

第 63 回ポーラログラフィー および電気化学討論会に参加して

山崎 拓也

Takuya YAMAZAKI

物質化学専攻修士課程 2017 年度修了

1. はじめに

2017 年 11 月 20 日, 21 日に下関市の海峡メッセ 下関で行われた「第 63 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会」に参加し, 「多段階カラム電極システムを用いた重金属イオンの分離分析」というテーマで発表を行った。

2. 研究内容

2.1 研究の背景

重金属イオンのストリッピングボルタンメトリー (SV) による定量分析では, 作用電極として滴下水銀電極や水銀フィルム電極が主に用いられていたが, その毒性から近年では水銀の代替となる電極素材が模索されている。当研究室では, 銅線で作製したカラム電極の SV への適応性を評価したところ, $0.1 \mu\text{M}$ ($=\mu\text{mol dm}^{-3}$) の Zn^{2+} が定量できることが分かった。しかし, Cd^{2+} など他の重金属イオンが共存すると Zn^{2+} を SV で定量することが困難であった。

2.2 実験方法

内径 1.0 mm のナフィオンチューブ内に, 直径 0.8 mm の銅線を挿入したもの (一段目: 100 cm, 二段目: 30 cm) を作用電極とし, Ag/AgCl (3.3 M KCl) 電極 (SSE, 参照電極), 白金板 (対極) とともに 1 M KCl 水溶液に浸した (銅カラム電極)。溶液の流速を 6 ml h^{-1} , SV の電解電位を -1.2 V vs. SSE , 印加電位を 15 min, 電位の掃引速度を 100 mV s^{-1} で SV を行った。

3. 結果と考察

シリンジポンプから種々の濃度の ZnCl_2 を含む 1 M KCl 水溶液を流しながら, SV を行ったところ, 図 1 のように銅線に電着した Zn の再酸化反応に起因する正のピーク電流が観察された。このピーク電流値は Zn 濃度に対して大きくなり, $50 \mu\text{M}$ 以上になると 2 つのピーク電流が観察された。

$10 \mu\text{M}$ Zn^{2+} と Cd^{2+} を含む 1 M KCl で SV を行ったところ, 図 2 の曲線 1 に示すボルタモグラムが得られた。この結果は, Cd^{2+} が共存すると Zn^{2+} の定量が妨害されることを示す。銅カラム電極を二段に連結して一段目で Cd^{2+} の電解除去を試みたところ, 一段目の作用電極の長さが 100 cm, 印加電位が -1.1 V の条件で電解すると, Cd^{2+} を電解除去できることが分かった。しかし, この条件では Cd^{2+} のみならず Zn^{2+} も一段目で還元されてしまうため, 二段目で Zn^{2+} の SV による定量が困難であった。そこで一段目の銅カラム電極をカーボン繊維で作製したカラム電極 (長さ: 5 cm) に置き換えて同様の検討を行ったところ, 二段目の銅カラム電極で Zn の再酸化反応に起因するピーク電流が約 -0.85 V に観察された (図 2 の曲線 2)。以上の結果から, 二段に連結したカラム電極を用いれば, Cd^{2+} を電解除去して Zn^{2+} を SV で定量できる可能性が示唆された。

この結果から, 種々の濃度の Zn^{2+} と $10 \mu\text{M}$ Cd^{2+} を含む 1 M KCl で SV を行い濃度依存性の確認を

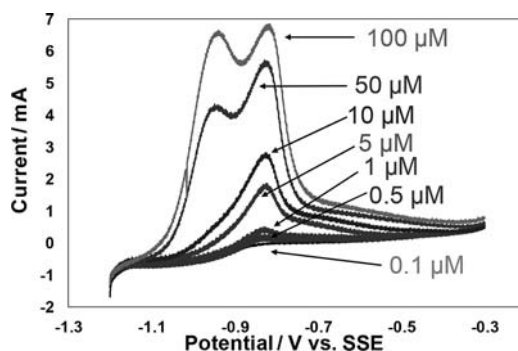


図 1 銅カラム電極で測定した Zn^{2+} の SV.

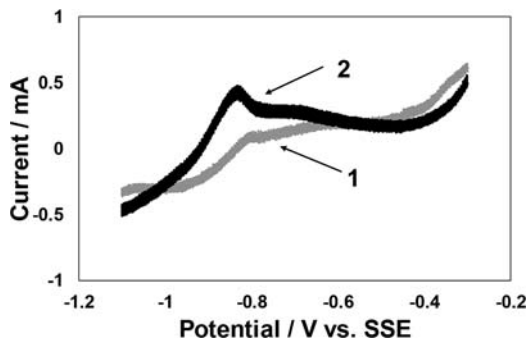


図2 銅カラム電極で記録したSVのボルタモグラム (曲線1: 10 μM Zn^{2+} と Cd^{2+} , 曲線2: Cd^{2+} を電解除去後の10 μM Zn^{2+} のSV)

行ったところ、図3に示すボルタモグラムが得られた。この結果は、一段目のカーボン繊維電極で Cd^{2+} を完全に電解除去し、二段目の銅電極で Zn^{2+} のみを選択的に検出したことを示した。

4. まとめ

今回の研究では、 Zn^{2+} の検出限界は 10^{-7}M 程度であり、 10^{-5}M Zn^{2+} を $\pm 5.4\%$ の精度で定量できた。また、作用電極の電極材料の組み合わせによって、 Zn^{2+} と Cd^{2+} を電解分離できることが分かり、一段目のカーボン繊維電極で Cd^{2+} を完全に電解除去し、

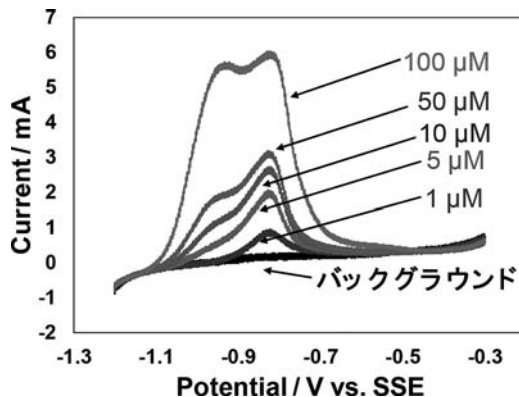


図3 一段目のカーボン繊維電極で Cd^{2+} の除去後に二段目の銅カラム電極で測定した Zn^{2+} のSV.

二段目の銅電極で Zn^{2+} のみを選択的に検出することに成功した。

5. おわりに

今回参加させていただいたポーラログラフィー学会では、たくさんのアドバイスをいただくことができ、とても有意義な時間を過ごすことができました。頂いたアドバイスを参考にし、これからも研究に励んで行きたいと考えています。