(日本化学会誌, 1973, p.1909~1914)

微分パルスポーラログラフ法の基礎的研究

(1973年3月9日受理)

斎藤 篤義・姫野 貞之*

微分パルスポーラログラフ法において、パルス電圧波高がピーク電流値、ピーク半値幅、ピーク電位などにおよぼす影響について実験的に吟味した結果、Parry らの導いた理論式が電極過程が可逆な系において実験値によく一致することがわかった。

しかし、電極過程が可逆な系で液抵抗が大きい場合や、不可逆な系では、理論値とくらべてピーク電流値は低く、パルス半値幅は大きくなり、パルス電圧波高の変化がピーク半値幅に与える影響が小さくなることが観察された。

さらに、ピーク電位と半波電位の関係、電位掃引速度および支持電解質濃度が微分パルスポーラログラフ法の諸性質におよぼす影響について考察した。

1 緒 言

微分パルスポーラログラフ法の分析への応用についてはすでに多くの報告があり、感度が高く支持電解質が低濃度でよいという利点があげられている¹⁾²⁾。近年、アノードックストリップング法へ応用するという試みもなされている³⁾。

Barker の導いた理論式はパルス電圧波高が低い場合にしか実験値に適合しないという欠点があった。最近、Parry らは、Cottrell 式を用いた一般的な式を導き、分析に用いる場合に必要のパラメーターを電極過程の可逆な系について考察している⁴⁾。

著者らは今回、Parry らの導いた式が、電極過程が不可逆な系の挙動を説明するには適当でないけれども、可逆系については、パルス電圧波高が 5 mV から 100 mV の範囲内で実験値とよく一致することを確認、つづいて微分パルスポーラログラフ法を分析目的に使用するさいの基礎的条件について詳細に検討したので以下に報告する。

2 装置および試薬

2.1 装置

ポーラログラムの記録は、PAR 社 (Princeton Applied Research) 製ポーラログラフ装置 174 型、水銀滴下タイマー 172 A 型を理研電子製 X-Y 記録計 F-3 B 型に接続して使用した。この装置のパルス電圧印加時間は 57 msec、電流サンプリング時間は 16.7 msec である。パルス電圧波高は、5, 10, 25, 50, それに 100 mV の 5 種類、強制滴下時間は、0.5, 1, 2, 5 sec の 4 種類である。

直流加電圧は飽和カロメル電極 (SCE) を対極として、菊水電

子工業製デジタルボルトメーター 156-A 型を用いて測定した。

滴下水銀電極の特性は、0.1 mol/l 塩化カリウム溶液中で零加電圧のとき、 $m=1.296_3$ mg, $t=6.01$ sec であった。

実験はすべて $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行ない、溶存酸素の除去には窒素ガスを用いた。

2.2 試 薬

試薬はすべて特級品を蒸留水に溶解して用いた。

3 実験 結果

3.1 パルス電圧波高と電流値の関係

Parry ら⁴⁾は、

$$i = i_d \{1 + \exp(E - E_{1/2})nF/RT\}^{-1}$$

式において、電位 E_2 のときの電流値 i_2 と、 E_1 のときの電流値 i_1 の差として微分パルスポーラログラフ法のパルス電圧波高と電流値の関係式を導いている。すなわち、

$$\begin{aligned} \Delta i &= i_2 - i_1 \\ &= i_d \left\{ \frac{1}{1 + \exp(E_2 - E_{1/2})nF/RT} - \frac{1}{1 + \exp(E_1 - E_{1/2})nF/RT} \right\} \\ &= i_d \left(\frac{P\sigma^2 - P}{\sigma + P\sigma^2 + P + P^2\sigma} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

i_d に Cottrell 式を代入して、

$$\Delta i = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left(\frac{P\sigma^2 - P}{\sigma + P\sigma^2 + P + P^2\sigma} \right) \quad (2)$$

ここで、

$$P = \exp\left(\frac{E_1 + E_2}{2} - E_{1/2}\right) \frac{nF}{RT} \quad (3)$$

$$\sigma = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{2}\right) \frac{nF}{RT} \quad (4)$$

$$E_2 - E_1 = \Delta E \text{ (パルス電圧波高)} \quad (5)$$

$P=1$ のとき、電流値は最大値 $\Delta i_{\max}$ をとる。

* 神戸大学教養部化学教室, 657 神戸市灘区鶴甲

1) D. D. Gilbert, *Anal. Chem.*, **37**, 1102(1965).

2) A. Lagrou, F. Verbeek, *J. Electroanal. Chem.*, **19**, 413 (1968).

3) G. D. Christian, *ibid.*, **23**, 1(1969).

4) E. P. Parry, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **37**, 1634 (1965).

$$\Delta i_{\max} = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\left(\frac{\sigma-1}{\sigma+1}\right) \quad (6)$$

ここで, $\Delta E/2 < RT/nF$ のとき,

$$\sigma-1/\sigma+1 \doteq nF/RT \times \Delta E$$

であり, (6) 式は Barker により導かれた次式,

$$\Delta i_{\max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} AC \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (7)$$

となる。

また, $\Delta E/2 \gg RT/nF$ のとき, $\sigma-1/\sigma+1 \doteq 1$ であり, このときの (6) 式は Cottrell 式である。

ここで, n : 電極反応に関与する電子数

A : 電極表面積

F : Faraday 定数

C : 復極剤の濃度

D : 復極剤の拡散係数

t : パルスを印加してから電流を測定するまでの時間

実際に (6) 式を用いるさいに, いろいろの ΔE の値と n に対する $(\sigma-1)/(\sigma+1)$ の値を計算しておくとな便利なのでその計算値を表 1 に掲げた。

図 1, 図 2 にそれぞれ 0.1 mol/l KNO_3 中の Ti(I) と 1 mol/l KCl 中の In(III) についての (6) 式および (7) 式に基づく理論値と実験値とを示した。このときの電極表面積は強制滴下時間 2 秒のとき, $1.57 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ であり, 拡散係数は直流ポーラログラフ波の限界電流値から計算したものを用いた。

Table 1 The values of $(\sigma-1)/(\sigma+1)$

Pulse amplitude ΔE (mV)	$n=1$	$n=2$	$n=3$
5	0.0485	0.0966	0.1444
10	0.0966	0.1915	0.2829
25	0.2378	0.4502	0.6214
50	0.4502	0.7486	0.8966
100	0.7486	0.9595	0.9940

Fig. 1 Peak current as a function of pulse amplitude
0.2 mmol/l Ti(I) in 0.1 mol/l KNO_3
1: Plot of equation (7)
2: Plot of equation (6)
●: Points experimentally obtained

上に述べたような電極過程が可逆な系では, $n=1, 3$ のとき, 実験値はいずれも ΔE が 5 mV から 100 mV の間で (6) 式による計算値とよく一致する。これに反して, (7) 式は Barker が報告しているとおり, 理論値が実験値と一致するのは ΔE が 10 mV 程度までであって, ΔE が増加するにつれて理論値と実験値のずれは大きくなる。

図 3 に 1 mol/l NaOH 溶液における Zn(II) 還元波のピーク電流の理論値と実験値とを示した。

この場合, ピーク電流の実験値は (6) 式および (7) 式からの計算値よりも小さい。この条件における Zn(II) の直流ポーラログラフ波の log プロットの値は, 63.4 mV であり, (6) 式, (7) 式ともに可逆系にしか適用できないことがわかる。

図 4 に, Cd(II) のポーラログラフ波に対する支持電解質濃度の影響を掲げた。1 mol/l KCl 中では, 3 電極方式, 2 電極方式のいずれについても ΔE が 5 mV から 100 mV まで約 5% 以

Fig. 2 Peak current as a function of pulse amplitude
0.2 mmol/l In(III) in 1 mol/l KCl
1: Plot of equation (7)
2: Plot of equation (6)
●: Points experimentally obtained

Fig. 3 Peak current as a function of pulse amplitude
0.8 mmol/l Zn(II) in 1 mol/l NaOH
1: Plot of equation (7)
2: Plot of equation (6)
●: Points experimentally obtained

Fig. 4 Peak current as a function of pulse amplitude

---: Plots of equation (6) and (7)

1 mmol/l Cd(II) in 1 mol/l KCl

1: 3-Electrode system, 2: 2-Electrode system

1 mmol/l Cd(II) in 0.01 mol/l KCl

3: 3-Electrode system, 4: 2-Electrode system

Fig. 5 Peak half-width as a function of pulse amplitude

---: Calculated from equation (8) for 1-, 2- and 3-electron reduction

1: 0.2 mmol/l Tl(I) in 0.1 mol/l KNO₃

2: 0.4 mmol/l Cd(II) in 0.1 mol/l KCl

3: 0.2 mmol/l In(III) in 1 mol/l KCl

内の誤差範囲内で (6) 式による理論値と実験値がよく一致するのに対して, 0.01 mol/l KCl 中での実験値は上記のパルス電圧範囲内で理論値と一致しない。

3.2 パルス電圧波高とピーク半値幅の関係

パルス電圧波高とピーク半値幅の関係は, (6) 式=1/2×(3) 式を解くことによって得られる。すなわち,

$$i_d \left(\frac{P\sigma^2 - P}{\sigma + P\sigma^2 + P + P^2\sigma} \right) = 2 \times i_a \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right)$$

Fig. 6 Peak half-width as a function of pulse amplitude

1: Calculated from equation (8) for 2-electron reduction

2: 1 mmol/l Co(II) in 1 mol/l NH₄OH-NH₄NO₃

3: 0.8 mmol/l Zn(II) in 1 mol/l NaOH

式を整理して,

$$\sigma P^2 - (\sigma^2 + 4\sigma + 1)P + \sigma = 0 \quad (8)$$

各パルス電圧波高について (8) 式を解けば, その条件でのピーク半値幅の理論値が得られる。

図5に $n=1, 2, 3$ についての理論値と電極過程が可逆な系についての実験値とを掲げた。いずれも両者は非常によく一致していることがわかる。

図6に 1 mol/l NH₄OH-NH₄NO₃ 中の Co(II) および 1 mol/l NaOH 中の Zn(II) についての実験値と理論値とを示した。

図5の条件で Cd(II) の直流ボルタログラフ波における log プロットが 29.1 mV であったのに対し, Co(II) については 44.4 mV, Zn(II) については前に述べたとおり 63.4 mV であり, 不可逆性の増加とともに理論値と実験値とのずれがいちじるしくなり, パルス電圧波高がピーク半値幅に与える影響が小さくなる。

Cd(II) 波に対する支持電解質濃度の影響を図7に掲げた。1 mmol/l の Cd(II) に対して, KCl 濃度が 1 mol/l のときは, 3 電極方式, 2 電極方式のいずれでも計算値と実験値はよく一致する。

KCl 濃度が 0.01 mol/l では, 3 電極方式によっても実験値と理論値は一致せず, 2 電極方式ではこの不一致がいっそう顕著になることがわかる。

3.3 ピーク電位と半波電位の関係

ピーク電位においては, (3) 式の P の値は 1 である。

すなわち,

$$\frac{E_p + E'}{2} - E_{1/2} = 0 \quad (9)$$

ここで, $E' - E_p = \Delta E$ だから, (9) 式に代入して

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (10)$$

(10) 式を得る。

Fig. 7 Peak half-width as a function of pulse amplitude

1 mmol/l Cd(II) in 1 mol/l KCl

1 : 3-Electrode system, 2 : 2-Electrode system

1 mmol/l Cd(II) in 0.01 mol/l KCl

3 : 3-Electrode system, 4 : 2-Electrode system

Table 2 Relationship between peak potential, E_p and half-wave potential, $E_{1/2}$

Pulse amplitude ΔE (mV)	E_p (V vs. SCE)	$E_p - E_{1/2}$ (mV)
5	-0.510	0
10	-0.508	2
25	-0.500	10
50	-0.484	26
100	-0.454	56
0.2 mmol/l Tl(I) in 0.1 mol/l KNO_3 $E_{1/2} = -0.510$ V vs. SCE		
5	-0.656	0
10	-0.655	1
25	-0.647	9
50	-0.634	22
100	-0.609	47
0.4 mmol/l Cd(II) in 0.1 mol/l KCl $E_{1/2} = -0.656$ V vs. SCE		
5	-0.655	1
10	-0.652	4
25	-0.645	11
50	-0.635	21
100	-0.608	48
0.2 mmol/l In(III) in 1 mol/l KCl $E_{1/2} = -0.656$ V vs. SCE		

(10) 式から、パルス電圧波高が小さいとき、 E_p は $E_{1/2}$ に近づき、パルス電圧波高の増加にともなって E_p は正電位に移動することが予測できる。

実際、(10) 式が $n=1, 2, 3$ のいずれについても可逆系では、数 mV の誤差範囲内で成立することが表 2 からわかる。これに対して、1 mol/l NaOH 中の Zn(II) のように電極過程が不可逆

Table 3 Relationship between peak potential and half-wave potential

Pulse amplitude ΔE (mV)	E_p (V)	$E_p - E_{1/2}$ (mV)
5	-1.547	-13
10	-1.539	-5
25	-1.533	1
50	-1.522	12
100	-1.502	32

0.8 mmol/l Zn(II) in 1 mol/l NaOH

$E_{1/2} = -1.534$ V vs. SCE

Table 4 Relationship between peak potential and half-wave potential

Pulse amplitude ΔE (mV)	$E_p(3)^a$	$E_p(2)^b$	$E_p(3) - E_{1/2}$	$E_p(2) - E_{1/2}$
5	-0.700	-0.703	1	-2
10	-0.697	-0.700	4	1
25	-0.690	-0.693	11	8
50	-0.678	-0.683	23	18
100	-0.655	-0.655	46	46

1 mmol/l Cd(II) in 1 mol/l KCl

$E_{1/2} = -0.701$ V vs. SCE

5	-0.641	-0.646	1	-4
10	-0.638	-0.645	4	-3
25	-0.635	-0.641	7	1
50	-0.626	-0.635	16	7
100	-0.607	-0.620	35	22

1 mmol/l Cd(II) in 0.01 mol/l KCl

$E_{1/2} = -0.642$ V vs. SCE

a) Peak potential measured with 3-electrode system.

b) Peak potential measured with 2-electrode system.

な系では、表 3 に掲げたように実験値は (10) 式から得られる理論値に適合しない。

1 mmol/l Cd(II) の還元波に対する支持電解質濃度の影響を 3 電極方式および 2 電極方式の両方式で検討した結果を表 4 に掲げた。0.01 mol/l KCl 中では 3 電極方式を用いた場合も、パルス電圧波高が 50 mV 以上では (10) 式からのずれが顕著であり、使用した 5 mV から 100 mV のパルス電圧範囲で 2 電極方式による実験値は (10) 式による理論値に適合しない。

しかし、1 mol/l KCl 中では 3 電極方式を用いた場合実験値と理論値は実験誤差内でよく一致し、2 電極方式によっても 3 電極方式を用いて得た結果にくらべ、3 mV 程度負電位にずれるにすぎない。

3.4 電極表面積とピーク電流値との関係

強制滴下時間 t を 0.5 秒から 5 秒の間変化させて、電極表面積とピーク電流値の関係について検討した。

電極表面積は $t^{2/3}$ に比例するため、電流値を $t^{2/3}$ に対してプロットしたところ、 ΔE 5 mV および 100 mV のいずれについても原点を通る直線関係が得られた。

3.5 ピーク電流の温度係数

1 mol/l KCl 中における Cd(II) の還元波の温度係数を直流ポーラログラフ法、パルスポーラログラフ法および微分パルスポーラログラフ法について検討した。

温度係数はそれぞれについて、+1.51, +1.47, +1.11%/°C

Table 5 Effect of supporting electrolyte concentration on differential pulse polarographic wave

KNO ₃ (mol/l)	Peak current (μ A)	Peak half-width (mV)	Peak potential (V vs. SCE)
0	0.023	50	-0.427
1×10^{-4}	0.024	52	-0.428
1×10^{-3}	0.024	51	-0.429
1×10^{-2}	0.023	50	-0.430
1×10^{-1}	0.023	50	-0.439

2×10^{-3} mol/l Pb(II) in KNO₃, $\Delta E = 25$ mV,
Drop time = 2 sec.

Table 6 Peak current and peak half-width as a function of pulse amplitude

ΔE (mV)	Peak current (μ A)			Peak half-width (mV)	
	$i_p(1)^a$	$i_p(2)^b$	$i_{p(obs.)}$	Calculated	Observed
5	0.008 ₇	0.008 ₈	0.008 ₈	46	49
10	0.017	0.018	0.017	46	49
25	0.041	0.044	0.041	49	53
50	0.067	0.088	0.066	62	62
100	0.087	0.175	0.086	102	102

a) Peak current calculated from equation (6).

b) Peak current calculated from equation (7).

 4×10^{-6} mol/l Cd(II) in 1 mmol/l KCl, Drop time = 2 sec.

であった。直流ポーラログラフ法とパルスポーラログラフ法で温度係数がほぼ等しいのに対し、微分パルスポーラログラフ法ではわずかながら温度変化による影響が小さいことが観察された。

パルスポーラログラフ法の電流値を Cottrell 式で表現したとき⁶⁾、その温度係数が $+1.47\%/^{\circ}\text{C}$ ならば、微分パルスポーラログラフ法についての温度係数は、(7) 式から $+1.13\%$ と計算され、これは実験値 $+1.11\%$ とよく一致する。

3.6 低濃度領域での検討

微分パルスポーラログラフ法が微量電気分析法であることから、波形解析を行なう上で都合のよい $2 \sim 4 \times 10^{-6}$ mol/l 濃度の電極過程が可逆な系について、実験値と理論値との比較検討を行なった。

2×10^{-6} mol/l Pb(II) について支持電解質濃度の影響を検討した結果を表 5 に掲げた。KNO₃ 濃度 $0.1 \sim 0$ mol/l の間でピーク電流値およびピーク半値幅の実験値は誤差範囲内で一定値を示した。また、ピーク電位は KNO₃ 濃度が増すにつれて負電位に移行するという現象が見られた。

表 6 に 1 mmol/l KCl 中の 4×10^{-6} mol/l Cd(II) におけるパルス電圧波高とピーク電流値およびピーク半値幅の関係を検討した結果を示した。この条件においても、(6) 式によるピーク電流の理論値は ΔE 5~100 mV の間で、また (7) 式による理論値は ΔE 10 mV まで数 % の実験誤差範囲内で実験値とよく一致している。一方、ピーク半値幅の実験値は、(8) 式から得られた理論値とよく一致し、理論式は Cd(II) のような電極過程が可逆な系について $10^{-3} \sim 10^{-6}$ mol/l の濃度範囲で実験値によく適合することがわかった。

Table 7 Effect of voltage scan rate on differential pulse polarographic wave

Scan rate (mV $\cdot$ sec ⁻¹)	Peak current (μ A)	Peak half-width (mV)	Peak potential (V vs. SCE)
2	0.60 ₇	67	-0.672
1	0.74 ₂	55	-0.663
0.5	0.82 ₀	49	-0.657
0.2	0.83 ₂	47	-0.656

0.4 mmol/l Cd(II) in 0.1 mol/l KCl,
 $\Delta E = 5$ mV, Drop time = 2 sec.

3.7 電位掃引速度の影響

最近、Christie らは PAR 174 型を用いてピーク電流値と電位掃引速度との関係について詳細に検討し、本装置ではサンプリング時間とくらべて記憶回路の時定数が大きいので、ピーク電流値に達するのに長時間を要すると述べている⁶⁾。

表 5 に Cd(II) の還元波によらず電位掃引速度の影響を掲げた。電位掃引速度を大きくするにつれて、ピーク電流値は減少し、ピーク半値幅は大きくなり、ピーク電位が負電位に移行するという現象が見られた。この条件での半波電位は -0.656 V vs. SCE であり、ピーク電流値とピーク半値幅の理論値はそれぞれ $0.83 \mu\text{A}$, 46 mV であった。以上の考察から、3.1 から 3.6 までの実験は電位掃引速度 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ で行なった。

4 考 察

電極過程が可逆な系については、ピーク電流値はパルス電圧波高の太さに依存するが、同時にピーク半値幅も増加するため近接した二つのポーラログラフ波の分離能は減少する。この効果は反応に関与する電子数が多いほどいじりやすい。

たとえば、パルス電圧波高を 5 mV から 100 mV に変化させたとき、 $n=1$ に相当する Tl(I) ではピーク半値幅は 91 mV から 122 mV まで変化するにすぎないから、分析目的には高いパルス電圧波高を用いた方が有利である。

しかし、 $n=3$ に相当する In(III) ではピーク半値幅は 31 mV から 90 mV まで変化するためパルス電圧波高の選択にさいしては実験条件による検討が必要である。

電極過程が不可逆な系については、ピーク電流値は (6) 式を用いて計算した値よりも小さく、その度合は不可逆性に依存している。ピーク半値幅は不可逆性の増加につれて大きくなるが、パルス電圧波高の変化に対して受ける影響が小さいため、定量を目的とする場合には高いパルス電圧波高を用いた方が有利であると考えられる。

10^{-6} mol/l 濃度の復極剤では、支持電解質は 1 mmol/l 程度で十分であることが知られているが⁴⁾、実際、 1 mmol/l KCl 中における 4×10^{-6} mol/l Cd(II) のピーク電流値とピーク半値幅の実験値は理論値とよく一致した。

さらに、支持電解質濃度のポーラログラフ波によらず影響を検討したところ、 2×10^{-6} mol/l Pb(II) においては支持電解質として KNO₃ をまったく加えない場合でも 0.1 mol/l 中とくらべて、ピーク電位が約 10 mV 正に移行するだけで、ピーク電流、ピーク半値幅の実験値は一定値を示し、この低濃度領域では支持

5) K. B. Oldham, E. P. Parry, *Anal. Chem.*, **42**, 229(1970).6) J. H. Christie, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **45**, 210(1973).

電解質濃度による波形の変化は認められなかった。

復極剤の濃度が増すにつれて支持電解質濃度の影響は大きくなり、図 4, 7 に見られるように 1 mmol/l の Cd(II) において、支持電解質の濃度が 1 mol/l のとき得られた実験値は理論式によく適合するが、支持電解質濃度が 0.01 mol/l では実験値は理論値からいちじるしくずれる。

また、図 6 と図 7 の比較から、0.01 mol/l KCl 中の 1 mmol/l Cd(II) の挙動は、不可逆な系における同じく、ピーク半値幅の実験値は理論値よりも大きく、パルス電圧波高がピーク半値幅におよぼす影響は小さくなることがわかる。この現象は、3 電極方式よりも 2 電極方式の方が顕著である。

Parry ら⁷⁾は、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 中およびビリジン中の Pd(II) においてピーク半値幅の実験値が、あるパルス電圧波高以上（たとえば、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 中で約 120 mV）では理論値よりも小さくなるという逆の現象が起こることを報告しているが、その原因

については明らかにされていない。

この現象は、電極過程が不可逆な系、たとえば、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ 中の 1 mmol/l Co(II) においてパルス電圧波高 100 mV のとき観察される。1 mol/l NaOH 中の Zn(II) についても同じであると考えられるが、今回用いた PAR 社製 174 型ではパルス電圧波高は 100 mV までであるため実験によって観察することはできなかった。ところが、図 6 に見られるように、0.01 mol/l KCl 中の 1 mmol/l Cd(II) において 100 mV のパルス電圧を印加したとき同じ現象が観察されるのは非常に興味深い。

さらに図 4 に見られるように、0.01 mol/l KCl 中の 1 mmol/l Cd(II) において 3 電極方式を用いた場合、パルス電圧波高が 100 mV のときに逆に実験値の方が理論値よりも高くなり、3 電極方式および 2 電極方式のいずれを用いた場合も、ピーク電流値と印加したパルス電圧波高との間に直線関係が得られたが、この理由についても不明である。

7) E. P. Parry, K. B. Oldham, *Anal. Chem.*, **40**, 1031 (1968).

Fundamental Study of Differential Pulse Polarography

Atsuyoshi SAITO and Sadayuki HIMENO

College of General Education, Kobe University;
Nada-ku, Kobe-shi 657 Japan

Differential pulse polarography has proved to be a very sensitive technique for trace analysis. Parry et al. evaluated the theoretical current-potential relationship as a function of pulse amplitude and reported experimental verification of the theory.

We have studied the effects of pulse amplitude on peak current and peak half-width, beside the relationship between peak potential and half-wave potential and reexamined in detail the equation derived by them. The equation was found to be applicable for a reversible electrode process with both 3-electrode system and 2-electrode system.

It was observed, however, that the experimental values of an irreversible wave did not coincide with the theoretical ones. The peak half-width was larger and the peak current was smaller than that observed for the reversible wave. For the analytical application of the irreversible wave, greater pulse amplitude may increase the sensitivity without practical influence on peak half-width.

Besides its high sensitivity, differential pulse polarography offered the advantage of employing very dilute supporting electrolytes. At 10^{-6} mol/l level of reducible species, the peak current obtained in 1 mmol/l supporting electrolyte agreed well with the theoretical value.

However, the typical reversible reduction wave of 1 mmol/l Cd(II) in 0.01 mol/l KCl showed a curious behavior quite similar to the irreversible wave in which the peak half-width became smaller than the calculated value at 100 mV pulse amplitude. Under this condition, an approximately linear relationship existed between peak current and pulse amplitude either with 3-electrode system or with 2-electrode system.

Moreover, we have examined the influence of scan rate and the concentration of supporting electrolyte on the differential pulse polarographic wave and also evaluated the temperature coefficient of the peak current.