ノ ー ト

金電極への1-ペンタノール, リボフラビン, チオクト酸の吸着に関する基礎的研究

澤本 博道^{®*}, 檜森 節子^{*}

Fundamental study of the adsorption of 1-pentanol, riboflavin and thioctic acid on a gold electrode

Hiromiti SAWAMOTO and Setsuko KASHIMORI^{*}

^{*}Faculty of Education, Kochi University, 2-5-1, Akebono-cho, Kochi 780-8520

(Received 30 April 2002, Accepted 19 August 2002)

The adsorption of 1-pentanol, riboflavin and thioctic acid on a gold electrode was studied by measuring differential capacity-potential curves. The differential capacity was measured by a phase sensitive ac polarograph (Fuso Model 332 and 333). The frequency used was 25 Hz and the amplitude was 5 mV. The gold electrode was prepared by sealing a commercially available gold wire in a glass tube. The cyclic voltamograms for riboflavin and thioctic acid are shown in Fig. 1. The voltamogram for riboflavin has a clear reduction peak and an oxidation peak on a gold electrode as on a mercury electrode. Although the voltamogram for thioctic acid has no clear peak, reduction steps can be observed. 1-Pentanol was not reduced or oxidized on a gold electrode as was on a mercury electrode. Differential capacity-potential curves for 1-pentanol, riboflavin and thioctic acid are shown in Figs. 2~4. A depression of the differential capacity in the presence of 1-pentanol and thioctic acid was observed over the whole potential range investigated (Figs. 2 and 4). At around -0.5 V peaks due to reduction were observed for riboflavin. In the negative potential range, adsorption was also observed, which means that leucoflavin is also adsorbable. The isotherms for these compounds fit the Langmuir isotherm. The free energy of adsorption for 1-pentanol, riboflavin and thioctic acid were 14.6~18.8, 33.9~36.8 and 34.7~38.9 kJ/mol, respectively.

Keywords : adsorption; gold electrode; differential capacity.

1 緒 言

水銀電極への有機物の吸着は、かつて盛んに研究されており、また近年再びかなりの報告がなされるようになった¹⁾。また、吸着の応用である吸着ストリッピングボルタンメトリーは非常に多くの報告があり²⁾、欧米では環境分析にもよく用いられている。しかし環境保全を考えると、水銀を用いることは歓迎されない。そのため種々の固体電極の適用が試みられている。グラシーカーボン電極は利用できる電位が広く、水銀に代わるものと期待されたが、感

度の点で水銀にはるかに及ばないために水銀を電着させる³⁾⁴⁾などして、結局水銀を用いることになる場合もあった。また、グラシーカーボン電極での微分容量の測定の報告はあるが⁵⁾、必ずしも良い結果が得られていない。著者らもそれを試みたが、あまり良い結果が得られなかった。吸着ストリッピングボルタンメトリー法を開発するとき、微分容量測定による吸着の知見は不可欠であるので、グラシーカーボン電極を用いる方法はその点では有利ではない。

近年、金電極で水銀電極と同じような吸着の研究がなされるようになってきた^{6)~11)}。また、金電極を用いる吸着ストリッピングボルタンメトリーの報告もある¹²⁾。金電極

^{*} 高知大学教育学部: 780-8520 高知市曙町 2-5-1

を用いる高感度の吸着ストリッピングボルタンメトリーが可能になれば、ボルタンメトリーが再び脚光を浴びることになると思われる。そのためには金電極での吸着の研究を進める必要がある。本研究では金電極への有機物の吸着に関して、微分容量-電位曲線（交流ポーラログラム）を測定することにより研究した。研究した物質は、1-ペンタノール、リボフラビン、チオクト酸であった。1-ペンタノールは吸着の研究の標準物質として、リボフラビンとチオクト酸は水銀電極では十分吸着し、しかも吸着ストリッピングボルタンメトリーが可能である¹³⁾¹⁴⁾ために研究対象とした。

2 実 験

金電極は市販（ニラコ製）の直径 1.0 mm の金線をガラス管にアルラナイトを用いて封入したものを用いた。金電極の前処理は酸化アルミニウム ($\phi 1 \mu\text{m}$) で研磨後、超音波洗浄を行い、0.04 M KF 溶液中で +0.8 V から -1.0 V までサイクリックボルタンメトリーを 10 回を行い、電解研磨をした。微分容量の測定には位相弁別式交流ポーラログラフ（Fuso Model 332B）及び方形波ポーラログラフ（Fuso Model 333）を用いた。以下の図において縦軸は微分容量 (μFcm^{-2}) ではなく電流値で示した。したがって、微分容量-電位曲線ではなく交流ポーラログラムと記した。金電極の測定においては 15 Hz⁶⁾、10~80 Hz⁷⁾、20 Hz⁸⁾、1.5 Hz¹¹⁾ 等の低周波が用いられることが多い。熱力学的な解析を行う場合は水銀電極でも低周波を用いることが望ましいが、低周波での測定は容易ではないので、50~200 Hz くらいがよく用いられる。これらの周波数を用いても、水銀電極では吸着-脱着ピークが見られるが、金電極ではこのピークが見られないことが多い。1.5 Hz という超低周波数では水銀とほぼ同じようなきれいな吸着-脱着ピークが見られる¹¹⁾。このことは金電極においては、吸着-脱着の速度が水銀よりはるかに遅いことを意味しており、用いる周波数は小さいことが望ましい。しかしあまり小さいとノイズのため測定が正確に行えないので、ここでは重畳した交流は周波数 25 Hz、電圧 5 mV であった。

3 結果と考察

Fig. 1 にリボフラビンとチオクト酸のサイクリックボルタモグラムを示す。リボフラビンとチオクト酸は水銀電極では酸化と還元波を示す。金電極においてサイクリックボルタモグラムを測定すると、リボフラビンは明りょうな還元と酸化のピークを示す。水銀電極の場合のピーク電位は -0.5 V 付近であり¹³⁾、金電極の場合もその電位はそれほど変わらず、リボフラビンは水銀電極と同じようにロイコフラビンに還元され、またロイコフラビンはリボフラビンに酸化されると考えられる。これに対してチオクト酸は

Fig. 1 Cyclic voltammograms of a gold electrode measured in 0.04 M KF solution containing (1) 0.2 mM riboflavin and (2) 0.2 mM thiocetic acid
Scan rate: 20 mV/s, (---) 0.04 M KF alone

明りょうなピークは認められなかったが、二段の還元に基づくと思われる波があるが、酸化波は全く見られない。水銀電極の場合は -0.6 V 付近に明りょうな還元と酸化のピークが見られる¹⁴⁾。金電極においてチオクト酸も還元されると思われるが、水銀電極とはかなり異なっている。1-ペンタノールは水銀電極でも、金電極でも還元波を示さないもので、図から省略した。

Fig. 2 に 1-ペンタノールの交流ポーラログラム（微分容量-電位曲線）を示した。水銀電極では見られる吸着-脱着ピークは検討した電位においては観察されなかった。しかし、微分容量の値（電流値で示している）は 1-ペンタノールの濃度が増加するとともに低下し、1-ペンタノールが水銀電極に吸着しているのは明らかである。なお、ジエチルエーテルで水銀電極と同じようなピークが観察されているが⁸⁾、このときの測定周波数は 1.5 Hz であるので、1-ペンタノールの場合も測定周波数を小さくし、測定電位を広くすれば、吸着-脱着ピークが観察されるかもしれない。

Fig. 3 にリボフラビンの交流ポーラログラムを示す。-0.45 V 付近にリボフラビンからロイコフラビンへの還元に基づくピークが見られ、その前後で微分容量の低下が見られ、両者とも吸着していることが明らかである。-0.45 V 付近のピークよりも正電位側でのリボフラビンの吸着は明りょうで、リボフラビンの濃度の増加とともに微分容量の値が下がり、吸着量が増加していることが明らかである。これに対して、ロイコフラビンの吸着は複雑であるし、微分容量の低下がリボフラビンほどではなく、ロイコフラビンはリボフラビンほどは吸着しない。これは水銀電極では、リボフラビンよりもロイコフラビンがより吸着

Fig. 2 A. C. polarograms for 1-pentanol in 0.04 M KF
Concentration of 1-pentanol (M): (1) 0.01; (2) 0.02; (3) 0.04; (4) 0.06; (5) 0.08; (6) 0.1; (7) 0.2; (8) 0.25; (9) 0.3. (---) 0.04 M KF alone

Fig. 4 A. C. polarograms for thioctic acid in 0.04 M KF
Concentration of thioctic acid (mM): (1) 0.01; (2) 0.02; (3) 0.05; (4) 0.1; (5) 0.15; (6) 0.2; (7) 0.3; (8) 0.5; (9) 0.7. (---) 0.04 M KF alone

Fig. 3 A. C. polarograms for riboflavin in 0.04 M KF
Concentration of riboflavin (mM): (1) 0.01; (2) 0.02; (3) 0.05; (4) 0.1; (5) 0.15; (6) 0.2; (7) 0.3; (8) 0.5; (9) 0.7. (---) 0.04 M KF alone

する¹³⁾ということと異なる結果である。この電位では理想分極性電極でもないの、後に述べる考察は -0.3 Vまでとした。

Fig. 4にチオクト酸の交流ポーラログラムを示した。サイクリックボルタモグラムの -0.5 V, -0.7 Vの波に対して交流ポーラログラムはピークも見られなかった。しかし吸着は明りょうであり、チオクト酸は水銀電極と同じよう

によく金電極に吸着するが、還元によるピークが観察されにくい。電極反応が極端に不可逆であると思われるので、ピークを得るためには支持電解質の種類を変えるなどの試みが必要である。以下の考察では -0.5 Vまでを解析することにした。

以上のデータに基づき、以下に検討した物質の吸着に関して、フルムキンの並列コンデンサーモデルを用いる考察を行う。1-ペンタノールは 10 mM から 0.3 M, リボフラビンは 10 μ M から 0.5 mM, チオクト酸は 10 μ M から 0.5 mMまで、微分容量-電位曲線(交流ポーラログラム)を測定した。1-ペンタノールについては $+0.1$ Vから -0.7 Vまで、リボフラビンについては $+0.1$ Vから還元の前 -0.3 Vまで、チオクト酸については 0 Vから -0.8 Vまでについて検討した。

各物質の最大濃度においては飽和吸着であると仮定し、フルムキンの並列コンデンサーモデルの式を用いて被覆率 θ を求めた。被覆率を θ とし、 C を微分容量、 C_0 , C' を支持電解質のみ及び飽和吸着のときの微分容量とすると、

$$\theta = (C_0 - C) / (C_0 - C')$$

の式により θ を計算した。

1-ペンタノールの被覆率に対する電位の影響を検討すると、水銀電極のような山型にはならなかったが、濃度が増すにつれ被覆率は増加した。 0.1 Mの被覆率は $+0.1$ V, -0.7 Vでもあまり小さくならないが、 0.01 Mでは+

0.1 Vではかなり小さくなり、-0.7 Vでも小さくなり、両電位で脱着に向かう傾向を示している。リボフラビンの被覆率に対する電位の影響を検討すると、還元電位の少し陽電位側で被覆率（吸着量）が下がる。-0.3 Vにおいては検討した各濃度で被覆率は最大値より20%程度小さくなっている。チオクト酸の被覆率に対する電位の影響を検討すると、チオクト酸の場合は0.05 Mと0.2 Mでは被覆率は検討した電位ではほとんど変化はなかったが、0.01 Mでは被覆率はかなり低下した。

B 及び a を定数としてラングミュアの吸着式は、

$$B_c = \theta / (1 - \theta)$$

フルムキンの吸着式は、

$$B_c = \theta / (1 - \theta) \exp(-2a\theta)$$

と表される。

1-ペンタノールの吸着式を作ると、ほぼ全電位にわたってラングミュアの吸着式に従うことが明らかになった。これは水銀電極と同じ傾向である。フルムキンの吸着式を適用しても0 Vや-0.1 Vでの a の値は1.1ぐらいである。リボフラビンの吸着式を作ると、-0.3 Vでは乱れがあるが、ほぼ全電位でラングミュア式に従うことが明らかである。チオクト酸の吸着式を作ると、やはりほぼ全電位でラングミュア式に従う。吸着式に関しては水銀電極の場合と大差ない結果になった。

吸着自由エネルギーは

$$-\Delta G = 0.592 \cdot \ln(55.5B)$$

で表される。これにより吸着自由エネルギーを計算すると、1-ペンタノールは14.6~18.8 kJ/mol、リボフラビンは33.9~36.8 kJ/mol、チオクト酸は34.7~38.9 kJ/molであった。1-ペンタノールの水銀電極への吸着は非常に多く研究されている。吸着自由エネルギーに関しては11.3 kJ/mol¹⁵⁾、13.56 kJ/mol¹⁶⁾という報告があるが、それらとほぼ同じ値であり、1-ペンタノールの金電極への吸着は、水銀と同じように弱い吸着であると考えられる。リボフラビンの水銀電極への吸着に関しては、交流ポーラログラフによる定性的研究¹⁷⁾、クロノポテンシオメトリーによるリボフラビン¹⁸⁾、ロイコフラビン¹⁹⁾、の吸着量の測定の報告、チオクト酸については定性的な研究の報告¹⁸⁾があるが、吸着自由エネルギーを求めた報告は見られないので、水銀電極との直接的比較はできない。水銀電極への吸着における吸着自由エネルギーは1-ペンタノールの値程度の

ものが多いが、特に大きな値としてアセトアニリドが102.6 kJ/mol、チオ尿素95.9 kJ/molという値がある²⁰⁾。今回のリボフラビンとチオクト酸の値はそれほどは大きくないが、強い吸着であると言える。以上1-ペンタノールの吸着はそれほど強くなく、リボフラビンとチオクト酸の吸着が強いことが明らかである。

以上、水銀と同じような吸着の研究が金電極でも可能であることが明らかになった。かつて、交流ポーラログラフでの吸着の研究はテンサンメトリーと呼ばれ、多くの報告がなされた²¹⁾。金電極における多くの定性的、定量的研究が行われれば、吸着の研究のすそ野を広げ、吸着の研究をベースに吸着ストリッピングボルタンメトリーの開発を容易にするとと思われる。

文 献

- 1) P. Nikitas, S. Sotiropoulos: *J. Electroanal. Chem.*, **309**, 1 (1991); S. Trasatti: *Electrochim. Acta*, **37**, 2137 (1992).
- 2) 澤本博道: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 137 (1999).
- 3) H. Braun, M. Metzger: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **320**, 241 (1985).
- 4) K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman: *Anal. Chem.*, **57**, 1989 (1985).
- 5) J.-P. Randin, E. Yeager: *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 313 (1975).
- 6) R. Holze, M. Beltoniska-Brzezinska: *Electrochim. Acta*, **30**, 937 (1985).
- 7) R. I. Tucceri, D. Posadas: *Electrochim. Acta*, **32**, 27 (1987).
- 8) C. Cachet, M. Keddam, V. Mariotte, R. Wiart: *Electrochim. Acta*, **37**, 2377 (1992).
- 9) T. Luczak, M. Beltowska-Brzezinska, R. Holze: *Electrochim. Acta*, **38**, 717 (1993).
- 10) R. Hulze: *Electrochim. Acta*, **38**, 947 (1993).
- 11) J. Linpkowski, C. N. van Huong, C. Hinnen, R. Parsons: *J. Electroanal. Chem.*, **143**, 375 (1983).
- 12) M. T. Sevilla, J. Rodriguez Procopio, J. M. Pinilla, L. Hernandez: *Electroanalysis*, **2**, 475 (1990).
- 13) H. Sawamoto: *J. Electroanal. Chem.*, **186**, 257 (1985).
- 14) 澤本博道, 川添美和: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 676 (1988).
- 15) R. S. Hansen, R. E. Minturn, D. A. Hickson: *J. Phys. Chem.*, **61**, 953 (1957).
- 16) R. Bennes: *J. Electroanal. Chem.*, **105**, 85 (1979).
- 17) 朝日 豊: “ポーラログラフ第1集”, 藤永太郎, 丸山正生編, p. 173 (1967).
- 18) H. B. Herman, S. V. Tatwawadi, A. J. Bard: *Anal. Chem.*, **35**, 2210 (1963).
- 19) H. B. Herman, H. N. Blount: *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 165 (1970).
- 20) S. Trasatti: *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 335 (1974).
- 21) B. Breyer, H. H. Bauer: “*Alternating Current Polarography and Tensammetry*”, (1963), (Interscience Publishers, New York).