— 論 文 —

(日本化学会誌, 1982, (5), p.779~784)

© 1982 The Chemical Society of Japan

アルカリ性溶液中における金属イオンの クロポテンシオグラフ的挙動

(1981年9月19日受理)

中田隆二**・今北 毅・岡崎 敏・藤永太一郎*

クロメトリーに基づく電気分析法, クロポテンシオグラフィーによりアルカリ性溶液中での重金
属イオンの電解挙動ならびに定量性について検討した。電極反応が非可逆であっても適切な電位を印加
すれば電解は定量的に起こり, すべての金属について絶対定量が可能となる。水酸化ナトリウム溶液中
での銅(II)の還元について通常のパルタンメトリーと異なる挙動を見だし, リングディスク電極やダ
ブルセル法などの検討からカラム電解においては銅(I)が安定に溶存することを示唆した。定量性につ
いては, $10^{-6}\text{mol dm}^{-3}$ 以上の金属に関して直接絶対定量が可能であり, それより低濃度の金属につ
いてもアノードックストリップ法を併用すれば絶対定量が可能である。例としてアンモニア緩衝液
中でのカドミウムの定量が検討された。

1 緒 言

近年, フローインジェクション分析法や液体クロマトグラフィーの発達にともない, 検出器としてフロースルー電極を用いる電気分析法が注目されている¹⁾²⁾。原理的にはパルタンメトリー, ポテンシオメトリー, クロメトリーなどに基づいており, 連続自動分析とかモニタリングへの応用といった点でも興味深い。

著者らが開発した迅速カラム電解法に基づく新しい電気化学的分析法, クロポテンシオグラフィーは, Faraday 則に基づいたフロークロメトリーの一種であり, 絶対定量が可能であると同時に測定時間の短縮・高感度高選択性をもつ点で従来のクロメトリーにくらべすぐれている。既報では, その基本的性質, および自動化の試みについて検討した^{3)~6)}。その結果, 酸性溶液中での各種金属イオンの電解挙動が明らかになり, とくに微量の鉛が精度よく絶対定量されることがわかった。また, トレース分析への応用として海水中の銅・鉛の定量も試みられた⁷⁾。

本論文では, 本法の適用範囲を広げるために, おもにアルカリ性溶液中での各種金属イオンのクロポテンシオグラフ的挙動を

調べ, その性質について議論した。支持電解質としては金属イオンの安定性を考えて 1mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム, 1mol dm^{-3} アンモニア緩衝液, および, 0.5mol dm^{-3} 酒石酸ナトリウムを選んだ。とくに 1mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム中の銅(II)イオンの還元について特異的挙動を見だし, パルタンメトリーとの比較によりその還元挙動について考察を加えた。また, 微量カドミウムの定量についても検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

金属イオンの標準溶液は, 銅, 鉛, および, 亜鉛については金属を硝酸で溶解し, その他の金属についてはそれぞれ特級の塩を純水に溶解して $10^{-2}\text{mol dm}^{-3}$ の溶液を調製した。支持塩はいずれも市販特級試薬をそのまま使用し, 希釈に用いた純水はイオン交換水を再蒸留したものである。

2.2 装置および操作法

測定に用いたグラッシーカーボン(GC)カラム電極は既報⁷⁾と同じものであり, 銀・塩化銀電極(SSE)を参照電極としている。作用電極であるGCと対極室は通常バイコルガラスによって隔てられているが, アルカリ溶液中では破損しやすいため今回は素焼き円筒を隔膜として用いた。対極液には 1mol dm^{-3} 塩化カリウム溶液を 1ml min^{-1} の流速で循環させて用いた。

クロポテンシオグラフの測定は, 既報⁷⁾の装置を用いて行なった。測定のための操作は以下の手順にしたがった。まず, 試料を窒素ガスで除酸素しながら定量ポンプによってカラム電極に送る。測定にさき立ち電極は $+0.4\sim 1.0\text{V}$ vs. SSE の範囲を数回掃引され前処理をうける。その後, 一定流速で試料を流しながらカラム電極の電位をゆっくり掃引し ($0.1\sim 5\text{mV s}^{-1}$), そのとき流れる電解電流を電位に対して記録する。限界電流は通常のポーログラフと同様にして電流電位曲線から求められる。また必要に応じてカラム電極を二つ連結し, 別々に電位を設定するダブ

京都大学理学部化学教室, 606 京都市左京区北白川追分町

** 現在 福井大学教育学部化学教室, 910 福井市文京

1) W. R. Heineman, P. T. Kissinger, *Anal. Chem.*, **52**, 138R (1980).

2) K. Toth, G. Nagy, Zs. Feher, G. Horvai, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **114**, 45 (1980).

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

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

5) T. Fujinaga, S. Okazaki, T. Yamada, *ibid.*, **56**, 225 (1978).

6) T. Fujinaga, S. Okazaki, T. Yamada, T. Sakata, *ibid.*, **55**, 473 (1977).

7) 中田隆二, 岡崎 敏, 藤永太一郎, 日化, 1980, 1615.

Table 1 Coulopotentiographic behavior of metal cations

Metal	Supporting electrolyte					
	1 mol dm ⁻³ NaOH		1 mol dm ⁻³ (NH ₃ +NH ₄ Cl)		0.5 mol dm ⁻³ Na tartrate	
	$-E_{1/2}$ (V vs. SSE)	log-plot slope (mV)	$-E_{1/2}$ (V vs. SSE)	log-plot slope (mV)	$-E_{1/2}$ (V vs. SSE)	log-plot slope (mV)
Cu ²⁺	0.35	52	0.19	56	0.22	70
Cu ⁺	0.65	75	0.66	59		
Tl ⁺	0.85	29	0.89	30	0.89	68
Pb ²⁺	0.93	70	— ^{a)}	—	0.62	47
Cd ²⁺	— ^{a)}	—	1.03	28	0.86	55
Zn ²⁺	1.55	— ^{b)}	1.42	— ^{b)}	1.35	— ^{b)}
Cr ³⁺	0.89	117	0.58	162	0.22	130

Concentration of metal: 10⁻⁴ mol dm⁻³, Flow rate: 2.2 ml min⁻¹, Scan rate: 0.5 mV s⁻¹

a) Insoluble. b) Not measurable.

ルセル法も併用した。

ボルタンメトリーの測定は、GC を使った回転リングディスク電極 (RRDE) を用いて行なった。

3 結果および考察

3.1 各種金属イオンのクーロポテンシオグラフ

通常のボルタンメトリーと同様に、アルカリ性溶液中では水素放電が起こりにくく、より負電位まで測定できる利点があるが、反面、多くの金属イオンは水酸化物などの沈殿を生じやすく電気化学的にも還元されにくくなる。それぞれの支持塩溶液中における使用可能な電位範囲は、1 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム中で +0.6 ~ -1.4 V, 1 mol dm⁻³ アンモニア緩衝液中で +0.7 ~ -1.3 V, 0.5 mol dm⁻³ 酒石酸ナトリウム中では +1.1 ~ -1.3 V であった。各支持塩溶液中での金属イオンのクーロポテンシオグラフの還元における半波電位 ($E_{1/2}$) と log-plot slope 値を表 1 に示した。

Nernst 式が示すように電解生成物が析出金属である場合にはその半波電位は復極剤濃度が小さくなるにつれて負側に移行するし、電位掃引速度の変化によってもかわりうる⁹⁾。クーロポテンシオグラフにおいては電解が瞬時に完了するので限界電流値 i_l (A) と復極剤濃度 C (mol dm⁻³)、流速 f (dm³ s⁻¹) の間につきの関係式がなり立つ。

$$i_l = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt}(n \cdot F \cdot C \cdot V) = n \cdot F \cdot C \cdot \frac{dV}{dt} = n \cdot F \cdot C \cdot f$$

この式で、 Q は電気量、 n は電極反応に関与した電子数、 F は Faraday 定数、 V は電解液の体積を表わす。したがって実測された電流値 i_l 、および流速 f を上式に代入すれば復極剤濃度が検量線をつくることなしに絶対的に決定される。表 1 に示した金属イオンについては電解効率がほぼ 100% であり絶対定量が可能であることがわかった。また、それぞれの還元電位が十分離れていれば複数の金属イオンの同時定量も可能となる。一例として図 1 に酒石酸ナトリウム中での銅、ビスマス、鉛、および、カドミウムのクーロポテンシオグラムを示した。鉛についていえば、電流値が 9.80×10^{-4} A、流速が 5.16×10^{-5} dm³ s⁻¹ であるから濃度は 9.84×10^{-5} mol dm⁻³ と求まり電解が定量的に行なわれていることがわかる。以下、それぞれの金属イオンの電解挙動について述べる。

銅(II)：銅イオンは中性近傍からアルカリ性にかけて水酸化物

Fig. 1 Coulopotentiogram of mixture of copper(II), bismuth(III), lead(II) and cadmium(II) ions in 0.5 mol dm⁻³ Na tartrateConcentration: 10⁻⁴ mol dm⁻³, Scan rate: 1 mV s⁻¹, Flow rate: 3.1 ml min⁻¹

として沈殿するが、強アルカリ性溶液中ではふたたび溶解する。酒石酸ナトリウム溶液中では二電子還元に対応する一段の還元波を示した。アンモニア緩衝液中では銅(I)イオンが安定に存在しうするため、それぞれ一電子還元に対応する二段の還元波を示した。水酸化ナトリウム溶液中では、銅(II)イオンは $\text{Cu}(\text{OH})_2^{2-}$ の形で存在すると思われるが、そのクーロポテンシオグラムは波高比が 1:1 の明瞭な二段の還元波を示した。還元波の形状から第 1 波は溶存種への還元、第 2 波は金属の析出に対応すると考えられた。強アルカリ性溶液中での銅の電気化学的挙動についてはいくつかの研究例があるが、わからない点も多いため後で改めて議論する。

鉛(II)：鉛イオンも銅イオンと同様に中性近傍からアルカリ性にかけて水酸化物として沈殿するが強アルカリ性溶液中では再溶解する。したがってアンモニア緩衝液中では 10⁻⁴ mol dm⁻³ 以上の濃度での測定はできない。酒石酸ナトリウム、水酸化ナトリウム溶液中ではともに二電子還元に対応する非可逆な一段波を示した。

カドミウム(II)：酒石酸ナトリウム、アンモニア緩衝液ともに二電子還元に対応する一段の還元波を示した。水酸化ナトリウム溶液中では水酸化物の沈殿生成により 10⁻⁴ mol dm⁻³ 以上の濃度での測定はできない。カドミウムの定量のさいには硝酸イオンの共存は避けなければならない。硝酸イオンが存在するとカドミウ

Fig. 2 Cyclic coulopotentiograms of chromium(VI) ion in alkaline solution

Concentration: $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, Scan rate: 2 mV s^{-1} ,
Flow rate: 2.3 ml min^{-1}

(1): In $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3 + 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$
(2): In $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$

ムの還元と同時に金属カドミウムによる硝酸イオンの還元が起こるため⁹⁾電流が急激に増大しカドミウムの定量を妨害する。

タリウム(I): ポーラログラフにおいてタリウムイオンは、可逆性がよく、還元電位が支持電解質によってほとんど変化しないことからパイロットイオンとして用いられてきたが、クロポテンシオグラフにおいても用いた3種の支持電解質中で半波電位はほぼ一定となった。

亜鉛(II): どの支持電解質を用いても亜鉛イオンの還元は水素放電と重なるため定量的測定ができなかった。表1中の電位は亜鉛の還元が始まる電位である。

クロム(VI): 還元過程が非常に非可逆なため、どの支持電解質を用いてもゆるやかな傾きをもつ還元波を示した。しかし、電位が十分負になれば三電子還元として電解効率ほぼ100%となり定量できた。クロム(VI)イオンは還元されてクロム(III)イオンとなるがアルカリ性溶液中では水酸化クロム、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が生成し電極に捕集される。したがって十分負の電位で還元したのち、正側に掃引すると再酸化電流が流れるが、還元の際に消費された電気量にくらべると小さくクロムが水酸化物として完全には捕集されていないことがわかった。図2にクロムのサイクリッククロポテンシオグラムを示した。図中、正電位で生じる酸化波が水酸化物の酸化に対応する。

3.2 水酸化ナトリウム溶液中における銅(II)の還元

クロポテンシオグラフの結果と比較するために回転GCディスク電極によるボルタンメトリーの測定もあわせて行なったが、還元電位に関しては、水酸化ナトリウム溶液中の銅を除いてほぼ一致した。図3に水酸化ナトリウム溶液中における銅のクロポテンシオグラムとボルタモグラムを示した。回転電極によるボルタモグラムでは -0.69 V に還元波を示すが -0.3 V 付近より小さな前置波が現われている。

一方、クロポテンシオグラムでは -0.35 , -0.65 V に明瞭な二段波を示し、電流値からみるとそれぞれ一電子還元に対応し

Fig. 3 Electrochemical behavior of copper(II) ion in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ solution

Concentration of Cu^{2+} : $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

(1): Coulopotentiogram, Scan rate: 2 mV s^{-1} ,
Flow rate: 2.5 ml min^{-1}

(2): Voltammogram, Scan rate: 10 mV s^{-1} ,
Rotation number: 600 rpm

Fig. 4 Coulomb-potential curve of copper(II) ion in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ solution

Sample size: $20 \mu\text{l}$ of $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$,
Flow rate: 2 ml min^{-1}

ている。したがって第1波は銅(II)から銅(I)へ、第2波は金属銅への還元と考えられる。このような二段還元波はカラム電極を用いたフローインジェクション法によっても得られる。すなわち、一定量の銅(II)イオンを水酸化ナトリウム溶液キャリアに注入、カラム電極で電解したときの電解効率とカラム電極電位の関係を示したのが図4である。図3のクロポテンシオグラムと同一の曲線が得られ、第1波で銅(I)が定量的に生成していることがわかる。

回転ディスク電極とカラム電極との銅の還元挙動の違いを調べるために RRDE 法による検討を行なった。リング電極の電位を 0 V vs. SSE に設定し、ディスク電極の電位を負側に掃引したときの電流電位曲線を図5に示した。ディスク電流が増加し前置波が生じるとすぐリング電極で酸化電流が流れ還元生成物が再酸化をうけるが main wave が現われるにつれ急激に減少する。このときの捕集率は 0.30 であり、Bruckenstein らの理論式⁹⁾か

8) M.E. Bodini, D.T. Sawyer, *Anal. Chem.*, 49, 485 (1977).

9) W.J. Albery, S. Bruckenstein, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1920(1966).

Fig. 5 Voltammograms of copper(II) ion with RRDE in 1 mol dm⁻³ NaOH solution

Concentration of Cu²⁺: 10⁻⁴ mol dm⁻³,
Rotation number: 600 rpm

(1): Ring electrode, Applied potential: 0V
(2): Disk electrode, Scan rate: 10 mV s⁻¹

Fig. 6 Anodic stripping voltammograms of copper(II) ion with RRDE in 1 mol dm⁻³ NaOH solution

Concentration of Cu²⁺: 10⁻⁴ mol dm⁻³,
Deposition time: 5 min

(1): Disk electrode, Scan rate: 5 mV s⁻¹
(2): Ring electrode, Applied potential: -1.0V

ら計算された値, 0.51 よりかなり小さい。また, ディスク電極電位を -1.0V にたもち金属銅を析出させたのち, 電位を正側に掃引して得られたストリッピングボルタモグラムと, 溶出のさい -1.0V に設定したリング電極で検出した還元電流の変化を図6に示した。

図からわかるように二つの溶出ピークが生じるが第1ピークは第2ピークにくらべて小さく対応するリング電極での還元電流もほとんど生じない。第2ピークに関して捕捉率はほぼ0.5となりディスク電極で生じた銅(II)イオンは定量的にリング電極でつかまれていることがわかる。ところでアルカリ性溶液中での銅の電気化学的挙動に関しては腐食現象の研究の面からいくつかの報告がなされているが, 金属銅の酸化のさいにはおもに酸化銅(I)が電極上に生成するといわれている^{10)~12)}。したがって図6は, ま

ず金属銅の酸化によって表面に Cu₂O 層が生成し, 電極表面がおおわれるため酸化電流が減少するが, より電位が正になると銅(II)イオンへの酸化が始まり, ふたたび酸化電流が流れることを考えれば説明される。

一方, 図5では金属銅への還元にさき立ち小さな前置波がみられること, そこでの還元生成物のリング電極での捕捉率が小さいことを考えあわせると, 銅(II)イオンの還元によって生成した銅(I)イオンは, 一部はそのまま溶存しているが残り Cu₂O として電極上に析出すると考えられる。一方, クーロポテンシオグラフにおいてボルタンメトリーにおける RRDE 法に対応するものとしてダブルセル法が用いられる。すなわち, ディスク電極に対応する一段目のカラムで生成した電解生成物をその後ろに接続した, リング電極に対応する二段目のカラムで再電解して還元生成物についての安定性などの知見を得る方法で, ウランの不均化反応の解析などに応用されている¹³⁾。

図7にダブルセル法による銅のクーロポテンシオグラムを示した。これから明かなように第1セルにおいて第1波のみの還元を行なった場合, 第2セルで電位を掃引すると一つの酸化波と一つの還元波を生じた。このことは第1波の還元生成物が溶存種であり第2セルにはほぼ定量的に移行していることを示す。したがってカラム電解において銅(I)は, Cu₂O として電極上に析出せず溶存していると考えられる。一方, 溶液のアルカリ濃度を変化させる実験から, 第1波, 第2波の還元電位は pOH あたり約 70 mV 負側に移ることがわかった。

以上のことから, 銅(II)イオンのカラム電極における反応機構は次式のように考えられる。

Fig. 7 Coulopotentiograms of copper(II) ion with double-cell in 1 mol dm⁻³ NaOH solution

Concentration of Cu²⁺: 10⁻⁴ mol dm⁻³, Scan rate: 1 mV s⁻¹, Flow rate: 1.4 ml min⁻¹
Applied potential of 1st cell:

(1); +0.2V, (2); -0.5V, (3); -0.7V

- 10) A. Eluard, B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.*, 18, 277(1968).
- 11) S. Fletcher, R.G. Barradas, J.D. Porter, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1960(1978).
- 12) S.M. Abd El Haleen, Badr G. Ateya, *J. Electroanal. Chem.*, 117, 309(1981).
- 13) S. Kihara, *ibid.*, 45, 45(1973).

回転ディスク電極では(1)の反応につづいて(3)の反応

が起こるため、(1)の反応が抑えられ第1波は小さくなるし、カラム電極では(3)の反応がほとんど起こらないため、(1)の反応に基づく第1波が明瞭に生じるものと考えられる。このような電極による反応の違いは、電極面積の違いや電解中の溶液の液性の違いによるものと考えられるが、明確な結論を得るためにはより詳細な検討が必要であろう。

3.3 微量カドミウムの定量

既報⁶⁾で述べたように有利な電解条件を選べば、本法によって $10^{-7}\text{mol dm}^{-3}$ オーダーの鉛イオンの絶対定量が可能となるが、ここではカドミウムの定量について検討した。酸性溶液中ではカドミウムの還元電位付近では水素放電が起こり始めるため残余電流が大きくなり低濃度では正確な定量は困難となる。アンモニア緩衝液中における $5 \times 10^{-6}\text{mol dm}^{-3}$ カドミウムのクロポテンシオグラムを図8に示したが、このような液性でも残余電流の変化は比較的大きく定量は難しくなりやすい。

図8の限界電流値と流速から求められた濃度は $4.88 \times 10^{-6}\text{mol dm}^{-3}$ であり、電解効率は 97.6% とほぼ定量的に電解されることがわかった。また、より感度の向上をはかるためにストリッピング法による定量も検討した。

本法においては、複数個のカラム電極を連結して用いることが可能なため、単一カラムでのストリッピング法で定量が困難な場合にはダブルセル法によって電位走査にともなう容量性電流の変化の影響を受けずに精度よく定量することが可能となる。

図9に示したのはシングルセルおよびダブルセルによるカドミウムのストリッピングクロポテンシオグラムである。この場合にも試料中のカドミウムの全量が電解をうけるから酸化ピークあるいは還元ピークの面積をはかることによって絶対定量が可能となる。図9の曲線(2)の還元ピークから電気量を求めると 4.12 mC になり電解効率は 106.7% と得られた。復極剤が低濃度になるにつれて支持電解質中の不純物の影響が無視できなくなるが、これを避けるためには既報で述べたように⁵⁾、支持電解質精製のセルを用いればよい。

以上のように、本法は種々の液性をもつ試料に対して適用が可能であり、試料の量や目的物質の濃度に応じて注入法やストリッピング法を併用すれば ppb オーダーあるいはそれ以下の金属イオンの絶対定量が可能となる点、ポンプによる送液とカラム電極の電位走査という簡単な操作で測定可能なため自動化が容易である点などを考えあわせると環境分析などに幅広い応用が期待され

Fig. 8 Coulopotentiogram of cadmium ion in 1mol dm^{-3} ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) solution

Concentration of Cd^{2+} : $5 \times 10^{-6}\text{mol dm}^{-3}$, Scan rate: 0.2mV s^{-1} , Flow rate: 3ml min^{-1}

Fig. 9 Anodic stripping coulopotentiograms of cadmium ion in 0.5mol dm^{-3} ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) solution

Sample size: $20\mu\text{l}$ of $10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ Cd^{2+} , Scan rate: 1mV s^{-1} , Flow rate: 2ml min^{-1}

(1): Stripping curve with 1st cell
(2): Stripping curve with 2nd cell

る。また、アルカリ溶液中の銅の還元にみられるように、電解生成物が不安定な場合にカラム電解は有力な生成手段となりうるため、溶液化学の立場からも興味深いと思われる。

(1980年4月, 日本化学会第41春季年会発表)

Coulopotentiographic Behavior of Several Metal Ions in Alkaline Solution

Ryuji NAKATA**, Tsuyoshi IMAKITA, Satoshi OKAZAKI
and Taitiro FUJINAGA*

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

*** Present address : Department of Chemistry, Faculty of Education,
Fukui University ; Bunkyo, Fukui-shi 910 Japan*

A new type of flow-coulometry with potential scanning, coulopotentiography (CP), was used in the study of electrolytic behavior of various metal ions in alkaline solution. Since the working electrode used consists of glassy carbon grains, accessible potential range is rather wide. All ions studied were electrolyzed quantitatively by selecting appropriate potentials. But the reduction-oxidation processes of some metal ions were irreversible. Reduction behaviors of those metal ions, except for copper(II) ion in sodium hydroxide solution, were in accordance with those in voltammetry with a rotating glassy carbon disk electrode. Copper(II) ion in sodium hydroxide solution showed two reduction waves in coulopotentiogram and each reduction proceeded by one electron process per molecule. From the results with double-cell CP, it was suggested that soluble copper(I) species was produced by a column electrolysis. With respect to the quantitative analysis, metal ions of concentrations higher than 10^{-6} mol dm^{-3} were directly determined without preparing any standards, and trace metal ions down to 10^{-7} mol dm^{-3} were also determined by an anodic stripping coulopotentiography with the double-cell. As an example, the determination of cadmium in ammoniacal solution was examined.

~~~~~