

ノ ー ト

インジウムスズオキサイド電極スラブ光導波路による ヨウ素の分光電気化学測定

角田 欣一^{®1}, 下境 健一¹, 橋本 康行¹, 梅村 知也¹, 小竹 玉緒¹

Spectroelectrochemical Measurements of Iodine with an ITO Electrode Slab Optical Waveguide

Kin-ichi TSUNODA¹, Ken-ichi SHIMOSAKAI¹, Yasuyuki HASHIMOTO¹,
Tomonari UMEMURA¹ and Tamao ODAKE¹

¹ Department of Chemistry, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515

(Received 17 December 2004, Accepted 3 March 2005)

An ITO electrode slab optical waveguide spectroelectrochemical measurement system was built for simultaneous Visible attenuated total reflection (ATR) and electrochemical measurements and was applied to study the spectroelectrochemical behavior of iodine at the ITO electrode. The cyclic voltamogram and the potential-absorbance curve at 430 nm for the redox reaction of iodine were observed and the formation of iodine was confirmed by the Visible ATR spectra of iodine ($\lambda_{\max} = 430$ nm) which showed blue-shift compared with those of gaseous iodine as well as iodine in non-polar solvents ($\lambda_{\max} = 500 \sim 600$ nm). Moreover, the linear responses of the peak current and the maximum absorbance for the oxidation reaction of iodide were obtained to the concentration of iodide in aqueous samples.

Keywords : slab optical waveguide; ITO electrode; spectroelectrochemistry; iodine.

1 緒 言

エバネッセント波を利用したスラブ光導波路分光法は、界面選択的な分光測定が可能であり、多重反射を利用することで高感度な測定を行える。この導波層表面にインジウムスズオキサイド (ITO) のような透明な導電性金属酸化物を修飾し、作用電極として用いれば、電気化学測定と分光測定を同時に行うことができる。この手法は、Ito らにより初めて報告されて以来¹⁾、単一の方法では得難い電極反応やそれに伴う物質移動に関する情報をリアルタイムで得るための手段の一つとして応用されてきた^{2)~4)}。

著者らは、これまで種々の光導波路を、固/液、液/液界面計測や微量化学分析に応用してきた^{5)~9)}。本研究では可視領域の吸収スペクトルが測定可能な ITO 電極スラブ

光導波路測定装置を試作するとともに、酸化還元反応のプローブとして種々の物質の微量検出に応用されているヨウ素に着目し、その電極反応及び ITO 電極への吸着挙動に関する基礎的検討を行った。

2 実 験

2.1 ITO 電極スラブ光導波路分光測定装置

本実験で用いた装置の概略図を Fig. 1, 2 に示す。光源には Xe ランプ (150 W) を用い、レンズで集光後プリズム結合法により導波路に光を導入し、出力光をマルチチャンネル分光検出器 (浜松ホトニクス製 PMA-11) で検出した。使用したスラブ光導波路は、厚さ 50 μm の薄板ガラス (Corning 0211) を導波層とし、また、下部クラッドが空気層となるように、導波光の通る部分のみを切り抜いた両面テープで薄板ガラスと基板のスライドガラスを接着して作製した。薄板ガラスの表面に、中央部に幅 15 mm に

¹ 群馬大学工学部応用化学科: 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

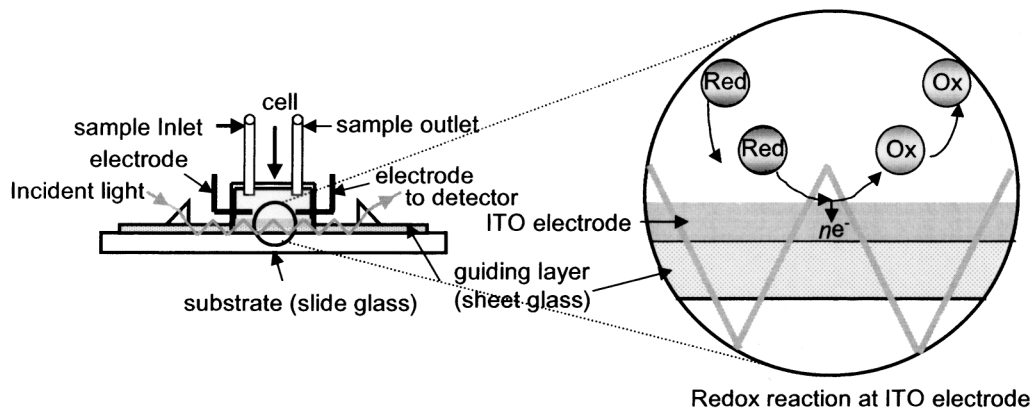


Fig. 1 Schematic diagram of an ITO electrode slab optical waveguide spectroelectrochemical system (1)

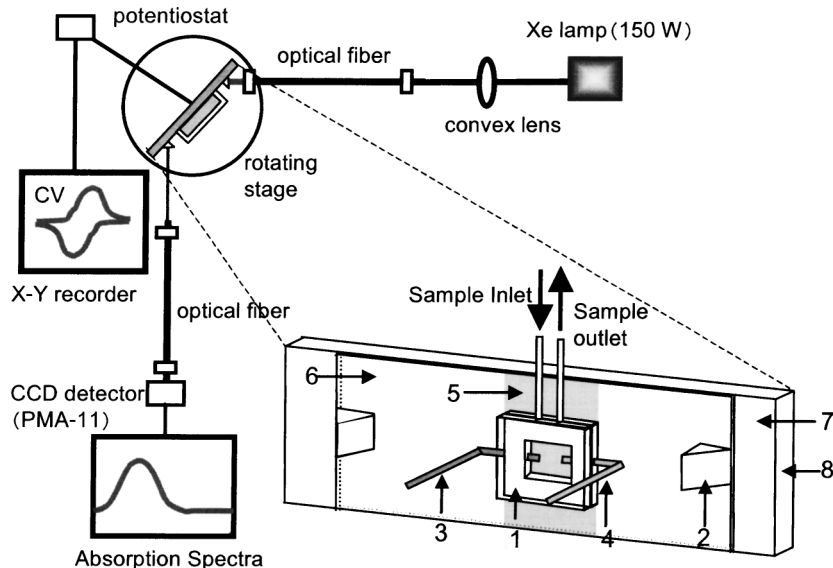


Fig. 2 Schematic diagram of an ITO electrode slab optical waveguide spectroelectrochemical system (2)

1: PTFE flow cell (volume, 20 μl); 2: Coupling prism; 3: Counter electrode (Pt); 4: Reference electrode (Ag/AgCl); 5: Working electrode (ITO); 6: Sheet glass (50 μm thick); 7: FEP film ($n_D = 1.338$); 8: Slide glass

わかって厚さ 40 nm の ITO を蒸着した。これを作用電極とし、対極と参照電極には、それぞれ白金電極と銀塩化銀電極を用いた。電極電位はポテンシオスタット（北斗電工製 HAB-151）を用いて制御し、X-Yレコーダーを用いて電流-電位曲線を測定した。試料は、ITO電極上に設置したテフロン製のフローセルにシリンジを通して導入した。

2・2 ボルタモグラム及び電位-吸光度曲線の測定

支持電解質として 0.1 mol dm^{-3} の KCl を含む KI 溶液を 15 分間、窒素脱気した後、シリンジでフローセル中に導入した。ポテンシオスタットを用いて参照電極に対して作用電極が -0.20 V から $+1.50\text{ V}$ の範囲（始点 $+0.50\text{ V}$ ）で

電位を走査（10 mV/s）し、ボルタモグラム及び電位-吸光度曲線を測定した。また、測定開始前（又は終了後）は、セルを蒸留水、95% エタノール、蒸留水の順に洗浄した。

3 結果と考察

3・1 分光電気化学測定によるヨウ素化学種の挙動の観測

Fig. 3a 及び Fig. 3b に $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ の KI のサイクリックボルタモグラム（CV）及び 430 nm における電位-吸光度曲線を示す。また、Fig. 4 にこのときの吸収スペクトルの変化を示す。図中の矢印は電位走査の方向を示している。Fig. 3a に示すように、CV では 1.1 V 付近か

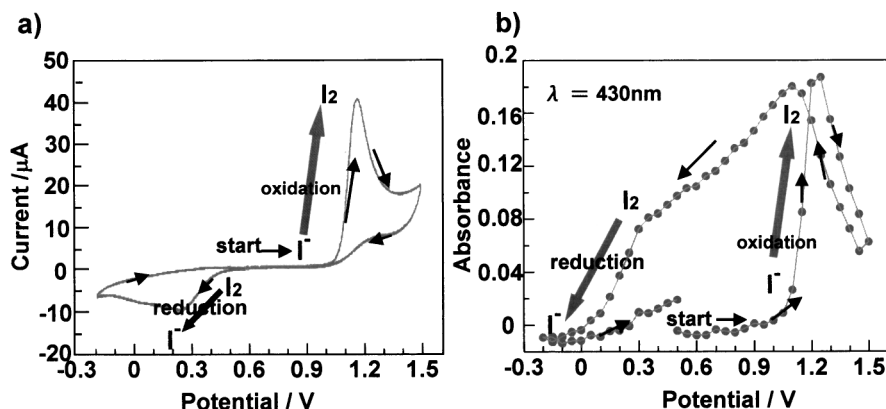


Fig. 3 Redox reaction of iodine at ITO electrode
 a) Cyclic voltammogram; b) Potential-absorbance curve; Sample: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ KI in 0.1 mol dm^{-3} KCl aqueous solution; scan rate: 10 mV/s

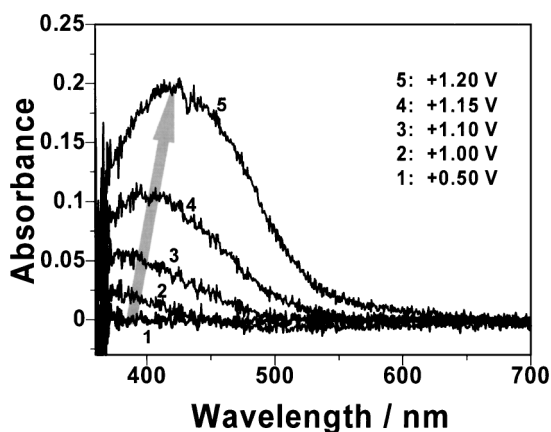


Fig. 4 Absorption spectra of iodine during oxidation reaction of iodide
 Measurement conditions are the same as those of Fig. 3.

ら酸化電流が流れ始め、1.2 V 付近に酸化ピークが観測された。一方、1.5 V で電位を反転させた後、0.2 V 付近で還元ピークが観測された。また、同時測定した電位-吸光度曲線 (Fig. 3b) では、酸化電流が流れ始める 1.1 V 付近から吸光度が急激に増加し始め 1.2 V 付近で吸光度が最大となった。これは電極表面でヨウ化物イオンの酸化によって 430 nm 付近に吸収のあるヨウ素が生成したためと考えられる。1.25 V からは吸光度が減少した。この理由として三ヨウ化物イオンの生成などが考えられる。電位を 1.5 V で反転させた後、再び吸光度は上昇し、更に 1.1 V 付近から吸光度が減少し始め、還元電流が流れ始める 0.4 V 付近で吸光度が急激に減少した。この 1.1 V から 0.4 V の領域の吸光度減少は、ヨウ素分子の電極からの離脱、あるいは後続化学反応と思われるが、詳細は不明である。また、0.4 V 以下の領域での減少は、電極表面でヨウ素の還元

による無色のヨウ化物イオンの生成反応によるためと考えられる。これらの結果より ITO 電極表面で起こるヨウ素の電極酸化還元反応を吸光度応答により観測できることが確認できた。

一方、Fig. 4 に示すように、吸収スペクトルは 430 nm 付近に吸収極大を示した。四塩化炭素のような無極性溶媒や気体の I_2 分子の吸収スペクトルが 500 ~ 600 nm に吸収極大をもつものに対して大きくブルーシフトしていることが分かる。これは金属酸化物やゼオライトのようなケイ酸塩に吸着した I_2 分子に共通の性質であり、そのブルーシフトの程度は、固体中の酸素原子の塩基性度の指標となるとされている¹⁰⁾。電位を上げるにつれて吸収極大がわずかに長波長側にシフトしているが、これは ITO 中の酸素原子に塩基性度にばらつきがあり、より塩基性度の高い酸素にまず I_2 分子が吸着するためと推定される。

3・2 ヨウ化物イオンの定量性

CV における酸化ピーク電流値及びそのときの吸光度により、試料中のヨウ化物イオン濃度に対する検量線を作成した。その結果、支持電解質濃度が 0.01 mol dm^{-3} 及び 0.1 mol dm^{-3} の場合、共に $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の間で良好な直線性が得られた。一方、吸光度応答での検量線では、支持電解質濃度が 0.01 mol dm^{-3} の場合は、ヨウ化物イオン濃度が 2×10^{-4} から $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の間で、また、支持電解質濃度が 0.1 mol dm^{-3} の場合は、ヨウ化物イオン濃度が 4×10^{-4} から $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の間で良好な直線性が得られた。これらの結果から本測定装置でヨウ化物イオンの定量が可能であることが分かった。

本装置によりヨウ素の ITO 電極反応が酸化電流値の変化及び 430 nm 付近のヨウ素の吸収により観測できた。また、酸化電流値及び吸光度応答によりヨウ化物イオンの定量ができた。

文 献

- 1) K. Ito, A. Fujishima: *J. Phys. Chem.*, **92**, 7043 (1988).
- 2) D. R. Dunphy, S. B. Mendes, S. S. Saavedra, N. R. Armstrong: *Anal. Chem.*, **69**, 3086 (1997).
- 3) N. Matsuda, A. Takatsu, K. Kato: *Chem. Lett.*, **1998**, 125.
- 4) S. E. Ross, C. J. Seliskar, W. R. Heineman: *Anal. Chem.*, **72**, 5549 (2000).
- 5) K. Tsunoda, E. Yamamoto, H. Itabashi, H. Akaiwa: *Anal. Sci.*, **11**, 161 (1995).
- 6) K. Tsunoda, S. Kikuchi, K. Nomura, K. Aizawa, K. Okamoto, H. Akaiwa: *Anal. Sci.*, **15**, 241 (1999).
- 7) T. Umemura, Y. Kasuya, T. Odake, K. Tsunoda: *Analyst*, **127**, 149 (2002).
- 8) H. Takiguchi, T. Odake, M. Ozaki, T. Umemura, K. Tsunoda: *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1039 (2003).
- 9) K. Tsunoda, T. Umemura, H. Ueno, E. Okuno, H. Akaiwa: *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1273 (2003).
- 10) E. J. Duskocil, S. V. Bordawekar, B. G. Kaye, R. J. Davis: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6277 (1999).