



Application Note AN-SEC-005

4-ニトロフェノール分解の UV/VIS 分光電気化学モニタリング

スペクトロエレクトロケミストリーでは、1回の実験で化学系に関する電気化学的情報と分光学的情報の両方の情報が得られます。すなわち2つの異なる視点からの情報が得られるマルチレスポンス技術です。UV-VIS領域に焦点を当てた分光電気化学は、最も重要な組み合わせの一つとなりますが、これは貴重な定性的情報を得ることができるだけでなく、優れた定量的結果も得ることができるからです。この技術資料では、既知の汚染物質である4-ニトロフェノールについて、SPELEC分光電気化学測定装置を用いて分解速度を測定しました。

序説

in-situ*分光電気化学では、酸化還元反応が起こっている間、電気化学的情報とリアルタイムの分光学的情報の両方が得られます。対照的に、ex-situ法では、電極表面で起こるさまざまなプロセスをよりよく理解するために、通常、1つ以上のサンプルとデータ解析用の外部機器を必要とします。 4-ニトロフェノール(4-NP)は、米国環境保護局の優先汚染物質リスト[1,2]に含まれていますが、この化合物(ヒト、植物、動物にとって有害)は、医薬品、皮革、農薬の製造[3]、農業、家庭活動[4]で広く使用されています。そのため、現在、その分解の研究は重要な課題となっています。 本研究では、電気化学とUV/VIS分光法を1つの実験に組み合わせることで、水溶液からの4-NPの分解をモニタリングすることができました。更に、分光電気化学からは分解プロセスの効率を計算するのに必要な定量的情報が得られます。

* in-situ:その場

計測装置とメソッド

計測装置

分光電気化学モニタリングは、UV/VIS分光電気化学用の完全一体型装置であるSPELECを用いて行いました。この装置では、電気化学装置(バイポテンショスタット/ガルバノスタット)と分光装置(光源と検出器)をユニークなボックスに統合されています。SPELECは二分岐反射プローブ(Reflection probe VIS-UV)と組み合わせられました(**図1**)。この装置は、リアルタイムの分光電気化学測定が可能な専用ソフトウェアDropview SPELECでコントロールされ、電気化学データと光学データは完全に同期されています。 本研究で使用した金スクリーンプリント電極(SPE)(220AT)は、電気化学セルを構成する3電極がスクリーンプリントされた平坦なセラミックストリップで構成されています。金の作用電極は直径4.0 mmの円形で、銀電極は擬似参照電極として使用され、炭素電極は対極として機能します。220AT電極は、反射セル(REFLECELL)内でほぼ通常の正反射配置で使用されました。

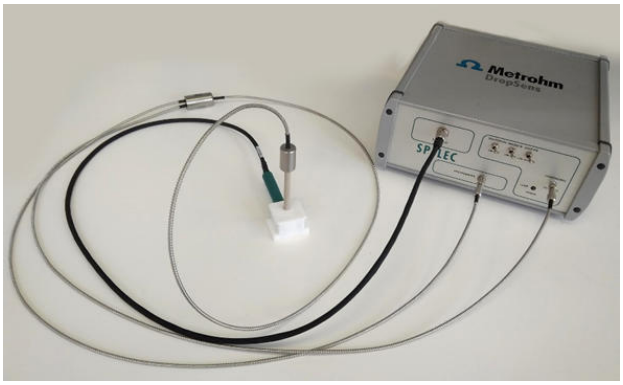


図 1. UV/VIS分光電気化学のセットアップ

メソッド

4-ニトロフェノールの電気化学的分解は、Na_2SO_4水溶液中での不可逆的還元に基づいています。電気化学シグナルと同時にUV/VISスペクトルを記録し、実験全体を通して電極表面の情報を得ました。

測定結果

1×10^{-4}Mの4-NPと0.5M のNa_2SO_4からなる溶液中で、-0.30Vから-1.00Vまで0.01V s^{-1}の速度で電位を走査し、4-NPの分光電気化学的挙動をリニアスイープボルタンメトリーで調べました(**図2a**)。電気化学実験と同時にUV/VISスペクトルを記録し、初期溶液(4-NP)のスペクトルをUV/VIS吸収スペクトルのリファレンスとしました。 **図2b**に見られるように、UV/VISスペクトルは320nmと400nmを中心とする2つの吸収帯を示し、それぞれ4-NPの消費と分解生成物の生成に関連しています。

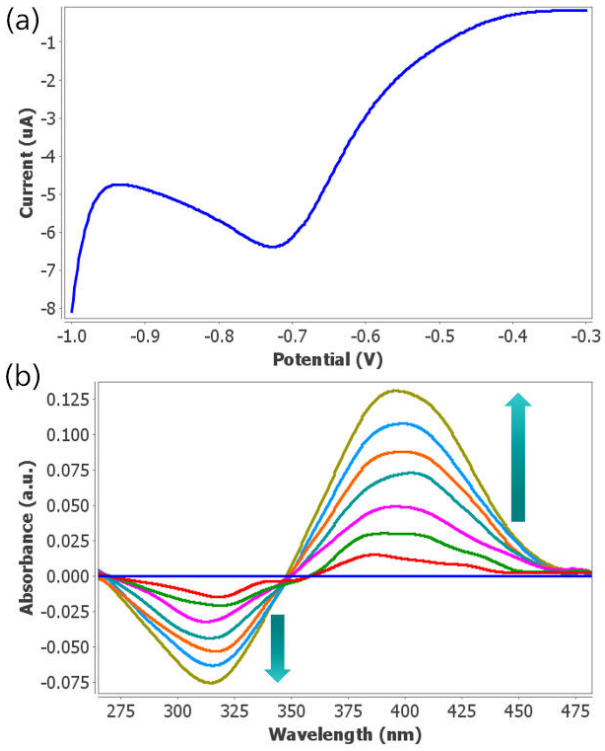


図 2. (a) 電位を-0.30 Vから-1.00 Vまで走査して得られたリニアスイープボルタモグラム　(b) 220AT電極を用いて1×10-4 M 4-NPと0.5 M Na2SO4水溶液中で同時に得られたUV/VISスペクトル

コンセプトの実証として、2×10^{-5} Mの4-NPと0.5 MのNa_2SO_4の混合溶液中で、-1.00 Vを150秒かけて印加するクロノアンペロメトリーによって、4-NPの電気化学的分解を行いました(**図3aの青線**)。クロノアンペロメトリーには750のUV/VISスペクトルが同時に記録されました(**図3b**)。 時間分解分光電気化学は、短い積分時間を利用するため、電気化学実験中に多数のスペクトルを得ることができます。**図3a(赤線)**に見られるように、クロノアンペロメトリー中に400nmの吸光度は増加してます。

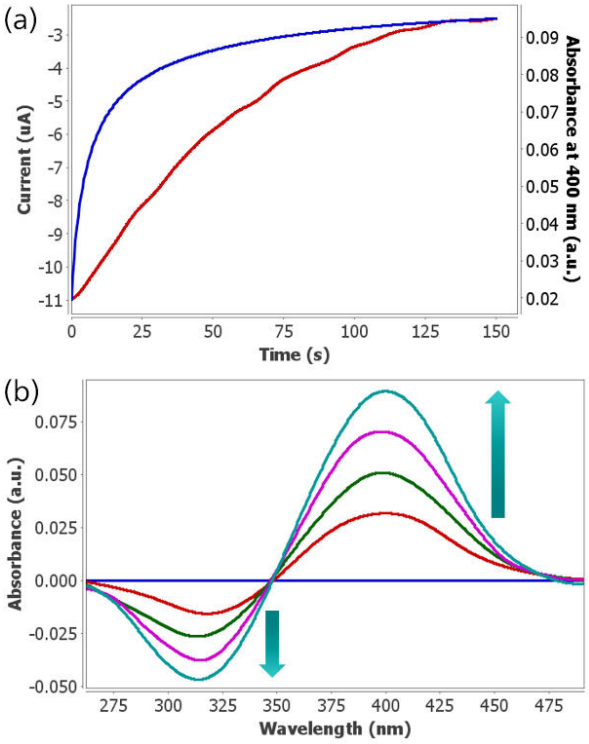


図 3. (a) 220AT電極を用い、2×10-5 M 4-NPおよび0.5 M Na2SO4溶液中で、-1.00 Vを印加しながら150秒間行ったクロノアンペログラム（青線）　400nmのUV/VIS吸光度（赤線）の時間変化　(b) 電気化学プロセス中に記録されたUV/VISスペクトル

しかしながら、分光電気化学は定性的な情報だけでなく、分解プロセスの効率を計算するために使用できる定量的な情報も提供します。 理論上の最大吸光度値は、ランベルト・ベールの法則に従って計算されます。

$$A_{theoretical} = \varepsilon \cdot b \cdot C \qquad \text{(eq. 1)}$$

ここで、 ε はモル吸光係数、bは光路長、Cは濃度(mol/L、M)である。実験的な最大吸光度値をUV/VISスペクトルから抽出し、効率(r)を次式で計算する:

$$r = \frac{A_{experimental}}{A_{theoretical}} \times 100 \qquad \text{(eq. 2)}$$

ランベルト・ベールの法則 (**式 1**) によると、400 nm で $\varepsilon = 17357\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ [5]、b = 0.36 cm、$C = 2 \times 10^{-5}$ M、理論値は 0.125 a.u. でした。 一方、得られた吸光度の実験最大値は 0.095 a.u. であるため、この単純な電気化学的劣化プロセス (**式 2**) の効率は r = 76.0% でした。
この効率は、電位が印加されている時間に関して評価されました。

時間 (s)	効率 (%)
25	21.6
50	39.4
75	45.6
100	53.2
125	61.4
150	76.0

結論

リアルタイムUV/VIS分光電気化学用のコンパクトな装置は、電極表面で起こるさまざまなプロセスの貴重な情報を提供します。 SPELEC分光電気化学測定装置は、1回の実験で異なる性質の情報(電気化学的および分光学的)を提供します。 このマルチレスポンス技術により、様々な汚染物質の分解動態を研究することが可能となります。 UV/VIS分光電気化学によって得られる定量的情報は、汚染物質4-ニトロフェノールの分解効率の評価に非常に有用であることが実証されました。

参考文献

1. US Environmental Protection Agency, US Environmental Protection Agency, Federal Register, 1979, 44, 233, Fed. Regist. 44 (1979) 23.
2. US Environmental Protection Agency, US Environmental Protection Agency, Fed. Regist. 1989, 52, 131, Fed. Regist. 52 (1989) 131.
3. D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, M.A. Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga, Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products., Appl. Clay Sci. 50 (2010) 292–298.
4. S. Laha, K.P. Petrova, Biodegradation of 4-nitrophenol by indigenous microbial populations in Everglades soils, Biodegradation. 8 (1998) 349–356.
5. D. Ibanez, E. Gomez, E. Valles, A. Colina, A. Heras, Spectroelectrochemical monitoring of contaminants during the electrochemical filtration process using free-standing carbon nanotube filters, Electrochim. Acta. 280 (2018) 17–24.

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階
metrohm.jp@metrohm.jp