報 文

フロー電解分離法による鉛と亜鉛の同時吸光光度定量

渡辺 邦洋^{®1}, 加藤 洋平¹, 板垣 昌幸¹

Separation of Lead and Zinc Using a Flow-Through Electrochemical Cell and Their Simultaneous Spectrophotometric Determination

Kunihiro WATANABE¹, Youhei KATOU¹ and Masayuki ITAGAKI¹

¹ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 13 April 2004, Accepted 22 September 2004)

A novel flow-through electrochemical cell, used to concentrate and separate successively lead(II) and zinc(II) ions, has been developed. The working electrode potential can be controlled by the solution resistance of the present electrochemical cell, which is a stepladder type. The flow channel between the working and counter electrodes in the cell is made of a PTFE tube (inner diameter 1.0 mm). The potential gradient on the working electrode depends on the PTFE tube length. After lead and zinc were deposited at -0.1 V and -1.0 V *vs.* SSE, respectively, on a working electrode of platinum wire for 20 min, they were eluted from the working electrode for 3 min at $+1.0$ V. The sample solutions, involving zinc(II) and lead(II) ions, were prepared with distilled water and sodium perchlorate as a supporting electrolyte. The zinc(II) and lead(II) ions dissolved from the working electrode were determined with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) by spectrophotometry at a wavelength of 520 nm. The calibration curve for the zinc(II) ion was linear at a concentration below 100 ppb. The determination limit of zinc was 4 ppb using 1 ml of the sample solution. On the other hand, the calibration curve between the absorbance and the lead concentration was not straight, but the calibration curve between the lead concentration and the peak area was linear over the concentration range below 1000 ppb.

Keywords : flow-through electrochemical cell; solution resistance; simultaneous determination; spectrophotometry; lead; zinc.

1 緒 言

フロー電解濃縮は原子吸光分析、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析の予備濃縮¹⁾²⁾, また、ストリッピンググラナリシス³⁾⁴⁾の前濃縮過程に用いられている。

フロー電解セルの構造は作用極の電位分布が均一であること、単位セル容積当たりの作用極面積が大きいことを必要とする。したがって、作用極と対極を対向させ、作用極の表面積が大きい電気化学セルや溶液の液量が少ないマイクロセルが使用されている^{1)~8)}。

一方、一種の分離法として藤永らは電解クロマトグラフィー⁹⁾を提案している。電位勾配を外部抵抗の比率を変えて生じさせ、これに試料溶液を通し、析出電位の貴な金属から順次析出させる方法である。しかし、外部抵抗を使用しなくてもセル内の液抵抗によって電位勾配をコントロールすることが可能と期待される。そこで、本研究ではその液抵抗による電位勾配を利用した2成分の濃縮分離を試みた。

その方法は、作用極と対極を平行に対向させず、作用極と対極の電極間にテフロンチューブ (PTFE チューブ) で流れをつけ、その PTFE チューブの長さによって電位を変化させた。モデル金属として Pb, Zn を選び Pb と Zn を

¹ 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

Fig. 1 Stepladder type electrochemical cell

WE: working electrode; CE: counter electrode; RE: reference electrode

電極電位の異なる部位に別々に電析させた。その後、逆電位を印加して溶出させ、検出試薬により同時吸光定量した。本法は、チューブの長さによる液抵抗で電位勾配を生じさせるものであり、全く新しい方法である。その検討結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

Pb^{II} , Zn^{II} 標準溶液: 和光純薬製の原子吸光分析用標準溶液 (1000 ppm) に過塩素酸ナトリウムを加え、再蒸留水で適宜希釈した。

ピリジルアゾレグルシノール (PAR): 同仁化学製を炭酸塩緩衝溶液で溶解し、使用した。

緩衝溶液: 0.2 M 炭酸水素ナトリウム溶液と 0.2 M 炭酸ナトリウム溶液を混合し、pH を調整した。

キャリアー溶液: $NaClO_4$ (和光純薬製) を使用し、水に溶解して 1.5 M 溶液とした。ただし、検出条件の検討では再蒸留水を使用した。

その他の試薬: すべて市販特級試薬を使用した。

2.2 装 置

パッチ法による吸光度測定には島津製紫外可視分光光度計 UV-1600 型を使用し、フローインジェクション分析法 (FIA) による吸光度測定には相馬光学製 S-3702 を使用した。フローシステムの送液ポンプ (Fig. 3 の A, B) は日本精密科学製 SP-D-3201U 型、電解に使用したポテンシオスタット (PS) は北斗電工製 HA-301、送液は島津製プランジャーポンプ LC-9A を使用した。作用極及び対極は白金線、参照極は飽和 KCl 塩化銀/銀電極 (SSE) を使用した。フローシステムの配管には内径 0.5 mm の PTFE チューブを使用した。

2.3 液抵抗を利用するフロー電解セル

本法の電解セルの構造は Fig. 1 に示すような脚立形のものである。PS を用いて定電位電解すると作用極

Fig. 2 Flow through electrochemical cell used in present study

V: 6 port valve; T_A : Tube A; T_B : Tube B; E_A : Electrode A; E_B : Electrode B; WE: Platinum wire, d. 0.5 mm; CE: Platinum wire, d. 0.5 mm; RE: KCl(sat)|AgCl|Ag (SSE) electrode

(WE)-対極 (CE) 間に直流電圧が印加される。電極間のチューブの長さが参照極 (RE) を挿入した電極間チューブの長さよりも短くなるにつれて、液抵抗は小さくなり電流が流れやすくなる。その結果、WE は設定電位よりも卑な電位となる。

また、支持電解質が高濃度であれば液抵抗は同一と見なすことができる。微量金属の析出による電流の増加は小さいので、電解反応に伴う液抵抗の変化は少ない。

Fig. 2 に作製したフロー電解セルを示す。白金電極間に PTFE チューブで流路をつけ、 T_A , T_B の長さにより電極電位を調節した。 T_A , T_B , E_A 及び E_B には内径 1.0 mm の PTFE チューブを使用した。試料溶液は対極と E_A , E_B の間を順次通過させた。 E_A と E_B の間に内径 0.5 mm, 長さ 600 cm の PTFE チューブを接続した 6 方バルブを設置し、溶出前にバルブを切り替えてキャリアー溶液を挿入してピークの重なりを防いだ。使用された WE, CE はそれぞれ白金線 (直径 0.5 mm, 液に接触する部分の長さはそれぞれ 4.8 cm) である。

Fig. 3 Diagram of FIA system

A: 2×10^{-3} M PAR, 0.04 ml/min; B: 1.5 M NaClO₄, pH 3, 0.85 ml/min; C: Sample, 0.05 ml/min; D: Spectrophotometer, $\lambda = 520$ nm; E: Flow through electrochemical cell; R: Reaction coil, 100 cm; P: Pump; V: 6 port valve

2.4 基本操作

用いたフローシステムを Fig. 3 に示す。E が Fig. 2 に示すフロー電解セルである。C より金属試料溶液をフロー電解セルに送液し、白金電極上に析出させた後、バルブを切り替え B よりキャリアー溶液を流して洗浄する。送液を止め、逆電位を印加してキャリアー液中に金属を溶出させた。その後、E_A と E_B の間の 6 方バルブ (Fig. 2, V) を切り替え、長さ 600 cm の PTFE チューブ内にあらかじめ充填したキャリアー溶液を導入した。再び B よりキャリアー液を流し、溶出液を反応コイルに送液した。呈色試薬 PAR と反応させ、金属錯体の吸光度を測定した。

3 結果及び考察

3.1 検出のための各パラメーター

Fig. 3 に示すフローシステムにおいて、フロー電解セルを利用せず、代わりに試料ループを接続して検出条件を検討した。キャリアーとして B より再蒸留水を流した。

3.1.1 測定波長 Fig. 4 に Pb と Zn の PAR 錯体の吸収スペクトルを示す。実験は文献¹⁰⁾に基づき、試薬ブランクを対照としてバッチ法で測定した。Zn 錯体は波長 493 nm, Pb は波長 520 nm に吸収極大を示し文献値¹⁰⁾¹¹⁾と一致した。同時定量の測定波長は感度が低い Pb の吸収極大波長 520 nm とした。

3.1.2 PAR 濃度及びキャリアー流量の影響 Fig. 3 の A から送液される PAR 溶液の流量を 0.04 ml/min に固定し、その濃度を変化させるとともに、B から送液されるキャリアー流量を変化させて 1 ppm の Pb, Zn について吸光度を測定した。Pb の吸光度は (PAR 5×10^{-4} ~ 5×10^{-3} M) の範囲でキャリアー流量、PAR 濃度に関係なくほぼ一定値となった。一方、Zn の吸光度は PAR が低濃度 (5×10^{-4} M) ではキャリアー流量が 0.4 ml/min 以上で減少した。これはキャリアー流量を大きくすることによ

Fig. 4 Absorption spectra of Metal-PAR complex

1: Zn 50 ppb; 2: Pb 500 ppb; PAR: 0.002%; Buffer: 0.2 M Na₂CO₃-0.2 M NaHCO₃, pH 9.7; Reference: Reagent blank

て、Zn 量に対し PAR 量が不足したためである。また、PAR 量が十分 (2×10^{-3} M) であれば、流量を大きくしても吸光度に大きな変化は見られなかった。

キャリアーと試薬溶液の流量比が一定であれば流量は迅速性を考慮すると大きいほうがよい。しかし、流量を大きくしすぎると試料溶液を注入してから測定までの時間が短く、反応時間が不足する。そこで PAR の流量が 0.04 ml/min のときキャリアー溶液の最適流量を 0.85 ml/min とした。

なお、PAR 溶液の最適流量 0.04 ml/min は、本実験で使用したポンプの再現性がよく、安定に送液できる最少の流量である。

PAR 濃度はそれらの流量でも試薬不足が生じない十分な濃度 2×10^{-3} M とした。

3.1.3 PAR 溶液の pH の影響 Fig. 5 に Fig. 3 の A から送液する PAR 溶液の pH に対する吸光度の影響を示す。pH は炭酸塩緩衝液で調整し、その溶液で PAR を溶解させた。バッチ法における検討では、Zn は反応溶液 pH が 9.2~10.2 で一定最大値となり¹⁰⁾、Pb は pH 10 程度で最大値をもつとされている¹¹⁾。Zn の結果は Fig. 5 に示すように、バッチ法とは一致せず、またガラスキャピラリー濃縮法で利用された検出法の結果¹²⁾とも一致しなかった。これは本法で使用した pH が試薬溶液の pH であり、更に亜鉛の加水分解速度が遅く、フロー法では反応時間が短いために高い pH 領域の結果がバッチ法とは異なったものと考えられる。

Fig. 5 Effect of pH on the absorbance of Zn and Pb PAR complexes

■: Zn 1.0 ppm, 0.1 ml; ●: Pb 1.0 ppm, 0.1 ml; PAR; 2×10^{-3} M, 0.2 M Na_2CO_3 -0.2 M NaHCO_3 ; A: PAR, 0.04 ml/min; B: Redistilled water, 0.85 ml/min; Reaction coil: i.d. 0.5 mm, 100 cm; Wavelength: 520 nm

PAR 溶液の最適 pH は Zn よりも感度が低い Pb の最適 pH である 10.0 とした。

3・1・4 反応コイルの長さの影響 反応コイルは 10 cm 以上で高い吸光度を得たので、短くても十分に試薬 PAR と反応している。長い反応コイルでは試料の拡散が起こり、ピークがブロードになるので、ピーク高さは低くなる。しかし、ここでは再現性を考慮して、最適な反応コイルの長さを 100 cm とした。これはガラスキャピラリー濃縮法¹²⁾で検討された結果とよく一致している。

3・2 溶出過程

本法は金属イオンを電極に析出させ、逆電位を印加して溶出させるので、強酸のような溶離液によって検出が困難になったり、中和により濃縮効果が減少したりすることはない。また、静止したキャリアー溶液中に溶出させることで、金属イオンの流れ方向への拡散を最小にし、ピーク高さを最大限にすることができるものと期待される。そこで、標準電極電位が Zn よりも貴な Pb について、溶出の電位と時間の影響を検討した。流量を 0.05 ml/min とし、Pb 1.0 ppm, 試料量 1.0 ml と、セルと電極の洗浄のためにキャリアー 1.0 ml を電位 -0.1 V で電解させ、その後、キャリアー溶液中に溶出させた。その結果、溶出電位 +1.0 V, 溶出時間 3 分間で十分であることが分かった。

3・3 濃縮における流量

電解中の流量は電解効率に影響し重要である。PS で制

Fig. 6 Effect of flow rate on absorbance

Sample: Pb 1.0 ppm, 1.0 ml; Deposition process: -0.1 V; Oxidation process: +1.0 V, 3 min; Wavelength: 520 nm

御されていない電極は流量により電位が変化し、通常、流量が大きくなると電位は高くなる。したがって、高効率と再現性の良い結果を得るためには最適な流量を選定し、かつ一定にしなければならない。そこで、Fig. 2 に示す E_A に電析させる Pb について流量の影響を調べた (Fig. 6)。流量が大きくなるに従って吸光度は減少している。 E_A に 100% 近くの電解効率で Pb を濃縮させなければ、 E_B に Pb が析出してしまい、分離効率は低下する。したがって、濃縮における流量はポンプが再現性よく、安定に送液できる 0.05 ml/min とした。更に流量を大きくするには電極面積を広くしなければならない。Zn についてはたとえ電解効率が 80% であっても、一定効率で E_B に析出するのであれば定量には問題ない。

3・4 析出電位

本法は、析出電位の違いにより分離濃縮を行うものである。したがって、分離濃縮が可能であるかどうかは Pb と Zn の析出電位に差があるかどうかで決まる。そこで、試料量 1.0 ml の Pb 1.0 ppm と Zn 0.1 ppm をそれぞれ、流量 0.05 ml/min で電解し、キャリアー溶液中に溶出させた。その後、吸光度を測定し析出電位の影響を調べた (Fig. 7)。その結果、Pb は +0.2 V より卑な電位において、ほぼ完全に電着されていると考えられる。Zn は 0 V 付近から析出し始め、-0.8 V より卑な電位ではほぼ完全に電着されていると考えられる。したがって、Fig. 2 における E_A を -0.1 V, E_B を -1.0 V に設定すれば、それぞれの濃

Fig. 7 Effect of deposition potential on the absorbance

●: Pb 1.0 ppm; ■: Zn 0.1 ppm; Deposition process: 0.05 ml/min; Oxidation process: +1.0 V *vs.* SSE, 3 min

Fig. 8 Effect of the tube length on the potential of electrode

Voltage (CE-WE): 4 V; Flow rate: 0.05 ml/min; Carrier: 1.5 M NaClO₄, pH 3; Tube i.d.: 1.0 mm

度にも依存するが Pb と Zn の分離濃縮が可能である。

3・5 電極間チューブの長さに対する電位と電流

本法の電解セルは電極間のチューブの長さ起因する液抵抗により電位をコントロールするものであり、本法の大きな特徴でもある。全セル電圧を約 4 V としたときの電極間チューブの長さに対する電極電位を測定した (Fig. 8)。電極間チューブの内径を 1.0 mm とし、流量 0.05 ml/min でチューブの長さを変化させた。また、電位と電流の関係は直線関係を示し、直線を伸ばしたとき、つまりチューブの長さを無限大にしたときの X 軸との交点はほぼ自然電位 (自然的要因による電位) と一致した。

Fig. 8 に基づき、 E_A と対極間のチューブ (T_A) の長さを 35 cm とし、 E_A を -0.1 V に設定した。また Zn を析出させる E_B (-1.0 V) と対極との間のチューブ (T_B) の長さを 10 cm とした。

3・6 分離濃縮プロファイル

濃縮において T_A , T_B をそれぞれ 35 cm, 10 cm にし、 E_A を PS で -0.1 V に設定すると、 E_B は約 -1.0 V となった。流量 0.05 ml/min で試料溶液 1.0 ml, セルと電極の洗浄のためキャリアー 2.0 ml を 60 分間電解した。その後送液を止め E_A を PS で $+1.0$ V に設定し、3 分間溶出させた。そのとき E_B は、約 $+1.2$ V であった。溶出後、6 方バルブを切り替え E_A と E_B の間に内径 0.5 mm, 長さ 600 cm の挿入チューブに充填されたキャリアー溶液を導入した。溶

出液を反応コイルに送液し、呈色試薬 PAR と反応させ、吸光度を測定した。そのプロファイルを Fig. 9 に示す。(4) が Pb と Zn の混合溶液プロファイルで、まず、Zn のピークが現れ、その後、挿入チューブのキャリアーによってベースラインに戻る。そして、Pb のピークが現れるが、Pb のピークは挿入されたキャリアー溶液によって拡散され、ブロードになっている。

Fig. 9(1) と (3) より Pb 800 ppb はほぼ完全に E_A に濃縮されているのが分かる。

3・7 検量線

3・6 の条件において Zn (0~100 ppb) と Pb (0~1000 ppb) の検量線を作成した。Pb の検量線は下に凸の曲線になった。これは 600 cm の挿入チューブにより拡散が起こり、Pb のピークがブロードになったためである。そこで、ピーク面積により検量線を作成したところ、良好な直線関係が得られた。試料量 1.0 ml において濃縮前と比べ Zn の感度は約 1.5 倍、定量限界 4 ppb となった。一方、Pb の感度は変わらなかった。更に感度を上げるためには溶出曲線 (ピーク) をシャープにする、更に電極面積を増大させ、濃縮する試料量を増やす必要がある。

4 結 言

電極間の液抵抗による電極電位の勾配によって、Pb と Zn を分離析出させることができた。しかし、本法はまだ開発の途上であり、感度、迅速性の点で満足が得られる結

Fig. 9 Typical elution curves on the separation between Zn and Pb

Wavelength: 520 nm; Sample volume: 1.0 ml; Flow rate: 0.05 ml/min, 60 min; T_A : 35 cm; T_B : 10 cm; Deposition process: $E_A = -0.1$ V, $E_B \approx -1.0$ V; Oxidation process: $E_A = +1.0$ V, $E_B \approx +1.2$ V

果ではない。本法の電極面積を広くし、電極数を更に増やすことで高感度と多成分の分離濃縮が可能になると期待される。

本研究の一部は文部科学省の科学研究費（課題番号 12640593）による。記して感謝申し上げます。

（2001年9月，機器分析東京討論会，
2002年5月，第63回分析化学討論会，
2002年11月，第42回フローインジェクション分析講演会において一部発表）

文 献

- 1) B. Godlewska-Żyłkiewicz, M. Zaleska: *Anal. Chim. Acta*, **306**, 1 (2002).
- 2) E. Bulska, W. Jedral: *Atomic Spectroscopy*, **18**, 202 (1997).
- 3) 田中龍彦: ふんせき (*Bunseki*), **2001**, 62.

- 4) E. Beinrohr, M. Cakrt, J. Dzurov, L. Jurica, J. A. C. Broekart: *Electroanalysis*, **11**, 1137 (1999).
- 5) 内山俊一編: “高精度基準分析法”, p. 36 (1998), (学会出版センター).
- 6) 高田芳矩, 武藤義一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 293 (1989).
- 7) 木原壮林: ふんせき (*Bunseki*), **1980**, 850.
- 8) 藤永太一郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **17**, 651 (1968).
- 9) 藤永太一郎, 高木智香恵, 岡崎 敏: 工業化学雑誌, **67**, 1798 (1964).
- 10) 北野 貢, 上田穰一: 日本化学雑誌, **91**, 983 (1970).
- 11) 柴田正三: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **21**, 551 (1972).
- 12) 渡辺邦洋, 山元良馬, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 71 (2004).

要 旨

オンラインで行われるフロー電解濃縮は，効率よく金属イオンを濃縮させることが可能であり，フローインジェクション分析の高感度化に有効な手段である。しかし，分離法としてみると電解法は満足いく方法が少ない。本研究では，分離と濃縮を目的とし，液抵抗による電位勾配を利用する新規な電解セルの開発を試みた。その原理は従来の電解セルのように作用極と対極を平行に対向させず，作用極と対極の電極間にテフロンチューブ（PTFE チューブ）で流れをつけ，その PTFE チューブの長さによって電位差をコントロールするものである。モデル金属として Pb, Zn を選び，Pb と Zn を電極電位の異なる部分に別々に電着させ，その後，逆電位をかけ溶出し，ピリジルアゾレゾルシノールで同時吸光定量する方法について検討した。結果として Pb と Zn の定量的分離が実現できた。