— ノ — ト —

(日本化学会誌, 1985, (1), p. 131~133)

© 1985 The Chemical Society of Japan

簡単な電流規制ポーラログラフの試作と接触波の観測

(1983 年 12 月 20 日 受理)

加藤 中英*・松井 治人・中埜 邦夫

1 緒 言

ポーラログラフ接触波は通常の電位規制法による測定が広く行なわれ、多くの報告がなされている¹⁾。著者らも V(III)-EDTA²⁾ およびその類似錯体の硝酸イオンによる接触波を報告して来た^{3)~5)}。それに対して、電流規制法では極大抑制剤が存在しなくても極大あるいは極小現象を生じないこと、また電気毛管零点より負側では滴の成長とともに正側に電位が移動するため、充電電流がある程度相殺されるなどの特長がある⁶⁾。しかし、後放電物質の電極反応の可逆、非可逆により電流値が異なることが知られており⁶⁾、通常 ECE 反応がみられる場合などの測定にはほとんど用いられなかった。接触波の測定においても、チタン(IV)とヒドロキシルアミンの簡単な報告がみられるだけで、電位規制法の場合と差がみられない、と述べられているに過ぎない⁷⁾。そこで、以前に電位規制法で酢酸緩衝液中の V(III)-EDTA と硝酸イオンによる接触波を測定³⁾したので、今回電流規制ポーラログラフを自作し、V(III)-EDTA の硝酸イオンによる接触波を観測し、電位規制法の場合と比較した。

2 実 験

2.1 試薬と装置

エチレンジアミン四酢酸塩 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$) は同仁化学製を、他の試薬は市販の特級品を用いた。

0.1 mol·dm⁻³ 酸化硫酸バナジウム(IV)の硫酸酸性溶液を窒素気流中で亜鉛アマルガムを用いて、バナジウム(II)まで還元したのち、空気酸化してバナジウム(III)とした。この溶液を窒素雰囲気下で保存液とした。この溶液適量を、あらかじめ除酸素してある配位子 (0.01 mol·dm⁻³ EDTA) と支持塩を含む溶液に加えて、測定溶液とした。カリウム塩を支持塩としたときには水酸化カリウムで、アンモニウム塩を支持塩としたときにはアンモニ-

ア水で、pH を調節した。

電流規制ポーラログラフは演算増幅器で図 1 のように組んだ。電流の時間変化の大きさ (di/dt) は演算増幅器 C の入力抵抗 R_2 を切り換えて変化する。本装置では $di/dt = 3.29 \times 10^{-8} \mu\text{A/s}$ 以上で可能である。電解槽は H 形セルを使用し、作用極は滴水銀電極、対極は飽和カロメル電極を用いた。pH は東亜電波 HM-5 B で測定した。恒温槽温度は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。

2.2 実験方法

まず、V(III)-EDTA の拡散電流 (i_d) を求め、つぎにこの溶液に硝酸イオンを加え、窒素でかきまぜたのち、接触電流 (i_c) を記録した。実験から得られた (i_c/i_d) を近似式⁸⁾に代入して、 χ を求めた。

$$i_c/i_d = \sqrt{(1.16\sqrt{\chi})^2 - 0.2\sqrt{\chi} + 1.0} \quad (1)$$

この χ の値を硝酸イオン濃度 ($[\text{NO}_3^-]$) と滴下時間 (t_d) で割って、酸化反応の速度定数, k_{obs} , を得た。

$$k_{\text{obs}} = \frac{\chi}{[\text{NO}_3^-] \cdot t_d} \quad (2)$$

本実験において、限界電流 i_l はポーラログラムの変曲点とみなされる点と支持電解質のみの場合の同電位の点との差から求めた (図 3 参照)。

3 結果と考察

3.1 支持電解質のポーラログラムへの影響

前記の電流規制ポーラログラムを用いて、硝酸カドミウムの溶液を測定したところ、プラトーは明瞭にあらわれ、限界電流値 i_l は求めやすかった。電流規制法では、後放電物質の電極反応の可逆・非可逆により電流値が異なるので、支持電解質を塩化カリウム (可逆)、塩化アンモニウム (非可逆) とした場合について、

Fig. 1 Circuit diagram of current scanning polarograph

Operational amplifiers A, B, C: LF 356

$$E_2 = \frac{-E_1}{C_1 R_1} t, \quad i = \frac{E_2}{R_2} = \frac{-E_1 t}{C_1 R_1 R_2}$$

8) C. Nishihara, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 51, 287(1974).

立教大学理学部化学教室, 171 豊島区西池袋

- 1) Stal'G. Marianovskii, "Catalytic and Kinetic Waves in Polarography", Plenum Press, New York (1968) p. 17.
- 2) Ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetatovanadium (III) complex.
- 3) N. Kato, K. Tanaka, K. Nakano, *J. Electroanal. Chem.*, 投稿中.
- 4) 加藤中英, 田中一好, 中埜邦夫, *Rev Polar.*, 21, 120 (1975).
- 5) 加藤中英, 田中一好, 中埜邦夫, *ibid.*, 22, 73(1976).
- 6) 藤永太郎, 伊豆津公佑, "微量分析法 (新分析化学講座)", 共立出版 (1960) p. 96.
- 7) 伊豆津公佑, 日化, 82, 1503(1961).

カドミウムイオンの検量線を求めたところ、よい直線性を示し、塩化カリウム支持電解質の方が傾斜は小さく、その比は 0.881 となり、理論値 $i_{rev.}/i_{irr.}=635/708=0.897^9)$ にほぼ近い値となった。

3.2 V(III)-EDTA の電流規制ポーラログラフィー

V(III)-EDTA の電気化学的挙動について、電位規制法による結果はすでに報告した¹⁰⁾。今回は支持電解質を塩化アンモニウム-アンモニアと塩化カリウム-水酸化カリウムとした場合の電流規制法の挙動を検討した。塩化アンモニウムでは pH 6~10、塩化カリウムではおよそ pH 5~11 の範囲で測定したが、 i_d はいずれも pH 変化に依存せず、一定値を示し、塩化カリウムの方が小さく、その比は 0.918 で可逆・非可逆の差がみられた。また、pH 10 で、V(III)-EDTA の検量線を求めたところ、両者ともによい直線性を示し、その傾斜の比は 0.905 となり、上記 3.1 の結果と一致した。

つぎに、緩衝液中の挙動を調べるため、支持電解質として、酢酸アンモニウム緩衝液¹¹⁾と酢酸カリウム緩衝液¹²⁾を用いて、およそ pH 5~10 の範囲で検討した。その結果を図 2 に示す。

酢酸アンモニウムの場合、pH < 6 では i_d は pH に依存せず一定値を示したが、pH をさらに大きくして行くと、 i_d は約 10% 小さくなりほぼ非可逆から可逆への移行に相当する変化がみられた(曲線 a)。この変化は、酢酸イオンの存在に起因すると思われるが、その機構は不明である。

酢酸カリウムの場合(曲線 b)は、pH < 6 では i_d は一定値を示したが、 i_d の値は酢酸アンモニウムの場合との差がなかった。このことは、塩化カリウムの場合と異なるが、酢酸カリウムの場合は緩衝性があるので、水素イオンが未解離の酸から補給され、水素イオンがカリウムイオンに代わり、後放電物質となったため

Fig. 2 pH-dependence of wave heights of V(III)-EDTA

Supporting electrolyte :

- , $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (curve a)
- , $\text{KCl}-\text{CH}_3\text{COOK}$ (curve b)

- 9) T. Fujinaga, K. Izutsu, *J. Electroanal. Chem.*, 4, 287(1962).
- 10) N. Kato, K. Tanaka, K. Nakano, *ibid.*, 149, 83 (1983).
- 11) 酢酸, 酢酸アンモニウムと塩化アンモニウムを含む溶液.
- 12) 酢酸, 酢酸カリウムと塩化カリウムを含む溶液.

と考えられる。pH > 9 では、塩化カリウムの場合と同様、後放電物質が可逆の挙動を示した。しかし、 $6.5 < \text{pH} < 9$ の範囲内に極大を示したのは理由はわからないが、この場合も酢酸イオンの存在がなんらかの影響を与えているものと思われる。

Fig. 3 Catalytic waves in current scanning polarography

pH 6.1

- 1) : Supporting electrolyte only, $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CH}_3\text{COONH}_4$,
- 2) : 1) + $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$,
- 3) : 1) + $0.88 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ V(III)-EDTA}$
- 4) : 3) + $4.86 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$,
- 5) : 3) + $9.71 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$

Fig. 4 Variation of rate constants by the nitrate ion concentration

- ● ○ ● ▲ : Current scanning polarography and
- ○ ▲ : conventional polarography
- ● : $\text{KCl}-\text{CH}_3\text{COONa}$, NaNO_3 ,
- ○ : $\text{KCl}-\text{CH}_3\text{COOK}$, KNO_3
- ● : $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4NO_3
- △ ▲ : $\text{KCl}-\text{KOH}$, KNO_3
- ▲ ▲ : $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$, NH_4NO_3

3.3 V(III)-EDTA の硝酸イオンによる接触波の測定

pH 6.1 以下において, 支持電解質を酢酸アンモニウムと酢酸カリウムとした場合について接触波を測定した¹³⁾。一例を図3に示す。両支持電解質中の接触波から, 酸化反応の速度定数, k_{obs} を求めたところ, 図4の曲線1に示すように両者の間に明瞭な差はみられず, 硝酸イオン濃度の増加とともに k_{obs} の値が小さくなった。この関係曲線(曲線1, 2)は pH 6.1 以下で pH 減少とともに下降し, 電位規制法の場合³⁾と同様になった。これらのことから, この範囲において, V(II)-EDTA の酸化反応において, 硝酸イオンの分解機構が pH と硝酸イオン濃度に依存するものと考えられた。

pH 10.3 で測定したとき, 塩化アンモニウム(非可逆)と塩化カリウム(可逆)を支持塩とすると, 後者の i_e は前者の約2倍となった。この大小関係は支持電解質の可逆・非可逆の関係と逆であり, その差も大きいものであるが, これらの値から k_{obs} を求めたところ, 塩化カリウムの場合は図4曲線3に示すように, 硝酸イオン濃度が大きくなると, 小さくなる傾向を示した。塩化ア

ンモニウムの場合には, 塩化カリウムの場合より小さく, しかも硝酸イオン濃度に k_{obs} はほとんど無関係に一定値を示した。これらはいずれも電位規制法の場合と同じであった。このことから, 塩基性では, 硝酸イオンの分解機構にアンモニアが関与し, k_{obs} が小さくなったと考えられる。

4 結 語

電流規制法では塩化カリウム(可逆)の場合と塩化アンモニウム(非可逆)の場合, すなわち後放電物質の可逆性によって, 電解電流(i_d と i_e)は異なり, これから求めた k_{obs} も異なった。この違いは可逆・非可逆の違いによるもののように思えるが, しかし, ここで得られた k_{obs} は電位規制法で得られた同じ電解質における値とおおの一致した。したがって, k_{obs} の違いは可逆・非可逆の差ではなくて各支持電解質における, 接触反応機構の違いによるものと考えられる。

電流規制法で反応速度定数 k_{obs} を求める場合, 拡散電流 i_d , と接触電流 i_e の測定のさいの後放電物質の可逆性が異なると正しい値を求めることはできないが, この点を注意すれば k_{obs} を求める方法として電流規制法を採用して差し支えないことが判明した。

13) pH 6.1 以上になると図2に示すように限界電流が i_d のみであるか否か不明であったので, 接触波の観測は行わなかった。

A Simple Current Scanning Polarograph and Its Application to the Measurement of Catalytic Wave of (Ethylenediamine-tetraacetato)vanadium(III) Complex with Nitrate Ion

Nakahide KATO*, Haruto MATSUI and Kunio NAKANO

Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University;
Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171 Japan

As polarographic behavior of catalytic wave by controlled current method has been rarely investigated, a current scanning polarograph was constructed and catalytic wave of vanadium(III)-EDTA was measured for comparing it with the result which was already obtained by using conventional polarograph. Although diffusion and catalytic currents (i_d and i_e) were influenced by the reversibility of the supporting electrolyte as shown in theory, the rate constant, k_{obs} , of the redox reaction between vanadium(II)-EDTA and nitrate ion was in agreement with that obtained by ordinary polarography. So, it may be allowed to use a current scanning polarograph for the measurements of catalytic phenomena in polarography.