

日本分析化学会第 68 年会

横谷 憲
Ken YOKOTANI

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は 2019 年 9 月 11～13 日に千葉大学西千葉キャンパスで行われた日本分析化学会第 68 年會に参加し、『Bi(III) 共存下における Ni(II) のストリッピングボルタンメトリー』と題し、ポスター発表を行った。

2. 研究背景

電気化学分析であるストリッピングボルタンメトリー (SV) は、目的成分が電極上に析出する電位を一定時間印加して電解濃縮 (酸化あるいは還元) した後、目的成分が再酸化あるいは再還元する電位を掃引し、その時流れるピーク電流 (I_p) を電位 (E) の関数として測定することで目的成分を定量する方法であり、従来から環境水中の重金属イオンの定量によく用いられている。重金属イオンの SV には、作用電極として水銀ベースの電極 (滴下水銀電極、水銀フィルム電極) が主に用いられてきた。しかし、近年では水銀の強い毒性が問題視されており、代替となる電極材料が模索されている。本研究では、プラスチックフォームドカーボン (PFC) を作用電極とし、国際癌研究機関で人に対して発癌性が認められている Ni(II) を Bi(III) 共存下で環境基準 $0.17 \mu\text{M}$ より高感度に測定する方法を調査した。

3. 実験

Ni(II) の SV による定量は、三電極式で行った。作用電極として PFC 電極、参照電極として Ag/AgCl (3.3 M KCl) 電極 (SSE)、対極として白金線をそれぞれ用いた。測定の際は、感度を向上させるために作用電極を回転させて測定を行った。PFC

電極に -1.5 V を一定時間印加して Ni を析出させた後、 200 mVs^{-1} で正方向に電位 E を掃引して電流 (I) - E 曲線を記録した。

4. 結果と考察

PFC 電極を用いて、 $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0.1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の $10 \mu\text{M Ni(II)}$ と、この試料に $1 \mu\text{M Bi(III)}$ を添加した試料を測定した SV の結果を Fig. 1 (a) および 1 (b) に示す。Bi(III) を添加した試料の方が Ni(II) に起因する I_p が約 3 倍上昇。Bi(III) を添加した BG で、Bi(III) の I_p が確認できることから、電極表面に Bi が着着し、電極特性が変化したため、 I_p が上昇したと考えられる。

最適な Bi(III) 濃度を調査したところ、 $10 \sim 100 \mu\text{M Bi(III)}$ では Bi の電着量が多いため、Ni(II) の I_p が確認できなかった。一方、 $0.1 \mu\text{M}$ では、Ni(II) の再酸化による明瞭な I_p が確認できた。種々検討した結果、 $0.1 \sim 1 \mu\text{M}$ が Ni(II) の SV に最適な Bi(III) 濃度であることが分かった。

次に、 SCN^- の効果を調べた。 $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0.1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$, $0.5 \mu\text{M Bi(III)}$ 水溶液中の $1 \sim 100 \text{ nM Ni(II)}$ の SV 測定を行った。 I_p と Ni 濃度の関係を Fig. 2 に示す。Ni(II) 濃度が 100 nM と濃くなると I_p が減少した。 Na_2SO_4 を NaSCN に変更して測定を行うと、Ni(II) 濃度が 100 nM のとき、 50 nM に比べて I_p が上昇した (Fig. 3)。これは、 SCN^- と Ni(II) および Bi(III) が安定した錯体を形成したため、 I_p が上昇したと考えられる。

最適な NaSCN 濃度を調査したところ、 0.1 M で

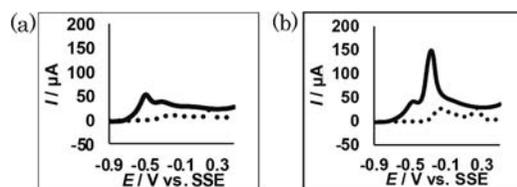


Fig. 1 PFC 電極を用いた $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0.1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$, $0, 1 \mu\text{M Bi(III)}$ 水溶液中の $1 \mu\text{M Ni(II)}$ のボルタモグラム。[Bi(III) 濃度: (a) 0 M , (b) $1 \mu\text{M}$; 点線: BG]

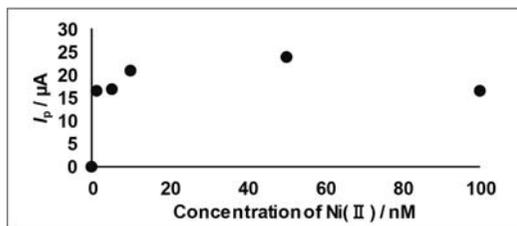


Fig. 2 PFC 電極を用いた 0.05 M Na_2SO_4 , 0.1 mM H_2SO_4 , 0.5 μM Bi(III) 水溶液中の 1~100 nM Ni(II) の Ni(II) 濃度と I_p の関係.

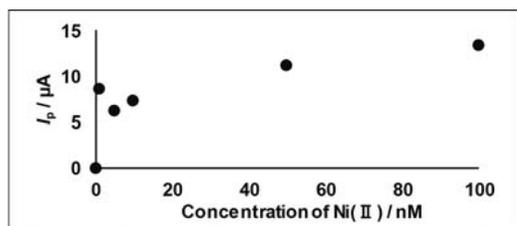


Fig. 3 PFC 電極を用いた 0.01 M NaSCN, 0.1 mM H_2SO_4 , 0.5 μM Bi(III) 水溶液中の 1~100 nM Ni(II) の Ni(II) 濃度と I_p の関係.

は、Ni(II) の検出限界が 50 nM まで低下した。SCN⁻濃度が向上したことにより Ni(II) あるいは Bi(III) の電着が妨害されたと考えられる。一方、SCN⁻濃度が 1 mM では、Ni(II) 濃度に比例して I_p が増加しなかった。これは、SCN⁻と Ni(II) あるいは Bi(II) の錯体が安定して形成しなかったことが考えられる。種々検討した結果、最適な NaSCN 濃度は 0.01 M であることが分かった。

0.01 M NaSCN, 0.1 mM H_2SO_4 , 1 μM Bi(III) を含む水溶液中で濃度を 0.1~1000 nM で SV の測定を行ったところ、Ni(II) 濃度に比例して I_p は増加し

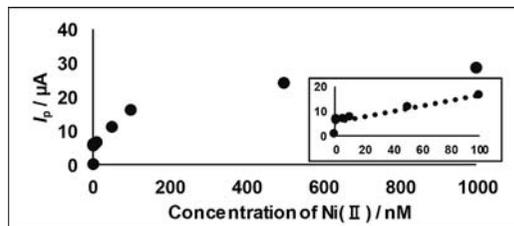


Fig. 4 PFC 電極を用いた 0.01 M NaSCN, 0.1 mM H_2SO_4 , 1 μM Bi(III) 水溶液中の 0.1~1000 nM Ni(II) の Ni(II) 濃度と I_p の関係.

なかった (Fig. 4)。しかし、Ni(II) 濃度の範囲を 1~100 nM では、原点を通らないものの Ni(II) 濃度に比例して、 I_p が増加した (Fig. 4 の挿入図)。

5. まとめ

今回の調査において、Bi(III) を添加することにより、 I_p が上昇し、1~100 nM Ni(II) の範囲で原点を通らないが、Ni(II) 濃度に比例して I_p が増加した。今後は、原点を通る直線が得られる条件の探査および、標準添加法の検討を行おうと考えている。

6. おわりに

三回目の学会発表ということもあり、終始落ち着いて説明をすることができた。今回の学会で頂いた貴重な意見を今後の研究に生かしたいと思う。

最後に、今回発表を行うにあたり終始ご指導ご鞭撻を頂いた糟野先生に、心より御礼を申し上げます。