(日本化学会誌, 1989, (2), p.299~301)

© 1989 The Chemical Society of Japan

方形波ポーラログラフィーによるリボフラビンの 吸着ストリッピングボルタンメトリー

(1988 年 7 月 28 日 受理)

澤本 博道*・桂木 浩文

1 緒 言

環境試料中の重金属の分析には、ヨーロッパやアメリカなどではアマルガム生成反応を濃縮に利用するアノードックストリッピングボルタンメトリーがよく用いられている。アマルガム生成反応のかわりに吸着を濃縮に用いると、有機物の高感度分析が可能であり、すでに多くの有機物の定量が、報告されている^{1)~7)}。著者はリボフラビンの吸着ストリッピングボルタンメトリーに関する基礎的検討を報告した⁸⁾。今回は方形波ポーラログラフィーを用いて感度向上と実試料中のリボフラビンの定量を試みた。

2 実 験

吊下水銀滴電極は Metrohm 社製 E 410 型を用いた。その表面積は $1.41 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ であった。用いた方形波ポーラグラフは扶桑製作所製 311 型と 333 型であった。アノードックストリッピングにおいては、ロイコフラビンが吸着する電位 (-0.65 V vs. SCE) において溶液をかきまぜながら濃縮した。1 分間休止期間を取った後、電位を正に掃引して酸化電流を測定した。カソードックストリッピングにおいては、吸着濃縮は通常 0 V で行なった。

3 結果と考察

前回⁸⁾の報告においては、支持電解質には、 0.1 M 酢酸アンモニウム ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を用いた。支持電解質の種類と濃度は吸着にも電荷授受反応にも大きな影響を与えるので、今回は種々の支持電解質を用いて検討した。酢酸ナトリウム、塩化アンモニウム、

塩化カリウム、酢酸アンモニウムなどを用いて検討した結果、 0.1 M 酢酸ナトリウムが最高のピークを示した。酢酸ナトリウムの濃度の影響を検討すると、 0.1 M が最高であった。カソードックストリッピングでも同様であったので、以下支持電解質としては、 0.1 M 酢酸ナトリウムを用いた。

濃縮電位の影響を検討すると (図 1), 前回⁸⁾はアノードックストリッピングの感度がカソードックストリッピングよりも優れていたが、今回はカソードックストリッピングの感度が 20

Fig. 1 Effect of preconcentration potential on peak height

Concentration of riboflavin in 0.1 M sodium acetate : $0.1 \mu\text{M}$; preconcentration time : 5 min ; (●) : Anodic stripping ; (○) : Cathodic stripping

Fig. 2 Effect of preconcentration time on peak height

Concentration of riboflavin in 0.1 M sodium acetate : (1) 0.2 ; (2) $0.1 \mu\text{M}$; (●) : Anodic stripping ; (○) : Cathodic stripping

高知大学教育学部, 780 高知市曙町

- 1) J. Wang, "Stripping Analysis", VCH Publishers, Florida (1985) p. 61.
- 2) A. G. Fogg, A. A. Barros, J. O. Cabral, *Analyst*, **111**, 831(1986).
- 3) E. Palecek, P. Boublikova, F. Jelen, *Anal. Chim. Acta*, **187**, 99(1986).
- 4) M. Kopanica, V. Stara, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **214**, 115(1986).
- 5) R. Kalvoda, *ibid.*, **214**, 191(1986).
- 6) J. M. F. Alvariz, A. C. Garcia, A. J. M. Ordieres, *ibid.*, **225**, 241(1987).
- 7) J. Wang, M. S. Lin, V. Villa, *Analyst*, **112**, 1303 (1987).
- 8) H. Sawamoto, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **186**, 257(1985).

倍上昇したためにアノードックストリッピングよりもカソードックストリッピングの感度がよかった。最適濃縮電位は -0.65 V (アノードックストリッピング), 0 V (カソードックストリッピング) であった。濃縮時間の影響を調べると (図 2), 5 分まではピーク電流は増大したが, その後濃縮時間が増すとともにピークは小さくなった。このような現象は前回⁹⁾はカソードックストリッピングでは見られたが, アノードックストリッピングではみられなかった。通常吸着平衡のために, 濃縮時間が一定以上になると, ピーク電流が一定になる場合が多い。しかし, ここでは濃縮時間の増加とともに逆にピークが小さくなるという異常現象が見られる。リボフラビンやロイコフラビンの吸着で, 疎水基の方が水銀電極の方にあり, 酸化・還元を受けるところは親水基の方にあるので, 電極から遠く, あまりきちんと吸着すると, 自己妨害⁹⁾のために, 電荷授受反応が阻害されるためであると考えられる。そこで 5 分を最適とした。

電位掃引速度の影響を検討すると, 5 mV/s までは掃引速度の増加とともにピーク電流も大きくなるが, 5 mV/s を越えると逆にピークは低くなるので, 5 mV/s を最適とした。交流ポーラログラフの理論¹⁰⁾では交流波振幅に比例してピークは大きくなる。方形波振幅の増加とともに 50 mV まではほぼ直線的にピーク波高は増大するが, 100 mV を越えると逆に減少し, またピークの幅が広がってくるので, 50 mV を最適とした。交流ポーラログラフでは通常 $10\sim 30\text{ mV}$ ぐらいを用いることが多いが, 感度を上げるために 50 mV を最適とした。ピーク波高は方形波周波数に正比例した。これによると周波数が大きいほどピーク電流は大きくなるが, 基底電流も増加するので, S/N 比を考えると, むしろ低周波が望ましく, 25 Hz を最適とした。測定時刻の値を大きくするとリボフラビンのピークも, 支持電解質のみの電流値も小さくなる。 S/N 比を考えると, Sample Time 3 が適当である。温度の影響を検討すると, 25°C をピークにして, それよりも高くても低くてもピークは減少したので 25°C を最適とした。

以上, アノードックストリッピングについて求めた最適条件により求めた検量線は 100 nM までほぼ直線である。相対標準偏差は 4.3% (50 nM) で, 検出限界は 1 nM であった。妨害物質の影響を調べると, $20\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $1\text{ }\mu\text{M Cd}^{2+}$, $1\text{ }\mu\text{M Pb}^{2+}$, 0.1

Fig. 3 Cathodic adsorptive stripping voltammogram of riboflavin in a soft drink

1: 0.01% soft drink, 2: $1+0.1\text{ }\mu\text{M}$ riboflavin in 0.1 M sodium acetate

$\mu\text{M Zn}^{2+}$, $1\text{ }\mu\text{M}$ 硫酸ドデシルナトリウム, 10 nM Ni^{2+} , 10 nM Cu^{2+} はリボフラビンのピークに影響を与えなかった。

カソードックストリッピングにおいて, 最適条件 (濃縮電位 0 V 以外はアノードックストリッピングと同じ) による検量線は 100 nM まで直線であった。相対標準偏差は 2.2% (50 nM) で, 検出限界は 0.5 nM であった。 $1\text{ }\mu\text{M}$ 硫酸ドデシルナトリウム, $1\text{ }\mu\text{M Cd}^{2+}$, $1\text{ }\mu\text{M Pb}^{2+}$, $0.1\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$, $20\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, 10 nM Ni^{2+} は 50 nM のリボフラビンの定量を妨害しなかった。

実試料として清涼飲料水を分析した。清涼飲料水 $2.5\text{ }\mu\text{l}$ を 25 ml のメスフラスコにとり, これに支持電解質を加えて測定した。その結果を図 3 に示す。清涼飲料水は種々の物質を含むが, 10000 倍に希釈されているので, そのまま測定することができる。この結果, この清涼飲料水は 58 mM のリボフラビンを含むことが明らかになった (標準添加法で定量)。本法の開発により, 微量ではない物質も, 希釈することにより, 妨害物質の影響を受けずに定量することができた。

9) E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **52**, 355(1974).

10) A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York (1980) p. 333.

Adsorptive Stripping Voltammetry of Riboflavin by Square Wave Polarography

Hiromiti SAWAMOTO* and Hirofumi KATSURAGI

Faculty of Education, Kochi University; Akebono-cho, Kochi-shi 780 Japan

Two stripping methods of analysis of riboflavin were proposed by square wave polarography in which preconcentration is achieved by the adsorption of riboflavin or its reduced form. The supporting electrolyte used was 0.1 M ammonium acetate, the preconcentration potentials were -0.65 V (anodic stripping) and 0 V (cathodic stripping). Preconcentration time was 5 min, and scan rate was 5 mV/s. Square wave amplitude and frequency were 50 mV and 25 Hz, respectively. Sample time was 3 in 10 and temperature was 25°C . Calibration curves for anodic and cathodic stripping were linear up to 100 nM. The detection limits were 1 nM (anodic stripping) and 0.5 nM (cathodic stripping). Riboflavin in a soft drink was determined by the proposed cathodic stripping method.