

Monograph **モノグラフ**



電気化学分析装置ガイド
ボルタンメトリー&ポーラログラフ入門
Introduction to Polarography and Voltammetry

Univ. -Prof. Dr. Günter Henze

電気化学分析装置ガイド

ボルタンメトリー&ポーラログラフ入門

Introduction to Polarography and Voltammetry

Univ. -Prof. Dr. Günter Henze

目次

1. 用語解説	5
2. 直流法	7
3. パルス法	11
4. 交流法	17
5. ストリッピング法	19
5.1 アノードックストリッピングボルタンメトリー	20
5.2 カソードックストリッピングボルタンメトリー	30
5.3 吸着ストリッピングボルタンメトリー	33
5.4 ストリッピングクロノポテンシオメトリー	43
6. 測定装置	49
7. サンプル前処理	53
8. 表	56
9. 参考文献	60

1. 用語解説

ポーラログラフイー、ボルタンメトリーは、電気化学セル内の電流電圧を測定することによって行う分析方法の名称です。分析の手がかりとなる信号は電流（通常はファラデー電流）であり、表面積の小さな作用電極で測定対象物質が反応を起こしているあいだ、セル内に電流が発生することを利用したものです。測定対象物質は、カチオン（陽イオン）の場合も、アニオン（陰イオン）の場合も、あるいは分子の場合もあります。

このメソッドを発明したヤロスラフ・ヘイロフスキーは、滴水水銀電極を作用電極に用いました。電極は、壁の厚いガラス毛细管で、そこから水銀が、水銀柱の圧力でサンプル溶液中に滴下する仕組みです。ヘイロフスキーは、その論文「Electrolysis with the dropping mercury cathode」（1922）中で、記録された電流 - 電位曲線をポーラログラムと呼び、**ポーラログラフイー**という用語を造り上げました。

一方、**ボルタンメトリー**という用語は、**ボルト-アン(ペア) -メトリー (volt-am(père)-metry)** に由来しますので、ボルタメトリー (voltametry) と混同してはなりません - m が1つ - こちらは、国際純正・応用化学連合(IUPAC) が、定電流電位差滴定を表すために定めた語です。

ポーラログラフイー、およびボルタンメトリーという用語は、逆の意味で使われたり、適切に使用されていないことが少なくありません。IUPACの規定によると、**ポーラログラフイー**という用語は必ず、定期的あるいは常時(滴下などによって)表面を新しいものに交換できる液体作用電極を使って、電流 - 電位曲線が記録される場合に使用するもの、と定められています。これには、昔ながらの滴水水銀滴電極(DME) やその後継の静止水銀滴電極(SMDE - 6章参照) が含まれます。

一方の**ボルタンメトリー**は、静止および固定作用電極(その材質は問わない)で電流 - 電圧測定を行うメソッドすべてに適用されます。こちらには、吊り下げ水銀滴電極(HMDE)、水銀薄膜電極(TMFE)、グラッシーカーボン電極(GCE)、カーボンペースト電極(CPE) が含まれます。作用電極には、貴金属(金や白金など)を用いた電極はあまり用いられません。

ポーラログラフイー、ボルタンメトリーという用語が当てはめられるものには、様々なメソッドがあります。これらは、測定方法の違いと、測定プロセスを活性化させるために使用される電位の種類の違いによるものです。

2. 直流法

ポーラログラフィーの測定原理を適用した一番シンプルなケースは、リニア(直流)電圧変動に作用電極であるDMEを流れる電流を測定して行われます(昔ながらの**直流ポーラログラフィー**、DCP)。対極には通常、カロメル電極や塩化銀電極といった第二種電極を用い、これは、今日の測定セットアップの関係とは対照的に、対極であると同時に参照電極にもなります(三電極法、6章参照)。

よく観察すると、作用電極を流れる電流は、2つの要素で構成されています。1つは**ファラデー電流** i_F であり、これは測定対象物質の酸化または還元によって発生します。そしてもう1つは、**容量性電流** i_C であり、これは作用電極表面の電気化学二重層の充放電によって発生します。たいていのポーラログラフィー測定では、ファラデー電流が測定信号(有効信号)となり、容量性電流は、好ましくない干渉要素(妨害信号)となります。この関係を示したものが、図1です。

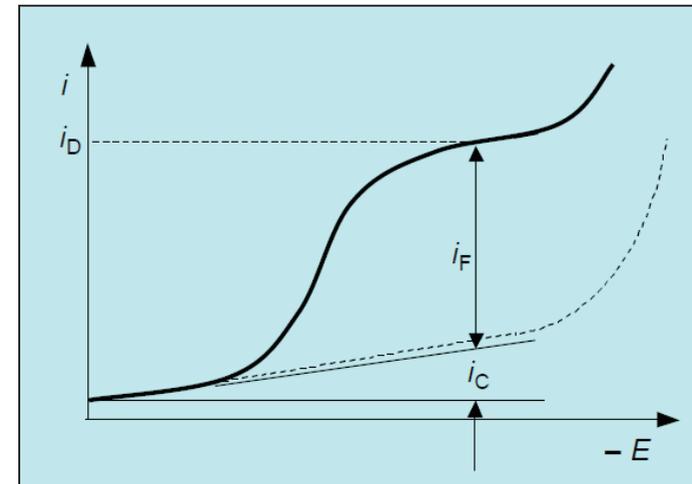


図1：直流ポーラログラムにおけるファラデー電流 i_F と容量性電流 i_C の関係； i_D は拡散電流。

実際の状況では、電位によって左右される容量性電流は、最大 $10^{-7}A$ にまで達することがあり、 $10^{-5}mol/L$ の測定対象物質溶液のファラデー拡散電流 i_D のなかに含まれてきます。したがって、 i_C が i_F ($i_F/i_C = 1$) と等しい場合、有効信号を妨害信号から切り離すことができなくなります。すなわち、直流ポーラログラフィー測定の検出限界は、有効信号と妨害信号の関係(信号対ノイズ比：SN比)によって左右されます。

拡散電流 i_D は、拡散によって水銀滴の表面に移送されたすべての測定対象物粒子が、還元されるなり、酸化されるなりして変換(電荷移動反応)されたときに得られる i_F の最大値です。拡散電流と測定対象物濃度の関係は、**イルコビッチ式**で表されます。

イルコビッチ式 (Ilkovic equation)

$$i_D = 0.607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_d^{1/6} \cdot C_a \quad (\text{式 1})$$

- i_D 拡散電流
- n 電荷移動反応で交換される電子の数
- D 測定対象物質の拡散係数
- m 水銀の流出速度
- t_d 水銀滴の滴下時間
- C_a 測定対象物質の濃度

高感度のポーラログラフィー測定は、他の測定方法で、 i_F/i_C 比が改善する(i_F が大きくなる、または、 i_C が小さくなることによって) 場合しか、利用できません。容量性電流を(部分的に) 取り除くことを考えて考案されたのが、**サンプルDCポーラログラフィー**^{*1}および**パルス法**です。ファラデー電流を大きくしようとしたものが、**ストリッピングボルタンメトリー**であり、この手法では、ボルタンメトリー測定を行う前に、測定対象物質を静止作用電極に電解析出させます。また、デジタル装置を導入したり、滴水水銀電極(DME) の代わりに静止水銀滴電極(SMDE) を使用したりすれば、ポーラログラフィー法、およびボルタンメトリー法の測定性能はいずれも向上します(測定装置、6章参照)。

デジタル装置を用いると、直流ポーラログラムは線形の電圧変化では記録されず、階段状の立ち上がりを励起信号に用いて測定を行います。図2に示した測定方法では、測定時間 t_m 中に流れる電流は必ず、電位階段の最終点、すなわち、電圧一定(パートb)か、もしくは電極表面積一定(パートa)で測定されます(電位の立ち上がりはSMDEにおける滴の寿命に呼応する)。これによって、測定信号に対する容量性電流の影響を最小限に抑えられます。

このメソッドは**サンプルDCポーラログラフィー**と呼ばれており、昔ながらのDCポーラログラフィーと比較して、容量性電流の測定信号に及ぼす影響が小さくなるため、(揺れの無い)なめらかなポーラログラム(パートc)が得られ、約1桁分、感度もよくなります。

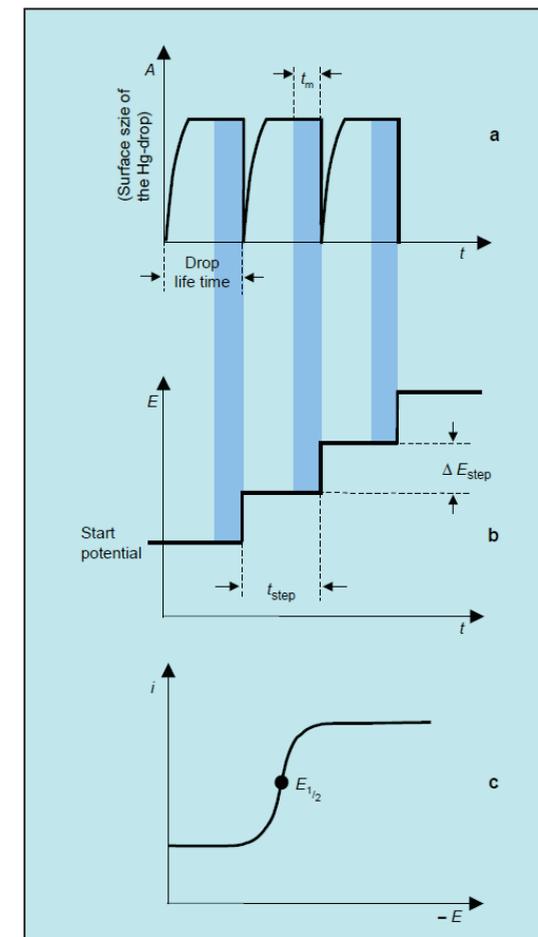


図2: サンプルDCポーラログラフィー測定法
a 滴成長 (SMDE); **b** 励起信号 (階段状の立ち上がり); **c** ポーラログラム;
 t_{step} 電流階段の持続時間 = 滴寿命; t_m 測定時間; ΔE_{step} 電流階段

*1 電流を滴寿命の最終点でサンプリングすると、滴下時間中は、拡散電流が $t^{1/6}$ に比例して増大し、一方の容量性電流が $t^{-1/3}$ 倍で減少するので、 i_F に対して i_C が最小となります。

3. パルス法

パルス法には、**矩形波ポーラログラフiever**、**ノーマルパルスポーラログラフiever**、**微分パルスポーラログラフiever**があります。

これらのメソッドに共通する特徴は、振幅 ΔE_A の値が一定または増加しつつ、矩形波の電位が定期的に変化することで、電極でのプロセスがさまざまな形で励起されることです。この方法では、パルス時間中に、ファラデー電流 i_F が $t^{-1/2}$ 倍低下して、容量性電流 i_C も e^{-kt} 倍低下する現象が起こります(式2参照)^{※2}。その結果、パルス時間 t_p の終わりに向かうにつれ、測定結果は、その時点ですでに容量性電流はほぼ完全になくなっているため、記録されるファラデー電流がほとんどを占めることとなります(図3参照)。

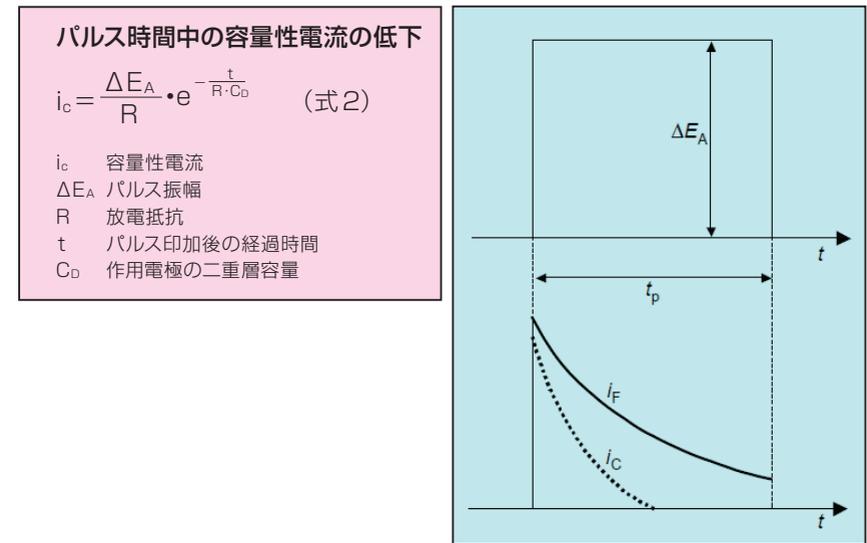


図3: パルス法の原理

矩形波電位パルスを用いて開発されたメソッドは、印加したパルスの周波数と高さ(振幅)、および測定値の生成原理が異なります。メソッドはすべて、静止水銀滴電極を用いたポーラログラフiever、あるいは静止水銀電極または固体電極を用いたボルタンメトリーで実行できます。

※2: 式2は、放電抵抗 R 、二重層容量 C_D のコンデンサの式を表します。

Barker 氏と Jenkins 氏によって 1952 年に開発された**矩形波ポーラログラフ**ィー (SWP) は、直流電位を直線的に増大させると、それに重なって、サイズ (矩形波電位の振幅 ΔE_A : 最大 50mV) および周波数 (通常 125Hz) が一定の矩形波交流電位が現れるという事実をベースにしています。デジタル装置では、線形性のベーシックな電位上昇の代わりに、階段状の電位上昇が見られます。それぞれの電位上昇 (立ち上がり) で、あらかじめ定められた一定のパルス振幅

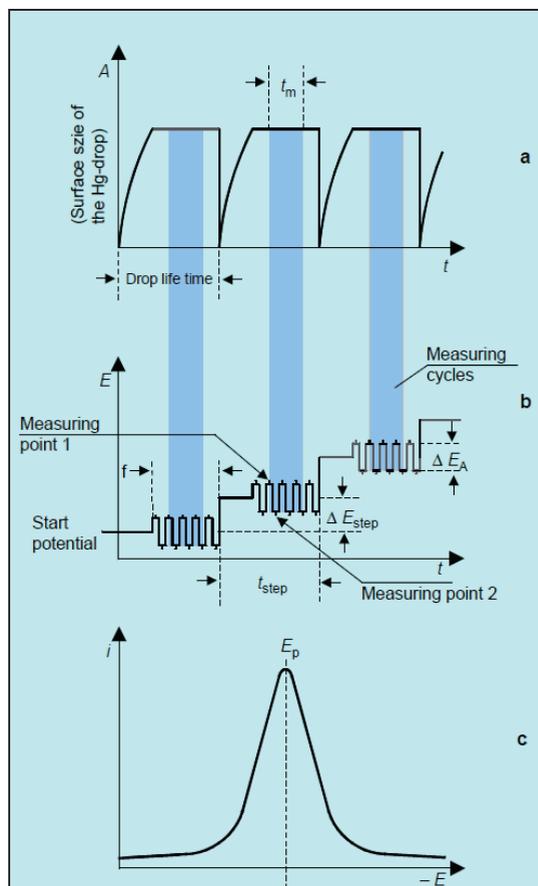


図 4: 矩形波ポーラログラフの測定法

a 滴成長 (SMDE); **b** 励起信号; **c** ポーラログラム: ΔE_{step} 階段状の立ち上がりによる電位上昇 (最大 2~12mV); t_{step} 電位階段の持続時間 (0.5~10s); ΔE_A 矩形波電位振幅 (~25mV); t_m 測定時間; f 振動周波数 ($t = 40ms$ で約 125Hz)

に、1 電位パルスまたは複数 (最大 250) の矩形電位サイクル (振動周波数 f) のいずれかが重なります。また、最近の装置には静止水銀滴電極が付属しており、これによって、電圧一定の場合のみならず、電極の表面積一定でも、測定が可能となります。

図 4 に示した測定では、各サイクルで 2 つの電流値が測定されています。+側のパルス端で i_+ (測定ポイント 1)、-側のパルス端で i_- (測定ポイント 2) です。電位に対して、電位の立ち上がりによって生じる 2 つの電流値 $i_+ - i_-$ の差をプロットすれば、ピーク電位 E_p 、ピーク電流 i_p とする釣鐘型のポーラログラムが得られます (式 3 参照)。可逆プロセスでは、 E_p が、直流ポーラログラフ半波電位 $E_{1/2}$ となります。

高さおよびピークの半幅 $b_{1/2}$ ($b_{1/2}$ は $i = i_p/2$ のとき) は、電荷移動反応で交換される電子数 n および重ね合わせられる矩形波パルスの高さ (小さな ΔE_A に対して $b_{1/2} = 90/n$ mV) によって変動します。

矩形波ポーラログラムにおけるピーク電流

$$i_p = k \cdot n^2 \cdot D^{1/2} \cdot \Delta E_A \cdot C_a \quad (\text{式 3})$$

i_p	ピーク電流
k	定数
n	電荷移動反応で交換される電子の数
D	測定対象物質の拡散係数
ΔE_A	パルス振幅
C_a	測定対象物質の濃度

$\Delta E_A =$ 一定で、ピーク電流 i_p は、交換される電子の数 n の 2 乗に応じて増加し、交換される電子の数 n のときに、矩形波の電位振幅増大に伴って上昇します。したがって、 n の値が大きくなればなるほど、ピークの幅は狭くなります。しかし、この関係は可逆プロセスでしか成立しません。このため、(n が大きな) 電荷移動反応が可逆的に起こり、大きなパルス振幅で測定が行われるときに、矩形波ポーラログラフ測定感度が最大となります。このような条件下での検出限界は、約 10^{-8} mol/L となります。

矩形波ボルタンメトリー (SWV) として知られる Osteryoung 方式のメソッドは、測定プロセスがすべて、単一の水銀滴で急な電位勾配を伴って起こるとい点が特徴です。電位階段の持続時間は、矩形波パルスの長さに等しく、5~10ms です。すなわち、どの電位階段でも、比較的振幅の大きな $\Delta E_A = 50mV$ の矩形波電位サイクルが 1 つだけ追加されることになります。この現象を図 5 に示しました。

ポイント 1 と 2 で得られた測定値の差 (非常に短い測定時間で) を、電位に対してプロットすると、矩形波ポーラログラフのように、釣鐘型の電流 - 電位曲線が完成します。

パルス時間は ms 単位 (周波数は最大 250Hz) であるため、最大 $1000mV \cdot s^{-1}$ の電位勾配で高速測定ができます。一方、水銀滴は、測定プロセス 1 つに対して 1 滴しか必要としません。このような条件下では、不可逆反応の干渉信号 (酸素還元による信号など) が除去され、流体中で、単一の水銀滴を用いて迅速な測定が行えます (フロースルーボルタンメトリー)。

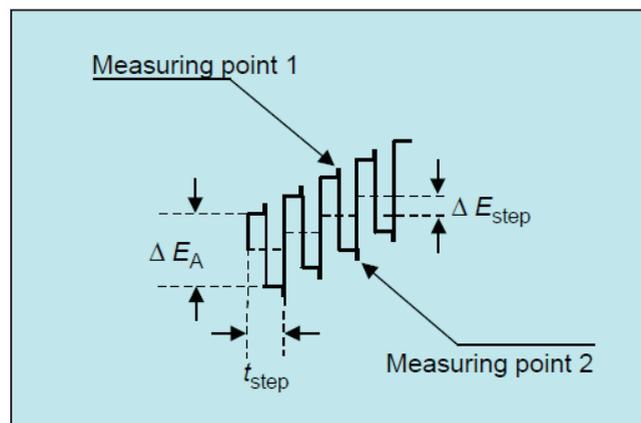


図5: Osteryoung方式による矩形波ボルタンメトリー測定法
 t_{step} 電位階段あるいは矩形波パルス(10ms)の持続時間; ΔE_A 矩形波の電位振幅(20mV); ΔE_{step} 階段状の立ち上がりの電位上昇(4mV)

ノーマルパルスポーラログラフィー (NPP) では、電位は、連続して上昇する電位の立ち上がりの影響を受けて変化するのではなく、徐々に高さの増大する(パルス振幅 ΔE_A) 矩形波電位パルスの影響によって変化し、一定の初期電位の上に重ねられます。パルスの重なりは滴の形成と同期し、各滴が、パルス時間約50msの単一の電位パルスを持ちます。振幅は滴ごとに一定量増大し、最大1000mVに達します。電流は、パルス時間 t_P 終了の約10~15ms前、滴寿命の最後の段階で測定されます。滴ごとの電位変化が比較的大きく、パルス時間が非常に短いので、大きな濃度勾配が発生し、その結果、大きなファラデー電流が流れます。これに対して、測定は表面積一定の水銀滴表面で行われるため、容量性電流は小さいままであり、測定を行う滴寿命の終点では、 i_c は事実上消失しています。測定された電流は、(次の滴上で) 次の測定を行うまで、記録されるか、もしくは保存されます。パルスの電位変化に対して各電流値をプロットすると、階段状の電流-電位曲線が得られます。その前のパルスの電流を次のパルスの保存測定値から引くと、曲線にピークが現れます。実現可能感度は約 10^{-7} mol/L、分解能は~100mVです。図6AはNPPの励起信号と電流-電位曲線を表します。

最も効率のよいパルス法は微分パルスポーラログラフィー (DPP) です。デジタル装置では、励起信号は階段状の増加する直流電位(電位上昇 ΔE_{step})で構成されています。これに対して、定電圧(パルス振幅 ΔE_A)の小さな矩形波パルスを一定間隔で連続的に印加します。重ね合わせは滴時間に一致し、電極表面でもう変化が起こらなくなったときに起こります。図6Bは、DPP測定法およびポーラログラフィー曲線を示したものです。

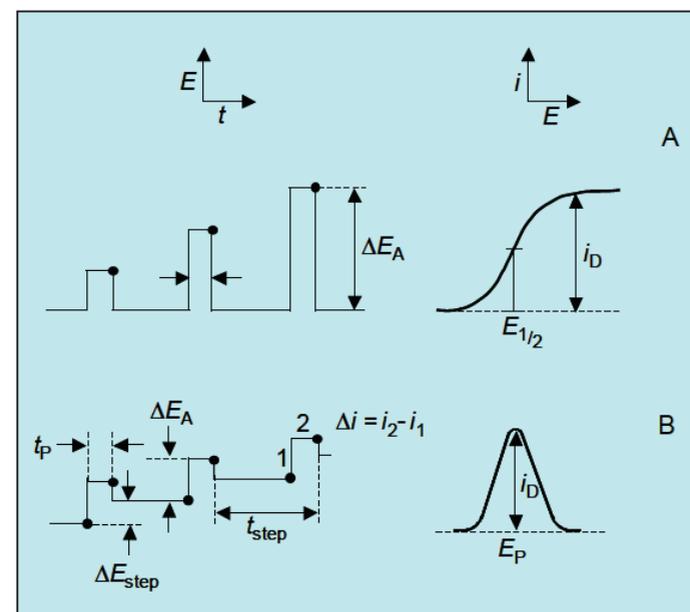


図6: ノーマルパルスポーラログラフィー (A) および微分パルスポーラログラフィー (B) の励起信号と電流-電位曲線

電流は、パルスを印加する前と、パルス時間 t_P の終端で、水銀滴1滴につき2度測定されます。両測定値の差(Δi)を直流電位に対してプロットすると、 Δi が半波電位の範囲の電位変化に対して最大となるので、ポーラログラムにピークが出現します。この差が生じることによって、容量性電流の影響がさらに小さくなり、ノーマルパルスポーラログラフィーによる測定と比べても、感度が向上します。

式4によると、電極の可逆プロセスに対して、DPポーラログラムのピーク高さ i_P は、測定対象物質の濃度 c_a に比例し、他のファクターより、矩形波パルスの振幅 ΔE_A およびパルス時間 t_P によって大きく左右されます。

微分パルスポーラログラムにおけるピーク電流

$$i_P = \frac{n^2 F^2}{4RT} A \cdot C_a \cdot \Delta E_A \sqrt{\frac{D}{\pi t_P}} \quad (\text{式4})$$

i_P	ピーク電流
n	電荷移動反応で交換される電子の数
F	ファラデー定数
R	気体定数
T	絶対温度
A	電極表面積
C_a	測定対象物質の濃度
ΔE_A	パルス振幅
D	放電抵抗
t	測定対象物質の拡散係数
T_P	パルス持続時間

微分パルスポーラログラフによる測定の検出限界は、矩形波ポーラログラフとほぼ同じで、約 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ mol/Lです。しかし、不可逆性による感度の低下が少ないのが特徴です。

4. 交流法

Breyer が1952年に提唱した交流ポーラログラフ（ACP）では、線形性または階段状の直流電位(E_{\sim})を、小さな振幅($\Delta E_A = 5 \sim 20$ mV)の正弦波電圧(E_{\sim})によって変化させます。これによって交流電流 i_{\sim} が発生し、その大きさは、印加されている直流電位 E_{\sim} によって決まります。これは、半波電位で最大となります。図7に示したように、直流電位に対して選択的に測定した交流をプロットすると、釣鐘型の交流ポーラログラムが得られます。

可逆プロセスで、交流電圧が小さなおと、振幅 $E_P = E_{1/2}$ となります。また、式5によると、こうした条件下では、ピーク電流は濃度に比例し、重ね合わせたAC電圧の周波数 f によって変動します。

交流ポーラログラムにおけるピーク電流

$$i_{P\sim} = C_a \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot (2\pi \cdot f \cdot D)^{1/2} \cdot \frac{\Delta E_{A\sim}}{4RT} \quad (\text{式5})$$

$i_{P\sim}$	ピーク電流
C_a	測定対象物質の濃度
n	電荷移動反応で交換される電子の数
F	ファラデー定数
A	電極表面積
f	AC電圧の周波数
D	測定対象物質の拡散係数
$\Delta E_{A\sim}$	重ね合わせたAC電圧の振幅
R	気体定数
T	絶対温度

ACポーラログラフでは、ピーク電流は、電荷移動反応の動力学によって左右される部分が大きく、強い不可逆プロセスの信号は抑制されます。

可逆プロセスでは、 $b_{1/2} = 90/n$ (mV) から後ろのピークの半幅は、電子交換によって左右されます。したがって、 n が大きくなるほど、 $b_{1/2}$ は狭くなります。可逆プロセスでは、プロセスがゆっくり進行することがピーク幅を広げるので、この法則は、可逆プロセスにしか当てはまりません。

交流ポーラログラフ測定では、主に、二重層でたびたび充放電が起こることに起因して容量性電流の影響が大きくなるため、測定感度は約 10^{-5} mol/Lに制限されます。可逆レドックス（酸化還元）プロセスでは、励起信号を基準にして、ファラデー電流と容量性電流（AC1ポーラログラフ）を分けるように特定の位相シフトで交流を測定すれば、感度は $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L程度まで上がる可能性があります。

位相選択性整流(AC2ポーラログラフィー)を用いて、第2高調波など、ファラデー抵抗の非線形性によって生じる交流の高調波を測定しても、容量性電流の影響は減じられます。この方法では、感度が向上するばかりでなく、測定の選択性も向上します。

メトロームのポーラログラフィー装置は、位相角が選択できるようになっており、釣鐘型のAC1ポーラログラムでも、正弦曲線型のAC2ポーラログラムでも記録できます。

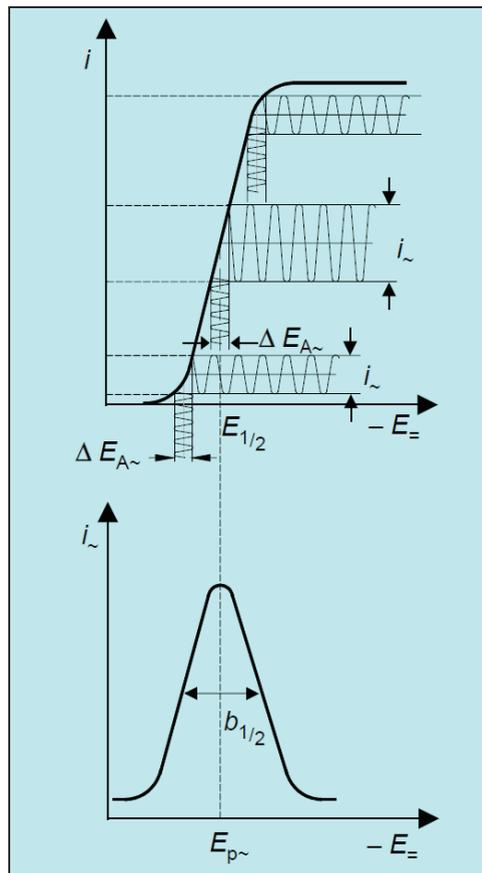


図7: 交流ポーラログラフィーの原理
 $\Delta E_{A\sim}$: 重ね合わせた交流電圧の振幅;
 i_{\sim} : 交流; $E_{p\sim}$: 交流ピーク; $b_{1/2}$: ピークの半幅

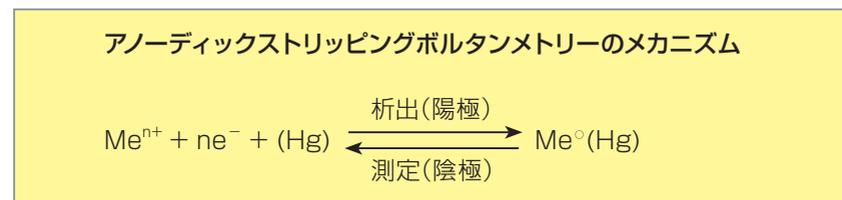
5. ストリッピング法

ストリッピングボルタンメトリー法は、微量分析および定性分析に最も有効な電気化学測定法です。分析前に、測定対象物質を濃縮し(コンポジット法)、濃縮も測定も、電気化学的に制御可能なプロセスで進行するため、非常に高感度で、選択性も高いのが特徴です。

従来のポーラログラフィー測定と比べて、ストリッピングボルタンメトリーによる測定は、一般的に、 $10^3 \sim 10^5$ 倍感度が高く、そのため検出限界は $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ mol/L}$ となり、 10^{-12} mol/L になる場合もあります。ということは、ストリッピング法は、どの分析法よりも高感度の機器分析法の1つということです。ストリッピング法はまた、得られた測定値の正確さの点では、他の微量分析法よりも優れています。濃縮も測定も、同一電極上で行えるので、容器交換の必要がなく、異物混入や気化が起こることによるエラーを、非常に低く抑えられます。

ストリッピングという語は、測定中、濃縮生成物が作用電極から引き剥がされることに由来します。このプロセスのあとにボルタンメトリー、あるいはクロノポテンシオメトリー*3分析を続けることが可能で、それぞれ**ストリッピングボルタンメトリー**、**ストリッピングクロノポテンシオメトリー**と呼ばれます。

ストリッピング法では必ず、定電圧(濃縮電位 E_{acc})で、一定時間(濃縮時間 t_{acc})、静止水銀滴、水銀膜、グラファイト、または貴金属電極上に濃縮させます。測定対象物質は、金属あるいは難溶性の水銀化合物として電解析出するか、もしくは、錯体化合物となって吸着します。濃縮された測定対象物質を作用電極から引き剥がす - 真の測定ステップ - には、酸化還元プロセスを利用します。測定対象物質を水銀滴あるいは水銀膜電極にアマルガムとして吸着される従来の方法では、測定は濃縮の逆プロセスとなり、そこからインバースボルタンメトリーという語も生まれています。



*3 クロノポテンシオメトリー、5.4章参照

このメソッドを他のメソッドと区別し、酸化によって測定プロセスが進行するのではなく、濃縮生成物の還元によって測定プロセスが進行することを示すために、アノードックストリッピングボルタンメトリー (ASV) の用語が使用されます。他のメソッドは、別名カソードックストリッピングボルタンメトリー (CSV) と呼ばれて区別されます。測定対象物質の吸着濃縮を行うメソッドを、吸着ストリッピングボルタンメトリー (AdSV) と呼びます。

5.1 アノードックストリッピングボルタンメトリー

アノードックストリッピングボルタンメトリー (ASV) は、アマルガムを形成して水銀に溶けるすべての金属、炭素電極または貴金属電極上に電解析出させられるすべての金属の定量に用いることができます。ASV 測定におけるこのステップを図8に示しました。

a の部分は濃縮時間です。ここで、サンプル溶液を攪拌し続けながら、一定の電圧をかけることで、作用電極上に析出させます。析出が完全に行われることは絶対にないので、測定の再現性を求めるならば、操作条件を厳しく管理する必要があります。これには、濃縮時間、濃縮電位、スターラーの形状、大きさ、位置、攪拌速度(回転)、サンプル容量、電極の表面積(水銀滴または水銀膜の表面積)が含まれます。

b の部分は、休止期間です。この期間中は、サンプル溶液の攪拌を行いません。そうすると、対流がストップするので、カソード電流が低下します。溶液の攪拌をやめても、少量の測定対象物質が析出するので、このプロセスもしっかり制御しなければなりません。溶液が静止して、金属が水銀滴にまんべんなく析出するのを数秒間待ちます。休止期間を5～最大30秒とするのは、そのためです。水銀膜を使用した場合、この分散プロセスは、ほんの数秒で完了します。図8の **c** の部分は、電位掃引速度 ($\Delta E / \Delta t = \text{一定}$) によって定義されます。これは、アノードックストリッピングボルタモグラムが記録される速度です。測定信号はピーク電流 i_p で、これが、**d** の部分で電極水銀の溶出のためのアノード電流になります。

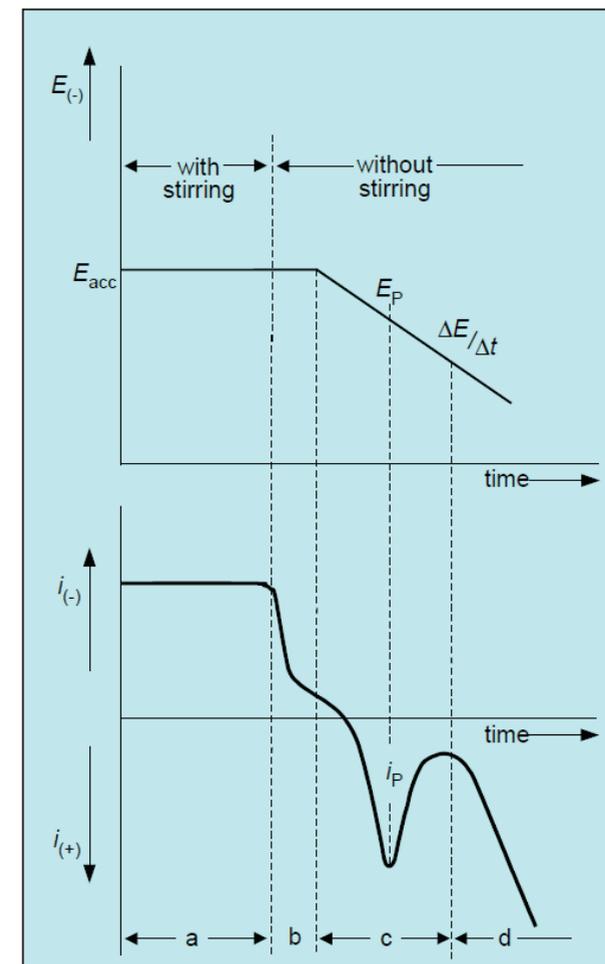


図8：アノードックストリッピングボルタンメトリーによる測定の各段階と電流-電位曲線
 E_{acc} = 濃縮電位; $\Delta E / \Delta t$ 電位掃引速度; E_p ピーク電位; i_p ピーク電流;
a 濃縮時間; **b** 休止期間; **c** 測定ステップ; **d** 電極水銀のアノード溶出

式6によると、濃縮プロセスの結果、すなわちカソード析出したアマルガム中の金属量、あるいは金属濃度は、電解電流、濃縮時間、水銀滴あるいは水銀膜の容積によって変動します。

カソード濃縮したアマルガム中の金属量

$$C_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})} = \frac{i_{\text{acc}} \cdot t_{\text{acc}}}{V_{\text{Hg}} \cdot n \cdot F} \quad (\text{式6})$$

$C_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})}$ アマルガム中の金属(濃縮された測定対象物質)濃度

i_{acc} 濃縮中の電解電流

t_{acc} 濃縮時間

n 測定対象物質の還元により移動する電子数

F ファラデー定数

V_{Hg} 吊り下げ水銀滴の容積

$$V_{\text{Hg}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

または水銀膜

$$V_{\text{Hg}} = A_F \cdot \theta$$

r 水銀滴の半径

A_F 水銀膜の表面積

θ 水銀膜の厚み

電解電流 i_{acc} は、測定対象物質の移動および濃縮を行う電位によって決定されます。高速濃縮したい場合は、溶液を攪拌し、濃縮電位を拡散電流の範囲内にしなければなりません。直流ポーラログラム、半波、ピーク電位が、こうしたことのガイドラインに利用できます。経験則から、濃縮電位は、ポーラログラフイーの半波電位より約200～400 mV低くするといいでしょう。

測定対象物質の電極表面への移動は、拡散によって起こり、濃縮中、溶液を攪拌した場合、対流によってさらに促進されます。ということは、電解電流 i_{acc} は、拡散条件だけでなく、層流あるいは乱流(高速で攪拌、または回転式電極を用いて作業を行った場合)による流体力学的条件の影響も受けるということです。攪拌速度あるいは回転数が一定なら、カソードへの金属の析出量は、濃縮時間とサンプル溶液中の測定対象物質濃度の両方に比例します。

濃縮時間は、サンプル溶液中の測定対象物質の濃度に左右され、測定信号が、できるだけ広い濃度範囲で線形性を保つよう選択しなければなりません。析出が完全に行われることは決してありません。ボルタンメトリーの作用電極では、どんな場合でも、サンプル量をよほど少量(<0.1mL)にし、電解時間を長くしなければ達成できません。サンプル溶液が5～20mL、表面積が数mm²の水銀滴上に、約1分間濃縮を行う通常の操作条件下では、1%の10分のいくらか析出するのみです。

ASV では、濃縮された測定対象物質のアノード溶出を利用して測定を行います。このプロセスのあと、ボルタンメトリーでピーク電流を生成します。HMDEを使用した場合、これは電位掃引速度および水銀滴の半径の2乗(r^2)に比例します(式7)。

HMDEを用いたアノードディスクストリッピングボルタモグラムにおけるピーク電流

$$i_p = k \cdot n^{3/2} \cdot D_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})}^{1/2} \cdot C_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})} \cdot v^{1/2} \cdot r^2 \cdot t_{\text{acc}} \quad (\text{式7})$$

i_p ピーク電流

k 定数

n 測定対象物質の酸化により移動する電子数

$D_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})}^{1/2}$ 析出したアマルガム中の金属の拡散係数

$C_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})}$ アマルガム中の金属(濃縮された測定対象物質)濃度

v 掃引速度

r 水銀滴の半径

F ファラデー定数

t_{acc} 濃縮時間

式8は、TMFEで得られるピーク電流を表す式です。ピーク電流は、掃引速度および水銀膜の表面積AFに比例するのがわかります。

TMFEを用いたアノードストリッピングボルタモグラムにおけるピーク電流

$$i_p = k \cdot n^2 \cdot A_F \cdot v \cdot t_{acc} \cdot c_{Me^{0}(Hg)} \quad (\text{式8})$$

i_p	ピーク電流
k	定数
n	測定対象物質の酸化により移動する電子数
A_F	水銀膜の表面積
v	掃引速度
t_{acc}	濃縮時間
$c_{Me^{0}(Hg)}$	アマルガム中の金属(濃縮された測定対象物質)濃度

いずれの場合も、ピーク電流は濃縮時間 t_{acc} に左右され、したがって、アマルガム中の測定対象物質の濃度 $c_{Me^{0}(Hg)}$ にも比例し、間接的には、サンプル溶液中の測定対象物質の濃度に比例します。

一般に、ASV測定では、水銀膜電極を用いた測定のほうが、水銀滴電極を用いた場合より高感度が期待できます。また、ピーク幅は狭く、したがって、隣接するピークがよりうまく分離できます。その理由は、両電極の幾何学的構造の違いによるものです。通常、薄膜電極のほうの表面積が大きいので、濃縮速度が同じなら、膜に対しての移動量も、滴への移動量より多くなります。

ボルタンメトリー測定の感度を決定づけるのは、電極表面の大きさだけではありません。析出金属が水銀中に、自ら均一に分散しようとすることによって測定感度は影響を受けます。ということは、滴表面より薄膜表面で、金属濃度は高くなるということです。

水銀膜電極を用いた測定のほうが、信号電流は大きくなり、ピーク幅が狭くなりますが、同時にバックグラウンド電流も比較的高くなります。掃引速度を遅くして、滴の大きさを非常に小さくしてボルタモグラムを記録すれば(メトロームのマルチモード電極など、図19参照)、滴電極でも同程度の(バックグラウンド電流がより小さい)優れた結果が得られます。小さな水銀滴の利点は、(薄膜同様)拡散面積が比較的小さく、そのため、アノード溶出中に、測定対象物質が非常にすばやく表面に拡散して、電子交換できることです。水銀滴は扱いやすく、滴下(タッピング)によって次々再生できるため、実際には、水銀膜電極より水銀滴電極のほうがよく使われます。

どのボルタンメトリー法でも、電流-電位曲線は記録できます。測定メソッドは、ボルタンメトリー法の省略形の前に添えた掃引モードの頭字語(スキャンウェーブモジュレーション)から認識できます。たとえば、DCASVは、直流ボルタンメトリーによるアノードストリッピングボルタモグラムの記録を意味し、DPASVは微分パルスボルタンメトリーの採用を表します。

分析操作では、アマルガム濃縮後のアノードストリッピングボルタモグラムは、たいていの場合、DPまたはSWモード(DPASVまたはSWASV)で記録されます。条件が同じなら、このメソッドは一般的に、DCボルタンメトリー(DCASV)より感度もよいのが特徴です。交流ボルタンメトリー(ACASV)は、不可逆反応の干渉が抑えられるので、広く有効に利用できます。

ストリッピングボルタンメトリーのピーク電位は、ポーラログラフィーの半波電位同様、濃縮の方法にも、濃縮速度にも影響されない特徴的な数値です。TMFEを作用電極に使用すると、ピーク電位 i_p が依存するのは、掃引速度のみです。この場合、電位位置は薄膜厚にも依存するので、半波電位との差は、HMDEによる測定の場合と比べて、さらに大きくなる可能性があります。

可逆プロセスでは、 i_p は、半波電位 $E_{1/2}$ より $28.5/n$ mVプラス側に振れ、カソードイクプロセスでは等量マイナス側に振れます。図9は、カドミウムおよび亜鉛を含むサンプル中の鉛の測定を例に用いて、半波とピーク電位の関係を示しています。この図からは、ASV測定の選択性が、濃縮電位によってコントロールできることも見てとれます。

ストリッピングボルタモグラムを電位制御して記録する利点は、ある電位で溶解プロセスを停止させられることです。この方法なら、測定対象物質より活性で、それがアマルガム中に高濃度で存在することが、測定対象物質の測定に影響を及ぼすような金属を、溶解することができます。中断後、干渉なく、(より不活性な)測定対象物質を測定するための電流-電位曲線の記録を継続します。これをしなければ、微量成分の比較的小さなピークが、より多く含まれる成分の信号により、わからなくなってしまいます。

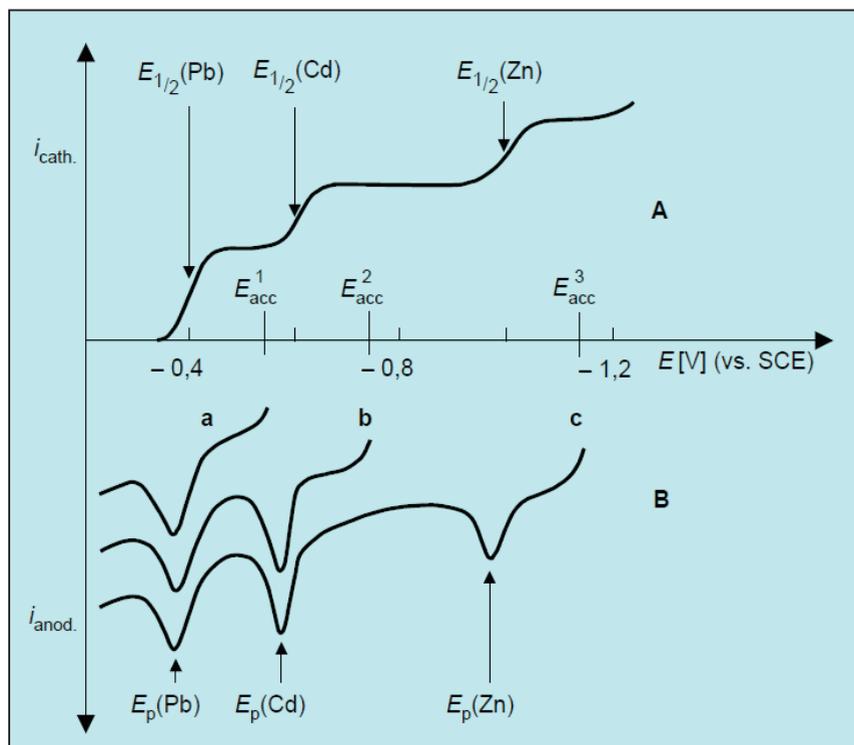


図9: 鉛、カドミウム、亜鉛の選択性同時ASV測定
A 0.1 mol/L KCl中のPb、Cd、Zn (各 10^{-3} mol/L) のDCポーラログラム; **B** 異なる電位で濃縮後に行った0.1 mol/L KCl中のPb、Cd、Zn (各 10^{-5} mol/L) のストリッピングボルタモグラム; **a** 鉛の E_{acc}^1 ; **b** 鉛およびカドミウムの E_{acc}^2 ; **c** 鉛、カドミウム、および亜鉛の E_{acc}^3

さらにASV測定の実験性を向上させる方法は、錯体形成による測定対象物質の電気化学的挙動の変化を利用する方法です。多くの場合、選択されたキレート剤は、隣接するピークをよりよく分離するため、干渉成分の信号を抑制するために利用できます。同一サンプル中で、電気化学的に類似した2つの成分を定量しなければならぬ場合、キレート剤溶液を添加するだけで、いずれか1つのサンプル成分を含む、安定した錯体が形成されます。両成分は、十分にネガティブな電位（錯体化合物の還元のためでもある）で濃縮され、ストリッピングボルタモグラムでピークが分離されます。サンプル中の非錯体成分のみを定量する場合は、錯体成分が還元されない（よりネガティブではない）電位で、電解を行います。

電気化学的に類似した測定対象物質の分離に使えるもう1つの方法が、いわゆる溶液交換または溶媒交換です。原理は、濃縮ステップ後に、基礎液を

錯化剤を含む溶液と交換して、溶解プロセスで初めて錯体が形成されるようにする、というものです。この方法なら、溶液交換時に、測定対象物質のいずれか1つでも錯体を形成しているか、2種類の測定対象物質の錯生成定数が異なっていれば、2つの測定対象物質のピークを互いに分離することが可能です。図10は、さまざまな錯化剤を含む基礎液中のタリウム、鉛、スズのピークの電位位置を示しています。

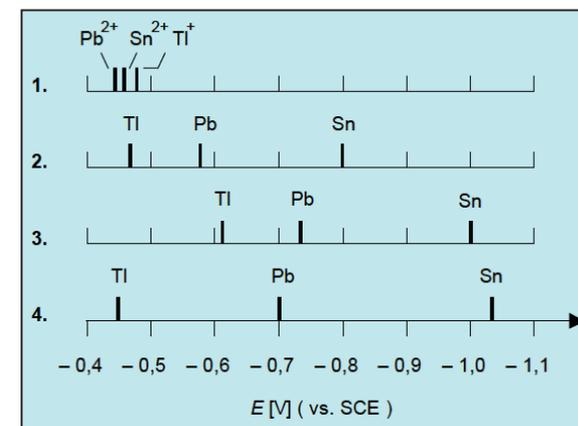


図10: 溶液交換後のストリッピングボルタンメトリーにおける鉛、スズ、タリウムのピークの分離。基礎液
 1. 1 mol/L HCl; 2. 1 mol/L HCl + 2 mol/L エチレンジアミン;
 3. 1 mol/L HCl + 2 mol/L NaOH + 0.2 mol/L EDTA; 4. 1 mol/L HCl + 2 mol/L NaOH + 0.2 mol/L 酒石酸カリウムナトリウム

塩酸は、鉛、スズ、タリウムの相互濃縮の基礎液には非常に適していますが、アノードストリッピングボルタモグラムにおいて、分離したピークの形成には適していません。しかし、電解後に、塩酸を、エチレンジアミンやEDTA、酒石酸塩を含む溶液などの、錯化剤を含む基礎液に交換すると、関係が変化します。鉛、スズは、錯体化していないカチオンより低い電位で還元されるこうした化合物と比較的安定した錯体を形成しますが、タリウムは錯体を形成しません。その結果、いずれの場合も、ピークが分離して、鉛、スズ、タリウムが同時に定量できます。別の方法として、基礎液のpHを変換することで、隣接するピークを容易に分離する方法もあります。

基礎液の交換に関しては、さまざまなテクニックが開発されてきました。最もシンプルな方法は、濃縮後に、測定容器をガス抜きした交換溶液を入れた別の容器と交換する方法です。この方法は複雑だけでなく、誤った結果につながりかねません。ボルタンメトリーのフローセルの溶液を交換するほうが、干渉の恐れがなく、扱いやすい利点があります。

水銀作用電極(HMDE、TMFE)を用いたアノードストリッピングボルタンメトリーは主に、鉛、銅、カドミウム、アンチモン、スズ、亜鉛、ビスマス、インジウム、マンガ、タリウム微量分析に用いられます。

ASVは、水性サンプル中に含まれる亜鉛、カドミウム、鉛、銅の微量分析にはとりわけ重要です。しかし、表層水(川の水や湖の水)、工業廃水、生活廃水、埋立地浸出水のほか、飲料や生体液(尿など)の分析では、サンプル中に含まれる有機サンプル構成物質が紫外光分解やマイクロ波処理によって先に分解されていなければ、正しい結果が出ません。操作手順(照射時間および酸化剤としてのH₂O₂の使用)は、TOCの内容物によって異なります。飲料水および海水の場合は、サンプル前処理は不要です。

紫外光分解は、有機物の分解に使用されるだけでなく、天然水中に含まれる変化しやすく(動力学的に不安定)、不活性(動力学的に安定)な重金属錯体の区別においても重要です。この種の分析は、スペシエーション分析に分類され、ボルタンメトリー法で、とりわけ効率よく分析できます。スペシエーションのフローチャート(作業指示書)に従って、紫外光分解を先に行っておけば、汚染水サンプル中の金属の総含有量は、正確に測定できます。

この例が、UV分解後のストリッピングボルタンメトリーによる飲料水、地下水、地表水、降水中の亜鉛、カドミウム、鉛、銅、タリウム、ニッケル、コバルトの総含有量測定を規定した、ドイツ規格協会(DIN - Deutsches Institut für Normung)の標準メソッドDIN 38406 part 16です(図11)。

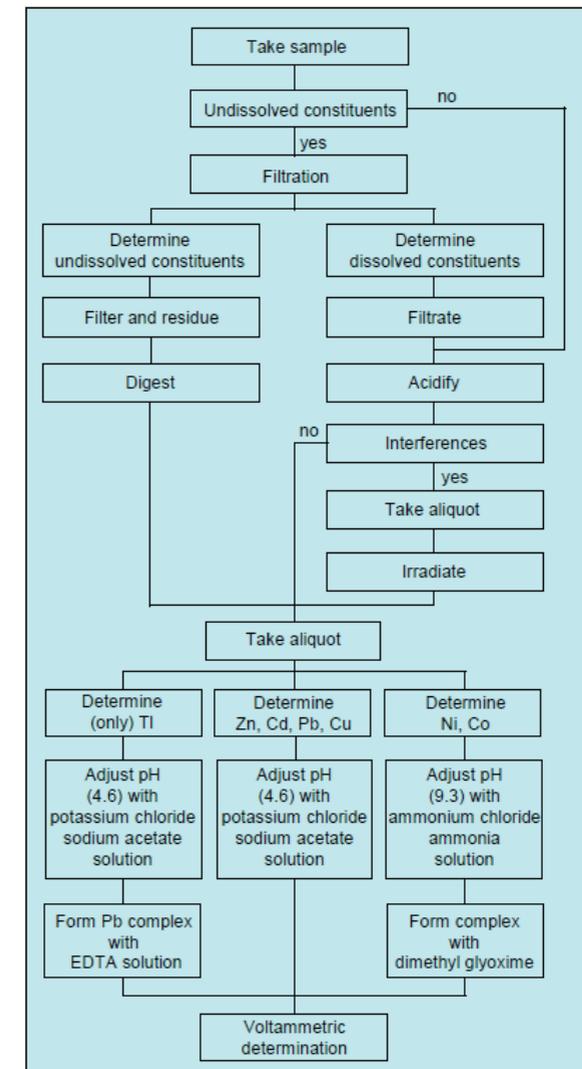


図11: DIN 38406 part 16に従った、飲料水、地下水、地表水、降水中の亜鉛、カドミウム、鉛、銅、タリウム、コバルト、ニッケルの測定作業ステップ

ひどい汚染水(廃水など)に含まれる微量金属のASV測定には、化学的分解が必要で、還流冷却器と吸収容器を取り付けたフラスコ、もしくは Digesdahl の消化装置内で行う酸化湿式化学的分解が、最もよく利用されます(DIN 38414 part 2 (1983) および part 7 (1982) による分解)。同様の手法は、下水スラッジ、土、堆積物の分解にも適用されます。

上述した成分のほかに、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、ビスマスもすべて、水銀電極で濃縮して、アノードストリッピングボルタンメトリーで分析できます。水銀に容易に溶ける銀および金は、これらの金属が水銀より不活性なので、ストリッピングプロセスでは、電極の水銀のみ溶解して、測定対象物質が溶けないため、測定できません。こうした貴金属類は、貴金属あるいは炭素を用いた不活性電極でしか濃縮・測定できないのは、そのためです。最後に、回転金ディスク電極など、金電極でアマルガムとして濃縮し(6章参照)、アノードストリッピング掃引で再度溶解すれば、ASVで水銀の測定が可能です。

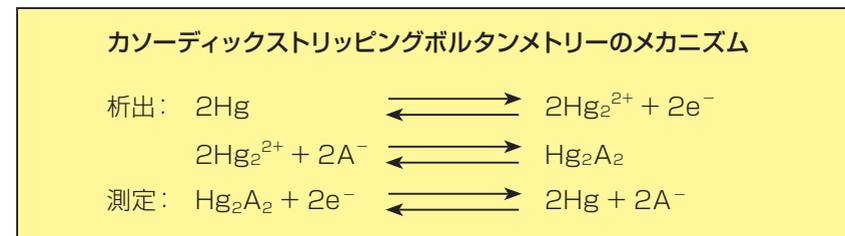
また、金電極はヒ素(V)およびヒ素(III)のASV測定にも用いられます。いずれも、金電極で-1.2Vの電圧をかけて、塩酸の基礎液から生成される発生期水素によって、酸化数が減って0価のヒ素になります。この0価のヒ素を電極表面で濃縮し、アノード溶解して測定を行います。

5.2 カソードストリッピングボルタンメトリー

カソードストリッピングボルタンメトリー(CSV)法は、無機および有機アニオンの測定に用いられ、測定手順がアノードストリッピングボルタンメトリーと異なるだけでなく、濃縮プロセスも異なります。

濃縮プロセスで測定対象物質を、難溶性の水銀(I)塩としてアノード析出させるか、金属間化合物として電極表面にカソード析出させます。最もシンプルで、最もよく使われる方法は、水銀(I)塩 Hg_2A_2 として濃縮する方法です。電極水銀より Hg_2^{2+} イオンが発生し、これが、それよりやや低い電位で酸化されます。反応は、基礎液、生成された化合物の溶解度積 K_L 、およびサンプル溶液中の測定対象物質の濃度に左右されます。多くの場合、アニオンの濃縮に用いられる電位レンジは、-0.2V ~ +0.4V です(Ag/AgCl/3mol/L KClの場合)。

測定中、濃縮された Hg_2A_2 の Hg_2^{2+} がカソード還元されるので、メカニズムは以下のように記述できます：



ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、オキソメタレート、有機アニオンは、この(間接的)方法で微量測定できます。いずれの場合も、測定プロセスは、濃縮過程で電極表面に析出した難溶性化合物の Hg_2^{2+} イオンの還元をベースにしているため、ピークは似たような電位になります。

有機物もまた、無機アニオンの場合と同様の方法を用いて、カソードストリッピングボルタンメトリーで測定できます。 Hg_2^{2+} イオンと反応する物質には、チオール、メルカプタン、システイン、グルタチオン、チオ尿素、チオアミン、バルビツール酸、ウラシル誘導体などがあります。

また、カソードストリッピングボルタンメトリーは水銀に溶けにくい複数の成分の測定に使えますが、溶液パートナーを添加すれば、電極表面に金属間化合物として析出させて一緒に濃縮することもできます。こうした成分には、ヒ素、セレン、テルルがあり、この共電解に用いる溶液パートナーは、銅(II)塩です。

銅(Me_2^{n+})で濃縮したあと、測定対象物質 Me_1^{n+} は酸化または還元によって金属間化合物から除去できます。アノード溶出では、ストリッピング掃引で複数のピークが出現し、これを測定対象物質、銅、電極水銀の酸化と結びつけます。対照的に、カソードストリッピングボルタモグラムではピークは1つしか出現しません。詳しくは、これが As^{3-} 、 Se^{2-} 、 Te^{2-} への変化を表しています。

プロセスは、以下の反応式で記述できます：



カソードストリッピングボルタンメトリーをはじめとするボルタンメトリー法、ポーラログラフィー法によるヒ素の測定では、測定対象物質が必ず酸化数+3で存在します。いずれの場合も、ここまでの段階で、使用されている基礎液ヒ素(V)は、電気化学的に還元できません。実際の水サンプルでは、少量のヒ素が、主に酸化数+5(酸素に触れて酸化された結果)で存在します。そのため、ボルタンメトリー測定の前に、(ヒドラジンまたは亜硫酸ナトリウムを用いて)As(III)に還元しておかなければなりません。実際には、この方法は、金電極を用いたヒ素のASV測定より、合理的ではありません(5.1章参照)。

セレンおよびテルルの種別同時微量分析で、より効率がよく、特にルーチン分析に有効なのは、(銅で共電解を行った後の)CSVです。

5.3 吸着ストリッピングボルタンメトリー

測定対象物質が、電極表面への吸着によって適切な形に濃縮でき、その後ボルタンメトリーで酸化または還元によって測定する場合、濃縮とボルタンメトリー測定を組み合わせると、吸着ストリッピングボルタンメトリー(AdSV)と呼ばれます。

吸着濃縮は、電極での不可逆反応、または水銀電極でアマルガムが形成できないことにより、濃縮や測定ができない成分に対しても、ストリッピングボルタンメトリーを可能にするので、電解に追加するのに有効な手法です。とりわけ、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、チタニウム、クロム、モリブデン、タングステン、アンチモン、バナジウム、ウラン、白金金属に対しては有効です。また、AdSVはさまざまな有機化合物の微量分析にも適しています。

界面活性の性質を持つ有機物は、電極表面に直接吸着されますが、微量成分は先に、難溶性の吸着可能な錯体に変化させておかなければなりません。そのあとの測定手順は、中心原子の還元、触媒水素の発生、もしくは錯体化合物の配位子の還元のいずれかを利用したものです。

水性、生体、医薬品サンプル中に含まれる微量成分の測定によく用いられる錯化剤一覧が、表1に示されています。

表 1. 吸着ストリッピングボルタンメトリーの測定で使用される錯化剤

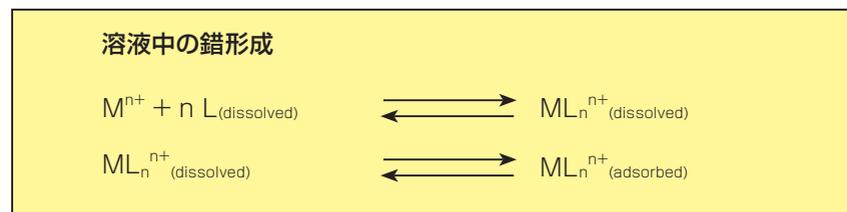
Complexing agent	Structural formula	Elements	CAS number
Reduction of the central atom			
1,2-Dihydroxybenzene (catechol, pyrocatechol, 1,2-benzenediol)		U, Cu, Fe, V, Ge, Sb, Sn, As	120-80-9
2,3-Butandione dioxime (dimethylglyoxime, diacetyldioxime)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \quad \text{N} - \text{OH} \end{array}$	Co, Ni, Pd	95-45-4
8-Hydroxyquinoline (8-quinolinol, oxine)		Mo, Cu, Cd, Pb, U	148-24-3
2-Hydroxy-2,4,6-cycloheptatrienone (tropolone)		Mo, Sn	533-75-5
2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone (chloranilic acid)		U, Mo, Sn, V, Sb	87-88-7
N-Nitroso-N-phenylhydroxylamine (cupferron)		U, Mo, Tl	135-20-6
Reduction of ligands			
o-Cresol phthalexone (OCP, o-cresolphthalein complexone)		Ce, La, Pr	2411-89-4
Solochrome violet RS (SVRS, acid alizarin violet N, mordant violet 5, acid chrome violet K)		Al, Fe, Ga, Ti, Y, Zr, V, Tl, Mg; alkali + alkaline earth metals	2092-55-9

1,2-Dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid (DASA, alizarin red S)		Al	130-22-3
6-(5-Chloro-2-hydroxy-3-sulphophenylazo)-5-hydroxy-1-naphthalene sulfonic acid disodium salt (MB9, mordant blue 9)		Th, U	3624-68-8
Catalytic hydrogen generation			
Formazone (formed in solution from formaldehyde and hydrazine)		Pt	

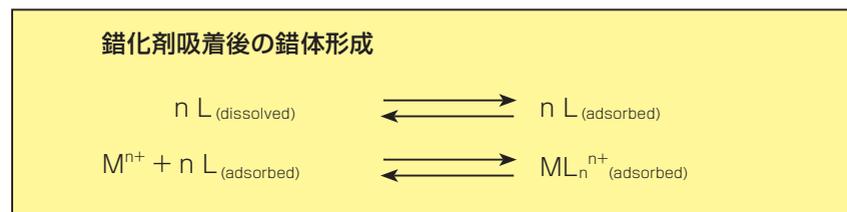
原理的には、吸着ストリッピングボルタンメトリーは、測定限界がng/L オーダーの中～上レンジで、アノードストリッピングボルタンメトリーより効率的です。メソッドの感度の高さは、ASVでは、析出金属が水銀膜または水銀滴中に拡散するのに対して、吸着した化合物が電極表面にとどまる事実起因します。その結果、吸着濃縮後、電極表面で得られるストリッピングプロセスの測定対象物質濃度などの局所的濃縮ファクターが、電解にアマルガム形成を組み合わせた場合より、大きくなります。

詳しく見ると、吸着ストリッピングボルタンメトリー法は、錯体形成プロセスならびに濃縮メカニズムが異なります。

1. 最もシンプルな形では、測定対象物質 M^{n+} が、配位子 L と溶液中で吸着可能な錯体を形成して、これが作用電極表面に吸着します。



2. また、錯化剤が電極に吸着して、錯体形成が電極表面で行われるケースもあります。



3. M^{n+} が、錯化剤と界面活性化合物を形成できない場合、測定対象物質を電気化学的に還元または酸化して、錯体形成に適した酸化数に変えます。この場合、プロセスは溶液中または電極表面で起こります。



式9によると、濃縮時間 t_{acc} 後に電極表面 A に付着する吸着化合物の量 Γ によって、測定信号の感度変動します。

吸着ストリッピングボルタモグラムにおけるピーク電流

$$i_p = k \cdot A \cdot \Gamma = k \cdot A \cdot C_a \cdot \left[\frac{D}{r} \cdot t_{acc} + 2 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot t_{acc}^{1/2} \right] \quad \text{(式9)}$$

i_p ピーク電流
 k 定数

$$k = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot v}{4 \cdot R \cdot T}$$

A 電極表面積
 Γ 吸着化合物の量
 C_a 測定対象物質の濃度
 D アナライトの拡散係数
 r 水銀滴の半径
 t_{acc} 放電抵抗
 n 電子交換
 F ファラデー定数
 v 掃引速度
 R 気体定数
 T 絶対温度

電極表面がすべて吸着化合物で覆われるまでは ($t_{acc(max)}$ 後の Γ_{max})、ピーク電流は t_{acc} とともに直線的に増加して、最大値に達します。これを表したのが、式10です。

吸着ストリッピングボルタモグラムにおける最大ピーク電流

$$i_{p(max)} = k \cdot A \cdot \Gamma_{max} \quad \text{(式10)}$$

ここで、線形従属性が $\mu\text{g/L}$ オーダーの低～中レベルにとどまり、濃縮時間が $t_{\text{acc(max)}}^{1/2}$ より短いことを条件に、式11が成立します。

ピーク電流の濃縮時間への依存度

$$i_p \sim c_a \cdot t_{\text{acc}}^{1/2} \quad (\text{式11})$$

実際には、より高い測定対象物質の濃度や、長過ぎる濃縮時間(作用電極のオーバーロード)による、線形性のバラつきを、実験条件で調整しています。濃縮時間を短くするか、一般的に行われている濃縮中の攪拌を行わないかの方法を採用、最終手段として、サンプル溶液を希釈することもあります。

吸着ストリッピングボルタンメトリーの重要な応用分野が、水性の環境サンプル中に含まれる微量成分の測定です。そのメソッドをいくつか、表2に示しました。いずれの場合も、測定限界は ng/L オーダーの中～小レベルです。ということとはつまり、質量分析や中性子放射化分析(これは設備にはるかに高額のコストがかかる)といった、より複雑な技術と組み合わせると、吸着ストリッピングボルタンメトリーは、機器分析のなかで最も高感度のメソッドの一つということになります。

Analyte	Ligand	Base solution	Sample preparation	Determination limit (ng/L) ※4
Platinum	Formazone	Formaldehyde + hydrazine + 0.5mol/L H ₂ SO ₄	UV digestion	0.01
Uranium	1,2-Dihydroxy - benzene	Acetate buffer, pH 4.7	Separation by ion exchange	240
Uranium	1,2-Dihydroxy - benzene	HEPES + 0.5 mol/L NaOH, pH 6.8	UV digestion (exceptions: sea water, drinking/ground water)	70
Uranium	Oxine	0.01 mol/L PIPES + 0.5 mol/L NaOH, pH 6.7	UV digestion (exceptions: sea water drinking/ground water)	700
Uranium	Chloranilic acid	HCl, pH 2.5	Direct determination without digestion	24
Titanium	Mandelic acid	KClO ₃ + NH ₃ , pH 3.2	UV digestion	0.05
Tin	Tropolone	HCl, pH 2.8	UV digestion	5
Tin	Chloranilic acid	Acetate buffer, pH 4.3	UV digestion	25
Aluminum	DASA	BES, pH 7.1	UV digestion (exceptions: seawater, drinking/ground water)	30
Molybdenum	Chloranilic acid	HCl, pH 2.7	UV digestion (exceptions: seawater, drinking/ground water)	20
Gallium	Solochrome violet RS	Acetate buffer, pH 4.8	UV digestion (exceptions: seawater, drinking/ground water)	80
Thorium	Mordant blue 9	Acetate buffer, pH 6.5	UV digestion	100
Vanadium	1,2-Dihydroxy benzene	PIPES, pH 6.9	UV digestion	5
Antimony(III)	Chloranilic acid	HCl, pH 1	UV digestion or microwave digestion	210
Nickel	Dimethylglyoxime	NH ₃ /NH ₄ Cl, pH 9.2	UV digestion	1
Cobalt	Dimethylglyoxime	NH ₃ /NH ₄ Cl, pH 9.2	UV digestion	1
Zinc	Pyrrolidine dithiocarbamate	BES, pH 7.3	UV digestion	0.5

HEPES 4-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン-1-エタンスルホン酸、CAS 7365-45-9

PIPES ピペラジン-1,4-ビス(2-エタンスルホン酸)、CAS 5625-37-6

DASA 1,2-ジヒドロキシアントラキノン-3-スルホン酸、アリザリンレッドS、CAS 130-22-3

BES N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸、CAS 10191-18-1

※4 表2に示されている検出限界は、およその値で、これらは操作条件、特に濃縮時間によって変動します。

白金が非常に高感度で測定できるのは、ひと目で明らかです。これは、ホルマゾンによる白金(II)化合物吸着後に、触媒による水素過電圧の低下が起こることで説明できます。検出限界は10pg/L。このメソッドは、海水や体液、生体組織に含まれる微量の白金の測定に用いられ、また、自動車触媒コンバーターから環境中に放出された白金が最終的にどこに行き着くのかを調べることができます。

界面活性化合物は、一部の例外を除いて、電極表面への金属錯体の吸着を阻害します。この阻害の程度は、金属錯体と有機化合物の相互吸着挙動など、電極で起こるプロセスに依存します。どのサンプルでも、触媒の効果に頼る白金およびチタニウムの測定は、UV分解後に干渉が起こらない条件でしか行えないのに対して、他の成分は、まったくサンプル前処理なしで、ごくわずかに汚染された水サンプル中で、AdSVによって分析できます。これは、サンプル溶液中の界面活性物質と異なる電位範囲で、金属錯体が吸着する場合に実現します。阻害のない金属錯体の吸着のわかる面白い例が、クロラニル酸(2,5-ジクロロ-3,6-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン)を用いたウラン(VI)の測定です。この錯化剤を用いると、微量ウランが、ひどく汚染された河川水中であっても、サンプル前処理なしで測定できます。これを示したのが、図12のストリッピングボルタモグラムの曲線bです。ジヒドロキシベンゼンを錯化剤に用いて、同一サンプルでウランの含有量を測定しようとする、非特異的吸着プロセス(複合吸着または吸着置換)の結果、その隣にある曲線aのようになります。

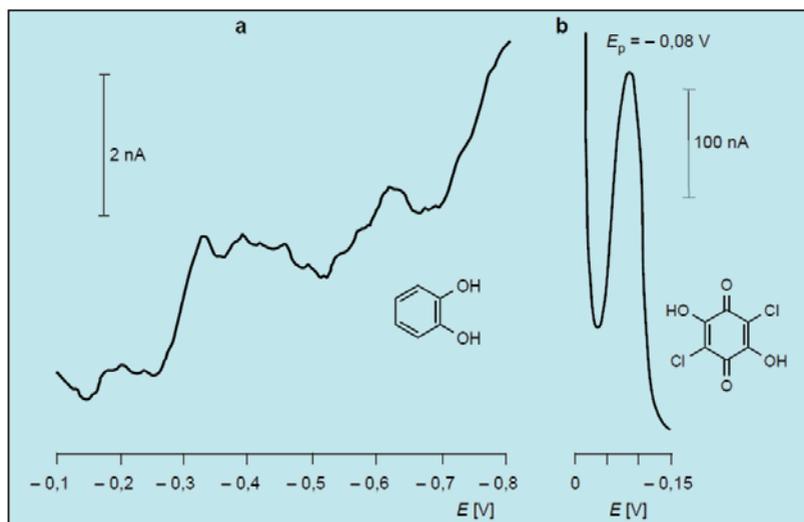


図12: エルベ川の水に含まれるウランの測定(1990年採取)
a ジヒドロキシベンゼン($1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, pH 4.5) と b クロラニル酸($2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, pH 2.7)を錯化剤に用いて、 $E_{acc} = +100$ mVで濃縮後に測定

このウラン測定は、今日市場に出回っている装置であれば、ストリッピングボルタンメトリー法がいかに容易に自動化できるかという好例です。自動化を支えているのは、自動バッチ技術またはフロースルー技術です。バッチ法では、基礎液とサンプル溶液をバッチごとに測定容器に送り、静止条件下で分析を行います。この目的で設計された測定装置を図13に示します。

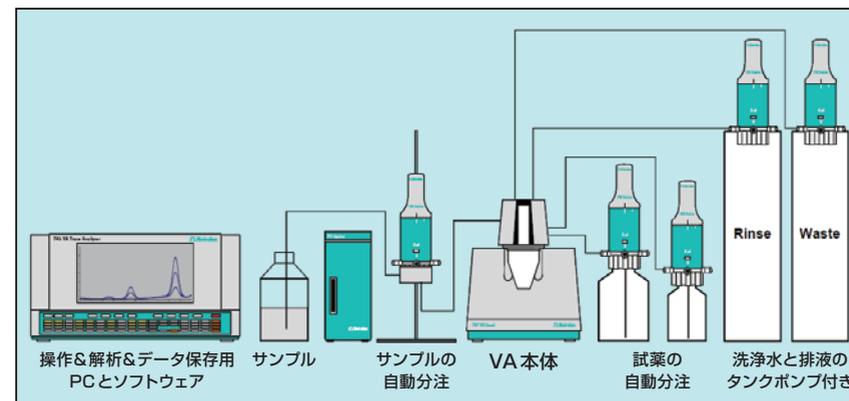


図13: ボルタンメトリー測定の完全自動分析システム装置(装置はメトローム製)

この自動分析システムは、VA解析&データ保存用PC 1台、測定セルおよび電極付きのVA本体1台、基礎液および標準液自動分注用にドジーノ電動ビュレット各1台、自動添加するサンプル溶液用にさらにドジーノ電動ビュレット1台で構成されています。これらは全てPCソフトウェアで制御されています。さらに2台のドジーノ電動ビュレットで、溶液の吸引と測定セルの洗浄を行います。PCソフトウェアが分析システムの全コンポーネントをコントロールし、測定データを記録して、自動評価します(装置はメトローム社製)。

通常、AdSVボルタモグラムのピーク電流は、錯体化合物の中心原子の還元がベースになっています。別のケースでは、ストリッピングボルタモグラムの信号が、配位子の還元によって発生します(表1参照)。このように、水性溶液中で、電気化学的に還元できない(または非常に還元しにくい)成分の測定が行えます。こうした成分には、微量分析による測定でとにかく問題の起こりやすいアルミニウムなどがあります。1,2-ジヒドロキシアントラキノン-3-スルホン酸(アリザリンレッドS)を用いることで、 $1 \mu\text{g/L}$ までの微量アルミニウムの分析に利用できる適切な錯化剤が見つかるようになっています。

吸着ストリッピングボルタンメトリーは、成分の微量分析に効果的なメソッドで、電気化学的に活性な官能基を持つ界面活性な有機分子の測定にも利用で

きます。検出限界は超微量レベルで、 $\sim 10^{-10}$ mol/L 以下まで可能です。

吸着で濃縮でき、酸化または還元で、ストリッピングボルタンメトリーを用いて測定できる化合物には、染料、ベンゾジアゼピン、テトラサイクリン、インドール、各種作物保護剤があります。

アノードストリッピングボルタンメトリーの場合同様、微分パルスボルタンメトリー (DPAdSV) もまた、AdSV 測定の最も重要な掃引モードです。しかし、ASV では、電位掃引速度が、濃縮された金属が水銀滴の内側からその表面に拡散する拡散速度によって制約されます。これとは対照的に、吸着濃縮後は、測定対象物質がすでに電極表面にあるので、信号電流は拡散プロセスに依存せず、掃引速度だけで決定されます。電極プロセスが、より可逆的になればなるほど、信号電流は、掃引速度の上昇に伴って増大します。矩形波ボルタンメトリー (SWAdSV) は、このようなプロセスに適しており、特に、非常に高速の掃引を可能にする Osteryoung 式の高速度 SWV では非常に有効です。

5.4 ストリッピングクロノポテンシオメトリー

ストリッピングボルタンメトリーの場合と同様、測定対象物質を作用電極で電解濃縮すると、クロノポテンシオメトリーでも高感度の測定が行えます。

クロノポテンシオメトリーは、定電流ボルタンメトリーと同じく、ボルタンメトリーの一種です。唯一の違いは、時間で電位変化を制御するのではなく、一定の電流密度 j (A/cm²) を固定作用電極にかけ、電流ではなく、電極電位の変化を時間の関数として測定することです (ボルタンメトリーは定電流)。クロノポテンシオメトリーの曲線を図 14 に示します。

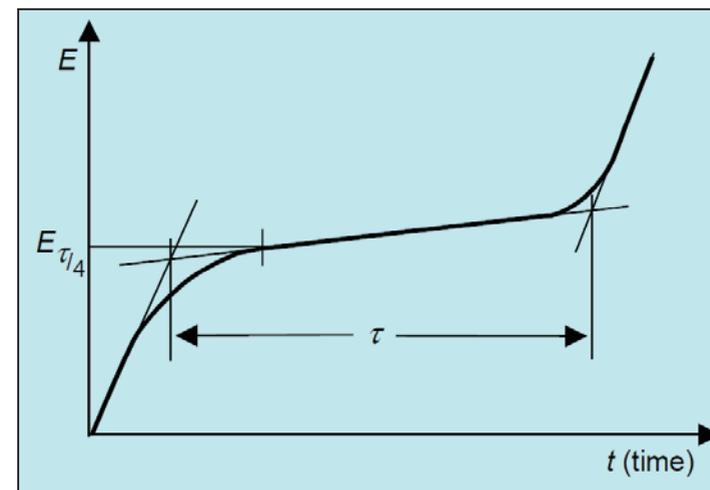


図 14: クロノポテンシオメトリーの電位-時間曲線と遷移時間

比較的急激に電位が上昇する 2 つの時間区域は、電位-時間曲線に特徴的なものです。分析の観点からは、重要なのは、その 2 つの時間区域の間の時間 (遷移時間 τ と呼ばれる) です。一定の電流密度 j (電極表面積 A あたりの電流の強さ i : 単位は A/cm²) で、これは測定対象物質の濃度に比例します。

クロノポテンシオメトリーの測定限界は、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mol/L です。ということは、微量分析では、このメソッドはストリッピングクロノポテンシオメトリーのように、測定対象物質の電解濃縮と組み合わせて利用する場合でしか役に立ちません。

ストリッピングクロノポテンシオメトリー (SCP) 法には、複数の手法があります。いずれの場合も、測定信号は遷移時間 τ です (図 15)。

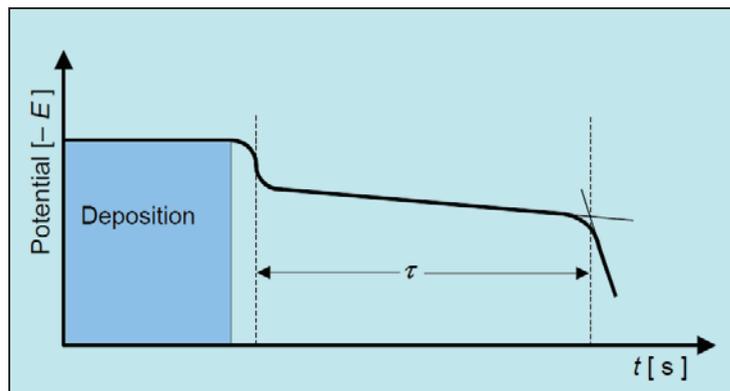


図 15: ストリッピングクロノポテンシオグラム

サンプル溶液を攪拌しながら一定時間定電圧をかけると、水銀電極、グラッシーカーボン電極、または白金電極で濃縮が起こります。通常、金属の析出には水銀膜が用いられ、これらをグラファイトの芯に in situ^{※5}で、またはプレコートメソッドにより貼りつけます。

濃縮された測定対象物質の溶解は、化学的または電気化学的酸化のいずれかによって起こります。電気化学 (アノードック) 溶解では、電流は一定に保たれ、時間の関数として電位の変化が作用電極で起こります。いわゆるアノードックストリッピングクロノポテンシオメトリー (ASCP) により、逆電位-時間曲線が得られ、そこから、(電流-電位曲線の場合のピーク電流 i_p と同様の方法で) 遷移時間 τ を用いて濃度を決定します。

これら2つの曲線を図 16 で比較してみます。ここから、可逆プロセスでは、ストリッピングクロノポテンシオグラムの $E_{\tau/4}$ とストリッピングボルタモグラムの E_p は同一空間を占めて、対応していることがわかります。

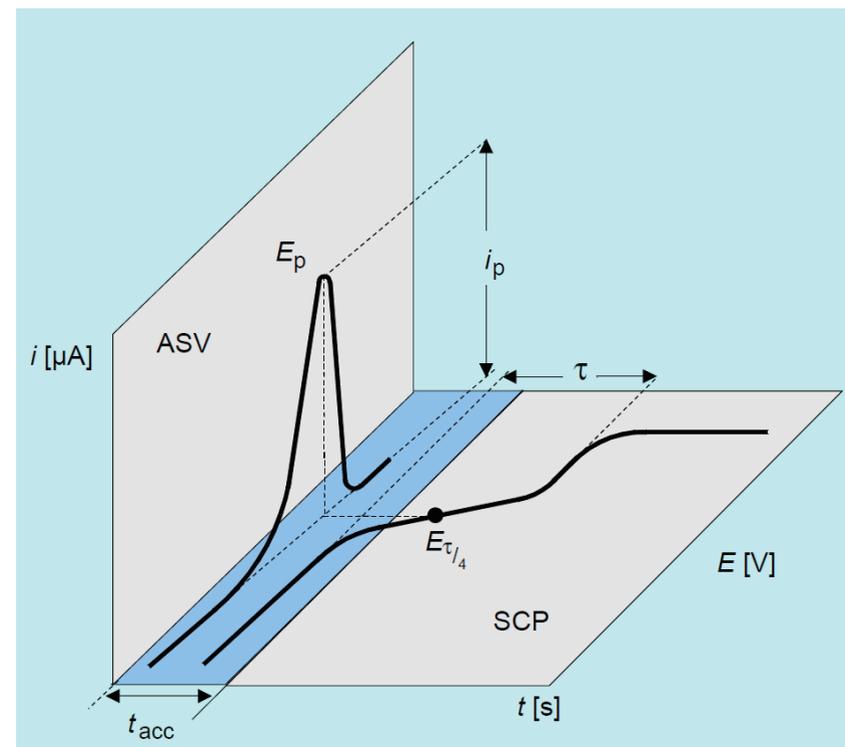


図 16: アノードックストリッピングボルタメトリー (ASV) で得られた曲線と、ストリッピングクロノポテンシオメトリー (SCP) で得られた曲線の比較

※5 in situとは、直訳すると「その場で」となります。ここでは、水銀を測定する前にカーボン電極表面に電圧をかけて析出させますが、この水銀をつける操作を測定前に予め行う場合は、「precortingもしくは ex situ」、1回の測定内で測定直前に行う場合は、「in situ」となります。

水銀滴または水銀膜電極からの金属のアノード溶出で得られた遷移時間は、使用する電極によって異なり、概ね以下の関係が成立します：

遷移時間の依存度

HMDE を使った場合

$$\tau_{\text{HMDE}} = n \cdot F \cdot C_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})} \cdot \frac{r}{3j} \quad (\text{式 12})$$

TMFE を使った場合

$$\tau_{\text{TMFE}} = n \cdot F \cdot C_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})} \cdot \frac{d}{j} \quad (\text{式 13})$$

τ	遷移時間
n	電子交換
F	ファラデー定数
$C_{\text{Me}^\circ(\text{Hg})}$	濃縮後のアマルガム中の金属(濃縮された測定対象物質)濃度
r	水銀滴の半径
j	電流密度
d	水銀膜の厚み

アノードックストリップングクロノポテンシオメトリーは、アノードックストリップングボルタンメトリー同様、測定対象物質の電位-時間曲線または遷移時間が異なる電位レンジ(> 50mV) にあれば、同時測定に適しています。2種類の金属の溶解比 τ_1/τ_2 は、アマルガム濃度 $C_{1 \text{ amalg}}$ と $C_{2 \text{ amalg}}$ 、ならびにそれぞれの電極反応における電子交換数 n_1 と n_2 に依存します。

2種類の金属の溶解における遷移時間の関係

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{n_1 \cdot C_{1 \text{ amalg}}}{n_2 \cdot C_{2 \text{ amalg}}} \quad (\text{式 14})$$

τ	遷移時間
n	電子交換
C_{amalg}	濃縮後のアマルガム中の金属濃度

電解時間と電解生成物がアノード溶解する電流の強さが、測定感度の決め手になります。濃縮時間が長く、電流密度が小さいと、信号感度が上がり、測定限界が $\mu\text{g/L}$ オーダーの低～中レンジになります。高感度を実現するためには、サンプル溶液に、酸素または Hg^{2+} イオンなどの酸化剤がいっさい含まれてはいけません。溶液をガス抜きしておかなければならず、水銀膜電極を使った測定では、被膜を別の作業ステップで作っておかなければならない(ex situ 被膜^{※6}) のも、そのためです。アノード溶出が化学的酸化に置き換わる場合は、これらの条件のいずれも必要ありません。よって、このメソッドは**ポテンシオメトリックストリップング分析(PSA)**と呼ばれます。通常は、サンプル中に溶けている Hg^{2+} イオン、または酸素が酸化剤になります。

PSA 測定では、測定対象物質は通常、定電圧で、ex situ または in situ で作成された水銀膜上に金属としてカソード濃縮され、電流回路遮断後、化学的酸化によって溶解します。複数の金属が析出した場合は、電気化学的電位の順で溶解が起こります。同様に、酸化マンガン(IV) など、別にアノード析出したものは、ヒドロキノンを用いた化学的還元で、溶解および測定できます。いずれの場合も、電位-時間曲線が、濃縮された測定対象物質の濃度、すなわちアマルガム中の金属濃度または電極表面に沈殿析出した量に依存する遷移時間との関係で生成されます。

E の代わりに、導関数 dE/dt を t の関数としてプロットすれば、評価はより容易になります。この測定原理は、**微分ポテンシオメトリックストリップング分析**(微分 PSA) と呼ばれ、2つの最大値間の距離から、遷移時間が得られます。これをさらに進歩させたのが、**示差ポテンシオメトリックストリップング分析**(示差 PSA) で、実際の分析では、すべてのクロノポテンシオメトリー技術のなかで最も重要な方法です。E に対する dt/dE として得られる曲線の計算と、測定値の処理(ピーク高さまたはピーク面積)は、コンピュータ制御の測定装置類を使えば、いとも簡単に実行できます。

※6 P44の※5を参照

図17は、亜鉛、カドミウム、鉛の測定における通常の電位-時間曲線と、それとの比較として、そこから計算された示差曲線を示しています。

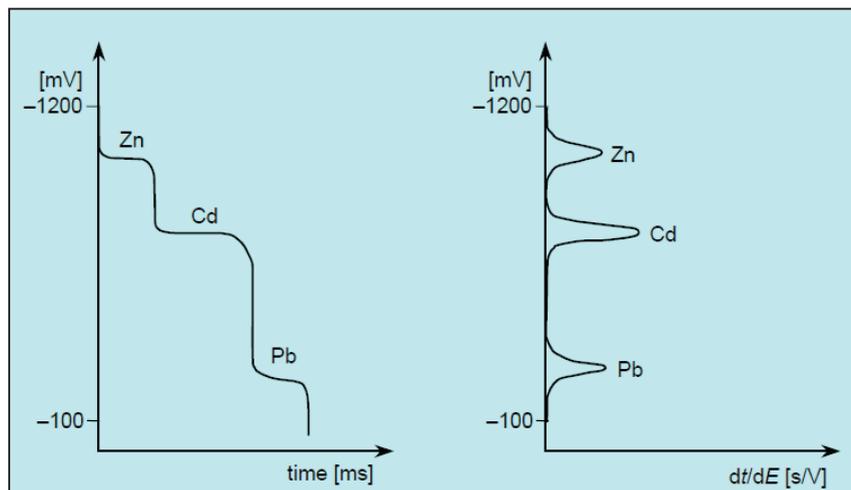


図17: コンピュータ制御のPSAによる、亜鉛、カドミウム、鉛の測定電位-時間曲線と示差曲線

ストリッピングクロノポテンシオメトリーによる成分の微量分析では、有機混入物による影響が、ストリッピングボルタンメトリー測定より小さいため、水性サンプルのUVもしくはマイクロ波処理は、必ずしも必要ではありません。ひどい汚染水サンプルの場合は、分析前に希釈するだけで十分なことがよくあります。濃縮された測定対象物質の酸化には、溶解酸素が必要なため、ガス抜きも不要です。

水銀膜電極を用いたPSAでは、カドミウムと鉛が最もよく分析されますが、ときに銅と亜鉛も分析されます。測定は、天然水や廃水サンプル、尿や血液、ミルクや蜂蜜のほか、ビールやワインでも行われます。どのメソッドも、基本となっているのは酸化プロセスですが、生体サンプル(血液サンプル、粉ミルク) 中に含まれるセレンの測定は、還元的に行われます。こうした各種成分のほか、PSAは、インスリンその他のペプチドや、タンパク質を含む有機化合物の分析にも用いることができます。これらの物質を、カーボンペースト電極に吸着させ、その物質中の酸化可能基を利用して測定を行います。

6. 測定装置

測定に用いる装置は、測定スタンドとマイクロプロセッサ搭載インターフェース(現在はコンピュータ内に付属)、コンピュータで構成されています。

測定スタンドは、アナログエレクトロニクス式のポテンショスタット、電流測定用アンプ、デジタル-アナログ(DAC) およびアナログ-デジタルコンバーター(ADC)、気体バルブおよびスターラー用コントローラーで構成されており、3つの電極とスターラーを備えた測定セルが付属しています。ポテンショスタットは、直流電位の立ち上がり(±4 V用ポテンショスタット)、重ね合わせる変調電圧(矩形波、ノーマルあるいは微分パルスポーラログラフイー/ボルタンメトリー)、正弦曲線型の交流電圧(ACポーラログラフイー/ボルタンメトリー)の電位をコントロールします。

作用電極および参照電極に加えて、測定セルには対極が付属しており、これは補助電極とも呼ばれています。三電極法は、従来の二電極法から発展させたもので、サンプル溶液中の抵抗による電圧降下を打ち消すために用いられます。対極を追加すると、参照電極と作用電極間の電流の流れが、かなりのレベルで抑えられることとなります。その結果、作用電極と対極間に電流が流れ、作用電極での電位測定において、参照電極のみが、基準点とできるようになります。

現場で通常使用されている参照電極は第二種電極であり、今日では、以前好んで使われていたカロメル電極に加えて、銀/塩化銀電極が最も重宝されています。

使用コンピュータは、市販パソコンでかまいません。コンピュータのソフトウェア上で、ポーラログラフイーあるいはボルタンメトリー測定のパラメータ(測定モード、電位レンジ、ガス抜きおよび攪拌時間、標準添加)を設定します。入力情報から測定シーケンスをまとめあげ、それをインターフェースに送って、測定を実行し、記録されたデータを再びコンピュータに送ります。コンピュータソフトウェアは、受け取ったデータを評価解析して、結果を計算し、それがスクリーンに表示されて、必要に応じてプリントアウトします。

ポーログラフ(またはVA)のブロック図を図18に示しました。VAコンピュータトレースのブロック図は、VA Trace AnalyzerがPCに変わっている部分が変わるだけです。

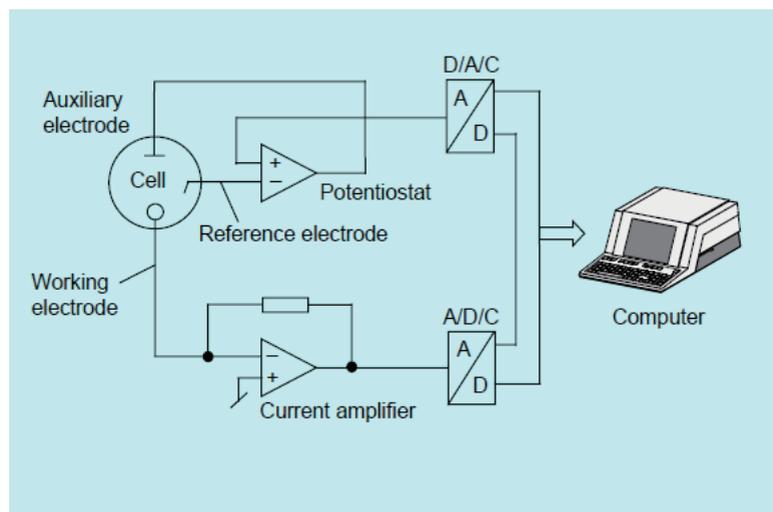


図18: さまざまなボルタンメトリーおよびポーログラフ測定法のポーログラフのブロック図(メトローム)

作用電極のなかで最も重要なタイプは、バルブ制御型の水銀電極です。この種の水銀電極には、水銀リザーバーに接続している比較的径の小さいキャピラリーが付属しており、水銀の流入がバルブで制御されます。バルブがわずかに開いて(20~200ms)滴を送出し、すぐに閉じて、すばやく、一定の表面積のHg滴1滴を形成するか、またはこれを繰り返して、一連の水銀滴を作る仕組みです(**静止水銀滴電極、SMDE**)。

SMDEは、どのポーログラフ測定およびボルタンメトリーの測定プロセスにも使用され、滴の成長とともに電極表面積が大きくなるDMEと異なり、測定時間中の電流が、常に一定の電極表面積で記録されるという利点があります(高感度が得られる)。

SMDEのユニークな特徴は、SMDEが静止電極としての機能と、滴下電極としての機能を二重に果たし、滴形成を測定手順に同期させられることです。SMDE、HMDE、DMEのいずれとしても使用できる電極の構造を、図19:メトロームの**マルチモード電極(MME)**に示します。

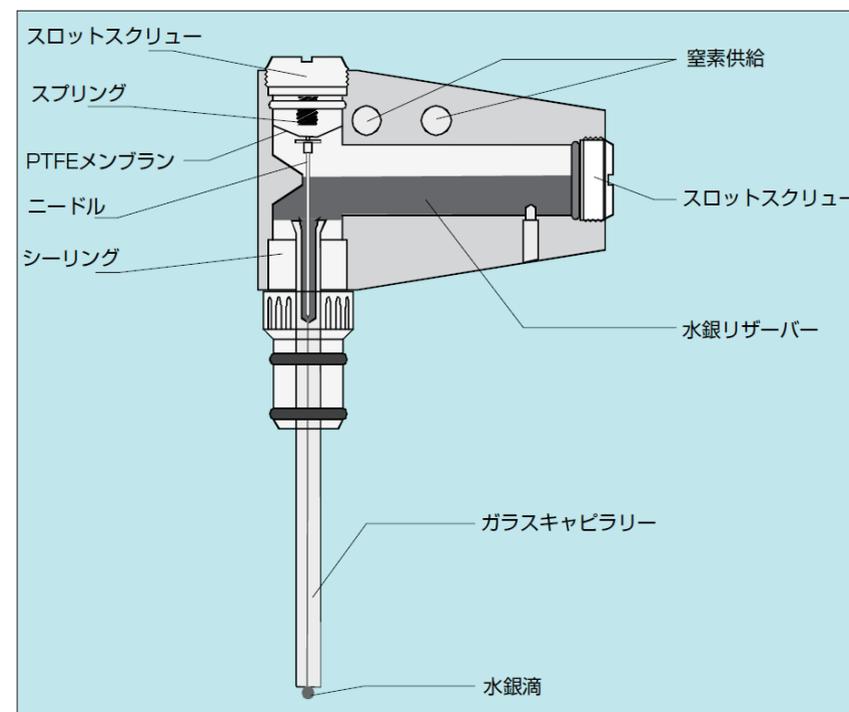


図19:メトローム製マルチモード電極の回路図

マルチモード電極では、水銀滴が、ニードルバルブを介して空気圧で制御されています。キャピラリーの内径は約50 μ m。表面積0.1~0.6mm²(9段階で設定可能)の小さな水銀滴が生成され、ASV測定では、これを用いて、水銀膜電極で生成された物質に対して、一様に幅の狭いピークが得られます。

水銀(薄)膜電極(TMFE)は主に、ストリッピングボルタンメトリーおよびポテンシオメトリックストリッピング分析に使用されます。水銀膜の芯として最適なものは、ガラス状炭素、またはイリジウムであることがわかっています。白金は、水銀によって徐々に溶解してしまうので、あまり適しません。

水銀は、測定前に別に析出させる方法か、濃縮電解中に測定対象物質と一緒に析出させる(in situコーティング TMFE) かのいずれかの方法で、電解析出させます。

固体電極のなかでは、回転式金電極(回転ディスク電極、RDE) が、水銀(Metrohm Application Bulletin 96)、およびヒ素(Metrohm Application Bulletin 226)のASV測定に用いられます。

超微量測定に関しては、グラファイトスケルトンメソッドを用いた**グラファイト電極**が開発され、ASVによるカドミウムおよび鉛の同時測定(Metrohm Application Bulletin 241)、ASVによる亜鉛、カドミウム、鉛、および銅の同時測定(Metrohm Application Bulletin 254)、AdSVによるクロムの測定(Metrohm Application Bulletin 243)、AdSVによるタングステンの測定(Metrohm Application Bulletin 242)に用いられています。

7. サンプル前処理

ポーラログラフィーおよびボルタンメトリー測定は、測定対象物質が測定可能な形で存在している溶液中でしか実行できません。そのため、干渉成分はサンプル溶液から取り除いておかなければならず、固体サンプルは溶解しておかなければなりません(メトロームの研究論文：ボルタンメトリーを利用した微量分析におけるサンプル前処理技術参照)。

有機成分の**紫外光分解**など、水性サンプルの前処理については、先に述べたとおりです(5.1章参照)。固体サンプルの溶解に関しては、酸による酸化分解(**湿式化学分解**、**マイクロ波分解**)が適しています。これらの方法は、ケルダールフラスコや、市販されている装置(Digesdahlの消化装置など)内で行えます。ただ、湿式化学分解の欠点は、比較的大量の試薬が必要な点 - これは高いブランク値につながる - と、主に水銀やヒ素、セレン化合物といった成分化合物は揮発してしまう可能性がある点です。ということは、**加圧して分解**を行えば(密閉容器内での湿式化学分解)、よりメリットが大きくなるということです。これは、高圧アッシャーHPA-Sを用いて高温で行うか、電子レンジを用いれば可能です(いずれもアントンパール社製)。

ポーラログラフィーおよびボルタンメトリー測定では、主に水性溶液が用いられ、その他の極性溶媒は減多に用いられません。いわゆる基礎液には不活性の電解質が含まれ、これが**支持電解質**として、測定プロセスにおいて以下の役割を果たします：

- 支持電解質が測定セル内の伝導率を向上させ、電流が流れたときに起こる抵抗による電圧降下を抑えます。
- 泳動電流、すなわち、電場において測定対象物質イオンの移動によって流れる電流が抑えられ、拡散によって、測定対象物質だけが作用電極に移動するようになります。
- 支持電解質に酸、塩基、緩衝液を使用すると、サンプル溶液が特定の電極反応に適したpHに調節できます。
- 支持電解質はサンプル成分を、電気化学的挙動の異なる錯体化合物に変えることができます。錯体形成により、サンプル成分のマスクングや - 形成された錯体の安定性によっては - 半波およびピーク電位のシフトが実現します。これによって干渉が除去され、隣接する電流信号の分解能が向上します(図10参照)。

よく使用される支持電解質

- ・Li, Na, Kの塩化物、硝酸塩、硫酸塩
- ・Li, Naの過塩素酸塩
- ・一般式 $NR_4^+X^-$ (R = メチル、エチル、ブチル; $X^- = Cl^-, Br^-, J^-, ClO_4^-$) のテトラアルキルアンモニウム塩、TMA (テトラメチルアンモニウム)、TEA (テトラエチルアンモニウム)、TBA (テトラブチルアンモニウム塩) など
- ・酸 (HCl, H_2SO_4)
- ・塩基 (LiOH, NaOH, $NR_4^+OH^-$)
- ・緩衝液

シンプルなりガンドは、錯体形成に用いられます。CN⁻、OH⁻、F⁻、C⁻、NH₃、シュウ酸塩、EDTA、クエン酸塩、酒石酸塩など。

よく使われる支持電解質の主な成分の半波電位の位置例を図20に示しました。

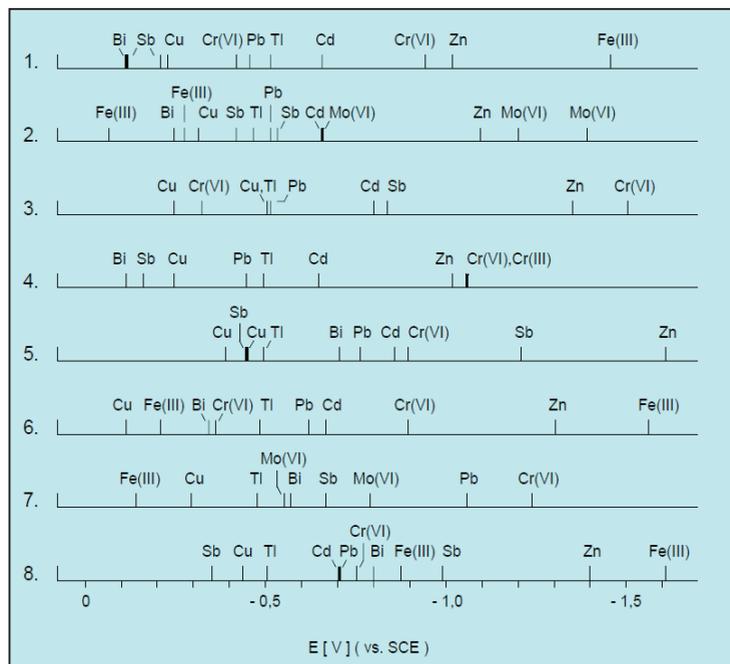


図 20: さまざまな支持電解質の主な成分の直流ポーラログラフィー半波電位:
 1. 1mol/L KCl; 2. 2mol/L CH₃COOH + 2mol/L CH₃COONH₄; 3. 1 mol/L NH₃ + 1mol/L NH₄Cl;
 4. 1mol/L HCl; 5. 1 mol/L NaOH; 6. 0.5mol/L Na-酒石酸塩; 7. 0.1mol/L Na₂-EDTA;
 8. 1mol/L Na-クエン酸塩 + 0.1mol/L NaOH (飽和カロメル電極で測定)

支持電解質は、電流信号の位置に影響を及ぼすだけでなく、測定に使用できる電位(動作) 範囲にも影響を及ぼします。カソード方向では、範囲は支持電解質のカチオンの還元によって制限されます。酸性溶液におけるH⁺の還元は、作用電極の材質に依存し、水銀の場合、最大の過電圧となります。アノード方向では、範囲は水または支持電解質のアニオンの酸化によって決まり、一方で、電極水銀の酸化によっても制約を受けます。

一般的な支持電解質の濃度は、0.1~1mol/Lです。分解プロセスあるいはその前の分離プロセスによって、塩濃度が高くなると、支持電解質の粘度および電流信号の大きさに変化が生じます。

ポーラログラフィーあるいはボルタンメトリー測定の前には必ず、ガス抜きによって、支持電解質から溶解酸素を除去しておかなければなりません。水性溶液中には、酸素が最大10⁻³mol/L含まれており、それを作用電極によって、2段階で還元します。反応プロセスはpHに依存し、以下の式に従って起こります:

酸素による干渉

1. **酸性溶液中の酸素の還元**
 $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
 $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
2. **酸性溶液中の酸素の還元**
 $O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$
 $H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

酸素の還元電流により、バックグラウンド電流が上昇し、ポーラログラフィーまたはボルタンメトリー測定の感度を変化させます。これを避けるために、純粋な窒素またはアルゴンを、支持電解質中に5~10分通して、酸素を除去します。アルゴンは窒素より重く、ポーラログラフィーのセルを大気中の酸素から保護する能力も高いので、多くの場合、アルゴンのほうがより好まれます。アルカリ溶液中でも、酸素は、Na₂SO₃を添加することにより還元除去できます。反応の進行は遅く、完全に除去しきれず残ることが、たびたびあります。

8. 表

水銀電極による各種電解溶液における重要な無機イオンの半電位 [c(KCl)=3mol/L 内部液の銀-塩化銀電極で測定]

Substance	Symbol	Electrolyte solution														
		$c(\text{NH}_4)_2\text{-oxalate} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 8$ with $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	$c(\text{NH}_4)_2\text{-oxalate} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 6$ with $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	$c(\text{NH}_4)_2\text{-oxalate} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 4$ with $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{NH}_4)_2\text{-oxalate} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 2$ with $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{Na}_2\text{-citrate}) = 0.1 \text{ mol/L}$ + $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$	$c(\text{Na}_2\text{-tartrate}) = 0.5 \text{ mol/L}$	$c(\text{Na}_2\text{-EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$	$c(\text{KSCN}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$	$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/L}$ + $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{acetic acid}) = 2 \text{ mol/L}$ + $c(\text{NH}_4\text{-acetate}) = 2 \text{ mol/L}$	
Aluminum(I)	Al^+		-0.41w	-0.46w	-0.33w	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	-1.59j	NR	NR	NR
Antimony(III)	Sb^3+		-0.57w		-0.85w								-0.07	-0.81w	-0.50w	
Arsenic(III)	As^3+		-1.70i	-1.56w	NR	NR	NR	NR	-0.11w	-0.25	-0.62		-0.071	-1.62i	-0.56	
Bismuth(III)	Bi^3+			-0.21w	-0.13w	-0.07w	-0.31w	-0.171↓	-0.55w	-0.88	-0.07w		-0.06w	NR	-0.21w	
Calcium(II)	Ca^{2+}		-0.62w	-0.61w	-0.65w	-0.64	NR	-0.62w	-0.87	-0.82i	-0.61w		-0.62w	-0.77w	-0.63w	
Chromium(III)	Cr^3+	NR	-1.73i	NR	NR	NR	NR	-1.01w	-1.03	NR↓	-1.00w		-1.03	-1.34w↓	-1.20i	
Chromium(VI)	Cr^{6+}			NR	NR	-0.73w	-0.33	-0.41	-0.32	-0.85w	-1.03i		-0.38	-0.28w	NR	
							-0.86	-1.00w	-1.10				-0.88w	-1.45w		
							-1.71							-1.68		
Cobalt(II)	Co^{2+}	NR	NR	NR	NR	NR	NR	-1.11	-1.27w	NR↓	NR		-1.38	-1.26	NR	
									-1.54							

Substance	Symbol	Electrolyte solution														
		$c(\text{NH}_4)_2\text{-oxalate} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 8$ with $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	$c(\text{NH}_4)_2\text{-oxalate} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 6$ with $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$	$c(\text{NH}_4)_2\text{-oxalate} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 4$ with $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{NH}_4)_2\text{-oxalate} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 2$ with $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{Na}_2\text{-citrate}) = 0.1 \text{ mol/L}$ + $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$	$c(\text{Na}_2\text{-tartrate}) = 0.5 \text{ mol/L}$	$c(\text{Na}_2\text{-EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$	$c(\text{KSCN}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$	$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/L}$ + $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{acetic acid}) = 2 \text{ mol/L}$ + $c(\text{NH}_4\text{-acetate}) = 2 \text{ mol/L}$	
Copper(II)	Cu^{2+}	-0.18w	-0.18w	-0.15w	-0.05w	-0.41w	-0.08w	-0.26w	-0.64	NR	-0.20	-0.18	-0.20w	-0.46w	-0.25w	
Germanium(IV)	Ge^{4+}	-1.38w	-1.38w	NR	NR	NR	NR	NR	-1.26w	NR	NR	NR	-1.41	-1.34i		
Indium(III)	In^3+	-0.70w	-0.68w	-0.67w	-0.61w	-1.17	NR	-0.59w	-0.90i	-1.12w	-0.57	-0.57	-1.08	-0.67w	-0.67w	
Iron(II)	Fe^{2+}	-1.18	-0.87w	-0.84w	-0.17	-0.83w	-1.51i	-0.09w	-1.31	-1.55i↓	low	-1.57w	-1.44w	NR	NR	
Iron(III)	Fe^{3+}	-0.19w	-0.18w	-0.17w	-0.18w	-1.57w	-0.19	-0.11w	-1.29i	NR↓	NR	-1.42i	NR↓	-0.02	-0.24	
Lead(II)	Pb^{2+}	-0.57w	-0.56w	-0.45w	-0.40w	-0.69w	-0.59	-1.03w	-0.36w	-0.73↓	-0.41w	-0.41w	-0.47w	-0.47w		
Manganese(II)	Mn^{2+}	NR	-1.61i	NR	NR	NR	-1.52w	NR	-1.46i↓	-1.69i↓	NR	-1.55w	-1.59w	NR	NR	
Molybdenum(VI)	Mo^{6+}	NR	NR	-0.17w	-0.02	NR	NR	-0.52	NR	NR	-0.08i	NR	-0.63w	-0.63w	-1.15	-1.30
				-0.29	-0.11	-0.33w	-0.59	-0.75w								
				-0.59	-0.74w											

Substance	Symbol	Electrolyte solution													
		Ni^{2+}	Se^{4+}		Ti^+	Si^{2+}			Sr^{2+}	W^{6+}	V^{5+}		Zn^{2+}		
	Nickel(II)	-1.32	-1.35		-0.44	-0.511	-0.641		NR			-0.19w	-0.88	-1.29w	-1.29
	Selenium(VI)	NR	-1.35		-0.44	-0.26w	-0.62w		NR			-0.90	-1.30w		-1.38
	Thallium(I)	NR	-0.68w	-1.11	-0.44	-0.15w	-0.62w		NR			NR			NR
	Tin(II)	NR	-0.03	-0.60w	-0.44	-0.12w	-0.51w		NR	-0.51w		NR			NR
	Titanium(V)	NR	NR		-0.47w	-0.83w	-1.06w		NR	NR		-0.76	-1.11w		-1.38w
	Tungsten(VI)	NR	-1.21		-0.45w	-0.54	-0.88	-1.06	NR	NR		-0.331			-1.27w
	Vanadium(V)	NR	-0.67w	-1.20w	-0.44w	-0.13			NR	-1.161	-1.261	-1.23			NR
	Zinc(II)	-0.66w	NR		-0.50w	-0.45w	-1.59w		NR	-1.57	NR	-0.50w			-1.01w
		-1.00w	NR		-0.43w	-0.35w			NR	NR		-1.031			-0.57
		NR↓	NR		-0.45	-0.88	-1.15w		NR↓	NR		-0.401			-1.59
		NR	-0.06	-0.47	-0.46w	-0.45w			NR	-0.45	-1.011w	-1.111			-0.991
		-1.03	NR		-0.47	-0.43w			NR↓	NR		-1.101w			-0.99w
		-1.07w	-1.54w		-0.46w	-0.72			NR	NR		-1.12	-1.291		-1.32w
		-1.09w	-0.70w	-1.19	-0.44w	-0.13w	-0.63w		NR	NR	-0.261	1cw			-1.05

W 波形またはピークがきれいに測定できる

i あまりはっきりとしたピークが得られない(例: 補助電解質が干渉する)

cw 触媒としての水素のピークで場合により定量可能

↓ 沈殿形成により得られるピーク

NR ピークが得られない

9. 参考文献

Günter Henze

Polarographie und Voltammetrie - Grundlagen und analytische Praxis

Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001

ISBN 3 540 41394 4

F. G. Thomas, G. Henze

Introduction to Voltammetric Analysis - Theory and Practice

CSIRO Publishing, Collingwood VIC, Australia, 2001

ISBN 0 643 06593 8

www.metrohm.jp



メトロムジャパン株式会社

本社 〒103-0015
東京都中央区日本橋箱崎町30-1
タマビル日本橋箱崎8階
TEL 03-5642-6146(タイトレーション部)
FAX 03-5642-6142

大阪支店 〒541-0047
大阪市中央区淡路町3-1-9
淡路町タイビル5階502C
TEL 06-6232-2311 FAX 06-6232-2312
e-mail metrohm.jp@metrohm.co.jp