

テンサンメトリー波高の界面活性剤濃度依存性

神原 富民, 片岡 正光*, 齋藤 紘一**

(1972年9月16日受理)

交流ポーラログラフ法において, 多くの界面活性剤は, その吸着-脱着過程により, テンサンメトリー波と呼ばれるピークを示す. Breyer らは, テンサンメトリー波高が Langmuir 吸着等温式に従うことを主張した. 吸着モル数がテンサンメトリー波高 i_p に比例すると仮定すると, $1/i_p$ と $1/C$ との間には直線関係がなりたつことになる. 著者らは, 9種の界面活性剤を使用して, $1/i_p$ と $1/C$ の直線関係を実験的に証明した. また $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットは, 千田が報告した i_p vs. $\log C$ プロットよりよい直線性を示した. しかしながら, $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットにおいて, 回帰直線が縦軸と負の値で交わることもある. この論理的矛盾が, 未解決のまま残されている.

1 緒 言

交流ポーラログラフ法において界面活性剤は, 電極表面での吸着-脱着過程により, テンサンメトリー波と呼ばれるピークを示すことが知られている. 例として Fig. 1 に, 0.1M *n*-ブチルアルコールのテンサンメトリー波を示す. 多くの界面活性剤は Fig. 1 に示すように, 吸着と脱着の二つのピークを示す. より陽な電位側の波を陽テンサンメトリー波, より負電位側の波を負テンサンメトリー波と呼び, それぞれの波高 i_p は i_p^+ , i_p^- で表わす. 曲線 (a) は, 支持電解質のみのポーラログラムである. Fig. 1 に示すように, 波高 i_p はテンサンメトリー波のピークの高さから, その電位におけるブランクのポーラログラムの高さを差し引いたものとする. 本実験で用いた界面活性剤は, i_p^+ のほうが i_p^- より高く鋭いピークを示すため, 特に断わらないかぎり, 波高の測定には i_p^+ を用いた. Breyer ら¹⁾ によれば, テンサンメトリー波高は Langmuir 吸着等温式,

$$a = \frac{Z\omega C}{1 + \omega C} \dots\dots\dots (1)$$

に従う. 式中 a と Z はそれぞれ, 単位電極表面積あたりの吸着モル数, および最大吸着モル数, ω は吸着係数, C は濃度を表わす.

a が波高 i_p に比例すると仮定すると, 式 (2) が得ら

* 北海道大学理学部化学教室: 北海道札幌市北区北10条西8丁目

** 現在東北大学理学部化学教室: 宮城県仙台市荒巻字青葉

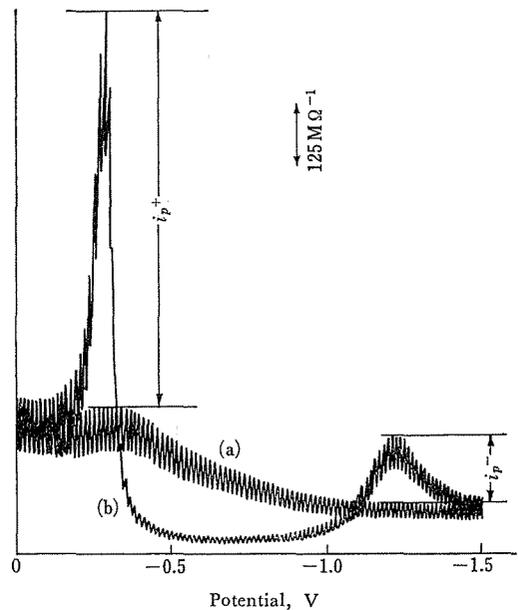


Fig. 1 Tensammetric wave of *n*-butyl alcohol and the method of construction for evaluating peak height

(a) Supporting electrolyte 0.5M Na₂SO₄; (b) 0.1M *n*-butyl alcohol in 0.5M Na₂SO₄; Temp.: 25°C±0.5°C

れる.

$$\frac{1}{i_p} \propto \frac{1}{Z} \left(1 + \frac{1}{\omega C} \right) \dots\dots\dots (2)$$

したがって, $1/i_p$ と $1/C$ は直線関係を示す. 9種の界面活性剤について, $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットを行ない, その直線性について検討した結果を報告する.

一方, 千田ら²⁾ は, テンサンメトリー波について, i_p

と $\log C$ が直線関係にあるという報告をしているので、このプロットについても比較検討を行なった。

2 装置および試薬

2.1 装置

ポーラログラフ：島津 RP-1 型ポーラログラフ装置、および BF-1 型交流ポーラログラフ付加装置。

測定条件：スパン電圧 2 V、重畳交流電圧 20 mV、補償容量 0、補償抵抗 ∞ 、測定電流 50 μ A/200 mm (抵抗箱を用いて $M\Omega^{-1}$ に換算)、滴下水銀電極 $t=4.04$ sec、 $m=2.14$ mg/sec (開回路、純水中において)、恒温そう 25°C \pm 0.5°C。

2.2 試薬

支持電解質溶液：0.5M 硫酸ナトリウム、1.0M 硝酸ナトリウム。

界面活性剤：*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-アミルアルコール、*n*-オクチルアルコール、ベンジルアルコール、アニソール、クレゾール、ピリジン (試薬は市販特級品、ただしアニソールは市販 1 級品)。

3 実験および結果

波高が 500~600 $M\Omega^{-1}$ をこえない程度に界面活性剤の濃度範囲を選び、ポーラログラフ供試液を調整し、除酸素後、ポーラログラムを記録する。ポーラログラムは同一試料で 5 回の測定をくりかえした。

Fig. 1 で示した作図法に従って波高 i_p を求め、 $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットおよび i_p vs. $\log C$ プロットを得る (Fig. 2~5)。各直線は、直線回帰法によって求めた式であり、 r は相関係数である。

それぞれの界面活性剤の相関係数を Table I に示す。 r_1 は波高 i_p について、 $1/i_p$ vs. $1/C$ プロット、 r_2 は i_p vs. $\log C$ プロットを行なった場合の相関係数である。これらの相関係数は直線関係の相関の強さを示す尺度であり、 r の値が ± 1 に近いほど、直線性が良好であるといえる。

Doerffel³⁾ によれば、相関係数 r_1, r_2 間の有意差の検定は次式によって行なわれる。

$$K_{r_1/r_2} = 1.1513 \sqrt{\frac{(N_1-3)(N_2-3)}{(N_1+N_2-6)}} \cdot \log \frac{(1+r_1)(1-r_2)}{(1-r_1)(1+r_2)}$$

..... (3)

式 (3) において、 N_1, N_2 はそれぞれ相関係数 r_1 および r_2 を求めるために使用したデータ数である。式 (3) によって求められた K_{r_1/r_2} の値が数表の $K(p)$ の値よりも大であれば、その危険率で有意差があり、小であれば有意差はない。たとえば *n*-プロピルアルコールで

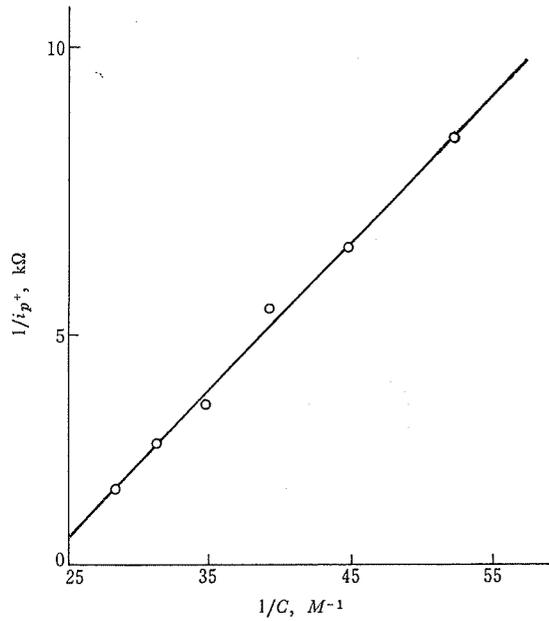


Fig. 2 $1/i_p$ vs. $1/C$ plot of *n*-butyl alcohol
Supporting electrolyte 0.5M Na₂SO₄; Correlation coef. $r=0.9972$; Curve is expressed by $10^3/i_p = \frac{0.2655 \pm 0.0043}{C} - 5.1927 \pm 0.1666$

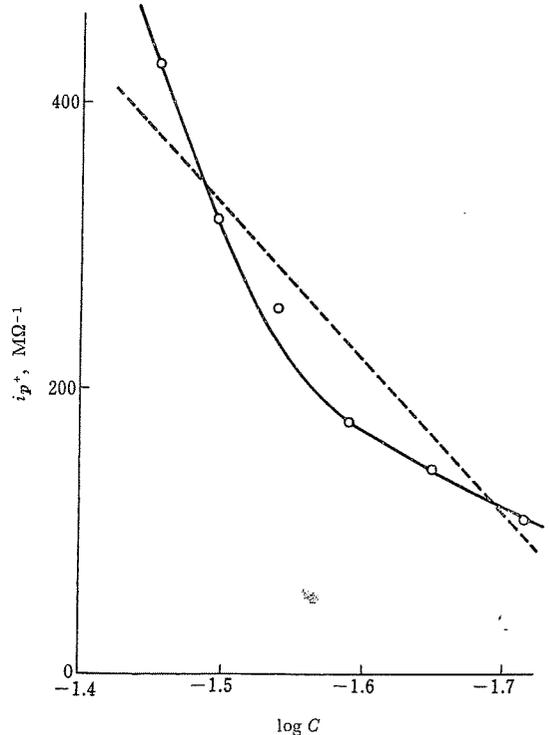


Fig. 3 i_p vs. $\log C$ plot of *n*-butyl alcohol
Supporting electrolyte 0.5M Na₂SO₄; Correlation coef. $r=0.9572$; The dashed line shows the linear regression

Table I Comparison of correlation coefficients r of $1/i_p$ vs. $1/C$ and i_p vs. $\log C$ plot

	r_1 ($1/i_p$ vs. $1/C$)	r_2 (i_p vs. $\log C$)	K_{r_1/r_2}	Significant difference between r_1 and r_2		
				Significant level		
				1.0%	0.3%	0.01%
<i>n</i> -Propyl alc.	0.9965	0.9909	0.6235	—	—	—
<i>iso</i> -Propyl alc.	0.9984	0.9911	6.6697	+	+	+
<i>n</i> -Butyl alc.	0.9972	0.9572	10.6544	+	+	+
<i>n</i> -Butyl alc.†	0.9967	0.9479	10.7973	+	+	+
<i>tert</i> -Amyl alc.	0.9979	0.8185	6.6377	+	+	+
Octyl alc.	0.9988	0.9799	10.9677	+	+	+
Benzyl alc. (i_p^+)	0.9916	0.9921	0.1022	—	—	—
Benzyl alc. (i_p^-)	0.9961	0.9708	3.3597	+	+	—
Anisole	0.9979	0.9916	5.3888	+	+	+
<i>o</i> -Cresole	0.9903	0.9721	4.1331	+	+	+
Pyridine	0.9985	0.9083	6.8974	+	+	+

Supporting electrolyte 0.5M Na₂SO₄; † 1.0M NaNO₃; Temp.: 25°C±0.5°C

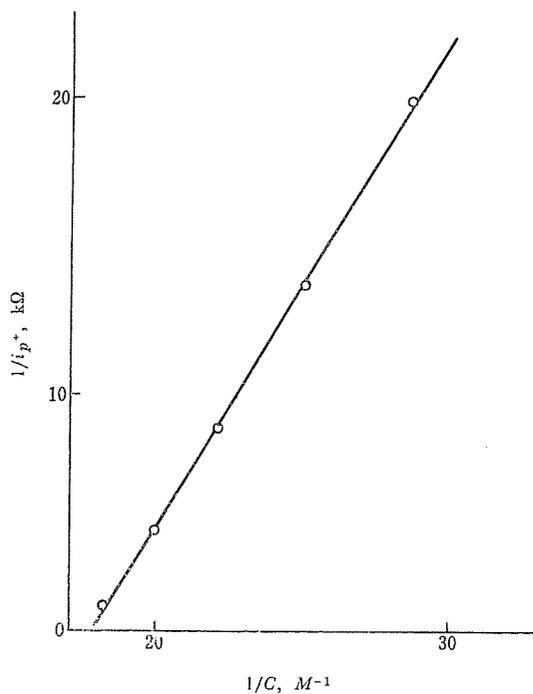


Fig. 4 $1/i_p$ vs. $1/C$ plot of pyridine
Supporting electrolyte 0.5M Na₂SO₄; Correlation coef. $r=0.9985$; Curve is expressed by $10^3/i_p = \frac{1.6618 \pm 0.0178}{C} - 27.6171 \pm 0.4109$

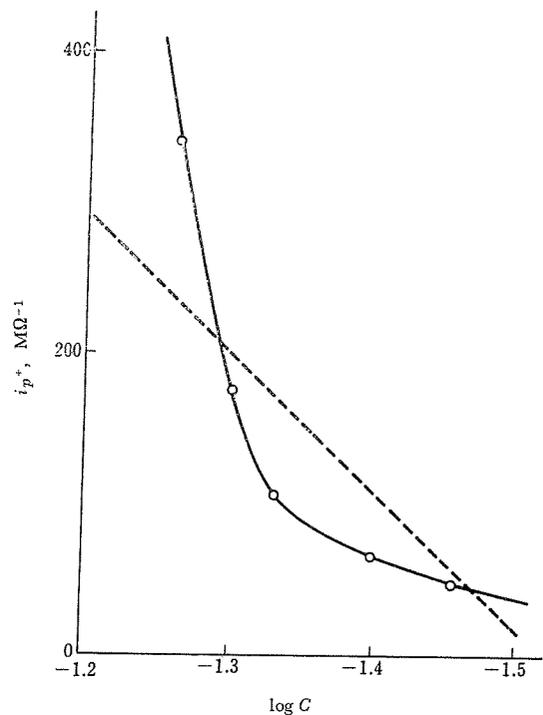


Fig. 5 i_p vs. $\log C$ plot of pyridine
Supporting electrolyte 0.5M Na₂SO₄; Correlation coef. $r=0.9083$; The dashed line shows the linear regression

は、 $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットと i_p vs. $\log C$ プロットの間には、0.01% の危険率においても有意差はなく、また *iso*-プロピルアルコールでは 1% の危険率でも有意差があることを示している。ベンジルアルコールの i_p^- では 1%, 0.3% では有意差が認められるが、0.01% の危険率では有意差は認められない。

以上の結果から、テンサンメトリ-波において、 $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットは、Table I で示すように良好な直線

性を示し、式 (2) は実験式として満足できる。一方、相関係数の有意差検定により、 $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットのほうが、 i_p vs. $\log C$ プロットよりも、直線性においてすぐれているといえる。

4 考 察

従来、波高 i_p を濃度 C に対してプロットした検量線は湾曲しており、Langmuir 吸着等温式に従うとされて

いたが、直線回帰に基づく議論はなされていなかった。本研究によれば、 $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットは直線関係を示すと断定できることが、推計学的に確かめられた。

しかし、Fig. 2 の *n*-ブチルアルコール、Fig. 4 のピリジンなどの例のように、 $1/i_p$ vs. $1/C$ プロットが、原点より下方で縦軸と交わることもあり、形式的には、式 (2) の Z が負であることとなる。これは明らかに論理的矛盾であるが、経験的には式 (2) は成立すると実験的に確かめられたわけであり、波高の濃度依存性の理論的解釈は、未解決のまま残されているといえる。

(1971年8月7日、本会および日本化学会北海道支部共催夏季研究発表会において発表)

文 献

- 1) B. Breyer, H. H. Bauer : *Australian J. Chem.*, **8**, 467, 472, 480 (1955).
- 2) M. Senda, I. Tachi : *Rev. Polarog.* (Kyoto), **10**, 79 (1962).
- 3) K. Doerffel : *Z. Anal. Chem.*, **185**, 1 (1962).

☆

Dependence of the tensammetric peak height on the concentration of surface-active substances.

Tomihito KAMBARA, Masamitsu KATAOKA and Koichi SAITOH (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi 8-chome, Kita 10-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

In AC polarography many surface-active substances show nonfaradaic waves, which are caused by the adsorption-desorption process of the surfactant at the electrode surface. Breyer school¹⁾ has given the name of tensammetric peak to this type of wave and pointed out that the tensammetric peak height obeys the Langmuir adsorption isotherm, shown by eqn. (1), where

a = amount of adsorbed substance per unit area of electrode surface,
 Z = the maximum number of adsorption sites per

unit area,

ω = adsorption coefficient,

C = concentration of surfactant in the bulk of solution.

If the tensammetric peak height i_p is proportional to the amount of adsorbed substance a , as Breyer states, then the reciprocal of peak height plotted against the reciprocal of concentration should give a straight line, as eqn. (2) shows.

On the other hand, upon investigating the concentration dependence of the tensammetric peak potential, Senda and Tachi²⁾ report that i_p plotted against $\log C$ shows a roughly linear relationship.

Employing the nine species of surface-active substance, as tabulated in Table I, the concentration dependence of the tensammetric peak height is measured. The concentration range is so chosen that the peak height does not exceed $500 \text{ M}\Omega^{-1}$; otherwise the effect of circuit resistance is not negligible. In general, a surfactant shows two peaks, namely, the peak at a potential more positive than the electrocapillary maximum potential i_p^+ and the peak at a more negative potential i_p^- . In the present investigation, the peak height of i_p^+ is measured with exception of benzyl alcohol with which both i_p^+ and i_p^- are measured.

The method of linear regression is applied to the $1/i_p$ vs. $1/C$ and the i_p vs. $\log C$ plots, and the corresponding two correlation coefficients r_1 and r_2 are evaluated. The difference between r_1 and r_2 is tested according to the method given in the review of Doerffel³⁾ by means of eqn. (3). As shown in Figs. 2, 3, 4 and 5, and also in Table I, the linear relationship between $1/i_p$ and $1/C$ holds, in general, much better than that between i_p and $\log C$ does.

In the plot of $1/i_p$ vs. $1/C$, however, with several surface-active substances, the straight line crosses the ordinate at a negative value of $1/i_p$, as illustrated in Figs. 2 and 4. If $1/C$ tends to zero, $1/i_p$ should show a positive value on the basis of Langmuir adsorption isotherm. This contradiction remains theoretically unsolved.

(Received Sept. 16, 1972)