

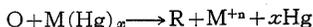
溶存酸素の連続ポーラログラフ分析法

“Continuous Determination of Dissolved Oxygen in Water by Polarography”

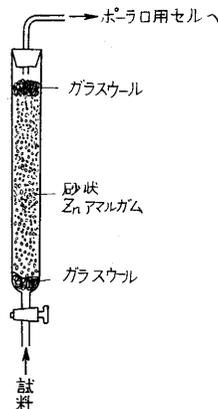
高橋 武雄・桜井 裕

溶存酸素の定量法として、ウインクラー法が最も早くから用いられ、現在でも基準的な酸素定量法として採用されているが、その操作法は比較的複雑で熟練を要し、その測定法の自動化、連続化には不適である。昨今、溶存酸素やガス中の酸素の自動および連続測定が工業上要求されているが、比色法やポーラログラフ法はこの目的に適した分析法である。溶存酸素はポーラログラフにおいて酸素波として早くから注目され、その定量法としては滴水水銀極や白金などの固体陰極を用いて溶存酸素の拡散電流を直接測定する方法があったが、最近では半透膜を通して拡散してくる溶存酸素の還元波を測定するすぐれた方法も開発された。本速報は溶存酸素を亜鉛アマルガムで還元する際生ずる溶出 Zn^{2+} の還元波高から間接的に溶存酸素を定量しようとするものである。

金属アマルガムは還元剤として広く利用され、その反応は



のように酸化体 O が金属アマルガムで還元体 R に還元されると同時に当量の



第1図 Jones 還元器

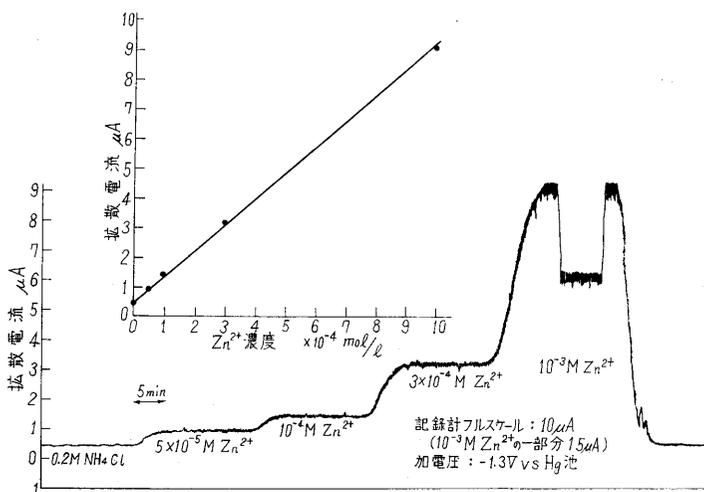
金属イオン M^{+n} が遊離される。金属アマルガムの分析化学への応用としては次の二つがあり、その一つは被定量成分を酸化滴定しやすい形に還元する方法と、もう一つはアマルガムからの溶出金属イオンを定量して間接的に酸化体の定量を行なう方法とがある。ここでは後者の方法を利用した。

金属アマルガムの還元力の強弱は、その金属の種類によって定まるが、そのほかに溶液の組成によってもある

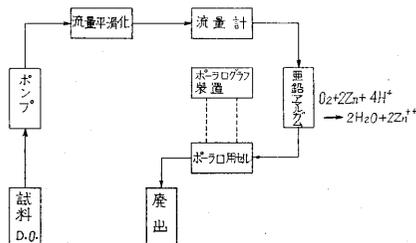
程度変化する。本報では最も広く利用され、かつ還元力の強い亜鉛アマルガムを第1図のような Jones 還元器の形で使用した。したがって、 Zn^{2+} の拡散電流を測定することになる。第2図は0.2M 塩化アンモニウム中の $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} M$ 硫酸亜鉛の連続ポーラログラフの記録例、および亜鉛濃度と拡散電流との関係を表わすものである。加電圧は水銀池に対して $-1.3V$ 、液の流量速度は $9.0 ml/min$ 、液温 $23^\circ C$ である。この範囲の亜鉛濃度では亜鉛濃度と拡散電流との関係がほぼ直線的な比例関係になっている。また再現性も良好であった。

装置の概略は第3図のように試料送液装置、流量計、還元装置、および亜鉛イオンの検出用ポーラログラフ装置よりなる。

還元装置は第1図のような内径 $14mm$ 、全長 $300mm$ のビュレット状容器の底にガラスワールをしき、その上に砂状アマルガムを充填し、さらにその上にガラスワールを置いた筒状のものである。ポーラログラフ装置は横



第2図 亜鉛イオンの連続ポーラログラム



第3図

河電機製作所の直流型のものを使用した。電解セルは第 4 図に示す。

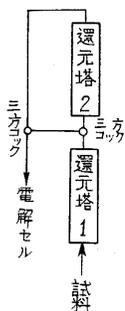
亜鉛アマルガムは還元力が強力であるが、そのため水素イオンをも還元し、亜鉛イオンを溶出しやすい。よって 0.01N と 0.005N 硫酸、および 4 種類のクエン酸塩系の pH 緩衝液を用いて pH による

影響を調べてみた。各液とも空気を 1 時間通して空気を飽和したものと、窒素ガスを 1 時間通して脱空気を行なったものとの 2 種類について行なった。各液とも還元塔の下部より約 20 ml/min の速度で通し、10~15 min 後の上部より出てくる液の一部をポーラログラフにかけたところ、その波高は第 1 表のようになった。クエン酸塩系溶液はそのままポーラログラフにかけたが、硫酸溶液は流出液 10 ml に 1 M 塩化カリウム溶液 50 ml を加えてポーラログラムを求めた。よって第 1 表の硫酸溶液

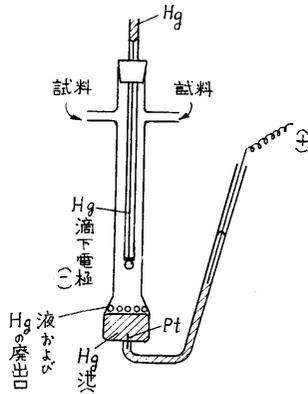
第 1 表 pH による溶出亜鉛の影響

溶 液 の 種 類	脱空気液の波高 (μA)	空気飽和液の波高 (μA)
0.01 N H ₂ SO ₄	2.40	7.65
0.005 N H ₂ SO ₄	1.50	6.99
pH 2.8 クエン酸塩系液	1.20	5.93
pH 4.5 "	0.38	3.77
pH 4.9 "	0.41	4.20
pH 5.5 "	0.38	3.80

の場合の波高は測定値を 6 倍した値を表わした。第 1 表において pH 4.5 以上のものは、ほぼ一定した波高を示すが、pH 2.8 以下のものは pH の低いものほど波高が高い。これは水素イオンの還元に基づく亜鉛イオン量の



第 5 図



第 4 図 連続ポーラログラフ用セル

増加を示すものと思われる。

次に第 5 図のように、還元塔 1 個に溶液を通した場合と、還元塔 2 個に通した場合とを比較検討した。試料にクエン酸、酢酸、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムの各 0.1 M 溶液を使用した。各溶液はあらかじめ空気で飽和しておき、その液を 1~2 時間、20 ml/min の速度で還元塔に通し出てくる液を 5~10 分ごとに採取し、それをポーラログラフにかけ亜鉛の波高を求めた。第 2 表はその結果である。

第 2 表

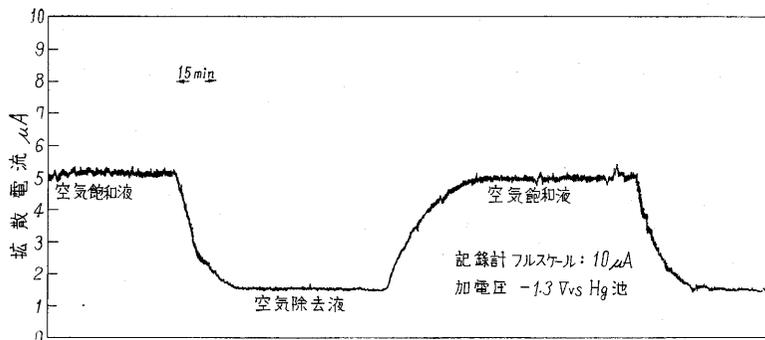
溶液の種類	pH	還元塔 1 個に通した時			還元塔 2 個に通した時		
		採取回数	波高 (μA)	標準偏差 (μA)	採取回数	波高 (μA)	標準偏差 (μA)
0.1M (NH ₄) ₂ SO ₄	5.56	9	4.59	0.11	7	4.72	0.12
" NH ₄ Cl	5.00	12	4.72	0.05	7	4.74	0.16
" 酢酸	2.86	9	7.77	0.55	7	11.41	0.58
" クエン酸	2.02	10	7.05	0.47	11	11.51	0.73

気圧 760 mm の空気で飽和した水 1 l 中に含まれる酸素は 23°C において 6.36 ml (標準状態において) であり、これは Z_n²⁺ に換算すると 5.36 × 10⁻⁴ M に相当する。またこの値は Z_n²⁺ の波高にして 5.0 μA にあたり、第 2 表の硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムの場合とはほぼ一致する。しかも還元塔を 1 個通る場合の波高と還元塔 2 個通る時の波高とがほとんど一致しているので、溶存酸素のみが還元塔 1 個ではほぼ完全に還元され、当量の Z_n²⁺ を溶出すると思われる。酢酸、クエン酸の場合はかなり水素イオンが還元されているようである。

最後に 0.2 M 塩化アンモニウム溶液の空気飽和溶液と窒素ガスにて脱空気した溶液との連続測定記録例を第 6 図に示す。試料液の流速は 9 ml/min、加電圧は水銀池に対して -1.3 V である。

なお、亜鉛アマルガム層の大きさ、流量の大きさなどによる影響および装置的改良については別途報告する予定である。

(1962 年 7 月 11 日受理)



第 6 図