カーボンペースト電極における銀イオンのクロノポテンシオメトリーおよびボルタメトリー*

北 川 豊 吉**

カーボンペースト電極による銀イオンの還元は白金電極のように白金表面の酸化被膜の還元と重ならないため、良好なクロノポテンシオグラムが得られた。遷移時間定数は電流密度に無関係にほぼ一定値を示し、酸化波および還元波の遷移時間の比はほぼ1である。また、 $\log(\sqrt{t} - \sqrt{t'})/\sqrt{t'}$ 対 E は直線となるが、その傾斜の逆数は 79 mV で一電子還元の見掛けの理論値 59 mV と異なる。

走査速度 0.2 V/min のボルタメトリーのピーク電流値は電極に析出した銀の量が一定せず、再現性はよくないが、検量線により $10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}$ mM の範囲で定量が可能であった。

1 緒 言

銀イオンの定量には水銀自身の溶出のため、一般に白金、金、炭素電極が用いられる¹⁾。このうち、白金、金では電極の前処理、電極表面への酸化物被膜の生成のため再現性に乏しい。Perone²⁾はグラファイト電極をアノードリックストリッピング法に適用し、 4×10^{-9} M の銀を定量した。Jacobs³⁾はカーボンペースト電極を金、銀の陽極溶出に利用した。また最近、pyrolytic graphite 電極⁴⁾、glassy carbon 電極^{5,6)}を用いる研究も報告されている。著者はカーボンペースト電極を用い、電極反応生成物が可溶な場合⁶⁾ならびに EDTA 類縁化合物⁹⁾およびその金属キレート¹⁰⁾の陽極酸化反応^{9,10)}について検討し、すでに報告した。本報告では不溶性物質が生成する場合として、まず、銀イオンの還元についてクロノポテンシオメトリーおよびボルタメトリーを用いて検討し、白金円板電極の場合と比較した。その結果、硝酸カリウム支持電解質中では、銀イオンの還元と白金酸化物の溶解とが引き続いて起こるため¹¹⁾、遷移時間の測定が困難であったが、カーボンペースト電極の場合にはそのような現象が起らず、好結果が得られたのでその結果を報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

銀イオンの定量は特級塩化ナトリウム標準溶液を用

* 固体電極を用いるボルタメトリー (第3報)。第2報は北川豊吉、津島章一郎：本誌，15，452 (1966)

** 大阪市立大学理学部化学教室：大阪市住吉区杉本町

い、モール法でその濃度を決定した。硝酸カリウムは特級試薬をそのまま使用した。

2.2 装 置

前報と同じであるが、電位-時間曲線は主として東亜電波 Polyrecorder EPR-2TB を使用した。電極面積の測定は 1M 塩化カリウム中のフェロシアン化カリウムのクロノポテンシオグラムより遷移時間を求め、フェロシアン化カリウムの拡散定数の文献値¹²⁾より Sand 式を用いて計算した。既報のように、グラファイト 1g に対し nujol 0.6~0.7 ml の割合でよく練ったカーボンペースト電極は +3% 以内で幾何学的断面積と一致した。この結果は 1.08N 硫酸中のオルトジアニジジンについても確認された¹⁰⁾。ブリトン-ロビンソン緩衝液中でカーボンペースト電極の使用しうる陽側のバックグラウンド電流を種々の pH で検討した結果を Fig. 1 に示す。

カーボンペーストをテフロンのかavity に充てんする

Fig. 1 Anodic background runs for carbon paste electrode

0.05M Britton-Robinson buffer

a: pH 2.6, b: pH 4.2, c: pH 5.2, d: pH 7.0, e: pH 10.2₆

場合、その程度によってクロノポテンシオグラムの四分波電位およびその波形解析の結果にかなり影響を与える。

この現象は Beilby および Mather¹³⁾ によって電極自身の電位降下の影響として指摘されているが、カーボンペースト電極を使用する場合に特に注意しなければならない点の一つである。Fig. 2 に 1.5M 塩化カリウム中のフェロシアン化カリウムのクロノポテンシオグラムに及ぼすカーボンペーストの充てんの程度の影響を示す。しかし、著者らの実験に使用した電極面積約 0.09cm²、電流密度 100 μ A/cm² の程度では、特別な顧慮をしなくともほぼ良好なクロノポテンシオグラムを示す。

Fig. 2 Chronopotentiogram of anodic oxidation of ferrocyanide ion

- (A) In case of the presence of appreciable resistance of carbon paste electrode
(B) In case of negligible resistance of carbon paste electrode
2.5 mM K₄Fe(CN)₆, 1.5 M KCl, $i_0 = 164.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

3 実験結果および考察

3-1 クロノポテンシオメトリー

Reinmuth¹⁴⁾ は不溶性物質が析出する場合の電極反応解析の基準として Table I を与えている。

Table I によれば、不溶性物質の活量を 1 とすると、可逆系、不可逆系いずれの場合にも $\log(\sqrt{\tau} - \sqrt{t})/\sqrt{\tau}$ 対 E は直線となり、可逆系では 59 mV の傾斜を

与える。また、酸化波および還元波に対する遷移時間の比は可逆系では 1、不可逆系では 1 または 0 となる。

Fig. 3 に 0.1M 硝酸カリウム中の銀イオンのクロノポテンシオグラムを白金円板電極およびカーボンペースト電極で得られた結果を示す。白金電極では中性溶液においては白金酸化物の還元が後続し、pH 4.8 ではほぼ同時に還元が進行し、1M 過塩素酸中では白金酸化物の還元が先行するものと考えられる。いずれの場合も遷移時間の測定はかなり困難である。一方、カーボンペースト電極では Fig. 3 に見られるように遷移時間の測定はきわめて容易であり、白金に比べて有用なものと考えられる。Table I に 0.1M および 1M 硝酸カリウムを支持電解質とした場合の遷移時間および遷移時間定数と電流密度との関係を示す。

遷移時間定数はいずれの場合もほぼ一定と考えられる。Table III には還元波および酸化波の遷移時間 τ_e , τ_a の値とその比を表示した。Table I の理論どおり実

Fig. 3 Potential-time curves for the reduction of silver ion

2 mM AgNO₃ in 0.1 M KNO₃

- (A) Carbon paste electrode ($i_0 = 144.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)
(B) Platinum disk electrode (i_0 not accurate)

Table I Diagnostic criteria for various kinetic schemes

Kinetic scheme	Linear ln plot	ln plot slope	$\partial E_{1/4}/\partial \ln i_0$	$\partial E_{1/4}/\partial \ln C$	τ_a/τ_e
rapid $0 \xrightarrow{\text{rapid}} \text{R (insol.)}$	$(\tau^{1/2} - t^{1/2})/\tau^{1/2}$	RT/nF	0	$+RT/nF$	1
slow $0 \xrightarrow{\text{slow}} \text{R (insol.)}$	None	—	$-RT/nF$ to $-RT/anF$	$+RT/nF$ to $+RT/anF$	1
$0 \rightarrow \text{R (insol.)}$	$(\tau^{1/2} - t^{1/2})/\tau^{1/2}$	RT/anF	$-RT/anF$	$+RT/anF$	1 or 0

i_0 : Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) τ : Transition time (sec) a: anodic, c: cathodic C: Concentration of depolarizer (mM)

D: Diffusion coefficient (cm^2/sec) α : Transfer coefficient for cathodic reduction

Table II Transition time constants of reduction of silver ion at various current densities

Current density i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Transition time (sec)		Transition time constants	
	0.1M KNO ₃	1M KNO ₃	0.1M KNO ₃	1M KNO ₃
164.9	19.5	19.3	363	362
144.2	25.1	25.4	361	363
130.0	32.6	32.2	371	368
117.6	41.1	42.7	376	385
110.6	47.4	47.7	379	379

2mM silver ion in 0.1M or 1M KNO₃ aqueous solution $\tau_0 \tau^{1/2}/C$: Transition time constantTable III Comparison between τ_c and τ_a

Silver ion (mM)	τ_c (sec)	τ_a (sec)	τ_c/τ_a
0.975	13.6	12.8	1.06
1.071	16.3	15.6	1.04
1.163	19.6	19.2	1.02
1.259	22.9	23.1	0.99
1.325	25.5	26.3	0.97
1.477	33.3	33.7	0.99
1.540	38.5	37.2	1.03

Current density: 91.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ τ_c : Transition time for the cathodic scan. τ_a : Transition time for the anodic scan.

験結果もほぼ 1 という値を示す。

次に, $\log(\sqrt{\tau} - \sqrt{t})/\sqrt{\tau}$ 対 E の関係を求めると, Fig. 4 に示されるように傾斜 79 mV の直線を示す. 可逆系の理論値 59 mV からかなりズレていること, および $(E_{1/4})_a$ と $(E_{1/4})_c$ が電流密度 144.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 銀イオン濃度 2mM, 0.1M 硝酸カリウム支持塩中でそれぞれ -0.383V (vs. SCE) および $+0.328\text{V}$ (vs. SCE) であることから考えてカーボンペースト電極における銀イオンの還元は不可逆なものと考えられる. 著者らの報告などでもすでに明らかなように, カーボンペースト電極は白金電極に比してやや不可逆な反応を示すことが一般に認められている. さらに, Reinmuth の基準に従って Fig. 5 に $\partial E_{1/4}/\partial \log C$ および $\partial E_{1/4}/\partial \log i_0$ を求めた結果を示す. その傾斜は Fig. 4 の log plot より求めた α を用いて得られた値とは一致しないが, 傾向は不可逆系のそれと一致している.

Fig. 6 に電流密度 91.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ における銀イオン濃度と遷移時間の平方根との関係を示す. 低濃度では原点を通る直線関係が得られるが, 高濃度になるにしたがって直線からずれる. これは後述する銀イオンのボルタメトリーにおいても, 銀イオンが高濃度になると, ピーク電流の再現性がわるくなることと関連するものと考えられる. いずれにしても白金電極のように酸化被膜を形成することなく, 良好なクロノポテンシオグラムが得られ

Fig. 4 Relation of $\log(\sqrt{\tau} - \sqrt{t})/\sqrt{\tau}$ vs. E

Obtained with 0.1M KNO₃, $i_0 = 110.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 2mM silver ion

Fig. 5 Relation between (A) $(E_{1/4})_c$ vs. $\log i_0$ and (B) $(E_{1/4})_c$ vs. $\log C$

る点はカーボンペースト電極の利点と考えられる。

3.2 ボルタメトリー

Delahay¹⁵⁾ らによれば

という反応における電流 i は, Red の活量を 1 とすると

$$i = \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \phi \left[\left(\frac{nF}{RT} vt \right)^{1/2} \right] \quad \dots\dots (1)$$

で与えられる. ここで A は電極面積, C_0 は復極剤の濃

Fig. 6 Calibration curve

 $i_0 = 91.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $0.1M \text{KNO}_3$

度, v は電圧走査速度, t は時間である. $\alpha^2 = (nF/RT)vt$ とおくと $\phi(\alpha) = \exp(-\alpha^2) \int_0^\alpha \exp(z^2) dz$ で表わされ, $[\phi(\alpha)]_{\max}$ は $\alpha = 0.9241$ のとき 0.5410 で与えられる. これよりピーク電流 i_p を計算すると,

$$i_p = 367n^{\frac{3}{2}}AC_0D^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{可逆系}) \quad \cdots \cdots (2)$$

となる. しかしながら電極表面に析出した固体の活量の時間的な変化を正確に予測できないため, 理論値と実験値のずれは復極剤が高濃度になるほど大きい. しかしながら, Fig. 7 に示されるように $10^{-5} \sim 10^{-4}M$ の範囲では良好な比例性が認められる.

銀イオンの還元波について, その可逆度を検討するため, Mamantov ら⁴⁾の方法で検討した.

すなわち前述の (1) 式で $\phi[\{(nF/RT)vt\}^{1/2}]$ と $(nF/RT)vt$ との関係より $\log[\phi(\alpha)_{\max} - \phi(\alpha)]$ 対 α^2 は $0.5[\phi(\alpha)]_{\max}$ より $0.9[\phi(\alpha)]_{\max}$ の範囲で傾斜 $2.2RT/nF$ という直線となる. 一方, $\log[\phi(\alpha)_{\max} - \phi(\alpha)]$ 対 α^2 は常数項を別にして $\log[i_p - i]$ 対 E に対応する. ここで, $E = E_i - vt$ で, E_i は開始電圧である. Fig. 8 を用いて検討した結果は理論と一致せず, また $\Delta E = E_p - E_{p/2} = -0.77RT/nF = -0.022/n(V)$ にも一致しない. 3.1 のクロノポテンシオメトリーの結果をあわせて考えると, カーボンペースト電極での銀イオンの還元は不可逆なものと考えられる.

4 総 括

カーボンペースト電極を用い, 不溶性物質が生成する場合の系として銀イオンの還元波について, クロノポテンシオメトリーおよびボルタメトリーを用いて検討し

Fig. 7 Calibration curve

Scanning rate $0.2V/\text{min}$, $0.1M \text{KNO}_3$

Fig. 8 Current-potential curve for the reduction of silver ion

 $4 \times 10^{-4}M$ silver ion, $0.1M \text{KNO}_3$

た. その結果, カーボンペースト電極では白金のように表面酸化物の生成, 溶解もなく良好なクロノポテンシオ

グラムが得られた。電極反応解析の結果、不可逆一電子還元反応であることがわかった。ボルタメトリーでは電極表面に析出した銀の活量の時間的な変化のため、ピーク電流の理論値と実測値は一致しないが、 10^{-5} ~ $10^{-4}M$ の銀イオンを検量線を用いることにより定量しえた。

文 献

- 1) R. N. Adams: "Treatise on Analytical Chemistry", Part I, Vol. 4, p. 2381 (1963), (John Wiley & Sons, Inc.).
- 2) S. P. Perone: *Anal. Chem.*, **35**, 2091 (1963).
- 3) E. S. Jacobs: *ibid.*, **35**, 2112 (1963).
- 4) G. Mamantov, D. L. Manning, J. M. Dale: *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 253 (1965).
- 5) H. E. Zittel, F. J. Miller: *Anal. Chem.*, **37**, 200 (1965).
- 6) T. Yoshimori, M. Arakawa, T. Takeuchi: *Talanta*, **12**, 147 (1965).
- 7) 北川豊吉, 高尾弘也, 藤川芳己: 本誌, **15**, 446 (1966).
- 8) 北川豊吉, 津島章一郎: 同上, **15**, 452 (1966).
- 9) T. Kitagawa, S. Tsushima: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 636 (1966).
- 10) T. Kitagawa, S. Tsushima: *Rev. Polarog. (Kyoto)*, **14**, 17 (1966).
- 11) A. R. Nisbet, A. J. Bard: *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 332 (1963).
- 12) M. von Stackelberg, M. Pilgram, V. Toome: *Z. Elektrochem.*, **57**, 342 (1953).
- 13) A. L. Beilby, B. R. Mather: *Anal. Chem.*, **37**, 766 (1965).
- 14) W. H. Reinmuth: *ibid.*, **32**, 1514 (1960).
- 15) T. Berzins, P. Delahay: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 555 (1953).

文

Chronopotentiometric and voltammetric behaviors of silver ion at carbon paste electrode. (Voltammetry at solid electrode. III.) Toyokichi KITAGAWA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University, Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka)

The deposition of silver on a solid electrode by chronopotentiometry and voltammetry with linearly varying potential was investigated by using carbon paste electrode or platinum disk electrode. Since the usable potential range of the carbon paste electrode in Britton-Robinson buffer solution is limited by the decomposition potentials of water, the effect of pH of the buffer solution was studied. It was recognized that the iR drop in the electrode itself affected the shape of the chronopotentiogram and its transition time. The transition time constants were determined within a relative error of $\pm 3\%$. The plot of $\log(\sqrt{t} - \sqrt{t'})/\sqrt{t'}$ vs. potential (vs. SCE) was linear with the reciprocal slope 79 mV. The ratio of transition time for the cathodic scan (τ_c) and that for the anodic scan (τ_a) was about 1. The transition time constants were almost independent of the current densities.

Silver ion in the range of 0.01 to 0.08 mM is determined successfully in 0.1 or 1 M potassium nitrate solution referring to a calibration curve, although the theoretical value of the peak current of silver ion by the voltammetry with linearly varying potential did not accord with the experimental values, because the aging effect on the activity of the deposited silver was not known.

(Received May 14, 1966)

ポリマーチップの着色度および透明度の測定法*

小田 伸彬, 小野 成男**

ポリマーの品位判定の一つの重要な項目に着色がある。ポリマーが透明なフィルム状、板状の場合は透過法により容易に定量的な測定ができるが、ポリマーがチップ状の場合にはチップの表面での散乱が強く透過法では測定できない。また、色の正確な表示には JIS 法が広く用いられているが、JIS 法による表現では着色の強弱が直感的に理解しにくい。このため、透明なチップ状のポリマーの着色度および透明度を反射法を用いることにより定量的に求める方法について研究した。すなわち、直径 1~2 mm、長さ 5~15 mm 程度のポリマーチップを白紙および黒紙を敷いた試料ざらに入れ、入射光は垂直方向より試料に照射し、散乱された光を集積して受光する方式の反射装置を用い、445m μ 、555m μ 、600m μ の 3 波長で反射率を測定し簡単な計算によりポリマーチップの着色度および透明度を求める。

本法は操作が迅速かつ簡易であり、得られた着色度および透明度は直感的に判断しやすい利点を有しており、測定に要する時間は 1 試料あたり約 20 分で、精度もじゅうぶん満足できる実用的な方法である。

* 反射光による分析法に関する研究 (第 1 報)

** 日本曹達(株)理化学研究所: 富山県高岡市向野本町