

オッシロ・ポーラログラフ法

大阪大学工学部 品川 睦明

これは溶液中の化学成分の分析方法の一つである。しかし一部の専門家をのぞいては、あまりポピュラーにならないようであるから一文を草して紹介を試みる。といつてそのために、あまり系統的に述べると教科書のようにも困るから、思いつくまま散発的に述べよう。そのため、肩はこらさないにしても、要領を得ないということがあるかも知れないが、御勘弁願いたい。

1. 教授と友情

“We can not get along without any mistake, every day.” こう言いながら J. Heyrovsky 先生が、美しいボヘミアガラスの並んでいる専門店の勘定場で、今しがた包ませた壺を私に渡して、“It is a present for you.” と結ばれた。というのは、ここ Praha の思い出に土産物を買に行く私を、わざわざ案内して下さったときのことだった。私はいいなあ……と思った壺に手を出しかけたが、すぐ引込めたのに対し「何故？」とおっしゃるから、「少し歪んでいるようですから」というので他のガラスセットを買うことにした。ところが私に下さった present というのは、その歪んだ壺そのものであったのである。

上は単なるユーモアであったかも知れないが、教訓として、これほど勇気づけられる思い出はない。もう1959)月の話になってしまったが、その時先生は70才だった。そしてその11月にポーラログラフの牛みの親、育ての親としてノーベル賞をもらわれた。その結果も、毎日毎日の mistakes のある歩みで get along された花であってこそと偲ばれる。

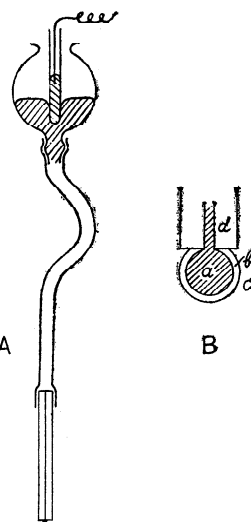
Praha を立つとき、かざりけのない共産圏の飛行場であったが、「おそらくもう逢うことは、むつかしかろうが、SHIKATA にくれぐれもよろしく。」といわれて涙ぐんでおられた。Polarograph を共に生み、ともに名付けられた1923~1925年の志方益三先生(元京都帝大農学部教授)に対する友愛の涙だったのであろう。Heyrovsky 先生は英国紳士風の nice looking な方で、心は明治の日本人のように気品にみちたお方とお見受けした。

2. ポーラログラフとは

エンマさんの鏡というのは、人のカラクリを、のこらず映像として再現する仕組みになっていることである。オッシログラフと組み合わせたポーラログラフは、いわばそれである。

指示電極 (Indicator electrode) というのがあって、試料溶液に漬しておけば、そのまわりの化学反応が、画形となって立ちどころに表われるのである。とても charming な話ではある。ふつうこの電極には、図1

のような滴下水銀電極 (DME) を用いる。すなわち、図1・Aのように水銀だめから、毛細管を通して水銀を滴下する。その滴が生長しては落ちるが、吊下っている間の大きさと言え、毛細管にもよるが、3~10mg程度であり、滴下間隔の時間は5秒前後である。そして1滴の面A積は0.02cm²前後である。このような小さい電極が数cm²の極面の電極と対立して電気分解を行うのであるから、このDME



は比較的電流密度が大きくて、図1 滴下水銀電極すぐに近所のものを電解的に還元あるいは酸化して図1 Bのようなa滴のまわりには、試料液cよりは濃度の薄いb層ができる。このb層の厚みは0.05mm程度である。この層を透してcから拡散がaに向っておこる。この拡散量はcとa界面までのbなる拡散層の濃度勾配によるから、a表面で電気分解をうけるものの量もこの拡散量によって制約せられる。だからファラデーの電流がcの濃度に比例することとなり、次式が成立つ。

$$i_a = kc$$

ここで、 i_a は拡散に制約されたファラデー電流を表わす。一方、電気分解をうけるもの、すなわちイオンや分子で、電極のある電圧によって酸化や還元をうけるものことであるが、これらは電極から電子を受けとれば電

元であり、電子を電極へ与えれば酸化したことになる。この電気の受け渡しはファラデーでの法則に従った量だけおこるわけであるが、その受け渡しに踏み切るための

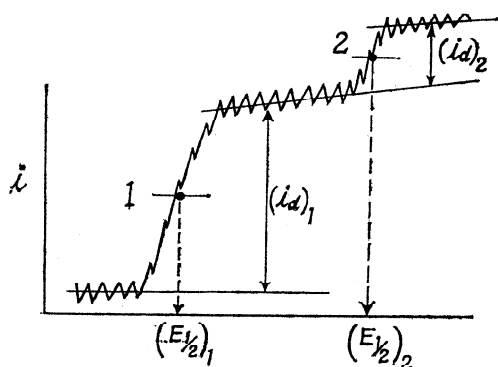


図2 ポーラログラフ

(小さいギザギザは水銀滴の消長を示す。波の観察にはこれらの平均電流の示す曲線を問題にする。)

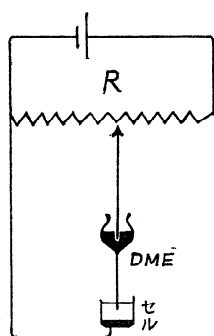


図3 ポーラログラフ

エネルギーは、そこにあるイオン種なり分子種でちがう。この反応量は電流で測ることができ、エネルギーは電極の電圧で測ることができる。そこで図2のように電圧を横軸に添って変えつつ電流を記録する必要性が出てくる。この電圧を横軸に添って変えるという操作を、図3のようなポテンシオメータ回路の抵抗Rを同筒のまわりに巻きつけた抵抗線上を、同筒の回転につれて接触子が遍歴するように仕組んだものが(scanすること)、ポーラログラフ装置なのである。

このような装置を用いて行くと、図2の波1と波2のように、液中の物質によって別の位置(横軸)に波が出て来る。そしてその波高の半分のところが示す電位(半波電位 $E_{1/2}$ であらわす)は物質に個有であり、波高 i_a は液中の物質の濃度を示す。それゆえ、横軸は定性軸であり、縦軸は定量軸である。

以上は、ポーラログラフの簡単な説明であるが、話の背景をいろいろ省略してあることは、おことわりしておく。たとえば液の内抵抗の問題は、液での iR 降下に関係するから、ポテンシオメータより与えた電位を DME が正確に示すかどうかの問題とか、拡散層 b での抵抗の問題、ひいては電解に与かる物質の層内での物質移動形式の問題がある。つまり泳動(クーロム力による移動)、拡散(濃度勾配による移動)、対流(機械力による移動)の問題がそれである。これらを解決して iR 降下を少なくし、かつ拡散による移動のみと見て差しつかえない程度にするには支持電解質というのをいれればよい。それには液中に $0.1M/L$ 前後あるいはそれ以上程度の濃度で、酸化還元をうけにくい電解質を入れておくことによって目的を達することができる。それに対して電解をうけるものの至適濃度は $10^{-2} \sim 10^{-6}M/L$ 程度であり、

通常 10^{-3} 、 10^{-4} 辺りを最もよく用いる。

3. 指示電極の示すもの

上では簡単なポーラログラフ法の説明を、話の順序としてまづ試みたわけであるが、DMEのような指示電極で図2のように、いわゆる電流電圧曲線をとって見ると、液の組成によっては、必ずしも常にすなおな i_a や $E_{1/2}$ が得られるような結果とはならない。しかしその期待に反する「思わしくない」波型のポーラグラムでも、無茶をしなない限り大ていには、何度でも繰り返して得られるような波形を示すものである。してみると指示電極が示してくれた波形は、気に入っても、

入らなくても、まじめに解析して、果して何が示されているのかをつきとめる必要性が出てくる。

ところで、その正体をつきとめると、大ていの場合、電極表面のごく近くのところで起ってくる物理的な物質分布の問題や、化学的な物質変化に関することが関与している点をつかむことができる。それは先に言った b 層のうちでも、電極表面にずっと近よったところでの話であるから、私はこれらのことがらを一口に言い表わすために「電極界面の特殊事情」という言い方を好んで用いている。このようなことは、考えてみれば、今さらでもない話で、異った物質が接する界面では、いつもよくあることなのであろう。物性屋のはりきるのも、この辺りが多いのだが、しかしここでは電解という電子の受け渡しの場での特殊事情だから、そこにも一つ込み入った事情があるのである。話はそれるが英語ではそう言った表現は“to be involved in”という句を用いるようだが、「その因子が含まれていて、問題となっている」と訳ばピンとくる場合が多い。また論文の英作にもそのような気持でこの句を使うと、こ憎くらしくもうまく行く場合がよくある。古い日本語なら「故あって」などと奥ゆかしく持って行くところであろうが、ところで、この特殊事情であるが、それらを詳しく述べると、すぐく込み入った学問になってしまうし、私も要領よく説明できるガラではない。しかし、まず言って次に列挙するようなことがらが問題となって含まれている場合が多い。

1. 電気二重層とその充電のための電流
2. DME に吊下っている水銀滴の頭の先と首のところでの静電気の分布の差とそのためにおこる水銀滴内での水銀流。またその水銀流につれられておこる近傍の液の流れ。その対流による被電解物の異常な補給。これは

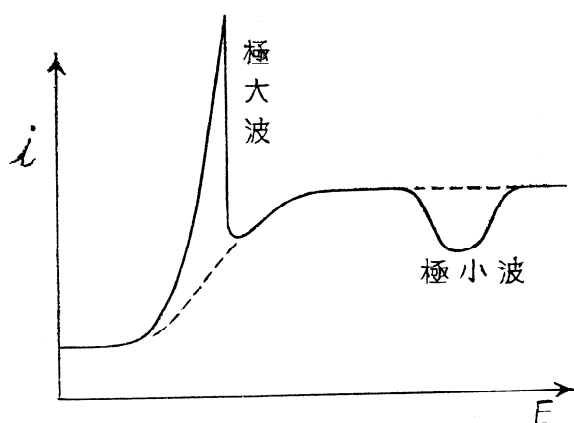


図4 極大波と極小波

(点線は正常形を示す)

としてポーログラムにおける極大現象となつてあつてゐる。

3. 電極表面への界面活性物質の吸着。これによって極大や極小の現象が消去できる場合がある。

4. 電極表面への電解生成物の沈析。このため電解が障害されて極小現象を呈する場合が多い。

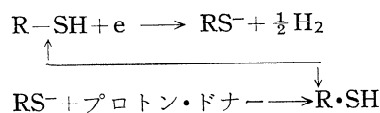
5. 電解を受けるもの自身が吸着することがある。

6. これら3, 4, 5の吸着物や沈析体は、またある電位に電極がなると、脱着をおこす。これらによるファラデー電流の復帰。それから吸脱着による界面コンデンサー容量変化のためにおこる充電電流の変化。

7. 電解をうけるものが、電子の受け渡しを電極との間で行うに先立って、一先ず化学的变化をとまなうもの場合。または電子授受のあとで化学的变化をとまなうもの場合。いずれの場合でもこれら化学変化の速度と電子を授受すること、すなわち酸化又は還元をする速おおよび先に言った拡散で補給速度などすべて問題となつてくる。これがまた電極電位を scan する速度にも大いに関係をもつてくる。化学反応を起させる電圧は大体対カロメルで3ボルトまでくらいにおさまるが、2ボルトまでのものが多い。普通のポーログラムでは先に言った円壩の抵抗の上を接触子が動く速度は、大体0.1~0.2ボルト/分の程度で、大方の化学反応速度に比べるととても悠長なものである。

8. 一たん電解生成したものが、また逆もどりにして、同形式の電解をうける場合。この逆もどりに、共存物が役を買って出ることが多く、しかも再度といわず幾度でもその役をする。すなわち触媒波といつて異常に大きい電流の原因となるものである。このような例には、いろいろ興味あるのでとくに2つ3つ実例をあげておこつ。(その1) いわゆる蛋白波といわれるもので、塩化

アンモニウム-アンモニア緩衝液中でCo(II)あるいは時としてCo(III)がアミン錯体をつくっている中に-SH基のある蛋白あるいはポリペプチド、システイン、システイン、アルカロイド(これらのラジカルをRとする)などいずれかがあつると

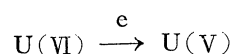


のようにRは幾度もお役に立ちながら触媒の働きをしてNH₄⁺やH₂Oなどのプロトン・ドナーからどしどしとH₂を水銀電極上に析出させる。この析出電位は-1.6~1.8ボルトの程度であつて、水銀上での水素の析出電位と一致するが、アンモニア性でも大きい電流を流すなどということ、このような触媒作用がないとできない話である。この反応の研究はガンや原子病患者の血清の検査や、表面活性剤で抑制できない極大現象などに深い関係をもつていて、なかなか研究の余地のある電極反応である。

(その2) ウラン(VI)は酸性でポーログラムをとるとウラン(V)に還元をうける波を出す。それは濃度から期待せられる以上の電流を与える。そのわけは、いわゆる不均等化反応といつて、

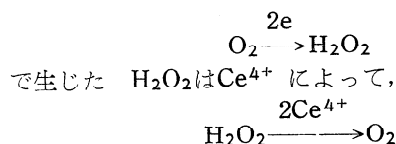


のように、2つのV価の原子の電子分布が均一にならないでVI価とIV価とになる。したがつて、折角はじめにU(VI)が還元をうけて、



となつても、酸性では上の不均等化のために、電解生成物の半分が元の電解以前のものに戻るのであるから、このフィード・バックによって予期以上の電流が流れるのである。

(その3) ポーログラムでは-0.1ボルトのあたりで水溶液中の溶存酸素O₂はH₂O₂まで還元せられる。またその電位ではCe⁴⁺もCe³⁺に還元せられる。ところでO₂はCe⁴⁺よりも約4.3倍も早く、電極表面へ拡散補給せられる。そこで、こんなことが起ることとなる。



となりフィード・バックされて電解を受けるわけであるが、そのフィード・バックの量は反応したCe⁴⁺に当量はであるが電極への補給の足は早いから、O₂単独とCe⁴⁺単独の場合の電流の和よりも、両者共存の場合の方の電流値の方が随分大きい。

以上のように電極反応は、要するに酸化還元現象と一口に言いながら、とても内容豊富であって一すじ縄ではいかない。上に述べた7や8の事項の場合のように化学反応を伴った反応電流 (Kinetic current) の問題やそれと密接な関係にある電子授受反応の自由エネルギーの問題から見た可逆性ないしは非可逆性を検査することは化学反応を知る上に重大なことである。ポーラログラフはそのための手段としてすこぶる有力であると言ってよからう。

さてこの辺りで話を元にもどすとして、果して指示電極がこれらの電極界面の特種事情をどこまで物語ってくれるかという点についてであるが、単に図3のような回路で検知したのでは次第に物足りなくなってきた、近ごろではそのような方式は古典ポーラログラフ法とさえ言う人もあるくらいである。そして、まことに多種類の変型が試みられていて、その一つ一つに特長のあるレスポンスが得られるようになってきた。それらをすべて説明しているととても紙面も許されないから、折あらば後口、ゆづるとして、オッシログラフによるものをここでは話題にしてみたい。

4. オッシロ・ポーラログラフのいろいろ

この限られた話題をかかげて、そのためのプロローグが予定紙数の半分以上も、冠詞ぬきのただのポーラログラフの説明になってしまった。これも止むを得ないと思っている。

A) Matheson-Nichols (1938) の装置

先に述べた通常のポーラログラフ装置では、電流電圧曲線を記録させるのが通例であるが、それには10分以上もかかるので (変化速度 0.002~0.004V/sec), パッと一時に0から3ボルトまでくらいの全体の図形が表われるようにできないものだろうか。ちょうどその要求を満すような意味で、オッシロスコープの上に $i-E$ 曲線を

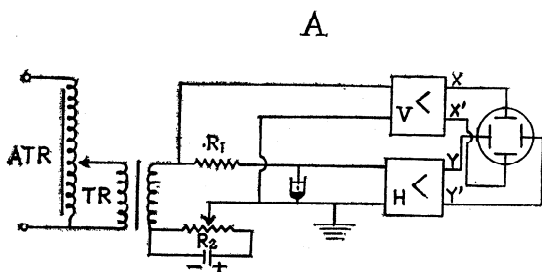


図5 Matheson-Nichols の回路

A : ATR120-220/0-270V, TR250/2.5V, R_1 10K Ω , R_2 30 Ω ,
V 垂直増巾, H 水平増巾,

B : オッシロスコープ映像の例, Cap.二重層の充電電流

画かそうとしたものが、Matheson-Nichols の装置であって、図5のような図式によるものである。

そのように早く指示電極への加電圧を掃引するために、断続器によるか、商用交流によって $\frac{1}{30}$ ないし $\frac{1}{60}$ 秒などといった短時間の掃引が打ち重って見えるように仕組むわけである。そのため滴下電極の水銀滴下時間もそれに同期させるのがよく、その周期の半分の期間は閉じ、他の半分では開いているようにする。このような調整を終れば図5のBのように $i-E$ 曲線が得られ、たとえば弱酸性中の Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} などの各イオンが、あたかもエンマさんの鏡に映ったように、たらどころに波となって姿をあらわすようになる。

ところがここに大きい欠陥が表われるのを如何ともしがたいのである。すなわち、このような早い電圧の掃引では電極界面の容量をみたく充電電流が非常に大きくなるのである。すなわち元来 $i-E$ 曲線の i は電解に由来するファラデー電流のみが好ましいのであるが、ここでは、

$$i = i_f + i_c$$

なる i_c がグンと大きくなる。この i_c は Q を滴下極の電荷とすれば、その時間微分 dQ/dt で示される。一方滴下極の微分量は、 dQ/dE であり、ふつう $0.5\mu F$ 程度である。

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dE} \cdot \frac{dE}{dt}$$

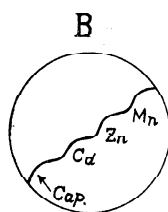
なる関係から考えると、0より2ボルトまで0.01秒 ($V=200V/sec$) で変化したとすれば、

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = 0.5 \times 10^{-6} \times \frac{2}{0.01} = 10^{-4} A$$

の程度となる。しかし、肝心の i_f は拡散定数 D が $6 \times 10^{-6} cm^2/sec$, 濃度 $C=10^{-6}$ モル/立の溶液を扱うとして、Randles の式、

$$i_f(\max) = 0.45nFq \sqrt{D} \sqrt{\frac{nF}{RT} v} c$$

で計算すると $6 \times 10^{-5} A$ となる。



それがために、いかに充電電流がファラデー電流に打重って観察を妨げるかがわかる。だから図5Bのように、たとえば各イオンの波の形が普通のポーラログラムのように階段状で形がよくても、ただけでないものとなっているわけであって、図中のcapとして示した部分でもわかるように充電電流はとても、はびこっているのである。

これをなくするには、Randles の式の v を極力小さくする必要がある。それに

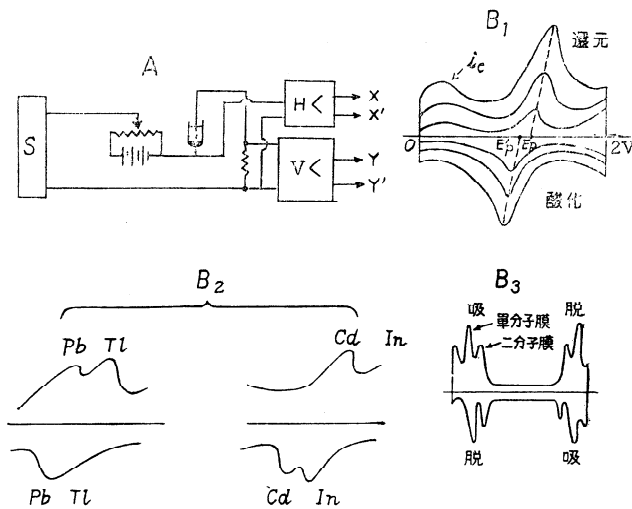


図6 A: Randles-Sevcik型の曲線
 B₁: 1M KCl中の 10^{-3} M Cd⁺⁺
 B₂: 1M KI中の正オクチルアルコール

は掃引速度を下げるより致し方がない。

B) Randles-Sevcik の装置

Randles などは上述のような短時間の掃引 ($v=200$ V/sec) による欠陥をさけるために、水銀滴の落下する周期を10秒くらいの遅いものを用いて ($v=1\sim 100$ V-sec), しかも、0~3ボルトの間を数サイクルからせいぜい30サイクル程度の遅さにまで下げて行う方針をとった。Randles-Sevcik などの回路に筆者らが多少改良を加えたものの図式は図6Aのようなものである。ここではポテンシオメータ回路によって掃引開始電圧を定めておいて、Sなる発振器より、三角波を送り出すわけである。その交流の往復によって図6Bに見るように横の基線より上部は還元過程を、下部は酸化過程を一度に観察できることとなる。そして、水銀滴には三角波が何度もかかるわけで、いわゆるマルチスイープの方式であるから、滴が落下した瞬間には基線に一致した映像となり、滴の成長とともに上下両側にふくらみが出来て図6B1に見るような縞模様をつくりつつ成長し、水銀滴の落下寸前はその模様が一番大きくなる。この最大のところを写真記録しておいて曲線の解析を行うわけである。

図6B1ではCd⁺⁺のCdまでの還元の波とその反対の酸化の波が見えている。これらの波が階段状にならないで、ピーク状になる。このピークの点を滴の成長過程で迎って行くと基線に交わるところをそれぞれ還元、酸化両過程で E_p , E_p' とすると、これらが一致するものと一致しないものがある。一致するものは酸化還元の自由エネルギーが等しいもので、電極反応は可逆であるが、不一致のものは非可逆である。

i_p の値は酸化還元1原子当りの出入電子数 n , 電極

面積 A , 拡散定数 D , 溶液中での電解をうける物質の濃度 C の関数であり、可逆の場合、松田の式,

$$i_p = 26900n^{3/2}Av^{1/2}D^{1/2}C$$

に従う。この場合平衡電位における電極反応の速度定数 K_G は $\geq 0.3(nv)^{1/2}$ であるが、非可逆の場合松田の式は,

$$i_p = 26900n^{3/2}AV^{1/2}D^{1/2}C(\alpha n)^{1/2}$$

のように転位係数 α を含む式となる。この α は酸化と還元両向の反応の起る速度の割合を示す係数である。この場合は $K_G \leq 2 \times 10^{-5}(nv)^{1/2}$ であって、速度定数は非可逆では可逆過程に比して、実に小さい。もちろん、これらの中に属するものもあり準可逆過程と呼んでいる。

上の説明はよほど簡略化したので理解していただきにくいと思うが、これから察せられることは、反応の可逆性でピークの高さも、ピークに対する電位も違うことである。そしてこれらが、またスイープの速さ v に関係していることである。実際はこの v を定めておいて i_p , E_p を測定し、反応の可逆性を分類することができる。

可逆性の分類ということであるが、そもそも酸化の速度や還元速度に比して充分記録が早いと可逆性を示すものである。ところが v をだんだん早くして行くと酸化と還元とのうちでどちらかは間に合うが他は間に合わないところまでくるわけである。するとそこで非可逆性があらわれてくる。だから本法で v を調節する目的で三角波のサイクル数を上げて行くと、問題にしている電極反応の速度に応じて可逆、非可逆あるいは準可逆などの判定が下されるようになり、反応速度の解析をすることができることとなる。図6B2ではPb⁺⁺とTl⁺が70V/sec= v で1N-KCl中、還元時には両者が区別がつき、酸化時には全く重なることを示した例である。これと反対にCd⁺⁺とIn⁺⁺の組合せでは酸化時においても区別がつく。このようなことを利用して筆者はこれらの分別分析をする報告をしたことがある。

図6B1で i_c の記号で注意したように、やはり電極界面二重層の充電電流を伴うことは、全く脱れられるわけではない。ちょうどここは電気毛管曲線に当たるところの山である。図6B3はこれを利用してオクチルアルコールの電極界面への吸脱着の研究、検査には極めて有力な手段であり、陰極過程の吸脱着が、陽極過程の脱吸着といった反対のパターンで出るところも面白い。これら吸脱着曲線のピークは、吸脱着によって界面の電気容量が急変するため、その変化の度合いが微分曲線となって現われたものと見ればよい。

C) Heyrovsky-Forejtの装置

この方式では電流の変化を観察しようとしなくて、むしろ0.03~3アンペア/cm²程度の一定電流で電解すると

指示電極の界面で電解をうけた物質の酸化型と還元型の濃度が時間的に変化するため、

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{酸化型}]}{[\text{還元型}]}$$

なる Nernst 式に従う電位の変化を時間的に追うことができる。この式は対数項の分子分母の濃度が直線的に変るときでも、両者の比が1に近いときはEの変化は極めて少く、1より遠ざかるほど対数的にEの変化が大きくなることを意味している。それ故ある物質の電解の生ずるところでは、その電解電位のところで、図7Bの各図に見るような電位変化のぶい点があられるわけである。この図は図7Aのような回路でとったE-t曲線

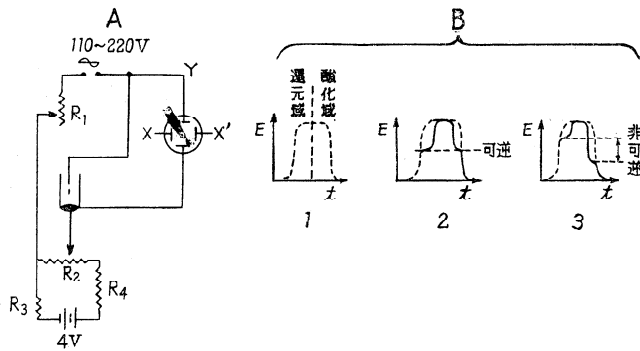


図7 Heyrovsky-Forejt R₁ 1MΩ, R₂, R₃, R₄ 各10KΩ, X-X'は時間軸

であり、B 1に示すように左半分は還元の起る領域、右半分は酸化の起る領域である。B 2では酸化還元ともに同電位で起っているから、これは可逆過程の例であり、B 3では、ずれているので酸化と還元に要する自由エネルギーが異なっていることになるから非可逆過程であることがわかる。このように可逆性の判定に大変本法は都合がよい。

D) Heyrovsky-Kalvodaの装置

上のポテンシャルの变りの遅くなる所、すなわちよじれ、キックなどと言っているところであるが、これらは、そのポテンシャルを図8のようにして微分してやると、dE/dtがとり出せる。この時間変化や電位変化をとると図9のようになってキックに一層のアクセントがついて見

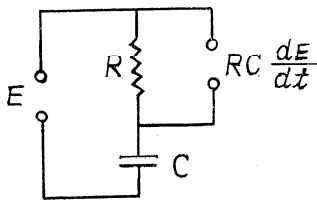


図8 C-30000pF, R=1

KΩ, 周波数50Hz これらのうちdE/dt-t

曲線はアクセントは強いが可逆性は見にくい。それに反し dE/dt-E 曲線は横の基線の上下に還元系、酸化系を見ることができ、しかもそのために切れ込みの先端の示す電位を比較して可逆性の判定もできる。そして切れ

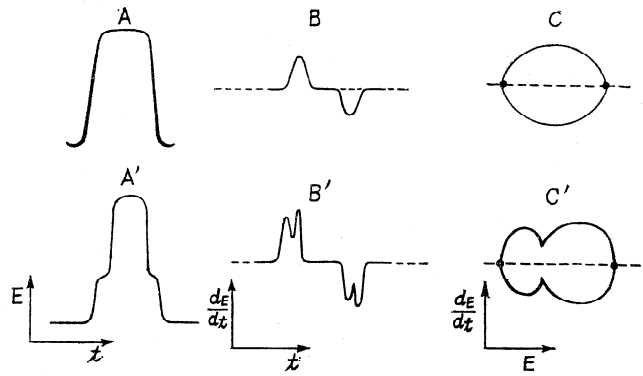


図9 A,A'はE-t, B,B'は $\frac{dE}{dt}$ -t, C, C'は $\frac{dE}{dt}$ -E

-E ダッシのないものは基底液のみ (IMKOH) のみ、ダッシのある方はそれに10⁻³MPb#の含まれたもの。

込み面積は溶液中の被電解物質量を示す。

これらの各曲線は図10のような Heyrovsky-Kalvoda の回路よりなる Polaroscope のスイッチの切り替え一つで各種のパターンを見ることが出来る。それ故電極反応の研究、分析の研究などの上にも、また溶液系の各種制御系やモニタ系に持って来いの効果があり、まさしくエンマさんの鏡はこの辺りで最高潮の性能に達したと言ってよからう。

なおこれらの応用例についても申して見たいが、予定の余白もなくなったので置くことにする。本稿は書き流しの解説で、文献引用もあえて省いたが一つだけ大切な単行本を紹介するに止めておこう。

J. Heyrovsky und R. Kabvoda : "Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom," Akademie-larg. Berlin, 1960

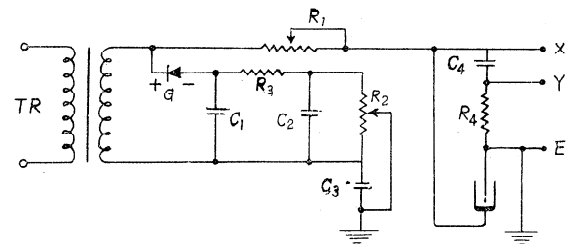


図10 Heyrovsky-Kalvoda の回路 TR120-220/300V R, 1MΩ, R₂50KΩ, R₃20KΩ, R₄1KΩ, C₁, C₂, C₃各2μF, C₄30000pF, Gセレン整流器, Eアース

(追) 本稿印刷中志方先生が永眠せられた。つつしんで哀悼の意を表す。なお先生はポーラログラフ法創始者として恩賜賞を受けられていた。