ノ ー ト

ストリッピング・ボルタンメトリー用
グラシーカーボン電極の調製

三輪智夫*, 豊田孝義**, 水池 敦*

(1975 年 5 月 15 日受理)

1 緒 言

ストリッピング・ボルタンメトリーでは作用電極が最も重要な要素であり、優れた電極の開発が強く望まれている。従来、つり下げ水銀滴電極が最も多く用いられてきたが、最近グラシーカーボン電極(以下 GCE と略記)がしだいに利用されるようになってきた。GCE は金¹⁾、水銀²⁾、銀^{3)~6)}、銅⁴⁾⁶⁾⁷⁾、ビスマス⁷⁾などの元素の定量に適しており、高純度金属分析にも応用^{3)5)~7)}されている。このように GCE は有用な電極であるといえるが、従来グラシーカーボンの種類や電極の成形、研磨、化学的前処理、保存などが溶出曲線に及ぼす影響は十分に検討されていなかった。著者らはこれらの点を明らかにするための研究を行い、極めて微小なバックグラウンド電流及び再現性のよい溶出曲線が得られる GCE の調製法を確立したので報告する。

2 試 薬

水銀(II) 標準溶液 {1.00mg Hg(II)/ml}: 精製金属水銀 100mg を 7M 硝酸 15 ml に溶解した後、水で 100 ml とした。これを使用の都度 0.5M 過塩素酸で 1 μ g/ml に希釈した。

銅標準溶液 (1.00mg Cu/ml): 高純度銅(純度 99.99%) 100mg を 7M 硝酸 10 ml に溶解した後、水で 100 ml とした。これを使用の都度 0.5M 過塩素酸で 1 μ g/ml に希釈した。

その他は既報²⁾と同じ。

3 実験方法

水銀(II)、銅各 5 μ g を含む 0.5M 過塩素酸溶液 20 ml を電解セルにとり、窒素を約 10 分間通して溶存酸素を除去した。GCE (表面積約 0.2 cm²) の電位を -0.5 V

* 名古屋大学工学部: 愛知県名古屋市千種区不老町

** 現在 海洋科学技術センター: 神奈川県横須賀市夏島町

vs. SCE に設定し、溶液をマグネチックスターラー(シンクロンモーター使用, 720 rpm) でかき混ぜながら 10 分間前電解した。電解終了と同時にかき混ぜをやめ、30 秒後 GCE の電位を 0.2V/min の速度で -0.5 から +0.8V vs. SCE まで走査して溶出曲線(電流電位曲線)を記録した。前電解及び溶出曲線の記録には直流ポラログラフ(柳本製 Yanaco P8-D)を用いた。

4 GCE の調製

最も好結果が得られた調製法を次に示す。

グラシーカーボン丸棒(東海電極製, GC-20, 5 mm ϕ $\times$ 50 mm) の全表面をエメリーペーパー(No. 5/0) と水に分散させた酸化クロム(III)(約 0.5 μ m ϕ) エマルジョンで研磨した後水洗する。乾燥後、(60~80) $^{\circ}$ C に加温したエポキシ樹脂を塗布し、気ほうが入らないように注意してテフロン管中にそう入する(Fig. 1)。樹脂が固化した後底面をエメリーペーパー No. 0 から No. 5/0 で順次みがき、次に水に分散させた酸化クロム(III) エマルジョンで研磨する。付着酸化クロムを 7M アンモニア水中で 10 秒間超音波洗浄して除去する。

Fig. 1 Glassy carbon electrode

A: Epoxy resin; B: Cu wire; C: Teflon; D: Glassy carbon

この GCE を 5% 水酸化ナトリウム-エタノール溶液中で 2 分間超音波洗浄した後水洗する。次に各実験で用いる支持電解質溶液(本研究では 0.5M 過塩素酸)中で +0.8V vs. SCE で一定時間(本研究では 5 分間)保った後使用する。実験のたびごとに酸化クロム研磨以降の操作を行う。普通蒸留水中に保存するが、長時間使用しないときは乾燥して保存する。

5 実験結果及び考察

グラシーカーボンの側面を単にエポキシ樹脂だけで被覆した GCE は作り方が簡単ではあるが、エポキシ樹脂上への目的元素の吸着が比較的大きい。この吸着及び脱着が定量に大きな影響を与えることがあるので、吸着がより少ないテフロンで側面を被覆した。

グラシーカーボンの側面はエメリーペーパーと酸化クロムで研磨するとともに、エポキシ樹脂は (60~80)°C に加温して粘度を下げて密着性をよくした。グラシーカーボンとエポキシ樹脂の密着が良好でないと GCE の寿命が短いばかりでなく、この界面がバックグラウンド電流の大きさにも関与しているようであった。白金電極でも同様のことがいわれている⁹⁾。

数種の品位のグラシーカーボン (GC-10, -20, -30, -30S) から調製した GCE による銅と水銀の典型的な溶出曲線を Fig. 2 に示す。これらの溶出曲線は数本の同一ロットの GCE で十数回の実験中ほとんど同じ形状であった。GC-20 及び GC-30S の GCE はバックグラウンドが平たんで、ロット間の差はほとんどなく、ストリッピング・ボルタンメトリーの作用電極として最適であった。GC-30 のバックグラウンド電流は極めて大きく、又複雑な形状で、ストリッピング用には不適当であった。このようにグラシーカーボンの種類により溶出曲線のバックグラウンドに明らかな差異が認められた。GCE 極面を顕微鏡 (20~30×) で観察すると、i) GC-20 及び -30S は気孔が少なく、酸化クロム研磨の際の傷が残らない、ii) GC-10 は気孔が少ないが、酸化クロム仕上

Fig. 2 Typical stripping curves at glassy carbon electrodes

Cu : 5 μ g/20 ml; Hg(II) : 5 μ g/20 ml; Pre-electrolysis : 0.5 M HClO₄, -0.5 V vs. SCE, 10 min

げ時の傷が残る、iii) GC-30 は気孔が多く研磨仕上げ時の大きな傷が残る、などが認められた。又 GC-10 は硬さが不均一で中心部約 2 mm ϕ が周辺部より軟らかく酸化クロム研磨した際に中心部が少しくぼんだ面が得られた。しかし、これは溶出曲線上には大きな影響を与えないようであった。

GCE 極面の粗さの溶出曲線への影響について検討した。Fig. 3, A は酸化クロム研磨仕上げしたガラス状光沢面の GCE を用いて得られた溶出曲線である。この GCE は、水銀(II)の定量では水酸化ナトリウム-エタノール溶液洗浄以降の操作を行うだけで約 1 か月間再現性よく、繰り返し使用することができた。Fig. 3, B にエメリーペーパー仕上げした粗面の GCE による溶出曲線を示す。極面が粗くなるとバックグラウンド電流が大きくなり、数回使用した後は Fig. 3, C のように半ピーク幅は広くなり波高は小さくなった。又、ピーク電位はより正電位に移動するのが認められたが、ピーク面積はほとんど変わらなかった。

Fig. 3 Effect of surface roughness of glassy carbon electrodes on stripping curves

Cu : 5 μ g/20 ml; Hg(II) : 5 μ g/20 ml; Pre-electrolysis : 0.5 M HClO₄, -0.5 V vs. SCE, 10 min; Electrode : GC-20; A : GCE polished with a chromium(III) oxide suspension; B : GCE polished with emery papers; C : The same as B (after repeated use)

GCE が手からの脂肪などにより汚染された場合、時目的元素の溶出ピークが全く生じないということがあった。この際水酸化ナトリウム-エタノール溶液中で約 2 分間超音波洗浄することによりその妨害を除くことができた。

水中に長時間保存した GCE による溶出曲線バックグラウンド電流が大きくなり、波高も又小さくなった。

この場合には酸化クロム研摩し直すことにより正常の曲線を得ることができた。更に水中に長い間放置するとエポキシ樹脂が劣化し界面にすき間が生じて使用できなくなるので、乾燥して保存することが望ましい。

文 献

- 1) T. Yoshimori, M. Arakawa, T. Takeuchi: *Talanta*, **12**, 147 (1965).
- 2) 三輪智夫, 水池 敦: 本誌, **17**, 448 (1968).
- 3) 三輪智夫, 沖 修一郎, 水池 敦: 同上, **17**, 819 (1968).
- 4) M. Kopanica, F. Vydra: *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 175 (1971).
- 5) E. Temmerman, F. Verbeek: *Anal. Chim. Acta*, **58**, 263 (1972).
- 6) A. Mizuike, T. Miwa, Y. Fujii: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1974**, 595.
- 7) A. Mizuike, T. Miwa, Y. Fujii: *ibid.*, **1975**, 125.
- 8) 永井外代士, 松田十四夫: 本誌, **18**, 423 (1969).

☆

Preparation of glassy carbon electrodes for stripping voltammetry. Tomoo Miwa*, Takayoshi Toyota** and Atsushi Mizuike* (*Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi; **Japan Marine Science and Technology Center, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa)

To establish the method for preparing glassy carbon electrodes which give reproducible anodic stripping curves and small background currents, the effects of various factors (the kind of glassy carbon, surface roughness, chemical pretreatments, etc.) on the shape of the stripping curves of copper and mercury have been studied. The recommended method is as follows. The surface of a glassy carbon rod (Tokai Electrode Mfg. Co. Grade GC-20, 5 mm ϕ $\times$ 50 mm) is polished with an emery paper (No. 5/0) followed by a chromium(III) oxide suspension (ca. 0.5 μ m ϕ) and covered with epoxy resin adhesive at (60~80) $^{\circ}$ C. Then the rod is sheathed with Teflon. After complete setting, the surface of the electrode is polished with a series of emery papers of increasing fineness (Nos. 0 to 5/0), then with the chromium(III) oxide suspension. The electrode is washed with 7 M aqueous ammonia, ethanolic 5% sodium hydroxide solution, and water, successively, with the aid of ultrasonics. The electrode is held in a supporting electrolyte at +0.8 V vs. SCE for a definite time, and then rinsed with water.

(Received May 15, 1975)

Keywords

Background current

Glassy carbon electrode

Stripping voltammetry

赤外吸収スペクトル法による尿素-メラミン樹脂中のメラミン量の定量

長谷行正, 深沢恵美子*, 山尾正義**

(1975 年 7 月 2 日受理)

1 緒 言

本邦においては、合板用接着剤として尿素-ホルムアルデヒド樹脂(UF 樹脂と略称)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(MF 樹脂と略称)、及び両者の共縮合又は混合系の樹脂(MUF 樹脂と略称)が広く使用されている。これらの樹脂中に含まれる原料として使用されたメラミン量を定量することはその樹脂の種々の特性、価格との関連で重要なことである。このことは MF, MUF 樹脂のみではなく、UF 樹脂においても少量のメラミンが特性改良のため添加されることがあるので必要である。

これらの樹脂中のメラミンの定量法としては、メラミンをシアヌル酸塩として定量する方法¹⁾、紫外吸収スペクトル法²⁾が報告されているが、前者は分析に長時間を要し、熟練を要求されるため日常分析法としては問題がある。後者は、試料を塩酸性下で還流し、樹脂を分解しメラミンとして紫外吸収スペクトルの測定を行うものであるが、メラミンが更に分解しアンメリンに変化した³⁾り、分解不完全のための誤差などがあり³⁾、信頼性に問題がある。

又、赤外吸収スペクトル法により分析した例としてはアミノ樹脂塗料において、尿素、メラミン、アルキド樹脂の混合比を定量した例⁴⁾、木材、パルプ、紙製品中のメラミン樹脂の定量を行った例⁵⁾が見られるが、前者においては、各樹脂の比率の定量であって絶対量の定量ではなく、しかも、尿素樹脂の key band とメラミン樹脂の吸収が近接しているため、メラミン樹脂量が多い場合には適用できず、まして、メラミン樹脂液中のメラミンの定量には全く適していない。後者は、共存物質の種類により検量線を新しく求める必要があり、対象が硬化物である点とともに、一般的な方法とはいえない。

そこで、本研究では、赤外吸収スペクトル法による定量法について検討し、精度よく簡単迅速に定量でき、し

* 財団法人杉山産業化学研究所：神奈川県横浜市戸塚区影取町 11

** 三菱瓦斯化学株式会社高分子研究所：神奈川県平塚市東八幡 5-6-2