論文特集「センサーと化学」

(日本化学会誌, 1980, (10), p. 1615~1620)

© 1980 The Chemical Society of Japan

グラッシーカーボン・カラム電極をセンサーとする

クロポテンシオグラフィー

——海水中の銅、鉛の自動トレース分析——

(1980年6月23日受理)

中田 隆二・岡崎 敏・藤永太一郎*

クロポテンシオグラフィーによる環境水、とくに海水中のトレース量金属の自動分析システムを開発した。本法はグラッシーカーボン粒を充てんしたカラム電極をセンサーとするとともに、同電極を多段階に使用して、それぞれキャリア溶液の精製、妨害金属の除去およびトレース量目的金属の電解濃縮と選択的溶離などの諸機能をもたせ、それらをミニコンピュータで自動制御するオンライン分析システムである。本法はクロメトリーによる絶対定量法であるため、とくにトレース分析において有効であると考えられる。

本法により白浜沖 7km の表面海水中の銅、鉛の定量を行なった。このさい、試料の前処理法と定量値との関係について検討した。銅、鉛ともに酸性にするほど汙過可能な量が増加することがわかった。鉛について、酸処理をせずに汙過した海水からは 0.2ppb, および 0.1 mol dm^{-3} 塩酸酸性としたのち汙過した海水からは 1.6ppb を検出した。

1 緒 言

多量のマトリックスあるいは複雑な天然のマトリックス中に存在するトレース量の物質のキャラクタリゼーションを研究するにあたって、高感度で高選択性を有する簡便な分析法の開発が強く要望されてきている。とくに環境化学分析を行なう場合、従来主として行なわれてきたような方法、つまり試料を採取して実験室で定量するのでは四次元的に粗なデータしか得られない。したがって現地に設備した装置によって自動あるいは連続計測することが望ましい。従来陸水については多くの項目の自動測定が試みられているが、海水中の化学成分については塩分の電導度測定や溶存酸素以外の自動測定はむずかしく、とくに重金属については、高塩分のため成功していない。最近電気分析法の分野でも陽極溶出ボルタンメトリー法による海水中の重金属の定量が試みられているが、センサーとして連続分析へ応用するには適しているとはいえない。

ボルタンメトリーをはじめ、一般に多くの機器分析法は、単にトランスデューサーの出力が試料中の目的物質の化学量に比例するという経験的事実にだけ基づいて分析を行なうから、コン跡分析においては標準溶液の調整や保存の点において問題が生じてくる。さらに海水のような高塩分試料中のコン跡量成分の分析にお

いては、化学的前処理による試薬中の不純物の影響も大きな問題となる。これらのことは、自動あるいは連続測定においてはさらに困難な問題となってくる。

これに対し、クロメトリー分析法は供試液中の復極剤の全量を電解し、Faraday の法則に基づいて定量を行なうため、原理的に $1 \mu\text{C} (\mu\text{A} \cdot \text{s})$ の電気量の測定により、2 電子過程では、 $5.18 \times 10^{-12} \text{ mol}$ の重金属すなわち 1.07 ng の鉛量が絶対定量できることになり、コン跡分析法としてとくにすぐれているといえる。しかし従来の電解法では感度の不足、比較的長い電解時間を要することや、多成分系の同時定量が困難であるなどの欠点があった。著者らは、早くカラム電解による迅速電解法を確立し、それに基づく新しい電気分析法である「クロポテンシオグラフィー」を開発してきた²⁾。既報³⁾では、多段階カラム電極を用いて、

- 1) 試薬中の不純物の電解除去
- 2) 試料中の前放電妨害成分の除去
- 3) トレース量目的成分の電解濃縮と溶出
- 4) 目的成分の定電位フロークロメトリー検出

などの諸機能をもたせ、これらをパターン化してミニコンピュータにプログラムして自動分析を行なうオンライン分析システムの開発について報告した。

今回、本法をさらに高感度、高速化に発展させ、海水中の銅、

* 京都大学理学部化学教室, 606 京都市左京区北白川追分町

1) M. Whitfield, "The Electroanalytical Chemistry of Sea Water", in "Chemical Oceanography", 2nd ed. by J.P. Riley, G. Skirrow, Academic Press, London (1975) Vol. 4, Chap. 20.

2) T. Fujinaga, S. Okazaki, T. Yamada, *Chem. Lett.*, 1973, 1295.

3) T. Fujinaga, S. Okazaki, T. Yamada, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 56, 225(1978).

鉛の自動分析法として確立することを目的として、つぎの検討を行なった。まず鉛標準試料を用いて本法の分析精度と精度について予備検討を行なった。つぎに和歌山県白浜沖海水について銅、鉛の定量を行なうとともに海水を処理したさいの試水の pH と定量値との関係について検討した。

2. 実験

2.1 試薬

試料海水の pH 調整には Merck 製 "SUPRAPUR" 酢酸および和光純薬製有害金属測定用塩酸を用いた。蒸留水はイオン交換水を石英製蒸留器で蒸留して用いた。ミリポアフィルターは上記塩酸で数回洗浄後、蒸留水中に保存した。試料保存用ポリエチレン容器は洗剤、塩酸および蒸留水で洗浄した。使用にあたっては海水で3回すすぎ、その後試料を採水した。

海水試料は和歌山県白浜沖 7 km の海水（表面水）を採水後ただちに下記の処理を施して研究室にもち帰り測定した。

Sample A: $0.45 \mu\text{m}$ ミリポアフィルターで濾過後、 0.1 mol dm^{-3} 酢酸性とした。

Sample B: 0.1 mol dm^{-3} 酢酸性として保存、1週間後に $0.45 \mu\text{m}$ ミリポアフィルターで濾過した。

Sample C: 0.01 mol dm^{-3} 塩酸性として保存、Bと同様に処理した。

Sample D: 0.1 mol dm^{-3} 塩酸性として保存、Bと同様に処理した。

2.2 装置および操作法

図1に本アナライザーシステムの外観を、図2にそのフローチャートを示す。本装置は、フローセル部(A)、制御部(B)およびコンピューター部(省略)に大別される。

カラムセル: 図3にカラム電極の断面図を示す。内径 6.5 mm, 長さ 20 mm の多孔質ガラス隔膜管の中に 80~100 メッシュの粒状グラッシーカーボン(東海電極製 GC-20)を充てんして作用電極とした。その外部に白金線($\phi: 0.5 \text{ mm}$)を巻いて対極とし、さらに銀-塩化銀電極(SSE)を参照電極として寒天塩橋で液絡し

Fig. 1 Exterior view of automated coulopotentiographic analyzer

Fig. 2 Flow chart of the analyzer system

Fig. 3 Vertical sectional view of the sensor

WE: Working electrode (glassy carbon grains)
CE: Counter electrode (Pt wire)
RE: Reference electrode (Ag/AgCl)
VG: Vycor glass tube

て用いた。本カラムセルの特性については既報のとおりである⁴⁾。各カラムセルには、それぞれつぎのような機能が課せられている。

セル 1: 支持電解質を含むキャリアー溶液中の不純物を電解除去する。

セル 2: 濃縮期間中は前放電妨害物質を除去するためのフィル

4) T. Yamada, S. Okazaki, T. Fujinaga, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 56, 151(1978).

ターとして、また溶離期間中は目的物質をもカットするゲートセルとして作用する。このセルの活用により濃縮時間を正確にとることができる。

セル 3：目的物質を電解濃縮すると同時に選択的溶離を行なう。

セル 4：溶離した目的物質を定電位クーロメトリーにより定量するための検出用セルである。

ポテンシオスタット：ポテンシオスタット P1~P4 はそれぞれカラムセル C1~C4 の電極電位規制用として設計された超小型専用器である。P1 および P4 は通常の定電位電解用ポテンシオスタットで、P4 には電流 (I)-電圧 (V) 変換回路および零点調節回路が備えられており、その出力をアナログ記録計 (松下通信 VP 654 B) およびデジタル積分計 (タケダ理研 TR-2220) に、あるいはミニコンピュータのインターフェイスに切り換え接続する。P2 は外部信号により切り換え可能な二つの電位設定用ポテンシオメーターを備えている。P3 は電位走査装置を備えており、外部信号により電位走査、検出、停止、保持回路が起動される。電位走査速度の範囲は $0.1 \sim 500 \text{ mV/s}$ 、走査可能な電圧は最大 1.2 V である。また走査電圧検出出力端子を備えている。

タイマープログラムコントロールユニット：濃縮時間、遅延時間、保持時間、洗浄時間設定用の四つのタイマーと諸機能起動用リレーが組み込まれている。あらかじめ設定されたタイミングチャートにしたがって各ポテンシオスタットの電位、記録計、積分計などを自動制御することができる。オンライン分析の場合には、インターフェイスを通してコンピュータに接続される。

コンピュータ制御部：ミニコンピュータには日立製作所 HITAC-10 を使用、インターフェイスは自作した。アナログ/デジタルコンバーター (A/D) として $1 \text{ MHz}/10 \text{ V}$ の V/F コンバーターと 20bit カウンターを使用しているため、 $50 \text{ pA} \sim 50 \text{ mA}$ の広いダイナミックレンジを有していることと S/N 比の低い特徴を有している。

2.3 操作法

図 2 において、あらかじめ窒素ガス通気によって除酸素された

キャリアー (支持電解質溶液) はセル 1 で電解精製されたもの、除酸素された試料溶液と混合される。この支持電解質を加えられた試料溶液は、セル 2 において妨害となる前放電物質を電解除去される。ついでセル 3 において一定時間コン跡目的成分が電解濃縮される。濃縮時間が終るとセル 3 の電位は正側に走査され濃縮された金属を陽極溶出させる。溶離された目的成分はセル 4 でクーロメトリー検出される。このさい、セル 4 に流れる電解電流がセル 3 の溶出電位に対して記録されクーロポテンシオグラムが得られる。また、この曲線のピーク面積、すなわちセル 4 の電解電流を積分することにより目的成分を絶対定量する。これらの全操作は、タイマーリレー回路、またはコンピュータによって自動化されている。

本報では、実試料として海水を扱うが、その場合、海水自体が高塩分試料溶液であり支持電解質添加の必要がないためセル 1 は使用しなかった。

3 結果および考察

3.1 鉛標準溶液の分析結果

図 4 は 0.1 mol dm^{-3} 酢酸- 0.7 mol dm^{-3} 塩化ナトリウムキャリアー中の $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 鉛標準試料のオンライン分析におけるコンピュータ出力を示している。クーロポテンシオグラムは D/A 変換されたのち、正規化されてアナログ記録計に出力される。Pulse 1 は試料番号、Pulse 2 は感度を示すアナログ記号である。対応する分析条件と分析結果はテレタイプに打ち出される。すなわち、試料番号：No. 3、濃縮時間：5 min、流速： $4 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、濃縮電位： -0.85 V vs. SSE 、電位走査速度： 2 mV/s 、電位走査幅： 0.305 V 、定量濃度： $4.95 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ およびピーク電位： -0.545 V vs. SSE などである。

同上の分析においてくり返し結果は表 1 に示すように、3 回のシリーズ、合計 60 回の定量結果の平均値として $5.03 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 、相対標準偏差 5% を得た。シリーズ 1 とシリーズ 2~4 の値を比較してみれば明らかなように、セル 1 を -0.85 V vs. SSE にたもつことによってキャリアー中の不純物としての鉛は完全に除去される。このように定量値の確度の高いことは、コン跡分析

Fig. 4 Typical computer output for the determination of trace lead ion

(A): Stripping coulopotentiogram of Pb^{2+}

(B): Printout of the analytical conditions and results

Table 1 Analytical results of trace lead standard samples

Sample: $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pb}^{2+}$ in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$, Carrier: $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH} + 0.7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, Flow rate: $4 \text{ cm}^3/\text{min}$, Concentration time: 5 min, Concentration potential: -0.85 V vs. SSE

Series No	Number of samples	Concn of lead found ($\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$)		Potential of Cell 1 (V vs. SSE)
		Mean	σ	
1	12	6.9 ₆	0.2 ₇	-0.45
2	25	4.9 ₇	0.2 ₂	-0.85
3	24	5.0 ₇	0.2 ₁	-0.85
4	11	5.0 ₈	0.1 ₈	-0.85
2~4	60	5.0 ₈ ^{a)}	0.2 ₁ ^{a)}	-0.85

a) Average of 60 overall determinations.

における絶対定量の優位性を示唆するものと考えられる。

3.2 トレース量鉛の定量における共存銅の妨害除去

0.1 mol dm^{-3} 酢酸- 0.7 mol dm^{-3} 塩化ナトリウムキャリア中での $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の銅(I)イオンおよび鉛(II)イオンのクロポテンシオグラフ的還元半波電位は、それぞれ -0.32 V と -0.55 V vs. SSE であり、また同キャリア中での $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ の銅および鉛の酸化溶出ピーク電位はそれぞれ -0.26 V および -0.54 V vs. SSE である。同レベルでの共存の場合には十分同時分析が可能であるが、銅イオンが多くなると負誤差を生じる傾向がある。

本法ではこのような場合に、セル2をフィルターセルとして使用することにより前放電物質である銅イオンの妨害を除去することができる。表2はフィルターセルの効果を示しているが、銅イオンが $5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の高濃度になると電析量が過剰となり負誤差を与える。海水試料のように銅、鉛イオンが希薄な場合には10倍程度の銅イオンの共存は鉛イオンの定量を妨害しないことがわかった。

3.3 海水中のトレース量鉛の分析条件

図5に海水中のトレース量鉛の分析のための各カラムセル、C2, C3, C4の電極電位および記録制御のためのタイミングチャートを示す。すなわち T_0 で分析が開始され、フィルターセルC2の電位は -0.475 V vs. SSE に規制されて海水中の銅イオンが除去されたのち濃縮セル、C3において鉛イオンが -0.9 V vs. SSE で電解濃縮される。 T_1 で濃縮が終了し、C2の電位は -0.9 V vs. SSE に切り換り鉛イオンをカットする。この間 T_0 - T_1 が濃縮時間である。

T_1 から T_2 にいたる1分間の遅延時間のうち、 T_2 でC3の電位が正電位方向へ、 2 mV/s で走査されC3に電析した鉛を溶離する。電位走査は T_3 すなわちC3の電位が -0.55 V vs. SSE になると停止するが、同電位を T_4 まで2分間保持し鉛の溶出を完全に行なう。この保持時間はまた、C3-C4間のデッドボリュームに基づく遅延時間も考慮している。 T_4 - T_5 はつぎの分析のための準備時間、すなわちC2の電位はふたたび -0.475 V vs. SSE に切り換えられ、溶出の間にカットした鉛を溶出させるためのクリーニング時間(5分間)である。 T_5 でC3は濃縮電位である -0.9 V vs. SSE となり、つぎの分析サイクルへと移る。

Table 2 Effect of copper on the determination of trace lead

Sample: $6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pb}^{2+}$ in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$

Analytical conditions are the same as those in Table 1.

Concn of Copper added ($\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$)	Concn of lead found ($\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$)	σ ($\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$)
0	6.0 ₂	0.4 ₁
5.0	5.9 ₄	0.1 ₉
15.0	5.9 ₉	0.2 ₇
50.0	5.1 ₇	0.2 ₁

Fig. 5 Timing chart for the determination of lead in sea water

T_0 : Concentration start, T_1 : Concentration end, T_2 : Scan start, T_3 : Scan end, T_4 : Cleaning start, T_5 : To next analysis

Fig. 6 Coulopotentiograms of copper and lead in sea water

(A): Without separation

(B): After elimination of copper

Sample: Sea water sample A, Flow rate: $4 \text{ cm}^3/\text{min}$, Concentration time: 60 min, Concentration potential: -0.9 V vs. SSE , Scanrate: 2 mV/sec , Scan range: $+0.625 \text{ V}$ for (A), and $+0.375 \text{ V}$ for (B)

3.4 海水中の銅、鉛のクーロポテンシオグラム

白浜沖海水を採水後、ただちにろ過して 0.1 mol dm^{-3} 酢酸酸性とした試料 (Sample A) の分析結果を図 6 に示す。図 6 (B) は、図 5 のタイミングチャートにしたがって (濃縮時間 60 分) 分析して得られた鉛のクーロポテンシオグラム (C3 の走査電位と C4 の還元電流を直接 2 ペン記録計で記録した) と定量結果を示している。定量結果は上段より電気量 ($46.2 \mu\text{C}$)、モル濃度 ($1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$) および存在量 (0.21 ppb) 換算で表示されている。これに対して図 6 (A) は、濃縮期間中のフィルターセルの電位を -0.2 V vs. SSE とし、さらに、C3 の電位走査を -0.275 V vs. SSE まで行なって銅、鉛を同時分析した場合のクーロポテンシオグラムを示している。

3.5 海水におけるろ過可能な銅と鉛の存在量と pH との関係

従来報告されている海水中の鉛の定量値については、測定者によって幅広いバラツキがある。著者らは、それが存在状態の差によるものと考え、海水の前処理の影響について検討した。図 7 は同じ海水についてろ過する前の酸処理における pH と銅、鉛の定量値との関係を示している。つまり銅、鉛ともに酸性にするほどろ過可能な量が増加することがわかる。

すなわち鉛について、 0.3 ppb 相当の酢酸可溶性鉛、 0.5 ppb 相当の 0.01 mol dm^{-3} 塩酸可溶性鉛、 0.6 ppb 相当の 0.1 mol dm^{-3} 塩酸可溶性鉛がそれぞれ別々に存在することを示している。ろ過海水についての定量値 0.2 ppb は、陽極溶出ボルタンメトリー法による Nürnberg の測定結果⁵⁾ ($0.45 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過後 pH 2 の塩酸酸性とする) とほぼ対応している。これに対して 0.1 mol dm^{-3} 塩酸でろ過される量 1.6 ppb は石橋らの報告値⁶⁾ $1 \sim 2 \text{ ppb}$ に近いが、これはほぼ総鉛量に近いと考えられる。鉛の存在状態についての考察は、現在さらに多くの試料についての分析結果をもとに検討中であり、いずれ改めて報告する予定である。

Fig. 7 Effect of acidification before filtration on the amounts of filterable species of copper and lead in sea water

○ : Lead, + : Copper

Sample A : pH 8.2 without pretreatment

Sample B : pH 3.2 with CH_3COOH

Sample C : pH 2 with HCl

Sample D : pH 1 with HCl

本研究は文部省科学研究補助金 (特定研究 I) の助成を受けて行なったものであることを付記する。

- 5) H. W. Nürnberg, P. Valenta, L. Mart, B. Raspor, L. Sipos, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 282, 357(1976).
- 6) M. Ishibashi, "Distribution and Regular Relationships of Quantities of Chemical Elements in Sea Water Including So-called Nutrient Elements", *Proceedings, International Conference on Oceanography*, p. 83~92 (1968) Moscow USSR.

Special Article on

Sensors in Chemistry

A Coulopotentiographic Analyzer System Using a Glassy Carbon Column Electrode as a Sensor —Automatic Trace Analysis of Sub-ppb Level Copper and Lead in Sea Water—

Ryuji NAKATA, Satoshi OKAZAKI and Taitiro FUJINAGA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University;
Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan

A newly developed coulopotentiographic (CP) analyzer system was found to be useful for the automatic analysis of hydrosphere environment for metal ions at the sub-ppb level. This CP system is composed of four flow cells with glassy carbon grains for the purification of the carrier solution, for the elimination of disturbing components, for the pre-concentration and selective stripping of the trace metals, and for the detection of the eluted metal ions. A mini-computer was successfully utilized not only as an operating controller but also as a data processor.

The determination of copper and lead ions in sea water with or without pre-treatment was

made automatically by means of this system. The samples were taken in surface water 7 km off Shirahama with carefully cleaned and conditioned polyethylene containers. Within one hour after sampling, the samples were pre-treated in different manners. The relationships between the amounts of the filterable species of copper or lead and the pH at acidification before filtration were investigated.