



油水界面電荷移動ボルタンメトリー用の四電極式電解セルの作製

大塚, 利行

(Citation)

Review of polarography, 52(2):90-93

(Issue Date)

2006

(Resource Type)

journal article

(Version)

Accepted Manuscript

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90000075>



油水界面電荷移動 ボルタンメトリー用四電極式 電解セルの作製

Fabrication of a four-electrode electrolytic cell for charge-transfer voltammetry with the oil/water interface

大塚利行 (神戸大学理学部)

Toshiyuki OSAKAI

近年、分極性の油水（液液）界面での電荷（イオンおよび電子）移動の電気化学的研究が目覚ましい発展を遂げた。一般に、油水界面を用いる電気化学測定では、通常、金属（導電体）電極を用いる測定に比べて、界面電位差の制御や溶液抵抗の補償が容易でないため、正確な測定のために、通常、四電極式の電解セルが用いられる。これまで、ポーラログラフ用四電極式の水溶液滴下電極¹⁻³⁾や、ボルタンメトリー用の静止界面による四電極式セル⁴⁾が広く用いられてき

た。しかし、後者の四電極式セル⁴⁾では、界面をガラス管中に作製するため、ボルタンメトリー測定によって“汚れた”界面の更新は容易でなかった。以前、著者らは吊り下げ水銀電極を模倣し、水溶液溜から水相溶液を補給して界面を簡単に更新できる電解セルを報告した^{5,6)}。これにより電流値が±1% 程度の実験誤差で再現できる精度の高い測定が容易になった。本稿では、改良型の静止界面用四電極式セル⁷⁾とその使用例について紹介する。なお、微小液液界面を用いるボルタンメトリー用セルと液液界面の全電解フローセルについては本連載の Part 1 を参照されたい。

Fig. 1 に静止界面用四電極式セル⁷⁾を示す。ガラス管 (g) の先端部分（内径 3.07 mm）の油相溶液に接する部分は、次の要領で予め水処理^{5,6)}しておく。よく洗ったガラス管 (g) を、先端部分以外をゴムキャップで閉じ、ドラフト中でクランプなどに上下逆様に固定する。界面を作製する位置（水相のルギン細管の先端およびガラス管の切り口から約 2 mm

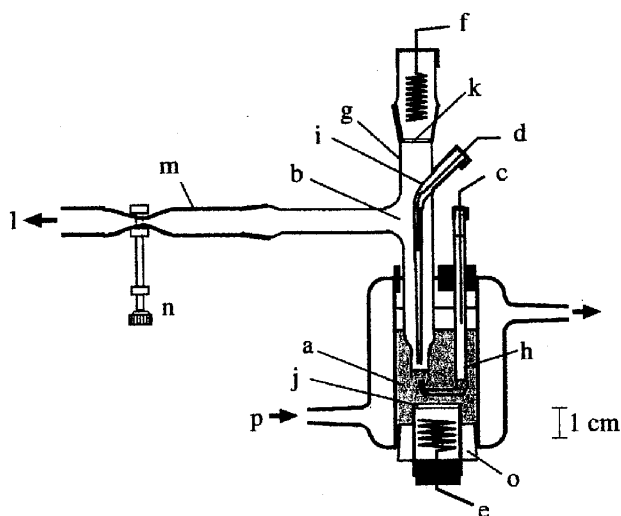


Fig. 1 Four-electrode cell with the stationary oil/water interface.⁷⁾ (a) oil phase, (b) water phase, (c) and (d) reference Ag/AgCl electrodes, (e) and (f) counter electrodes, (g) glass tube, (h) and (i) Luggin capillaries, (j) sintered glass (No. 4, ca. 1-mm thick), (k) sintered glass (No. 2, ca. 1-mm thick), (l) to solution reservoir (a funnel with a stopcock), (m) silicone tube, (n) screw cock for the interface adjustment, (o) silicone+Teflon cap (Universal Stopper, Nippon Rikagaku Kikai Co., Ltd.), (p) thermostated water.

離れた所)まで水を入れ、はっ水処理する部分を乾かしてから、ジメチルジクロロシラン (25 ml 瓶入りナカライテスク (株) から市販されている) の試薬瓶の口を開け、その蒸気で 10 秒間ほどガラス管の先端部分を処理する (シリコン被膜は濃硫酸中で溶解除去できる)。このようにしてはっ水処理したガラス管を用いれば、フラットな油水界面 (面積 0.074 cm^2) を作製することができる。はっ水処理は、再現性のある電流値を得るために不可欠である。

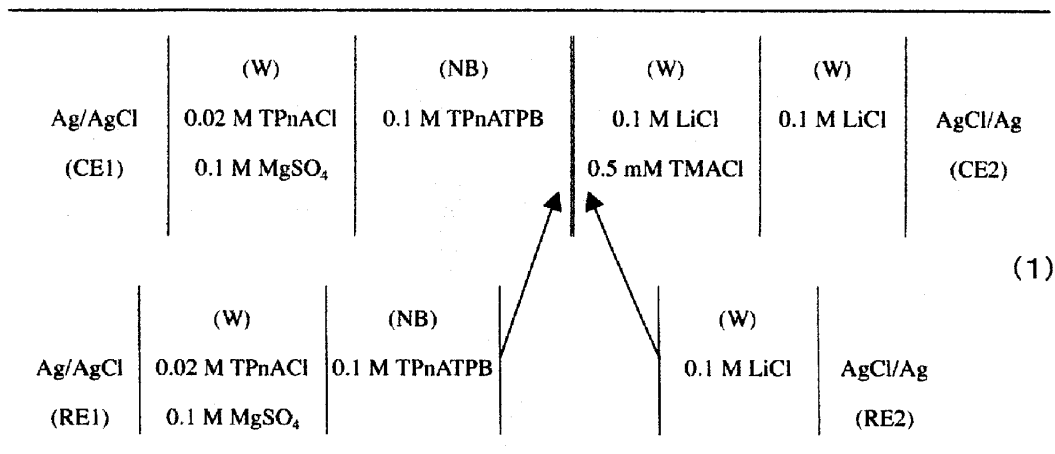
Fig. 1 に示すセルでは、水相側に参照電極用のルギン細管が設けてある。その内部には予め支持電解質を含む水溶液 (例えば、 0.1 M LiCl) を満たし、銀-塩化銀電極を挿入しておく。水相側の対極 (f) は、ルギン細管と同様に支持電解質溶液に浸漬したコイル状の銀-塩化銀電極 (または白金電極) で、約 1 mm の厚さに研磨したガラスフィルター (No. 2) 付きの共通摺合せのガラス管に入れ、試験溶液と隔離しておく。このように二本の電極を装着したガラス管 (g) の中に水溶液溜から試験溶液を流し込み、完全に気泡を追いついてから、ガラス管先端を油相溶液に挿入して先端部分に油水界面を作製する。次に、シリコンチューブ (m) を挟んだスクリュウコック (n) を回して界面がフラットになるように調節し、測定に供する。このセルでは、水溶液溜として用いたストップコック付のロートから試験溶液を補充することにより、ボルタモグラムの形状が変わってしまう。また、先端を界面から離しすぎても、補償すべき溶液抵抗が大きくなりすぎ、ポテンシオスタットの応答に悪影響を及ぼす場合がある。

油相側には参照電極用のもう一本のルギン細管が設けてある。ガラス製のルギン細管の先端 (内径 1 mm) の付近は、水滴の付着を防止するため、はっ水処理を施しておくといよい。このルギン細管の内部には銀-塩化銀電極を挿入するが、この電極は油相中では使えないため、ルギ

ン細管中にもう一つの油水界面を作製する。まず、空のルギン細管に銀-塩化銀電極を柔らかいゴムキャップを用いて装着する。ゴムキャップに注射器の針を刺し込み、例えば 0.02 M 塩化テトラペンチルアンモニウム (TPnACl) 水溶液 (電気抵抗を減らすため、 0.1 M MgSO_4 も加える) を入れた小型ビーカーなどにルギン細管の先を入れ、注射器を用いて溶液をルギン細管中に吸い込む。このルギン管をこのまま Fig. 1 のように油相溶液中にセットし、注射器で油相溶液を少し吸い上げれば、ルギン細管中に油水界面を簡単に作製することができる。この油水界面の電位差は、水相と油相の共通イオンの分配によって決まるようにする。例えば、油相の支持電解質に 0.1 M テトラペンチルアンモニウムテトラフェニルほう酸 (TPnATPB) を用い、水相の溶液に上記の溶液を使った場合は、 TPnA^+ が共通イオンになり、この油水界面の電位差はネルンスト式で決まる (この場合、ネルンスト応答を保証するため、水相側の TPnACl の濃度は低くする。詳しくは文献⁸⁾を参照)。

水相の試験溶液を含むガラス管 (g) はマニピュレーター (ナリシゲ製 Model BC-4R) などを用いて保持し、油相側のルギン細管の先端と界面の距離 (約 2 mm) を適切に調節する。ルギン細管の先端を試験界面に近づけすぎると、界面近傍のイオンの拡散が妨害され、ボルタモグラムの形状が変わってしまう。また、先端を界面から離しすぎても、補償すべき溶液抵抗が大きくなりすぎ、ポテンシオスタットの応答に悪影響を及ぼす場合がある。

Fig. 1 のセルを用いて得られた測定結果の一例⁷⁾を Fig. 2 に示す。用いた電気化学セル系を、次ページの式 (1) に示す。



式(1)の二本の矢印はルギン細管を表し、それらに挟まれた界面が試験界面である。この測定系は、水(W)相側に添加したテトラメチルアンモニウムイオン(TMA^+)の界面移動を測定するためのものであり、油相溶媒にはニトロベンゼン(NB)を用いた。なお、CE1およびCE2はそれぞれ油相側および水相側の対極、RE1およびRE2はそれぞれの相の参照電極である。これらの電極を四電極式ポテンシオスタットに接続し、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。四電極式ポテンシオスタットは、二本の参照電極間の電位差を制御し、界面に流れる電流を二本の対極を用いて検出する機能を持つ。Fig. 1に示したように、二本の参照電極をルギン細管を利用して先端を界面近傍に配置したが、それでも溶液抵抗は $3.2\text{ k}\Omega$ とかなり大きくなった。この溶液抵抗を補償するため、四電極式ポテンシオスタット(HA 1010mM1A型、北斗電工(株)より市販)には溶液抵抗補償用の正帰還回路を設けた。ポテンシオスタットの電子回路の詳細については文献⁷⁾を参照されたい。

Fig. 2に、溶液抵抗の補償量を0%から99.8%まで変化させた場合のサイクリックボルタモグラムを示す。0.4 V付近の正電流ピークは TMA^+ の水相から油相へ

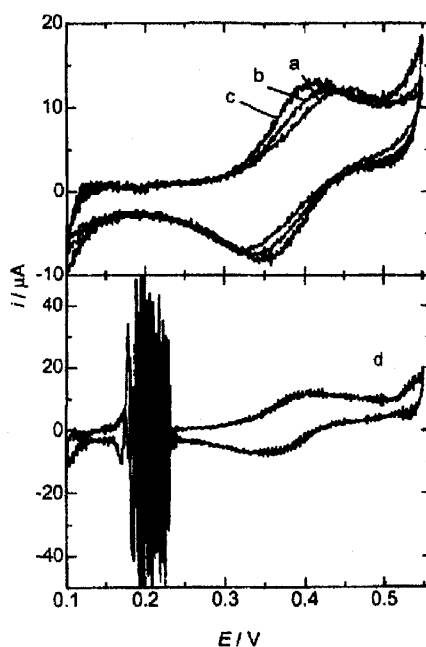


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the transfer of 0.5 mM TMA^+ at the NB/W interface for various positive-feedback amounts: (a) 0%, (b) 50%, (c) 95%, and (d) 99.8% IR compensation. The potential scan was applied from 0.20 V to 0.55 V in the positive direction, followed by the negative to 0.10 V, and then back to the initial potential. The scan rate was 0.1 V s^{-1} . For further details, see Ref. 7.

の移動に相当し、0.35 V付近の負電流ピークは油相から水相への移動を示してい

る。ポテンシオスタットの応答速度を十分に速くし、また正帰還回路による位相回りが生じないようにすれば、理論的には 100% 補償で回路が発振するはずである。実際の測定では、溶液抵抗補償用の多回転ボリュームを徐々に回していくと、100% 補償に相当すると思われるところで鋭敏に発振が起こった。すぐに多回転ボリュームを逆に戻し、補償量を一定割合減らして測定した結果が Fig. 2 に示されている。(a) の全く溶液抵抗を補償しなかった場合は、明らかに IR 降下のため、正負電流ピークが左右にずれ、ピーク電位幅が大きくなった。溶液抵抗の補償の割合を (b) 50% から (c) 95% に増やすと、ピーク電位幅は小さくなり、補償量が 95% の時には、ピーク電位幅は 68 mV と、一価イオンの移動の可逆波の理論値 59 mV に近い値になった(未補償抵抗 160 Ω によるピーク電位幅への寄与は 4 mV 程度と見積られる)。このように、95% の補償量では望ましい測定結果が得られたが、(d) のように補償量を 99.8% と 100% ぎりぎりに設定すると、ポテンシオスタットの応答は極めて不安定になり、Fig. 2 のように電位掃引の途中で発振が起こってしまった。通常の測定では、発振が起

こらずに測定できる最大の補償量を予め調べておき、いつも同じ補償割合で測定を行うようにするとよいだろう。

以上、油水界面電荷移動のボルタンメトリー測定の一助について、電解セルを中心に述べた。本稿が油水界面電荷移動の研究の一助になれば幸いである。

文献

- 1) J. Koryta, P. Vanysek, and M. Brezina, *J. Electroanal. Chem.*, **67**, 263 (1976).
- 2) Z. Samec, V. Marecek, J. Weber, and D. Homolka, *J. Electroanal. Chem.*, **99**, 385 (1979).
- 3) S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani, M. Matsui, and Z. Yoshida, *Anal. Chem.*, **58**, 2954 (1986).
- 4) Z. Samec, V. Marecek, and J. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 841 (1979).
- 5) T. Kakutani, T. Osakai, and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 991 (1983).
- 6) 千田 貢, 角谷忠昭, 大塚利行, 新編電気化学測定法 (電気化学協会編), 27 章 (1988).
- 7) S. Aoyagi, M. Matsudaira, T. Suzuki, H. Katano, S. Sawada, H. Hotta, S. Ichikawa, T. Sugihara, and T. Osakai, *Electrochemistry*, **70**, 329 (2002) (in Japanese with English abstract, figures, and table).
- 8) T. Kakiuchi and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3099 (1987).