

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8

マイクロ電極を用いる高速掃引 ポルタンメトリー分析法

Fast Scan Voltammetric Methods Using an
Ultramicroelectrode

岡崎 敏・野村 聡

Satoshi OKAZAKI, Satoshi NOMURA

(Pages10-19)

株式会社 堀場製作所

マイクロ電極を用いる高速掃引ボルタンメトリー分析法

Fast Scan Voltammetric Methods Using an Ultramicroelectrode

岡崎 敏*・野村 聡

Satoshi Okazaki*, Satoshi Nomura

【要旨】

マイクロ電極の導入により電気化学測定法は従来の開発指向とは全く異なった、測定プロセスの高速化の観点から飛躍的な発展を遂げつつある。特に、高速掃引サイクリックボルタンメトリーは、高速電子移動反応過程に対する有効な解析手段として脚光を浴びている。

本稿では、マイクロ電極を用いる高速電気化学測定法の基礎と応用について、著者らの研究成果を紹介し、「なぜ高速化が可能なのか」、「高速測定により何が観えるのか」、「新しい分析化学的展開が期待できるのか」などについて概説する。

Abstract

The development of electrochemical measurement at microsecond time resolutions using ultramicroelectrodes is one of the most interesting topics in recent electroanalytical chemistry. In particular, fast scan cyclic voltammetry has received active attention in its application in the study of the mechanism and kinetics of rapid heterogeneous electron transfer and homogeneous chemical reactions.

This paper describes in detail the fabrication methods and the potentialities of a novel shielded ultramicroelectrode suitable for fast response electroanalysis.

This paper also reviews the important aspects of some fast scan voltammetric methods of electroanalysis and points out directions for future development in this field.

1. はじめに

サイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry, CV)は、測定電極の電位を線形走査し、溶液中の被検出物を酸化還元して定量定性分析を行う電解分析法の一つである。その起源は1931年にHeyrovskyが発明し、1952年にはノーベル化学賞を授賞したポーログラフィーにさかのぼる。今日では、高価な装置を必要とせず、かつ試料の前処理も必要でない簡便な測定法でありながら、最も正確かつ高感度な機器分析法の一つとして広く用いられている。物質の定性的な指標として重要な酸化還元電位を求めることができる他、定量分析にも応用でき、活用され

* 京都大学工学部教授

る分野は電気化学のみならず多岐にわたる(表1)。

この手法の可能性を広げる試みは今日も続けられており、その中でも μm オーダーサイズのマイクロ電極(Ultra Micro Electrode, UME)を用いる手法が注目されている。これはUMEによって空間分解能を向上でき、また電解電流を定常状態で効率よく測定できるため、生体内測定やフロー系での電気化学検出などへの応用が行われているものである。一方、著者らはこのほかにも電極の微小化によって、従来の常識をはるかに超えたマイクロ秒領域での電気化学測定が可能となることに注目し²⁾、マイクロ電極を用いる高速サイクリックボルタンメトリー(fast scan cyclic voltammetry; FSCV)法について研究を行ってきた。そして単に測定時間が短縮されたというだけでなく、CV法の適用可能な範囲を大きく拡大し、電気化学測定法の新たな一面を開くことが可能となった。特に従来の電気化学測定法では手に負えないことが多かった有機化合物に関して適用範囲が広がったことにより、薬品、医療、機能性材料などより身近な分野での応用が期待できる(表2)。本稿では、著者らが行ってきたマイクロ電極を用いるFSCV法の一連の研究について、また、その将来性について紹介する。

2. サイクリックボルタンメトリーとは

本論に入るにあたって、電気化学についてなじみのない読者のためにCV法について簡単に説明する。すでにこの手法に熟知されている方は、本章とはばしていただいで差し障りない。

2.1 どのような測定法か？

溶液中で参照電極(比較電極)に対する作用電極(指示電極)の電位を走査させ、電流値を電位の関数として観測して分析を行う方法をボルタンメトリーと呼ぶ。観測される電流は、定量される化学種が作用電極によって酸化または還元されることによって生じる電解電流である。観測された電流値を電極間の電位の関数として表記したものをボルタモグラムと呼び、通常は図1のように、線形の電位走査に対してピーク状の電流が観測される。なお電位の線形走査の速度を電位走査速度と呼ぶ。サイクリックボルタンメトリーは特に、電位走査を折り返して被検出物の酸化、還元双方の挙動を知ることができる手法であり、一対のピーク電位、ピーク電流値などより定性、定量分析を行う。特に一対のピークの電位より求める酸化還元電位は物質の定性的な指標として非常に重要な情報を与える。

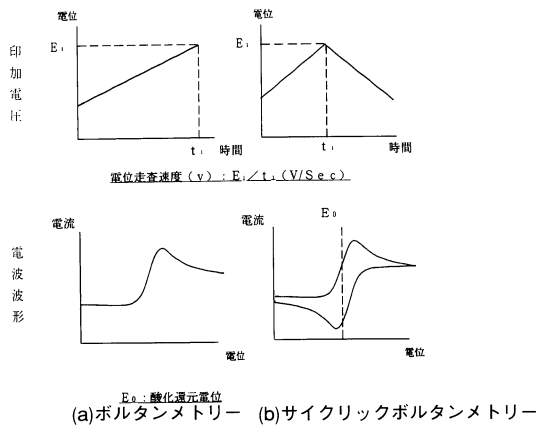


図1 ボルタンメトリーにおける電位設定と得られるボルタモグラム
Potentiail profile and resulting voltammogram of voltammetry

利用される分野	電気化学 無機化学 有機化学 有機合成化学 高分子化学 生化学 医化学
得られる情報	濃度 酸化還元電位、酸化還元電子数 電子移動反応の熱力学的パラメータ 後続化学反応の速度定数 吸着現象におけるパラメータ 平衡定数、錯形成定数

表1 サイクリックボルタンメトリーが利用される分野と得られる情報
Fields where cyclic voltammetry is used and information obtained by it

分野	用途、効果など
薬品化学	種々の薬品の薬効の評価 薬品のデザイン
医薬、生命科学	生体内での生体関連物質の検出 生体内物質の同定
写真化学	写真材料のデザイン 写真現像過程の解明
有機化学 (有機電解合成)	各種有機材料のデザイン、合成 ex. 有機エレクトロクロミック材料 導電性高分子薄膜 (スイッチング素子、表示素子など)
電気化学	電解反応機構の解析 →腐食、防錆の研究 電池材料、塗料のデザイン
光化学	光化学反応中間体の検出

表2 FSCVが特に有効な分野
Fields where FSCV is advantageous

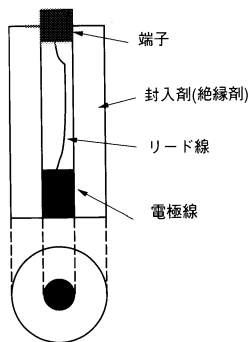


図2 ボルタンメトリーに用いる作用電極
Working electrode for voltammetry

電解反応を行う場所を電解セル(Electrochemical Cell)と呼び、電解を行う電極(作用電極)には、0.5~5mm程度の貴金属(主として白金や金)や炭素をガラスなどの絶縁材に封入したディスク状の電極を用いる(図2)。数Vの範囲を0.01~1V/S程度の電位走査速度で電位を線形走査し測定を行うので測定時間領域は、秒~分のオーダーである。

これから紹介する高速サイクリックボルタンメトリーでは、電極の直径が0.1mm以下、電位走査速度は100~100kV/sで測定を行っている。測定時間領域はミリ秒~マイクロ秒領域となる(表3)。

	走査速度	測定時間領域	用いる作用電極の径
従来のCV法	0.01~1 V/s	秒~分	mmオーダー
FSCV	100~1 MV/s	ミリ秒~ μ 秒	μ mオーダー

表3 従来のCV法とFSCV法
Comparison of CV method and FSCV method

2.2 ボルタンメトリーの測定系

ボルタンメトリーを行うための測定系について図3に示した。電解セル系(Electrochemical Cell)については、等価回路で模式的に表わした。ボルタンメトリーでは作用電極の他、参照電極(比較電極)と電流を効率よく流すための対極を用いる(三電極方式と呼ぶ)。図3の等価回路中WE,RE,CEは、それぞれ作用電極、参照電極、および対極を示している。また、 C_{dl} は作用電極の電気二重層容量、 R_z はファラデー抵抗であり実際の測定時には R_z が小さくなり電流が流れる。また、 C_s は後述する浮遊容量であり通常は無視できる。

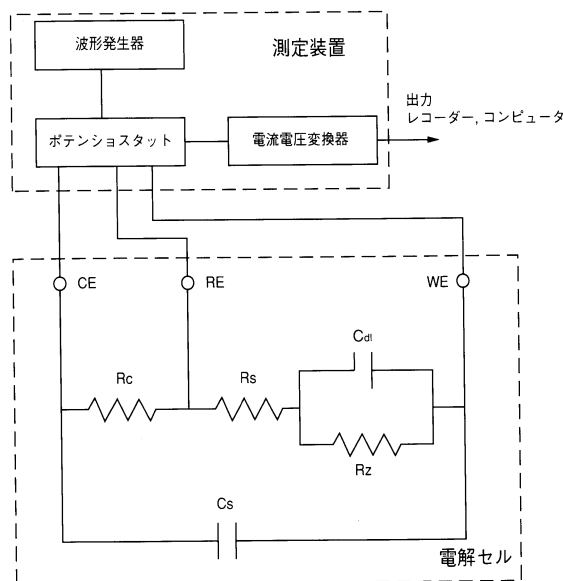


図3 ボルタンメトリーの測定系と電解セル
Experimental arrangement and electrochemical cell for voltammetry

WE:作用電極, RE:参照電極, CE:対極, C_{dl} :電気二重層容量, R_z :ファラデー抵抗, R_c :補償済み溶液抵抗, R_s :未補償溶液抵抗, C_s :浮遊容量, i :ファラデー電流, i_c :容量性電流, i_{cs} :浮遊容量を充電する容量性電流

ボルタンメトリーは、WE-RE間の電位差が設定電位差(この設定電位は測定中に一定速度で走査される)と等しくなるように、CE-WE間に加える電解電圧を調節しながら、WE-CE間に流れる電流(i)を各設定電位(E)に対して測定する。CE-WE間に加える電解電圧を正確に設定するため装置をポテンシostat(3極式定電位電解装置)と呼ぶ。

3. なぜ電極の微小化で高速測定が可能となるか？

ボルタンメトリーでは電位走査速度を0.01~1V/sに設定する。これ以上の電位走査速度での測定では、電解セル系での時定数(以下 τ と示す)が測定に追随しなくなると共に、オーム電位降下(以下 $E(iR)$ と示す)という誤差が無視できなくなる。その結果ボルタモグラムには大きな歪が生じ、正確な測定が不可能となる。ところがこれらの値は式(1)および(2)で示すように、電極半径(以下 r と示す)に依存することが知られているため、電極の微小化によって高速電気化学測定が可能となるのである。

$$\tau = \rho r \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$E(iR) = (a_1 v^{1/2} + a_2 v) \rho r \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 a_1 、 a_2 は比例定数、 v は電位走査速度、 ρ は溶液の比抵抗である。詳細については付録を参照されたい。

4. 技術的課題の解決—測定装置の高速応答化

UMEによってマイクロ秒領域での測定が可能となることは先に述べたが、秒～分のオーダーが常識とされていた市販の電気化学測定装置では、このような測定は不可能である。このため著者らは、ポテンショスタットおよびI-V変換器の応答速度の向上を試みた。同時に、電圧変換された応答を量子化した後、記憶装置を通してコンピューターにデータを取り込むシステムについても検討し、高速応答電気化学測定システムが完成した。システムのスキームを図4に示す。詳細については文献を参照されたい³⁾。

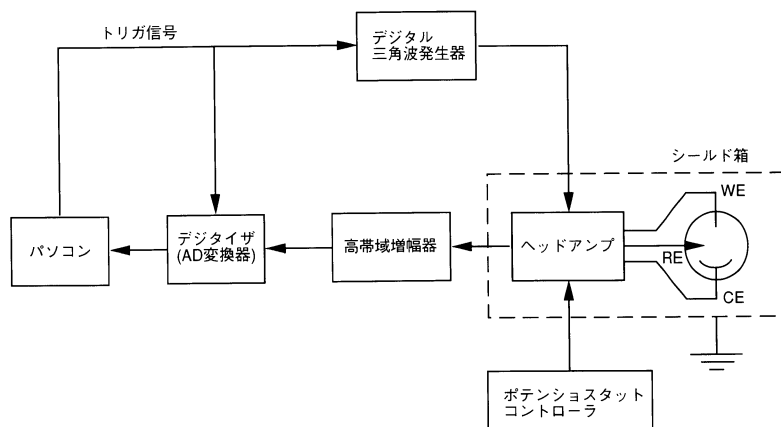


図4 高速電気化学測定システムのダイヤグラム
Block diagram of fast response electrochemical measurement system

5. 高速電気化学測定用高性能マイクロ電極の製作

高速電気化学測定に適したUMEを製作する上での注意事項として、

- (1) 微小電極線のガラス管への封入を完全にすること
- (2) 微小電極線とリード線間の電氣的接合を完全にすること
- (3) 微小電極細線と試料溶液との間に形成される浮遊容量を抑えること

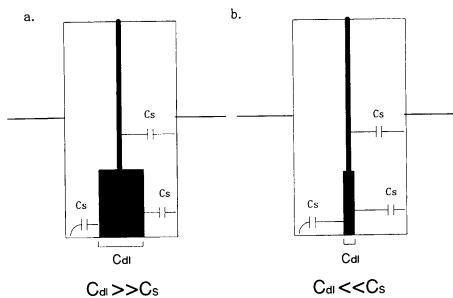


図5 電極の電気二重層容量と浮遊容量
Electrical double layer capacitance and stray capacitance of an electrode
(a)通常のサイズの電極, (b)UME
(a)normal size, (b)UME

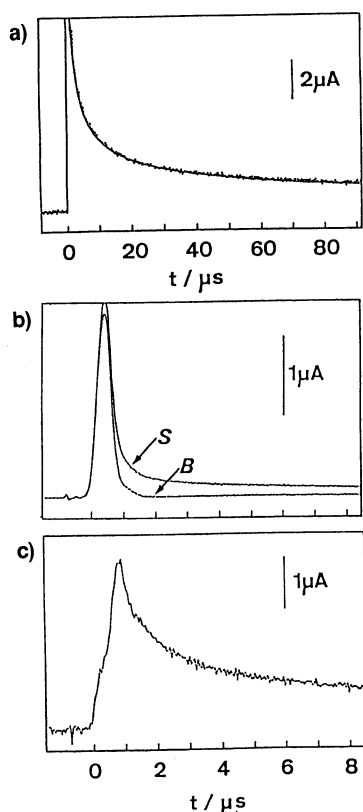


図7 マイクロ電極での電流-時間過渡応答曲線
Transient current-time curve at a SME

- (a) 1 mMフェロセンのアセトニトリル溶液(0.1 M TEAPF₆を含む)中で、10 μm-Pt-SMEの電位を、0 V → +0.5 V (vs. I/I₃)にステップさせた後の電流-時間曲線
(b) 10 μs域での全電流(S), および容量電流(B)の時間応答曲線
(c) フェラデー電流(S-B)の時間応答曲線

*1 作用電極の電位を一定電位から別の電位にステップさせたときの電流過渡応答を理論的に計算して示したものがCottrel式で、理論式との一致は測定装置や電極が理想的に機能していることを示唆する。

などが挙げられる。というのも、まず(1)については電極線と封入材の間隙は分析感度や精度に影響するバックグラウンド電流を増大させるからである。特にバックグラウンド電流は電位走査速度に比例するため、この対策は重要である。また(2)については、電極の内部抵抗は τ を増大しボルタモグラムを歪ませるからである。更に、電極径が10 μm以下になると、試料溶液とマイクロ電極との間に形成される浮遊容量(図5, C_s)が電極の二重層容量(C_{dl})よりも大きくなり、 C_s を充電するために流れる容量性電流(i_{cs})が無視できなくなる(図5)。この容量性電流は電極を浸す深さなどによっても変動し、ボルタモグラムから残余電流を消去する際にも大きな障害となる。

著者らは、特にこの浮遊容量を除去して安定した応答を得るには、マイクロ電極を電氣的にシールドすることが有効であると考え、図6 d)に示す構造の内部シールド型マイクロ電極(shielded ultramicroelectrode, SME)を開発した⁹⁾。SMEは、図6 a)~d)の手順で、金リード線を電気溶接した電極細線を電気炉で軟質ガラスキャピラリーに封入後、これにアルミ箔を被覆して、再び軟質ガラス管に封入して製作し、測定時にはアルミ箔の端子を接地して使用する。

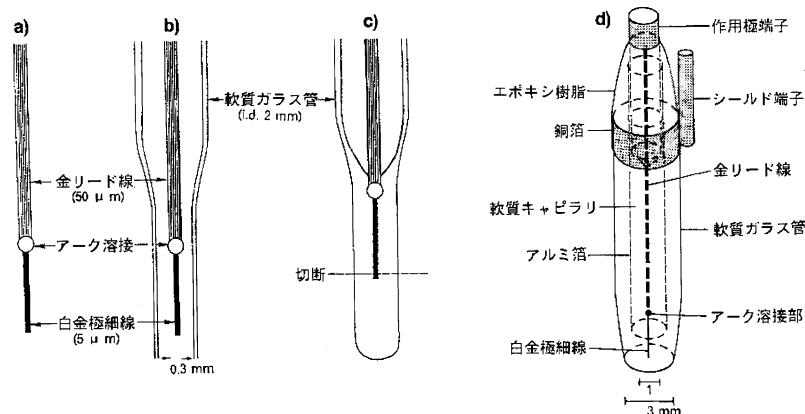


図6 内部シールド型マイクロ電極(SME)の製作手順と構造
Fabrication procedure and diagram of a SME assembly

- (a)電極細線の金リード線へのスポット溶接, (b)軟質ガラスビベットへ挿入,
(c)電気炉でガラス管を溶融封入, (d)アルミ箔で被覆後軟質キャピラリーに再封入して完成したSMEの構造図

6. マイクロ電極ではどれほど高速に応答しているのか

構築した高速応答測定装置とSMEの性能評価の例を示す。SMEの電極材料は直径5~10 μmの白金線を用いている。又、支持塩にはテトラエチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸(TEAPF₆)を用いた。

フェロセンのアセトニトリル溶液中で、SMEの電位を0Vから+0.5Vにステップさせた直後に観測される電流の時間過渡応答曲線を図7a)に点線で示すが、実線のCottrel式の理論曲線とよく一致している¹⁾。図7b)は、10 μsまでの時間域での電流-時間曲線であり、曲線SとBは、それぞれ、試料溶液とブランク溶液での測定結果である。曲線Sから曲線Bを数値的に差し引いて得られるフェロセンの電解酸化電流(S-B)は、図7c)のように、電位ステップ後わずか1 μs以内に極大値に達していることがわかる。この応答速度は電気化学測定としては世界でも最高レベルである。

次に、SMEによるFSCV測定の例を示す。図8はフェロセンのボルタモグラムに及ぼすSMEのシールド効果を示している。(1),(2)は、電極径が同じでシールドを行っていないUMEで測定した場合で、前述の浮遊容量に起因する非常に大きなバック

グランド電流を伴い、また、電極を浸漬する深さによって大きく変動している。これに対して、SMEを接地して用いると、測定条件に関わらず一定したバックグラウンド電流を与える(4)のボルタモグラムが得られる。

7. FSCVで何がわかるか — 有機電極反応過程の解析

有機化合物の分析で、FSCVの利点が顕著に発揮された測定例を紹介する。

図9は、アセトニトリル中での9-メチルアントラセン(9MA)と呼ばれる有機化合物の酸化過程のボルタモグラムを示している。図9a)は、通常の掃引速度(200mV/s)で得られるボルタモグラムで、折り返し電位走査での電流ピークが欠けている(図9a→2)。これは、9MAが電極で酸化を受けた際(図9a→1)に生成するカチオンラジカルが非常に不安定ですぐに化学反応を起こし、折り返し電位走査を行う際には既に電極で還元されない物質に変っているからである。これに対して、図9b)は、SMEを用いて10kV/sの高速掃引で測定した9MAのボルタモグラムであるが、生成したカチオンラジカルの寿命が尽きるまでに折り返し電位走査を終え、ピークが明確に観測されている。二つの手法での9MAの反応の違いは以下の通りである。

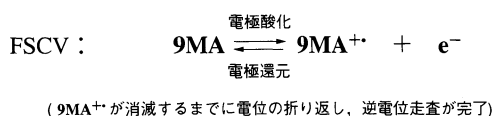
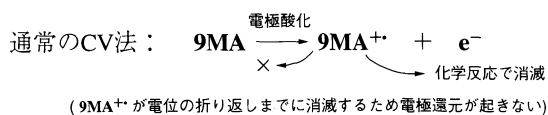


図9a)のような折り返し電位走査での電流ピークが欠けたボルタモグラムからは正確な酸化還元電位を求めることは不可能であるが、FSCVでは図9b)に示す一対のピークが得られ、酸化還元電位を正確に求めることができた。

9MAの他、他のアントラセンの9置換体の分析を行ったが、分析を行ったほとんどの置換体について、FSCVによって初めて一対のピークのあるボルタモグラムが得られ、酸化還元電位が求まった。図10は、10種類の9置換アントラセン誘導体(9XA)について測定した、酸化(E°_{ox})及び還元(E°_{red})過程における酸化還元電位の測定結果である。

この一連の酸化還元電位よりアントラセン9置換体について、次のような考察ができる。即ち、電子供与性置換基(MeO, Me)により酸化還元電位はより負電位側に、また、電子吸引基(NO₂, CN, Ac)ではより正電位側に移行する傾向が見られる。更に、E°_{ox}とハメット定数(σ_p)との相関を示したのが図11である。9XPの酸化により生成した9XP⁺は、電荷が非局在化しているので反応部位が特定されるわけではないが、9XA/9XA⁺系のσ_pとE°_{ox}の間には、AcとCHO置換体を除いて、良い相関がみられ、9XAにおいても置換基がアントラセン環のパラ位の電子状態に影響を与えていることがわかる。

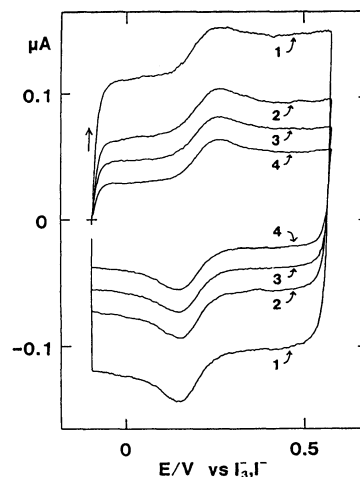


図8 バックグラウンド電流に対するSMEのシールド効果
Effect of shielding on background current

試料: 1 mM フェロセン(0.1 M TEAPF₆を含むアセトニトリル中),
掃引速度: 10 kV/s, 電極の直径: 5 μm: (1), (2) UME,
(3) SME(接地せず), (4) SME(接地後)

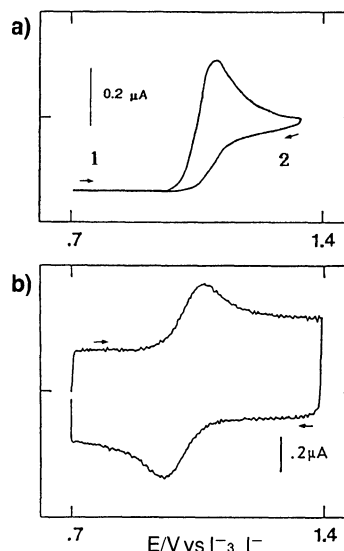


図9 9-メチルアントラセン(9MA)のボルタモグラム
Fast scan cyclic voltammogram of
9-methylanthracene

試料: 5 mM 9MA(0.5 M TEAPF₆を含むニトロエタン中)
(a) 低速掃引CV(電極の直径: 100 μm, 電位走査速度: 0.2V/s)
(b) FSCV(電極の直径: 10 μm(SME), 電位走査速度: 10kV/s)

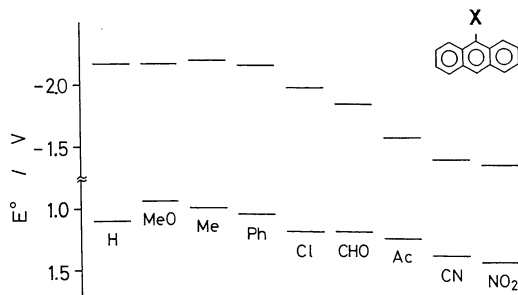


図10 9-置換アントラセン(9XA)の酸化及び還元過程における酸化還元電位
Formal redox potentials in the oxidation and the reduction processes of 9-substituted anthracenes (9XA)
X: H(anthracene), MeO(methoxy), Me(methyl), Ph(phenyl), Cl(chloro), CHO(formyl), Ac(acetyl), CN(cyano), NO₂(nitro)

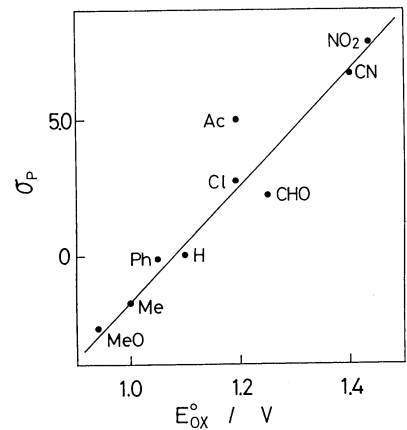


図11 9XAの酸化電位(E°_{ox})とハットメット定数(σ_p)との相関
Correlation of redox potentials of 9XA/9XA⁺ with the Hammett constants

以上のように、FSCVによって新たに得られた酸化還元電位をもとに、有機化合物の電子状態や反応性についての新たな知見が得られる。そしてこのような知見は、試薬や薬品さらには機能性材料などの化合物の設計や合成に大きな指針を与え得る点で、FSCVの重要性が認識されよう。

一方でFSCVは非常に速い電荷移動速度の算出が可能であるなど、純粋な電気化学の分野でも価値ある手法である。図12は、ブランク溶液で測定したバックグラウンド電流を数値的に差し引いて作図した9-メトキシアントラセンの電極酸化ボルタモグラムであり、シミュレーションボルタモグラム(○)と非常によい一致が見られる。また、計算結果の電荷移動速度として $k_s = 3 \text{ cm}^{-1}$ という非常に大きな値が算出されていることも、FSCV法の有効性を示すものとして興味深い⁴⁾。

このような有機電極反応機構の解明も、写真化学や電解有機合成、さらに生物電気化学など種々の分野で重要な課題となっており、FSCV法がその有効な解析手段として最近特に注目を浴びている^{4,5)}。

実際、著者らは写真に用いられている分光増感色素のFSCV測定を行い、得られた酸化還元電位と写真性との相関を見いだしている⁵⁾。

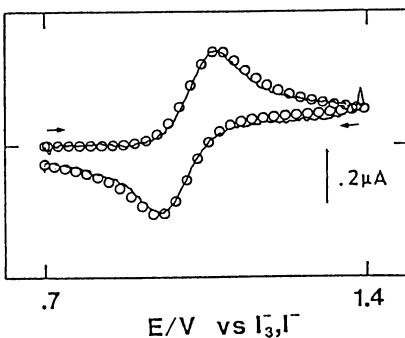


図12 9-メトキシアントラセン(9MA)のFSCVボルタモグラム
Fast scan cyclic voltammogram of 9-methoxyanthracene
試料: 5 mM 9MeoA(0.5 M TEAPF6を含むニトロエタン中)
バックグラウンド電流除去後のFSCV
(○)シミュレーションボルタモグラム

8. マイクロ電極を用いる高速電気化学測定は新しい発展を遂げるか

最後に著者らが行っている新たな試みを紹介する。溶出ボルタンメトリー²⁾やパルス法³⁾にUMEと高速電位走査とを適用したもので、著しい分析感度の向上や精度の向上が見られた。

8.1 高速掃引陽極溶出ボルタンメトリー

陽極溶出ボルタンメトリー(Anodic Stripping Voltammetry; ASV)法は高感度分析法として排水中や海水中の重金属イオンの分析などに応用されている。著者らは、このASV法にUMEと高速電位走査を導入し、従来のASV法よりさらに分析感度が150倍大きい高速掃引溶出ボルタンメトリー(fast scan stripping voltammetry; FSSV)を開発した⁶⁾。FSSV法は、UMEの三次元拡散効果による前電解過程での濃縮効率の向上と、高速掃引法による測定感度の上昇が著しく、前電解過程の溶液攪拌が不要で、溶存酸素の影響を受けない実用性の高い電気分析法として発展が期待される。

²⁾ 溶出ボルタンメトリー

作用電極に充分負又は正の一定電位を一定時間かけ、測定対象イオンを作用電極表面に析出させた後、電位を走査して電極に析出された測定イオンを溶出する。このとき、溶出に伴う電解電流を走査した電位の関数としたボルタモグラム(ストリッピングボルタモグラムと呼ぶ)にはピークが観測され、そのピーク電位とピーク電流値とからそれぞれ、定性、定量分析ができる。析出させる時間を前濃縮時間と呼ぶが、この過程で溶液を攪拌して測定対象イオンの析出効率を上げ、さらに前濃縮時間を充分にとれば、検出下限は0.01ppbにもなり、高感度分析法としては他のいかなる手段にも匹敵する。重金属イオンは前濃縮での電位を負に保ち、電位を正方向に走査すると分析でき、特に陽極溶出ボルタンメトリー(アノードックストリッピング法)と呼ぶ。アニオンの分析では電位の設定と走査を逆方向にするので、陰極溶出ボルタンメトリー(カソードックボルタンメトリー)と呼ぶ。

さらに陽極溶出ボルタンメトリーにおいて、固体電極の表面に水銀薄膜を電析させて作用電極とする方法を水銀薄膜法と呼ぶ。この水銀薄膜中に測定対象イオンがアマルガムとして取り込まれると、分析感度がさらに向上する。

図13は、水銀薄膜電極法により、 $1 \times 10^{-7} \text{M}$ 鉛イオンを2分間前電解後、(a)低速電位走査(0.1 V/s)および(b)高速電位走査(300 V/s)で測定した溶出ボルタモグラムを示している。同図で、溶出波(A)は溶液を除酸素しないで、(B)は除酸素後測定した場合である。図13a)の低速電位走査による測定では、非常に大きな溶存酸素の還元波のために鉛の溶出ピークは全く観測されない。これに対して、図13b)のFSSV法では、除酸素の前後で溶出ボルタモグラムの変化はほとんど見られず、低濃度鉛イオンを溶存酸素の妨害を受けずに選択的に定量できることがわかる。

図14は、 $5 \times 10^{-8} \text{M}$ の鉛イオン溶液に亜鉛、カドミウムおよび銅イオンが共存する場合のFSSVボルタモグラムであるが、鉛の溶出ピークはこれらの重金属イオンの同濃度程度の共存では妨害を受けない。さらに、 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ の銅イオン共存下で、 $2 \times 10^{-8} \text{M} \sim 1 \times 10^{-7} \text{M}$ の鉛イオンについて7回の連続測定での検量線の相関係数は0.9940である。

8.2 高速掃引微分パルスボルタンメトリー

ボルタンメトリーの電位分解能や測定感度を向上させる方法として、電位走査に短いパルスを重畳する方法があり、パルスボルタンメトリーと呼ばれている。高速電位走査とパルス法とのコンビネーションにより、どのような利点が得られるか。これが現在の著者らの行っている挑戦である。

通常のパルス法のパルス幅はせいぜいミリ秒オーダーであるのに対し、著者らが挑戦している高速掃引微分パルスサイクリックボルタンメトリー(fast scan differential pulse voltammetry: FSDPV)法⁷⁾では、さらに短いマイクロ秒オーダーのパルス印加が必要となる。図15はFSDPVのために著者らが完成させたシステムである⁷⁾。

図16に測定例を示す。SMEで測定したアセトニトリル中のフェロセンのFSDPVボルタモグラムであり、波線で示すシミュレーションボルタモグラムとよく一致している。その結果、酸化還元電位は相対標準偏差1%以内で測定されることが実証されている。FSDPV法では、印加パルスが短くなるため分析感度は多少犠牲になるが、測定時間が短いため積算によるS/N比の向上が図れる。特に、電位分解能が向上するため、酸化還元電位の高精度測定に応用できる。

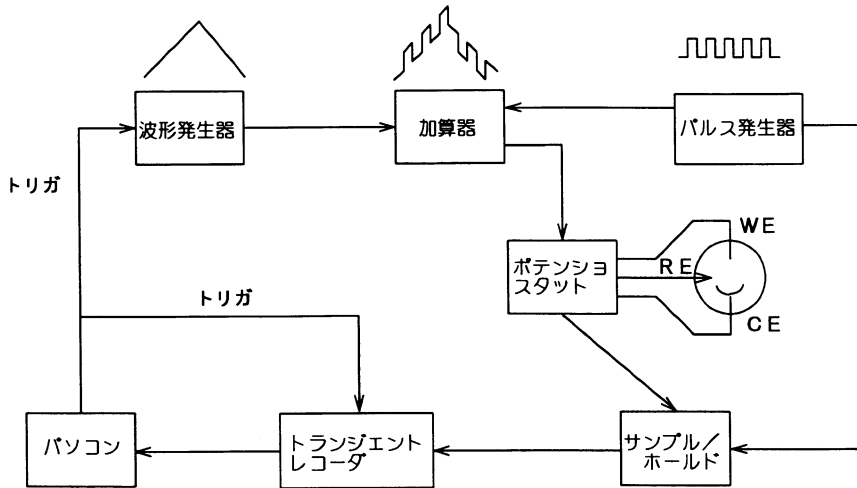


図15 高速微分パルスボルタンメトリーシステムのダイヤグラム
Block diagram of fast scan differential pulse voltammetry

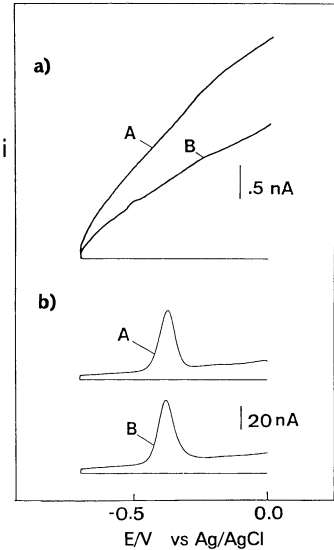


図13 鉛の溶出波に及ぼす溶存酸素の影響
Effect of dissolved oxygen on the anodic stripping voltammograms of Pb^{2+}

$1 \times 10^{-7} \text{M}$ Pb^{2+} (0.5 M KCl), 濃縮時間: 120 s,
(a) 低速掃引ASV (100 μm -白金-UME, 0.1 V/s),
(b) FSSV (10 μm -炭素繊維SME, 300 V/s),
(A) 除酸素せずに測定, (B) 除酸素後測定

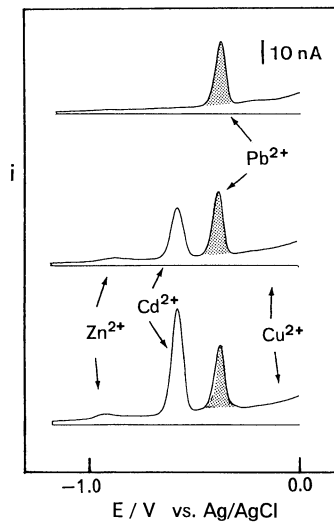
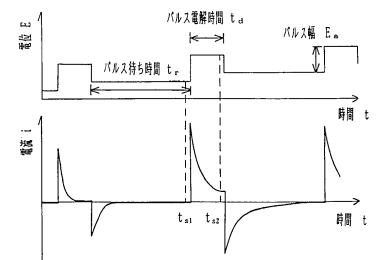


図14 鉛の溶出波に及ぼす共存重金属イオンの影響
Effect of coexisted heavy metals on the FSSV of Pb^{2+}

鉛イオン濃度: $5 \times 10^{-8} \text{M}$, 電極: 炭素繊維SME, 電位掃引速度: 300 V/s, 濃縮時間: 120 s, 共存金属イオン濃度: (a) $5 \times 10^{-6} \text{M}$, (c) $1 \times 10^{-7} \text{M}$

3 パルスボルタンメトリー

ボルタンメトリーにおいて行われる線形の電位走査に周期の短いパルスを重畳し、分析感度を向上する手法。各々のパルスの印加直前(t_{s1})の電流値と印加後(t_{s2})の電流値の差を電圧の関数として表すディファレンシャルパルス法はさらに分析感度が向上する。



微分パルスボルタンメトリー

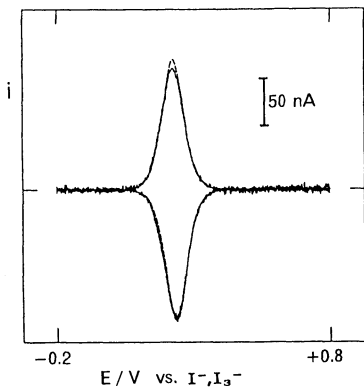


図16 フェロセンの高速掃引微分パルスサイクリックボルタモグラム
Fast scan differential pulse voltammogram of ferrocene in acetonitrile

試料: 1 mM フェロセン(0.1 mM 過塩素酸テトラエチルアンモニウムを含むアセトニトリル中), 電極: 50 μ m-SME, 掃引速度: 10 V/s, パルス電解時間: パルス待ち時間: 20 μ s, パルス電圧: 10 mV, 波線はシミュレーションボルタモグラム

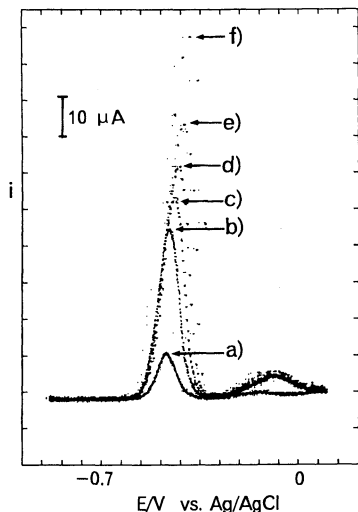


図17 鉛イオンのFSDPASV溶出ボルタモグラムに及ぼす掃引速度の影響
Effect of scan-rates on FSDPASV of Pb²⁺

試料: 5×10^{-7} M Pb²⁺(0.1 M KCl及び 1×10^{-4} M Hg²⁺を含む), 電極: 50 μ m-SME, 濃縮時間: 120 s, パルス電解時間, パルス待ち時間: 200 μ s, パルス電圧: 50 mV
掃引速度: a) 1, b) 2, c) 5, d) 10, e) 20, f) 50 V/s

著者らはさらに8.2.で述べたFSSVにもパルス法の適用を検討した。図17は、高速掃引微分パルス陽極溶出法(FSDPASV)によるPb²⁺の溶出ボルタモグラムを示している。前述のFSSV法に比べて電流感度がさらに100倍以上増大することがわかり、微量重金属イオンの分析への応用が期待できる。そもそも陽極溶出法は既存の分析法でも最高の分析感度を誇る手法であるが、更にこの手法の分析感度が向上するのは画期的なことである。ASV法は重金属のみならず、シアン化物やハロゲン化物などの無機アニオンや有機化合物への応用もなされており、今後はFSDPASV法の適用範囲を広げて行きたい。

9. まとめ 一時間分解電気化学検出法への展望一

FSCV法ではサブマイクロ秒の時間領域での電気化学測定が可能となった。今後非常に速い電気化学反応過程の追跡を必要とする様々な分野での応用が期待できる。また、FSSV法やFSDPV法などの新しい手法への応用は、時間分解ボルタモグラムを記録する動的な検出法への展開の可能性を秘めている。これは、従来のフロー分析における電気化学検出法が、ポテンシオメトリーやアンペロメトリーのような静的な計測法であるのに対して、UMEを用いるFSDPV法ではミリ秒域の時間分解能で刻一刻と変化する情報を動的に観測できるという点でたいへん興味深い。しかし、時間分解電気化学測定を実現するには克服しなければならない技術的問題も多く、とりわけ、実時間内での積算によるS/N比の向上と、繰り返し測定データの個別記憶が可能なデータロガーの開発が必要である。

以上のように、UMEと高速電位走査の導入により、ボルタメトリーは従来の開発指向とは全く異なった測定プロセスの高速化の観点から飛躍的な発展を迎えるに至った。今後、多岐に渡る応用分野で寄与していくものと期待する。また、応用分野の拡大とともに、汎用の測定装置としてのみならず、マイクロ加工技術やIC化技術との組み合わせで、電極と測定装置が一体化したペンタイプの測定器など、コンパクトな測定器への発展も可能であろう。

参考文献

- 1) M.Irene, M.A.Queiros, J.L.Daschbach ed., "Microelectrodes: Theory and Applications", NATO ASI Series E, Vol. 197, Kluwer Academic Publishers (1991), pp.497.
- 2) 岡崎敏, 田中和子, "微小電極を用いる電気化学測定法", 電気化学および工業物理化学, 60, 771-776 (1992).
- 3) S.Nomura, K.Nozaqi, S.Okazaki, "Fabrication and evaluation of a shielded ultramicroelectrode for submicrosecond electroanalytical chemistry", Anal. Chem., 63, 2665-2668 (1991).
- 4) K.Nozaqi, M.Oyama, H.Hatano, S.Okazaki, "Kinetic study on the dimerization reaction of 9-methoxyanthracene cation radical by means of fast scan cyclic voltammetry", J. Electroanal. Chem., 270, 191-204(1989).
- 5) S.Nomura, S.Okazaki, "Redox potential measurements of spectral sensitizing dyes by means of fast scan cyclic voltammetry", Chem. Lett., 1990, 2231-2234.
- 6) S.Nomura, K.Nozaqi, S.Okazaki, "Fundamental studies on fast scan stripping voltammetry with a microelectrode", Electroanalysis, 3, 617-624 (1991).
- 7) S.Okazaki, M.Satake, T.Takahashi, M.Karatsu, M.Oyama, "Development of short-pulse fast-scan cyclic differential pulse voltammetry using a microelectrode", Denki Kagaku, 61, 823-824 (1993).



岡崎 敏
Satoshi Okazaki, Dr. Sci.

京都大学工学部教授
理学博士



野村 聡
Satoshi Nomura

(株)堀場製作所
開発センター
1991年入社
電気化学センサーの開発に従事

<付録>

図3の等価回路は時定数 $\tau = C_a \cdot R_s$ を有する簡単なRC回路と見なせるが、観測される電流応答はこの時定数により制限されることになる。電極表面の電気二重層容量 (C_a) は、比例定数 a_3 を用いて、

$$C_a = a_3 \pi r^2 \quad (a)$$

で表され、又、 r が小さい場合、溶液抵抗 (R_s) は溶液の比抵抗と電極半径を用いて、

$$R_s = \rho / 4r \quad (b)$$

となることが調べられている。定数は式(1)で表せる。

$$\tau = a_3 \rho r \quad \dots\dots\dots(1)$$

この値が大きいと、装置系をいくら高性能化しても、得られる電流応答は時定数で制限されてしまう。

一方、オーム電位降下は図3の等価回路において、測定時に R_s に電流 (i) が流れた場合、その前後で生じる電位差 $E(iR)$ のことで、次のように説明できる。測定で WE-RE 間に流れる電流 (i) は R_s を流れる電解電流 (faradaic current, i_f)、 C_a の充電のために流れる充電性電流 (Capacitive Current, i_c) からなる。

$$i = i_f + i_c \quad (c)$$

また、 i_f 、 i_c はともに式(b)(c)に示すように電位走査速度 (v) と電極半径 (r) に依存することが知られている。

$$i_f = a_1 v^{1/2} r^2 \quad (d)$$

$$i_c = a_2 v r^2 \quad (e)$$

これらを用いて $E(iR)$ は、

$$E(iR) = i \cdot R_s = (i_f + i_c) \cdot R_s \quad (f)$$

と表すことができるが、式(a), (d), (e)を式(f)に代入すると、オーム電位降下は、次のように表される。

$$E(iR) = (a_1 v^{1/2} + a_2 v) \rho r \quad \dots\dots\dots(1)$$

FSCVでは、通常の1000倍以上の v で測定を行うので、オーム電位降下はポテンシオスタットによって RE-WE間に印加された電位に誤差を生じる程度 (mV以上のオーダー) まで大きくなる。この誤差を軽減するためには r を通常の値 (mmオーダー) の 1/1000 以下にする必要がある。

いずれにしても、我々の目標であった μ 秒領域での測定のためには、電極半径 r は μ m オーダーにしなければならなかった。

