報 文

銀電極における析出・溶出の２段階電解を利用する 塩化物イオンのクーロメトリー定量

福武 弘明¹, 奥村 尚己¹, 辰野 吉英¹, 吉田 裕美¹, 前田 耕治^{®1}

銀電極を用いる塩化物イオンの析出、溶出の２段階電気分解にもとづくクーロメトリーを実施した。銀網電極を用いるバッチ法と、銀線を挿入した PTFE 製チューブを用いるフロー法の２通りを試験した。バッチ法では、水溶液において、電解時間を 500 s に限った場合、塩化物イオンの定量範囲が $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (M) であったのに対して、メタノール・水混合溶媒を用いると、定量範囲は $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ に拡張した。電解時間を延長して全電解が達成される濃度範囲は、水溶液では $3 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ (電解効率 $102 \pm 6 \%$) で、検出限界は $9.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ であった。混合溶媒では $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ (電解効率 $105 \pm 2 \%$) で、検出限界は $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ であった。一方、フロー法では、試料液の注入量 20 μL 、流量 0.01 mL min^{-1} (電極通過時間約 100 s) の条件において、 $8 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (電解効率 $97 \pm 3 \%$) の範囲で定量可能であり、検出限界は $7.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ であった。

1 緒 言

化成品や廃水中の残留ハロゲンによる環境汚染、人体汚染に対する規制が厳しくなり、ハロゲンの正確かつ迅速な定量法が求められている。一般に、これらのハロゲンは、ハロゲン化物イオンとして、沈殿滴定¹⁾、電量滴定^{2)~4)}、イオンクロマトグラフィー¹⁾⁵⁾⁶⁾などで定量される。化成品中のハロゲンについては、熱処理により生じたハロゲン化水素を水に溶解させ、溶解したハロゲン化物イオンを定量する。イオンクロマトグラフィーでは現在 $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ を下回る試料の定量が可能であり、熱処理する試料の減量に貢献するが⁷⁾⁸⁾、前処理段階で生まれる系統誤差をその後の定量操作で拡大させないことは重要である。しかし、試料中の共存物質の妨害やマトリックス効果、あるいは、各種滴定における指示薬や電位差測定による終点検出は、さらに系統誤差の伝播を生む可能性があり、標準添加実験や詳細な対照実験が欠かせない。一方、クーロメトリーは、全電解が達成できれば標準溶液を必要としない絶対定量法となるので、各種定量法、検出法に利用されている^{9)~13)}。電量滴定もクーロメトリーの範疇と考えられるが、被滴定物質が直接電極で反応するとは限らず、反応場はあくまで溶液バルクである点が異なる。

塩化物イオンのクーロメトリーとしては、古くは、Latinen らがバッチ法での電解により水溶液中での銀電極

における AgCl の酸化析出と還元溶出の電解効率を検討している¹⁴⁾。本研究では、２段階電解法を絶対定量法に適用するために、新たな電解方法を試験した。

析出、溶出の２段階電解と電量滴定の違いは次のように説明される。電量滴定では、式(1)と(2)にしたがって消費された Cl^- の物質量を電気量から見積もるのに対して、２段階電解では、式(3)により銀電極上に酸化電析した AgCl を式(4)にしたがって還元溶出させる。

式(3)は式(1)と(2)を合わせた正味の反応であり、同じ Cl^- 共存下での Ag の酸化のようにみえるが、クーロメトリーを実施する場合には、式(1)と(3)の条件標準電位の違いが重要である。電量滴定の場合には、終点検出の不確かさが存在すると、式(1)による過剰な電解が誤差となり分析値の過大評価につながるが、本法では、析出した AgCl のみを定量するので、このような過大評価は生じない。ただし、２段階電解によるクーロメトリーの場合には、電極上に電析せずバルク中に分散した AgCl は式(4)の反応には関与しないので、分析値の過小評価を生む可能性がある。したがって、式(1)ではなく式(3)を優先的に進行させる電解法の工夫が要点となる。本研究では、上記の観点に注意しながら、バッチ法及びフロー法の２通り

[®] E-mail: maedak@kit.ac.jp

¹ 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科物質工学専攻: 606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町 1

Fig. 1 Electrolytic cell for bulk electrolysis

による２段階電解法及び混合溶媒の適用を試みた。

なお、AgClの生成を利用するCl⁻の分析では、AgClより溶解度が小さい銀塩を沈殿させるBr⁻、I⁻、S²⁻などの妨害が顕著であり、電解前の除去が必要である。白金電極を用いる酸化除去や沈殿除去などを施すことが考えられるが、本論文では、妨害成分の除去を前提として、Cl⁻のクーロメトリー定量の検討に限った。

2 実験

2.1 試薬・材料

塩化物イオンの標準試薬として塩化ナトリウム（マナック製、容量分析用、純度99.98%）を用いた。塩化物イオンの試験溶液は、設定濃度に対して±0.2%以下の不確かさとなるように調製した。他の試薬は市販の特級試薬を用いた。作用電極として用いた銀電極は、純度99.99%の網状（40メッシュ、50 mm×14 mm）のものと線状（直径0.8 mm）のものであった。フロー式セルのチューブとして、外径2 mm、内径1 mmの四フッ化エチレン樹脂（PTFE）製チューブ（住友電工ファインポリマー製TB-0201）を用いた¹⁵⁾。

2.2 装置

ボルタモグラム測定、定電位電解及び電流測定はポテンシオスタット（北斗電工製HSV-100）により行った。電気量は記録された電流を積分して得た。流液の制御は、マイクロシリンジポンプ（KdScientific製KDS-100）により行った。

Fig. 2 Electrolytic cell for flow coulometry

2.3 測定セル

2.3.1 バッチ式電解セル バッチ法による電解は、Fig. 1に示すセルを用いて25±1℃の室温で行った。内容積20 mLのガラスビーカーに、試料の塩化ナトリウムと支持電解質の0.1 mol dm⁻³（以下、Mと表す）NaClO₄を含む水溶液10 mLを入れた。作用電極として銀網電極を、対極として白金網電極を、参照電極としてAg/AgCl電極を挿入し、3電極式で電解した。参照電極の内部には0.1 M LiCl水溶液を入れ、液絡には電解液と同じ溶媒に0.1 M NaClO₄を溶かした。セルの底部では磁石攪拌子を一定の速度で回転させた。

2.3.2 フロー式電解セル フロー法による電解は、Fig. 2の模式図に示すようなセルを用いて25±1℃の室温で行った。長さ10 cm、内径1 mmのPTFE製チューブの一端から作用電極として直径0.8 mmの銀線を、他端から対極として直径0.5 mmの白金線を挿入した。銀線も白金線も届いていない流路の中間に参照電極を挿入した。作用電極の銀線のうち流路に触れている長さは4 cmとした。流路中の白金線の長さは4 cmであった。シリンジポンプにより銀線から白金線に向けて、支持電解質の1 M NaClO₄溶液を流した。銀線とPTFEチューブの間の流路幅は平均0.1 mmと狭く、バッチ法より溶液抵抗が大きいため、支持電解質濃度を1 Mに上げた。流量は0.005～0.10 mL min⁻¹の範囲で実施した。流液への試料の溶解は、注入法と溶液法の2通りで行った。

注入法は、支持電解質を含む溶液をある流量で流しながらAg電極に一定電位を印加しているところに、Ag電極の前端からチューブの上流3 cmの位置にマイクロシリンジで20 μLの試料溶液を注入する方法である。利点は、試料量が削減でき、電解時間の短縮が可能である点である。しかし低濃度の試料では、電析量が小さすぎてバックグラウ

Fig. 3 Cyclic voltammograms at Ag electrode in aqueous solution containing various concentrations of NaCl

Scan rate, 20 mV s^{-1} . ① and ④; redox reactions accompanied by deposition of AgCl. ② and ③; redox reactions of Ag only. A and B, potentials at 1 mA.

ンド (BG) の電気量と区別がつかなくなり定量が困難となる。

一方、溶液法は、溶液中にあらかじめ支持電解質と試料を溶かし、シリジポンプで流しながら電解する方法である。注入法と比べ、比較的大量の試料を要するが、試料の電析量を蓄積することで BG との識別が期待できる。

3 結果と考察

3.1 バッチ法での電解

3.1.1 水溶液中での電解 バッチ式電解セルを用いて、NaCl の濃度を 0 , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ と変えながら、サイクリックボルタモグラム (CV) を記録したところ、Fig. 3 の CV が得られた。電位は -0.2 V を開始電位として 20 mV s^{-1} で掃引した。① の正電流ピーク (先行波) は式 (3) の AgCl の析出反応に、② の正電流 (後続波) は式 (1) の Ag の酸化に対応する。また、③ の負電流は式 (1) の逆反応に、④ の負電流ピークは式 (3) の逆反応、すなわち、AgCl の還元溶出反応に対応する。対応する①と④の酸化還元反応の電位が互いに離れていること、ピーク電流値が塩化物イオンの濃度に比例しないことより、析出・溶出をともなう電極反応が電気化学的に可逆でないことが示唆される。

Fig. 3 に示すように、NaCl 濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以上であれば①の酸化電流は、 0.2 V より負の電位で流れ、②の Ag 溶出の電流に妨害されない。しかし、 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以下になると、①の酸化波は Ag の溶出波と重なり、①だけの電気量測定は困難になる。そこで、AgCl を析出させた後、④の AgCl 溶出の電気量を妨害反応のない 0 V 付近で測定した。

Fig. 4 の曲線 (a) は、 $+0.20 \text{ V}$ で 500 s 電解した後、支

Fig. 4 Relationship between the quantity of electricity and the concentration of NaCl in the batch method

The electric quantity was corrected by subtracting the background value. Electrolysis was carried out in (a) water and (b) a mixed solvent of MeOH and water (6 : 4). Electrolysis time, 500 s for deposition and 500 s for dissolution.

持電解質のみを含む溶液に銀網電極を移し替え、 0 V で 500 s 電解したときの電気量と Cl^- 濃度の関係を示す。電気量は、NaCl を含まない BG での電気量を差し引いて補正した値である。曲線 (b) は後述する混合溶媒での結果である。 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ から $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲で直線関係が得られた。 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以下では、バルクでの AgCl の生成及び AgCl の溶解平衡により BG との明確な区別がなかった。検出限界の改善については、次節で示すように混合溶媒の使用を試した。

500 s の電解時間は、電解液中の Cl^- の約 90% を電解した時間であり、Fig. 4 の結果は全電解とはいえず、未知試料の分析には検量線を要する。そこで、同じセルで電解時間依存性を調べたところ、電析時間を 1800 s とし、溶出時間を 1200 s としたとき、Fig. 5 のように、 $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ から $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲で電解効率 $102 \pm 6 \%$ (95% 信頼限界, $N = 5$) の全電解に近い結果が得られた。このときに補正された BG の電気量は 6.87 mC 、標準偏差 σ は 1.77 mC であった。この範囲での検量線のプロットの濃度方向のばらつきは $\pm 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ (95% 信頼限界, $N = 6$)、検出限界は、検量線の x 切片と BG の 3σ より $9.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ と見積もった。高濃度での理論値を超える結果は長時間電析によっても観察され、対極反応の影響が考えられる。このように、バッチ式セルでの長時間を要する電解は実用には向かない。後述するフローセルはその欠点を補うものとして期待される。

3.1.2 混合溶媒中での電解 検出限界を向上させるには、二つの観点が重要である。第 1 に、Fig. 3 の CV で、①の先行波をより負電位側へ、②の後続波をより正電位側へ移行させることにより、Ag を溶出させずバルクで

Fig. 5 Dependence of the quantity of electricity (circle) and the electrolytic efficiency (square) on the concentration of NaCl in the batch method

Electrolysis was carried out in water. Electrolysis time: 1800 s for deposition and 1200 s for dissolution.

AgClが生成しないような電位で電解する。第2に、AgClの溶解度積 K_{sp} を減少させて、電解液中に残存する Cl^- 濃度を低下させる。

式(3)の平衡電位 E は、式(1)の標準電極電位 ($E^\circ = 0.799$ V), AgClの K_{sp} , Cl^- の活量 a_{Cl^-} を用いて、式(5)のように表される。

$$E^\circ' = E^\circ + (RT/F) \ln K_{sp} - (RT/F) \ln a_{Cl^-} \quad (5)$$

第2項と第3項の和が先行波と後続波の差に相当する。したがって、先行波は、溶媒中でのAgClの K_{sp} を減少させるほど、また Cl^- の活量が大きいほど、負電位へ移行する。一方、後続波は、式(1)のGibbsエネルギー、すなわち、Agと Ag^+ の化学ポテンシャルの差によって決定され、 Ag^+ の化学ポテンシャルが大きいほど、溶出電位は正電位へ移行する。一般に、 K_{sp} を減少させるには、誘電率が低い溶媒が有利であり¹⁶⁾¹⁷⁾、また、 Ag^+ の化学ポテンシャルを増大させるにはドナー性の低い溶媒が有利である¹⁸⁾。これらの点を考慮し、水と混じり合う有機溶媒を選択し、混合比を変えてCVを記録した。①と②の酸化波の電位差 ΔE を表す指標として、 10^{-3} MのNaClを含む溶液で記録したCVの①の酸化波と、支持電解質のみの溶液で記録したCVの②の酸化波において、+1 mAの電流を与える電位 E_1 (Fig. 3の点Aの電位)と E_2 (Fig. 3の点Bの電位)の差を ΔE とした。各種混合溶媒中で測定された各電位をTable 1にまとめた。

メタノール、エタノール、アセトンの場合には、有機溶媒の割合が増すと、先行波の電位 E_1 は負電位へ移行し、 K_{sp} が減少したと考えられる。1-プロパノールや N,N -ジメチルアセトアミド (DMA)、ジメチルスルホキシド (DMSO) の場合には、先行波の大幅な移行は観察されず、アセトニトリル (AN) やエチレングリコールの場合には、

Table 1 Dependence of the potential shift of the oxidation of Ag on the volume fraction of mixed solvent

Fraction of Org	E_1/V	E_2/V	$\Delta E/V$
Acetonitrile/%			
0	0.17	0.3	0.13
20	0.16	0.21	0.05
40	0.14	0.18	0.04
60	0.22	0.22	0
80	0.25	0.23	-0.02
Methanol/%			
0	0.17	0.29	0.12
20	0.16	0.32	0.16
40	0.15	0.35	0.2
60	0.14	0.38	0.24
80	0.14	0.38	0.24
Ethanol/%			
0	0.17	0.29	0.12
20	0.16	0.3	0.14
40	0.16	0.33	0.17
60	0.15	0.36	0.21
80	0.14	0.37	0.23
1-Propanol/%			
0	0.17	0.29	0.12
20	0.17	0.35	0.18
40	0.17	0.38	0.21
60	0.18	0.38	0.2
80	—	—	—
Acetone/%			
0	0.18	0.3	0.12
20	0.17	0.31	0.14
40	0.16	0.33	0.18
60	0.13	0.35	0.22
80	0.13	0.37	0.24
DMSO/%			
0	0.18	0.3	0.12
20	0.17	0.3	0.13
40	0.21	0.32	0.11
60	0.2	0.29	0.09
80	0.17	0.3	0.13
DMA/%			
0	0.18	0.31	0.13
20	0.17	0.32	0.15
40	0.18	0.33	0.15
60	—	0.32	—
80	—	—	—
Ethylene glycol/%			
0	0.17	0.29	0.12
20	0.17	0.31	0.14
40	0.18	0.32	0.14
60	0.36	0.39	0.03
80	—	—	—

No data (—). Current larger than 1 mA could not be obtained due to the high solution resistance.

逆に正電位へ移行した。

一方、後続波の電位 E_2 に注目すると、メタノール、エタノール、1-プロパノール、アセトン、エチレングリコールの場合には、有機溶媒の割合とともに正電位へ移行した

Fig. 6 Dependence of the quantity of electricity (circle) and the electrolytic efficiency (square) on the concentration of NaCl in the batch method

The electrolysis was carried out in a mixed solvent of MeOH and water (6 : 4). Electrolysis time, 1200 s for deposition and 900 s for dissolution.

が, DMSO, DMA の混合溶媒においてはほぼ電位は変わらず, AN の混合溶媒は負電位へ移行した。

以上より, ΔE がもっとも大きくなるのは, メタノール 60 % あるいは 80 % の 0.24 V であった。水のみのかの $\Delta E = 0.12$ V の約 2 倍であった。電解質の溶解しやすさや溶液抵抗を考えると, なるべく水の割合が多い, メタノール 60 % を採用することとした。

これまでにも, ハロゲン化銀の溶解度を減少させるために, 種々の有機溶媒・水混合溶媒の使用が報告されている。メタノールの場合には, 誘電率が, MeOH の分率が 0 %, 10 %, 40 %, 50 % のとき, それぞれ 78.38, 74.10, 59.55, 54.90 と減少していき¹⁹⁾, AgCl の K_{sp} は, MeOH の分率が 0 %, 10 %, 43.12 % でそれぞれ 1.79×10^{-10} , 1.09×10^{-10} , 1.66×10^{-11} と減少することが報告されている²⁰⁾。Table 1 のメタノール混合溶媒についても, 同様に, 溶解度積が 1 桁ほど小さくなったことが影響していると考えられる。

3・1・3 水・メタノール混合溶媒中でのクーロメトリー
水とメタノール (4 : 6) の混合溶媒 (10 mL) で塩化物イオンの 2 段階クーロメトリーを行った。電解は, +0.23 V を 500 s 印加し, Cl^- を AgCl として Ag 電極上に析出させた後, Cl^- を含まない溶液に電極を移し, 0 V で 500 s 電解して Cl^- を溶出させ, 流れた還元電流を積分し, Cl^- の物質量に対応する電気量を得た。

混合溶媒では, 500 s の電解時間で, Fig. 4 の曲線 (b) のように, 直線関係が低濃度範囲に広がり, $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3}$ M の範囲で電気量との間に直線関係が得られ, 水溶液中の結果と比べて明らかに定量下限が改善した。この下限値は Latinen と Lin の水溶液中での報告値⁸⁾の 5×10^{-5} M をもやや下回った。

Fig. 7 Cyclic voltammogram at an Ag electrode recorded with a flow of aqueous solution

Solid line, in the absence of NaCl; broken line, in the presence of 1×10^{-3} M NaCl. Scan rate, 20 mV s^{-1} .

また, 長時間電解の効果としては, 電析時間 900 ~ 2400 s で全電解が達成された。電析時間 1200 s, 溶出時間 900 s のときの電解効率の NaCl 濃度依存性を調べたところ, Fig. 6 のように, $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ M の範囲で 105 ± 2 % (95 % 信頼限界, $N = 7$) の電解効率となった。検量線のプロットの濃度方向のばらつきは, $\pm 7.1 \times 10^{-6}$ M (95 % 信頼限界, $N = 7$), 検出限界は BG の 3σ より 2.6×10^{-5} M であった。水中での電解に比べて, 低濃度側での電解効率が大きく改善された。

3・2 フロー法での電解

3・2・1 フロー式セルでのボルタモグラム Fig. 7 は, フロー式セルを用いて, 1×10^{-3} M NaCl を含む 1 M NaClO_4 水溶液を流量 0.01 mL min^{-1} で流しながら, 掃引速度 20 mV s^{-1} で記録したボルタモグラムである。これは, 0 V を開始電位として, +0.6 V を第 1 折り返し電位, -0.5 V を第 2 折り返し電位として得た定常的な CV であり, Ag の AgCl への酸化を示す正電流波と AgCl の溶出を示す負電流波が観察される。この CV を参考に, 流液中の Cl^- の電析率及び電析した AgCl の溶出率を最適化するための電解電位を調査した。

フロー法の利点は, バッチ法に比べて, 電極面積に対する電解液の体積の比が小さいため, 一般的に電解効率が向上するだけでなく, 電析した AgCl のバルク中への溶解による損失を抑えられる点にもある。本実験における電極面積 (cm^2) に対する電解液の体積 (cm^3) の比は, バッチ法では 0.42 であったのに対して, フロー法では 0.06 であった。なお, バッチ法と同様に, AgCl の K_{sp} を下げるために, 混合溶媒の適用が期待されるが, フローセルの流路が狭く, 溶液抵抗が大きいために電位を正確に印加することが困難であったので, フローセルでの混合溶媒の使用は見

Fig. 8 Dependence of the electrolytic efficiency on the applied potential

●, batch method under the condition as in Fig. 6 but the concentration of NaCl was 5×10^{-4} M; ■, flow method under the condition as follows. Injected sample, 20 μ L of 4×10^{-4} M NaCl; Flow rate, 0.01 mL min $^{-1}$.

送った。

3・2・2 注入法でのクーロメトリー 注入法を用いて、フロー式での析出電位依存性について調査した。 4×10^{-4} M NaCl と 1 M NaClO $_4$ を含む試料水溶液 20 μ L を、流量 0.01 mL min $^{-1}$ で流れる支持電解質水溶液中に注入したあと、注入液が Ag 電極を通過するのに要する時間 (0.01 mL min $^{-1}$ なら約 100 s) の 3 倍の時間、析出電位を印加した。その後、開回路にして 30 秒間送液したままで電極を洗浄したあと、印加電位を溶出電位に切り替えて 300 s 電解し、AgCl の溶出反応の電気量を測定した。溶出電位は、Fig. 7 の CV から 0 V とした。

Fig. 8 は、注入した NaCl の物質質量をもとに計算した電解効率と析出電位の関係を示す。比較のために、Fig. 6 の結果を得たバッチ法での電位依存性の結果も示す。両者の間で電位依存性は大きく異なった。バッチ法では、0.23 V 付近をピークとして 100 % 近い電解効率を得られたが、フロー法では、0.32 V 以上で安定して高い電解効率を得られた。フロー法の方が不適当な電解電位設定による系統誤差を生じにくいことが予想される。バッチ法で 0.25 V から電解効率が減少するのは、Ag が Ag $^{+}$ として溶液中に溶出し、バルクでの AgCl の生成による損失のためと考えられ、予想されたフロー法の利点が現れたと考えられる。これらの結果から、バッチ法では 0.23 V、フロー法では 0.35 V 付近を最適電位とした。

次に、流量依存性について検討した。0.005 ~ 0.1 mL min $^{-1}$ の範囲の流量で、 4×10^{-4} M NaCl を注入して電解を行った。電解効率は流量 0.005 ~ 0.02 mL min $^{-1}$ の範囲でほぼ一定となり、 99 ± 2 % (95 % 信頼限界, $N = 6$) であった。

以上の結果より、流量 0.01 mL min $^{-1}$ 、電析電位 +0.35 V、

Fig. 9 Dependence of the quantity of electricity (circle) and the electrolytic efficiency (square) on the concentration of NaCl in the flow method

Flow rate, 0.01 mL min $^{-1}$.

溶出電位 0 V を最適条件とし、試料溶液の NaCl 濃度を変えて電気量との関係を調べたところ、Fig. 9 のような直線関係が得られ、 $8 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ M の範囲で絶対定量が可能であった。この範囲での電解効率は 97 ± 3 % (95 % 信頼限界, $N = 5$) であった。また、ブランクの電気量から見積もった検出限界は、 7.8×10^{-5} M であった。

3・2・3 溶液法でのクーロメトリー 溶液法では、試料の NaCl を含むシリンジと NaCl を含まないシリンジを用意しておき、一定の電析時間が過ぎた後、NaCl を含まないシリンジに送液ラインを切り替えてから溶出電位を印加した。NaCl 濃度を変え、溶液法で電解を行い、電解効率を算出した。

電解時間は注入法の電解量の約 3 倍となる 300 s とした。NaCl 濃度と電解効率の関係を調べたところ、 $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ M の範囲で、電解効率 100 ± 5 % (信頼度 95 %, $N = 4$) が得られたが、この範囲外では、低濃度側でも高濃度側でも電解効率が低下した。高濃度で電解効率が低下する原因として、文献でも指摘されているように¹⁴⁾、[AgCl $_2$] $^{-}$ のような高次のクロロ錯体の生成や AgCl 被覆膜の成長による電子伝導性の低下などがあげられる。結果として、溶液法での検出限界は注入法のそれより若干向上したが、期待されたほど顕著ではなかった。

4 結 言

銀電極を用いる塩化物イオンの析出、溶出の 2 段階電気分解にもとづくクーロメトリーを実施した。銀網電極を用いるバッチ法と、銀線を仕込んだ PTFE 製チューブを用いるフロー法の 2 通りで実施した。バッチ法では、メタノール・水混合溶媒を用いることで、500 s の析出・溶出時間で、 $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3}$ M の定量範囲が得られた。溶媒環境の変化により溶解度積定数が下げられ、水溶液での理論的定量下限、すなわち、AgCl の溶解度近くまで、定量下限

が改善された。ただし、全電解を達成するには15分以上の電析時間が必要であり、全電解が維持される定量範囲は $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ M と、短時間電解の場合より狭まった。

一方、フロー法では、20 μ L の試料液の注入により、 $8 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ M の範囲で定量可能であった。高濃度側はバッチ法に比べて狭くなるが、比較的短時間で電解効率100%が達成され絶対定量が可能である点で優れている。送液の中に試料を溶かしこむ方法では検出限界の向上が期待されたが、従来のバッチ法での報告値を下回ることにはなかった。流路の幅や長さなどの改善が必要であると考えられる。今後の課題としては、臭化物イオンなど、他のハロゲン化物イオンとの分別定量の可能性について検討する必要がある。

文 献

- 1) 日本分析化学会編：“分析化学便覧”，改訂4版，p. 294 (1991)，(丸善)。
- 2) D. M. Coulson, L. A. Cavanaugh : *Anal. Chem.*, **32**, 1245 (1960)。
- 3) M. J. Zetlmeisl, D. F. Laurence : *Anal. Chem.*, **49**, 1557 (1977)。
- 4) T. Asakai, H. Hara, M. Murayama, T. Tanaka : *Anal. Sci.*, **22**, 1121 (2006)。
- 5) 伊藤久昭，新堀義夫：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, 239 (1980)。
- 6) W. C. Askew, S. J. Morisani : *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 42 (1989)。
- 7) 森田康子，岡崎由佳，川北浩久，隅田 隆：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **61**, 367 (2012)。
- 8) 栗田恵子，野々村誠，阪口 慶，佐伯愛子，竹田良子：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 855 (2005)。
- 9) M. Mariassy, K. W. Pratt, P. Spitzer : *Metrologia*, **46**, 199 (2009)。
- 10) M. Kasuno, K. Fujimoto, Y. Kakitani, T. Matsushita, S. Kihara : *J. Electroanal. Chem.*, **651**, 111 (2011)。
- 11) 吉田善行，木原壯林，藤永太一郎：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 195 (2004)。
- 12) 高田芳矩：電気化学 (*Electrochemistry*), **61**, 1 (1994)。
- 13) 北辻章浩，吉田善行：ぶんせき (*Bunseki*), **2000**, 26。
- 14) H. A. Latinen, Z-F. Lin : *Anal. Chem.*, **35**, 1405 (1963)。
- 15) A. Yoshizumi, A. Uehara, M. Kasuno, Y. Kitatsuji, Z. Yoshida, S. Kihara : *J. Electroanal. Chem.*, **581**, 275 (2005)。
- 16) R. M. Fuoss : *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958)。
- 17) O. Popovych, R. P. T. Tomkins : “*Nonaqueous Solution Chemistry*”, p. 28 (1981), (Wiley-Interscience, New York)。
- 18) B. G. Cox, A. J. Parker, W. E. Waghorne : *J. Phys. Chem.*, **78**, 1731 (1974)。
- 19) 日本化学会編：“化学便覧 基礎編”，II 巻，改訂4版，p. 501 (1993)，(丸善)。
- 20) D. Feakins, K. G. Lawrence, P. J. Voice, A. R. Willmott : *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 837。

Coulometric Determination of Chloride Ion Using Two-step Electrolysis of Deposition and Dissolution at Ag Electrode

Hiroaki FUKUTAKE¹, Naoki OKUMURA¹, Yoshihide TATSUNO¹, Yumi YOSHIDA¹ and Kohji MAEDA^{®1}

[®] E-mail : maedak@kit.ac.jp

¹ Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8585

(Received August 1, 2012; Accepted September 7, 2012)

A coulometric determination of chloride ion based on two-step electrolysis involving deposition and dissolution was carried out in two manners. One was the batch method where an Ag net electrode was employed, the other was the flow method, where an Ag wire embedded in polytetrafluoroethylene tube was employed. In the batch method, an aqueous medium and mixed solvent medium of methanol and water were applied. In the case of the mixed solvent medium, the detection limit was improved to be 2.6×10^{-5} mol dm⁻³ (M), as compared with 9.2×10^{-5} M in an aqueous medium. However, it took more than 15 min to attain quantitative electrolysis in the batch method. In the flow method, a sample solution of 20 μ L was injected, and it took approximately 100 s at 0.01 mL min⁻¹ to attain quantitative electrolysis. The available concentration range of chloride ion was $8 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$ M, and the electrolytic efficiency was 97 ± 3 %. The detection limit was 7.8×10^{-5} M.

Keywords: flow coulometry; deposition; dissolution; absolute determination; mixed solvent.