

クーロメトリーの液体クロマトグラフへの応用

武 藤 義 一・高 田 芳 矩

自動記録液体クロマトグラフはアミノ酸の自動分析として開発されたものであるが、さらに一般の工業分析用機器としてガスクロマトグラフとならんで注目されつつある。その検出法としてかねて研究していた定電位クーロメトリーを応用することが優れた結果を得られることを見出したのでその概要を紹介する。

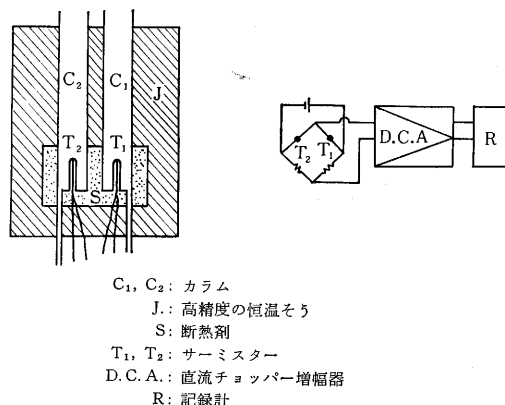
1. 緒 言

クロマトグラフ法は、溶媒抽出法、沈殿法、蒸留法、電解法などと並んで分析化学的分離法の一つとして大きな位置を占めている。クロマトグラフはさらに溶液-吸着クロマトグラフ、ペーパークロマトグラフ、ガスクロマトグラフ、電気泳動、イオン交換クロマトグラフに大別される。そして、展開剤として液体を用いるクロマトグラフを総称して液体クロマトグラフと呼んでいる。

液体クロマトグラフィーによって分離された各成分を適当な定量法によって検出、測定、記録する分析操作を自動的に行なう自動化学分析装置が自動記録液体クロマトグラフである。従来は、この化学分析操作は、フラクションコレクターなどによって細かく分画したものについて、ほとんど手分析で行なわれてきたが、将来は、ガスクロマトグラフと同様にすべて自動化されることが望ましい。

すでに自動化された液体クロマトグラフの代表的なものとしてアミノ酸アナライザーがあり、たん白質、ペプチド、アミノ酸などの研究に役立っている。このほかにも吸光々度法、屈折率測定法、ケイ光々度法、電気伝導度法、放射能測定法、pH 測定法、ポーログラフ法、自動滴定法などが検出を自動化する方法として開発されているが、いずれも普遍的でない。しかし、最近日本電子 KK において反応熱測定によって検出を行ない、あらゆる物質に適用できる“はん用自動記録液体クロマトグラフ”が市販された。

この装置の検出法の原理は、クロマトグラフィーを行なうカラムの終端近くに高感度のサーミスタを挿入し、その部分で、カラム内で固定相と移動相の間での物質の授受によって生ずる熱変化を検出し、物質の溶離状況を記録するものである。検出器の簡単な構造は図・1 に示した。



図・1 反応熱検出法による検出機構

記録される曲線は濃度の微分曲線であるので、積分して面積を測定すれば物質の定量が可能である。しかし、実際の実験結果は微分曲線の温度の振幅の大きさと物質量との間に直線的関係があることを示している。

しかし、この方法では微小、たとえば 0.001°C 程度の温度変化の測定に環境の影響を受けない装置が必要であり高価である。また、微量分析がむずかしい（ 10^{-5} 、感度のよいもので 10^{-7} モルまで検出可能）点で、今後開発されるべき方法といえよう。

極微量分析および絶対定量のための検出法としてクーロメトリーがすぐれている。著者らは定電位クーロメトリーを液体クロマトグラフの自動化のための検出器として応用し、その開発を行なっている^{1),2),3)}。また、最近 Johansson も同様に開発しつつある⁴⁾。以下にその原理と応用例を述べる。

なお、自動記録液体クロマトグラフの比較的新しい製品の一覧表を表・1 に示した。このほか、数多くの外国製品が販売されている。

表・1 自動記録液体クロマトグラフ製品一覧

製 品 名	型 式	検 出 法	特 徴
柴田アミノ酸迅速分析装置	AA-600	吸光々度法	分析 5 時間以内、ニンヒドリン発色法
島津ユニバーサル・アナライザー	UVC-1 UC-1, VC-1	吸光々度法	紫外、可視に吸収を示すものすべてに可
はん用自動記録液体クロマトグラフ	JLC-2A	反応熱検出法	すべての物質の検出可
日立迅速アミノ酸分析計	KLA-3	吸光々度法	分析所要時間 4 時間
柳本アミノ酸自動分析装置	LC-5	吸光々度法	分析時間 135 分

2. 定電位クーロメトリーによる検出の原理

(1) 定電位クーロメトリーの原理

クーロメトリーは、目的の電気活性物質と電子との反応が定量的に、化学量論的に進むと仮定して、反応によって移動した電子の数すなわち電荷の量を測定し、ファラデーの法則を適用して分析結果を算出する電気分析法である。

この分析法の原理は、ファラデーが 1834 年に電気化学変化に対するファラデーの法則を唱えて以来明らかであった。しかし、1917 年 Grower⁵⁾ が分析化学に応用するまでは技術的な面での発展はほとんどなかった。また、一般に応用されるようになったのは 1938 年以降であり、このころ、電荷の単位の名称である“クーロン”を測定するという意味で“クーロメトリー”という言葉が生まれた。そして、最近のエレクトロニクスの発展に伴って、ようやく注目されるようになった分析法である。

反応によって移動した電荷の量はファラデーの法則から目的物質の重さ W に換算される。ファラデーの第 1 法則（同じ種類の物質を電解するときには電解生成物の量と電気量とが比例する）および第 2 法則（異なる数種の物質の電解生成物の量の比は化学当量に等しい）は次の微分式によって一つにして表わすことができる。

$$i = \frac{nF}{M} \cdot \frac{dW}{dt} \quad (1)$$

ここに i は電解電流、 n は酸化還元電子数、 F はファラデー定数 (96487.2 クーロン/当量)、 M は目的物質の分子量、そして t は時間を示している。

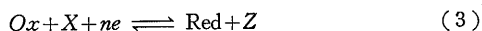
クーロメトリーは原理的に 2 種に大別される。一つは電解を定電流で行なって電解に要した電気量を測定する定電流クーロメトリーであり、これは電解によって滴定試薬を生成させて滴定を行なう“電量滴定”に代表されている。この方法は、電気量が電解に要した時間に電解電流値を乗ずるだけで容易に求まるという利点を持っているが、反応を選択的に行なわせることができない場合が多い。もう一つは、定電位で電解を行なわせる定電位クーロメトリーである。電気活性物質と電子との反応は一定の電位でそれぞれの物質に特有なある一定の平衡に達する。それゆえ、電位を適当に選んで一つの物質との平衡のみを著しく一方にずらせることが可能である。すなわち、電子との反応を選択的に行なわせることができる。ゆえに定電位クーロメトリーは、“作用電極電位を一定に保ち、目的物質と電子との反応を選択的に、しかも 100% の電流効率で進むと仮定し、反応によって移動する電荷の量を測定し、ファラデーの法則を適用して分析結果を算出する方法である”と定義される。

定電位クーロメトリーは一次 (direct) 定電位クーロメトリー、二次 (indirect) 定電位クーロメトリーおよび電位走査クーロメトリーの 3 種に大別される。

一次定電位クーロメトリーは、目的物質と電子との反応を中間体などを経ずに直接行なわせて電気量を求める方法である。この反応は次の式によって表わされる：



二次定電位クーロメトリーは、いわゆる化学反応を伴った定電位クーロメトリーで、次の反応式で表わされる：



ここに、 X 、 Z は反応に関与する電気化学的には不活性な物質を示す。この方法は、ハロゲンを銀電極を用いて定量するような方法⁶⁾ に代表される。

一次および二次定電位クーロメトリーには、それぞれ単に溶液中の目的物質を電極に一定の電位を与えて電解する方法以外に、あらかじめ電極に析出させたものを溶出させる溶出法 (stripping method) および陽極-陰極間に電圧を与えずに自然電解を行なわせる内部電解法なども含まれる。

電位走査クーロメトリーはとくに微量分析に用いられる。これを行なうにあたっては、あらかじめ電解法等によって電極表面に溶液中の目的物質の全部または一部を析出、すなわち濃縮させる。一部分を析出させる場合にはたとえば 80% と常に一定の割合で析出するように一定時間、同一条件で電解を行なう。次に、おもにポーラログラフ装置を用いてこの電極に電位を連続的に変化させて与え、このときの電解電流を記録する。その結果、目的物質の半波電位に相当する付近にピークを持つ曲線が得られる。空試験も同様に行なうと、これら二つの曲線で囲まれる部分の面積（これは溶液中の目的物質の濃度に比例する）をあらかじめ同様の方法で描いた検量線と比較して定量を行なう。

この方法は、目的物質の一部を電解して定量を行なう場合が多いので絶対定量という意味からクーロメトリーとは少しかけ離れている。そして、液体クロマトグラフ自動化のためには直接には応用しにくい、ここではクーロメトリーの特殊な場合として取り上げた。

定電位クーロメトリーは以上述べたような分析法であるから、選択的な、精度のよい絶対分析法として非常にすぐれているばかりではなく、電極反応や酸化還元反応の kinetics および反応機構の解明の手段として単独にまたは他の方法を併用して便利に用いることができる。それゆえ、最近、定電位クーロメトリーは分析化学はもとより、電気化学、合成化学など広い分野にわたってその応用に急激な発展をみせている。

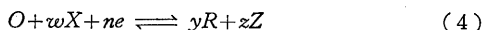
一方、この定電位クーロメトリーを液体クロマトグラフの検出器として応用すれば、検出される物質は直接または間接的に電気化学的活性な物質に限られるが、次のような利点があることは明らかである。

1. 目的物質のすべてを短時間に電解して、そのとき

の電流値を測定するのであるから他の電気化学的方法より高感度であること。

2. 電流効率が 100% である限りでは、絶対定量が可能であり、検量線が不要であること。
3. 目的物質のすべてを電解するのであるから、溶離液中に妨害元素がなければ、分析結果は溶離液の流速、温度等の変化に影響されないこと。
4. カラムで分離できない物質も、電解電位が異なれば作用電極電位を変えることによって分別定量できること。

ところで、定電位クーロメトリーが行なわれているとき、十分大きい面積を持つ電極表面で次のような反応が起こっていると考える：



ここに O および R はそれぞれ酸化体および還元体、 X および Z は反応に関与する他の物質、 e は電子、 w, n, y, z はそれぞれ反応に寄与する割合を表わす係数（化学量論係数）である。ここでは説明を簡略にするため O の係数は 1 とした。

はじめに右向きの反応、すなわち還元反応を考える。いま、目的の電気活性物質（復極剤） O は拡散によってのみ電極に補給されると仮定すれば、フィックの法則より、

$$\frac{dN}{dt} = DA \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (5)$$

ここで N は復極剤のモル数、 D は拡散定数、 A は電極表面積、 t, C および x はそれぞれ時間、復極剤の濃度および電極表面からの距離を表わしている。

電解開始後、時間 t における電解電流は：

$$i_t = -nF \left(\frac{dN}{dt} \right) \quad (6)$$

で表わされる。拡散が律速段階であるから

$$i_t = -nFDA \left(\frac{C_e - C}{\delta} \right) \quad (7)$$

となる。ここに C_e は電極表面における復極剤の濃度、 δ は拡散層の厚さ、 F はファラデー定数を示している。

一方、(6) 式は復極剤を含む溶液の液量を V とすれば次のようにも書ける：

$$i_t = -nFV \left(\frac{dC}{dt} \right) \quad (8)$$

(7) および (8) 式より

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{DA}{V\delta} (C - C_e) \quad (9)$$

(9) 式を積分して

$$\frac{C - C_e}{C_0 - C_e} = e^{-\frac{DA}{V\delta} t} \equiv e^{-Kt} \quad (10)$$

ここに C_0 は $t=0$ における復極剤の濃度を表わす。

(4) 式の電気化学反応が可逆反応であれば、電極表面ではつねに平衡が成り立っていると考えられるから

Nernst の式より

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]^y \cdot [Z]^z}{[O] \cdot [X]^w} \quad (11)$$

ただし、

$$E^0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_R^y \cdot \gamma_Z^z}{\gamma_O \cdot \gamma_X^w} \quad (12)$$

ここに、 E は定電位電解における設定電位（作用電極電位）、 E^0 は標準電位、 R は気体定数、 T は絶対温度で表わされるそのときの温度、 γ で表わされているものは、それぞれの物質の活量係数を示している。

電極表面の復極剤の濃度 $C_0 = [O]$ であるとすれば (11) 式より

$$C_0 = \frac{[R]^y \cdot [Z]^z}{[X]^w} \cdot e^{-nF(E^0 - E)/RT} \equiv ke^{-\alpha} \quad (13)$$

(10) および (13) 式より

$$(C_0 - ke^{-\alpha}) e^{-Kt} = C - ke^{-\alpha} \quad (14)$$

よって、(7) 式は

$$i_t = \frac{nFDA}{\delta} (C_0 - ke^{-\alpha}) e^{-Kt} \quad (15)$$

$$i_0 = \frac{nFDA}{\delta} (C_0 - ke^{-\alpha}) \quad (16)$$

ゆえに

$$i_t = i_0 e^{-Kt} \quad (17)$$

一方、(14) および (15) 式より

$$C = \frac{\delta}{nFDA} i_t + ke^{-\alpha} \quad (18)$$

すなわち、電解終了 ($i_t=0$) 後に $C=ke^{-\alpha}$ だけ復極剤が未反応に残ることになる。

さて、定電位クーロメトリーを行ない電気量 Q を消費して電解を終了したとすれば、

$$Q = \int i_t dt = \int i_0 e^{-Kt} dt \quad (19)$$

ゆえに

$$Q = -\frac{1}{K} (i_t - i_0) \quad (20)$$

(15) および (16) 式を代入すると

$$Q = nFV(C_0 - ke^{-\alpha})(1 - e^{-Kt}) \quad (21)$$

電解終了時には $i_t=0$ すなわち $t=\infty$ であるから (21) 式は、

$$Q_\infty = nFV(C_0 - ke^{-\alpha}) \quad (22)$$

この式は、 $N=[O]V_0 + [R]V_R$ 、 $y=1$ 、 $[X]=1$ および $[Z]=1$ として、速度論的に導いた Meites の式⁷⁾：

$$Q_\infty = n \left(V_0 C_0^0 - \frac{N}{1 + (\beta_0^*/\beta_R^*)} \right) \quad (23)$$

に一致する。ここに β_0^* 、 β_R^* はそれぞれ $O + ne \rightarrow R$ の反応における右向および左向の速度定数を表わし、

$$\frac{\beta_0^*}{\beta_R^*} = e^{nF(E^0 - E)/RT} \quad (24)$$

である。

いま、定量を目的とする物質（ここではO）の溶液中の初濃度に比して、他の物質の電極表面における濃度の変化は著しく小さいものと仮定すれば（表面積の十分大きな固体電極を用いて少量の物質を、同一電解液中でくり返し定量する場合がこの仮定に相当する）、Co における電解電位は：

$$E^* = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]^y \cdot [Z]^z}{C_o \cdot [X]^w} \quad (25)$$

ゆえに、(22) 式は、W を復極剤の重さ、M をその分子量とすれば

$$Q_{\infty}^{\text{Red}} = \frac{nFW}{M} (1 - e^{-nF(E^* - E)/RT}) \quad (26)$$

を得る。よって、この式から設定電位が選定される。すなわち、目的物質を 99.9% 電解するためには

$$1 - e^{-nF(E^* - E)/RT} = 0.999 \quad (99)$$

であればよいから、25°C では

$$E^* - E = 0.177/n \quad (28)$$

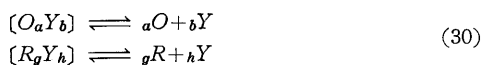
となる。すなわち、 $E^* - E \geq 0.177/n$ ボルトに E を設定すれば 99.9% 以上の電解効率を得られるはずである。

以上、還元反応のみを扱ってきたが、酸化反応の場合も同様にして

$$Q_{\infty}^{Ox} = \frac{nFW}{M} (1 - e^{-nF(E^* - E)/RT}) \quad (29)$$

ゆえに酸化反応を 99.9% 以上行なわせるためには $E^* - E \leq -0.177/n$ ボルトであればよい。

ところで、一般に金属イオンは溶液中で大部分が錯体を形成している。



ここに Y は配位子を示し、a, b, g, h はそれぞれの係

数である。(30) 式で表わされる 錯体の解離定数を それぞれ L_1, L_2 とすれば

$$\frac{[O]^a \cdot [Y]^b}{[O_a Y_b]} = L_1, \quad \frac{[R]^g \cdot [Y]^h}{[R_g Y_h]} = L_2 \quad (31)$$

が成り立ち、Nernst の式も適用されるから

$$E^* = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \left\{ \frac{1}{a} (\ln L_1 + \ln [O_a Y_b] - b \ln [Y]) - \frac{1}{g} (\ln L_2 + \ln [R_g Y_h] - h \ln [Y]) \right\} \quad (32)$$

となる。固体電極、すなわち $[R] = 1$ では

$$E^* = E^{o'} + \frac{RT}{anF} (\ln L_1 + \ln [O_a X_b] - b \ln [Y]) \quad (33)$$

錯体の安定度定数 $-\log L$ が 2 以上では $[O_a Y_b] \approx C_o$ とおけるから、(33) 式より、それぞれの 活量係数を 1 として得られる E^* の計算値を、実際の測定値と比較することができる。そこで、いくつかの文献値とこの計算値とを比較して表・2 に示した。

表・2 の計算値は非常に粗雑な近似によって算出された値ではあるが、大きな過電圧（計算値と測定された分解電位の差）の含まれる測定値を除いてよく測定値に一致しているといえる。(26) および (29) 式には過電圧は含まれない（電解終了時、 $i=0$ では過電圧はほぼ 0 となる）ので、これらの式中の E^* の値にはこの近似による計算値を用いることができる。しかし、(21) 式は明らかに過電圧の影響を受けるので一定時間の電解に消費される電気量 Q を求める場合には過電圧を考慮しなければならない。これが後述の検出のさいに問題となる。

ところで、定電位クーロメトリーは電子との反応のしかたによって 2 種類に分けられ、目的物質に電子が直接反応するものを一次、間接的な反応によるものを二次ク

表・2 電解電位、計算値と測定値の比較 (I)

反 応	標準電位	電 解 液	濃度 C_o (モル)	$-\log L$ 値	計算値 E^*	測 定 値	文 献
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	Vvs. NHE +0.799	1.2N NH_4OH -0.2M NH_4Cl	4.6×10^{-3}	$\beta_2: 7.40$	Vvs. S.C.E. +0.07	Vvs. S.C.E. -0.05 ± 0.03*	8)
		0.4M KCN -0.2N KOH	4.6×10^{-3}	$\beta_2: 21.8$	-0.79	-0.80 ± 0.03	9)
$Au^+ + e \rightarrow Au$	+1.68	0.4M KCN -0.2N KOH	2.5×10^{-3}	$\beta_2: 38.3$	-0.93	-1.00 ± 0.03	9)
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	+1.42	1N HCl	5.1×10^{-4}	$\beta_3: 26$	+0.60	+0.48*	10)
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0.402	1.2N NH_4OH -0.2M NH_4Cl	4.5×10^{-3}	$\beta_4: 6.92$	-0.84	-0.90 ± 0.03	8)
		0.4M KCN -0.2N KOH	4.5×10^{-3}	$\beta_4: 18.9$	-1.22	-1.20 ± 0.03	9)
		0.4N H_2SO_4	4.5×10^{-3}	$\beta_1: 0.85$	-0.73	-0.80 ± 0.03	11)
		0.4M $Na_2Tart.$ -0.1M $NaHTart.$	4.5×10^{-3}	$\beta_1: 2.8$	-0.78	-0.90 ± 0.03*	12)
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0.34	0.4N H_2SO_4	7.9×10^{-3}	$\beta_3: 2.3$	+0.01	-0.05 ± 0.03	11)
		1.2N NH_4OH -0.2M NH_4Cl	7.9×10^{-3}	$\beta_4: 12.6$	-0.25	-0.45 ± 0.03*	8)
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0.23	1.2N NH_4OH -0.2M NH_4Cl	8.5×10^{-3}	$\beta_3: 8.50$	-0.69	-0.90 ± 0.03*	8)
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0.126	0.4M $Na_2Tart.$ -0.1M $NaHTart.$	2.4×10^{-3}	$\beta_1: 3.8$	-0.54	-0.50 ± 0.03	12)
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0.763	0.4M KCN -2M KOH	7.7×10^{-3}	$\beta_4: 16.7$	-1.51	-1.50 ± 0.03	9)

*: 過電圧が観測される。

表・3 電解電位, 計算値と測定値の比較 (II)

反 応	電 解 液	濃 度 (モル)	$-\log S$ 値	計 算 値	測 定 値
$\text{Ag} + \text{OAc}^- \rightarrow \text{AgOAc} + e$	0.1M HOAc -0.1M NaOAc	0.1	2.1	Vvs. SCE +0.47	Vvs. SCE +0.27
$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + e$		2.8×10^{-4}	9.50	+0.21	+0.20
$\text{Ag} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} + e$		1.3×10^{-4}	12.1	+0.07	+0.05
$\text{Ag} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + e$		7.9×10^{-5}	15.8	-0.13	-0.16
$2\text{Hg} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}_2\text{HPO}_4 + 2e$	1M Na_2HPO_4 -0.5M H_3PO_4	1	12	+0.20	+0.25
$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$		2.8×10^{-4}	17.2	+0.26	+0.25
$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$	0.1M Na_2HPO_4 -0.5M H_3PO_4	3.5×10^{-3}	17.2	+0.19	+0.18
$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e$		0.2	5.3	+0.42	+0.42
$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$	0.1M H_2SO_4 -0.1M Na_2SO_4	3.5×10^{-3}	17.2	+0.19	+0.20
$2\text{Hg} + 2\text{SCN}^- \rightarrow \text{Hg}_2(\text{SCN})_2 + 2e$		3.7×10^{-3}	18.9	+0.14	+0.13

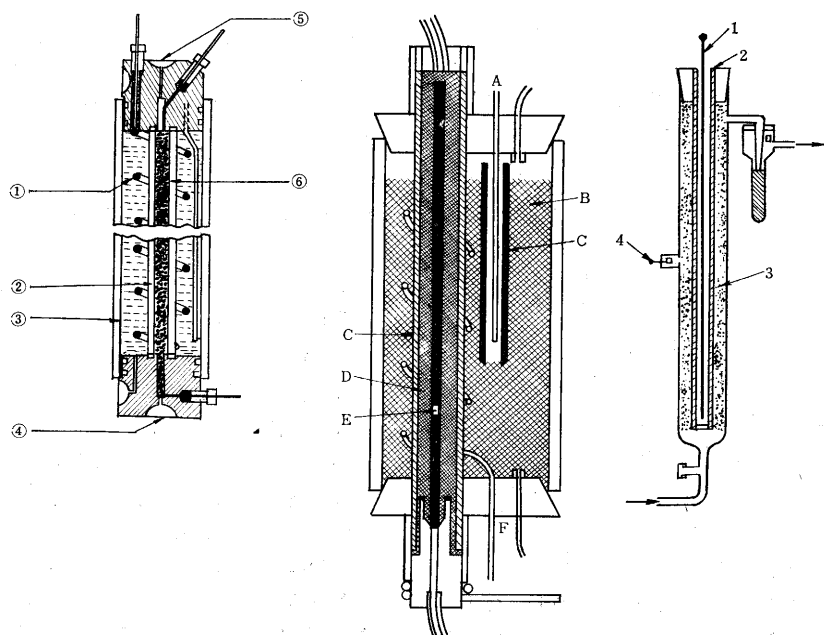
ーロメトリーと呼ぶことはすでに述べた。(4) 式のような反応では、O または R が目的物質であれば一次、X または Z が目的物質であれば二次定電位クーロメトリーということもできる。そして、二次の場合は、 E^* の値は (32) 式の [Y] に目的物質 X または Z の初濃度 C_0 を代入して算出される。そこで二次定電位電解の場合についてもその計算値と測定値を比較して表・3 に示した。

表・3 では、電解液だけの値 (back ground) を除いて計算値と測定値が非常によく一致している。これは、過電圧がほとんど観測されず、理論的取扱いが容易であることを示している。

(2) 検出の原理

さて、これで設定電位を適当に選択して物質の検出、定量が行なえることがわかったが、この定電位クーロメトリーを液体クロマトグラフの検出器として応用するためには、カラムによって分離され、溶出してきた物質をきわめて短時間内に完全に電解しなければならない。しかし、通常の電解セルを用いれば、この定電位電解には 20 分から 2 時間くらいの時間を要するので、液体クロマトグラフに応用するには特殊な工夫が必要である。

ところが、最近、Bard¹³⁾ は、作用電極の面積を著しく大きくし、液のかくはんを十分に行なえば数秒～十数



- ①: 対極, カドミウム線
②: 素焼の管, 隔膜
③: 対極さう電解液
④: 試料溶液入口
⑤: 溶液出口
⑥: 作用電極, 銀粒

- A. 銀線, 参照電極
B. 銀粒
C. 多孔性ガラス管
D. グラファイト 100~200 メッシュ, 作用電極
E. グラファイト棒
F. 銀線, 対極

1. 対極
2. 多孔性バイコール管
3. アマルガム化金属粉または粒, 作用電極
4. 参照電極

(a) Eckfeldt ら¹⁶⁾ の溶存酸素計用電解セル

(b) Blaedel ら¹⁸⁾ の用いた電解セル

(c) Roe²⁰⁾ のつくった電解クロマトグラフ用セル

図・2 流体クーロメトリー用電解セル

秒で 99% 以上の電解を行なわせることができると述べている。すなわち、作用電極の面積を十分大きくし、時間をかせぐために液の流速を下げてその目的は達せられる。

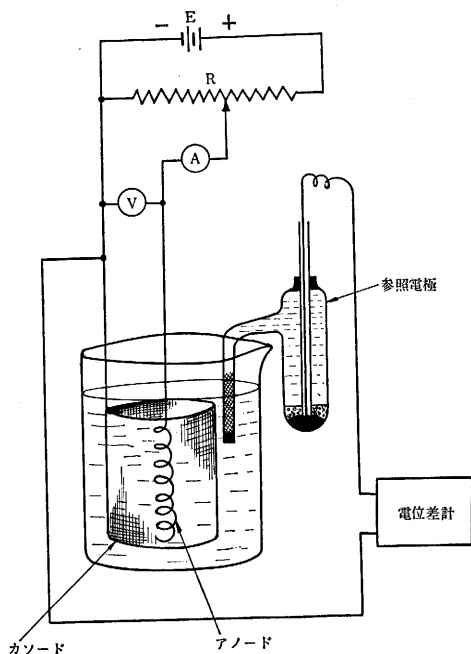
電気分解を、電極表面積を十分大きくしてできるだけ瞬間的に行なわせて、これを流体中の電気活性物質の酸化または還元に応用しようと試みた例は、これまでにいくつか知られている。すなわち、Eckfeldt¹⁴⁾ は表面積の大きい金作用電極と参照電極間に一定電圧を与え、対極なしではほぼ 100% 電解を行なった。そして、そのときの電解電流値 i が電気活性物質の濃度 C に比例する¹⁵⁾ ($i = FvC$, v は試料溶液の流速) ことを利用して流体中のヨウ化物、ヨウ素および溶存酸素の濃度を求めた。のちに、Eckfeldt らは定電位クーロメトリーによる検出法を溶存酸素計としてさらに発展させた¹⁶⁾。

一方、Molnar¹⁷⁾ は白金 turnins をガラスカラム中に詰め、高純度の無担体アイソトープの分離および水溶液中からの重金属のこん跡の除去に利用した。また、Blaedel¹⁸⁾ はグラファイト粒を作用電極として用いて流体の瞬間完全電解を試み、これを reductor または oxidator として応用した。さらに彼らは、電解による析出物をこんどは逆に漸次電位を変えて分離溶出させ、ポーラログラフィーで検出した“電解クロマトグラフィー¹⁹⁾”にも応用した。

これらの研究に用いられた電解セルは一応すべてが液体クロマトグラフの検出器として応用できると考えられるので、参考のためにこれらの電解セルの代表的なものをいくつか図・2 に示した。ここでとくに問題とされるのは作用電極の材質である。Roe²⁰⁾ はアマルガム電極を用いているが、これは、水溶液の電解の場合にもっとも大きな妨害反応である水素発生反応の過電圧が大きいので還元反応にはすぐれている。しかし、酸化反応には金、白金など電気化学的に比較的不活性で、しかも酸素過電圧の大きいものの方がすぐれている。カーボンは比較的水素過電圧が高く、しかも電気化学的にはかなり不活性であるので酸化還元の両方の反応を同一電極で行なわせる場合にはもっとも便利である。また、これは貴金属と異なり非常に安価である。しかし、目的に応じて電極の材質は選択されるべきである。

(3) 装 置

1) 定電位電解装置 定電位電解装置は作用電極と参照電極の電位差を測定する部分と、あらかじめ設定したその電位差を一定に保つために、作用電極と対極との間の加電圧を調節する部分とから成っている。もっとも簡単な手動式の定電位電解の装置の略図を図・3 に示した。ここで、参照電極に対する作用電極の電位はポテンシオメーターまたは真空管電圧計で測られ、この値があらかじめ定めた値に保たれるように可変抵抗 R を変え



図・3 白金作用電極（カソード）を用いた簡単な定電位電解回路の例

て加電圧 V を調節する。電解の様子は作用電極に直列に入れられたミリアンペア計によって知ることができる。しかし、手動式のものでは、電解中始終作用電極電位の変動に注意を払わねばならず、また、電解初期には電圧の変化が著しく大きく追従がむずかしいという欠点を持つ。それゆえ、1942 年 Hickling²¹⁾ によって初めて自動定電位電解装置（ポテンシostat）がつくられるまでは定電位電解は面倒なものとしてあまり行なわれなかった。以後、エレクトロニクスの発展とともに種々の型式のポテンシostat が現われた。

ポテンシostat として理想的な特性は次にあげられる：

1. 電流容量の高いこと。
2. 作用電極と対極との間の出力電圧が高いこと。
3. 応答が速いこと。
4. 広範囲にわたって電位設定ができること。
5. 高感度で、設定電位が安定なこと。
6. 作用電極と参照電極との間の制御のための電流が少ないこと。

著者らの研究室では島津製作所製の電気機械式の AE A-1 型、電子管式の PS-1 型および柳本製作所製の電気機械式の VE-3 型を使用している。

2) クーロメーター クーロン数を求めるには、電解電流値を時間に対して積分する方法がとられる。この積分値の測定に対して適度な正確さと精度を得られる機器がクーロメーターとして用いられる。クーロメーターには種々あるが、それぞれ正確さ、精度、値段、複雑さ、

使用可能範囲および便利さが異なっている。それゆえ、いろいろな応用に対して 1 種類のクーロメーターをとりあげてこれが一番良いとはいえない。分析を行なう場合はその都度それに一番都合のよいクーロメーターを選ぶべきである。

化学クーロメーター 化学クーロメーターは電流を電解セル中に流し、一定の電流効率（たいていの場合 100 %）で生成した化合物の量を知ることによって積算電流値を求める機器であるが、その電解生成物の量を求める方法によって名称がつけられている。すなわち、重量クーロメーター、滴定クーロメーター、電量クーロメーター、ガスクーロメーター、比色クーロメーター、水銀微量クーロメーター、放射能クーロメーターなどが知られている。

電気機械クーロメーター 電流-時間積分値の測定のために種々の装置が用いられている。もっとも簡単な方法は、電流を時間に対して記録計に記録し、記録された曲線とベースラインに囲まれる部分の面積をプランイメーターまたはその部分の記録紙の目方を量ることによって求める方法である。このほかにも直読式の球円盤型積算計、発電機型積算計、積算モーターまたは積算リレーを使用したものなどが知られている。

電子クーロメーター 帰還回路に一定の入力抵抗と一定の蓄電器の入った高利得増幅器から成っているアナログコンピューターは積算装置に用いられる。積算値すなわち出力電圧がポテンシオメーターまたはデジタル電圧

計で読まれるこの型の積算装置はクーロメーターとして非常にすぐれている。一方、弛張振動回路を振動数が電流（電圧）に比例する部分で用い、振動出力を適当なカウンタに接続して、記録されたカウント数からデジタル数を求める方式の積算装置もクーロメーターとして使用できる。われわれの研究室において用いている柳本製作所製 CC-1 型がそれであるが、正確さ、精度においてアナログコンピューターに劣る。

定電位クーロメトリーを液体クロマトグラフの検出法として応用するさいのクーロメーターとしては、記録計に時間に対して電流を記録する方法が便利であるが、直読式の電気および電子クーロメーターも便利に使用できることはいうまでもない。

3. 応 用

(1) 検出可能な物質

検出の原理が解明されれば検出可能な物質をあらかじめ知ることができ、応用範囲も明らかとなる。ところが (32) 式から定電位クーロメトリーによって検出可能な物質を推定できる。

検出のために与え得る設定電位は目的物質の溶媒（溶離液）の分解電位または検出に用いる電極の溶出電位によって決定される。分解電位および溶出電位は溶媒の種類、液性および電極の材質によってはほぼ一定の値であるが、これらをあらかじめ理論的に正確に算出することはむずかしく、従来のまたはあらかじめの測定によって知れる。そして、設定電位は、この分解電位または溶出電

表・4 一次定電位クーロメトリーによる検出可能な物質（無機物）

	検出法	検出可能な物質（固体を除く）	
		陽イオン	陰イオン
比較的容易に検出される物質	酸化	Co(NH ₃) ₂ ²⁺ , Cu ⁺ , Eu ²⁺ , Fe ²⁺ , In ⁺ , NH ₃ OH ⁺ , Np ³⁺ , Np ⁴⁺ , SbO ⁺ , Sn ²⁺ , Tl ⁺ (アルカリ性溶液), U ⁴⁺ , UO ₂ ⁺ , V ²⁺ , V ³⁺	
	還元	Ag ⁺ , Ag ²⁺ , Ag(NH ₃) ₂ ⁺ , Au ³⁺ , BiO ⁺ , Bk ⁴⁺ , Cd ²⁺ , Ce ⁴⁺ , Co ²⁺ , Co ³⁺ , Co(NH ₃) ₃ ³⁺ , Cu ⁺ , Cu ²⁺ , D ⁺ , Eu ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , In ³⁺ , Ir ³⁺ , Mn ³⁺ , Mo ³⁺ , NH ₃ OH ⁺ , N ₂ H ₅ ⁺ , Ni ⁺ , Np ⁴⁺ , NpO ₂ ⁺ (酸性溶液), NpO ₂ ²⁺ , Pb ²⁺ , Pd ²⁺ , Po ⁴⁺ , Pr ⁴⁺ , Pt ²⁺ , Pu ⁴⁺ , PuO ₂ ⁺ (酸性溶液), PuO ₂ ²⁺ , Re ⁺ , Re ³⁺ , Rh ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Tl ⁺ , Tl ³⁺ , UO ₂ ⁺ (酸性溶液), UO ₂ ²⁺ , V ³⁺ , VO ²⁺ (酸性溶液), V(OH) ₄ ⁺ (酸性溶液), VO ₂ ⁺ (酸性溶液)	
	酸化	Br ⁻ (アルカリ溶液), ClO ⁻ (アルカリ溶液), ClO ₂ ⁻ (アルカリ溶液), ClO ₃ ⁻ (アルカリ溶液), Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , I ⁻ , Mn(CN) ₆ ⁴⁻ , MnO ₄ ²⁻ , Mo(CN) ₆ ⁴⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₃ OH ⁻ , HPO ₃ ²⁻ (アルカリ溶液), OH ⁻ , PtCl ₆ ²⁻ (塩化物溶液), Re ⁻ , RuO ₄ ²⁻ , S ²⁻ , S ₂ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ (アルカリ溶液), S ₂ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ (アルカリ溶液), HS ₂ O ₄ ⁻ , SeO ₃ ²⁻ (アルカリ溶液), Tc ⁻ , W(CN) ₆ ⁴⁻	
	還元	Ag(CN) ₂ ⁻ , AuCl ₄ ⁻ , AuCl ₂ ⁻ , BiCl ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , ClO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ (酸性溶液), HCrO ₄ ⁻ (酸性溶液), CrO ₄ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , FeO ₄ ²⁻ , HgBr ₄ ²⁻ , HgI ₄ ²⁻ , Hg(CN) ₄ ²⁻ , IO ₃ ⁻ , IrCl ₆ ³⁻ , IrCl ₄ ³⁻ , MnO ₄ ⁻ , Mo(CN) ₆ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , PdCl ₄ ²⁻ , PdBr ₄ ²⁻ , PdCl ₂ ²⁻ , PtCl ₆ ²⁻ , ReO ₄ ⁻ (酸性溶液), RhCl ₄ ³⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ (酸性溶液), SO ₄ ²⁻ (酸性溶液), S ₂ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , SeO ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , SnF ₆ ²⁻ , TcO ₄ ⁻ (酸性溶液), W(CN) ₆ ³⁻	
	酸化	H ₃ As, HAsO ₂ , HCN, CO, HCOOH, H ₂ C ₂ O ₄ , (CN) ₂ , CH ₄ , D ₂ H ₂ , H ₂ N ₂ O ₂ , HN ₃ , H ₂ O ₂ , H ₃ PO ₂ , H ₃ PO ₃ , PH ₃ , H ₂ S, SbH ₃ , H ₂ Te	
	還元	Br ₂ , BrCl, (CN) ₂ (酸性溶液), HCNO (酸性溶液), Cl ₂ , HClO (酸性溶液), HClO ₂ (酸性溶液), ClO ₂ , F ₂ , F ₂ O, HIO (酸性溶液), H ₂ MoO ₄ (酸性溶液), H ₂ N ₂ O ₂ (酸性溶液), NO (酸性溶液), HNO ₂ (酸性溶液), N ₂ O ₄ (酸性溶液), O ₂ , H ₂ O ₂ (酸性溶液), O ₃ , OsO ₄ , H ₃ PO ₂ (酸性溶液), H ₃ PO ₃ (酸性溶液), H ₂ PO ₄ (酸性溶液), S ₂ Cl ₂ , H ₂ SO ₃ (酸性溶液), H ₂ SO ₄ (酸性溶液), H ₂ TeO ₂ (酸性溶液)	
検出に、電極、支持電解質、溶媒などを適当に選択するなどして工夫を要するもの		不活性ガスを除くほぼすべての元素およびその化合物	

表・5 二次定電位クロマトリーによる検出可能物質例

作用電極	検出可能物質
Ag	AsO_4^{3-} , Br^- , BrO_3^- , CN^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, I^- , IO_3^- , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , OCN^- , S^{2-} , SCN^- , SO_3^{2-} , SeCN^- , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , VO_3^- , HVO_4^{2-} , $\text{HVO}_4\text{OH}^{3-}$, WO_4^{2-} , NH_4^+ , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, アミン類等
Al	AsO_4^{3-} , F^- , OH^- , PO_4^{3-} , アセチルアセトン, くえん酸, 酒石酸, サリチル酸, Tiron, EDTA 等
Cu	AsO_4^{3-} , CN^- , Cl^- , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Br^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, I^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, S^{2-} , SCN^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, アミン類, アミノ酸類, カルボン酸類, その他
Hg	Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6^{2-}$, Cl^- , CrO_4^{2-} , I^- , NH_4^+ , IO_3^- , HPO_4^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , Se^{2-} , SeO_3^{2-} , WO_4^{2-} , アミン類, アミノ酸類, その他

位に非常に近い値で、溶媒の分解または電極の溶出の速度がほぼ無視されるほど小さい値となる点に選ばれる。目的物質がその設定電位で検出可能か否かは、設定電位 E と (32) 式から計算される目的物質の濃度 C_0 における電解電位 E^* との差によって決定されることはすでに明らかである。そこで、すでに測定されている物質の酸化還元電位 (標準電位) から一次定電位クロマトリーによって検出可能な物質を推定し、表・4 に示した。

表・4 に示されている“比較的容易に検出される物質”とは、ほとんど中性溶液中で白金 (酸化), 金 (還元) など通常用いられている電極を作用電極として用いて検出される物質を意味しているが、目的物質が電解セル中にとどまる時間は一定であるため, (21) 式から明らかにように過電圧の影響をかなり受ける。それゆえ, “過電圧のほとんど含まれない条件下で” という仮定を伴う。しかし, 表・2 および表・3 からは過電圧をあまり含まない条件は比較的容易に得られるように思われる。

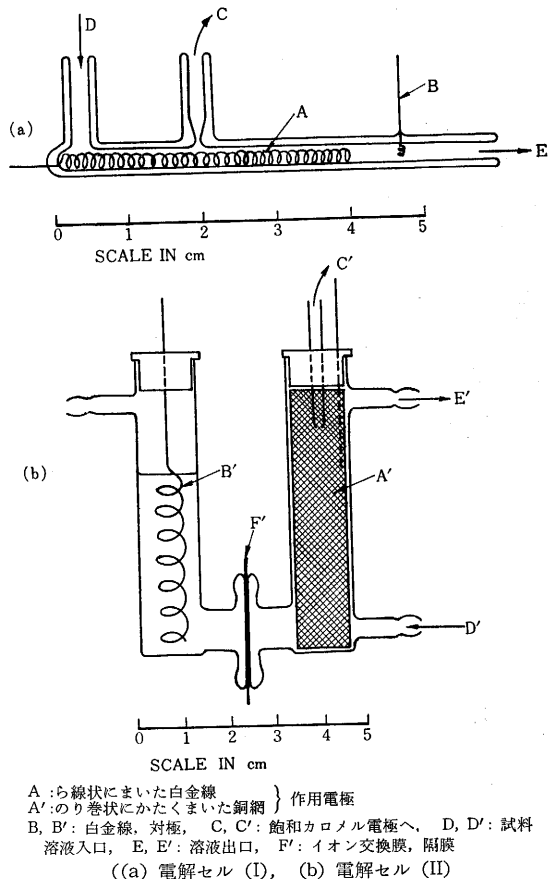
二次定電位クロマトリーによって検出できる物質も同様にして容易に推定されるが、一つの酸化還元体に対して数十種またはそれ以上の二次反応があげられる場合が多く、ここではすべてを示すことはできない。表・5 には、二、三の金属-金属イオンの反応によって検出可能である物質を 1 例として示した。

これら二つの表から明らかのように、溶媒、支持電解質、電極の形、材質、電解セルの構造などになんらかの工夫をほどこせば、無機物はほぼすべて検出可能となることが推定され、この検出法は非常に有望といえよう。

さらに、有機物の場合も同様にして検出可能な物質を推定できるが、その種類が非常に多く、ここではとりあげなかった。しかし、これもすべての電気化学的に活性な有機物に適用されよう。残念なことに、定電位クロマトリー自体いまだ未完成の分析法であるので、すべての電気活性物質の検出が直ちに容易になるとは考えていない。

(2) 検出器

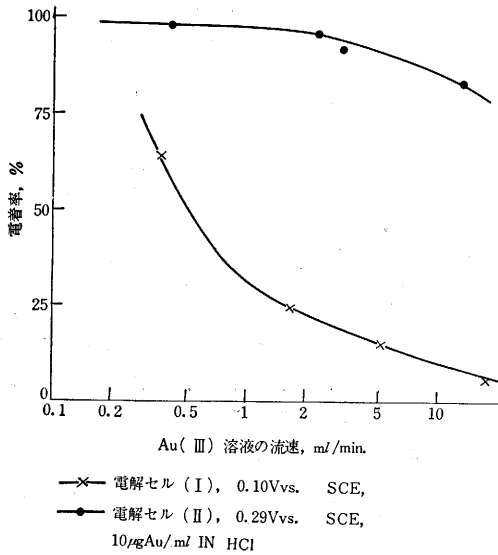
著者らは、図・2 に示されるいくつかの電解セルが発表される以前から液体クロマトグラフの検出器として 2 種類の電解セルを開発し、それらの特性を測定していた。この 2 種の検出セルを図・4 に示した。



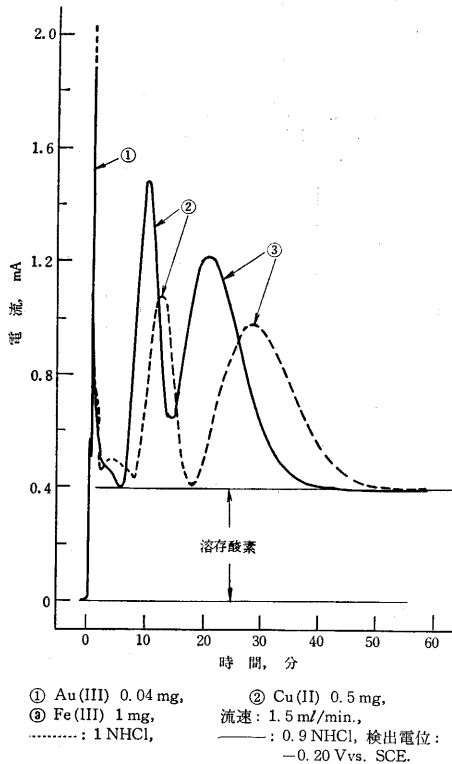
図・4 検出器

セル I は内径 2 mm のガラス管中に作用電極として 0.3 mmφ の白金線 30 cm を線状にまいて詰め (表面積 $\approx 2.8 \text{ cm}^2$), それに小さい白金線の対極と参照電極をとりつけたもの、またセル II は内径 12 mmφ のガラス管に 20 メッシュの銅製の網をうず巻状にまいて詰め (表面積 $\approx 140 \text{ cm}^2$), 対極の白金線との間に陽イオン交換膜を隔膜として設けたもので、ともに参照電極としては飽和カロメル電極 (SCE) を用いている。

定電位クロマトリーによって流体中の物質を検出するためには 100% の電流効率および電解率が得られることが望ましい。すなわち、目的物質は検出器 (電解セル) の入口から出口に至る間にすべて電解されればよい。そ

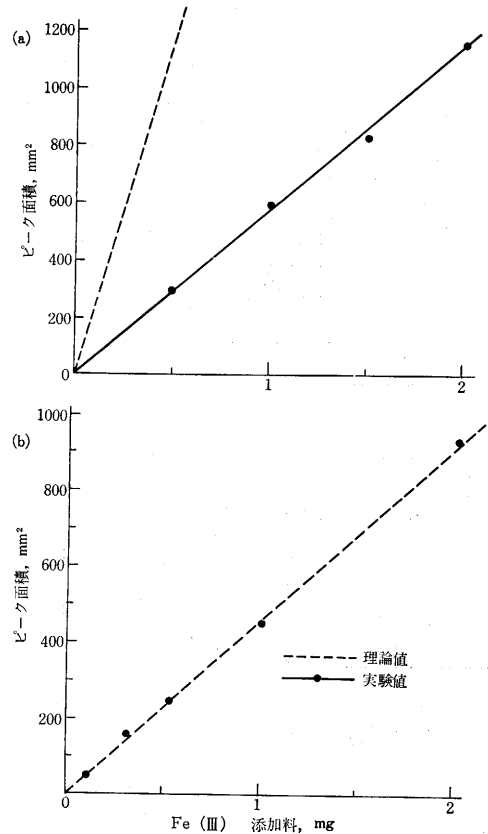


図・5 電着率におよぼす流速の影響



図・6 金、銅および鉄の分離

こで、セル I およびセル II について流速と電解率との関係を金の放射性同位体 ^{198}Au をトレーサーとして用いて調べた。この結果は図・5 に示したが、セル II を 1 ml/min 以下の流速で初めて検出器として用いることができることを示している。しかし、セル II に銅網のかわりに炭素布（東海電極製造 K K, CF-10）をのり巻状にかたく巻いて詰めて用いるとかなりの流速下でもほぼ 100% 電解され、これによって流体中の溶存酸素が



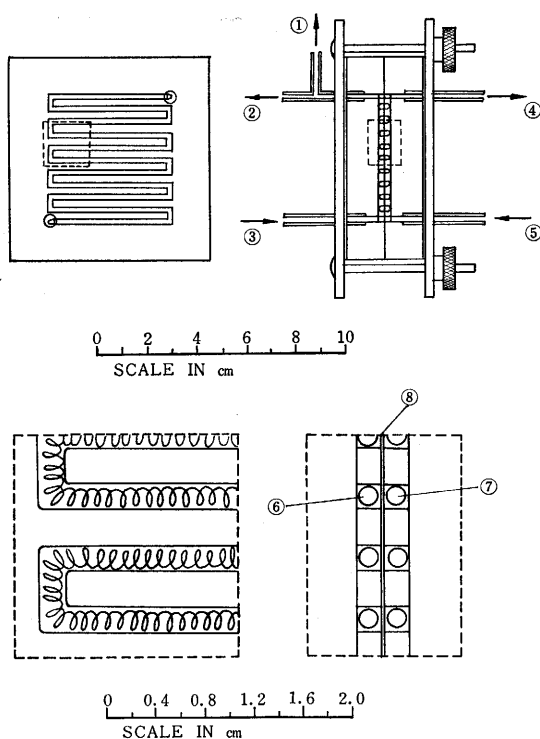
溶液: 1NHCl, 流速: (a) 1.5 ml/min., (b) 1.7 ml/min.,
 感度: (a) 0.44 $\mu\text{gFe(III)}/\text{mm}^2$, (b) 2.2 $\mu\text{gFe(III)}/\text{mm}^2$,
 検出電位: (a) -0.20 Vvs. SCE, (b) -0.30 Vvs. SCE,

図・7 検量線

99.7% 以上除去された。一方、セル I を用いても、イオン交換樹脂によって分離された金(III)、銅(II)、鉄(III)を検出できるその様子を図・6 に示した。そして、このときの鉄(II)の添加量を種々に変えて検量線を描き、セル I とセル II とを比較して図・7 に示した。セル I では 27% 程度の電解効率であり、その結果は少しばらついたが、検量線は直線となった。これは、クロマトグラフの検出法としてポーラログラフ法を応用したクロマトポーラログラフの著しく感度の高いものと考えられ、単なる検出の目的には十分使用できることを認めた。しかし、100% の電解効率を得られなければ、流速、温度などの変化の影響を受けやすく、先に述べた定電位クーロメトリーの種々の特長を十分に発揮できない。

(3) 検出限界

高感度を得られるということは定電位クーロメトリーの利点の一つであることはすでに述べた。最近では極微小な電流および時間を精度よく測定することは容易であるので、極微量の電流量も比較的正確に測定できる。たとえば、1 μA の電流で 10 秒間電解すると 10^{-5} クーロンの電流量が消費される。これは容易に測定できる量であるが、銀の量に換算するとわずかに 10^{-8}g (10 μg) で



①飽和カロメル電極 (SCE) へ ②試料溶液出口 ③試料溶液入口
④電解液出口 ⑤電解液入口 ⑥作用電極 (金線 0.3 mmφ, 5 m)
⑦銀-塩化銀電極 (対極または参照電極, 0.3 mmφ, 5 m)
⑧イオン交換膜 (隔膜, 陽イオン)

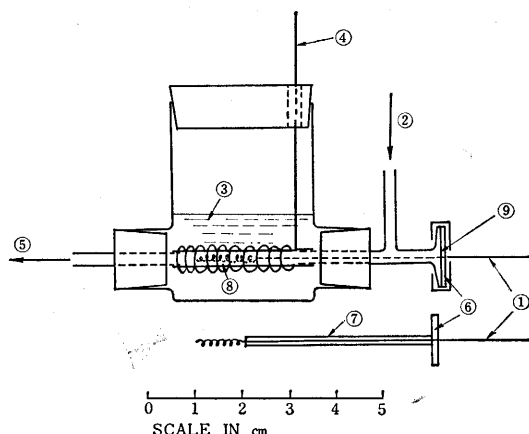
図・8 検出器 (電解セル (III))

ある。この程度の銀を他の分析法で定量することは非常にむずかしいとされている。しかし、定電位クーロメトリでは比較的容易に定量されるはずである。

一方、この程度の極微量は、電解に必要な電流値が非常に小さいので参照電極の電極表面積をある程度大きくし、しかも作用電極との間の抵抗を少なくすれば参照電極との間に一定電圧をかけることにより対極なしで容易に定電位電解できることが知られている。ゆえに、ノイズの少ない蓄電池を電源に使用でき、電位も比較的安定するのでポテンシオスタットを使用する方法より検出に対する妨害の要素は少ない。このことを考えて極微量用の検出器として図・8 に示す電解セル III を試作した。これによって極微量の銅イオンの検出を試みたのであるが、検出にさいして種々の問題点を解決した。

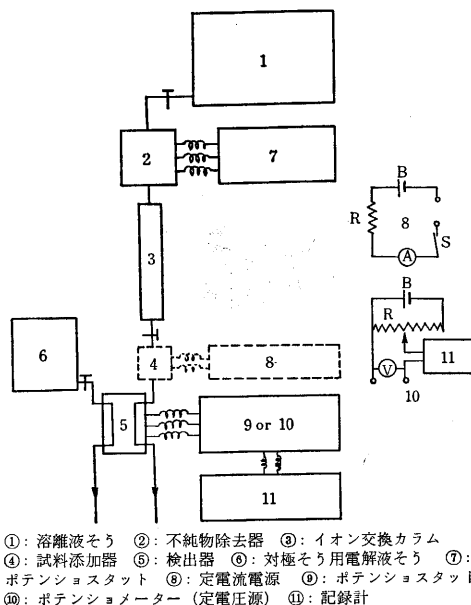
まず、溶離液中の溶存酸素が大きな妨害となることは図・6 から明らかである。そこで、溶離液は、カラムに入る以前にセル II に作用電極として炭素布を詰めた電解セル中を通し、溶存酸素を定電位電解することによって除去した。これによって他の電気活性不純物も除去されるが、7 ppm 程度に含まれる溶存酸素が、流速 1.4 ml/min のときに、99.7% 以上除去された。

次に、極微量溶液の調製法と、試料溶液中の、溶存酸素も含めて検出の妨害となる不純物の除去法が問題であ



①: 作用電極 ②: 溶媒 (溶離入口) ③: 飽和食塩水 ④: 銀-塩化銀電極 ⑤: 溶液出口 ⑥: シリコンゴム板パッキング ⑦: 作用電極被覆パラフィン ⑧: イオン交換膜チューブ ⑨: 試料口

図・9 試料添加器



図・10 液体クロマトグラフ装置の配置図

る。非常に希薄な溶液では極微量の成分は容器壁に吸着して数分間のうちに濃度が変化することが多い。また、窒素ガスを十分に吹き込んで溶存酸素を数 ppb 以下にすることは困難である。これらの問題を解決するために極微量の銅を一定量検出器中に送り込める試料添加器を試作した。この装置の略図を図・9 に示したが、目的物質を十分電着させた白金線または目的物質の金属線などを作用電極として試料口より入れ、定電流を一定時間流して一定量の目的物質を溶出させ検出器に送り込むようになっている。これによれば、目的物質は発生後直ちに検出されるから吸着による損失も少なく、また、他から検出の妨害となる不純物の侵入する恐れもほとんどない。この試料添加器は、液体クロマトグラフの装置 (装置の略図は図・10 に示した) の検出器の直前に置かれた。

表・6 銅 (II) の検出限界

銅添加量 (m μ g)	検出量 (m μ g)
46.5	46.3
37.9	37.3
25.0	26.1
20.7	20.6
15.5	16.2
12.1	12.9
12.1	12.5
7.8	8.0
3.5	3.5
2.9	2.7
1.8	0.5
1.8	0.7

検出電位: -1.0 Vvs. Ag-AgCl, 流速: 1.4 ml/min., 試料添加器の作用電極の充電量は, 銅 (II) の 5.1 m μ g に相当した。

作用電極として銅線を入れた試料添加器によって, 銅イオンの量を種々に変えて添加し, その検出を行なった。検出器に流れた電流は記録計に記録されるが, 記録されたピークの面積を求め銅の添加量と比較して表・6に示した。表・6 からは, 約 3 m μ g (3×10^{-9} g) まで定量可能であることがわかる。なお, 同様の実験で, この検出器を単に濃度計として用いる場合は 1 ppb ($10^{-7}\%$) まで比較的容易に検出できることもわかった。この検出限界は表・4 に示されている“比較的容易に検出できる物質”の大部分に適用されると考えられる。

(4) 二次定電位クーロメトリーによる検出例

一次定電位クーロメトリーによる検出は, これまでも多く行なわれてきたバッチ法による定電位クーロメトリーの実験結果から, 比較的容易であることが推定されるが, 二次定電位クーロメトリーの例はあまり多くは知られていない。そこで, セル III を用い, 表・5 に示されている銀を作用電極として用いて検出可能であると推定された物質についての検出を試みた。その結果は表・7 に示したが, ○印は検出されたことを, 一印は検出されなかったことを, そして空欄は実験しなかったことを示している。半分近いイオンが検出されていないが, これらの物質の大部分が酸性では解離が少なく, イオンとしての濃度も著しく小さくなることを案じ, 主として弱アルカリ性で検出を行なった。そのため, OH^- ($-\log S = 7.7$) による銀の溶出が $+0.3$ V (vs. SCE) 付近から著しくなり, 設定電位 E は $+0.24$ V に選んだので, (33) 式の E^* との差 $E - E^*$ の値が負になり検出されなかったのである。

検出された物質の大部分について検量線を描いたが, 銀作用電極表面が電解生成物の膜におおわれて, 有効な電極表面積が減少したためか理論値とは一致せず, 電解率が 100% に満たないことを示していた。しかし, Cl^- , CN^- , S^{2-} を除いて検量線はほぼ直線となった。先にも述べたように電解率が低くとも設定電位が十分であって, 反応が単一であれば検量線は直線となることから, Cl^- の場合は作用電極電位の不十分なことにより, CN^-

表・7 二次定電位クーロメトリーによる検出例 (作用電極: Ag, 検出電位: $+0.24$ Vvs. SCE)

イオン	$-\log S$ 値 (沈殿)	安定度定数 (錯体)			溶離液 (電解液)		
		$-\log \beta_1$	$-\log \beta_2$	$-\log \beta_3$	0.5M NaOAc pH=9.4	0.5M Na_2SO_4 pH=11.9	0.5M NaClO_4 pH=11.7
Br^-	12.31	4.15	7.1	7.95	○	○	○
BrO_3^-	4.28				—	—	—
Cl^-	9.75	2.9	4.7	5.0	○	○	○
CN^-	15.92		21.1	21.8	○	○	○
CO_3^{2-}	11.09						—
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	11.0				—		—
CrO_4^{2-}	11.95				—	—	
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$				13.1	○		○
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$					○		○
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	40.8				○	○	○
I^-	16.08	13.85	13.7		○	○	○
IO_3^-	7.51				—		—
MoO_4^{2-}	11.55				—		
PO_4^{3-}	15.84				—	—	—
S^{2-}	49.2	13.3	17.7 ($\text{Ag}(\text{HS})_2^-$)				○
SCN^-	11.97	7.6	9.1	10.1	○	○	○
SO_3^{2-}	13.82				—		—
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		8.82	13.5		○	—	○
VO_3^-	6.3						—
WO_4^{2-}	11.26				—		—
EDTA		6.0	7.3		—	—	○
GEDTA					—		○
グリシン		3.3	6.8		—	—	○

は、 AgCN 以外に $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ の生成により、また S^{2-} の場合は AgHS , $\text{Ag}(\text{HS})^{2-}$ の生成によって検量線が曲がったことが推定された。

4. 結 言

以上のことから、この検出器（電解セル）は、クロマトグラフの検出器として十分に使用できるばかりではなく、流体クロマトリー²²⁾として電極反応の機構の解析にも役立ち、さらに改良して希薄溶液中からの電気活性物質の採取、除去¹⁷⁾そして酸化器、還元器¹⁸⁾として有機物、無機物の選択的な酸化、還元を用いることもでき、今後の用途は実に広くその発展が望まれる。

(1966年1月11日受理)

文 献

- 1) 高田, 武藤: 分析化学, **14**, 453 (1965).
- 2) 高田, 武藤: 分析化学, **15**, 269 (1966).
- 3) 高田, 宮下, 津田, 武藤: 分析化学投稿中.
- 4) G. Johansson; Talanta, **12**, 163 (1965).
- 5) G. G. Grower; Am. Soc. Testing Materials Proc., **17**, II, 129 (1917); Chem. Abstr., **12**, 256 (1918).
- 6) たとえば, J. J. Lingane, L. A. Small; Anal. Chem., **21**, 1119 (1949).
- 7) L. Meites; J. Electroanal. Chem., **7**, 337 (1964).
- 8) 田中: 分析化学, **6**, 482 (1957).
- 9) 田中: 分析化学, **6**, 617 (1957).
- 10) 高田, 武藤: 分析化学, **14**, 259 (1965).
- 11) 田中: 分析化学, **6**, 409 (1957).
- 12) 田中: 分析化学, **6**, 477 (1957).

- 13) A. J. Bard; Anal. Chem., **35**, 1125 (1963).
- 14) E. L. Eckfeldt; Anal. Chem., **31**, 1453 (1959).
- 15) T. C. Wherry, D. D. DeFord; Control Eng., **5**, No. 3, 115 (1958).
- 16) E. L. Eckfeldt, E. W. Shaffer; Anal. Chem., **36**, 2008 (1964).
- 17) J. Molnar; Magy. Kem. Folyoirat, **63**, 504 (1962); Chem. Abstr., **58**, 9843c (1963).
- 18) W. J. Blaedel, J. H. Strohl; Anal. Chem., **36**, 1245 (1964).
- 19) 藤永, 高木, 岡崎: 工業化学雑誌, **67**, 1798 (1964).
- 20) D. K. Roe; Anal. Chem., **36**, 2371 (1964).
- 21) A. Hickling; Trans. Faraday Soc., **38**, 27 (1942).
- 22) J. A. Shropshire; J. Electroanal. Chem., **9**, 90 (1965).

参考文献

1. 波多野博行: 分析化学, **12**, 301 (1963).
2. 田村善蔵: 分析化学, **14**, 998 (1965).
3. D. D. DeFord: Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Vol. 4, p. 2475~2531 (1963), Interscience.
4. H. L. Kies; J. Electroanal. Chem., **4**, 257 (1962).
5. J. J. Lingane; Electroanalytical Chemistry, 2nd ed., (1958), Interscience.
6. L. Meites: Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. 1, 3rd ed., p. 3281~3333 (1960), Interscience.
7. G. A. Rechnitz: Controlled Potential Monograph on Analysis, Analytical Chemistry, Vol. 13, (1963), Pergamon.
8. 高橋武雄: 微量電気分析法 (新分析化学講座, 2) 第2章 (1960), 共立出版.
9. 電気化学便覧 (1964), 丸善.



次 号 予 告 (4 月 号)

解 説

アイソトープ工業利用における最近の進歩……………加 藤 正 夫

風路つき試験水槽の特性……………田 宮 真
渡 辺 弥 幸

速 報

水晶発振子が薄膜回路基盤をかねる超小型水晶発振器……………尾 上 守 夫

Cu—Co 合金の時効について……………西 川 精 一
小 林 繁 美

電極反応を用いるメタクリル酸メチルの重合……………妹 尾 学
金 子 雄 治
早 野 茂 夫
山 辺 武 郎

カオリン鉱物のアルカリ処理による分子ふるい作用を有する沸石の生成……………福 田 義 民
高 西 橋 村 陽 浩 一