

クーロポテンシオグラフィー

藤 永 太一郎 岡 崎 敏 山 田 武

COULOPOTENTIOMETRY

Taitiro FUJINAGA, Satoshi OKAZAKI and Takeshi YAMADA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto

Synopsis:

A new electrolytic method, coulopotentiometry, has been developed, in which total current i.e. the number of coulombs is recorded against the electrode potential, in contrast to the polarography in which diffusion current is measured.

The total set-up (Figure 1) and the recorded coulopotentiogram (Figure 2) are shown with the discussion of the present method from the stand point of analytical methodologies.

ポーログラフィーを含む多くのボルタンメトリーが分析化学と電極反応論の研究に果たした役割は大きい。それ等の方法論では拡散層と呼ばれる電極近傍の溶液の一部を電解し、拡散電流の大きさが復極剤濃度に比例するという事実を利用して定量を行なう。

一方、クーロメトリーでは供試液中の復極剤の全量を電解し、ファラデーの法則にもとづいて定量を行なう。従ってボルタンメトリーと異なり、電極の形状や電極への復極剤の移動過程の如何に拘わらず、電気量の測定によってその絶対量が定まる点において優れている。

筆者¹⁾らはかねて、カラム電極を用いて迅速電解を実現し、電解クロマトグラフィーとそのフロークーロメトリーによる検出定量に成功し、詳細を報告した²⁾が、この研究に伴って次に述べるクーロポテンシオグラフィー (Coulopotentiography) という新しい電気化学的分析法を開発したので速報する。

いま、カラム電極において電極反応のすべての過程が十分速やかに進行し、従って復極剤はカラム中に流入するとただちに定量的に電解されるとすれば、電解に要した電気量 Q [coulomb] は化学当量数 W [equiv.] に比例し、従って復極剤の濃度 C [mol·l⁻¹], 供試液量 v [l], 電極反応関与電子数 n に比例する。

$$Q = 96500 W = 96500 n \cdot C \cdot v \quad (1)$$

従って、瞬間限界電流 i [amp.] は次式のようになる。

$$i = \frac{dQ}{dt} = 96500 n \cdot C \cdot \frac{dv}{dt} = 96500 n \cdot C \cdot f \quad (2)$$

茲に f は流速 [l·sec⁻¹] である。従って流速と電解電流を測定すれば検量線を作ることなく正確に絶対定量される。クーロポテンシオグラフィー装置の原理を図 1 に示すと共に、その装置を用いて銅、鉛、カドミウムの各 $1.0 \times 10^{-4} M$ からなる溶液を電解して得られた自記クーロポテンシオグラムの一例を図 2 に示した。図 1 においてポテンシostatに加える電圧 V を例えば $-0.4 V$ から $+1.4 V$ に時間と共に直線的に上げてゆくと、ポテンシostatは電解電源 (S) を自動調節して作用電極 (WE) の電位が参照電極 (RE) に対して $+0.4 V$ から $-1.4 V$ となるよう走査する。この際これに対応して流れる電解電流を Recorder で記録すると、茲に述べたクーロポテンシオグラムが得られた事になる。この曲線はポーログラム曲線とよく似た形状をしており、半波電位は定性的根拠を与え、また瞬間限界電流は式(2)に従うので絶対定量が可能となる。

図 2 のクーロポテンシオグラムは $1 M - KCl$, $0.1 M - CH_3COOH$ からなる支持電解質中に溶存する銅、鉛、カドミウム、イオンの混合溶液を 2.0 [ml·min⁻¹] すなわち $f = 3.33 \times 10^{-5}$ [l·sec⁻¹] の流速で流して得られたものである。

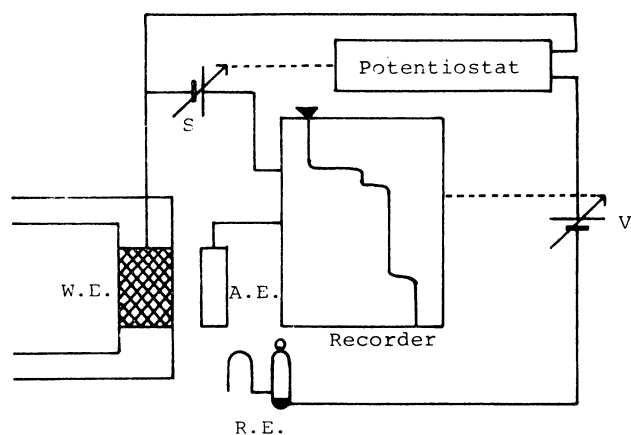
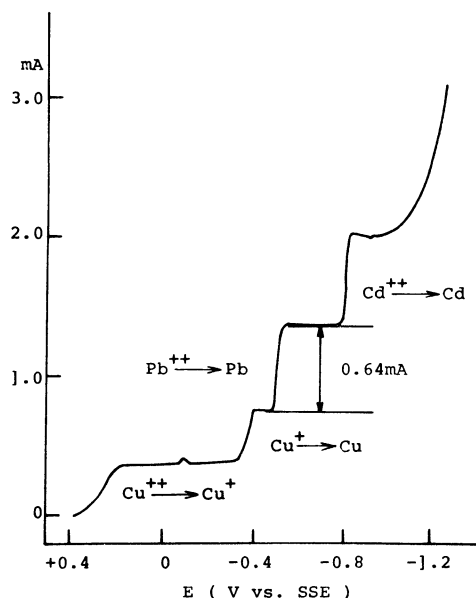


Fig. 1. Block diagram of the coulopotentiograph.

W.E. : Working Electrode,
 A.E. : Auxiliary Electrode,
 R.E. : Reference Electrode,
 V : Voltage Scanner,
 S : Electrolysis Source.

Fig. 2. Coulopotentiogram of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} .

Sample : $10^{-4}M$ Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} ,
 Carrier Soln. : $1M$ KCl + $0.1M$ CH_3COOH ,
 Flow Rate : 2.0ml/min ,
 Scan Rate : 1.8V/50min .

第1波は $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, 第2波は $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$, 第3波は $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$, 第4波は $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}$ の電解にもとづくものである。例えば鉛イオンの還元において本実験例では 6.4×10^{-4} [amp.] の瞬間限界電流が流れている。従って式(1)より濃度 C は

$$C = 6.4 \times 10^{-4} / 9.6500 \times 2 \times 3.33 \times 10^{-5} \\ = 9.97 \times 10^{-5}$$

と求められる。この値は調製濃度 $1.0 \times 10^{-4}M$ とよく一致する。

このように本法は絶対測定によって極めて良好な定量値を与える上に分析感度が高く、 $10^{-6}M$ の鉛を正確に定量できる。また、波形解析による電極反応機構の検討を行ない得るほか2段カラム電解あるいは電解クロマトグラフィーとの組合せによって多彩な自動分析を行なう事ができるなど分析化学、電気化学の研究に優れた方法であると思われる。詳細は別報することとして、本報ではこの新しいクーロポテンシオグラフィーの原理と実験例を述べた。

引用文献

- 1) 藤永太郎: 分析化学 17, 652(1968)
- 2) Taitiro Fujinaga: Pure and applied Chemistry, Vol. 25, 709(1971), also IUPAC Analytical Chemistry Conference Budapest p709(1971), Butterworths London.

(Received July 25, 1972)