

アノードック・ストリッピング・ボルタンメトリー (ASV) による微量元素の定量

石 井 猛

岡山理科大学応用化学科

愛 甲 博 美

岡山理科大学教養部

(昭和55年 9月29日受理)

1. 緒 言

自然環境中に存在する微量重金属の定量法には吸光光度分析法，原子吸光光度分析法，発光分光光度分析法，ケイ光光度分析法，放射化分析法など種々の分析法があり，それぞれ有用性を発揮している。さらにそれぞれの分析法の定量感度を増すために種々の前処理法が試みられている。例えば，イオン交換樹脂法，抽出法，有機試薬による分離法，共沈法，蒸発濃縮法，電解分離法などが挙げられる。これらの中の電解分離法といくらか類似の考え方をもっているものと電気化学的分析法とを併用して研究された技法がストリッピング・ボルタンメトリー¹⁾である。

この技法は最近開発された方法であり，その利点としては数 ppb レベルの微量元素が定量でき²⁾ (つり下げ水銀滴電極を用いる)，しかも少量の試料溶液についても分析できる長所がある。この技法を用い，大気汚染防止法の中で有害物質として排出基準が定められているところの鉛およびその化合物，カドミウムおよびその化合物，水質汚濁防止法の中で人の健康にかかわる環境基準としての基準値が定められ，また総理府令によって排出基準値が定められ，産業廃棄物に関して有害物質とされているところのアルキル水銀，水銀，クロム (6 価)，ヒ素，さらに生活環境に害を与える汚染項目に取り挙げられ，排出基準が定められている銅，亜鉛，溶解性鉄，溶解性マンガンなどの定量が可能である。しかし，これらの有害物質の定量には作用電極としてつり下げ水銀滴電極^{3)~5)} や水銀膜電極^{6)~8)} など環境汚染物質である重金属 (水銀) を用いて定量した報告がほとんどである。

そこで著者らはこの水銀電極に代わる固体電極としてグラシーカーボン，白金線電極などを用い，上記有害物質の中の銅，カドミウム，鉛，亜鉛定量に関しこの最適条件について基礎的検討をおこなったのでここに詳細を報告する。

2. 実 験

2・1 測定装置

測定装置には柳本製作所製のボルタンメトリック・アナライザー (Model P-1000) を用

いた。この装置では種々の分析法が可能である。例えば(1)直流ポーラログラフ法、(2)タストポーラログラフ法、(3)パルスポーラログラフ法、(4)微分パルスポーラログラフ法などがある(すべて滴下水銀電極を用いた場合を Fig. 1~2 に示す)。(1)の方法は Heyrovsky によって創始されたもので電解セル中に作動電極と対極(必要ならば参照電極を入れる)とを入れ、直流電圧を変化させることによりその両極間に流れる電流を加電圧に対して記録する方法である。(2)は滴下水銀の成長の最後の電流値を記録する方法である。すなわち(1)の方法の鋸歯状の波動の最も大きな所を記録したもので、この点での容量性電流に対するファラデー電流の比が最大になっているので直流ポーラログラフ法より良好な結果が

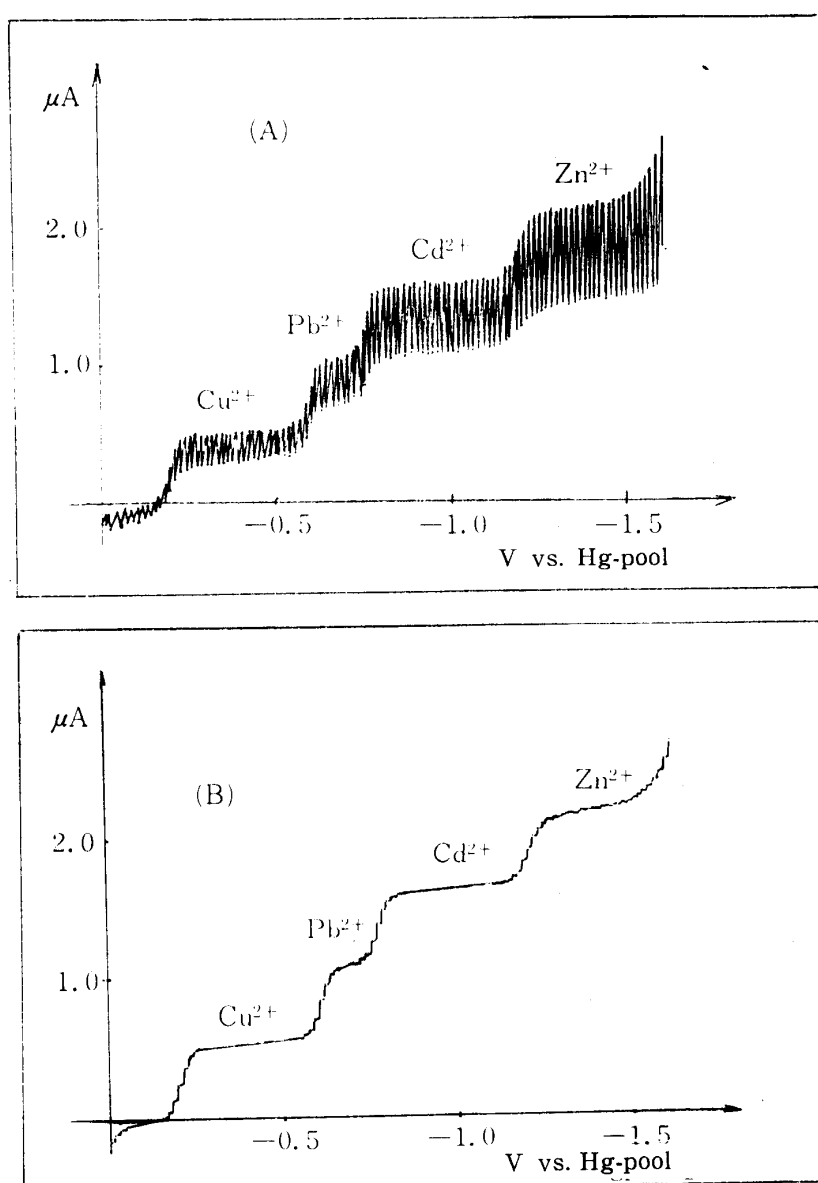


Fig. 1 D. C. (A) and Tast (B) polarography

(A), (B): $10^{-4}M\text{Cu}^{2+}$, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} in $0.5 M$ ammonium acetate-
 $0.1 M$ tartaric acid
 Scan rate: 5 mV/sec
 Drop time: 3 sec/drop

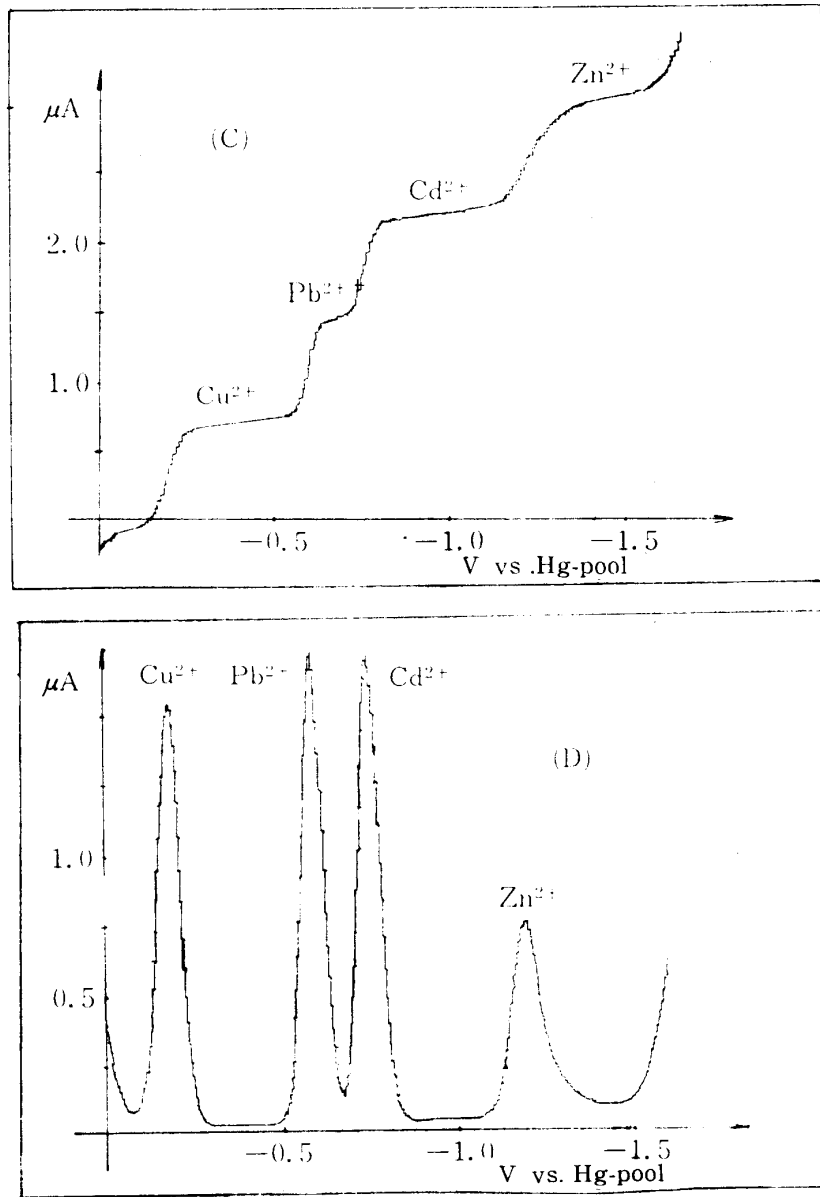


Fig. 2 Pulse (C) and Differential Pulse (D) polarography
 (C), (D): $10^{-4}M$ Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} in $0.5 M$ ammonium acetate-
 $0.1 M$ tartaric acid
 (C)..... Scan rate: $20mV/sec$, Pulse interval: $0.4 sec$
 (D)..... Scan rate: $2 mV/sec$, Pulse interval: $2 sec$
 Modulation amplitude: $50mV$

得られることになる。(3)は電極にパルス電圧を加えた時に流れる電流のうち、ほとんどファラデー電流のみが測定できる。また一定周期毎にパルス電圧がかけられる為に、電極表面の復極剤濃度の減少が極力避けられ、しかも容量性電流の減衰の時間を長くとることができるため、かなり稀薄な支持電解質溶液中の重金属定量が可能である。(4)は直線的に増大するパルス電圧を加える代わりに、一定速度で増大する電流電圧に一定周期毎に一定パルス電圧を重ねる方法である。特に、パルスポーラログラフ法と同様にファラデー電流値の微分量のみが測定できる。また、交流ポーラログラフ法や矩形波ポーラログラフ法に

比べ電流サンプリング時間間隔が長いため、可逆系で 10^{-8}M 、非可逆系で $5\times 10^{-8}\text{M}$ 程度までの重金属定量が可能である。

2・2 試薬

試薬はすべて特級を用いた。また金属標準溶液は和光原子吸光分析用を用いた。これら標準溶液は蒸留水で所定の濃度に希釈して用いた。

2・3 電極

作動電極にはグラシーカーボン($\phi 3\text{mm}$)、白金線($\phi 0.1\text{mm}$)、タングステン線($\phi 0.1\text{mm}$)、アンチモン($\phi 3\text{mm}$)、ニッケル線($\phi 0.1\text{mm}$)、銀線($\phi 0.1\text{mm}$)を用い、対極には白金線($\phi 0.1\text{mm}$)を用いた。また参照電極には飽和カロメル電極(S.C.E.)を用いた。グラシーカーボン電極は水池ら⁹⁾の方法で電解の都度、前処理を施し使用した。その他の電極は酸処理、アルカリ処理、研磨、水洗の順で前処理をおこなった後用いた。

2・4 実験操作

試料溶液約 20.0ml を電解セルに入れ、約5分間その溶液の除酸をおこなうため窒素ガスを吹き込む。次に所定の電圧で電解をおこない、試料溶液中の重金属を作動電極に電着させることにより濃縮する。この電解中、マグネティック・スターラーで溶液を攪拌する。前電解が終わった後一定時間静置し、電位を逆に掃引することにより得られるボルタングラムを記録し、定量をおこなう。

3. 結果と考察

3.1 装置の特性

今回用いた柳本製作所製のボルタンメトリック・アナライザー(Model P-1000)の特性、すなわち Lowpass Filter (sec), Current Range ($\mu\text{A}/\text{V}$), Modulation Amplitude (V), Scan Rate (mV/sec), Pulse Interval (sec) 変化における影響について検討した。試料溶液には 1ppm の鉛標準溶液(支持電解質は $1\text{N}\cdot\text{NH}_4\text{SCN}$)、作動電極はグラシーカーボン、参照電極は飽和カロメル電極、補助電極は白金線を用いた。電解時間は3分、試料溶液は5分間窒素ガスで除酸したものをを用いた。その結果、Lowpass Filter (3 sec, 1 sec, 0.3 sec, off) を3 sec~off まで変化させるとピーク電位が全体的にマイナス側に片寄る傾向を示し、またピーク電流値は Low pas Filter が3 sec のとき, off, 0.3, 1 sec のときよりやや低く出ることがわかった。すなわち、Lowpas Filter 値を大きく設定すると目的とする波形を変形させ、また過少の場合には振幅が大きくなり、測定不能になる可能性がある。そのため分析の目的に合せ、適当な値に設定する必要がある。Current Range ($\mu\text{A}/\text{V}$) を $50\mu\text{A}/\text{V}\sim 5\mu\text{A}/\text{V}$ に変化させた場合、ピーク電流値はほぼ比例的に減少し、ピーク電圧も一定であった。Modulation Amplitude (V) は微分パルスポーラログラフ法の場合、直流加電圧に重畳させる微少パルス電圧の大きさを調節するもので、 $5\text{V}\sim 100\text{V}$ に変化させると Low pass Filter のときと同様にマイナス側にピーク電位がそれぞれ

る傾向がある。一方 Scan Rate (mV/sec) を 20 mV/sec ~ 1 mV/sec に変化させた場合、ピーク電位は逆にそれぞれプラス側にずれる傾向がある。また、Pulse Interval (sec) を 0.1 sec ~ 0.9 sec に変化させた場合、上記と同様の傾向があることがわかった。以上のよう操作部はその使用目的に合った設定が必要である。また、操作部のそれぞれの特性を知ることは未知試料などを分析する上で非常に重要なことと思われる。

3・2 支持電解質の影響

種々の支持電解質に対する重金属 (Cd^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) のピーク電流値とピーク電圧との関係を Table 1 に示す。作動電極にはグラシーカーボンを用いた。Table 1 から明らかのように Cd^{2+} の場合、いずれの支持電解質においても比較的定量が可能であるこ

Table 1. Effect of supporting electrolyte

Supporting electrolyte (all 0.1)	Cd^{2+}		Pb^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}	
	(μA)	(V)	(μA)	(V)	(μA)	(V)	(μA)	(V)
1. Hydrochloric acid	10.0	-0.73	5.7	-0.48	4.3	-0.08	1.00	-0.99
2. Potassium chloride	90.0	-0.77	3.8	-0.49	6.6	-0.08	6.1	-1.28
3. Potassium phosphate	1.9	-0.86	—	—	6.7	-0.11	—	—
4. Tartaric acid	—	—	—	—	87.0	+0.03	3.3	-0.96
5. Sodium oxalate	4.6	-0.83	—	—	—	—	—	—
6. Potassium iodide	3.1	-0.83	7.0	-0.46	—	—	6.5	-0.96
7. Sodium bromide	2.4	-0.82	1.2	-0.51	4.7	-0.09	7.6	-0.97
8. Ammonium thiocyanate	2.3	-0.81	88.0	-0.47	—	—	7.8	-0.99
9. Sodium fluoride	0.9	-0.81	1.1	-0.52	107.5	0.00	3.0	-1.28
10. Ammonium sulfate	17.0	-0.69	0.1	-0.49	20.8	-0.03	18.2	-1.12
11. Ammonium carbonate	24.0	-0.79	—	—	22.5	-0.13	18.5	-1.16
12. Ammonium chloride	95.0	-0.71	0.3	-0.49	8.5	-0.06	13.7	-1.09
13. Ammonium hydroxide	0.6	-0.80	—	—	10.5	-0.15	—	—
14. Sulfuric acid	33.0	-0.75	5.7	-0.45	5.6	0.00	—	—

Cd^{2+} : 1 ppm, Pb^{2+} : 1 ppm, Cu^{2+} : 10 ppm, Zn^{2+} : 10 ppm

Electrode: Glassy Carbon

とがわかる。また、 Cu^{2+} , Zn^{2+} の濃度が 10ppm に対し、 Cd^{2+} , Pb^{2+} の濃度は 1 ppm であるがかなりの定量感度があり、特に Cd^{2+} の場合、支持電解質に KCl , NH_4Cl を用いた時高いピーク電流値を示し、 Pb^{2+} の場合、 NH_4SCN を用いた時高いピーク電流値が得られた。

一般に、重金属を同時定量する場合、いずれの支持電解質を選択するか重要な意味をもつ。このような点から推察すると、 HCl , KCl , NaBr , NaF , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl などがこの 4 種類の重金属を同時定量する支持電解質に適していると思われる。

3・3 種々の固体電極の再現性

上記の実験では固体電極としてグラシーカーボンを用いておこない、良好な結果が得ら

れた。そこで、このグラシーカーボン電極とその他の固体電極として Table 2 に示してある 6 種類の電極とのピーク電流値並びに再現性について比較検討をおこなった。測定試料

Table 2. Effect of various electrodes for 1 ppm-Pb²⁺ in NH₄SCN

Electrode	Peak current (μ A)	Potential vs. SCE (V)
Antimony	170 \pm 38	-0.46
Nickel	130 \pm 19	-0.44
Titanium	71 \pm 35	-0.49
Tungsten	210 \pm 42	-0.45
Platinum	48 \pm 3	-0.48
Silver	68 \pm 4	-0.44
G. C.*	88 \pm 1	-0.47

* Glassy Carbon

には 1 ppm-Pb²⁺ (支持電解質: 0.1 N-NH₄SCN) を用いた。Table 2 から明らかなように数値的にはアンチモン、ニッケル、タングステン電極などのピーク電流値が他の電極に比べ高いことがわかる。しかし再現性の点からすると、アンチモン、ニッケル、チタン、タングステンなどピーク電位が徐々にずれ、またベースラインが不安定な為、定量的な信憑性に欠けると思われる。一方、グラシーカーボン電極は再現性に富み、またベースラインも安定なものが得られた。その他の白金、銀電極などは前処理なしで用いると再現性の悪いデータが得られた。このことは白金や銀電極が電極表面に酸化被膜をつくるためであると思われる。その為、この酸化被膜を取り除くための前処理をおこなうと良好な結果が得られるが、電解ごとの前処理を必要とするなどの問題がある。

3・3 前電解時間とピーク電流値との関係

前電解時間を長くすると、それにつれてピーク電流値も増加する。しかし、ある一定時間に達するとピーク電流値の増加が止まり、ほぼ一定となる。Fig. 3 は 1 ppm-Pb²⁺ (支持電解質: 0.1 N-NH₄SCN) を用いたが、他の重金属 (Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) を用いた場合でもピーク電流値の差こそあれ、ほぼ同様の傾向がみられた。このようなことより、前電解時間は一定にしておこなうべきである。

3・4 同時定量法の検討

重金属の同時定量をおこなう場合、考えられる問題点としては(1)試料溶液の前処理、(2)共存イオンの影響などが挙げられる。(1)の問題点に関してはそれぞれの試料に見合った前処理が考えられ、それぞれ好結果が得られたことが報告されている。そこで、著者らは(2)の問題点について 0.1 N-NH₄SCN 中の 1 ppm-Pb²⁺ をベースにし、他の重金属の影響について検討した。Table 3 は Pb²⁺ 標準溶液の濃度を一定にし、その溶液に 10 ppm-Zn²⁺ 標準溶液を添加し、それぞれ 1~10 ppm-Zn²⁺ となるように調製し測定した結果である。その結果、添加した亜鉛濃度が増加するにつれ、鉛のピーク電流値は徐々に減少した。また、

同様にカドミウム、銅を添加した場合、亜鉛添加のような鉛のピーク電流値の減少は生じなかった。このような原因の一つに亜鉛と鉛の金属間化合物の生成が考えられる。この金属間化合物による妨害を除去するために、Copeland¹⁰⁾ や Abdullap¹¹⁾ らは亜鉛と銅の

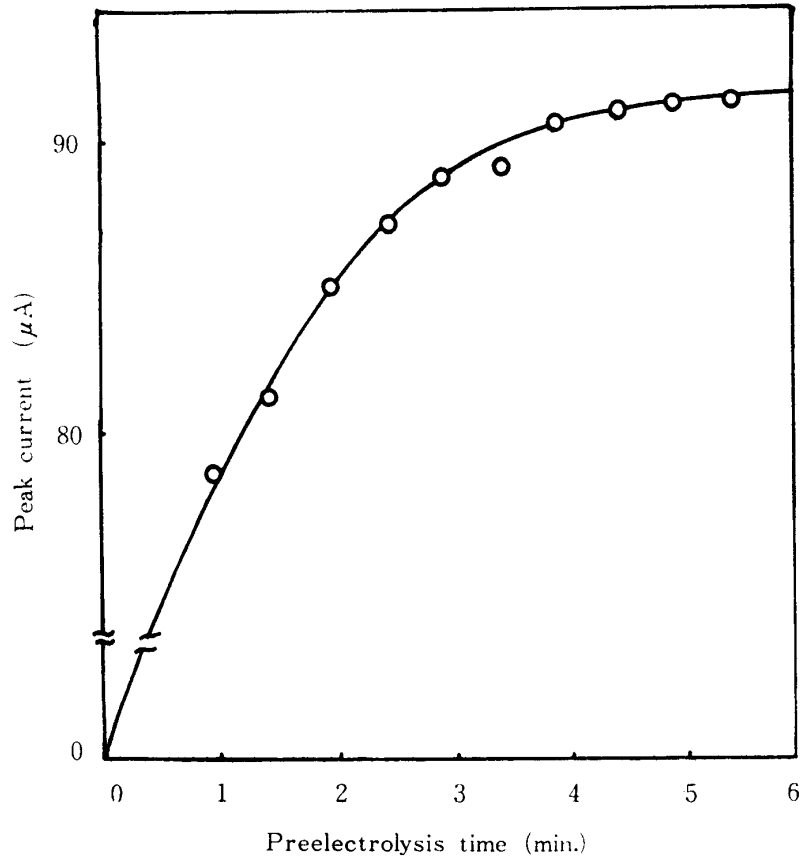


Fig. 3 Relationship between preelectrolysis time and peak current
Sample: 1 ppm-Pb²⁺ in 0.1 N-NH₄SCN

Table 3. Titration of a 1 ppm-Pb²⁺ solution with Zn²⁺

Concn. of added Zn ²⁺ (ppm)	Peak current Zn ²⁺ (μA)	Peak current Pb ²⁺ (μA)
0	0	88.0
1	0	84.0
2	1.0	73.5
3	2.0	66.0
4	3.5	62.7
5	4.8	59.0
6	6.0	56.0
7	7.5	54.0
8	7.8	48.0
9	8.5	46.0
10	8.9	44.5

Supporting electrolyte: 0.1 N-NH₄SCN

場合について、ガリウム(Ⅲ)イオンを添加して妨害を除去した報告をおこなっているが、北村らも同様の実験をおこなった結果、ピーク高さに影響がないことを報告している。

このように種々の金属が共存している試料を定量する場合、共存イオンの影響を考慮に入れる必要があると思われる。すなわち、上記のような観点から単一の金属の定量値と数種の金属の同時定量値とは少なからず異ってくるように思われる。

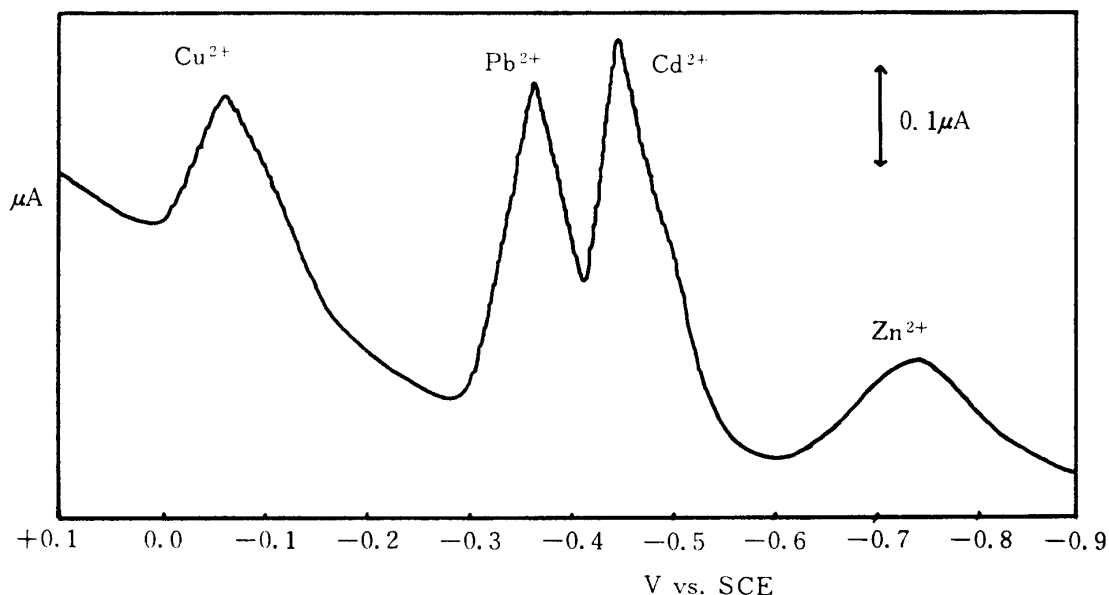


Fig. 4 Simultaneous determination of various heavy metals

Scan rate: 5 mV/sec Sample: 10 ppm-Cu²⁺, Zn²⁺
 Pulse interval: 1 sec 1 ppm-Pb²⁺, Cd²⁺ in 0.1 N-KCl
 Modulation amplitude: 50 mV

そこで、固体電極にグラシーカーボン、試料液に4種類の金属標準液を用いて同時定量を試みたボルタングラムをFig. 4に示す。Fig. 4から明らかのように、この他、電位を設定すると数種の重金属定量が可能であると思われる。さらに、このような結果を応用し、現在問題となっている陶磁器などの上塗りに使用されている顔料中の重金属定量にも十分応用できる。実際に、どんぶりやコーヒーカップなどから溶出する重金属(Pb²⁺とCd²⁺)をこのASVを用い、定量した結果を原子吸光法などで定量した結果と比較検討した結果、ほぼ同様の値であった。

4. 総 括

以上の結果より、このASV測定は従来のポーログラフ法では測定不可能であったppbレベルの重金属定量が可能である。また、試料液の調製に特別な分解方法が必要でなく、分析操作が迅速かつ簡単で実用的な方法である。しかし、作動電極として環境汚染物質である水銀を用いている。そこで、この水銀に代わる固体電極としてグラシーカーボン、白金、銀 etcなどを試みた結果、この上記三種類の電極は再現性などがすぐれており、ppb

レベルの重金属定量が可能であると思われる。また、銅、カドミウム、鉛、亜鉛などの同時定量に対しての支持電解質には塩酸、塩化カリウム、臭化ナトリウム、フッ化ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、チオシアン酸アンモニウムなどが適していると思われるが、亜鉛と鉛、亜鉛と銅などが共存すると金属間化合物を生成し、実際の測定値より低く測定される可能性がある。

引用文献

- 1) 高橋武雄編, “超微量成分分析(3)”, p 152, 産業図書 (1972).
- 2) 石井猛, 愛甲博美, 橋本哲之, 村井豊, 富山良子, 環境科学総合研究所年報第7巻, 189-201 (1979).
- 3) M. Bos and G. Jasink, *Anal. Chim. Acta*, 103, 151-165 (1978).
- 4) M. Oehme and W. Lund, *Anal. Chim. Acta*, 100, 389-398 (1978).
- 5) P. Figura and B. McDuffie, *Anal. Chem.*, 51(1), 120-125 (1979).
- 6) T. R. Copeland, J. H. Christie, R. A. Osteryoung, and R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, 45 (13), 2171-2174 (1973).
- 7) R. A. Osteryoung and J. H. Christie, *Anal. Chem.*, 46 (3), 351-335 (1974).
- 8) J. A. Turner, U. Eisner, and R. A. Osteryoung, *Anal. Chim. Acta*, 90, 25-34 (1977).
- 9) 三輪智夫, 水池敦, JAPAN ANALYST, 17, 448-452 (1968).
- 10) T. R. Copeland, R. A. Osteryoung, and R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, 46 (14), 2093-2097 (1974).
- 11) M. I. Abdullah, B. Reusch Berg, and R. Klimex, *Anal. Chim. Acta*, 84,307-317 (1976).

Determination of Trace Elements by Anodic Stripping Voltammetry (ASV)

Takeshi ISHII*, Hiromi AIKOH**

**Department of Applied Chemistry, Okayama University of Science, Ridai-cho, Okayama 700, Japan*

***Department of General Education, Okayama University of Science, Ridai-cho, Okayama 700, Japan*

(Received September 29, 1980)

The most currently used electrode for ASV is mercury electrode (hanging mercury drop electrode, mercury covered electrode, Pt : Hg rotating electrode, etc.). Using of these mercury electrodes, the quantitative sensitivity is very high and the determination of trace metal ions is possible. But the environmental pollutions by trace heavy-metal were indicated, and the analytical methode (using other solid electrodes in the place of mercury) of a few heavy-metals to be the source of these environmental pollutions was desirable.

Supporting electrolytes for the simultaneous determination of copper, cadmium, lead, zinc were suited to HCl, KCl, NaBr, NaF, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl . When zinc-lead or zinc-copper contained in sample solution, intermetallic compound of zinc-lead or zinc-copper were formed and the results can be satisfactorily explained to the lower measurement value than the real value by its interference effect of intermetallic compound.