共電着を利用するアノードックストリッピングボルタン メトリーによるガリウム(III)の定量

荒 木 峻，鈴木 繁喬，桑 原 武*

(1972 年 11 月 27 日受理)

共電着を利用するアノードックストリッピングボルタンメトリーのガリウムへの適用について検討した。ガリウム(III)と亜鉛(II)を含む水酸化アンモニウムについて 1M、塩化アンモニウムについて 1M の電解液中で電解を行ない、回転白金電極上にガリウムと亜鉛を共電着させた。電着は 50 mA (167 mA/cm²) で 30 分間行なった。電着後、電位掃引法 (掃引速度: 0.21 V/min, 掃引範囲: -1.1 ~ -0.1 V vs. SCE) によって、回転白金電極上の共電着物を 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液中に溶出した。対極には SCE を用いた。なお、電解液温度は 25°C に保った。

このとき得られた溶出電流-電位曲線には、-1.0V と -0.6V に二つの溶出ピークがみられ、ピーク電位が -0.6V の溶出ピークがガリウムの存在によって現われることを知った。このピークの面積から、 1.8×10^{-5} ~ $3 \times 10^{-4} M$ のガリウム(III) が定量できた。各分析値の変動係数は 3.7% 以内であった。

1 はじめに

著者らはすでに、ヒ素、テルルまたはセレンが銅とともに固体電極上に容易に共電着する性質に着目し、これらの元素の“共電着を利用するアノードックストリッピングボルタンメトリー”について報告した¹⁾²⁾。

低濃度ガリウムの電気分析の研究は数少ない。そのなかに水銀電極を用いるストリッピング法³⁾⁴⁾の研究がみられる。著者は“共電着を利用するアノードックストリッピングボルタンメトリー”の適用範囲の拡張を目的とし、二、三の金属とガリウムの共電着について検討した。その結果、ガリウムが亜鉛と共電着することを見だし、共電着物の溶出電流-電位曲線上の溶出ピーク (ピーク電位: -0.6V vs. SCE 付近、以後電位は全部 vs. SCE で示す) の面積からガリウムが定量できることを明らかにした。

2 実 験

2.1 装 置

定電流電源⁵⁾: 手製のものをを用いた。
他の装置および器具は既報²⁾と同じものをを用いた。

2.2 試 薬

ガリウム標準溶液: 2.0901 g の金属ガリウム (純度、

99.99%) を 16 ml の濃硫酸に溶かし、純水で 1 l に希釈した {ガリウム(III) 濃度, $2.998 \times 10^{-2} M$ }。

亜鉛(II) 溶液: 特級塩化亜鉛を 2.73 g ひょう取し、少量の塩酸に溶かし、1 l に希釈して 0.24M 塩酸酸性となるようにした (亜鉛濃度: $2 \times 10^{-2} M$)。

この 2 種の溶液は標準溶液として保存し、使用のつど所定の濃度に希釈して用いた。

他の試薬はすべて特級品を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 溶出電流-電位曲線

亜鉛(II) が共存するガリウム(III) の 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液 5 ml を、回転白金電極を作用電極として、定電流法 (電着電流: 50 mA, 時間: 30 分) で電解し、回転白金電極 (回転速度: 800 rpm, 電極表面積: 0.3 cm²) 上にガリウムと亜鉛を共電着させた。共電着後、あらかじめ窒素を通じて除酸素しておいた 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液 5 ml 中で電位掃引法によって作用電極電位を -1.1V から -0.1V まで連続的に変化させ、溶出電流を記録した。なお、電着時、溶出時の電解液温度は 25°C であり、以下の実験もすべてこの温度で行なった。

得られた溶出電流-電位曲線を Fig. 1, 曲線③に示した。1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液および亜鉛(II) の 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液について同様の操作を行なって得ら

* 東京都立大学工学部工業化学科: 東京都世田谷区深沢 2-1-1

Fig. 1 Stripping voltammogram

Deposition step—Electrolyte: ① 1M NH_4OH , 1M NH_4Cl (background), ② $8 \times 10^{-5} \text{M}$ Zn(II) in NH_4OH , 1M NH_4Cl , ③ $6 \times 10^{-5} \text{M}$ Ga(III), $8 \times 10^{-5} \text{M}$ Zn(II) in 1M NH_4OH , 1M NH_4Cl , current: 50 mA (150 mA/cm^2), time: 30 min; stripping step—Electrolyte: 1M NH_4OH , 1M NH_4Cl , scan. speed: 0.21 V/min

れた溶出電流-電位曲線をそれぞれ曲線① (バックグラウンド) および曲線②に示した. 曲線③に明らかなように, -0.6V 付近に見られるピークがガリウムの存在により現われる溶出ピークである. 本法で定量性は溶出ピーク面積によって論じたが, ピーク面積は Fig. 1 のように三角形に近似して求めた.

電着時の電解液中におけるガリウム(III)の濃度が 10^{-4}M 以上であると, 亜鉛(II)が共存しなくとも回転白金電極上にガリウムの電着が認められた. すなわち, 溶出電流-電位曲線にガリウムの溶出ピークが見られた. しかし, このときのガリウムの溶出ピーク面積は小さく, 再現性もわるく, しかもピークの形は溶出反応の非可逆性を示す幅広いものであった. ところが, 亜鉛を共存させることによって, ガリウムの溶出ピークは感度(ピーク面積)よく現われ, さらにその再現性も向上した. また, ピーク幅は狭くなっており, 電極反応は見かけ上可逆性を増したと考えられた.

3.2 溶出条件の検討

ガリウムの電極反応を取り扱うには, 電解液の pH 値を増して水素発生をより単方向に移行させる必要がある. ガリウムは $\text{pH}=9$ 以下のアルカリ性溶液中では白色沈殿を生ずるが, この沈殿はアンモニア性溶液には溶解する⁶⁾. そこで, 本研究においては, 支持電解質と

して 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム ($\text{pH}=9.6$) を選んだ.

本研究で, 溶出操作は電位掃引法によって行なった.

電着後, 同じ電解浴中で溶出操作を行なうと, 溶出曲線には -1.0V から -0.3V にかけてブロードなピークが見られた. しかし, 除酸素した新しい 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液中で溶出操作を行なうと, Fig. 1, 曲線③に見られるような溶出電流-電位曲線が得られた. そこで, 溶出操作は除酸素した新しい電解液で行なうこととした.

3.3 共電着条件の検討

3.3.1 支持電解質の選択 3.2 と同じ理由で 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウムを選択した.

3.3.2 共電着する金属の選択 ガリウムと共電着する金属としては, 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液に可溶であり, しかも単独で固体電極上に電着しやすく, また, 合金をつくりやすいと考えられる金属として銀, 銅, カドミウムおよび亜鉛について検討した.

ガリウムについて $6 \times 10^{-5} \text{M}$, 上記金属イオンのいずれかについて $1 \times 10^{-4} \text{M}$ を含んでいる 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液 5 ml を, 30 mA で 20 分間電解した. 電着後, 電位掃引法によって, 回転白金電極上の電着物を溶出させ, 溶出電流-電位曲線を記録した. その結果, 銀または銅共存のときはガリウムの溶出ピークは現われず, それぞれの金属の溶出ピークのみが現われた. Terrey ら⁷⁾ は, 銅とガリウムの共電着を利用するガリウムの電解重量分析法について報告しているが, 著者らの実験におけるような低濃度では, 上記実験条件では銅とガリウムの共電着は認められなかった. 一方, カドミウムまたは亜鉛を共存させると, 溶出電流-電位曲線にガリウムの溶出ピークが現われ, 回転白金電極上にガリウムとの共電着が認められた. しかし, カドミウムとガリウムの溶出ピーク電位の差は小さく, ピークの分離はじゅうぶんではなかった. 亜鉛の場合は, 亜鉛とガリウムのピーク電位の間には, ピーク面積を測定するにじゅうぶんな差があった. したがって本研究においては, 共電着する金属として亜鉛を選ぶこととした.

3.3.3 作用電極電位の影響 亜鉛について $8 \times 10^{-5} \text{M}$, ガリウムについて $3 \times 10^{-4} \text{M}$ の 1M 水酸化アンモニウム+1M 塩化アンモニウム溶液 5 ml を回転白金電極を作用電極として, 三電極定電位法によって電着操作を行ない, そのとき得られた電流-電位曲線を Fig. 2 に

Fig. 2 Current-voltage curve in the deposition step

示した。

電流-電位曲線上の曲線cの部分は水素の還元によるものであり、亜鉛(II)あるいはガリウム(III)の還元は曲線bの部分に見られた。この実験では、操作の簡略化のため電着時に電解液の除酸素は行なわなかったため、曲線aの部分は酸素の還元によるものである。Fig. 2中の破線は、亜鉛、ガリウムとも存在しないとき得られたバックグラウンドである。

Fig. 2から、本実験の条件では電解電流 1 mA (電流密度: 3.5 mA/cm^2 , このときの作用電極電位: -1.36 V) 以下では亜鉛(II), ガリウム(III)の電着はほとんど認められなかった。また, 1 mA 以上でも, それらの電着の電流効率は高いものでないことがわかる。

曲線bの部分における電着反応を明らかにするため, 定電位電解を行なった。電着時における作用電極電位と溶出曲線上の亜鉛およびガリウムの溶出ピークの面積(電着量のパラメーターとした)の関係を Fig. 3 に示した。電着電位が -1.4 V より貴な電位では溶出電流-電位曲線上の溶出ピークがみられなかった。すなわち, -1.4 V より卑な電位ではじめて電着反応が起こることを示している。この結果は, Fig. 2, 曲線bの部分と一致している。また, Fig. 3 に示すように, 亜鉛とガリウムの溶出ピークは同時に現われた。この事実と亜鉛およびガリウムの標準電位などの点から, 亜鉛がまず電着し, その亜鉛の上にガリウムが電着してゆくものと考えられる。

3.3.4 電着時間および電解電流の効果 ガリウムの溶出ピークの面積 (Fig. 1) に対する 電着電流と電着時間の影響について検討した。

Fig. 3 Relation between the peak areas in the stripping step and the potential of working electrode in the deposition step

Electrolysis time : 20 minutes; ● The peak area of gallium; ○ The peak area of zinc (the broken line indicated that the stripping peak of zinc was too sharp to measure its area)

亜鉛について $8 \times 10^{-5} \text{ M}$, ガリウムについて $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ の 1 M 水酸化アンモニウム + 1 M 塩化アンモニウム溶液を 5 ml 採取した。この試料溶液を電解液として, 電着時間および電解電流を種々変えて電着操作を行なった。共電着後, 回転白金電極上の共電着物を溶出させ, 溶出電流-電位曲線を記録した。溶出電流-電位曲線上のガリウムの溶出ピークのピーク面積と電着時間, 電着電流の関係を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 Effect of the deposition time and the electrolysis current

Deposition step—Electrolyte : $6 \times 10^{-5} \text{ M Ga}$, $8 \times 10^{-5} \text{ M Zn}$, $1 \text{ M NH}_4\text{OH}$, $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, ● 20 mA, ▲ 30 mA, ○ 50 mA (172 mA/cm^2), ■ 70 mA, △ 90 mA; Stripping step—Electrolyte : $1 \text{ M NH}_4\text{OH}$, $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$; scan. speed : 0.21 V/min , sensitivity : $40 \mu\text{A/cm}$

Fig. 4 に示すように, 電着電流値を一定にしたとき, 溶出ピーク面積と電着時間の間には直線関係がみられた。ただし, 電着時間が短いと比例性に乏しかった。また, 電解時間一定のとき, ピーク面積と電解電流の間には比例性はみられなかった。しかしながら, 電解電流値および電解時間を一定にしたとき, 溶出操作により得られるピーク面積の再現性はよかったので, この実験では操作の簡便さから定電流電解法によることとし, 定電流電源の性能および電解時間を考えて, 50 mA (167 mA/cm²) で 30 分間電着操作を行なうこととした。

3.4 ピーク面積と濃度との関係

亜鉛(II) について $8 \times 10^{-5} M$, ガリウムについて $1.8 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4} M$ の 1M 水酸化アンモニウム + 1M 塩化アンモニウム溶液を 5 ml 採取して試料溶液とした。この溶液を電解液として, 作用電極に回転白金電極を用いて 50 mA (167 mA/cm²) で 30 分間電解した。共電着後, 1M 水酸化アンモニウム + 1M 塩化アンモニウムを支持電解質として, 掃引速度 0.21 V/min で -1.1 V から -0.1 V まで回転白金電極電位を連続的に変化させ, 溶出電流-電位曲線を求めた。このとき得られた溶出電流-電位曲線上のガリウムの溶出ピーク (ピーク電位: -0.6 V 付近) のピーク面積と共電着時の電解液中のガリウム濃度の間の比例性を調べた。その結果, ガリウムについて $1.8 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4} M$ の濃度範囲では検量線に直線性があつた。各分析値の変動係数は 3.7% 以内であつた。

ガリウム濃度が $1.8 \times 10^{-5} M$ 以下になったとき, 検量線の直線性はくずれた。なお, この検量線は原点を通らなかった。これは溶出ピークの面積測定の際の作図法 (Fig. 1) に基因するものと考えられた。

4 おわりに

本研究により, 亜鉛との共電着を利用するアノードックストリッピングボルタンメトリーによって, ガリウムも分析できることがわかった。

本法によるガリウム(III) の定量下限は $10^{-5} M$ 程度であり, 従来のストリッピング法の定量下限と比較してじゅうぶんとはいえない。本法の感度については, 電着時間の延長などにより, いくらかの向上は望まれるが, 電極反応機構について検討が加えられなければじゅうぶん感度向上は期待できない。なお, 共電着については, 現在検討中である。

(1972 年 9 月, 本会第 21 年会において講演)

文 献

- 1) S. Araki, S. Suzuki, T. Kuwabara: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46** (6), (1973).
- 2) 荒木 峻, 鈴木繁喬, 桑原 武: 本誌, **22**, 700 (1973).
- 3) M. S. Zakharov: *J. Anal. Chem. Russ.*, **18**, 394 (1963).
- 4) L. N. Vasil'eva, E. N. Vinogradova: *ibid.*, **18**, 397 (1963).
- 5) 鈴木繁喬: 本誌, **10**, 728 (1961).
- 6) G. シャルロー: “定性分析化学”, (II), p. 274 (1967), (共立出版).
- 7) H. Terrey, J. Thabit: *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3064 (1957).

☆

Determination of gallium(III) by anodic stripping voltammetry using co-deposition with zinc.

Shun ARAKI, Shigetaka SUZUKI and Takeshi KUWABARA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fuchazawa, Setagaya-ku, Tokyo)

Anodic stripping voltammetry of gallium using co-deposition was investigated.

Gallium was scarcely deposited on platinum electrode by electrolysis from its ammoniacal solution. Co-deposition of gallium with other elements, such as silver, copper, cadmium and zinc, which can be easily deposited on the electrode from an ammoniacal solution was examined. After deposition by constant current electrolysis, the deposit on the electrode was stripped in a fresh ammoniacal solution with linear potential sweep method and a stripping voltammogram (SV-gram) was recorded. Two stripping peaks appeared in the SV-gram, which revealed that gallium was co-deposited with cadmium and zinc. Dissolution potentials of cadmium and gallium were so close that two peaks were overlapped, while peaks of zinc and gallium were well separated. As can be seen in Fig. 1, the stripping peak of zinc appeared at -1.0 V vs. SCE and the second peak at -0.6 V, the later being attributed to the presence of gallium.

The deposition was carried out with controlled potential electrolysis, and the peak areas of gallium and zinc in the SV-gram was measured. When the deposition potential was more positive than -1.4 V vs. SCE, peaks of neither gallium nor zinc appeared in the SV-gram. But both elements gave peaks in the SV-gram when the deposition potential was more negative than -1.4 V. From these results and the current-potential curve in the deposition step (Fig. 2), it was considered that zinc and gallium were deposited simultaneously at -1.4 V or at more negative potential.

A buffer solution containing 1 M ammonium hydroxide and 1 M ammonium chloride (pH=9.6) was used as the supporting electrolyte. The electrolyte containing $8 \times 10^{-5} M$ Zn (II) and Ga (III) was electrolyzed with a constant current of 50 mA for 30 minutes. Gallium was co-deposited with zinc on a platinum electrode rotated at 800 rpm. In this step, a platinum

plate was employed as the counter electrode.

After deposition, the electrolyte was replaced with a fresh buffer solution which had been deoxygenated by passing nitrogen, and the potential of the electrode was swept with the scanning rate of 0.21 V/min from -1.1 V to -0.1 V vs. SCE, when the deposits on the electrode were stripped and the SV-gram was recorded.

In this step, the counter electrode was an SCE. Bath temperature was 25°C . The area of the second peak was proportional to the concentration of gallium(III) in the deposition bath. Linear range was from 1.8×10^{-5} M to 3×10^{-4} M of gallium. The relative deviations were 7.2% or less.

(Received Nov. 27, 1972)

海水中のセレンのけい光定量

平木敬三， 由井 収， 平山 宏， 西川泰治*， 重松恒信**

(1972 年 11 月 7 日受理)

セレン(IV) は 2,3-ジアミノナフタレンと pH 1 で反応し，4,5-ベンゾピアセレンオールを生成し，シクロヘキサン，トルエンなどの有機溶媒に抽出される．これらの抽出有機相を 375 nm (シクロヘキサン)あるいは 380 nm (トルエン)で励起するとそれぞれ 520 nm, 538 nm にけい光中心波長を有するけい光を発する．このけい光を利用した微量セレン(IV)のけい光定量法の各種条件を検討し，これを用いて海水中のセレンを定量する方法を確立した．海水中のセレンの捕集には，水酸化鉄を用いる共沈濃縮法を，また担体鉄 その他妨害元素との分離には，Dowex 50WX8 を用いるイオン交換分離法を用いた．分離したセレンを 2,3-ジアミノナフタレンと反応させ，生成した 4,5-ベンゾピアセレンオールをシクロヘキサンで抽出し，けい光定量すると 90% 以上の回収率で微量のセレンが分離定量できた．本法により 大阪府岬町，和歌山県湯浅町，同浦神湾で採取した海水中のセレンを定量し $0.01 \sim 0.07$ $\mu\text{g/l}$ という値を得た．

1 緒 言

従来，海水中のセレン量については $4 \sim 6$ $\mu\text{g/l}$ と比較的高い値が与えられていたが¹⁾²⁾，最近では $0.5 \sim 0.08$ $\mu\text{g/l}$ という値が提出されている³⁾⁴⁾．一般に海水中のセレン量は沿岸の特定海域を除けばその存在量はきわめて微量であると考えられる．またセレンの海水中での溶存状態については，そのほとんどが亜セレン酸として存在するとの指摘⁵⁾がある以外詳細な報告はない．

著者らは海水中のセレン量ならびにその存在状態を知る目的で，これに適した微量セレンの精確な定量法を確立する目的で研究を行なった．一般に微量セレンの分析には芳香族ジアミン類を用いる吸光光度法，けい光法が用いられている．有吉ら⁶⁾は 3,3'-ジアミノベンチジンおよびオルトフェニレンジアミンを用いるセレンの吸光

光度法を確立した．また Parker ら⁶⁾は微量セレンのけい光定量試薬としてオルトフェニレンジアミン，1,2-あるいは 2,3-ジアミノナフタレンが有効であることを明らかにした．Cuker ら⁷⁾は 2,3-ジアミノナフタレンを用いて植物中のセレンをけい光定量する方法を案出し，同位体希釈法を併用して該法によるセレンの回収率を求めている．さらに Chau ら⁸⁾は 3,3'-ジアミノベンチジンを用いて海水中のセレンを吸光光度定量した．これらの報告はいずれも芳香族のオルトジアミン類を用いてセレンをピアセレンオールとし，吸光光度法あるいはけい光法により定量している．これらの諸法のうち 2,3-ジアミノナフタレンによるけい光法が感度，精度の点で最もすぐれているようである．しかし 2,3-ジアミノナフタレンを用いてセレンをけい光定量するとき，使用試薬の精製，定量条件の選定によって精度が大きく左右される．そこで本試薬によるセレンのけい光定量法の基礎的条件を詳細に検討するとともに，該法を用いた海水中のセレンの分析法を検討，確立した．

* 近畿大学理工学部化学教室：大阪府東大阪市小若江 321

** 京都大学化学研究所：京都府宇治市五ヶ庄