

電気化学分析 基本のきほん 1



ボルタンメトリー&ポーラログラフ
入門者向け冊子 Ver.1.0

目次

1. 先ずは用語解説 P2
2. 直流法とは P3
3. パルス法とは P6
4. 交流法とは P12

894 プロフェッショナルCVS



めっき液の添加剤分析

DT法、LAT法、MLAT法、RC法、他各測定法に対応

- ・自動校正機能で、高い再現性と信頼性を実現
- ・測定ヘッドをワンタッチで付け替えて電極を即交換
- ・サンプルチェンジャーを接続すれば、多検体連続測定が可能
- ・各測定メソッドをカスタマイズ可能
- ・大量の測定データを自動的に一覧表に編集

1. 先ずは用語解説

ポーラログラフィー、ボルタンメトリーは、電気化学セル内の電流電位を測定することによって行う分析方法の名称です。分析の手がかりとなる信号は電流 - 通常はファラデー電流 - であり、表面積の小さな作用電極でアナライト(分析対象物)が反応を起こしているあいだ、セル内に電流が発生することを利用したものです。アナライトは、カチオン(陽イオン)の場合も、アニオン(陰イオン)の場合も、あるいは分子の場合もあります。

このメソッドを発明したヤロスラフ・ヘイロフスキーは、滴下水銀電極を作用電極に用いました。電極は、壁の厚いガラス毛細管で、そこから水銀が、水銀柱の圧力でサンプル溶液中に滴下する仕組みです。ヘイロフスキーは、その論文「Electrolysis with the dropping mercury cathode」(1922) 中で、記録された電流-電位曲線をポーラログラムと呼び、ポーラログラフィーという用語を造り上げました。

一方、ボルタンメトリーという用語は、ボルト-アン(ペア)-メトリー(volt-am(père)-metry)に由来しますので、ボルタメトリー(voltammetry)と混同してはなりません - m が 1 つ - こちらは、国際純正・応用化学連合(IUPAC)が、定電流電位差滴定を表すために定めた語です。

ポーラログラフィー、およびボルタンメトリーという用語は、逆の意味で使われたり、適切に使用されていないことが少なくありません。IUPAC の規定によると、ポーラログラフィーという用語は必ず、定期的あるいは常時(滴下などによって)表面を新しいものに交換できる液体作用電極を使って、電流-電位曲線が記録される場合に使用するもの、と定められています。これには、昔ながらの滴下水銀滴電極(DME)やその後継の静止水銀滴電極(SMDE - 6 章参照)が含まれます。

一方のボルタンメトリーは、静止および固定作用電極(その材質は問わない)で電流-電圧測定を行うメソッドすべてに適用されます。こちらには、吊り下げ水銀滴電極(HMDE)、水銀薄膜電極(TMFE)、グラッシャーカーボン電極(GCE)、カーボンペースト電極(CPE)が含まれます。作用電極には、貴金属(金や白金など)を用いた電極はありません。

ポーラログラフィー、ボルタンメトリーという用語が当てはめられるものには、様々なメソッドがあります。これらは、測定方法の違いと、測定プロセスを活性化させるために使用される電位の種類の違いによるものです。

2. 直流法とは

ポーラログラフィーの測定原理を適用したいちばんシンプルなケースは、リニア(直流)電圧変動に作用電極である DME を流れる電流を測定して行われます(昔ながらの直列ポーラログラフィー、DCP)。対極には通常、カロメル電極や塩化銀電極といった第二種電極を用い、これは、今日の測定セットアップの関係とは対照的に、対極であると同時に参照電極にもなります。

よく観察すると、作用電極を流れる電流は、2つの要素で構成されています。1つはファラデー電流 i_F であり、これはアナライトの酸化または還元によって発生します。そしてもう1つは、充電性電流 i_C であり、これは作用電極表面の電気化学二重層の充放電によって発生します。たいていのポーラログラフィー測定では、ファラデー電流が測定信号(有効信号)となり、充電性電流は、好ましくない干渉要素(妨害信号)となります。この関係を示したものが、図1です。

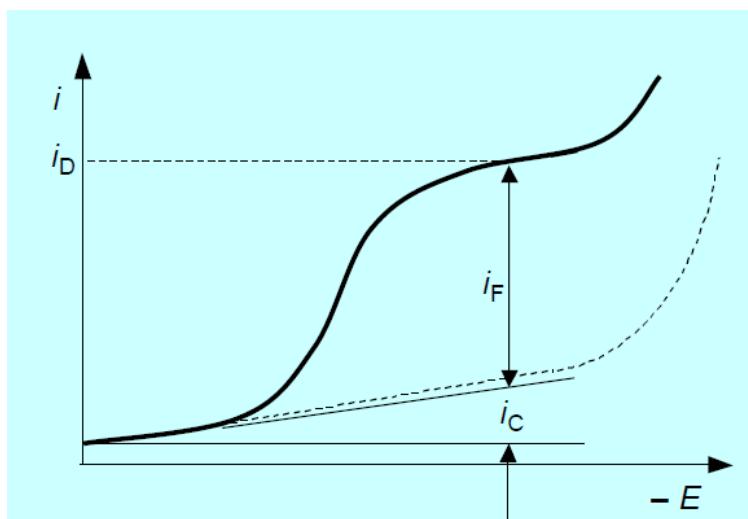


図1: 直流ポーラログラムにおけるファラデー電流 i_F と充電性電流 i_C の関係; i_D は拡散電流。

実際の状況では、電位によって左右される充電性電流は、最大 10^{-7} A にまで達することがあり、 10^{-5} mol/L のアナライト溶液のファラデー拡散電流 i_D のなかに含まれてきます。したがって、 i_C が i_F ($i_F/i_C = 1$) と等しい場合、有効信号を妨害信号から切り離すことができなくなります。すなわち、直流ポーラログラフィー測定の検出限界は、有効信号と妨害信号の関係(信号対ノイズ比:SN 比)によって左右されます。

拡散電流 i_D は、拡散によって水銀滴の表面に移送されたすべてのアナライト粒子が、還元されるなり、酸化されるなりして変換(電荷移動反応)されたときに得られる i_F の最大値です。拡散電流とアナライト濃度の関係は、イルコビッチ式で表されます。

イルコビッチ式

$$i_D = 0,607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_d^{1/6} \cdot c_a \quad (\text{式 } 1)$$

i_D 拡散電流

n 電荷移動反応で交換される電子の数

D アナライトの拡散係数

m 水銀の流出速度

t_d 水銀滴の滴下時間

c_a アナライトの濃度

高感度のポーラログラフィー測定は、他の測定方法であれば、 i_F/i_C 比が改善する(i_F が大きくなる、または、 i_C が小さくなることによって)場合しか、利用できません。充電性電流を(部分的に)取り除くことを考えて考案されたのが、サンプル DC ポーラログラフィー^{※1} およびパルス法です。ファラデー電流を大きくしようとしたものが、ストリッピングボルタンメトリーであり、この手法では、ボルタンメトリー測定を行う前に、アナライトを静止作用電極に電解析出させます。また、デジタル装置を導入したり、滴下水銀電極(DME)の代わりに静止水銀滴電極(SMDE)を使用したりすれば、ポーラログラフィー法、およびボルタンメトリー法の測定性能はいずれも向上します - (測定装置、6 章参照)。

デジタル装置を用いると、直流ポーラログラムは線形の電圧変化では記録されず、階段状の立ち上がりを励起信号に用いて測定を行います。図 2 に示した測定方法では、測定時間 t_m 中に流れる電流は必ず、電位階段の最終点、すなわち、電圧一定(パート b)か、もしくは電極表面積一定(パート a)で測定されます(電位の立ち上がりは SMDE における滴の寿命に呼応する)。これによって、測定信号に対する充電性電流の影響を最小限に抑えられます。

*1 電流を滴寿命の最終点でサンプリングすると、滴下時間中は、拡散電流が $t^{1/6}$ に比例して増大し、一方の充電性電流が $t^{-1/3}$ 倍で減少するので、 i_F に対して i_C が最小となります。

このメソッドはサンプル DC ポーラログラフィーと呼ばれており、昔ながらの DC ポーラログラフィーと比較して、充電性電流の測定信号に及ぼす影響が小さくなるため、(揺れのない)なめらかなポーラログラム(パート c)が得られ、約 1 衍分、感度もよくなります。

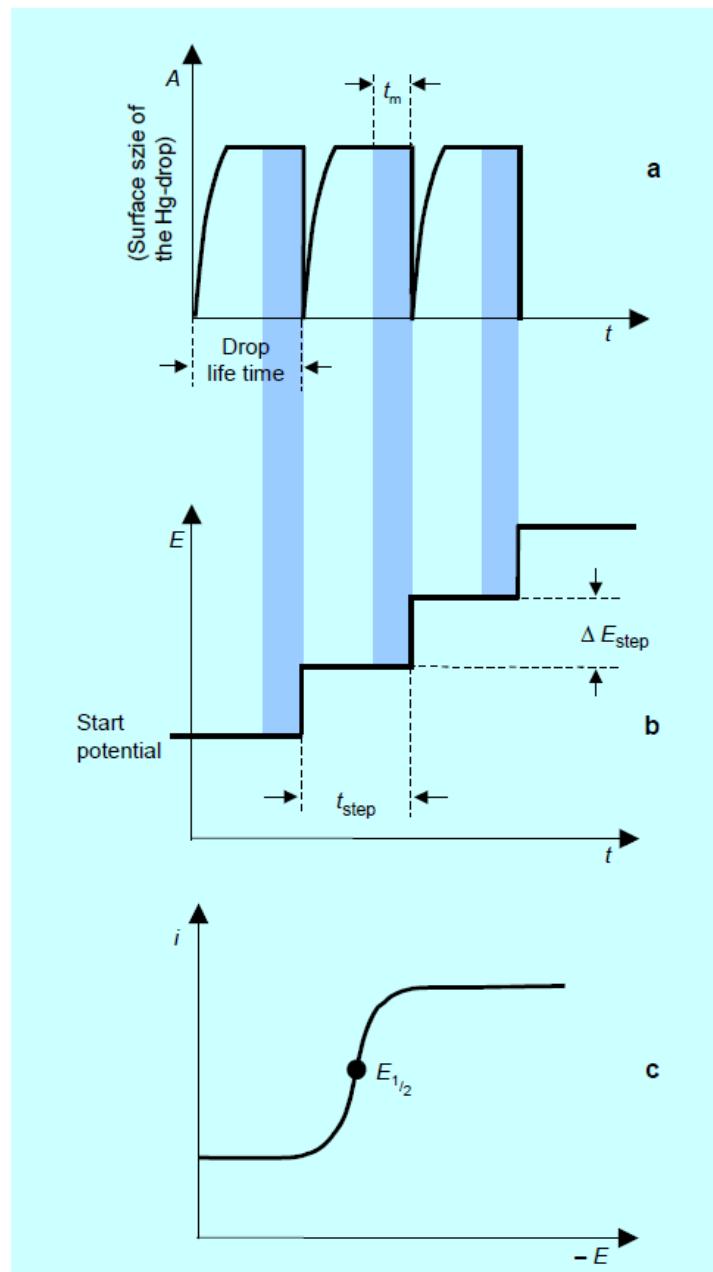


図 2: サンプル DC ポーラログラフィー測定法
a 滴成長(SMDE); **b** 励起信号(階段状の立ち上がり); **c** ポーラログラム;
 t_{step} 電流ステップの持続時間
= 滴寿命; t_m 測定時間; ΔE_{step} 電流ステップ

3. パルス法とは

パルス法には、矩形波ポーラログラフィー、ノーマルパルスボーラログラフィー、微分パルスボーラログラフィーがあります。

これらのメソッドに共通する特徴は、振幅 ΔE_A の値が一定または増加しつつ、矩形波の電位が定期的に変化することで、電極でのプロセスがさまざまな形で励起されることです。この方法では、パルス時間中に、ファラデー電流 i_F が $t^{-1/2}$ 倍低下して、充電性電流 i_C も e^{-kt} 倍低下する現象が起こります(式 2 参照)^{※2}。その結果、パルス時間 t_p の終わりに向かうにつれ、測定結果は、その時点ですでに充電性電流はほぼ完全になくなっているので、記録されるファラデー電流がほとんどを占めることになります(図 3 参照)。

パルス時間中の充電性電流の低下

$$i_C = \frac{\Delta E_A}{R} \cdot e^{-\frac{t}{R \cdot C_D}} \quad (\text{式 2})$$

i_C 充電性電流
 ΔE_A パルス振幅
 R 放電抵抗
 t パルス印加後の経過時間
 C_D 作用電極の二重層容量

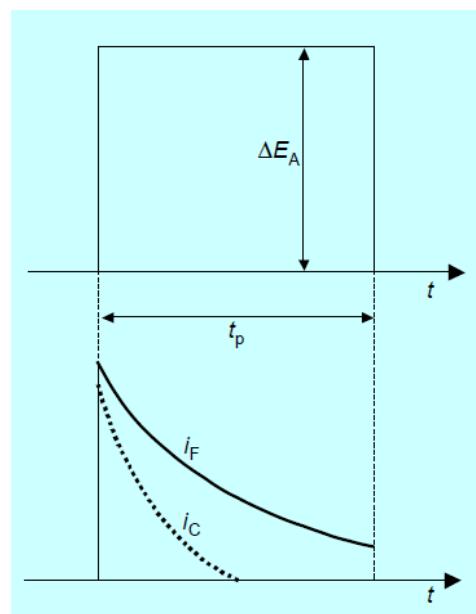


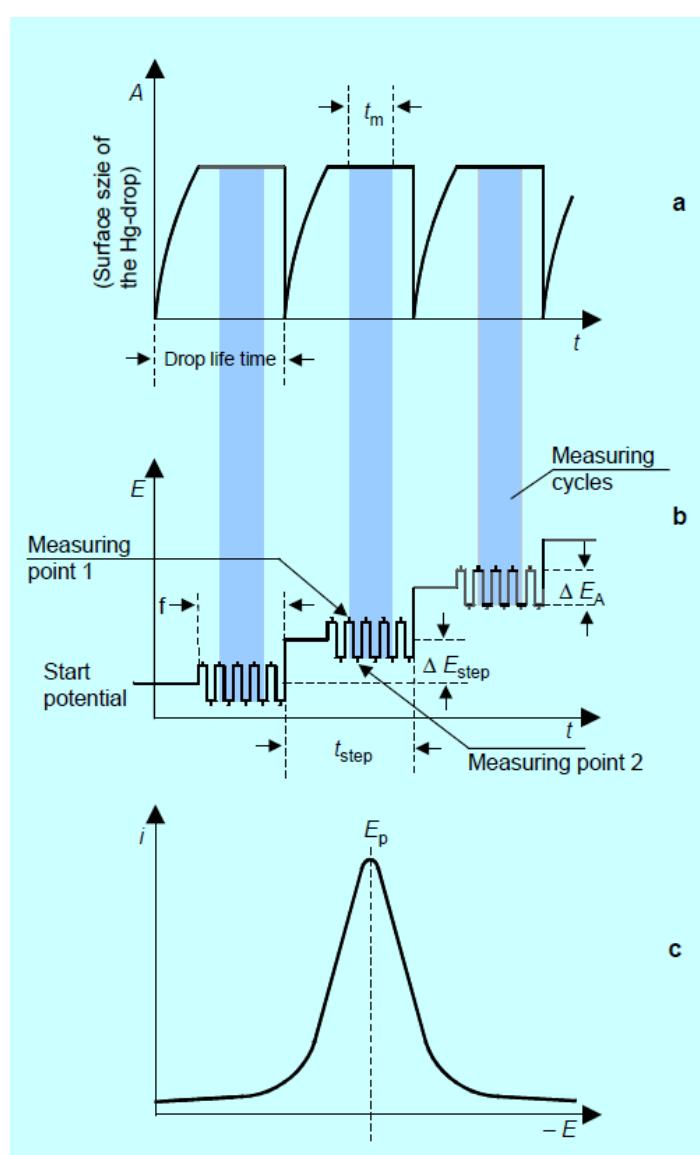
図 3: パルス法の原理

矩形波電位パルスを用いて開発されたメソッドは、印加したパルスの周波数と高さ(振幅)、および測定値の生成原理が異なります。メソッドはすべて、静止水銀滴電極を用いたポーラログラフィー、あるいは静止水銀電極または固体電極を用いたボルタメトリーで実行できます。

※² 式 2 は、放電抵抗 R 、二重層容量 C_D のコンデンサの式を表します。

Barker 氏と Jenkins 氏によって 1952 年に開発された矩形波ポーラログラフィー(SWP)は、直流電位を直線的に増大させると、それに重なって、サイズ(矩形波電位の振幅 ΔE_A :最大 50 mV)および周波数(通常 125 Hz)が一定の矩形波交流電位が現れるという事実をベースにしています。デジタル装置では、線形性のベーシックな電位上昇の代わりに、階段状の電位上昇が見られます。それぞれの電位上昇(立ち上がり)で、あらかじめ定められた一定のパルス振幅に、1 電位パルスまたは複数(最大 250)の矩形電位サイクル(振動周波数 f)のいずれかが重なります。また、最近の装置には静止水銀滴電極が付属しており、これによって、電圧一定の場合のみならず、電極の表面積一定でも、測定が可能となります。

図 4 に示した測定では、各サイクルで 2 つの電流値が測定されています。+側のパルス端で i_+ (測定ポイント 1)、-側のパルス端で i_- (測定ポイント 2)です。電位に対して、電位の立ち上がりによって生じる 2 つの電流値 $i_+ - i_-$ の差をプロットすれば、ピーク電位 E_p 、ピーク電流 i_p とする釣鐘型のポーラログラムが得られます(式 3 参照)。可逆プロセスでは、 E_p が、直流ポーラログラフィー半波電位 $E_{1/2}$ となります。



a 滴成長(SMDE); b 励起信号; c ポーラログラム; ΔE_{step} ステップ状の立ち上がりによる電位上昇(最大 2 ~ 12 mV); t_{step} 電位階段の持続時間(0.5 ~ 10 s); ΔE_A 矩形波電位振幅(~25 mV); t_m 測定時間; f 振動周波数($t = 40$

図 4: 矩形波ポーラログラフィーの測定法

7

ms で約 125 Hz)

高さおよびピークの半値幅 $b_{1/2}$ ($b_{1/2}$ は $i = i_p/2$ のとき) は、電荷移動反応で交換される電子数 n および重ね合わせられる矩形波パルスの高さ(小さな ΔE_A に対して $b_{1/2} = 90/n \text{ mV}$) によって変動します。

矩形波ポーラログラムにおけるピーク電流

$$i_p = k \cdot n^2 \cdot D^{1/2} \cdot \Delta E_A \cdot c_a \quad (\text{式 3})$$

i_p ピーク電流

k 定数

n 電荷移動反応で交換される電子の数

D アナライトの拡散係数

ΔE_A パルス振幅

c_a アナライトの濃度

$\Delta E_A =$ 一定で、ピーク電流 i_p は、交換される電子の数 n の 2 乗に応じて増加し、交換される電子の数 n のときに、矩形波の電位振幅増大に伴って上昇します。したがって、 n の値が大きくなればなるほど、ピークの幅は狭くなります。しかし、この関係は可逆プロセスでしか成立しません。このため、(n が大きな) 電荷移動反応が可逆的に起こり、大きなパルス振幅で測定が行われるときに、矩形波ポーラログラフィー測定の感度が最大となります。このような条件下での検出限界は、約 10^{-8} mol/L となります。

矩形波ボルタンメトリー(SWV)として知られる Osteryoung 方式のメソッドは、測定プロセスがすべて、単一の水銀滴で急な電位勾配を伴って起こるという点が特徴です。電位ステップの持続時間は、矩形波パルスの長さに等しく、5~10 ms です。すなわち、どの電位ステップでも、比較的振幅の大きな $\Delta E_A = 50 \text{ mV}$ の矩形波電位サイクルが 1 つだけ追加されることになります。この現象を図 5 に示しました。

ポイント 1 と 2 で得られた測定値の差(非常に短い測定時間で)を、電位に対してプロットすると、矩形波ポーラログラフィーのように、釣鐘型の電流-電位曲線が完成します。

パルス時間は ms 単位(周波数は最大 250 Hz)であるため、最大 $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の電位

掃引速度で測定ができます。一方、水銀滴は、測定プロセス 1 つに対して 1 滴しか必要としません。このような条件下では、不可逆反応の干渉信号(酸素還元による信号など)が除去され、流体中で、単一の水銀滴を用いて迅速な測定が行えます(フロースルーポルタントメトリー)。

ノーマルパルスボーラログラフィー(NPP)では、電位は、連続して上昇する電位の立ち上がりの影響を受けて変化するのではなく、徐々に高さの増大する(パルス振幅 ΔE_A)矩形波電位パルスの影響によって変化し、一定の初期電位の上に重ねられます。パルスの重なりは滴の形成と同期し、各滴が、パルス時間約 50 ms の単一の電位パルスを持ちます。振幅は滴下ごとに一定量増大し、最大 1000 mV に達します。電流は、パルス時間 t_p 終了の約 10~15 ms 前、滴寿命の最後の段階で測定されます。滴ごとの電位変化が比較的大きく、パルス時間が非常に短いので、大きな濃度勾配が発生し、その結果、大きなファラデー電流が流れます。これに対して、測定は表面積一定の水銀滴表面で行われるため、充電性電流は小さいままであり、測定を行う滴寿命の終点では、 i_c は事実上消失しています。測定された電流は、(次の滴上で)次の測定を行うまで、記録されるか、もしくは保存されます。パルスの電位変化に対して各電流値をプロットすると、階段状の電流-電位曲線が得られます。その前のパルスの電流を次のパルスの保存測定値から引くと、曲線にピークが現れます。実現可能感度は約 10^{-7} mol/L、分解能は~100 mV です。図 6A は NPP の励起信号と電流-電位曲線を表します。

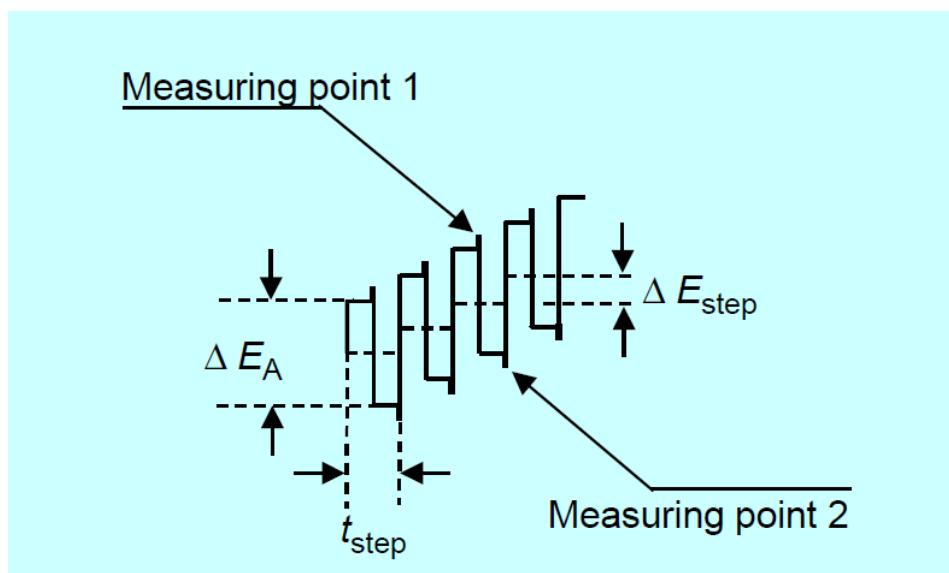


図 5: Osteryoung 方式による矩形波ボルタントメトリーの測定法
 t_{step} 電位ステップあるいは矩形波パルス(10 ms)の持続時間;
 ΔE_A 矩形波の電位振幅(20 mV); ΔE_{step} 階段状の立ち上がりの電位上昇(4 mV)

最も効率のよいパルス法は微分パルスポーラログラフィー(DPP)です。デジタル装置では、励起信号は階段状の増加する直流電位(電位上昇 ΔE_{step})で構成されています。これに対して、定電圧(パルス振幅 ΔE_A)の小さな矩形波パルスを一定間隔で連続的に印加します。重ね合わせは滴時間に一致し、電極表面がもう変化しなくなったときに行われます。図 6B は、DPP 測定法およびポーラログラフィー曲線を示したもののです。

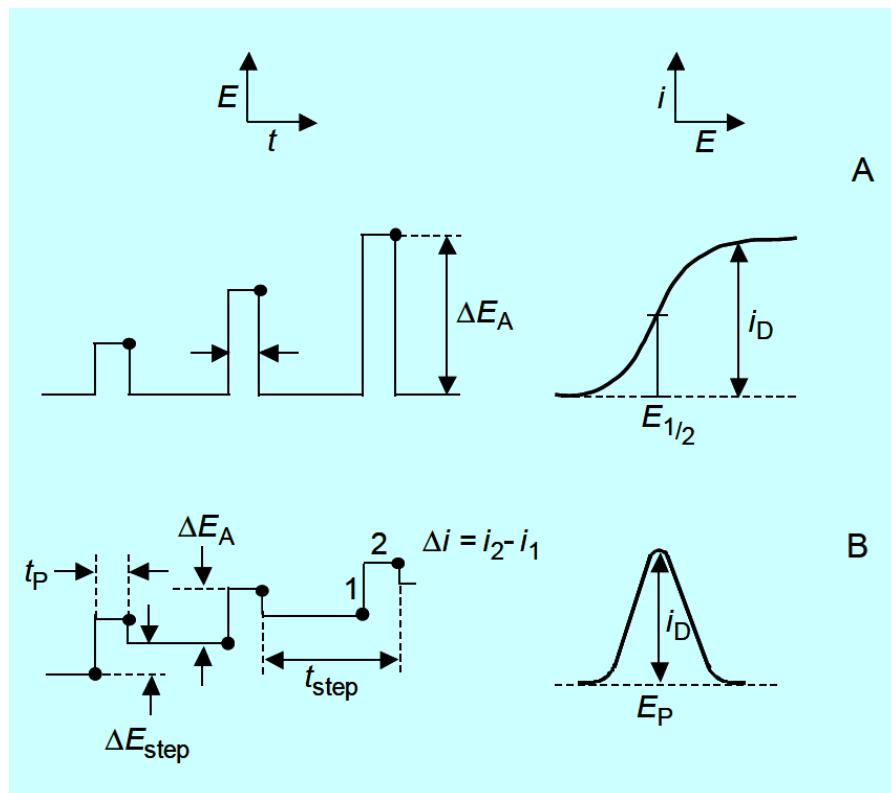


図 6:ノーマルパルスポーラログラフィー(A)および微分パルスポーラログラフィー(B)の励起信号と電流-電位曲線

電流は、パルスを印加する前と、パルス時間 t_P の終端で、水銀滴 1 滴につき 2 度測定されます。両測定値の差(Δi)を直流電位に対してプロットすると、 Δi が半波電位の範囲の電位変化に対して最大となるので、ポーラログラムにピークが出現します。この差が生じることによって、充電性電流の影響がさらに小さくなり、ノーマルパルスポーラログラフィーによる測定と比べても、感度が向上します。

式 4 によると、電極の可逆プロセスに対して、DP ポーラログラムのピーク高さ i_p は、アナライト濃度 c_a に比例し、他のファクターより、矩形波パルスの振幅 ΔE_A およびパルス時間 t_p によって大きく左右されます。

微分パルスポーラログラムにおけるピーク電流

$$i_P = \frac{n^2 F^2}{4RT} A \cdot c_a \cdot \Delta E_A \sqrt{\frac{D}{\pi t_P}} \quad (\text{式 4})$$

i_P ピーク電流

n 電荷移動反応で交換される電子の数

F ファラデー定数

R 気体定数

T 絶対温度

A 電極表面積

c_a アナライトの濃度

ΔE_A パルス振幅

D アナライトの拡散係数

t_P パルス持続時間

微分パルスポーラログラフィーによる測定の検出限界は、矩形波ポーラログラフィーとほぼ同じで、約 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ mol/L です。しかし、不可逆性による感度の低下が少ないのが特徴です。



新型電気化学分析装置(VA)
884 プロフェッショナル VA
300 万円～

4. 交流法とは

Breyer が 1952 年に提唱した交流ポーラログラフィー(ACP)では、線形性または階段状の直流電位(E_{\pm})を、小さな振幅($\Delta E_A = 5 \sim 20 \text{ mV}$)の正弦波電圧(E_{\sim})によって変化させます。これによって交流電流 i が発生し、その大きさは、印加されている直流電位 E_{\pm} によって決まります。これは、半波電位で最大となります。図 7 に示したように、直流電位に対して選択的に測定した交流をプロットすると、釣鐘型の交流ポーラグラムが得られます。

可逆プロセスで、交流電圧が小さなとき、振幅 $E_p = E_{1/2}$ となります。また、式 5 によると、こうした条件下では、ピーク電流は濃度に比例し、重ね合わせた AC 電圧の周波数 f によって変動します。

AC ポーラログラフィーでは、ピーク電流は、電荷移動反応の反応速度によって左右される部分が大きく、強い不可逆プロセスの信号は抑制されます。

可逆プロセスでは、 $b_{1/2} = 90/n(\text{mV})$ からうしろのピークの半値幅は、電子交換によって左右されます。したがって、 n が大きくなるほど、 $b_{1/2}$ は狭くなります。可逆プロセスでは、プロセスがゆっくり進行することがピーク幅を広げるので、この法則は、可逆プロセスにしか当てはまりません。

交流ポーラグラムにおけるピーク電流

$$i_{P\sim} = c_a \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot (2\pi \cdot f \cdot D)^{1/2} \cdot \frac{\Delta E_{A\sim}}{4RT} \quad (\text{式 5})$$

$i_{P\sim}$ ピーク電流

c_a アナライトの濃度

n 電荷移動反応で交換される電子の数

F ファラデー定数

A 電極表面積

f AC 電圧の周波数

D アナライトの拡散係数

$\Delta E_{A\sim}$ 重ね合わせた AC 電圧の振幅

R 気体定数

T 絶対温度

交流ポーラログラフィー測定では、主に、二重層でたびたび充放電が起こることに起因して、充電性電流の影響が大きくなるため、測定感度は約 10^{-5} mol/L に制限されます。可逆レドックス(酸化還元)プロセスでは、励起信号を基準にして、ファラデー電流と充電性電流(AC1 ポーラログラフィー)を分けるように特定の位相シフトで交流を測定すれば、感度は $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L 程度まで向上する可能性があります。

位相選択性整流(AC2 ポーラログラフィー)を用いて、第 2 高調波など、ファラデー抵抗の非線形性によって生じる交流の高調波を測定しても、充電性電流の影響は減じられます。この方法では、感度が向上するばかりでなく、測定の選択性も向上します。

メトロームのポーラログラフィー装置は、位相角が選択できるようになっており、釣鐘型の AC1 ポーラログラムでも、正弦曲線型の AC2 ポーラログラムでも記録できます。

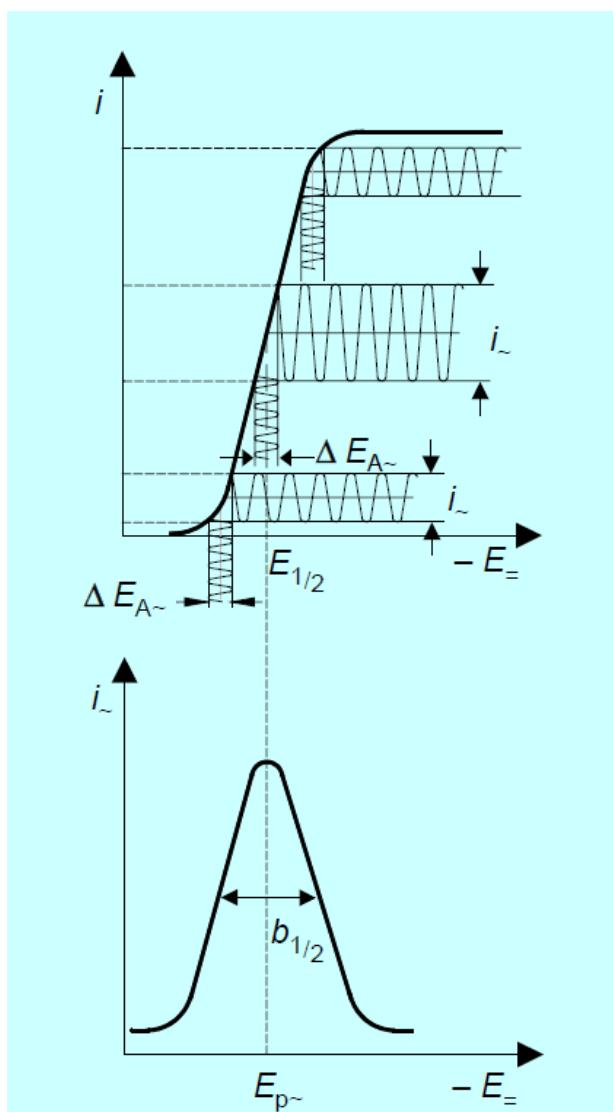


図 7: 交流ポーラログラフィーの原理

$\Delta E_{A\sim}$ 重ね合わせた交流電圧の振幅; i_{\sim} 交流; $E_{p\sim}$ 交流ピーク; $b_{1/2}$ ピークの半値幅

モノグラフ「電気化学分析装置ガイド ボルタンメトリー&ポーラログラフ入門」より抜粋要約



本社	〒143-0006 東京都大田区平和島 6-1-1 東京流通センター アネックス 9F
TEL	03-4571-1746 (EC部)
FAX	03-3766-2080
大阪支店	〒541-0047 大阪市中央区淡路町 3-1-9 淡路町ダイビル 5 階 502C
TEL	050-4561-3140 FAX 06-6232-2312
e-mail	metrohm.jp@metrohm.jp



884 プロフェッショナル VA 300 万円～
ポーラログラフィーを用いた金属イオンの定量
Fe(II)と(III)、Cr(III)と(VI)などの価数別分析
専用測定ヘッドを交換するだけで CVS 測定も可能
・コンパクト＆省スペース設計
・面倒な電極交換は測定ヘッドをワンタッチで交換するだけ
・多検体自動化オプションあり
・登録済みの測定メソッドもカスタマイズ可能
・大量の測定データを一覧表にして表示