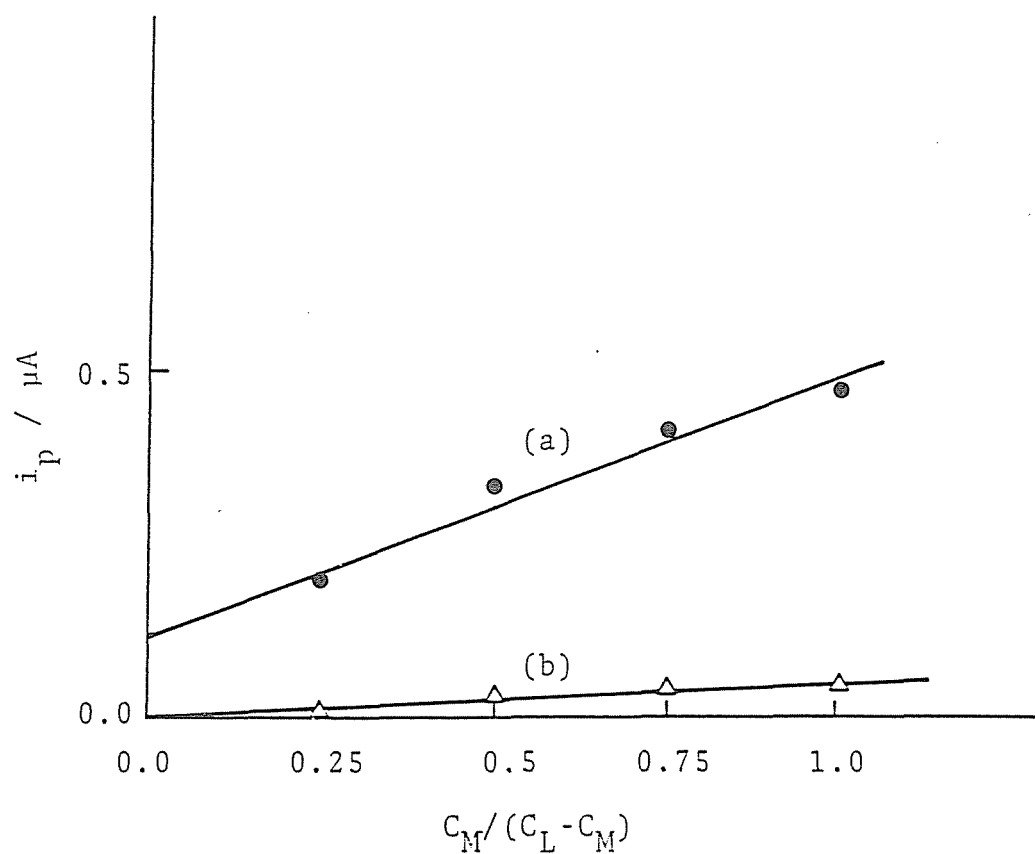


Fig. 6.8 Plots of peak current vs. $C_M / (C_L - C_M)$.

$1 \times 10^{-6} M$ NTA in 0.1M acetate buffer solution

(pH 5.0).

Deposition: 2 min at -0.5 V.

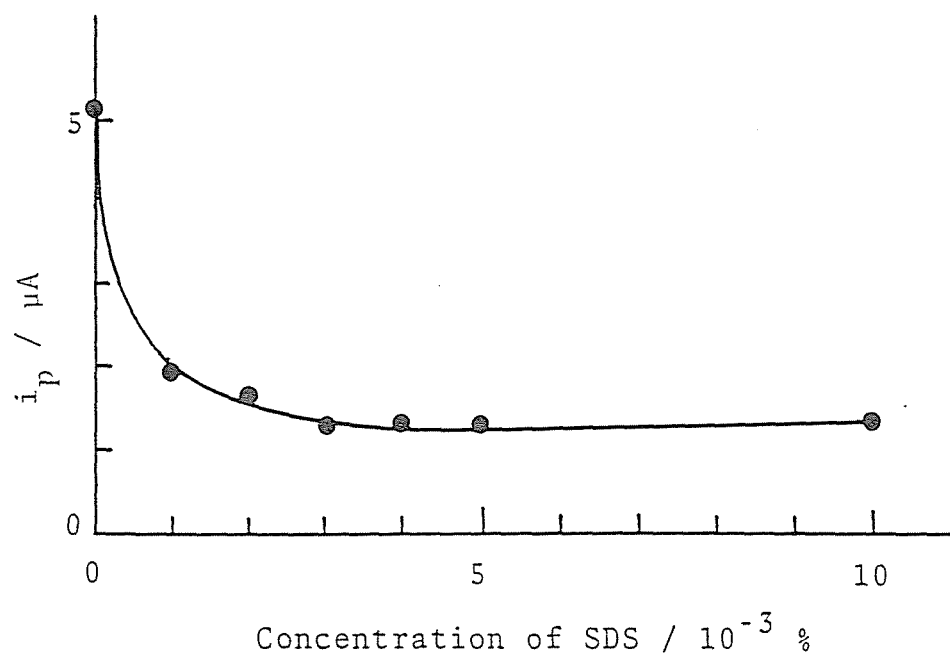


Fig. 6.9 Effect of concentration of SDS on peak current.

$1 \times 10^{-6}M$ Cu(II) + $1.2 \times 10^{-6}M$ NTA in 0.1 M
acetate buffer solution(pH 4.5).

Deposition: 2 min at -0.5 V.

6. 6 EDTA と NTA の 滴 定 結 果

0.1 ~ 1 μ M の EDTA と NTA の 試 料 の 一 定 量 を と り、
1 または 5×10^{-3} % の SDS を 添 加 し て、銅 (II) で 滴
定 し た 時 の 滴 定 結 果 を Table 6.1 に 示 す。EDTA , NTA
の 濃 度 が 10^{-7} ~ 10^{-5} M と 低 い に も か か わ ら ず、得 ら れ
た 値 は 良 く 一 致 し て お り 結 果 は 満 足 で き る も の で あ っ た。
5 回 の 測 定 に よ る 相 対 標 準 偏 差 は EDTA で 2 % 以 内、NTA
で 5 % 以 内 で、再 現 性 も 良 好 だ っ た。

6. 7 結 語

溶 出 ボ ル タ ン メ ト リ ー を 用 い る 錯 滴 定 法 に お い て 滴 定
曲 線 の 明 瞭 化 の た め に 界 面 活 性 剤 を 添 加 す る 方 法 に つ い
て 検 討 し た。そ の 結 果、SDS の 添 加 が 前 電 解 過 程 で の 錯
体 の 解 離 反 応 を 抑 制 し、遊 離 の 銅 (II) の み を 還 元 濃 縮 で
き る こ と が 判 明 し た。こ の 方 法 を EDTA , NTA の 錯 滴 定 に
応 用 し、こ れ ら 低 濃 度 の 有 機 配 位 子 を 感 度、精 度 良 く 滴
定 す る こ と が で き た。さ ら に SDS の 添 加 に よ っ て 得 ら れ
た 滴 定 曲 線 か ら 求 め た 各 錯 体 の 生 成 定 数 は 文 献 値 と 良 い
一 致 を 示 し、電 極 表 面 に お け る 錯 体 の 解 離 を SDS が 抑 制
し て い る こ と を 明 ら か に し た。こ の 時 の SDS の 効 果 は、
電 極 に 吸 着 し た SDS の 負 電 荷 と 金 属 錯 体 の 負 電 荷 の 静 電
的 な 反 発 に よ る と 考 え ら れ る。本 研 究 に お い て 水 溶 液 中

Table 6.1 Determination of EDTA and NTA.

Sample	pH	Taken (μM)	Found (μM)	R.S.D. (%)
EDTA	4.0	0.53	0.51	1.3
	4.0	0.21	0.19	2.1
	4.0	0.11	0.09	1.0
NTA	5.0	1.02	1.03	-
	4.0*	0.51	0.49	4.1
	4.0*	0.20	0.21	4.9

$1 \times 10^{-3}\%$ SDS (*: $5 \times 10^{-3}\%$ SDS) in 0.1 M
acetate buffer solution.

Deposition: 2 min at -0.5 V.

の微量の EDTA, NTA が精度良く測定でき、錯体の生成定数が正当に評価できたことは、天然水中の金属錯化容量の測定においても有用な知見となるものと思われる。

文 献

1. T.M.Florence, G.E.Batley, *Talanta*, 24, 151 (1977).
2. R.J.Stolzberg, D.Rosin, *Anal.Chem.*, 49, 226 (1977).
3. 西村 雅吉, *化学の領域*, 33, 1 (1979).
4. P.G.C.Campbell, M.Bisson, R.Gagne, A.Tessier, *Anal.Chem.*, 49, 2358 (1977).
5. J.Buffle, F.L.Greter, W.Haerdi, *ibid.*, 49, 216 (1977).
6. K.W.Hanck, J.W.Dillard, *ibid.*, 49, 404 (1977).
7. Y.K.Cahu, *J.Chromatogr.Sci.*, 11, 579 (1973).
8. H.E.Allen, W.R.Matson, K.H.Mancy, *J.WPCF*, 42, 573 (1970).
9. Y.K.Chau, K.Lum-Shue-Chan, *Water Research*, 8, 383 (1974).
10. P.Figura, B.McDuffie, *Anal.Chem.*, 51, 120 (1979).
11. M.S.Shuman, G.P.Woodward, *ibid.*, 45, 2032 (1973).
12. J.R.Tuschall, P.L.Brezonik, *ibid.*, 53, 1986 (1981).
13. K.W.Hanck, J.W.Dillard, *Anal.Chim.Acta*, 89, 329 (1977).
14. M.S.Shuman, G.P.Woodward, Jr., *Environ.Sci.Technol.*, 11, 809 (1977).
15. A.Zirino, S.P.Kounaves, *Anal.Chem.*, 49, 56 (1977).
16. A.Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", John, Wiley and Sons, New York (1963).
17. N.Gundersen, E.Jacobsen, *J.Electroanal.Chem.*, 20, 13 (1969).

18. T.Aisaka, K.Nagasawa, T.Yoshioka, Denikagaku,
44, 674 (1976).

第 7 章

接 触 水 素 波 を 用 い る 溶 出 ボ ル タ ン メ ト リ ー

7. 1 結 言

ポーラログラフイーにおいて電極上で接触的に水素イオンが水素に還元されるときに現れる波は、接触水素波 (Catalytic Hydrogen Wave) と呼ばれ、古くから研究が行われてきた [1-3]。この接触水素波を引き起こす触媒物質には、白金族元素 [4]、キノリン誘導体のアルカロイド類 [5]、血清アルブミンなどのタンパクや含硫黄化合物 [6, 7] などがあるが、このうちタンパクによるものは Co(II) 、 Co(III) の添加によって電流値が増加するものであり、タンパク波または Brdička 波と呼ばれている [8]。この特異な波の発生にはタンパクの構成アミノ酸であるシステインやシスチン分子中のチオール基が関与していることが判明しており [9-11]、一般に接触水素波の電極反応は次のように表すことができる。



まずチオール基のプロトンが電極上で還元される。次いでプロトンを放出した R-S^- は溶液中に存在するプロトン供与体 (BH) からプロトンを受け取り R-SH を再生する。そのため水素発生が接触的に起こるものと推定される。さらに接触水素波がコバルト塩共存下で現れることから、 Co(II) の反応への寄与として Co(0) -システイン錯体の生成とその電極への吸着に基づく電極反応機構が提唱されている [11-13]。

接触水素波は反応が接触的であるため感度が非常に高いという特徴を有するが、分析化学的見地からは、反応波であるために、種々の外的及び内的な因子によって影響を受けやすく、再現性が劣るなどの欠点を有する。

本研究では、この接触水素波を溶出ボルタンメトリーに導入することによって高感度で高選択的な分析法を確立することを目的として検討を行った。すなわち、接触水素波を溶出ボルタンメトリーの検出波として用いるために、あらかじめ触媒物質を吸着あるいは電解によって電極表面に濃縮し、適当な支持電解質中で電位を負側に掃引することによって接触水素波を発生させる。この時のピーク電流値から極微量の触媒物質を定量するものである。その結果、1) リボ酸、リボアミドを HMDE 上に吸

着濃縮した後、 Co(II) を含むアンモニア緩衝溶液中で電位掃引しその時発する接触水素波からリボ酸、リボアミドを定量する方法、2)チオ尿素、チオアセトアミドを硫化物イオンとして電極上に濃縮し、これを Fe(III) を含むアンモニア緩衝溶液中で電位掃引しその時の接触水素波から定量する方法を開発した。

7. 2 接触水素波を用いたリボ酸, リボアミドの 溶出ボルタンメトリー

7. 2. 1 結 言

リボ酸 (6,8-dithio-octanoic acid) は生体内の電子伝達を触媒する生物学的にも重要な物質として, 多くの動物, 植物, 微生物中に広く分布している [14]. リボアミドもリボアミドデヒドロゲナーゼの電子受容体として重要な役割を果たしている. これらの物質は共に分子内にジスルフィド基を有し, ジスルフィドとジチオールとの変換を伴う酸化還元反応をおこす. この反応は水銀電極上においても可逆的に起こることが知られており [15, 16], ポーラログラフィーによって詳細な検討が行われている [17-21]. リボ酸, リボアミドの電気化学的測定法としては, ポーラログラフィーによってジスルフィドからジチオールへの還元波を測定する方法 [19, 21] や, ジスルフィド基, チオール基を有する他の化合物と同様に, これらの物質が接触水素波を示すことから, ポーラログラフィーによってこの接触水素波を測定する方法が報告されている [20]. またリボ酸の水銀電極への吸着を利用して濃縮した後, ジスルフィドの還元波を測定する CSV についても試みられている [22]. しかし, これらの方法もまだ十分な感度を有するとは言い難い.

本研究では, HMDEを用いてリボ酸, リボアミドを電極

上に濃縮した後 Co(II) を含む溶液中で電位掃引し、この時現れる接触水素波を用いる高感度な定量法を開発した。

7. 2. 2 リポ酸, リポアミドによる接触水素波

HMDE を用いた時の 0.1 M アンモニア緩衝溶液中 ($\text{pH } 8.5$) でのリポアミドのサイクリックボルタモグラムの Fig. 7.2.1 (a) に示す。リポアミドのジスルフィドとジチオールとの酸化還元に対応する一対の波が、 -0.7 V 付近に現れる。これらの波はピーク状であり、しかもその電流値は繰り返しサイクリックボルタモグラムの測定することによって増大する。一回目のサイクリックボルタモグラムにおける酸化還元対の各々の波の波高は電位掃引速度に比例し、リポアミドが水銀電極表面に吸着することを示す。 Co(II) を添加してサイクリックボルタモグラムの測定した時には (b) ~ (f) のように -1.35 V に新たな波が現れ、この波の波高は Co(II) 濃度が $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ より低いときには、 Co(II) 濃度に比例して増加する。この波は、アンモニア緩衝溶液中での水素発生電位よりわずかに正側に位置すること、システインによる接触水素発生電位とほぼ一致すること、リポアミドあるいは Co(II) の拡散によって期待されるものよりもはるかに大きい電流値を示すことなどから接触水素波と考えら

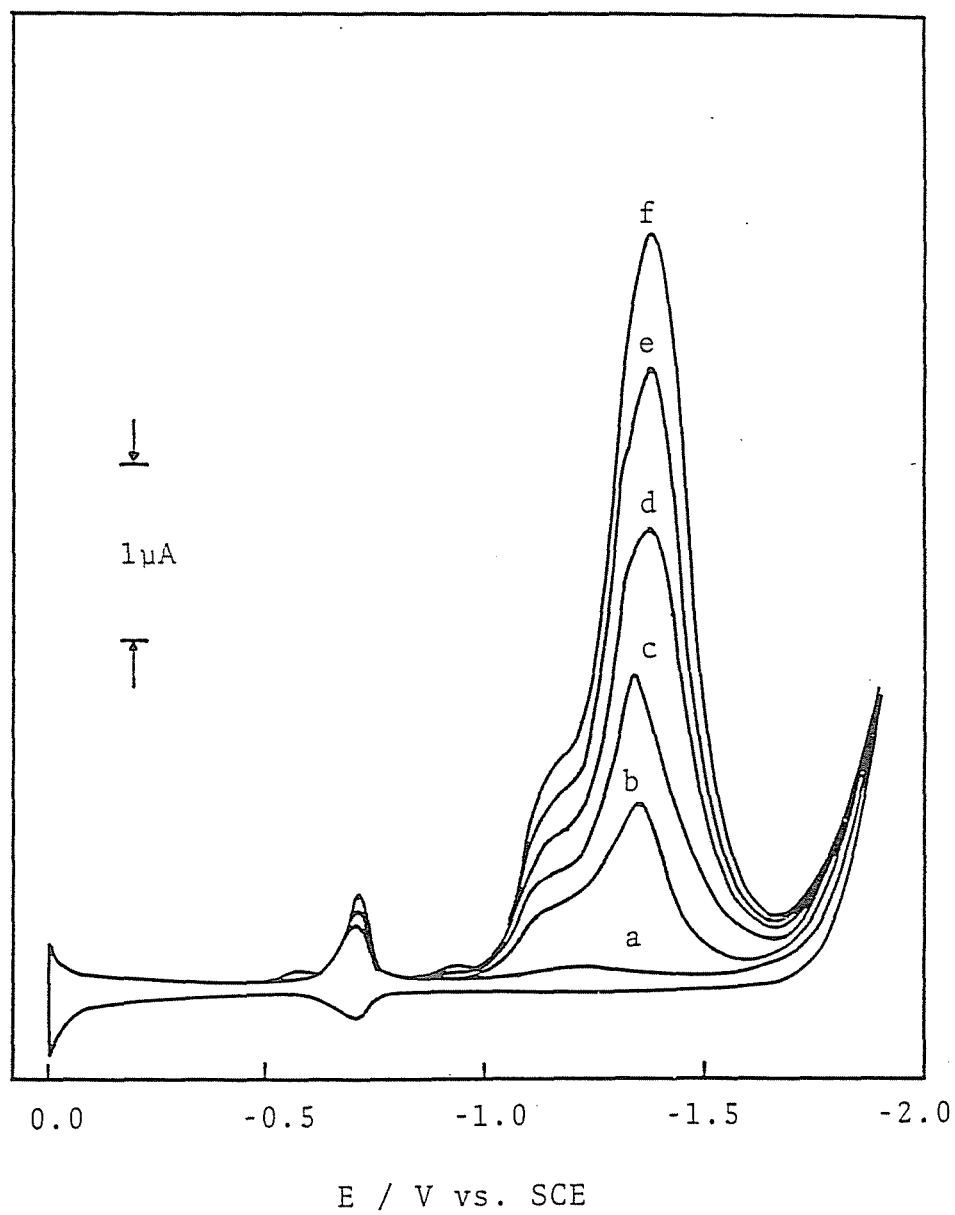


Fig. 7.2.1 Cyclic voltammograms of lipoamide.

$1 \times 10^{-5} \text{ M}$ lipoamide in 0.1 M ammonia buffer solution (pH 8.5).

(a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4,

(f) $5 \times 10^{-6} \text{ M Co(II)}$.

れる。このことはまた、水銀プール電極を用いて電位をこの波の現れる電位に保ったときに、多量のガスの発生が見られることから示唆される。

Co(II)の添加によって、 -0.7 V のリポアミドの還元波はより正側にシフトし、しかも、その波形が鋭くなる傾向を示し、これはCo(II)とリポアミドとの錯体の生成によるものと思われる。

リポ酸においても同様のサイクリックボルタモグラムが得られ、 -1.3 V 付近に接触水素波が現れる。

7. 2. 3 リポ酸、リポアミドの吸着濃縮

接触水素波は電流値が大きく高感度であるが、吸着濃縮後にこの波を用いることによって、さらに感度の向上を得ることが期待できる。そのため、HMDE上へのリポ酸リポアミドの吸着濃縮を試みた。Fig.7.2.2は $1 \times 10^{-6}\text{ M}$ のリポアミド (A)、リポ酸 (B) と $2 \times 10^{-4}\text{ M}$ の Co(II) を含む 1 M アンモニア緩衝溶液中で濃縮せずに電位掃引したもの (a)、溶液を静置したまま -0.6 V で 1 分間保った後電位を掃引したもの (b)、スターラーで溶液をかくはんしながら -0.6 V で 1 分間保った後電位を掃引したもの (c) のボルタモグラムを示したものである。 -1.35 V の波高は濃縮効率の増加とともに増大し、この電位でリポ酸、リポアミドが電極上に濃縮されているこ

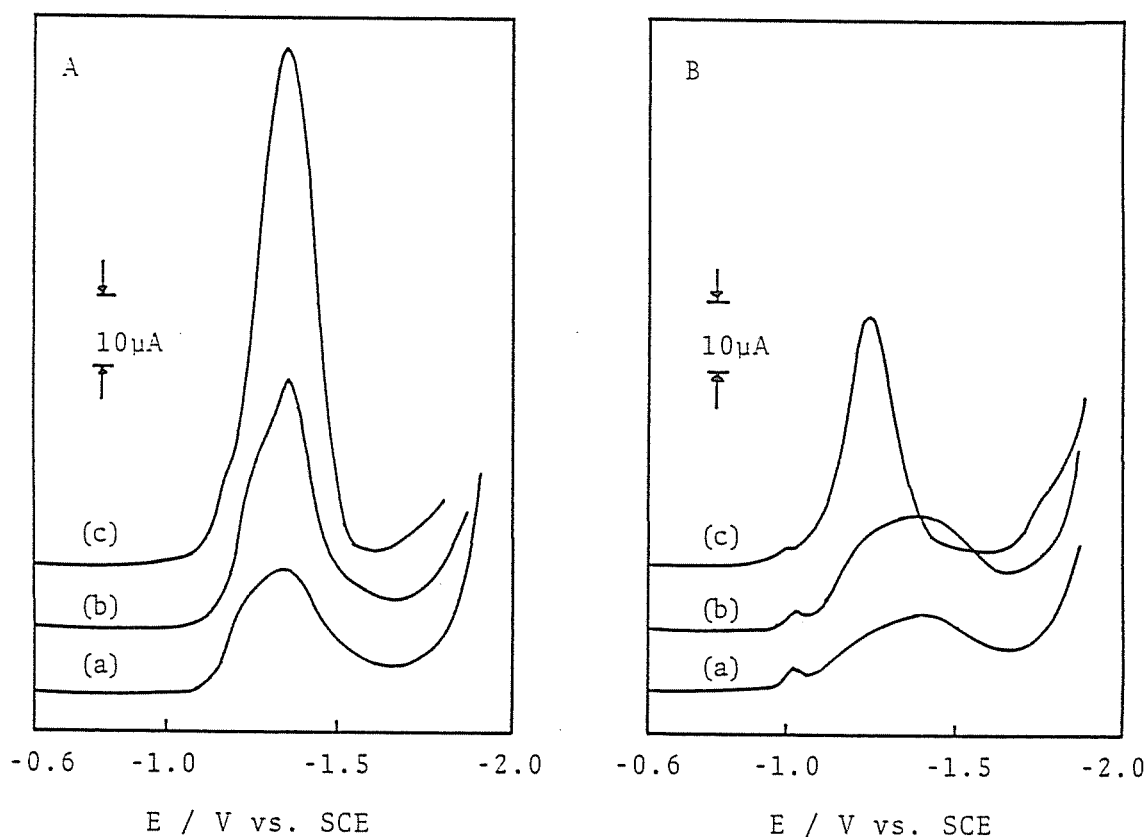


Fig. 7.2.2 Effect of accumulation.

(A) $1 \times 10^{-6}\text{M}$ lipoamide, (B) $1 \times 10^{-6}\text{M}$ lipoic acid
in 0.1 M ammonia buffer solution (pH 8.5).

(a) not accumulated, (b) accumulated at -0.6 V for
1 min without stirring, (c) accumulated at -0.6 V
for 1 min with stirring.

とがわかる。さらに、濃縮後の接触水素波の波形は濃縮しないときのものよりも半値巾が減少し、波形が鋭くなる傾向が見られた。これは、リボ酸、リボアミドが拡散によって運ばれるのではなく、電極上に吸着したものが接触水素発生反応に関与しているためと思われる。この半値巾は用いたアンモニア緩衝溶液濃度によっても変化し、0.1 M の時 220 mV から 1 M の時 70 mV と緩衝溶液濃度の増加とともに半値幅は減少する傾向がみられた。

リボ酸とリボアミドの濃縮電位とピーク電流値との関係を Fig. 7.2.3 に示す。リボ酸においては $-0.5 \sim -0.8$ V の範囲で、リボアミドにおいては $-0.4 \sim -0.9$ V の範囲で、ほぼ一定のピーク電流値となり、この間の電位においては、一定量のリボ酸、リボアミドが HMDE 上に吸着濃縮されている。リボ酸、リボアミドのジスルフィドからジチオールへの還元電位が -0.7 V 付近にあることから、酸化型でも、還元型でも同様に吸着濃縮されることが分かった。

7. 2. 4 コバルト(II)濃度の影響

リボアミド、リボ酸の接触水素波のピーク電流値に与える Co(II) 濃度の影響を Fig. 7.2.4 に示す。接触水素波の波高は Co(II) 濃度が低いときには Co(II) 濃度に比

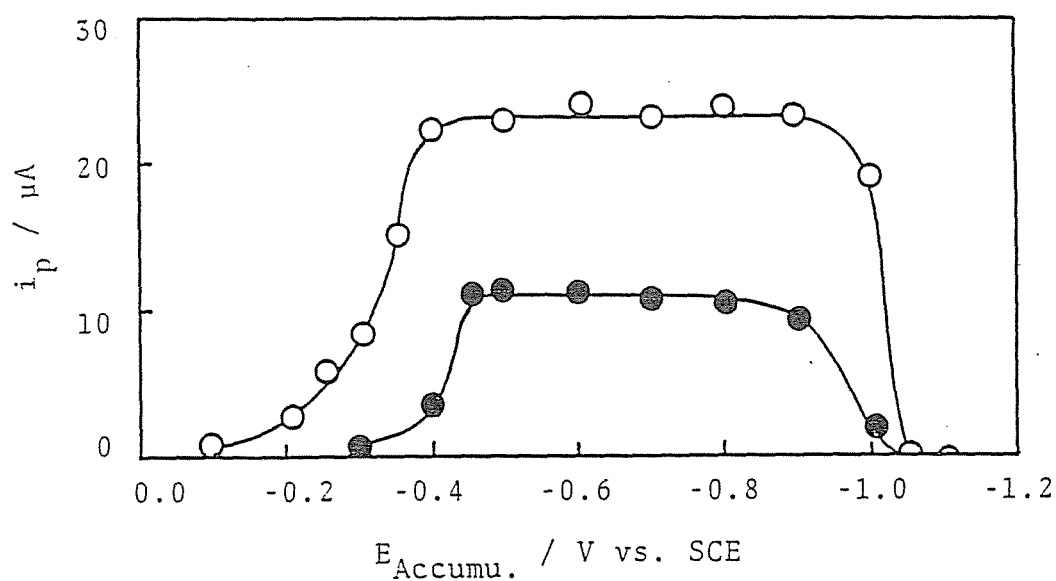


Fig. 7.2.3 Effect of accumulation potential on peak current.

$2 \times 10^{-4}\text{M}$ Co(II) in 1 M ammonia buffer solution (pH 9.0).

(-○-) $1 \times 10^{-7}\text{M}$ lipoamide accumulated for 1 min,

(-●-) $1 \times 10^{-7}\text{M}$ lipoic acid accumulated for 2 min.

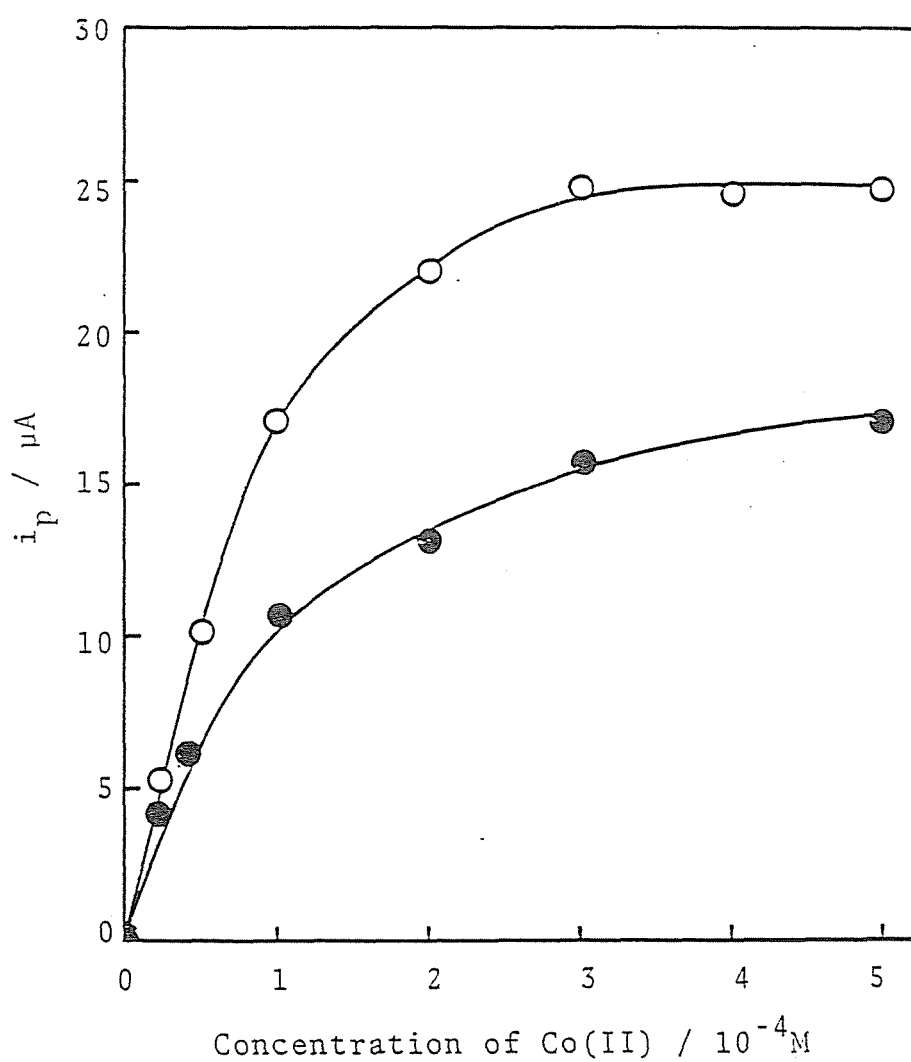


Fig. 7.2.4 Effect of concentration of Co(II) on peak current.

(-O-) 1×10^{-7} M lipoamide accumulated
at -0.6 V for 1 min,

(-●-) 1×10^{-7} M lipoic acid accumulated
at -0.6 V for 2 min in 1 M ammonia buffer
solution (pH 9.0).

例して増加するが、濃度が高くなると、直線から外れ、一定値に近づく傾向がある。さらに、接触水素波のピーク電流値は電位掃引速度の平方根に比例することから、リボ酸、リボアミドの接触水素波は電極へ拡散によって運ばれる Co(II) によって生成するものと思われる。

7. 2. 5 濃縮時間、リボ酸、リボアミド濃度とピーク電流値との関係

リボアミドによる接触水素波のピーク電流値と濃縮時間との関係を Fig. 7.2.5 に示す。リボアミドの濃度が低いときにはピーク波高は濃縮時間に比例して増加するが (a)、濃度が高くなると直線から外れ、一定値に近づく傾向を示した。これは、水銀電極上におけるリボアミドの吸着サイトが飽和に達するためと思われる。リボ酸においても同様の関係が得られた。この飽和の関係は濃度とピーク電流値との関係においても見られる。Fig. 7.2.6, Fig. 7.2.7 はそれぞれリボアミド、リボ酸の濃度とピーク電流値との関係を示したものである。リボ酸、リボアミドの濃度が高くなるにつれて、ピーク電流値は直線から外れる傾向があるが、濃度が 10^{-8} , 10^{-9} M のときには、ピーク電流値との間には良好な直線関係が見られる。

リボ酸、リボアミドの測定における繰り返し精度を Table 7.2.1 に示す。いずれの濃度においても、相対標

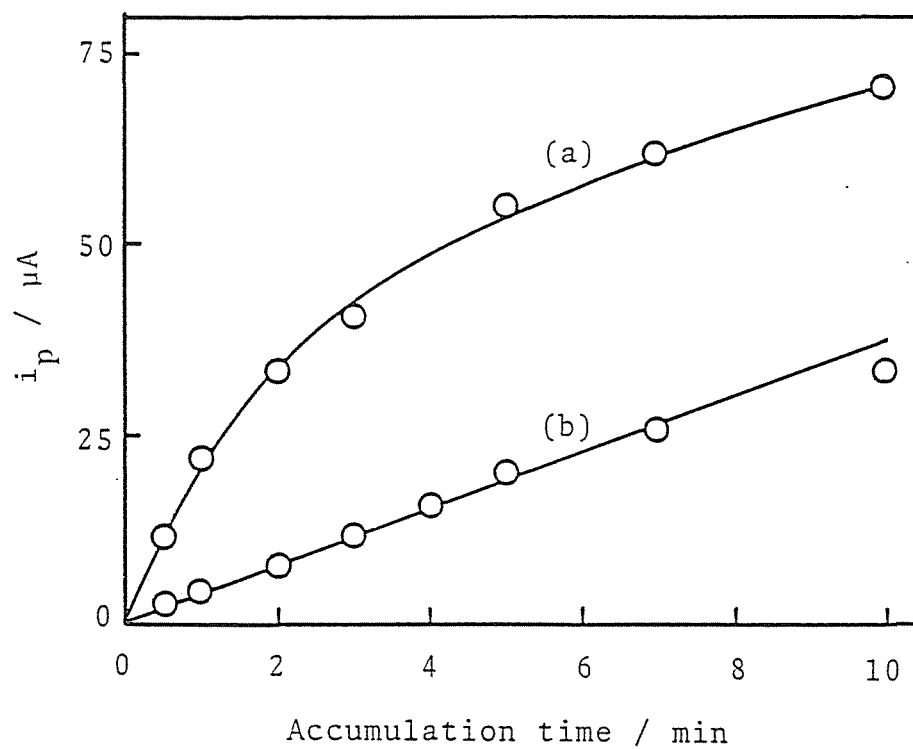


Fig. 7.2.5 Relation between accumulation time and peak current.

$2 \times 10^{-4} M$ Co(II) in 1 M ammonia buffer solution (pH 9.0).

(a) 0.1, (b) 0.02 μM lipoamide.

Accumulation: at -0.6 V.

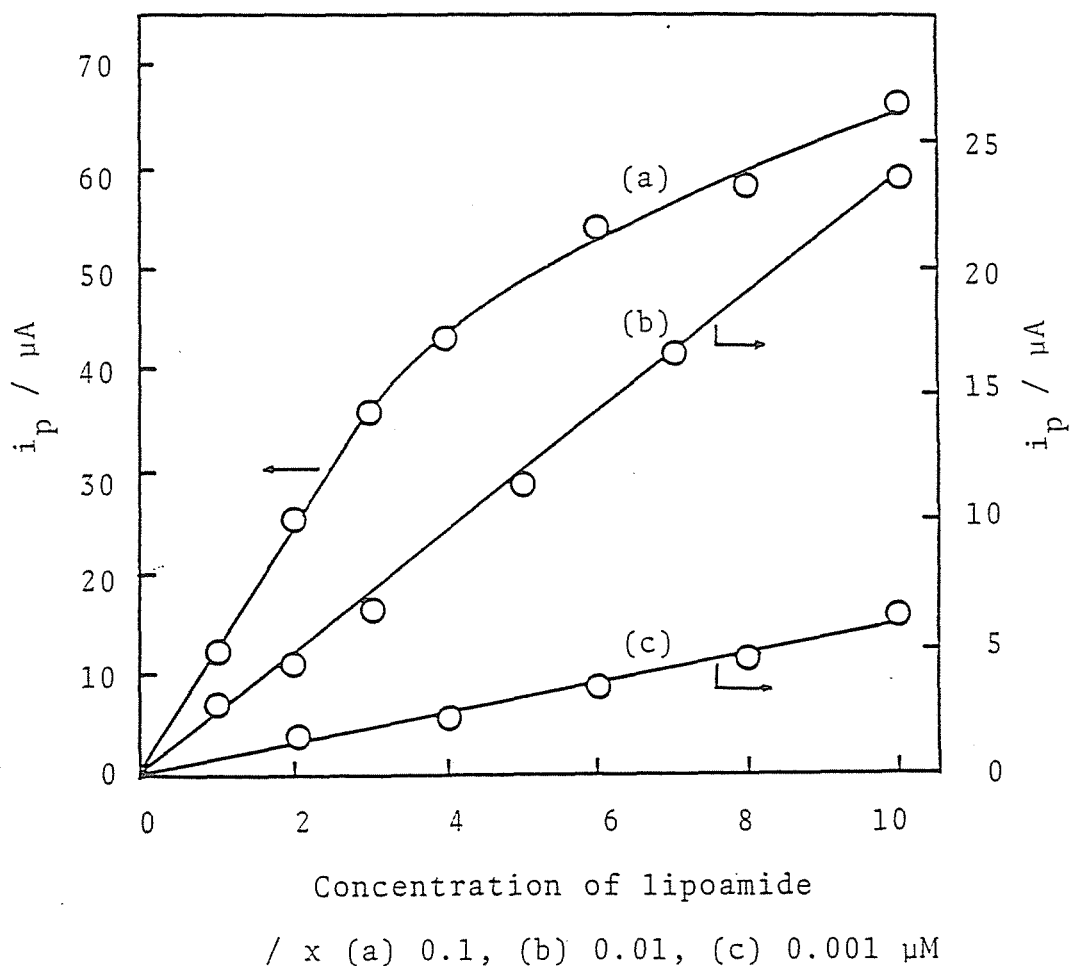


Fig. 7.2.6 Relation between concentration of lipoamide and peak current.

$2 \times 10^{-4}\text{M}$ Co(II) in 1 M ammonia buffer solution (pH 9.0).

Lipoamide of (a) 0.1, (b) 0.01, (c) 0.001 μM order.

Accumulation: at -0.6 V for (a) 30 s, (b) 1, (c) 5 min.

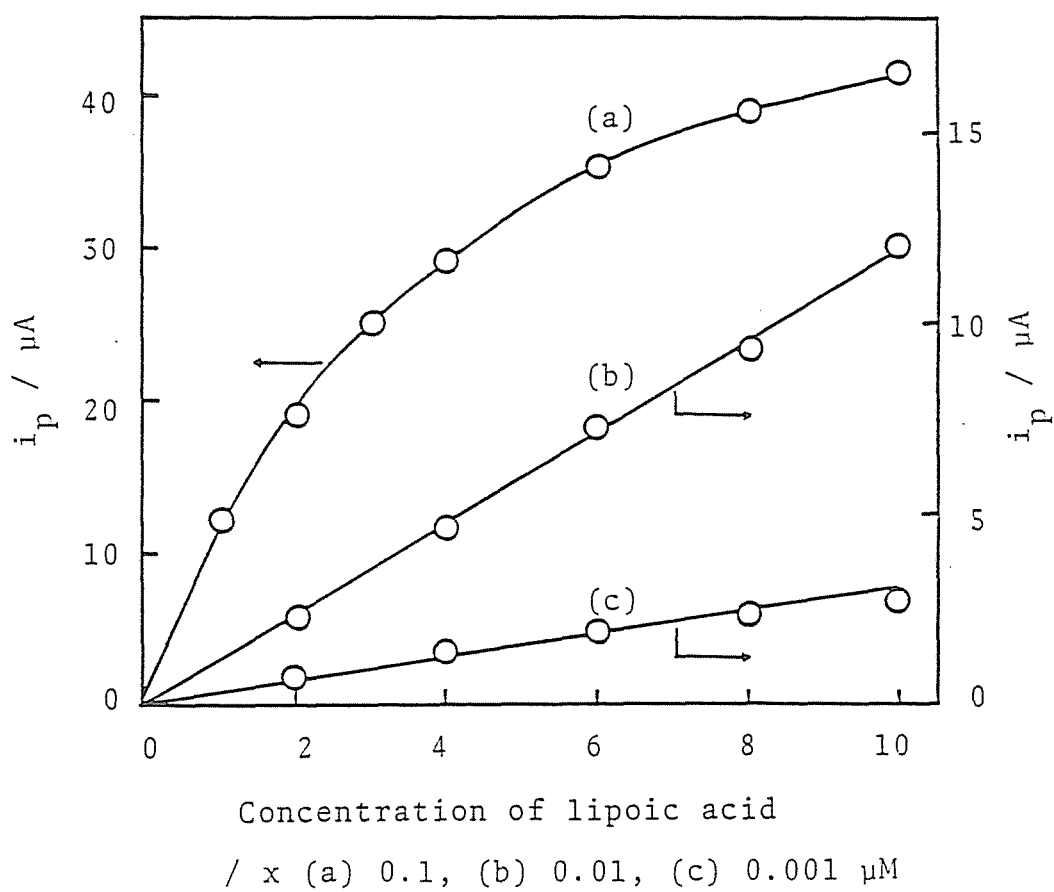


Fig. 7.2.7 Relation between concentration of lipoic acid and peak current.

$2 \times 10^{-4}\text{M}$ Co(II) in 1 M ammonia buffer solution (pH 9.0).

Lipoic acid of (a) 0.1, (b) 0.01, (c) 0.001 μM order.

Accumulation: at -0.6 V for (a) 2, (b) 2, (c) 5 min.

Table 7.2.1 Precision of peak current.

Lipoic acid (μM)	Accumu. time (min)	i_p (μA)	R.S.D. (%)	Lipoamide (μM)	Accumu. time (min)	i_p (μA)	R.S.D. (%)
0.1	2	12.4	6.0	0.1	1	22.9	5.4
0.02	2	2.3	4.2	0.02	2	6.2	6.4
0.005	5	1.4	5.3	0.005	5	2.9	6.6

$2 \times 10^{-4}\text{M}$ Co(II) in 1 M ammonia buffer solution(pH 9.0).

Accumulation: at -0.6 V.

準偏差が約 5 % で測定が可能であった。

7. 2. 6 他 の 金 属 イ オ ン 共 存 下 で の 接 触 水 素 波

リボ酸, リボアミドによる接触水素波は, Co(II) と同様 Co(III) の存在においても現れる。さらに, Fe(II) , Fe(III) の共存によっても接触水素波を観察することができた。ただし鉄による接触水素波は, 鉄の水酸化物の沈澱生成によってその再現性が損なわれる傾向があり, 酒石酸のような錯化剤を共存させる必要があった。 Ni(II) については接触水素波の発生は見られなかった。

7. 2. 7 共 存 物 質 の 影 響

$1 \times 10^{-7} \text{ M}$ のリボアミドについて -0.6 V で一分間吸着濃縮した時の共存物質の影響を検討した。Table 7.2. 2 は共存物質と共存物質が存在する時としない時のピーク電流値の比 (Signal Ratio) を示したものである。システイン, シスチンは $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ まで大きな妨害は示さなかった。これらの物質はリボアミドと同様分子内にチオール基, ジスルフィド基を有し, Co(II) , Co(III) 共存下において接触水素波を示すことが知られているが, -0.6 V では水銀電極上に吸着濃縮されないため大きな妨

Table 7.2.2 Influences of coexisting substances.

Substance	Concn. (μM)	Sig.Ratio (%)	Substance	Concn. (μM)	Sig.Ratio (%)
Cysteine	50	98	Cu(II)	50	102
	100	90		100	94
Cystine	50	100	Pb(II)	50	89
	100	69		100	81
BSA	$1 \times 10^{-5}\%$	83	Cd(II)	50	87
	$5 \times 10^{-5}\%$	54		100	83
Gelatin	$5 \times 10^{-5}\%$	98	Mn(II)	50	75
	$1 \times 10^{-4}\%$	63		100	70
Triton X-100	$1 \times 10^{-5}\%$	95	Ni(II)	50	110
	$2 \times 10^{-5}\%$	70		100	114
	$1 \times 10^{-4}\%$	0	Fe(II)	50	93
SDS	10	89		100	75
	50	76			

$1 \times 10^{-7}\text{M}$ lipoamide + $2 \times 10^{-4}\text{M}$ Co(II) in 1 M ammonia buffer solution(pH 9.0).

Accumulation: 1 min at -0.6 V.

害とはならないものと思われる。BSA (Bovine Serum Albumin) は $1 \times 10^{-5} \%$ と低濃度であってもリポアミドのピーク電流値を減少させる。これは電極へのBSAの吸着性が強く、リポアミドの吸着が抑制されるためである。

本法は、吸着濃縮を用いているため電極への吸着性を示すゼラチンや Triton X-100 などはピーク電流値を大きく減少させる。また多くの金属イオンは接触水素波のピーク電流値に大きな妨害を与えなかった。しかし、Fe(II) や Mn(II) は、アンモニア緩衝溶液中で水酸化物の沈澱を生じ、そのためピーク電流値を減少させる。

7. 3 接触水素波を用いるチオ尿素, チオアセトアミドの溶出ボルタンメトリー

7. 3. 1 結 言

接触水素波を用いる溶出ボルタンメトリーとして、前項では吸着濃縮によるリボ酸, リボアミドの分析法について述べた。本項では、チオ尿素, チオアセトアミドを電極上で酸化分解することによって硫化物イオンとして電極上に濃縮し、これを Fe(III) , Co(II) 等の金属イオンを含むアンモニア緩衝溶液中で電位掃引する時に発する接触水素波を用いてこれらの物質を定量する方法について検討した。

7. 3. 2 チオ尿素, チオアセトアミドによる接触水素波

1 M アンモニア緩衝溶液中 (pH 9.2) での $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ のチオ尿素のサイクリックボルタモグラムを Fig. 7.3.1 (a) に示す。チオ尿素の分解による酸化波が水銀の溶出波よりわずかに負側の電位に現れ、続いての負側への電位掃引により -0.73 V に鋭い波が現れる。 -0.05 V の酸化波は、チオ尿素の電極上での分解によって生じた硫化物イオンが水銀を酸化し硫化水銀を生成するものであ

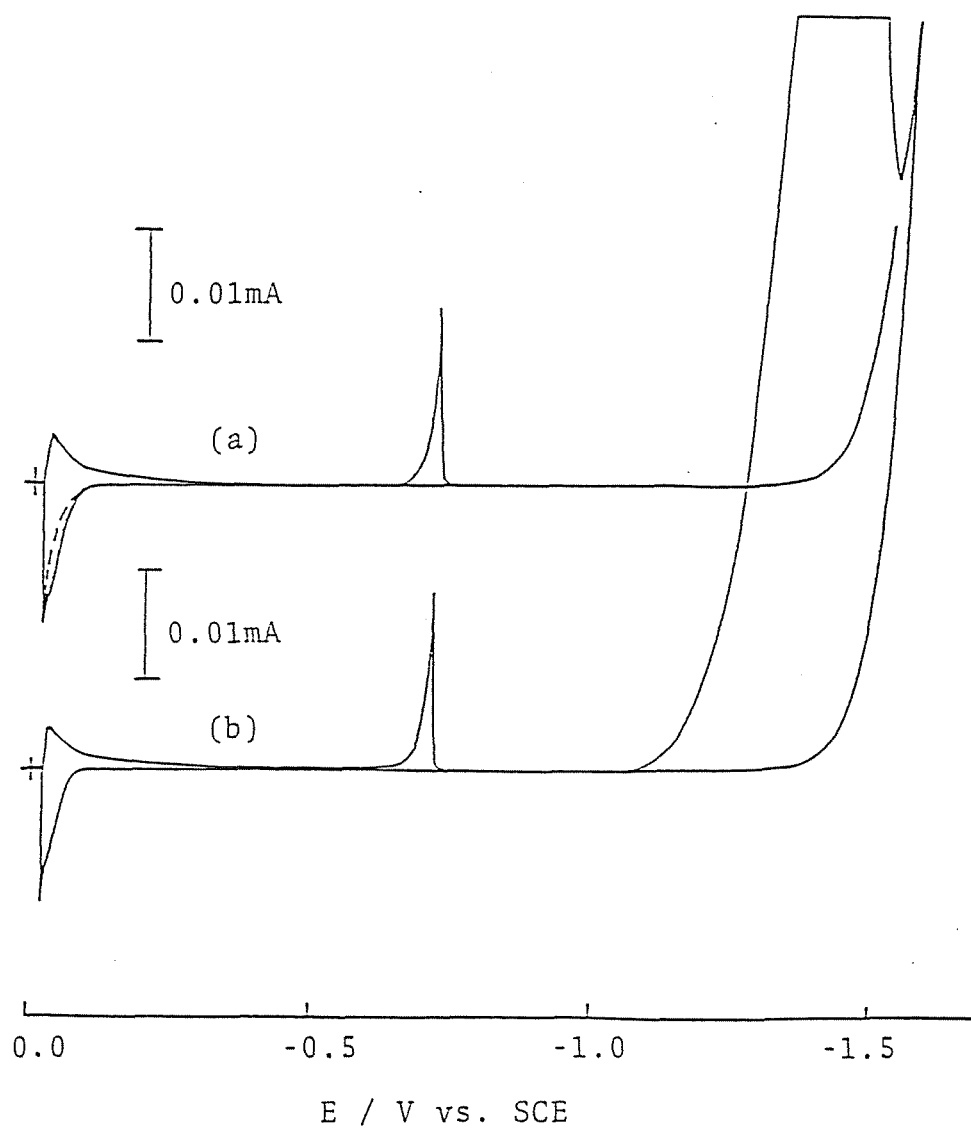


Fig. 7.3.1 Cyclic voltammograms of thiourea.

(a) $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ thiourea,

(b) $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ thiourea + $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Fe(III) ,

り、 -0.73 Vの還元波は硫化水銀からの硫化物イオンの溶出波である。このことは、硫化ナトリウムを添加してサイクリックボルタモグラムの測定したときに、チオ尿素と同様の還元波が得られることから確認できる。この溶液に 1×10^{-4} MのFe(III)を添加して測定すると、Fig.7.3.1(b)に示すように -1.4 Vに新たな波が現れる。この波はその電流値が通常の拡散から期待されるものよりもはるかに大きいこと、同一のアンモニア緩衝溶液中での水素発生電位よりもわずかに正側に位置していることなどから、接触水素波と考えられる。水銀プール電極を用いて、この波の現れる電位に電極電位を保つと、電極表面より多量のガスの発生が見られ、このことからこの波の現れる電位において接触的な水素発生が起きているものと思われる。チオアセトアミドの溶液でもチオ尿素と同様の波が観察された。

チオ尿素、チオアセトアミドによる接触水素波はサイクリックボルタンメトリーにおける折り返し電位に依存する。折り返し電位を種々変化させた時のボルタモグラムはFig.7.3.2のように -0.1 Vよりも負側で電位を折り返したときには接触水素波は観察されず、これよりも正側で折り返したときに接触水素波が観察される。 -0.1 Vより正側の電位でチオ尿素は電極上で分解し硫化物イオンを生成し、硫化水銀として電極上に蓄積する。このため接触水素波は電極上に蓄積した硫化物イオンに

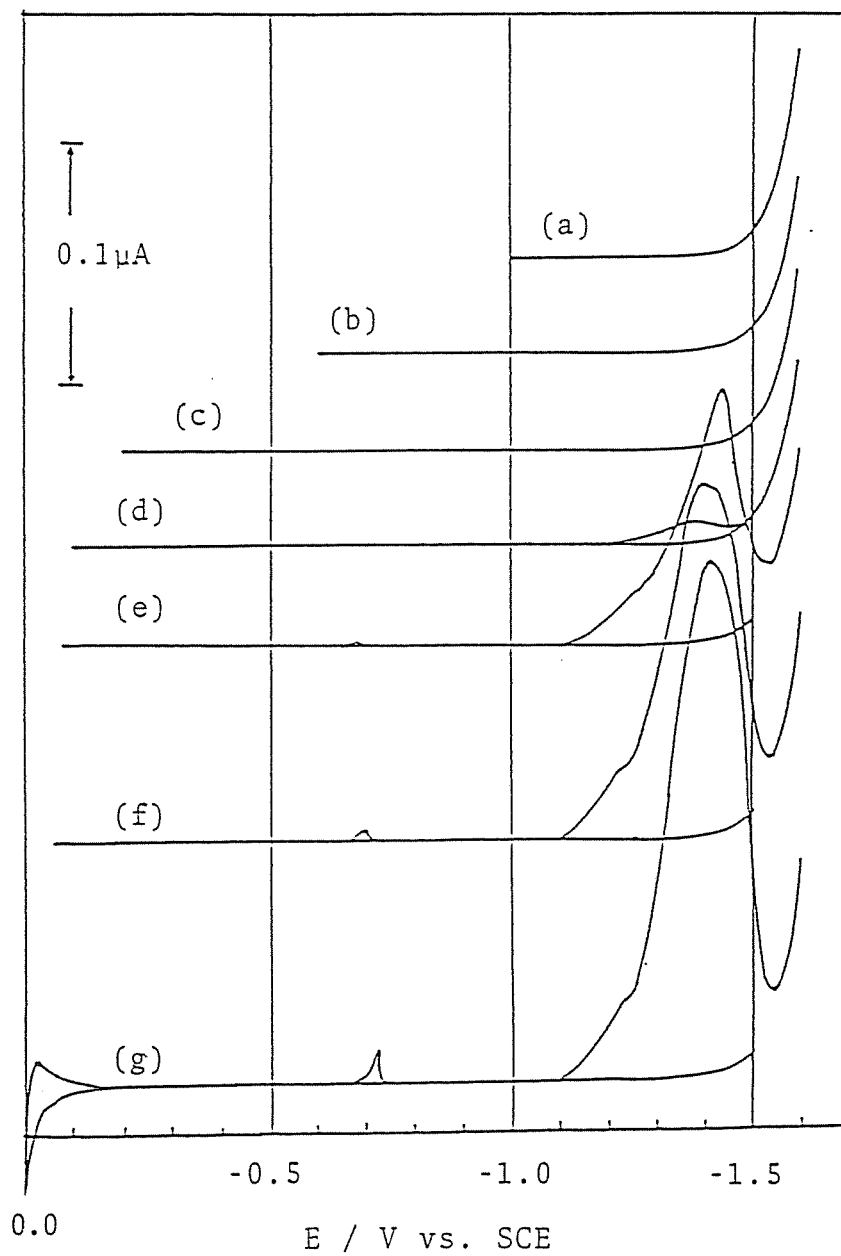


Fig. 7.3.2 Effect of reverse potential on cyclic voltammograms for thiourea.

$2 \times 10^{-4}\text{M}$ thiourea + $2 \times 10^{-4}\text{M}$ Fe(III) in 1 M ammonia buffer solution (pH 9.2).

Reverse potential: (a) -1.0, (b) -0.6, (c) -0.2, (d) -0.1, (e) -0.08, (f) -0.05, (g) 0.00 V.

よって発生するものと思われる。

チオ尿素，チオアセトアミドによる接触水素波は $\text{Fe}(\text{III})$ だけでなく， $\text{Fe}(\text{II})$ ， $\text{Co}(\text{II})$ ， $\text{Ni}(\text{II})$ の共存下においても観察することができる。しかし， $\text{Mn}(\text{II})$ では接触水素波は得られなかった。また，フェニルチオ尿素でも同様な波が得られた。これらの結果を Table 7.3.1 に示す。

7. 3. 3 溶出ボルタンメトリーによる検討

チオ尿素，チオアセトアミドなど電極上で分解し硫化物イオンを生成する物質は， $\text{Fe}(\text{III})$ ， $\text{Co}(\text{II})$ 等の共存下で接触水素波を発生することが確認できた。次ぎにこれらの物質をあらかじめ電極上に硫化水銀として濃縮後， $\text{Fe}(\text{III})$ ， $\text{Co}(\text{II})$ を含むアンモニア緩衝溶液中に溶出し，この時発生する接触水素波を用いる溶出ボルタンメトリー法について検討した。

-0.05 V で 30 秒間濃縮したときのチオ尿素の溶出ボルタモグラムを Fig. 7.3.3 に示す。濃縮によって接触水素波はピーク状となりピーク電流値も増大し濃縮効果が認められた。この時のピーク電流値は，チオ尿素の CSV [23, 24] と比較してもはるかに大きなものとなり，接触水素波を用いることによって感度が向上することが示された。

Table 7.3.1 Peak current of catalytic hydrogen wave
by cyclic voltammetry.

Metal ion	Thiourea		Thioacetamide		Phenylthiourea	
	i_p	E_p	i_p	E_p	i_p	E_p
	(mA)	(V)	(mA)	(V)	(mA)	(V)
Fe(III)	0.20	-1.41	0.36	-1.49	0.17	-1.4
Fe(II)	0.19	-1.41	0.31	-1.49	0.12	-1.39
Co(II)	0.37	-1.45	0.89	-1.55	0.46	-1.53
Ni(II)	0.0065	-1.27	0.0095	-1.27	0.0093	-1.30
Mn(II)	----	----	----	----	----	----

2×10^{-4} M metal ion + 2×10^{-4} M organic compound in 1 M
ammonia buffer solution(pH 9.2).

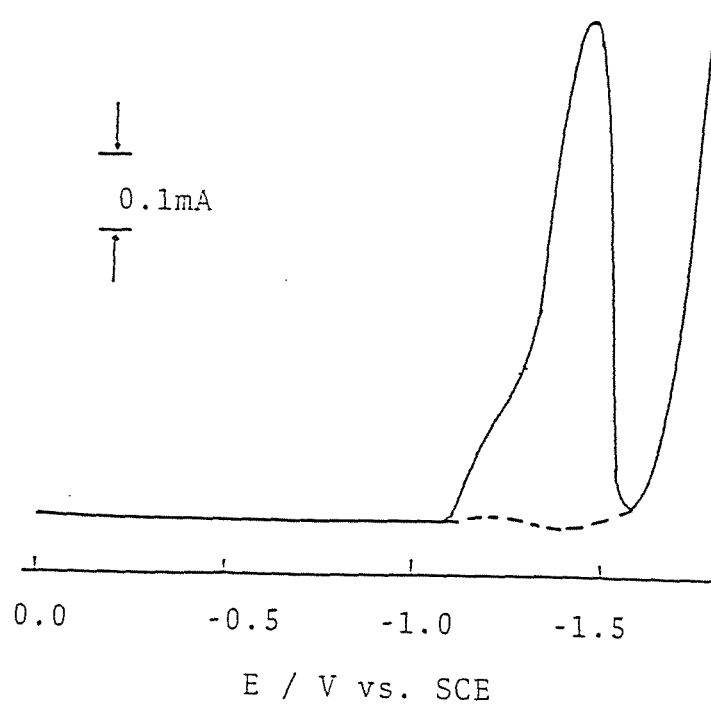


Fig. 7.3.3 Catalytic hydrogen wave of thiourea after accumulation.

2×10^{-4} M thiourea + 4×10^{-4} M Fe(III) in 1 M ammonia buffer solution (pH 9.2).

Solid line was obtained after accumulation for 30 s at -0.05 V.

Dot line was obtained without accumulation.

チオ尿素を電極上に濃縮する際の電位とピーク電流値との関係を Fig. 7.3.4 に示す. 接触水素波の増大が認められる濃縮電位はチオ尿素が分解する電位に相当し, 分解によって生成した硫化物イオンが電極上に硫化水銀として濃縮されるものと思われる. また溶液の pH を変化させた時, pH の増加とともにピーク電流値が最大となる電位は負電位側への移動する傾向がみられ, この様な挙動は, Smyth らがチオアミドの CSV において報告しているものと類似している [25]. ピーク電流値はまた pH に依存し, アンモニア緩衝溶液の pH を 9 とし -0.05 V で濃縮するとき最大のピーク電流値を得ることができた.

7. 3. 4 チオ尿素, チオアセトアミドの定量

検討した条件によって, 10^{-3} M の極微量のチオ尿素の溶出ボルタンメトリーによる測定を試みた. -0.05 V で 1 分間前電解した時のボルタモグラムは Fig. 7.3.5 のようになり, 接触水素波の波高はチオ尿素濃度に比例して増大する. チオアセトアミドの場合にも同様な溶出ボルタモグラムが得られた. また検量線は Fig. 7.3.6 のように良い直線性を示した. 種々の濃度におけるピーク電流値の再現性を Table 7.3.2 に示す. チオアセトアミドの再現性がチオ尿素の場合よりも劣るのはチオアセトアミドが比較的不安定で溶液中で分解が進むためと思われる.

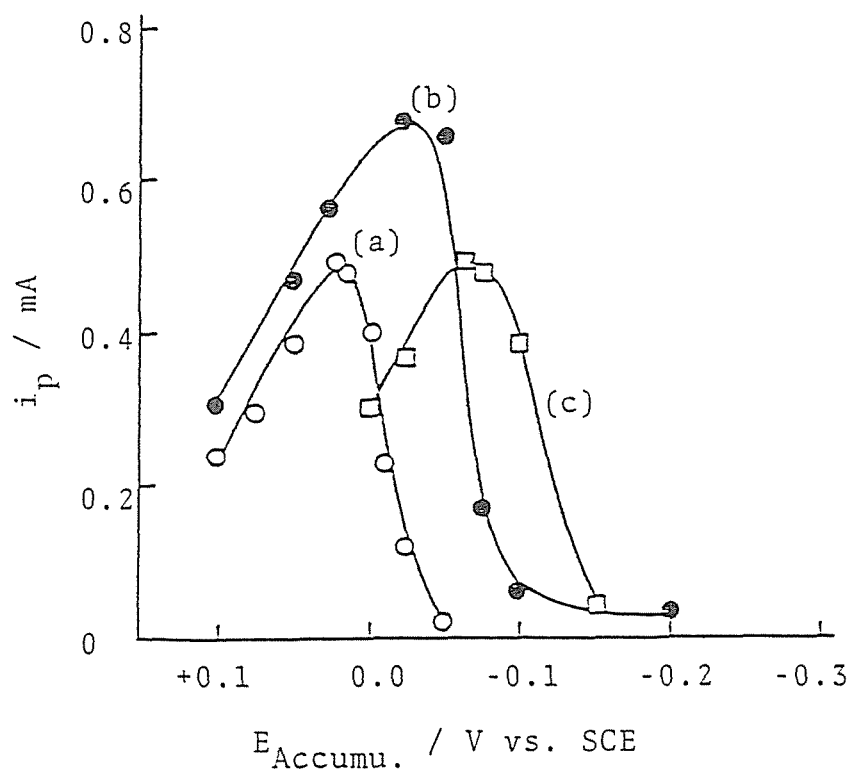


Fig. 7.3.4 Relation between accumulation potential and peak current.

$2 \times 10^{-4}\text{M}$ thiourea + $4 \times 10^{-4}\text{M}$ Fe(III) in 1 M ammonia buffer solution.

Accumulation: 30 s, pH: (a) 7.9, (b) 8.9, (c) 9.7.

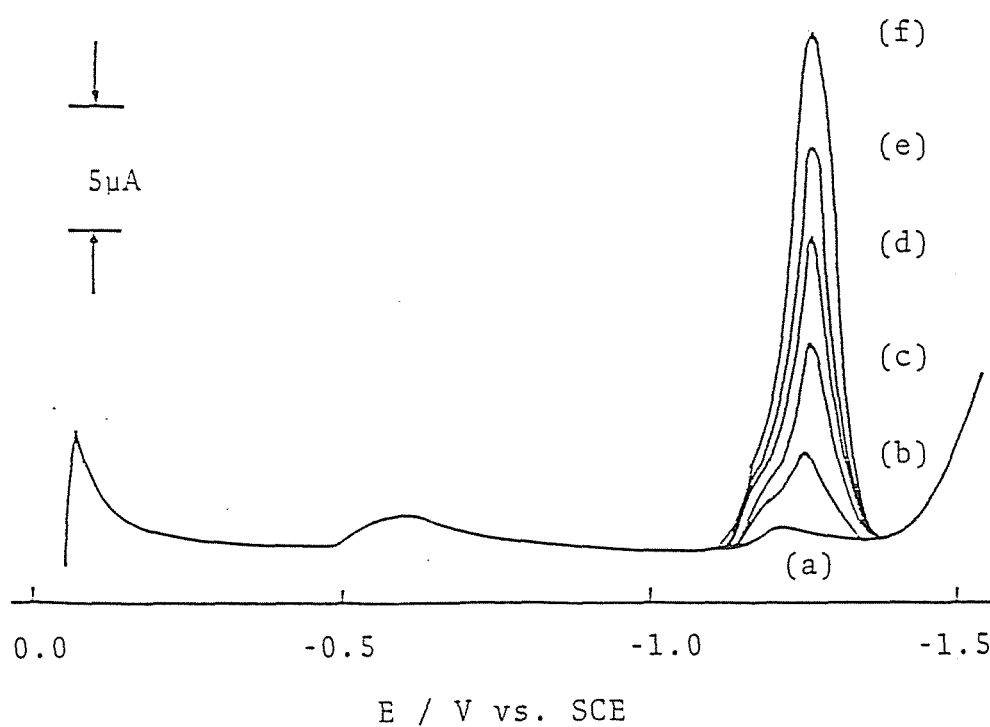


Fig. 7.3.5 Catalytic hydrogen wave of thiourea at low concentration.

Accumulation: 1 min at -0.05 V.

(a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, (f) 10×10^{-9} M thiourea + 4×10^{-4} M Fe(III) in 1 M ammonia buffer solution (pH 8.9).

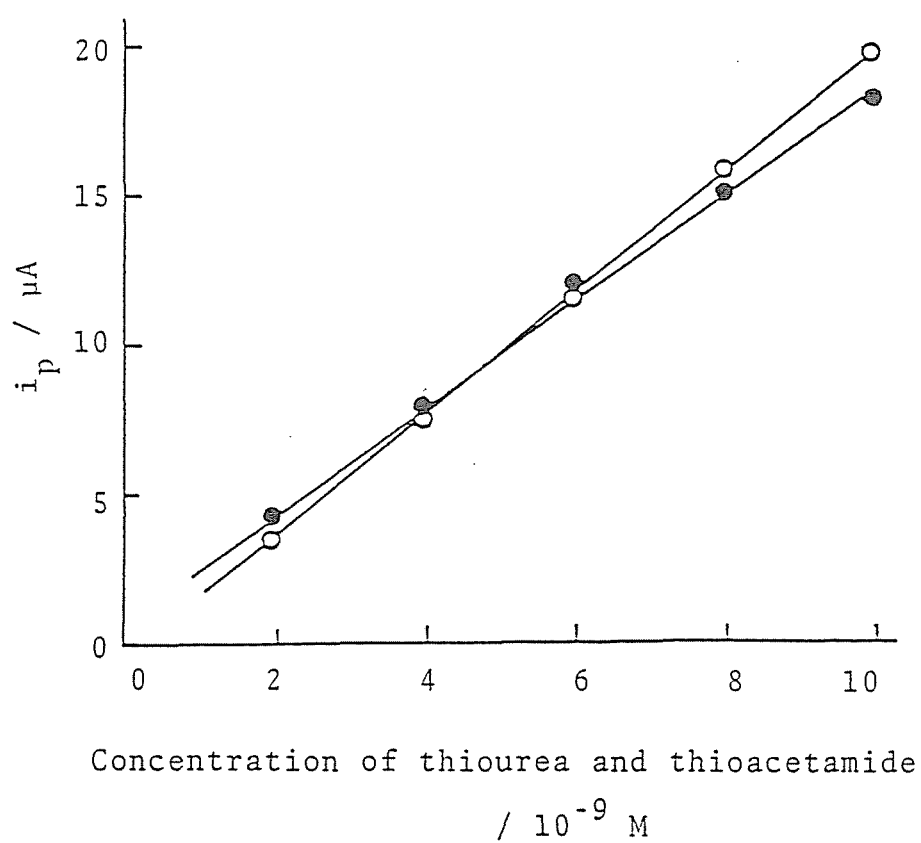


Fig. 7.3.6 Calibration curves for thiourea and thioacetamide.

Accumulation: 1 min at -0.05 V.

(-○-) thiourea, (-●-) thioacetamide.

Table 7.3.2 Reproducibility of peak current.

	Concn. (10^{-9}M)	i_p (μA)	R.S.D. (%)
Thiourea	10	19.5	5.3
	2	3.4	11.1
Thioacetamide	10	18.0	10.6
	2	3.8	17.8

$4 \times 10^{-4}\text{M}$ Fe(III) in 1 M ammonia buffer solution
(pH 8.9).

Accumulation: 1 min at -0.05 V.

7. 4 結 語

接触水素波の溶出ボルタンメトリーへの導入の例として、目的物質を吸着によって、あるいは前電解による酸化生成物を電極上に濃縮する方法について検討し、これをリボアミド、リボ酸およびチオ尿素、チオアセトアミドの高感度分析法に応用した。すなわち、リボ酸、リボアミドは Co(II) を含むアンモニア緩衝溶液中においてシステインと類似の接触水素波を示し、この時の接触水素波のピーク電流値は -0.6 V の電位においてリボ酸、リボアミドを電極上に吸着濃縮することによって増大する。そのため、濃縮過程を含む溶出ボルタンメトリーにこの接触水素波を用いることで、微量のリボ酸、リボアミドを定量することができる。 10^{-8} 、 10^{-9} M のリボ酸、リボアミドの検量線は直線となり -0.6 V で5分間濃縮した時の検出限界は約 $5 \times 10^{-10}\text{ M}$ であった。また、ピーク電流値の再現性は相対標準偏差値として約5%であった。

また、チオ尿素、チオアセトアミドを電解酸化し、その酸化生成物である硫化物イオンを硫化水銀として電極上に濃縮し、 Fe(III) を含むアンモニア緩衝溶液中で溶出するで接触水素波を生成させ、この波のピーク電流値から定量する方法を開発した。接触水素波のピーク電流値は電極に濃縮された硫化物イオン濃度に比例し、しかも

その電流値は十分大きく、わずか1分間の前電解によって、 10^{-9} Mのチオ尿素、チオアセトアミドの定量が可能となった。また前電解時間を延長することによって、さらに検出下限を下げることも可能である。

接触水素波は電流値が大きく高感度であるため、これを濃縮過程を含む溶出ボルタンメトリーに導入することによって、溶出ボルタンメトリーの感度を飛躍的に向上させることができた。また接触水素波を発するものはチオール基を有するものや電極上で硫化物イオンを生成するものに限られ、選択性の向上にも有用な方法である。

文 献

1. J.Heyrovsky, J.Kuta, "Principle of polarography", Academic Press, New York and London (1966).
2. S.G.Mairanovskii, "Catalytic and kinetic wave in polarography", Plenum Press, New York (1968).
3. 石橋雅義, 藤永太一郎, "ポーラログラフ分析法", 丸善書店 (1956).
4. I.Slendyk, Collect.Czech.Chem.Comm., 4, 335 (1932).
5. J.Pech, ibid., 6, 126 (1934).
6. J.Heyrovsky, J.Babicka, ibid., 2, 370 (1936).
7. R.Brdička, ibid., 8, 366 (1936).
8. R.Brdička, ibid., 5, 238 (1933).
9. I.M.Kolthoff, H.Sawamoto, S.Kihara, J.Electroanal.Chem., 88, 233 (1978).
10. R.Brdička, Collect.Czech.Chem.Comm., 5, 148 (1933).
11. 品川睦明, 根津弘幸, 化学の領域 増刊, 南江堂 (1965).
12. M.Senda, T.Ikeda, K.Kano, I.Tokimitsu, Bioelectrochem. Bioenerg. 9, 253 (1982).
13. S.Kihara, M.Matsui, J.Electroanal.Chem., 197, 331 (1986).
14. I.C.Gunsalus, "The Mechanism of Enzyme Action", The Johns Hopkins Press, Baltimore (1954).
15. L.J.Reed, B.G.DeBusk, I.C.Gunsalus, G.H.F.Schnakenberg, J.Amer.Chem.Soc., 73, 5920 (1951).
16. L.J.Reed, I.C.Gunsalus, G.H.F.Schnakenberg, Q.F.Soper,

- H.E.Boaz, S.F.Kern, T.V.Parke, J.Amer.Chem.Soc.,
75, 1267 (1953).
17. Y.Asahi, Yakugaku-zashi, 80, 684 (1960).
18. M.Senda, S.Shibabe, E.Okada, Review of polarography
(Japan), 14, 392 (1967).
19. J.Sponar, M.Jirsa, Biochim. Biophys. Acta,
29, 434 (1958).
20. B.Ke, ibid., 25, 650 (1957).
21. G.T.Roger, D.N.Mallett, Bioelectrochem. Bioenerg.,
10, 269 (1983).
22. H.Sawamoto, M.Kawazoe, Review of polarography(Japan),
31, 126 (1985).
23. M.R.Smyth, J.G.Osteryoung, Anal.Chem., 49, 2310 (1977).
24. M.Iwamoto, J.A.Osteryoung, J.Electroanal.Chem.,
169, 181 (1984).
25. I.E.Davidson, W.F.Smyth, Anal.Chem., 49, 1195 (1977).

第 8 章

総 括

溶出ボルタンメトリーにおける感度と選択性の改善のため、種々の反応波の導入による新しい分析法に関する研究を行った。すなわち、試料溶液中に適当な配位子剤を添加し、電極上に濃縮した目的成分と配位子剤との特異的な反応によって生ずる波、あるいは、電極上に濃縮した目的成分が示す接触水素波を利用することで、溶出ボルタンメトリーにおける感度と選択性の向上を計ろうとするものである。

このため本研究では、銅の溶出波に与える種々の配位子剤の影響について検討し、ヨウ化物イオン、チオ尿素、システイン等の共存が銅の溶出波を増大させることを利用して、銅(II)の高感度な定量法の開発を行った。さらに、この様な効果を配位子剤の定量に応用するため、作

用電極として銅アマルガム電極を導入することによって、濃縮効率と選択性を改善し、システインの高感度な定量法を確立した。また、銅(II)-EDTA、NTA錯体の電極での解離反応の抑制に、陰イオン性界面活性剤であるSDSの効果について検討し、これを、銅(II)イオンを滴定剤とし、溶出ボルタンメトリーを終点認知に用いる錯滴定法に応用し、滴定曲線の終点の明瞭化と錯生成定数の評価に有用であることを明らかにした。また、溶出ボルタンメトリーに接触水素波を導入することによって高感度で高選択的な分析法の開発を行った。すなわち、リボ酸、リボアミドを吸着によって、チオ尿素、チオアセトアミドを電解によって電極上に濃縮し、これをCo(II)あるいはFe(III)を含むアンモニア緩衝溶液中でボルタンメトリーの測定を行い、この時の接触水素波を用いてこれら成分を高感度に定量しようとするものである。

以下、本研究の成果を各章ごとに要約する。

第1章では、序論として溶出ボルタンメトリーにおける感度向上法を概観し、その利点と問題点を指摘しつつ、本研究の目的を述べた。

第2章では、溶出ボルタンメトリーの概要とその原理、装置について概説するとともに、本研究において用いた装置、電極、試薬等について述べた。

第3章では、銅の溶出波に与えるヨウ化物イオンの影響について検討した。その結果、ヨウ化物イオンの添加

によって、より正側に新たに鋭い波を生じ、波高も通常の銅の溶出波より数倍大きくなるため、この波を用いて銅(Ⅱ)の高感度分析法を確立した。またヨウ化物イオンによる溶出波の増大は銅に特異的であり、直流掃引においては、Bi(Ⅲ)の溶出波との分離定量に、微分パルスにおいては、銅の溶出波に与える塩化物イオンの妨害の除去に適用し、 $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ の塩化物イオン共存下において、 10^{-8} M の銅(Ⅱ)を定量しうることを明らかにした。

第4章では、銅の溶出波がチオ尿素やシステイン等のチオール基を有する有機化合物の共存によっても著しく増大することを見い出し、この増大効果の成因についての考察と、この効果を用いる銅(Ⅱ)の定量法の開発を行った。滴下銅アマルガム電極 DCAE を用いた電気毛管曲線は -0.15 V 付近でチオ尿素が電極に吸着していることを示し、前電解過程において銅アマルガム化した電極に、電位掃引過程においてチオ尿素が吸着し、銅の溶出波にたいする増感効果を引き起こしていることを明らかにすることができた。

また、サイクリックボルタンメトリーによってシステインの共存により増大した銅の溶出波は銅(Ⅱ)-システインから水銀(Ⅱ)-システインへの変換を伴うものであることが判明した。システインの共存により 10^{-8} M の銅(Ⅱ)の定量が容易になり、この波の有用性を実証することができた。

第5章では、システインによる銅の溶出波の増大がシ

ス테인濃度に比例することを利用して、システインの新しい定量法を開発した。すなわち、銅アマルガム電極(CAE)を用い、システインを銅(II)-システイン錯体として電極上に吸着濃縮することにより、濃縮過程における濃縮効率と選択性の向上をはかることができた。ピーク電流値は $2 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ の広い濃度範囲にわたってシステイン濃度に比例し、再現性も満足できるものであった。さらに本法は、前濃縮電位とピーク電位とが接近しているため、分析時間の短縮化を可能とし、共存成分の妨害を減少しうる利点を有する。また、目的成分により適当なアマルガム電極を選択することによって、溶出ボルタンメトリーの濃縮時の選択性を大きく改善できるなど新たな可能性を見出した。

第6章では、銅の溶出ボルタンメトリーを終点認知に用いる錯滴定法において、陰イオン性界面活性剤であるSDSの添加が終点の明瞭化に有用であることを明らかにした。これは電極表面に吸着した界面活性剤が電極でのEDTA、NTAの銅(II)錯体の解離を抑制し、遊離の銅(II)のみが還元濃縮されることによる。この方法によって、低濃度の有機配位子であるEDTAとNTAを精度良く滴定することができた。また滴定曲線から得られた錯体の生成定数は文献値と良い一致を示した。SDSの効果は、電極に吸着したSDSの負電荷と金属錯体の負電荷の静電的な反発によると考えられる。本研究において水溶液中の微量EDTA、NTAが精度良く測定でき、その時の錯体の

生成定数が正当に評価できることを実証した。このことは、天然水中の金属錯化容量の測定においても有用な知見となるものである。

第7章では、溶出ボルタンメトリーへの接触水素波の導入をはかり、リボ酸、リボアミドおよびチオ尿素、チオアセトアミドの高感度な定量法を開発した。すなわち、リボ酸、リボアミドはコバルトを含むアンモニア緩衝溶液中において接触水素波を示し、リボ酸、リボアミドを電極上に吸着濃縮後この接触水素波を用いることによって、 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ M}$ の定量が可能となる。 -0.6 V で5分間濃縮した時の検出限界は約 $5 \times 10^{-10} \text{ M}$ であり、ピーク電流値の再現性も良好であった。また、チオ尿素、チオアセトアミドを電解酸化し、その酸化生成物である硫化物イオンを硫化水銀として電極上に濃縮し、 Fe(III) を含むアンモニア緩衝溶液中での接触水素波から定量する方法を開発した。接触水素波のピーク電流値は電極に濃縮された硫化物イオン濃度に比例し、しかもその電流値は十分大きく、1分の前電解によって、 10^{-9} M のチオ尿素、チオアセトアミドの定量が可能となった。これらの結果から、接触水素波の導入が溶出ボルタンメトリーの感度の飛躍的な増大をもたらすことを実証できた。さらに、チオ尿素やチオアセトアミドの類似化合物への応用も期待できる。

以上のような本研究による成果は、分析化学の発展に寄与し得ると信じるものである。

謝

辞

本研究を遂行するにあたり、終始御懇篤な御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学理学部、吉田仁志教授、多賀光彦教授、藤本昌利教授ならびに梅澤喜夫教授に深甚なる謝意を表します。