

報 文

回転液膜ディスク電極及び回転液膜リング-液膜ディスク電極の開発と回転水相 | 有機相界面でのイオン移動反応の特性評価

藤井健太郎¹, 谷渕 修平¹, 木原 壮林^{®1}

Development of rotating liquid membrane disk electrode and rotating liquid membrane ring-liquid membrane disk electrode and evaluation of characteristics of ion transfer reactions at the rotating aqueous | organic solution interface

Kentaroh FUJII¹, Shuhei TANIBUCHI¹ and Sorin KIHARA¹¹ Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8585

(Received 1 June 2004, Accepted 13 July 2004)

A liquid membrane disk electrode, LMDE, and a liquid membrane ring-liquid membrane disk electrode, LMRE-LMDE, were developed by placing a solidified polyvinyl chloride thin membrane impregnated with 2-nitrophenyl octyl ether, NPOE-LM, on the surface of a glassy carbon, GC, disk or ring electrode. A couple of redox reagents and a supporting electrolyte were added into NPOE-LM. The voltammogram for the ion transfer at the interface between an aqueous solution, W, and NPOE-LM was recorded by setting the developed electrode in W and rotating at a rate, ω , between 0 and 4000 rpm. Though there exist two interfaces (W | NPOE-LM and NPOE-LM | GC interfaces) in the liquid membrane electrode system, the reaction at the objective W | NPOE-LM interface could be analyzed when the NPOE-LM | GC interface was depolarized by redox reactions of reagents of rather high concentrations added in NPOE-LM. The sensitivity of the ion-transfer current at the W | NPOE-LM interface, I , was enhanced to be more than 100 times better when LMDE was rotated at ω higher than 200 rpm. For examples, the limiting currents, I_l , at LMDE observed for the transfer of tetraethylammonium ion, TEA⁺, from W to NPOE-LM and that for the transfer of K⁺ from W to NPOE-LM facilitated by dibenzo-18-crown-6 added in NPOE-LM were proportional to concentrations of TEA⁺ and K⁺, respectively, in W in the range between 10^{-7} and 2×10^{-6} mol dm⁻³ when ω was 1000 rpm. The standard deviation determined by 5 repeated measurements of I_l for 10^{-6} mol dm⁻³ TEA⁺ was 3.2%. The reversibility of the ion transfer reaction could be evaluated based on the dependence of I on ω of LMDE, and the reaction product at LMDE could be identified at LMRE when rotating LMRE-LMDE system was adopted.

Keywords : liquid membrane disk electrode; liquid membrane ring-liquid membrane disk electrode; aqueous | 2-nitrophenyl octyl ether interface; ion transfer; sensitivity; reaction process.

1 緒 言

固体ディスク電極でボルタモグラムを測定するに当たって、電極を回転させると、静止界面で測定した場合に比べ

て大きい電流が得られる。これは、強制対流によって電極表面の拡散層の厚さが減少するためである^{1)~3)}。他の回転電極の特徴は、ボルタモグラムがピーク状でなくシグモイド状となり、解析が圧倒的に容易になること、また、より速い電子移動過程の解析が可能になることである。一方、ディスク電極の外側にリング電極を置いた回転リング-デ

¹ 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科: 606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎

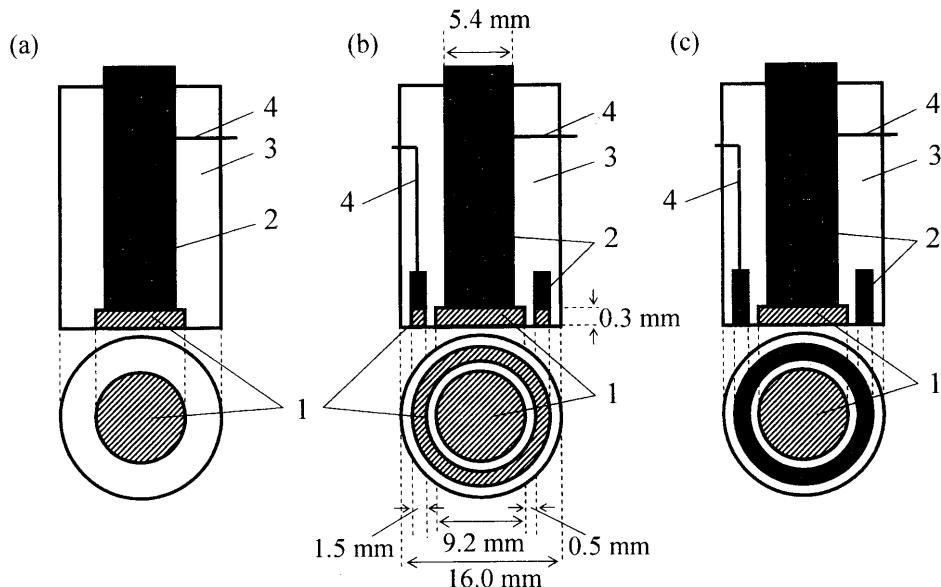


Fig. 1 (a) Liquid membrane disk electrode (LMDE), (b) liquid membrane ring-liquid membrane disk electrode (LMRE-LMDE) and (c) glassy carbon (GC) ring-liquid membrane disk electrode (GCRE-LMDE)

1: Liquid membrane; 2: GC; 3: Teflon; 4: Lead wire

イスク電極⁴⁾が開発され、ディスク電極での反応生成物を回転によってリング電極に到達させ、これをリング電極で検出することによる、ディスク電極での反応生成物の同定、不安定生成物の寿命の測定が行われてきた^{1)~3)}。

従来、上記の回転ディスクあるいは回転リング-ディスク電極は、固体電極で構成され、酸化還元反応の観察に用いられてきた。しかし、過去25年間に、水溶液(W)と有機溶液(O)の界面で生じる電荷(イオンあるいは電子)移動反応もまたボルタモメトリーの領域として取り扱い得ることが明らかにされた^{5)~8)}。ここで、もしW|O界面を回転させてボルタモグラムを測定することができるならば、回転ディスク電極や回転リング-ディスク電極の長所をW|O界面電荷移動反応の測定や解析に活用でき、分析化学、電気化学、膜化学などへの応用も期待される。

そのような研究の例として、2-nitrophenyl octyl ether (NPOE)を含浸させた polyvinyl chloride (PVC)を化学的に不活性な網状布に固定して液膜とし、それを回転させて観察したボルタモグラムに基づいて、薬物イオンの界面移動反応の速度定数を決定しようとするもの⁹⁾、ガラス円筒の下端を多孔質の polyester 膜でふさいで、円筒内に1,2-dichloroethane (DCE)を入れ、多孔質膜の微小孔に形成されるDCEとWの界面を回転して、イオン移動の流体力学的考察を行おうというもの¹⁰⁾がある。しかし、回転W|O界面での電荷移動の分析化学的研究は見当たらず、W|O界面リング-ディスク電極について検討した例もない。

本研究では、glassy carbon (GC)の回転ディスク電極

及び回転リング-ディスク電極表面にNPOEを含浸させたPVCの液膜を固定した回転液膜ディスク電極及び回転液膜リング-液膜ディスク電極を開発するとともに、試作した電極を用いて各種のW|O界面電荷移動反応を観察し、分析化学的な視点から、これらの電極の特徴を明らかにした。

2 実験

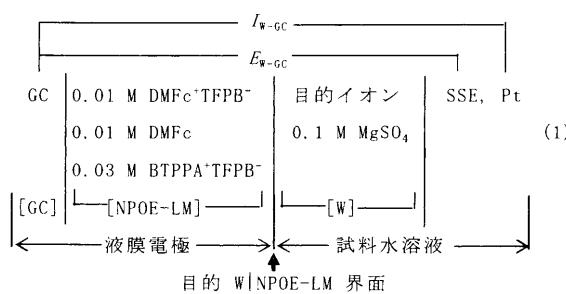
2・1 液膜ディスク電極 (LMDE), 液膜リング-液膜ディスク電極 (LMRE-LMDE) の作製

作製したLMDEをFig. 1(a)に模式的に示した。同電極は、テフロン製の円筒(外径16, 内径5.3, 長さ50mm)にGCの丸棒(直径5.4mm)を挿入して、その下端にPVCにNPOEを含浸させた液膜(直径9.2, 厚さ約0.3mm, 以下NPOE-LMと略記)を固定したものである。NPOE-LMは、0.01M(=mol dm⁻³) decamethylferrocene (DMFc), 0.01M decamethylferricinium tetrakis{3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl}borate (DMFc⁺TFPB⁻)及び0.03M bis(triphenylphosphoranylidene)ammoniumのTFPB⁻塩(BTPPA⁺TFPB⁻)を含むNPOE 4mlとPVC 1gを含むtetrahydrofulan (THF) 12mlを混合してGC表面上に滴下し、膜表面が平坦になるように注意しながらTHFを蒸発、乾燥させて作製した。ここで、DMFc及びDMFc⁺は、NPOE-LM|GC界面を電子移動反応によって復極させるための酸化還元剤である。また、NPOEは溶媒としてのみならずPVC膜に柔軟性を持たせるための可塑剤としても働く。

Fig. 1(b) に示した LMRE-LMDE は, LMRE (外径 13.2, 内径 10.2 mm) と LMDE (直径 9.2 mm) により構成される。LMRE は, LMDE の外側にテフロン円筒 (外径 10.2, 内径 9.2 mm) を介して設置した GC リング (外径 13.2, 内径 10.2 mm) の表面に Fig. 1(a) の LMDE と同様な NPOE-LM (厚さ 0.3 mm) を固定したものである。LMDE での反応物, 生成物の酸化還元反応を観察する場合には, 液膜を持たない GC をリング電極 (GCRE) として用いた (Fig. 1(c))。

2.2 LMDE, LMRE-LMDE でのボルタモグラムの測定

W | NPOE-LM 界面での電荷移動ボルタモグラムの測定セル系は, 式(1) のように表すことができる。LMDE あるいは LMRE-LMDE, 銀-塩化銀参照電極 (SSE), 白金対極 (Pt) が目的イオン及び 0.1 M MgSO₄ (支持電解質) を含む W 中に設置されている。



ボルタモグラムの測定においては, LMDE あるいは LMRE-LMDE を 0 ~ 4000 rpm で回転させ, GC と W 中の SSE 間に印加した電位差 (E_{W-GC}) を走査し, 界面を横切る電荷量を電流 (I_{W-GC}) として Pt と GC によって検出した。ここで, SSE は塩化銀で被覆した銀線を 1 M LiCl 水溶液に浸したものである。本測定では, 正電荷が W から NPOE-LM, 負電荷が NPOE-LM から W に移動するときに流れる電流が負電流となり, 逆向きの移動反応が正電流となる。

後述するように, 式(1) のセル系では, W | NPOE-LM と NPOE-LM | GC の 2 つの界面で電荷移動反応が生じ, W-GC 間に印加された E_{W-GC} は, この 2 界面の電位差 ($E_{W|NPOE-LM}$, $E_{NPOE-LM|GC}$) の和となる。本研究では, NPOE-LM 中に高濃度の DMFc 及び DMFc⁺を加え, E_{W-GC} を変化させたときでも, 目的界面である W | NPOE-LM 界面の $E_{W|NPOE-LM}$ が主として変化するように, NPOE-LM | GC 界面は DMFc/DMFc⁺ の酸化還元反応によって復極させ, $E_{NPOE-LM|GC}$ はほぼ一定とした。

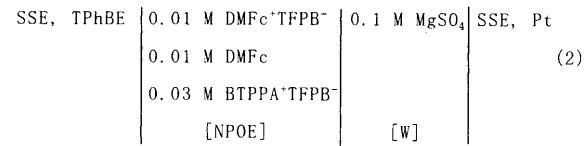
液膜電極を用いる測定では, 電極作製後の前処理によるバックグラウンド電流の安定化にやや時間を要する。例えば, tetraethylammonium イオン (TEA⁺) の W から NPOE-LM への移動は -0.2 と -0.55 V (対 SSE) の間で

E_{W-GC} を走査して観察したが, そのときには次のような前処理を行った。すなわち, 液膜電極を支持電解質のみを含む W に設置し, まず -0.2 V の E_{W-GC} を印加したまま 15 分間保持し, 前電解した。次いで, E_{W-GC} を -0.2 ~ -0.55 V の間でバックグラウンド電流が一定となるまでサイクリック掃引した (掃引速度 1 mV s⁻¹ で 4 ~ 5 回)。なお, 目的イオンの移動の観察に当たっては, その前後にバックグラウンド電流を測定し, それに変動がないことを確認した。

2.3 W | NPOE, NPOE | GC 界面でのボルタモグラムの測定

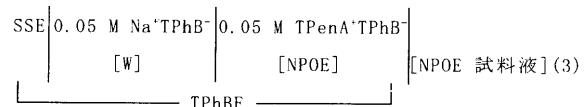
W | NPOE-LM 及び NPOE-LM | GC の 2 つの界面を介した W-GC 間の電位差 E_{W-GC} を走査して得られるボルタモグラムを理解するために, W | NPOE 界面及び NPOE | GC 界面でのボルタモグラムを各々測定した。ここで用いた NPOE は PVC によって固化していないものである。

W | NPOE 界面での反応の観察は, 内径 9.2 mm のテフロン円筒中に W | NPOE 界面を作製して行った。ボルタモグラムは, 式(2) のようなセル構成で測定した。



W 中には支持電解質である 0.1 M MgSO₄ を加え, NPOE 中には支持電解質である 0.03 M BTTPA⁺TFPB⁻ 及び酸化還元試薬である 0.01 M DMFc, 0.01 M DMFc⁺TFPB⁻を加えた。

ボルタモグラムの測定に当たっては, W | NPOE 界面の近傍の W 中に設置した SSE に対する NPOE 中の参照電極 (tetraphenylborate イオン選択性電極: TPhBE) の電位として印加した電位差 ($E_{W|NPOE}$) を走査し, W | NPOE 界面での電流 ($I_{W|NPOE}$) を W, NPOE 中に設置した Pt, SSE によって検出した。なお, TPhBE は式(3) のような構成とした。



ここで, TPenA⁺ は tetrapentylammonium イオンを示す。

NPOE | GC 界面反応の観察に用いた GC ディスク電極は, テフロン円筒 (内径 9.2 mm) に LMDE に用いたものと同様な GC 丸棒を埋め込んで作製した。NPOE | GC 界面でのボルタモグラムの測定に当たっては, NPOE 中に設置した TPhBE を参照電極として電位 ($E_{NPOE|GC}$) を印加し, NPOE 中の Pt を対極として電流 ($I_{NPOE|GC}$) を測定

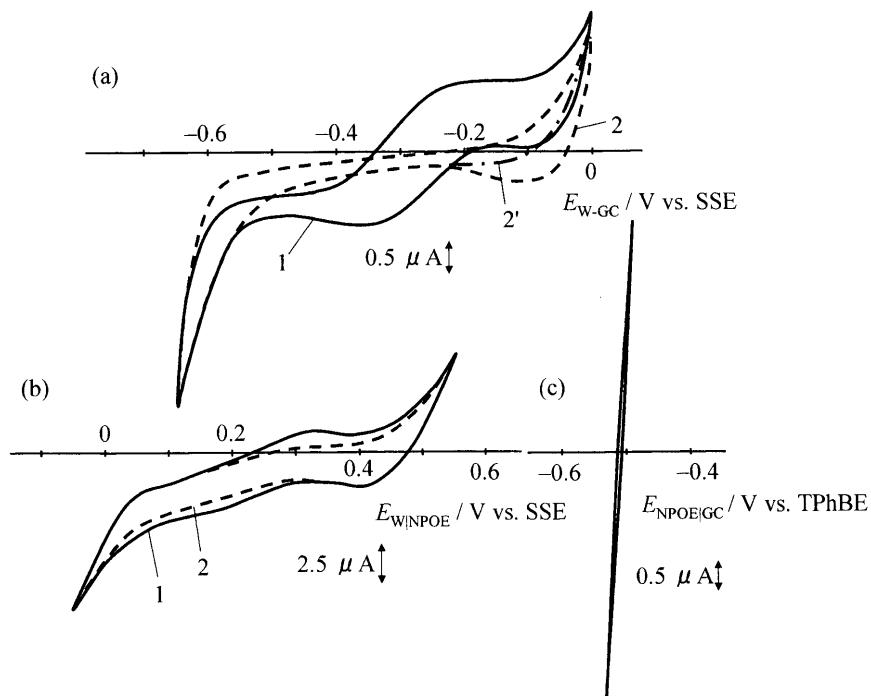


Fig. 2 Voltammograms (a) for the transfer of tetraethylammonium ion (TEA^+) from aqueous solution (W) to polyvinyl chloride membrane impregnated with 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE-LM) at the LMDE, (b) for the transfer of TEA^+ at the W | NPOE interface, and (c) for the redox reaction at the NPOE | GC interface
 Composition of W: 0.1 M MgSO_4 in the presence of 5×10^{-3} M (mol dm^{-3}) TEA^+Cl^- (for curve 1) or in absence of TEA^+Cl^- (for curve 2 and 2'); Composition of NPOE-LM or NPOE: 0.01 M decamethylferrocene (DMFc) + 0.01 M decamethylferricinium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ($\text{DMFc}^+\text{TFPB}^-$) + 0.03 M TFPB^- salt of bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium (BTPPA $^+$ TFPB $^-$); Scan-rate (ν) of potential difference between W and GC (E_{W-GC}), W and NPOE (E_{W-NPOE}) or NPOE and GC ($E_{NPOE-GC}$): 1 mV s $^{-1}$; Rotating-rate (ω) of LMDE: 0 (for curve 1 and 2 in Figs. (a) and (b)) and 1000 rpm (for curve 2' in Fig. (a))

した。NPOE 中には支持電解質として 0.03 M BTPPA $^+$ TFPB $^-$ を加えた。

なお、LMDE あるいは LMRE-LMDE のときと同様に、W | NPOE 界面では正電荷が W から NPOE に移動するとき、NPOE | GC 界面では電子（負電荷）が GC から NPOE に移動するとき流れる電流を負電流とした。

ボルタモグラムの測定は、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で行った。

2.4 試薬

NPOE (Dojindo 製) 中の支持電解質 BTPPA $^+$ TFPB $^-$ 及び TPhBE に用いた TPenA $^+$ TPhB $^-$ は、前報¹¹⁾で述べた方法によって合成、精製した。

DMFc $^+\text{TFPB}^-$ は、0.025 M DMFc (Aldrich 製) 及び 0.025 M Na^+TFPB^- ¹²⁾を含む NPOE と 0.025 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む W と振り混ぜる操作を 3 回繰り返し、電子の NPOE から W への移動反応と Na^+ の NPOE から W への移動反応を共役させて調製した。DMFc $^+$ を含む水溶液は、0.01 M DMFc $^+\text{TFPB}^-$ を含む NPOE と 5×10^{-3} M BTPPA $^+\text{Cl}^-$

を含む水溶液を振り混ぜ、DMFc $^+$ と BTPPA $^+$ を交換させることによって調製した。

K^+ の W | NPOE 界面移動反応の観察は dibenzo-18-crown-6 (DB18C6, Tokyo Kasei 製) を NPOE 中に加えて行った。DB18C6 中の不純物は、DB18C6 を acetonitrile に溶解後、水を加えて再結晶することによって除去した。

その他の用いた試薬は、市販特級品である。

2.5 装置

ボルタモグラムの測定には、電極回転装置（北斗電工製 HR-103A 型）、ポテンショスタット（北斗電工製 HA1010mM1S 型及び HA-151 型）、関数発生器（北斗電工製 HB-111 型）、X-Y 記録計（横河電機製 3086 型）を用いた。

3 結果と考察

3.1 LMDE でのボルタモグラムの特性

Fig. 2(a) の曲線 1 は、式(1) の LMDE 系の W に目的

イオン 5×10^{-5} M TEA⁺を塩化物塩として加え, E_{W-GC} を走査して記録したボルタモグラムである。曲線2は, W に TEA⁺を加えずに測定したバックグラウンドボルタモグラムである。なお、本測定は電極を回転せずに行ったが、これは、得られたボルタモグラムを、回転させることができ難な W | NPOE 界面でのボルタモグラムと比較するためである。ここで、曲線2のよう、PVC 固化した NPOE-LM と W 界面で得られるバックグラウンド電流は NPOE 溶液と W の界面でのそれ [Fig. 2(b), 曲線2] に比べて格段に小さく [Fig. 2(a) と (b) では電流スケールが異なることに注意], したがって、NPOE-LM を用いれば、より低濃度のイオンの移動を観察できることは興味深い。

Fig. 2(b), 曲線1は式(2)の W | NPOE 界面系の W に 5×10^{-5} M TEA⁺Cl⁻を加えて記録したボルタモグラム、曲線2は TEA⁺Cl⁻を加えずに測定したバックグラウンドボルタモグラムである。曲線1の正負の電流波は TEA⁺の W | NPOE 間移動、正電流の立ち上がり（最後上昇と呼ぶ）は DMFc⁺の NPOE から W への移動、負電流の立ち下がり（最後下降と呼ぶ）は Mg²⁺の W から NPOE への移動に起因することを、系に加えた TEA⁺, DMFc⁺, Mg²⁺の濃度に対する電流の依存性を調べることによって確認した。

Fig. 2(c), 曲線1は、0.01 M DMFc, 0.01 M DMFc⁺TPPB⁻及び0.03 M BTPPA⁺TPPB⁻を含む NPOE と GC の界面で記録したボルタモグラムである。正電流は DMFc の DMFc⁺への酸化、負電流は DMFc⁺の DMFc への還元によって生じるが、本測定では、加えられた DMFc 及び DMFc⁺TPPB⁻が高濃度であり、GC | NPOE 界面が DMFc, DMFc⁺の酸化還元によって復極しているため、電流が鋭く電位軸を横切る。

LMDE 系 [Fig. 2(a), 曲線1] で観察される正負の電流波は TEA⁺の W | NPOE-LM 間移動に起因すると考えられるが、波の出現する電位は W | NPOE 界面系 [Fig. 2(b), 曲線1] での正負の電流波のそれとは異なる。また、LMDE 系での正負の電流波の傾きは W | NPOE 界面系でのそれらに比べて小さい。

LMDE 系でのボルタモグラム [Fig. 2(a), 曲線1] の特徴は、NPOE-LM が膜として W と GC を隔てており、W-GC 間には目的 W | NPOE-LM 界面だけでなく NPOE-LM | GC 界面も存在すること及び以下のような膜系での電荷移動ボルタモグラムの特徴を考え合わせれば理解できる。

著者らのグループでは、膜 (M) を介した 2 水相 (W1, W2) 間を電荷が移動する様子を W1-W2 間電位差 (E_{W1-W2}) と W1-W2 間電流 (I_{W1-W2}) の関係曲線として観察し、それと同時に測定した W1 | M, M | W2 界面での界面電位差 ($E_{W1|M}$, $E_{M|W2}$) と界面電荷移動電流 ($I_{W1|M}$, $I_{M|W2}$) の関

係曲線とを比較して、次の関係が成立つことを明らかにした¹³⁾¹⁴⁾。すなわち、 E_{W1-W2} が印加され、一方の界面で電荷が移動して界面を電流が流れるときには、W1, M, W2 の 3 相中の電気的中性を保つために、他方の界面でも同方向に同量の電流が流れ、 E_{W1-W2} は $E_{W1|M}$, $E_{M|W2}$ 及び $I_{W1-W2}R_{W1-W2}$ (R_{W1-W2} は W1-W2 間の電気抵抗) の和となる。3 相が十分な電解質を含み、 R_{W1-W2} が小さいとき $I_{W1-W2}R_{W1-W2}$ は無視できる。

$$E_{W1-W2} = E_{W1|M} + E_{M|W2} \quad (4)$$

式(4)は、3 相が十分な電解質を含むとき、膜電位 E_{W1-W2} は膜系の 2 つの界面での電荷移動反応に依存することを示す。

式(4)の関係を念頭において、LMDE 系でのボルタモグラム [Fig. 2(a), 曲線1] と W | NPOE 界面系でのボルタモグラム [Fig. 2(b), 曲線1] 及び NPOE | GC 界面系でのボルタモグラム [Fig. 2(c), 曲線1] を比較すると、Fig. 2(a), 曲線1の負電流波は、TEA⁺の W から NPOE-LM への移動と電子の GC から NPOE-LM への移動 (DMFc⁺の還元) が複合して生じたものであることが分かる。このために、Fig. 2(a), 曲線1に負の電流波が現れる電位差領域は Fig. 2(b), 曲線1のそれとは異なる。同様に、Fig. 2(a), 曲線1の正電流波は、 E_{W-GC} の負走査で NPOE-LM に移った TEA⁺の W への移動 [Fig. 2(b), 曲線1の正電流波] と電子の NPOE-LM から GC への移動 [DMFc⁺の酸化: Fig. 2(c), 曲線1の正電流波] によって構成される。このように LMDE 系のボルタモグラムに現れる電流は、W | NPOE-LM と NPOE-LM | GC の 2 界面での反応の複合によって生じるが、NPOE-LM | GC 界面は復極しているといえども、そこを流れる電流は若干なりとも電位に依存するので、Fig. 2(a), 曲線1の電流波の傾きは、Fig. 2(b), 曲線1のそれより小さくなる。

以上の実験結果と考察からも明らかのように、式(1)の LMDE 系で、W-GC 間に印加された E_{W-GC} を走査したとき、電荷移動反応を観察したい目的 W | NPOE-LM 界面の電位差 ($E_{W|NPOE-LM}$) が主として変化するようにするためには、NPOE-LM | GC 界面を酸化還元反応によって十分復極させ、 $E_{NPOE-LM|GC}$ はあまり変化しないようにしておかなければならない。本研究では、NPOE-LM 中にできるだけ高濃度 (0.01 M) の DMFc と DMFc⁺を加えてこの目的を達成した。

3・2 回転 LMDE でのイオン移動反応

Fig. 3, 曲線1～6は、式(1)の LMDE 系の W に $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ M の TEA⁺Cl⁻を加えて、電極を 1000 rpm で回転させながら記録したボルタモグラムであり、負電流

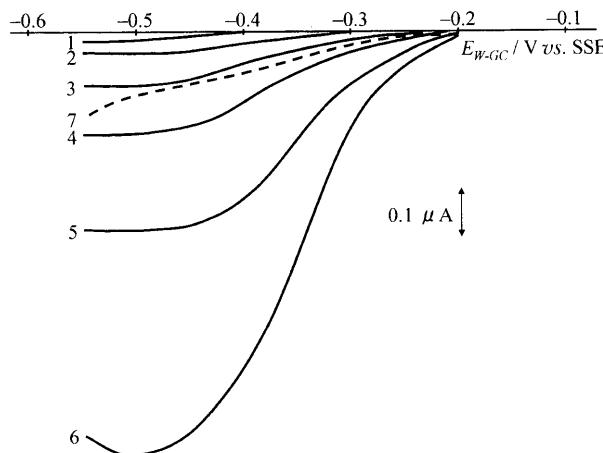


Fig. 3 Voltammograms for the transfer of TEA^+ from W to NPOE-LM at the rotating LMDE

Concentration of TEA^+ in W: 1) 10^{-7} , 2) 2×10^{-7} , 3) 5×10^{-7} , 4) 10^{-6} , 5) 2×10^{-6} , 6) 5×10^{-6} , 7) 0 M; ω of LMDE: 1000 rpm; ν of $E_{\text{W-GC}}$: 1 mV s⁻¹

波は TEA^+ の W から NPOE-LM への移動及び電子の GC から NPOE-LM への移動の複合に起因する。 TEA^+ の濃度が 2×10^{-6} M 以下であれば、回転固体電極での酸化還元反応の場合と同様に、 TEA^+ の移動波はシグモイド状となり、プラトーな限界電流 (I_b) を与える。なお、ここに示したボルタモグラムは、 $\text{TEA}^+ \text{Cl}^-$ を加えずに測定したバックグラウンド電流（一例を曲線 7 に示す）を差し引いて補正した後のものである。今後示すボルタモグラムは、バックグラウンド電流を差し引いて補正してある。 TEA^+ の濃度が 5×10^{-6} M（曲線 6）以上のとき、 TEA^+ の移動波はピーク状となったが、これは、PVC で固化した NPOE-LM 中での DMFc や DMFc^+ の拡散が極端に遅く、W 中のイオン濃度が大きく、W | NPOE-LM 界面イオン移動量が多くなると、NPOE-LM | GC 界面での電子移動反応速度が W | NPOE-LM 界面でのイオン移動反応速度に追従しなくなるためであろう。

LMDE での I_b は電極の回転数 (ω) が 1000 rpm のとき、 $10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ M の範囲で TEA^+ 濃度に比例した。 10^{-6} M の TEA^+ を 5 回測定したとき、 I_b の標準偏差は 3.2% であった。ここで得られた結果と通常の静止 W | O 界面や液滴電極^{5,6)}でのイオン移動ボルタンメトリーの検出感度が最良の場合でも 5×10^{-5} M 程度であることを考え合わせると、O の PVC 固化及び W | O 界面の回転によって、検出感度が著しく（500 倍以上）向上することが分かる。一方、PVC 固化した NPOE-LM で比較したとき、感度は 1000 rpm での回転によって 100 倍程度向上した。これらは、分析化学の視点から特筆すべき固化及び回転の効果である。

TEA^+ の LMDE への移動のほか、 K^+ の DB18C6 による

促進移動も検討した。すなわち、式(1)の LMDE 系の W に K_2SO_4 、NPOE-LM に 0.02 M DB18C6 を加え、W 中の K^+ の NPOE-LM への移動を測定した。 K^+ の移動波の I_b は、W 中の $10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ M の K^+ 濃度に比例した。 10^{-6} M K^+ について I_b を 5 回測定したときの標準偏差は 4.2% であった。

3.3 LMDE の回転数とイオン移動電流の関係

式(1)の LMDE 系の W に 10^{-6} M の $\text{TEA}^+ \text{Cl}^-$ を加え、LMDE を 200 ~ 4000 rpm で回転して測定した I_b は、可逆酸化還元反応の場合と同様に $\omega^{1/2}$ と直線関係にあり、 TEA^+ の W から NPOE-LM への移動反応が可逆であることを示した。

3.4 回転 LMDE でのイオン移動ボルタモグラムの解析

Fig. 3、曲線 4 のボルタモグラムについて、対数解析 [$\log \{(I_b - I) / I\}$ 対 $E_{\text{W-GC}}$ プロット、 I は電流] を行った結果、約 90 mV の傾きを持つ直線となった。この傾きは、通常の W | O 界面での 1 値カチオンの可逆移動を示すボルタモグラムを対数解析したとき得られる傾き⁶⁾約 60 mV とは異なる。回転 LMDE での約 90 mV の傾きは、著者らのグループが明らかにした膜系の特徴の 1 つであり¹⁵⁾、膜系 (W1-M-W2 系) では、W1 から M への 1 値カチオンの移動反応が可逆であって、M | W2 界面が完全復極していても、M | W2 界面での I - $E_{\text{M} \parallel \text{W2}}$ 曲線の対数解析直線 ($\log I$ 対 $E_{\text{M} \parallel \text{W2}}$ プロット) も傾きを持つため、 $I_{\text{W1-W2}}-E_{\text{W1-W2}}$ 関係曲線に現れるイオン移動波の傾きは 60 mV より大きくなることに起因する。Fig. 3、曲線 4 のボルタモグラムを ω を 200 ~ 4000 rpm の間で変えて記録し、対数解析を行った結果、傾き 87 ~ 95 mV の直線となった。

3.3, 3.4 の検討では、LMDE を 200 ~ 4000 rpm のいずれの速度で回転しても TEA^+ の W から NPOE-LM への移動は可逆波として観測された。このことは、 TEA^+ の移動反応速度がかなり速いことを示唆する。

3.5 回転 LMDE を用いるストリッピングボルタンメトリー

ストリッピングボルタンメトリーは、容易に還元・酸化され、電極中あるいは電極上に濃縮される金属イオンの高感度定量にしばしば利用されている³⁾。

本研究では、W | O 界面イオン移動に立脚すれば、容易に酸化還元されないイオンでも W から O 中に濃縮できると考え、 TEA^+ を例に、イオンの LMDE への濃縮とストリッピングボルタンメトリーの可能性を検討した。

Fig. 4、曲線 1 は、式(1)の LMDE 系の W に 5×10^{-7} M TEA^+ を加え、電極を 1000 rpm で回転しながら記録したボルタモグラムである (Fig. 3、曲線 3 の複写)。曲線 2

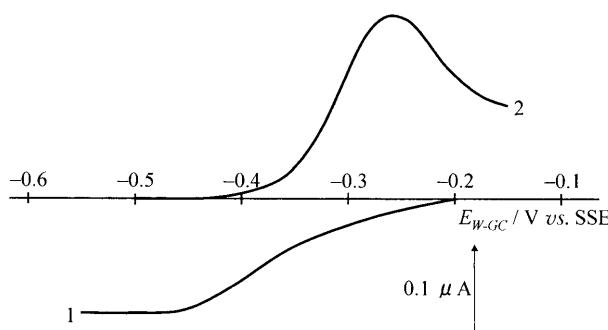


Fig. 4 Stripping voltammogram of TEA^+ at the rotating LMDE

Curve 1: the same as curve 3 in Fig. 3; Curve 2: stripping voltammogram of TEA^+ from NPOE-LM to W; Concentration: TEA^+ was concentrated from W containing $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ TEA^+ to NPOE-LM by applying $E_{\text{W-GC}}$ of -0.5 V at the rotating LMDE ($\omega = 1000 \text{ rpm}$) for 10 min; Stripping voltammetry: after replacing W to that without TEA^+ , $E_{\text{W-GC}}$ was scanned positively at ν of 1 mV s^{-1} . During the positive scan, LMDE was rotated at $\omega = 1000 \text{ rpm}$.

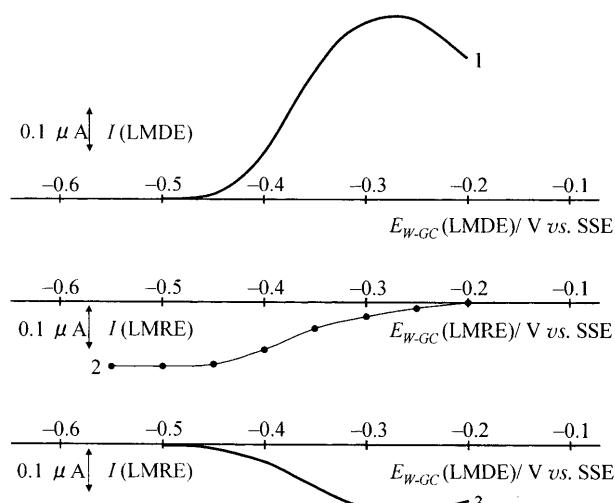


Fig. 5 Voltammograms observed at the LMRE or LMDE of LMRE-LMDE system

Curve 1: stripping voltammogram of TEA^+ from NPOE-LM to W observed at LMDE of LMRE-LMDE system (identical with curve 2 in Fig. 4); Curve 2: current at LMRE of various $E_{\text{W-GC}}$ due to the transfer of species stripped from LMDE; Curve 3: current at LMRE of $E_{\text{W-GC}} = -0.5 \text{ V}$ due to the transfer of species stripped from LMDE of various $E_{\text{W-GC}}$; Conditions for the concentration of TEA^+ into NPOE-LM and for the stripping of TEA^+ : the same as those for Fig. 4

は、 $E_{\text{W-GC}}$ として -0.5 V (TEA^+ の W から NPOE-LM への移動の I を観察できる電位) を印加し、電極を 1000 rpm で回転させながら 10 分間放置して TEA^+ を NPOE-LM へ濃縮した後、W を支持電解質のみを含むものと取り換え、LMDE を 1000 rpm で回転しながら、 $E_{\text{W-GC}}$ を正側に 1 mV s^{-1} で掃引したとき観察されたボルタモグラムであり、正電流ピークは濃縮された TEA^+ が W 中へ放出される様子を示している。観察されたピーク電流値は $5 \times 10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ M}$ の範囲で W 中の TEA^+ 濃度にほぼ比例し、本ストリッピングボルタモグラムは回転 LMDE でのボルタモグラムよりもやや高感度であることが分かった。ただし、ストリッピングピークの幅は広く、期待したほどの高感度は達成されなかった。感度が十分でない理由は次のように考えることができる。すなわち、本研究で用いた NPOE-LM の厚みは 0.3 mm とかなり分厚いので、濃縮中に NPOE-LM の奥深くまで移動した TEA^+ の溶出が迅速に進行しないために、ピークが幅広くなりピーク高が十分大きくならないためであろう。ここで、 TEA^+ は NPOE-LM 中での拡散に律速されて溶出するが、NPOE-LM の粘度は高く、その中のイオンの拡散は溶液中のそれよりかなり遅いと考えられる。

3・6 回転 LMRE-LMDE の性能

Fig. 5, 曲線 1 は、Fig. 1(b) の LMRE-LMDE を 10^{-6} M TEA^+ を含む W 中に設置し、 1000 rpm で回転しながら、LMDE のみに -0.5 V の $E_{\text{W-GC}}$ を印加して 10 分間電解した後、W を支持電解質のみを含むものと取り換え、LMDE

の $E_{\text{W-GC}}$ を負掃引して得られたストリッピングボルタモグラムである (Fig. 4, 曲線 2 と同様なもの)。Fig. 5, 曲線 2 は、曲線 1 のストリッピングボルタモグラムを測定中に、種々の $E_{\text{W-GC}}$ を印加した LMRE を流れる電流を測定し、ストリッピングボルタモグラム (曲線 1) がピークになったときに LMRE を流れる電流のみを選んでプロットしたもので、いわば、LMDE から W へ溶出した物質の W | LMRE 界面移動を示す擬似ボルタモグラムである。この曲線 2 と Fig. 4, 曲線 1 の半波電位 ($E_{1/2}$: I が I_0 の $1/2$ であるときの $E_{\text{W-GC}}$) は一致している。これは、LMDE から溶出した物質が TEA^+ であることを確認したことになり、LMRE-LMDE システムが W | O 界面反応生成物の同定に有用であることを示す。

Fig. 5, 曲線 3 は、曲線 1 のストリッピングボルタモグラムを測定中に -0.5 V の $E_{\text{W-GC}}$ を印加した LMRE を流れる電流を、LMDE の $E_{\text{W-GC}}$ に対して記録したもので、種々の $E_{\text{W-GC}}$ の LMDE から溶出した物質が LMRE で捕捉される様子を示す。曲線 3 のピーク電流値と曲線 1 のそれの比は、LMDE からの溶出物 (TEA^+) が回転による対流によって LMRE に到達する割合 (LMRE での捕捉率²⁾¹⁶⁾) が 0.35 であることを示す。 ω を $500 \sim 4000 \text{ rpm}$ の範囲で変えて、捕捉率はほぼ一定で (0.34 \sim 0.36) であった。

固体の回転リング-ディスク電極の場合、ディスク電極

での生成物のリング電極での捕捉率は、ディスク電極の半径、リング電極の内半径、外半径によって決定されることが明らかにされ、捕捉率を示す理論式が提案されている²⁾¹⁶⁾。この理論式に、本研究で用いたLMRE-LMDEの条件を代入すると、捕捉率は約0.38となる。回転LMRE-LMDEでの実測捕捉率が理論値よりやや小さい理由の1つは、LMRE、LMDEの表面が十分滑らかでないことにあろう。

3.7 回転 GCRE-LMDE の性能

式(1)のようなLMDEでのバックグランドボルタモグラムを、 E_{W-GC} を正電位方向に0Vまで走査した後、走査を折り返して記録すると、電極を回転しないときには、0~-0.2Vの部分にやや大きな負電流が観察される(Fig. 2, 曲線2'参照)。この負電流は、例えば1000 rpmで電極を回転させることによって、Fig. 2, 曲線2'のように消失する。この負電流は、 E_{W-GC} の正電位方向の走査によってNPOE-LMからWへ移動した $DMFc^+$ が E_{W-GC} の逆走査によってNPOE-LMに戻ることに起因することを、回転GCREを用いた次のような実験で確認した。すなわち、GCRE-LMDE{Fig. 1(c)}を支持電解質のみを含むW中に置き、1000 rpmで回転しながら、LMDE電位を-0.3Vで10分間保った後、0Vまで正掃引し、その間、種々の E_{W-GC} を印加したGCREを流れる電流を測定して、LMDE電位が0VのときのGCRE電流のみを選んでGCRE電位に対してプロットした。このプロットは、いわば、LMDEから溶出した物質のGCREにおける擬似ボルタモグラムである。一方、W中に $10^{-4} M$ の $DMFc^+Cl^-$ を加えて、GCREのみを用いて、回転数1000 rpmで $DMFc^+$ の還元ボルタモグラムを測定した。両ボルタモグラムの $E_{1/2}$ は一致し、0VのLMDEからの溶出物が $DMFc^+$ であることを確認できた。この結果は、W|O界面反応生成物が酸化還元しやすいとき、その同定に回転GCRE-LMDEシステムが有用であることを示す。

4 結 語

本研究では、PVCでNPOEを固化したLMDEを作製し、これをW中においてW|O界面イオン移動反応を観察し、電極を回転したとき、静止W|O界面に比べて、測定感度が2けた以上向上すること、及び限界電流の回転数依存性から界面反応の可逆性を判断できることを明らかにした。また、LMREあるいはGCREを併用すれば、LMDEでの反応生成物の同定が可能であることが分かった。

一方、次のような難点も見いだされた。①NPOE-LM|GC界面を復極させるためにNPOE-LM中に加えた酸化体

($DMFc^+$)が十分疎水的でなかったために、その一部がWに移動して電位窓が狭くなった。②W中に存在する低濃度のイオンの移動を示す限界電流は濃度に比例したが、ある限度より高濃度になると限界電流は観察できず、ピーク状になった。③ストリッピングボルタンメトリーでは、期待したほどの高感度化を達成できなかった。①の難点の克服のためには、より疎水的な酸化還元剤の探索が必要である。②、③は、主としてPVCで固化した液膜中の拡散が極めて遅いことに起因する。液膜の粘性率を低下させ、膜内の拡散を速くする工夫が必要である。③について、液膜の厚さを薄くすることによって改善できると考えられる。液膜は0.1 mm程度まで薄くすることが可能はあるが、液膜を薄くすると、液膜がGCから剥離しやすくなる。本研究では厚さ0.3 mmのNPOE-LMを用いたが、この場合、数日の実験で液膜が剥離することはなかった。しかし、厚さ0.1 mmの場合、数回の測定でしばしば剥離した。今後、検討を要する。

文 献

- 1) V. G. Levich: "Physicochemical Hydrodynamics", p. 60 (1962), (Prentice-Hall, New Jersey).
- 2) 本多健一, 藤嶋 昭: "電極反応の基礎", p. 82 (1973), (三共出版).
- 3) A. J. Bard, L. R. Faulkner: "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", p. 335, 458 (2001), (John Wiley & Sons, New York).
- 4) A. N. Frumkin, L. N. Nekrasov, V. G. Levich, Yu. B. Ivanov: *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 84 (1959).
- 5) H. H. Girault, D. J. Shiffrin: "Electroanalytical Chemistry", Vol. 15, Edited by A. J. Bard, p. 1 (1989), (Marcel Dekker, New York).
- 6) 木原壯林, 松井正和: 表面, **30**, 367 (1992).
- 7) A. G. Volkov, "Liquid Interfaces in Chemistry and Biology", (1998), (Wiley-Interscience, New York).
- 8) A. G. Volkov, "Interfacial Catalysis", (2003), (Marcel Dekker, New York).
- 9) L. Murtomaki, M. H. Barker, J. A. Manzanares, K. Kontturi: *J. Electroanal. Chem.*, **560**, 5 (2003).
- 10) B. Krajci, R. A. W. Dryfe: *J. Electroanal. Chem.*, **560**, 127 (2003).
- 11) A. Uehara, Z. Yoshida, Y. Yoshida, Y. Kitatsuji, M. Kasuno, K. Maeda, S. Kihara: *J. Electroanal. Chem.*, **563**, 257 (2004).
- 12) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2600 (1984).
- 13) O. Shirai, S. Kihara, Y. Yoshida, M. Matsui: *J. Electroanal. Chem.*, **389**, 61 (1995).
- 14) 白井 理, 木原壯林, 吉田裕美: 分析化学(Bunseki Kagaku), **44**, 905 (1995).
- 15) N. Ichieda, O. Shirai, M. Kasuno, K. Banu, A. Uehara, Y. Yoshida, S. Kihara: *J. Electroanal. Chem.*, **542**, 97 (2003).
- 16) W. J. Albery, S. Bruckenstein: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1920 (1966).

要 旨

ディスクあるいはリング状のグラシーカーボン (GC) の表面に高濃度の酸化還元試薬及び支持電解質を含む 2-ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE) を含浸させたポリ塩化ビニルを薄膜 (NPOE-LM) として固定した液膜ディスク電極あるいは液膜リング-液膜ディスク電極を作製し、これらの液膜電極を水溶液 (W) 中に設置、回転させながら、W | NPOE-LM 界面イオン移動ボルタモグラムを測定した。液膜電極系には、W | NPOE-LM 及び NPOE-LM | GC の 2 界面が存在するが、NPOE-LM | GC 界面の電位を NPOE-LM 中に加えた試薬の酸化還元によって復極されれば、目的の W | NPOE-LM 界面の反応のみを抽出・解析できることが分かった。また、W | NPOE-LM 界面を回転させると、静止水相 | 有機相界面に比べて、イオン移動電流の検出感度が 2 けた以上向上し、限界電流の回転数依存性から界面反応の可逆性も判断できること、また、液膜リング電極を併用すれば、液膜ディスク電極での反応生成物を同定できることを明らかにした。