

シーケンス制御ポーラログラフの変調対流 ボルタンメトリーへの応用

II. く形波変調振動電極法

山口 整毅^①, 塚本 務人^{*}, 千田 貢^{**}

(1986年7月23日受理)

シーケンス制御ポーラログラフ法をく形波変調振動電極法に適用した。作用電極に白金線(直径0.03cm, 長さ0.5cm)を用い、長軸方向に振動させた。電解電流は電極の振動に対応して高速対流電流(i_H)と低速対流電流(i_L)との間で変化した。ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンの差変調電流($\Delta i = i_H - i_L$)-電位曲線は比較的明りょうな電流平坦部を示した。差変調電流は濃度に比例し 10^{-7} mol/dm³ の定量が容易であった。同様の結果がヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの場合にも得られた。ヘキサシアノ鉄(III)酸イオン及びヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの濃度が 10^{-6} mol/dm³ のとき、相対標準偏差はそれぞれ3.3%及び3.5%であった。

1 緒 言

シーケンス制御ポーラログラフィー¹⁾を回転円板電極を用いるく形波変調回転電極法に適用した結果については既に報告²⁾した。本報告ではシーケンス制御ポーラログラフィーを振動電極を用いる変調対流電解法に適用した結果を述べる。

微小電極を一定の振幅で振動させ、振動の周波数を時間の経過と共に周期的に変化する電解法(以後この方法をく形波変調振動電極法と呼ぶ)は、変調対流電解法の1種としてく形波変調回転電極法と同様に感度の高い電気分析法となることが予想されるが、この方法の実験例は報告されていない。く形波変調振動電極法においては使用する電極の形状、振動の方向及び電流サンプリングの方法などによって多種類の組み合わせが考えられるが、どの組み合わせの場合にも、電極の近傍における溶液の流れが複雑に変化することが予想される。すなわち、く形波変調振動電極法においては物質移動の理論的な取り扱いは容易ではないと思われる³⁾。しかし微小電極を溶液中で再現性よく振動させることができれば、く形波変調

振動電極法は微量分析の手法として使用可能なものと考えられる。更に電極の振動方向としては線状電極を長軸に対して直角に振動する方法がまず考えられる⁴⁾が、微量分析の立場でみると、線状の微小電極をその長軸の方向に微小振幅で振動したときには、測定に必要な試料の量も極めて微量でよいことが期待できる。

以上の観点から電極を長軸方向に振動した場合についてく形波変調振動電極法を試み、シスチンの還元波^{5,6)}、ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンの還元波、及びヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの酸化波に応用した⁶⁾。本報告ではヘキサシアノ鉄(III)酸イオンの還元波及びヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの酸化波の測定に適用した結果を述べる。なお本報告に用いたシーケンス制御ポーラログラフ装置の詳細については既報^{1,2)}に述べた。又、変調対流電解法全般についての文献についても前報²⁾に述べた。

2 実 験

1・2 装 置

測定装置は、プログラマブルコントローラー及びインターフェースなどの装置の動作のすべてを制御する制御部と、セル、電極及び電極駆動装置から成る電解部、及びファンクションジェネレーター、ポテンショスタット、電流演算回路及び記録計などから成る加電圧・電流測定記録部、などの各部分から成り立つ。作用電極、電極駆

* 大阪医科大学化学教室：569 大阪府高槻市沢良木町 2-41

** 京都大学農学部農芸化学教室：606 京都府京都市左京区北白川追分町

動装置以外の測定装置は前報²⁾に示した。作用電極は白金線(直径 0.03 cm)を使用し次のように加工した。白金線はあらかじめ研磨紙(No. 10000, 粒径 1 μm)で研磨した後純水中で超音波処理し、一端に電気接続用の銅線を溶融する。次にあらかじめ一端を引き伸ばしたガラス細管内に、光硬化性樹脂を用いて白金線を封入した(Fig. 1)。電極駆動装置はダイナミックスピーカーの振動子(ボイスコイル)を用いた。ボイスコイルの表面に塩化ビニルとステンレスパイプから成る支持体(ステンレスパイプの長さ 10 cm, 直径 0.2 cm)を接着し、ステンレスパイプの長軸方向に沿って作用電極を固定した(従って作用電極はその長さの方向に振動する)。ボイスコイルを駆動するための回路は演算増幅器を用いて自作した。

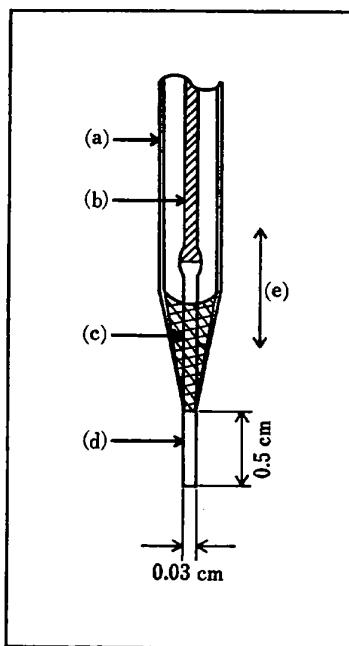


Fig. 1 A vibrating wire electrode

(a) : glass tube, (b) : copper wire, (c) : photo-polymerizing resin, (d) : platinum wire electrode, (e) : vibrating direction

2.2 試薬・溶液

基礎液には 0.25 mol/dm³ 硫酸溶液を使用した。試料にはヘキサシアノ鉄(III) 酸カリウム及びヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウムを用いた。試料溶液の調製方法については既に報告²⁾した。

2.3 電極の前処理

作用電極は支持体に取り付けた後には特別の研磨を行わず、測定前に予備電解(基礎液中で +0.8 V, 15 分間)のみを行った。

2.4 測 定

溶液中の溶存酸素は、測定前 5 分間窒素を通じて除去し、除酸素以後の測定操作は既報^{1,2)}と同様にシーケンス制御法を用いて自動制御した。特記しない限り電極の振動速度は 2 秒間隔で変化するように設定した(周期 $T=4$ s)。電位掃引の方法は単掃引ボルタメトリーを行い、電位掃引の速度は 2 mV/s とした。測定温度は 25 ± 0.2 °C とした。

3 結 果

3.1 用語

以下の報告において、電極の振動速度の単位には振動周波数(Hz)を用い、振動周波数の記号は高い振動周波数のときは f_H 、低い振動周波数のときは f_L で示した。従って f_H 及び f_L に対応した電解電流を、それぞれ高速対流電流(i_H)及び低速対流電流(i_L)とすると、電流演算回路の出力は差変調電流($\Delta i = i_H - i_L$)に対応する。

3.2 く形波変調振動電極法

5×10^{-5} mol/dm³ ヘキサシアノ鉄(III) 酸イオンを含む基礎液中で、 f_H を 60 Hz, f_L を 0 Hz としたときに得られた変調電流-電位曲線($i-E$ 曲線)及び差変調電流-電位曲線($\Delta i-E$ 曲線)を、それぞれ Fig. 2(a) 及び Fig. 2(b) に示す{以下特記しないかぎり電極の振幅は振動周波数に無関係に一定(0.2 cm)とした}。 $i-E$ 曲線上の電解電流は i_H 値と i_L 値の間を振動し、電位の移行と共に緩やかに上昇した。その結果 $i-E$ 曲線には明りょうな電流の平坦部が現れなかった。 $\Delta i-E$ 曲線の場合には比較的明りょうな電流の平坦部を示す階段状の波形($E_{1/2} = +0.045$ V)を示し、電流値(-0.2 V で計算した)は $i-E$ 曲線上の同じ電位における i_H 値と i_L 値との差に一致した。 $\Delta i-E$ 曲線の最後上昇部は $i-E$ 曲線よりも約 0.07 V 負電位で始まる。同じ条件のもとで電極の運動周期を変化して $T=12$ s としたときも、同様の結果が得られた。 5×10^{-5} mol/dm³ ヘキサシアノ鉄(III) 酸イオンを含む基礎液中で、 f_L を一定(0 Hz)とし、 f_H を 5 Hz より 100 Hz まで順に変化した。 $i-E$ 曲線における i_H 値は f_H の増加とともに増大した。これに対し i_L 値は f_H の変化に無関係に同じ形状を示した。 $\Delta i-E$ 曲線の場合、 f_H が 10 Hz 以下の範囲のときには波形が不規則に乱れる傾向を示した。差変調電流は f_H が 60 Hz 以下の範囲では $\Delta f^{1/2}$ に比例する傾向を、80 Hz 以上の範囲では飽和する傾向を示した(Fig. 3)。更に同じ溶液中で、 f_H を 60 Hz, f_L を 0 Hz に設定し、振幅を 0.05 cm より 0.3 cm まで順に変化した。

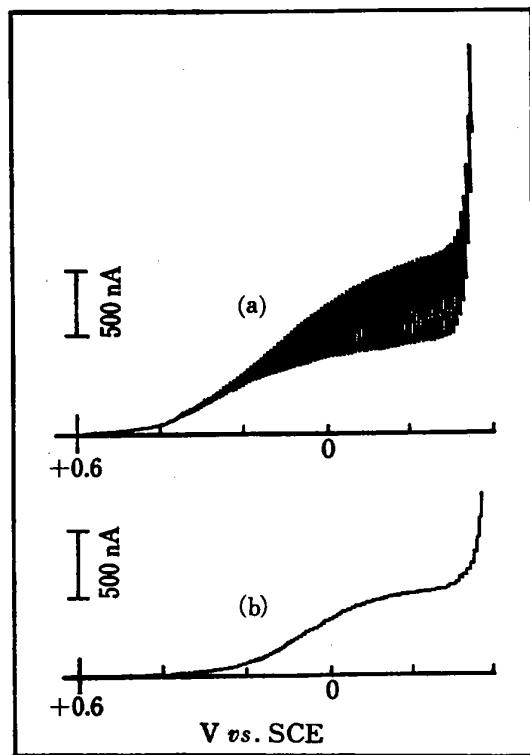


Fig. 2 Modulation current-potential (i - E) curve (a) and a difference modulation current-potential (Δi - E) curve (b) of 5×10^{-5} mol/dm³ potassium hexacyano ferrate (III) in 0.25 mol/dm³ sulfuric acid obtained by the square wave hydrodynamic modulation voltammetry with a vibrating electrode

A platinum wire ($\phi=0.03$ cm, $l=0.5$ cm) electrode was vibrated at 60 and 0 Hz at the time interval of 2 s and with the amplitude of 0.2 cm.

振幅が 0.2 cm 以下の領域における差変調電流は振幅に比例して増大し、0.25 cm 以上の領域では飽和する傾向を示した (Fig. 4)。試料濃度を 10^{-4} mol/dm³ より順に低下したとき、差変調電流は濃度に比例し、 10^{-7} mol/dm³ のヘキサシアノ鉄(III) 酸イオンの検出が容易であった (Fig. 5)。 10^{-6} mol/dm³ のヘキサシアノ鉄(III)酸イオンを含む溶液中で測定した差変調電流の相対標準偏差は 3.3% ($n=10$) であった。

次に基盤液中の 5×10^{-5} mol/dm³ ヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの酸化電流の測定を行った。 i - E 曲線において酸化電流は振動を伴い、電位の移行と共に緩やかに増加して明りょうな電流の平坦部を示さなかった。これに対し Δi - E 曲線の場合には、比較的良好な電流の平坦部を持つ階段状の波形 ($E_{1/2}=+0.58$ V) を示し、差変調電流の値 (+0.8 V で計測した) は i - E 曲線上の同じ電

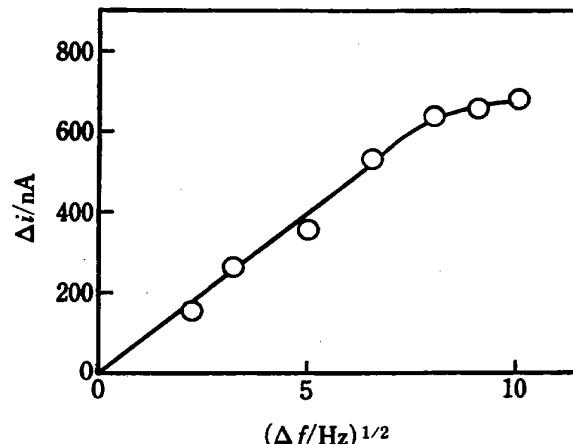


Fig. 3 Dependence of the difference modulation current (Δi) of 5×10^{-5} mol/dm³ potassium hexacyano ferrate (III) in 0.25 mol/dm³ sulfuric acid on the difference of vibrating frequency ($\Delta f^{1/2}$, defined by $\Delta f^{1/2} = f_H^{1/2} - f_L^{1/2}$, where $f_H = 5 \sim 100$ Hz, $f_L = 0$ Hz) at the time interval of 2 s and with the amplitude of 0.2 cm

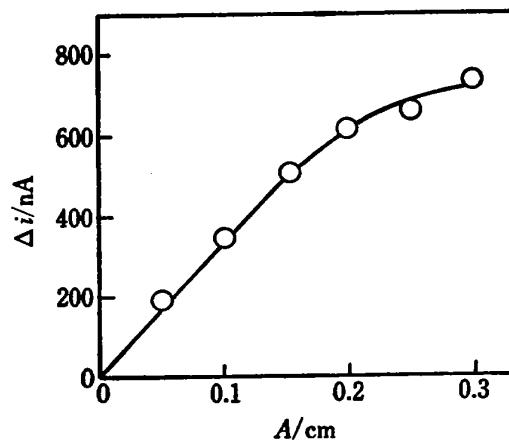


Fig. 4 Dependence of the difference modulation current (Δi) of 5×10^{-5} mol/dm³ potassium hexacyano ferrate (III) in 0.25 mol/dm³ sulfuric acid on the amplitude (A) at electrode vibration

The electrode was vibrated at 60 and 0 Hz with the time interval of 2 s.

位における i_H 値と i_L 値との差に一致した。 Δi - E 曲線の最後上昇部は i - E 曲線よりも約 0.24 V 正電位で始まる。 5×10^{-5} mol/dm³ ヘキサシアノ鉄(III) 酸イオンを含む基盤液中で、 f_L を 0 Hz とし、 f_H を 5 Hz より 100 Hz まで順に変化した。 i - E 曲線における i_H 値は f_H の増加と共に増大した。これに対し i_L 値は f_H の変化に無関係に同じ形状を示した。 Δi - E 曲線の場合、 f_H が 10 Hz 以下の範囲のときには波形が不規則に乱れ

る傾向を示し、差変調電流は f_H が 60 Hz 以下の範囲では $\Delta f^{1/2}$ に比例する傾向を、80 Hz 以上の範囲では飽和する傾向を示した。更に同じ溶液中で、 f_H を 60 Hz, f_L を 0 Hz とし、振幅を 0.05 cm より 0.3 cm まで順に変化した。振幅が 0.2 cm 以下の領域における差変調電流は振幅に比例して増大し、0.25 cm 以上の領域では飽和する傾向を示した。試料濃度を $10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$ より順に低下したとき、差変調電流は濃度に直線的に比例し、 $10^{-7} \text{ mol}/\text{dm}^3$ のヘキサシアノ鉄(II) 酸イオンの検出が容易であった。 $10^{-6} \text{ mol}/\text{dm}^3$ のヘキサシアノ鉄(II) 酸イオンを含む溶液中で測定した差変調電流の相対標準偏差は 3.5% ($n=10$) であった。

4 考 察

作用電極が一定速度で運動しているときの全電解電流は、式(1) で表現することができる²⁾。

$$i = i_{\text{mass}} + i_r \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式(1) の右辺第 1 項は溶液中の測定物質の移動によって運ばれる電流成分で、その電流値は電極の溶液に対する相対運動速度に依存する。第 2 項は一般に残余電流と呼ばれる電流成分で、電流の発生機構及び性質については前報²⁾に考察した。

溶液中で線状（円柱状）電極が長軸方向に一定の振動周波数で振動している場合について、全電解電流の理論式はいまだに得られていないが、式(1) を用いて類推すると全電解電流と測定物質濃度及び振動周波数との関係は、式(2) のように示されるものと考えられる。

$$i = Kcf^\alpha + i_r \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで K は電極反応に関係した定数（反応電子数、拡散係数などの関数）及び電極に関係した定数（振幅、電極表面積などの関数）とを含む定数項であり、 f は電極振動の周波数、 α は電流の振動速度依存係数である。いま電極を二つの振動数 f_H 及び f_L で振動したとき、各々の振動状態に対応した電流から求めた差変調電流 (Δi) は式(2) を用いて次のように示される。

$$\Delta i = Kc(f_H - f_L) \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

本報告では実験の都合上 $f_L=0 \text{ Hz}$ とした。従って、

$$\Delta i = Kcf_H \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

式(4) から明らかなように、く形波変調振動電極法によって得られた差変調電流には、残余電流が含まれず物質移動に基づく電流だけの関数になるものと考えられる。上述したようにく形波変調振動電極法の場合には、溶液

中における（振動現象に伴う）物質移動の現象が複雑であり、物質移動に基づく電流と電極の振動との理論的な関係が明らかでない。従って Fig. 2 に示した $i-E$ 曲線の形状及び差変調電流と振動周波数及び振幅との関係について詳細に議論することはできない。しかし上に示した実験結果、特に差変調電流と濃度との関係が原点を通る直線を示した (Fig. 5) ことなどは、上記の実験条件の下で式(4) が満足されているものと解釈される。更に式(4) における係数 α としては、 f_H が 60 Hz 以下の範囲で $\alpha=1/2$ となることが明らかとなった。

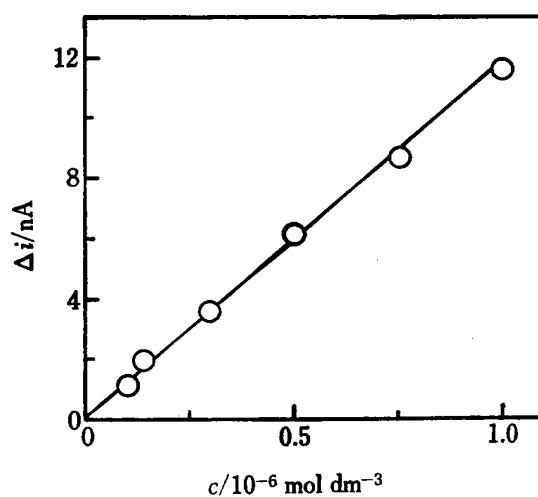


Fig. 5 Calibration curve for the square wave hydrodynamic modulation voltammetry of potassium hexacyano ferrate(III) with a vibrating electrode

The difference modulation current (Δi) was measured at -0.2 V and the vibrating frequency was modulated between 60 and 0 Hz with the time interval of 2 s and with the amplitude of 0.2 cm.

上に示した実験結果のうち、 f_H が低い領域 (10 Hz 以下の範囲) で $\Delta i-E$ 曲線が不規則に乱れた現象については、本測定装置で用いた電流サンプリング方法（本測定装置では電解電流のサンプリング時間は電極振動に同期していない²⁾。このため振動周波数が低くなるに従い電流値の変動は大きくなる）も影響を与えるものと考えられるが、作用電極周辺における溶液の流動現象が複雑なこともあります。ここではその原因を特定することはできない。次に電極振動の再現性の問題であるが、 f_L を一定とし f_H を変化した実験の結果によれば、振動の速度が急激に変化した場合においても、電解電流のサンプリング時には作用電極の回りの溶液の定常的な流動が再現性よく起こっているものと解釈される。又、実験の結果得られた測定値の再現性などを考慮すると、本報告で用いた

電極振動装置及び作用電極の形状は、ここで目的とするく形波変調振動電極法に必要な条件を満たしているものと考えられる。

本研究費の一部は文部省科学研究費補助金(61540432)によった。ここに記して感謝する。

(1985年10月, 第31回ポーラログラフィー及び電気分析化学討論会及び1985年11月, 第2回日中分析化学合同討論会において一部発表)

文 献

- 1) 山口整毅, 山副津多子, 塚本務人, 千田 貢: 分化, **35**, 858 (1986).
- 3) 山口整毅, 塚本務人, 千田 貢: 分化, **36**, 1 (1987).
- 3) V. B. Levich : "Physicochemical Hydrodynamics", p. 102 (1962), (Prentice-Hall, Pub., N. J.).
- 4) K. W. Pratt, Jr., D. C. Johnson : *Electrochim. Acta*, **27**, 1013 (1982).
- 5) 山口整毅, 塚本務人, 千田 貢: 第31回ポーラログラフィー及び電気分析化学討論会講演要旨集, p. 125 (1985).
- 6) 山口整毅, 塚本務人, 千田 貢: 第2回日中分析化学合同討論会講演要旨集, p. 203 (1985).



A sequence-controlled polarograph for hydrodynamic modulation voltammetry; II. Voltammetry with a square wave-modulated vibrating electrode. Seiki YAMAGUCHI, Tsutomu TSUKAMOTO

and Mitsugi SENDA* (Department of Chemistry, Osaka Medical College, 2-41, Sawaragi-cho, Takatsuki-shi, Osaka 569; *Department of Agricultural Chemistry, Kyoto University, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606)

A sequence-controlled polarograph for hydrodynamic modulation voltammetry with a square wave-modulated vibrating electrode was constructed. A platinum wire electrode ($\phi=0.03$ cm, $l=0.5$ cm) was vibrated longitudinally, and the vibration speed was usually changed between 60 and 0 Hz at the time interval of 2 s (a square wave-modulated vibrating electrode). The modulated current-potential curve ($i-E$ curve) and the difference modulation current-potential curve ($\Delta i-E$ curve) were recorded simultaneously. As the test system, reduction and oxidation currents of $K_3Fe(CN)_6$ and $K_4Fe(CN)_6$, respectively, were investigated in $0.25\text{ mol}/\text{dm}^3 H_2SO_4$. The difference modulation currents of the Fe(III) and Fe(II) complexes changed linearly with their concentrations between 5×10^{-4} and $10^{-7}\text{ mol}/\text{dm}^3$. The relative standard deviation were 3.3 and 3.5% for Fe(III) and Fe(II), respectively, at the concentration of $10^{-6}\text{ mol}/\text{dm}^3$.

(Received July 23, 1986)

Keyword phrases

sequence-controlled polarograph; hydrodynamic modulation voltammetry; square wave-modulated vibrating wire electrode.