

第二高調波交流ポーラログラフの試作と基礎的検討

沢 本 博 道

(高知大学 教育学部)

Fundamental Studies of Second Harmonic Alternating Current Polarography

Hiromiti SAWAMOTO

(Faculty of Education, Kochi University)

Abstract : Although fundamental harmonic alternating current polarographs have been used so widely in analytical chemistry and in adsorption-desorption studies, second harmonic alternating current polarographs have not been so widely used. Present paper deals with the construction of a second harmonic a. c. polarograph and its fundamental studies.

The block diagram of the second harmonic a. c. polarograph was shown in Fig. 1. The a. c. frequency mainly used was 100 Hz. The total current of 200 Hz was measured through the tuned amplifier. The base current of the second harmonic a. c. polarogram was smaller than that of the fundamental harmonic a. c. polarogram (Fig. 2). The peak height of the second harmonic a. c. polarogram was proportional to the bulk concentration, and it was also proportional to the square of the superposed alternating voltage. Therefore it is supposed that the comparatively large alternating voltage is preferable to increase the sensitivity of the method. Fundamental and second harmonic a. c. polarograms of t-pentyl alcohol were shown in Fig. 3. Second harmonic a. c. polarograms had four peaks. The orientation peak in the fundamental harmonic a. c. polarogram of sodium dodecyl sulfate¹⁹⁾ became two peaks in the second harmonic a. c. polarogram. "Hump" observed in 0.5 M KCl solution also became two humps in the second harmonic a. c. polarogram at the large alternating voltage (more than 30 mV r. m. s.).

1 緒 言

直流ポーラログラフに、微小電圧の交流を重畳し、このとき流れる交流を測定する交流ポーラログラフ法は、分析化学的に大いに利用され、またテンサメトリーという呼び名で電極への吸着現象の測定にも利用された¹⁾。しかし分析化学の立場に立てば、基底電流が大きい、電極反応速度によりピークが低くなることのある等、直流ポーラログラフ法よりも感度を上げることはできなかった。そのためこの基底電流を除去する試みが種々なされているが、その中のすぐれたものとして方形波ポーラログラフ²⁾がある。

一定の周波数 f をもつ正弦波でない波をフーリエ分解した成分正弦波のうち、周波数が基本周波数 f の n 倍 (n は 2 以上の整数) のものを高調波という。特性が非線形の装置を通ると、入力为正弦波でも出力には高調波が含まれる。電極反応系はこの非線形の性質をもつが、これを最初に指摘したのは Miiller ら³⁾ である。その後 Cakenberghe⁴⁾ がこの現象の数学的解析を行い、第二高調波の電流は、通常の交流ポーラログラムのピーク電位においては、零になることなどを明らかにした。しかし組織的に第二高調波交流ポーラログラフが研究されはじめたのは、Bauerら⁵⁾ および Smithら⁶⁾ からである。第二高調波交流ポーラログラムはほとんど容量電流を含まないので⁷⁾、分析化学的に感度の増大が期待できる。しかし重畳交流が第二高調波を含めば、少なくともその分だけの容量電流を含むことになる。通常の交流ポーラログラムは交流電圧に正比例するが、第二高調波交流ポーラログラムは交流電圧の二乗に比例する⁶⁾ ので、ある程度大きな交流電圧を用いれば、

感度の向上が期待できる。分析化学的研究もなされているが⁷⁻¹²⁾、まだ充分ではない。また第二高調波交流ポーラログラムによる電極への吸着の研究はあまり行われていない¹³⁾。

著者はすでに通常の交流ポーラログラムを組み立てているが¹⁴⁾、基本的な回路はこれを用いて、第二高調波交流ポーラログラムを組み立てた。ここにその基礎的な検討について報告する。

2. 実 験

図1に測定装置の略回路図を示した。発振器は東亜電波製超低周波発振器 VK-101B、同調検出器は横河一ヒューレットパカード製同調検出器4403A、整流器は東亜電波製交流電圧測定用ブリボックスPB-40B、X-Y記録計は東亜電波製XYR-2A型を用いた。また直流加電圧は北斗電工製函数発生器HB-107Aを用いた。電流の測定はダンピングを用いず、最大電流を測定した。回路に重畳した交流は正弦波で、その周波数は20Hzから500Hzまでを用いたが、主として100Hzであった。なお重畳交流として、正弦波以外の、三角波、方形波等についても試みたが、質的に異なる結果は得られなかった。また電流はある特定の位相の電流を測定するのではなく、全電流を測定した。第三高調波以上のものも検討したが、ここでは主として第二高調波について報告する。

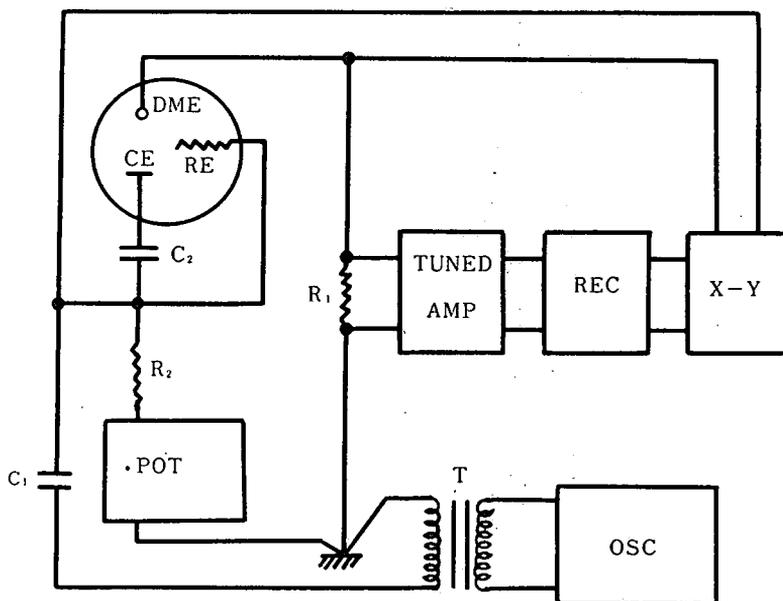


Fig. 1 Block diagram of a.c. polarograph. DME : Dropping mercury electrode, CE : Counter electrode, RE : Reference electrode, R : Resistance ($R_1=100\Omega$, $R_2=10k\Omega$), C : Condenser ($C_1, C_2=500\mu F$), POT : Source of polarizing potential, TUNED AMP : Tuned amplifier, REC : Rectifier, X-Y : X-Y Recorder, T : Transformer, OSC : Oscillator.

3 結果と考察

図2に硫酸カドミウムの交流ポーラログラムを示した。通常の交流ポーラログラムの一つのピークが、第二高調波交流ポーラログラムでは二つのピークになり、その間の極小の電位が通常の交流ポーラログラムのピーク電位に相当している。図でも明らかのように第二高調波交流ポーラログラ

ムは基底電流が小さいので、分析感度の向上が期待できる。この基底電流は理論的には零になるはずであるが⁶⁾、図のようにある程度の大きさをもっている。このようなことは他の著者にもみられ、その原因はたとえば発振器の出力電圧が、若干第二高調波を含むことも考えられる。

理論式によれば第二高調波交流ポーラログラムのピーク電流は母液濃度に比例する。5 × 10⁻⁵Mから3 × 10⁻⁴Mまでカドミウムイオンの濃度を変化させて測定した結果、二つのピーク電流値とも母液濃度と比例関係にあった。通常の交流ポーラログラムは重畳交流加電圧 ΔE に正比例するが、第二高調波交流ポーラログラムは $(\Delta E)^2$ に比例する。重畳交流電圧を5 mV r.m.s. から25 mV r.m.s. に変化させて、ピーク電流に対して $(\Delta E)^2$ をプロットすると直線関係にあった。これは分析化学的に有利であると考えられる。先に述べたように第二高調波交流ポーラログラムには、重畳した交流の第二高調波成分による通常の交流ポーラログラムが含まれていると考えられる。即ち通常の交流ポーラログラムの基底電流は ΔE に比例し、第二高調波交流ポーラログラムのピーク電流は $(\Delta E)^2$ に比例するので、 ΔE をある程度大きくすれば、感度の増大が期待できる。

滴下水銀電極の一滴の生成期間の電流-時間曲線において、通常の交流ポーラログラム、第二高調波交流ポーラログラムとも、電荷授受反応の場合、電流は電極の表面積に比例、即ち時間の2/3乗に比例する⁶⁾。カドミウムイオンについては、二種類の交流ポーラログラムとも電流は時間の0.7乗に比例することが明らかになった。これは上記の2/3乗にほぼ等しい値である。

従来交流ポーラログラフにおいては、滴下水銀電極を用いることがほとんどであった。しかし近年ストリッピング分析のためあって、吊下水銀滴電極などを用いて、加電圧を掃引する交流ポーラログラフが報告されている^{9)11)12) 15-17)}。吊下水銀滴電極を用いて、カドミウムイオンの単掃引の第二高調波交流ポーラログラムを測定した。それによると、直流ポーラログラフ、通常の交流ポーラログラフによるものよりも高感度であった。したがって第二高調波交流ポーラログラフは、ストリッピング分析においても有用であると考えられる。

図3に、有機物の電極への吸着の典型的な例として、*t*-ペンチルアルコールの交流ポーラログラムを示した。通常の交流ポーラログラムは、二つの吸着-脱着ピークをもち、ピークの間では*t*-ペンチルアルコールが電極に吸着している。第二高調波交流ポーラログラムは、先の電荷授受反応と同様に、一つのピークに対して二つのピークが対応し、全部で四つのピークをもつポーラログラムになる。*t*-ペンチルアルコールの濃度を変化させても、また支持電解質の種類や濃度を変えても、一對のピークは常に零電荷電位に近いピークが高くなっている。

t-ペンチルアルコールの濃度を変化させると、ピーク電位が変化するが、第二高調波交流ポーラログラムのピーク電位は、通常の交流ポーラログラムのピーク電位に準じて変化した。また支持電解質の種類と濃度を変えた場合にも同様の傾向を示した。通常の交流ポーラログラムの吸着-脱

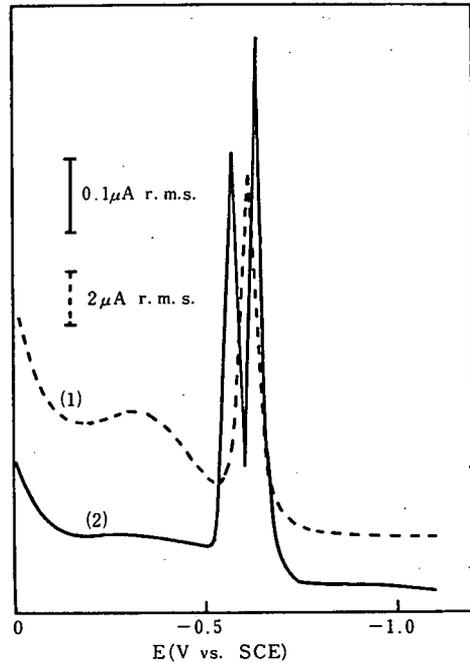


Fig. 2 Fundamental (1) and second (2) harmonic a. c. polarograms of 2×10^{-4} M CdSO₄ in 0.1M KCl.

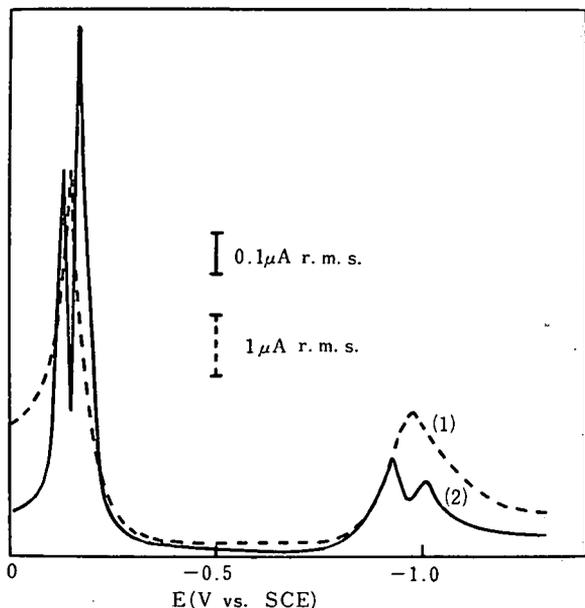


Fig. 3 Fundamental (1) and second (2) harmonic a.c. polarograms of 0.05M t-pentyl alcohol in 0.1M KF.

ピークをもつ複雑なものであるが、そのうち -0.3V vs. SCE 付近の小さいピークは、吸着物質の吸着構造の差によるピークであると考えられている¹⁹⁾。第二高調波交流ポーラログラムでは、このピークも二つのピークになった。

0.5 M KCl 水溶液の微分容量-電位曲線において、小さい丘 (hump) がみられる。これはたいていの塩の水溶液中で観察されるが、この存在理由についてはあまり明らかではない²⁰⁾。通常の交流ポーラログラムは、微分容量-電位曲線にほぼ比例しているので²¹⁾、やはりこの丘が見られる。第二高調波交流ポーラログラムにおいては、重畳交流電圧が 20mV r.m.s. までは、丘は一つであるが、 30mV r.m.s. を越えると、丘が二つになり、そのうちより負電位側の丘が高くなる。 50mV r.m.s. になると、この傾向ははっきりしてくる。電極への吸着構造の差に基づく通常の交流ポーラログラムの一つのピークが、第二高調波交流ポーラログラムでは二つのピークになるので、上記の丘もなんらかの吸着構造の差に基づくと考えられる。

以上著者が製作した第二高調波交流ポーラログラムは正常に作動し、分析感度の向上に期待がもてること明らかになった。また吸着現象の研究にも有用であると考えられる。

本研究において御助言いただいた京都大学理学部藤永太郎教授に感謝致します。本研究はその研究費の一部を文部省科学研究補助金によった。ここに感謝の意を表す。

(1977年4月、電気化学協会第44回大会において発表)

文 献

- 1) B. Breyer, H. H. Bauer, "Alternating Current Polarography and Tensammetry", p. 128, Interscience, New York (1963).
- 2) G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst*, 77, 685 (1952).
- 3) R. H. Müller, R. L. Garman, M. E. Droz, J. Petras, *Industr. Engng. Chem. (Anal. Ed.)*, 10, 339 (1938).

着ピークは、母液濃度の対数と直線関係があることが知られている¹⁸⁾。第二高調波交流ポーラログラムにおいても、四つのピークとも通常の交流ポーラログラムと同様の性質を示した。またこの第二高調波交流ポーラログラムは、電荷授受反応の場合と同じように、重畳交流加電圧の二乗に比例することが明らかになった。

滴下水銀電極での電流-時間曲線を検討したところ、通常の交流ポーラログラムにおいては、先に述べたカドミウムイオンの場合と同じように、電流は時間のほぼ0.7乗に比例した。しかし第二高調波交流ポーラログラムのピークにおいては、かならずしも0.7乗に比例しなかった。

ドデシル硫酸ナトリウムは、通常の交流ポーラログラムでも三〜四つのピ

- 4) Van Cakenberghe, J., *Bull. Soc. Chim. Belges*, 60, 3 (1951).
- 5) H. H. Bauer, P. J. Elving, *Anal. Chem.*, 30, 341 (1958).
- 6) D. E. Smith, W. H. Reimuth, *ibid.*, 33, 482 (1961).
- 7) H. H. Bauer, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 256 (1960).
- 8) A. L. Woodson, D. E. Smith, *Anal. Chem.*, 42, 242 (1970).
- 9) H. Blutstein, A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, 56, 177 (1974).
- 10) H. Blutstein, A. M. Bond, *Anal. Chem.*, 46, 1531 (1974).
- 11) M. Štulíková, F. Vydra, *J. Electroanal. Chem.*, 42, 127 (1973).
- 12) H. Blutstein, A. M. Bond, *Anal. Chem.*, 46, 1934 (1974).
- 13) A. K. Shallal, H. H. Bauer, *Anal. Lett.*, 4, 205 (1971).
- 14) 沢本博道, 日化会誌, 1977, 679.
- 15) R. D. Jee, *Z. Anal. Chem.*, 264, 143 (1973).
- 16) A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, 50, 285 (1974).
- 17) A. M. Bond, R. J. O'Halloran, *Anal. Chem.*, 48, 872 (1976).
- 18) A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 3, p. 188, ed. by J. O'M. Bockris, Butterworths, London (1964).
- 19) 藤永太郎, 伊豆津公祐, 沢本博道, 日化, 89, 759 (1968).
- 20) M. A. V. Devanathan, B. V. K. S. R. A. Tilak, *Chem. Rev.*, 65, 653 (1965).
- 21) A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, *J. Electroanal. Chem.*, 3, 36 (1962).

(昭和53年9月30日受理)

(昭和54年3月30日発行)