

電 気 化 学 分 析 法

神原 富民・大関 邦夫
菅原 正雄・片岡 正光

1 はじめに

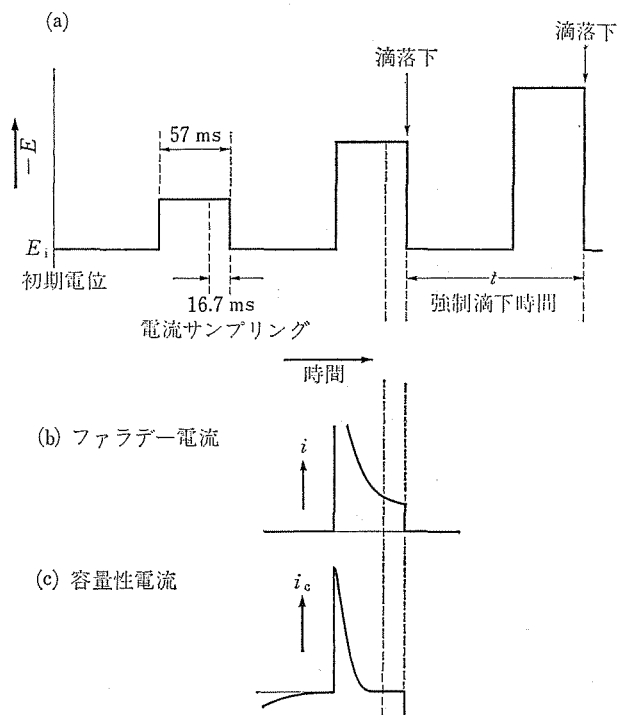
いろいろな微量機器分析法の長短を比較論評した労作が数点^{1)~7)}出版されている。電気化学的信号は、本来測定自動化⁶⁾⁷⁾に適している。諸方法のなかで、電位差測定法と電気伝導度測定は、それ自体が高感度定量法ではなく、微量成分の関与する反応系への適用によって威力を発揮できる手段である。高感度定量法として重要なものは、なんといっても、ポーラログラフと電量分析法⁸⁾であろう。

滴水銀電極 (DME) を用いる直流ポーラログラフ法は、 $1 \sim 0.1 \text{ mM}$ ($M = \text{mol dm}^{-3}$) の復極剤濃度を比較的容易に定量でき、残余電流消去装置を用いれば更に感度を高めうる。タスト法はノイズとなる容量性電流が減衰した落下直前の短期間の電解電流値を記録する方式で、更に感度は高くなる。Breyer の創始した交流ポーラログラフ (ACP) の定量下限は、可逆性の高い系では μM のレベルにある。交流電圧を重畳する方法は、その後、く形波法 (SWP)、高周波法 (RFP)、更にパルスポーラログラフ法 (PP) へと進歩し、一段と感度は高くなった。ボルタンメトリーの理論体系をまとめて記述した名著⁹⁾がある。

2 パルスポーラログラフ (PP)

2.1 ノルマル法 (NPP) と示差法 (DPP)

高感度分析法として注目されている PP 法は、今から約 20 年前 Barker と Gardner¹⁰⁾により、SWP 法から発展、開発された。Schmidt と Stackelberg はその著



数値は PAR 174A ポーラログラフの値

図1 NPP における分極電圧及び電流の時間的変化

書¹¹⁾の中で、PP 法は将来有用な高感度分析法になることを予言していた。この方法が実用分析法として評価されるに至った背景には、Parry 及び Osteryoung の先駆的研究¹²⁾¹³⁾とともに、環境問題に関連して、こん跡量の有害成分を定量する必要性の高まったことが挙げられる。

パルス法における分極電圧の時間的変化を図1及び2

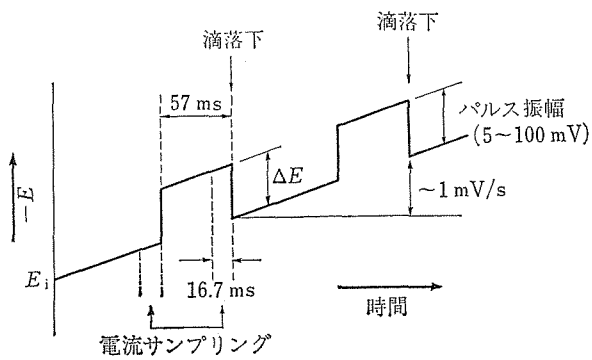


図2 DPPにおける分極電位の時間的変化

表1 こん跡分析におけるボルタンメトリーの感度の比較¹⁴⁾

方法	カドミウムの定量下限 (ppb)†
A	
ノルマルパルス法 (NPP)	50
示差パルス法 (DPP)	5
位相弁別型交流法 (PS-ACP)	20
く形波法 (SWP)	5
高周波法 (RFP)	5
Barker マルチモード法 (データプロセッサ付属)	0.1
B	
線型走査アノードック-SV 法 (LSASV)	
HMDE	10
MFE††	0.01
示差パルスアノードック-SV 法 (DPASV)	
HMDE	0.01
MFE††	<0.001

A: DME を用いる直接ポーラログラフ法; B: 前電解濃縮-SV による間接法; † 測定液中の濃度; †† 回転グラッシーカーボン電極上に *in situ* に形成

に示す。電圧パルスは、水銀滴成長の後半に一度だけ印加される。ファラデー電流はパルス印加後の時間の平方根に逆比例して減少するのに対して、容量性電流は指数関数的に一層速く減少する。電流のサンプリングが行われるパルス後半では、容量性電流は無視できるようになる。またパルス持続時間が比較的小さいため、拡散層の広がり直流法の場合より小さく、更に表面積が最大となる滴寿命の終末にパルスが印加されるため、著しく大きな電流値が得られる。NPP の特長は、電極反応が拡散律速の場合には、可逆及び非可逆の両系に対しても高感度であり、また 10^{-3} M 程度の希薄な支持電解質を使用できることであり、これらは、く形波法と著しく異なる点である。海水、陸水などの試料では、マトリックス成分は支持電解質の機能を果たす。NPP の定量下限はおよそ 10^{-7} M であり、DPP では可逆系については 10^{-8} M、非可逆系については 5×10^{-8} M である¹¹⁾。既に PP 法は種々の分野で利用されており、多くの応用例が総説¹⁵⁾¹⁶⁾にまとめられている。更に後述のストリッピング法 (SV) と組み合わせると、定量下限は 10^{-11} M に

達する。表1に幾つかの方法による定量限界を示す¹⁴⁾。

2.2 ストリッピング・ボルタンメトリー (SV)

つり下げ水銀滴電極 (HMDE)、水銀薄膜電極 (MFE) などを指示電極として、まず溶液をかき混ぜながら一定時間定電位電解することにより、目的物質を電極表面に析出濃縮する。次に電極電位を陰から陽の方向 (ASV)、あるいはその反対の方向 (CSV) へ掃引し、電極表面に濃縮された物質が酸化あるいは還元溶出される際のボルタングラムを記録する^{11)17)~22)}。アマルガムを形成する金属については、主として HMDE を用いる直流 ASV 法が用いられてきた。最近では溶出過程に DPP が適用されており、一層高感度になった。この方法には多くの応用例^{11)6)15)16)23)~25)}がある。MFE を使用した場合には更に感度及び分解能の増大が認められるが、再現性はやや劣る。これは、担体として用いる白金やグラファイトなどの表面を一様に調整することが難しいために水銀膜が不均一になること、及び生成した水銀膜を活性状態に保つことが困難なことによる。改良法として、Matson²⁶⁾は水銀(II)をあらかじめ測定液に添加し、まず、 -0.20 V vs. SCE で水銀薄膜を形成させた後、目的の電位に調節して金属を析出させることを推奨している。また Florence²⁷⁾は水銀薄膜 ($0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$) の形成と目的金属の析出とを同時に行う方法を提案した。つまり、測定溶液に硝酸水銀(II)を約 2×10^{-5} M になるように添加し、 -0.70 V vs. SCE で回転グラッシーカーボン上に水銀膜と目的金属を同時に析出させる。Nürnberg¹⁴⁾は海水及び陸水中のこん跡量の有毒元素であるカドミウム、鉛、銅の自然レベルの測定に際して、Florence 型 MFE を用いる DPASV 法の有用性を検討した (表2)。この系では、三成分の同時定量ができ、主成分は支持電解質の作用をする。得られた感度及び精度は、自然レベルの測定に際して十分なものであった。また、一對の金の回転円板電極を用いた場合には、海水中の 40 ng dm^{-3} (2×10^{-10} M) 程度の水銀の自然レベルの測定ができる²⁸⁾。

上述のように、アマルガムを形成する重金属について

表2 Florence 型 MFE を用いる DPASV 法の感度¹⁴⁾

	カドミウム	鉛	銅
比較的容易に定量できる濃度範囲 (ng cm^{-3}) と精度 (%)†	0.2~0.02 2.5	0.5~0.05 2.5	0.2~0.02 5~10
定量限界 (ng cm^{-3}) と精度 (%)††	0.001 ≤20	0.005 ≤20	0.002 ≤20

† モル濃度では、約 $2 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-10}$ M である; †† モル濃度では、約 10^{-11} M に相当し、残存する汚染レベルによるカドミウムと鉛の極限濃度は、それぞれ 2×10^{-4} 及び $4 \times 10^{-4} \text{ ng cm}^{-3}$ (約 2×10^{-12} M) である

は非常に高感度で有効な分析法が開発されている。しかし、水銀への溶解度が小さい金属については、有機試薬を利用するウランの定量¹⁰⁾など幾つかの検討がなされているにすぎず、今後の開発が望まれる。

ポーラログラフ法は、原子吸光度法に比較して操作が煩雑であり、水銀を扱わねばならないなど、不利な点もあるが、感度、選択性及び精度の点において、原子吸光度法と同等あるいは勝っている¹⁴⁾。また、ポーラログラフ法では、半波電位が各化学種によって異なるという事実を利用して、自然水中の溶存金属の存在状態を測定する試みがある¹⁴⁾。電極反応が溶存する有機化合物、特に界面活性物質により著しい影響を受けるなどの問題点もあるが、トレース・キャラクターゼーションの重要性が増すにつれ、今後高感度ポーラログラフ法の有用性は高まると思われる。

3 電量測定法 (クーロメトリー)

クーロメトリーには電気活性物質を定量的に電解する際に要する電気量を測定する一次クーロメトリーと、目的物質と定量的に反応する試薬を電解発生させ、化学反応が完結するまでに要する電気量を測定する二次クーロメトリーがあり、更に電解の方法により、定電位法と定電流法に分けられる。電流効率が100%であれば、電子は化学反応における高純度標準試薬と等価の役割をし、測定された電気量にファラデーの法則を適用して、目的物質の絶対定量が可能となる点はクーロメトリーの特長である。ファラデーの法則は

$$Q = \frac{nFW}{M}$$

で与えられる。ここで n は電極反応に関与した電子数、 F はファラデー定数 (96487.0 クーロン/当量)、 W と M は、目的物質の量 (グラム) と分子量である。例えば、銅イオンの電解に $1 \mu\text{A}$ の電流で10秒間要したとすれば、 10^{-5} クーロンの電気量が消費されたことになるから、初めの溶液中の銅イオンの量は $3.29 \times 10^{-9} \text{ g}$ と求められる。この程度の電気量は容易に測定されるから、電量測定法は本質的に微量分析に有利な条件を備えているといえる。

3.1 定電位クーロメトリー

副反応を避けて目的とする物質だけを電解するために電極電位は一定に保たれる。電解電流は電解される成分の濃度とともに指数関数的に減少し、電気量の測定には電量計が使用される。分析対象はポーラログラフ法と同一であるので、定電位クーロメトリーのこん跡分析への応用例は少ない。しかし迅速な電解を可能とするよう

に設計された電解セルにより、流液中の試料を検出定量するフロークーロメトリーは高感度分析法として極めて有用である。液体クロマトグラフ用に開発された電極によれば 1 ppb の銅イオンの検出が可能である²⁹⁾。二次定電位クーロメトリーを用いれば、直接電解されない物質をも分析対象とすることができる。また2個のカラム電極を直結し、第1の電解セルで目的成分を一度濃縮した後、電位を調節して段階的に溶出させ、第2のセルで電解定量する二段階フロークーロメトリーが研究され、多量の溶液中の希薄な金属イオンの濃縮分離及び定量に用いられた³⁰⁾。この方法は更にストリッピング・クーロポテンシオグラフィへと発展し、海水中の 0.2 ppb オーダーの鉛と銅が自動測定された³¹⁾。

3.2 定電流クーロメトリー

定電流での電解により、目的物質と定量的に反応する試薬を発生させ、適当な方法で終点を検知して、反応が完結するまでに消費した電気量を測定する方法は電量滴定法と呼ばれ、広く応用されている⁸⁾。酸化還元、酸塩基、沈殿あるいは錯生成反応に適した滴定剤が電解発生により供給される。終点は電位差法、電流法、電導度法、光度法などにより検出され、電気量は電解電流と時間の積として求められる。カールフィッシャー法による水分の定量において、ヨウ化物、二酸化硫黄、ピリジン及びメタノールから成る溶液中でヨウ化物イオンを電解酸化してヨウ素を発生させ、水との反応に要したヨウ素の量、すなわち電解酸化に要した電気量を測定して、水分の定量が行われる³¹⁾。また窒素化合物を触媒によりアンモニアに転換し、電解発生させた水素イオンで電量滴定する方法は石油製品中の全窒素の定量法として、JIS K 2609 (1975) に採用されている。また水銀の EDTA 及び類似化合物との錯体を銀アマルガム陰極で電解還元してキレート試薬を遊離させ、 $3 \sim 5 \mu\text{l}$ の試料中の $10^{-10} \sim 10^{-7} \text{ g}$ の金属イオンを定量した例もある³²⁾。

4 電位差測定法

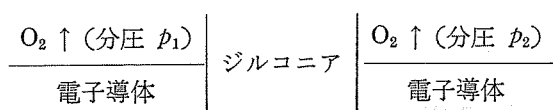
最近の10数年間に、目覚ましい発展を遂げたイオン選択性電極に関する研究は、新しい電極の開発に関する報文はほとんど姿を消し、応用に関する報文が大部分を占めている。一般にイオン選択性電極は、目的イオンの広い濃度範囲に応答するセンサーとして活用されているが、その検量線の直線範囲の濃度下限は 10^{-5} M から 10^{-7} M 程度であり、これらの低濃度レベルにおいては、電位が不安定で再現性が低い、共存イオンの妨害が大である、電極の応答が鈍いなどの理由から、検量線法による定量にはかなり大きな誤差が伴うことを覚悟しなければならない。しかし、グランプロットや標準添加法など

の適用により、誤差をある程度小さくすることは可能であろう。イオン電極を指示電極とする電位差滴定法は、かなり正確な結果が得られるが、目的イオン濃度の減少に伴い終点における電位飛躍が小さくなり、精度が低下する。

イオン電極を利用した高感度分析として、検量線の直線から外れた低濃度領域を利用することが可能な null-point 電位差法による塩化物イオンの定量の報告³³⁾がある。また、高感度な定量法である接触分析法において、反応により消費または生成する化学種の濃度変化を追跡し、指示反応を接触する触媒イオンの定量に、イオン電極が応用されている。例えば、過酸化水素、過塩素酸、ペルオキシホウ酸などの酸化剤とヨウ化物イオンとの酸化還元反応によるヨウ化物イオン濃度の減少速度をヨウ化物イオン電極で追跡することにより、これらの反応を触媒する 2 μM のモリブデン(VI)、0.78 μM のタングステン及び 0.55 μM のバナジウム(IV) が定量³⁴⁾³⁵⁾された。Hadjiioannou ら³⁶⁾³⁷⁾は、過塩素酸イオン電極が過ヨウ素酸イオンにも感応することを利用して、過ヨウ素酸イオンを酸化剤とする反応を利用して、多くの炭化水素や触媒金属イオンの微量定量を行った。

イオン電極はさほど高感度な検出器ではないが、微小試料の定量が容易である。特殊な型のイオン電極やセルなどを作製して、微量金属やハロゲン化物イオンなどを定量した例や、ナノリットル単位で滴定溶液の添加が可能なビュレットを作製して微量の銅イオンを滴定³⁸⁾した報告がある。また、イオン電極の感応膜と参照電極の液絡部分との間にろ紙をはさみ、試料溶液の少量をろ紙に吸収させて電圧を測定する簡便法も多く報告されている。石橋ら¹⁾によってイオン電極をクロマトグラフ検出器とした微量分析の研究が進められている。

電位差測定分析法の特色ある例として、



の構成の電池を組み立てて、起電力を測定すると、0.1 ppm の酸素の定量³⁹⁾が可能である。また、高い選択性を有する酵素電極、化学修飾電極などの機能性電極については、仁木ら⁴⁰⁾により総説としてまとめられている。

5 電気伝導度測定法

単に電気伝導度測定法のみを利用した微量分析の報告は、この方法に選択性が乏しいなどの理由から、この検出法が高い感度を有しているにもかかわらずほとんど見当たらない。しかし、適当な前処理を行った試料の電導度を測定して、微量の目的成分を定量することが可能で

ある。イオンクロマトグラフ法は Small ら⁴¹⁾によって開発された方法で、高速液体クロマトグラフ法と同様に、カラムに捕集した目的イオンを希薄な酸またはアルカリ溶液で分離した後、陰及び陽イオン交換樹脂カラムを通過させ、電気伝導度測定時のバックグラウンドとなる酸または塩基を除去し、目的イオンだけを電気伝導度検出器に送り込み、目的イオンの定量を行う方法である。目的イオンの濃縮と、妨害イオンの除去の過程を含んだこの方法は、微量分析の機器としてこれからの発展が期待される。

排ガス中の硫黄酸化物及び二酸化硫黄 (JIS K 0103)、並びにアンモニア (JIS K 0099) なども適当な吸収液に吸収した後、電気伝導度測定法によって定量される⁶⁾。電導度測定法は従来主として交流ブリッジが用いられてきたが、最近では四電極法⁴²⁾の利用が盛んになってきた。細管式等速電気泳動法⁴³⁾は、低濃度電解質水溶液の分析に適した手段である。

文 献

- 1) 藤永太郎, 池田重良編: “トレースアナリシス”, (1979), (化学同人).
- 2) 浜口 博編: “超微量成分分析 1—地球化学的試料”, (1970), (産業図書).
- 3) 多田格三, 水池 敦編著: “同上 2—高純度金属・半導体”, (1971), (産業図書).
- 4) 高橋武雄編著: “同上 3—水”, (1972), (産業図書).
- 5) 荒木 峻編著: “同上 4—大気・高純度ガス”, (1972), (産業図書).
- 6) 石井 猛: “環境汚染物質の電気化学分析法”, (1977), (共立出版).
- 7) 荒木 峻, 高橋 昭編: “大気汚染の機器分析”, (1967), (化学同人).
- 8) 武内次夫, 吉森孝良: “電量滴定分析法”, (1965), (南江堂).
- 9) Z. Galus: “Fundamentals of Electrochemical Analysis”, (1976), (Ellis Horwood/John Wiley, New York).
- 10) G. C. Barker, A. W. Gardner: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **173**, 79 (1960).
- 11) H. Schmidt, M. von Stackelberg: “Die neuartigen polarographischen Methoden”, (1962), (Verlag Chemie, Weinheim); 神原富民, 長谷部清訳: “新しいポーラログラフィー”, p. 75 (1966), (化学同人).
- 12) E. P. Parry, R. A. Osteryoung: *Anal. Chem.*, **36**, 1367 (1964).
- 13) E. P. Parry, R. A. Osteryoung: *ibid.*, **37**, 634 (1965).
- 14) H. W. Nürnberg, P. Valenta, L. Mart, B. Raspor, L. Sipos: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **282**, 357 (1976).
- 15) J. Osteryoung, K. Hasebe: *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **22**, 1 (1976).
- 16) W. Davidson, M. Whitefield: *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 763 (1977).
- 17) E. Barendrecht (A. J. Bard, Ed.): “Electroanalyti-

- cal Chemistry”, Vol. 2, p. 53 (1967), (Marcel Dekker, New York).
- 18) R. Neeb: “Inverse Polarographie und Voltammetrie”, (1969), (Verlag Chemie, Weinheim).
 - 19) Kh. Z. Brainina: “Stripping Voltammetry in Chemical Analysis”, (1974), (John Wiley, New York).
 - 20) F. Vydra, K. Stulik, E. Julakova: “Electrochemical Stripping Analysis”, (1976), (Ellis Horwood/Wiley, New York).
 - 21) 藤永太郎, 伊豆津公佑 (日本化学会編): “新実験化学講座, 分析化学 (II)”, p. 372 (1977), (丸善),
 - 22) 三輪智夫, 水池 敦: 本誌, 1975, 356.
 - 23) M. Florence, G. E. Batley: *Talanta*, 24, 151 (1977).
 - 24) P. Valenta, L. Mart, H. Rützel: *J. Electroanal. Chem.*, 82, 327 (1977).
 - 25) P. Valenta, H. Rützel, H. W. Nürnberg, M. Stoeppler: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 285, 25 (1977).
 - 26) W. R. Matson, D. K. Roe, D. E. Carrit: *Anal. Chem.*, 37, 1594 (1965).
 - 27) T. M. Florence: *J. Electroanal. Chem.*, 27, 273 (1970).
 - 28) L. Sipos, P. Valenta, H. W. Nürnberg, M. Brainica: *ibid.*, 77, 263 (1977).
 - 29) 武藤義一, 高田芳矩: 化学の領域, 増刊 88 号, p. 189 (1969), (雨江堂).
 - 30) 木原壮林, 本島健次, 藤永太郎: 分析化学, 21, 883 (1972).
 - 31) 室井 要: 本誌, 1979, 74.
 - 32) I. P. Alimarin, M. N. Petrikova, T. A. Kokina: *Mikrochim. Acta*, 1979, 1.
 - 33) T. M. Florence: *J. Electroanal. Chem.*, 31, 77 (1971).
 - 34) 片岡正光, 神原富民: 分析機器, 10, 773 (1972).
 - 35) 片岡正光, 神原富民: 分析化学, 23, 1157 (1974).
 - 36) T. P. Hajioannou, M. A. Koupparis, C. E. Efstathiou: *Anal. Chim. Acta*, 88, 281 (1977).
 - 37) C. E. Efstathiou, T. P. Hajioannou: *ibid.*, 89, 391 (1977).
 - 38) J. M. van der Meer, G. den Boef, W. E. van der Linden: *ibid.*, 85, 317 (1976).
 - 39) 東レ(株)ジルコニア固体電池式酸素分析計.
 - 40) 仁木克己, 梅沢喜夫: 本誌, 1978, 798.
 - 41) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman: *Anal. Chem.*, 47, 1801 (1975).
 - 42) 玉虫伶太 (日本化学会編): “新実験化学講座, 基礎技術 4 電気”, 第 6 章, (1976), (丸善).
 - 43) 八木孝夫: 島津科学機器ニュース, 20, 10 (1979).

*

*

【筆者紹介】 神原富民 (Tomihito KAMBARA) 56 歳。北海道大学理学部化学科 (〒060 札幌市北区北 10 条西 8 丁目)。京都大学理学部化学科卒。理学博士。〈現在の研究テーマ〉電気分析化学など。〈主な著書〉増補新版分析化学実験 (共編著, 化学同人)。〈趣味〉料理, 園芸, ドイツ民謡。

大関邦夫 (Kunio OHZEKI) 37 歳。北海道大学理学部化学科 (〒060 札幌市北区北 10 条西 8 丁目)。北海道大学大学院博士課程修了。理学博士。〈現在の研究テーマ〉金属イオンの選択的濃縮法に関する研究。〈主な著書〉増補新版分析化学実験 (分担執筆, 化学同人)。〈趣味〉囲碁。

菅原正雄 (Masao SUGAWARA) 31 歳。北海道大学理学部化学科 (〒060 札幌市北区北 10 条西 8 丁目)。北海道大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。〈現在の研究テーマ〉水中の有毒性重金属イオンの微量電気分析。〈趣味〉読書 (風土誌)。

片岡正光 (Masamitsu KATAOKA) 32 歳。北海道大学理学部 (〒060 札幌市北区北 10 条西 8 丁目)。北海道大学大学院理学研究科修士課程修了。理学博士。〈現在の研究テーマ〉イオン選択性電極, 接触分析。〈趣味〉アマチュア無線, マイクロコンピュータ。