

Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetryによる 有機イオウ化合物の分析法の研究

村上 和雄*, 掛本 道子**

(平成8年9月30日受理)

Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Organic Sulfur Compound

KAZUO MURAKAMI and Michiko KAKEMOTO

(Received September 30, 1996)

1. 緒 言

低ppm, ppbレベルあるいは、それ以下の極微量成分や元素を対象とするトレースアナリシスでは種々の高感度分析方法があるが、電気化学的分析法では微分パルスボルタンメトリーとストリッピングボルタンメトリーという方法がある。前者は重金属や有機化合物が電気化学的に還元あるいは酸化されるときに電流から定量する方法であり、後者は重金属イオンなどを一定時間、水銀滴上に定電位電解して電着し、これを電位掃引して溶出させそのときの電流から定量する方法である。この二つの方法を組み合わせると微量分析に非常に有力な方法となる。そこで、二つの方法を組み合わせた方法を使い、有機イオン化合物の微量分析へ応用するための基礎的研究を行った。有機イオウ化合物には、マンネブ、ジュネブなど農薬として利用されている物質が多く、それらの農作物、土壌に残留している場合があり、この二つの方法を組み合わせた測定法で有機イオウ化合物へ応用した例は少ない¹⁾。そのため本分析法の確立することは意義がある。

ストリッピングボルタンメトリーは一般的には、重金属を微小水銀電極上に還元して濃縮させ、陽極反応で溶出させるのでアノードックストリッピングボルタンメトリーと呼ばれる。本法では有機イオウ化合物は微小水銀電極に酸化反応で濃縮され、溶出陰極反応を微分パルス法で測定するので微分パルスカソードックストリッ

ピングボルタンメトリー (Differential pulse cathodic stripping voltammetry) と呼ばれる (以下、簡単にDPCストリッピングボルタンメトリーという)。本報では、ジネブ、マンネブと化学構造が類似しているジェチルジオカルバミン酸ナトリウムにより分析法確立への基礎的研究検討した。

2. 実験方法

2.1 試 薬

ジェチルジオカルバミン酸ナトリウム (以下SDDCと略す) ; 関東化学製特級, 硝酸カリウム, 水酸化ナトリウムなど使用した試薬はすべて和光純薬製特級である。

2.2 標準溶液の調製

SDDCを純水に溶解して $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ を調製しこれを標準溶液とした。測定にはこの標準溶液を適宜希釈して $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ に調製した。

2.3 装 置

装置はPrinceton Applied Research製PAR174A型ポーラログラフアナライザーとHouston製X-Yレコーダーオスモグラフ2000型を使用した。

2.4 測 定 法

作用電極にはつり下げ水銀滴電極を使用した。これはスクリーマイクロメーター方式のキャピラリーから $1 \mu\text{l}$ の水銀滴を取り出し、水銀メッキした白金線 (白金線はガラス管の中に封じ込められていて0.5mm程管外にありここに水銀メッキされる) の先端につけた。水銀メッキは白金線への硝酸水銀 (II) 溶液で行った。水銀滴電極は測定のたび新しい滴に更新した。対極には螺旋状の白金線、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。試料

* 栄養学科環境有機化学研究室

** 中央大学理工学部応用化学科

溶液の容量は20cm³である。試料溶液を攪拌するマグネチックスターラーは東洋製作所製A s - 2型を使用した。

試料溶液中の溶存酸素の影響を抑えるために測定前に窒素通気を十分行い、さらに測定中にも溶液表面に窒素を弱めに吹き付けた。定電位電解による濃縮操作の前電解では、SDDCが電位を加えなくても水銀と化学反応を生じるため電位をかけた状態で、マグネチックスターラーで攪拌されている試料溶液につり下げ水銀電極を挿入すると同時に電解時間を測定した。そして、一定時間前電解後、攪拌を止めて15秒後、電位を陰側に掃引して溶出電流を測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 SDDCの電流-電圧曲線

DPCストリッピングボルタンメトリーで検討する前に、滴水水銀電極に直流電圧を印加するボルタンメトリーと直流電圧に微小幅の交流電圧を重畳して電流-電位曲線を測定する交流ボルタンメトリーで測定した。図1は

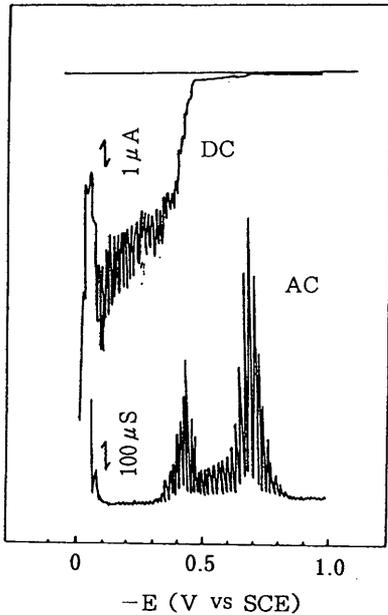


図1 直流および交流ボルタモグラム
SDDC : 1×10^{-8} mol/dm³
支持電解質 : 0.1 mol/dm³ NaOH

SDDCの直流及び交流ボルタモグラムを示した。2つのボルタモグラムではそれぞれ2段階と2つのピーク

(-0.45Vと-0.7Vに)がそれぞれ観測された。直流ボルタモグラムには-0.4Vに大きな電流変化と-0.7Vにわずかな電流変化が見られる。一方、交流では、-0.7Vに大きなピーク、-0.45Vにはやや大きめのピークが観測された。この直流ボルタモグラムの2段階は、滴水水銀電極上での電極過程の性質を判断する波高と水銀圧の関係から、-0.45Vの電流変化は拡散支配の電極反応による酸化波であり、-0.7Vのわずかな電流変化は吸着に起因する波であることが確かめられた。吸着に起因する場合交流ピークは電極反応による酸化電流より大きくなることはよく見られる。DPCストリッピングボルタモグラムでは、-0.45Vの酸化波に対応する溶出ピークを第1ピーク (i_{p1})、-0.7Vの吸着波に対応する溶出ピークを第2ピーク (i_{p2}) とする。

3. 2 溶存酸素の影響

図2はDPCストリッピングボルタモグラムへの溶存酸素の影響を示した。SDDCを含まず、(a)は3分

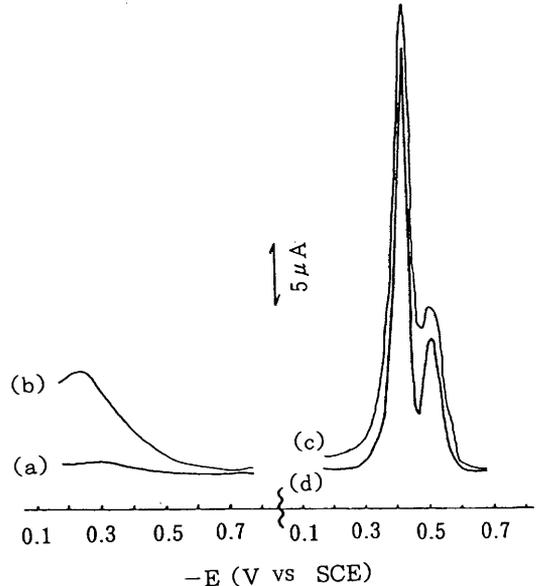


図2 DPCストリッピングボルタモグラムへの溶存酸素の影響

- (a) 窒素通気3分, SDDC含まない
- (b) 窒素通気なし, SDDC含まない
- (c) 窒素通気なし,

SDDC : 5×10^{-6} mol/dm³

- (d) 窒素通気3分,

SDDC : 5×10^{-6} mol/dm³

間窒素通気を行い、(b) 窒素通気を行わず、4分間前電解後の測定結果である。見られないはずのピークが(b)に観測され、溶存酸素の影響がはっきり現れている。(c)、(d)はSDDCを $5 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ 含み、前電解時間4分で測定した場合で、後者が3分間窒素通気をし、前者は窒素通気していない。(d)のストリッピングボルタモグラムは溶存酸素の影響もなく明瞭で安定したものであるが、(c)で不安定で、酸素の影響で若干ピークは大きくなっている。この結果より、溶存酸素の影響を抑えるため窒素通気を10分間行うことにした。

3. 3 つり下げ水銀滴のDPCストリッピングボルタモグラムへの影響

図3は、水銀メッキした白金線の先端につけた水銀滴を変えずに、前電解、溶出7回を繰り返し測定したときのDPCストリッピングボルタモグラムである。はじめ3回の測定は、2つのピークのうち i_{p1} は5%以内の再現性あるピークが得られたが、それ以上の繰り返し操作ではピーク高さは減少した。 i_{p2} は前電解、溶出を繰り返し操作を7回行ってでも5%以内の再現性であった。そこで測定は3回行いその平均値を用いた。

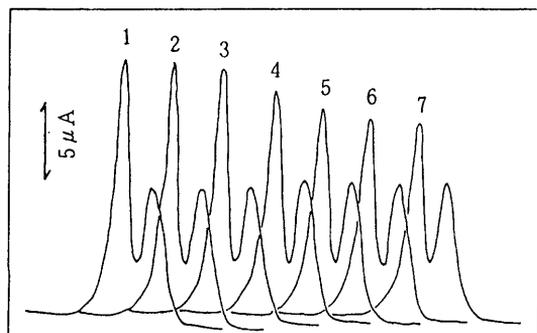
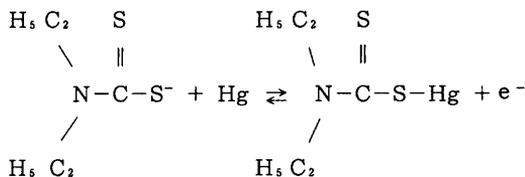


図3 同一水銀滴でのくり返し測定したときのDPCストリッピングボルタモグラム
SDDC: $5 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$,
NaOH: 0.05 mol/dm^3
前電解電位・同時間: -0.175 (VsSCE) , 2分
攪拌回数 200rpm
電位掃引速度 2 mV/s

SDDCはアルカリ水溶液中では、アニオンとして存在し、前電解では水銀滴表面で次式の右方向の電解酸化反応が進み濃縮される。そして電位を陰側に掃引すると

反応は左方向に進み溶出ピークが観測される。



ピーク i_{p1} は前電解で水銀表面に上記の式で酸化濃縮されたものの還元溶出ピークであり、ピーク i_{p2} は水銀表面に吸着したSDDCアニオンの着脱に対応するピークである。 i_{p1} のピークは前電解・溶出を繰り返すと電極表面に、上記化学式の右方向に進む反応が阻害される変化が起きているためと考えられる。一方、吸着-脱着は可逆的に進んでいるため再現性のよいピークが得られるものと考えられる。

3. 4 電位掃引速度の溶出電流への影響

電位の単掃引の場合、拡散支配の電流は電位の掃引速度の平方根に比例するといわれている。 i_{p1} と i_{p2} は $0.5 \text{ mV/s} \sim 2.0 \text{ mV/s}$ の範囲で比例関係を示した。それ以上の掃引速度では、酸化反応にもとづく i_{p1} 比例関係を示さないが、ピークは観測される。 i_{p2} は電位掃引速度が速いと脱着がうまく進まなくなり、掃引速度の増大と共に i_{p1} 重なってしまった。そこで溶出を確実にし、しかも測定時間を比較的短くするため掃引速度は 2 mV/s とした。

3. 5 溶出電流へのかき混ぜ速度、前電解時間の影響

Shain²⁾らは前電解により電極に濃縮されたアマルガム濃度は電解後ほとんど直ちに均一になるとして(1)式を導いた。

$$C_R = 3 i_c t / 4 \pi n F r_0^3 \quad (1)$$

C_R は電極中のアマルガム濃度、 i_c は前電解電流、 t は前電解時間、 r_0 は水銀滴の直径である。山崎³⁾は(1)式の i_c は試料濃度 C^0 と電極面積及び拡散係数 D に比例し、拡散層の厚さ δ に逆比例として(2)式を求めている。

$$i_c \propto r_0^2 D C^0 / \delta \quad (2)$$

式(2)の δ は電極近傍の液の流れを層流と仮定すると、Levich⁴⁾が回転円盤電極で求めた理論式(3)で表される。

$$\delta \propto D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3)$$

ν は動粘性係数、 ω は液の流れの角速度でかき混ぜモーターの速度に比例するとして、式(2)、(3)を式(1)

に代入すると式 (4) が得られる。

$$C_R \propto D^{2/3} C^0 t r_0 \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (4)$$

溶出電流 i_p は電極面積とアマルガム濃度に比例することから式 (5) が得られる。

$$i_p \propto r_0 C_R \propto D^{2/3} C^0 t r_0 \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (5)$$

(5) から i_p は $C^0 t r_0$ と $\omega^{1/2}$ に比例し直線関係を示すことがわかる。著者らが求めた式 (5) を SDDC の電極反応に起因する溶出ピーク i_{p1} に適用してみた。

図4は前電解中に試料溶液をかき混ぜるマグネチックスターラーの回転数 (N) の平方根と前電解濃縮後の溶出ピークの関係を示した。この図は前電解を2分~12分行い、回転数をそれぞれ変えたときの溶出電流の関係を示している。前電解時間が短いほど $N^{1/2}$ に比例し、前電解時間が長くなるほど、また回転数が多くなるほど直線性を示さず、再現性のよい溶出ピークが得られなかつ

た。これは、回転数が多くなると、電解がピンが振動し水銀滴上に定量的に濃縮されないためと考えられる。吸着に起因する i_{p2} は前電解時間、回転数に関係なく一定であった。

図5は i_{p1} 、 i_{p2} の溶出ピークへの前電解時間、かき混ぜるマグネチックスターラーのモーターの回転数の影響を示した。 i_{p1} は回転数が200、300rpmの時には前電解時間に比例して増大したが、400、500rpmの場合前電解時間が長くなると直線からのずれが見られる。これもかき混ぜ回転数が大きくなると水銀滴が振動するためと考えられる。一方、 i_{p2} は水銀滴表面に吸着される量は一定であるため、前電解時間、かき混ぜ回転数に関係なく一定であった。この結果より、試料溶液のかき混ぜ回転数は前電解時間と溶出ピークが直線性を示し、比較的感度よく測定できる300rpmとした。

3. 6 溶出電流への支持電解濃度の影響

支持電解質には、溶出ピークに妨害ピークを持たない水酸化ナトリウムを選択した。水酸化ナトリウム濃度 0.01~0.5mol/dm³で溶出ピークへの影響を検討した。 i_{p1} 、 i_{p2} とも0.03~0.08mol/dm³のときが電流値が

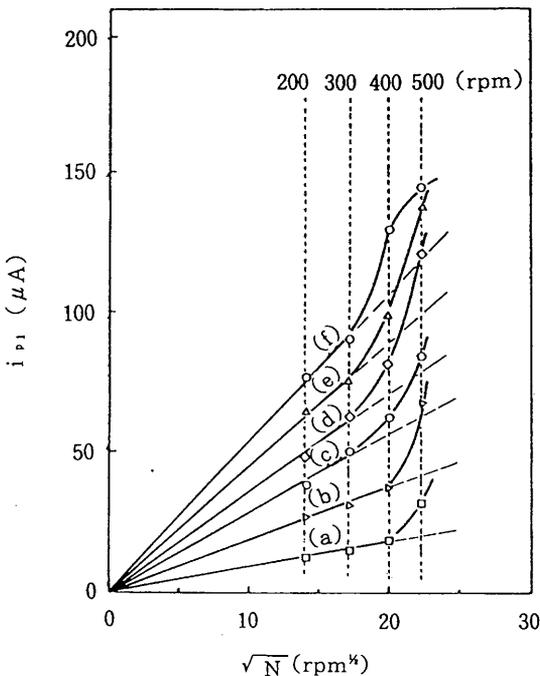


図4 溶出電流 (i_{p1}) と攪拌数の平方根 (\sqrt{N}) の関係

SDDC : 5×10^{-6} mol/dm³

NaOH : 0.1mol/dm³

前電解電位 : -0.15VvsSCE

電位掃引速度 2 mV/s

前電解時間 (a) 2分 (b) 4分 (c) 6分

(d) 8分 (e) 10分 (f) 12分

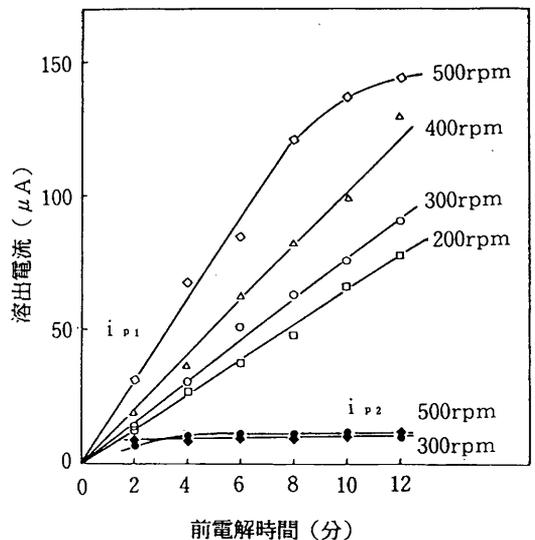


図5 前電解時間と溶出電流の関係

SDDC : 5×10^{-6} mol/dm³

NaOH : 0.1mol/dm³

前電解電位 : -0.15VvsSCE

電位掃引速度 : 2 mV/s

大きく、その後水酸化ナトリウム濃度の増大と共に減少した。この結果より、水酸化ナトリウム濃度は $0.05\text{mol}/\text{dm}^3$ とした。

3. 7 溶出電流と前電解電位の関係

前電解を行うための設定電位を決めるために、支持電解質に水酸化ナトリウムを用い、 $5 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{dm}^3$ のSDDCを定電解電位 $-0.10\text{V} \sim -0.55\text{V}$ で逐次電位を変えて、電解時間2分、かき混ぜ回転数300rpmで前電解したときの溶出ピークを測定した。図6はその結果を示す。ここで得られた溶出ピークと前電解電位の曲線は図1の直流のボルタモグラムと類似したものとなった。この結果より、 i_{p1} 、 i_{p2} の溶出ピークが大きい -0.175V を前電解電位とした。

3. 8 溶出電流とSDDC濃度の関係

3. 2~3. 7の検討結果より、測定条件は電位掃引速度 $2\text{mV}/\text{s}$ 、かき混ぜ回転数300rpm、前電解電位 -0.175V 、水酸化ナトリウム濃度(支持電解質) $0.05\text{mol}/\text{dm}^3$ とした。図7は電極反応に起因する溶出ピーク i_{p1} と低濃度のSDDC濃度の関係である。低濃度であるので前電解時間は4分と10分としたが、良好な直線性を示している。

このように本方法は試料濃度の高低で前電解時間を変

えて分析時間や検出感度を調節できるメリットを持っている。一方、脱着に起因する溶出ピーク i_{p2} は $2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}\text{mol}/\text{dm}^3$ の範囲で直線性を示した。 $1 \times 10^{-5}\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度ではピークは一定となり、 $2 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下ではピークが現れなかった。SDDC

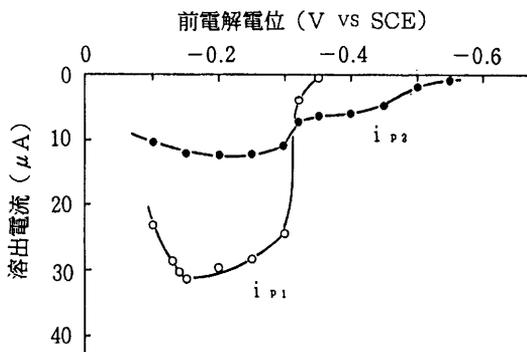


図6 溶出電流と前電解電位の関係
SDDC : $5 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{dm}^3$
NaOH : $0.05\text{mol}/\text{dm}^3$
前電解時間 : 2分
攪拌回転数 : 300rpm
電位掃引速度 $2\text{mV}/\text{s}$

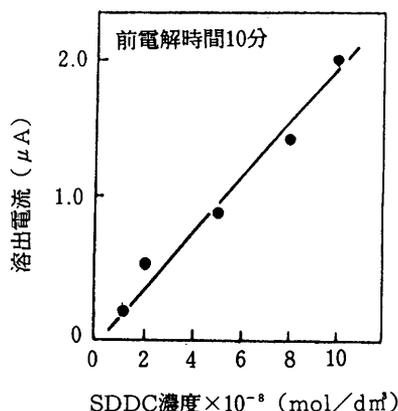
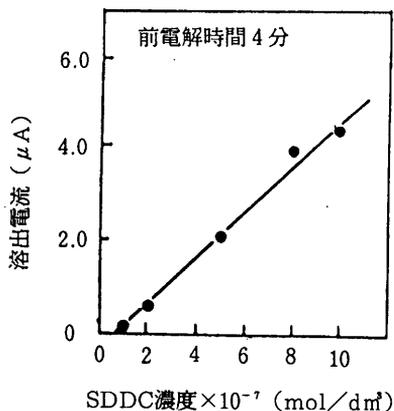


図7 SDDC濃度と溶出電流(i_{p1})の関係
NaOH : $0.05\text{mol}/\text{dm}^3$
前電解電位 : -0.175V vs SCE
攪拌回転数 : 300rpm
電位掃引速度 : $2\text{mV}/\text{s}$

の定量には電極反応に起因するピーク i_{p1} を利用すればよいことがわかった。本方法での最小検出量は $1 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ (2.25ppb) であった。

4. 要 約

有機イオウ化合物のppbオーダーの微量分析には、微分パルスカソードリッピングボルタンメトリーが極めて有効な方法で応用できることが明らかになった。本報では、ジェチルカルバミン酸ナトリウムについて検討したが、溶出ピークは、電解酸化に対応するピークと吸着に対応するピークが観測された。定量に適用できるのは前者の溶出ピークで 10^{-8} mol/dm^3 オーダーの濃度

まで可能で、最小検出量は2.25ppbであった。

文 献

- 1) V. Stara, M. Kopanica: *Analytica Chimica Acta* **159**, 105 (1984).
- 2) I. Shain, J. Lewinson: *Anal. Chem.*, **33**, 187 (1961)
- 3) 山崎幸治: *東京工業試験所報告* **69**, 35 (1974)
- 4) V.G. Levich: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1962) P126.