

# ポーラログラフ測定における溶存酸素の除去について

菊池 真一・本多 健一

溶液中に溶解したいいわゆる溶存酸素(以下 D.O. と略す)は、ポーラログラフ的に活性であり滴水水銀電極、或は白金微小電極により還元波を生ずる。これは目的とする被検物質の還元波に対し妨害波となり、このため通常ポーラログラフ測定にあつては事前に試料溶液から D.O. 除去の操作を必要とする。この操作のために費される時間と労力は全測定に要するそれに比し少なからぬ割合を示し、多数試料の処理能力及びその迅速性に大きな影響を及ぼすものである。しかしながら本操作はポーラログラフ研究に必然的に伴うものとして最早受け入れられているので、上記の意味においての反省は比較の見過されているように思われる。この見地に立つて溶存酸素のポーラログラフ的挙動及びその除去法につき、筆者等の実験結果を附加して概括して見たい。

## 1. 溶存酸素に関するポーラログラフ的知見

言うまでもなく D.O. 量は相接する空気中の酸素の分圧に比例し、又温度の函数である。参考のため各種濃度の塩類溶液中及び有機溶媒中の D.O. 量を掲げて見る。

ポーラログラフ測定において溶液中に溶解した酸素は、ポーラログラフ活性で被検物質の還元波に対して妨害波となる。溶存酸素についてポーラログラフ的知見から考察し、その除去法について不活性ガスを通す物理的方法と、還元剤による化学的方法を試験し、特に亜硫酸ソーダ添加による除去法について定量的な検討を加えた。

第 1 表 米国油田鹹水中の D.O. (26°C)

溶 液 組 成	D.O. (mg/l)
3% NaCl	2.68
5% "	6.27
10% "	3.41
20% "	1.85
5% MgCl <sub>2</sub>	5.88
10% MgCl <sub>2</sub>	1.53

第 2 表 各種有機化合物中の D.O. (25°C) (2)

種 類	D.O. mg/l.
メ タ ノ ール	39
ベ ン ゼ ル	30
イ ソ オ ク タ ン	54
ガ ソ リ ン	22~19

表に見るように水溶液系の D.O. は大体 10 mg/l (6×10<sup>-4</sup>M/l) 以下であるが、有機溶媒は水溶液系のおよそ 10 倍程度の D.O. を有する故酸素除去には特に注意を要する。

さて滴水水銀電極による D.O. の還元波を第 1 図に示す、

### 研究解説

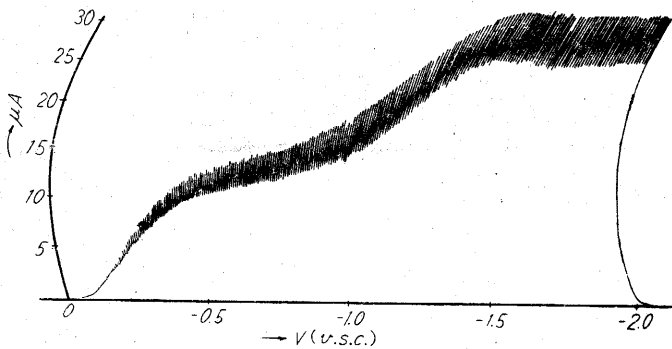
ポーラログラフ測定における溶存酸素の除去について.....	{ 菊池 真一..... 1 本多 健一..... 1
尿素附加物による脂肪酸の分離.....	浅原 照三..... 5
電子管式アナログ・コンピュータ.....	野村 民也..... 9
二種の新耐寒性可塑剤の製造研究.....	石井 義郎..... 14

### 研究速報

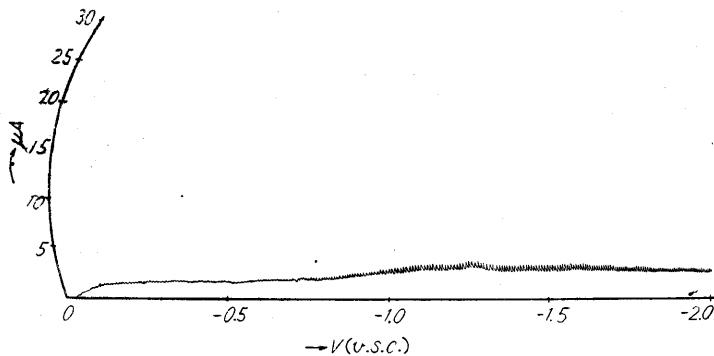
不凍液としてのレブリン酸ソーダ溶液の性能に関する基礎研究.....	{ 岡 宗次郎..... 20 武藤 義一..... 20 栗原 鎮夫..... 20
有機溶媒中の遊離硫黄のポーラログラム.....	早瀬忠次郎..... 21
コーンワインダの高速化に関する研究.....	荒井 宏..... 22

### 生研ニュース

ペン記録式ポーラログラフの実用化.....	23
新しいテレメーター方式の現場実験.....	23
流体変速機性能実験装置.....	23
電波障害の基礎実験.....	23
部外活動.....	24

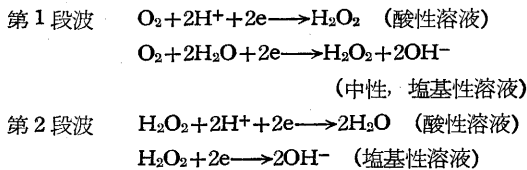


第 1 図 I



第 1 図 II

I は 0.1 N LiCl 含有メタノール, II は Sørensen's glycolic 緩衝溶液である。図に見るように D.O. の還元波は,  $-0.1$  V (v.s.c.) 附近の第 1 段階波と  $-0.5 \sim -1.3$  V に表われる緩上昇の第 2 段階波とより成り, その現われる電圧範囲は相当広範囲である。波形は水溶液, 非水溶液系にかかわらず大体同様であるが波高は D.O. 量に比例して対応する, 半波電位は一定でなく溶液組成に応じて一定の範囲内で多少の変動を見る。電極反応機構は次の通りである。

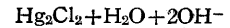
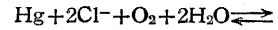


次にこのような D.O. の存在がポーラログラフ測定に及ぼす障害についてまとめてみる。

- (1) 上述のように酸素波は広範囲の電位にわたって生ずるからこの範囲で還元される物質の波形を分明し難くする。
- (2) 反応機構に見るように電極面近傍において第 1 段階, 第 2 段階共に  $H^+$  の減少, 或は  $OH^-$  の増加を来す。であるから, 非緩衝溶液では pH の増加を示し, 又金属水酸化物を生じて沈澱することがある。又これ等酸素の還元生成物は共存物質の還元反応に影響を及ぼしていわゆる exaltation による誤差の原因となる。

(3) 水銀プール陽極を使用する場合は特に注意を要する。

すなわち  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ , 等が共存する時は次式のような反応により



水銀を酸化し, 可溶性水銀塩, 或は錯塩を生ずることがある。なお各種の影響があり D.O. 除去が必要とされる訳である。

## 2. 溶存酸素の除去

定性ポーラログラフの場合には別として, 定量の場合には D.O. 除去は定量精度に重大な誤差を生じない程度に, すなわち被検物質の波の分明度に大きな影響を及ぼさぬ程度まで除去すれば充分である。始めに述べたように本操作は測定の迅速性に大きな影響があるからよく試料溶液の条件に即した除去方法, および時間を費すべきであると考え。例えば所期の波が酸素波よりさらに卑の電位に出るアクリルニトリルの場合<sup>(3)</sup> 二つの酸素波の中間に波の出るニトロベンゼンの

定量<sup>(4)</sup>, 過酸化水素の定量<sup>(4)</sup> (酸素の第 2 段階波と一致するからブランクとの比較による) 等 D.O. を除去しない場合の実験例がある。又被検物質がほぼ  $10^{-3}$  M/l 以上の濃度の時は, この還元波に対する酸素波の波高は可なり小さく除去操作は簡単ですむ。これに対し濃度  $10^{-5}$  M/l 以下の時は, 酸素波は相対的に大となり, 殊に残余電流と合併しはなはだ目的物の波形の分離度を悪くするから, このような時は相当徹底的に D.O. の除去を要する。さて具体的に D.O. 除去をするには不活性ガスの通過による物理的方法と還元剤による化学的方法とがある。

### (1) ガス通過による方法

最も一般的方法であり今さら多言を要しない。使用ガスとしては水素, 窒素, 又時に炭酸ガスが使用される。Henry の定律により通過ガス中の極めて低い酸素の分圧と平衡に達するまで D.O. は除去されて行く, この方法は溶液組成に何等影響を残さないのが利点である。他面欠点としては (i) 被検物質が揮発性の時, 或は揮発性 solvent を含む溶液の時これ等が通過ガスと共に揮発してしまう重大な影響がある。このため予めガスを予備被検液を通過させてこれ等揮発性物質と平衡に保たしておく必要がある。(ii) ガス通過後の試料溶液は空気から遮断して測定せねばならない。

ガス通過法に依る D.O. 除去の効率はガスの純度, 試料溶液の D.O. 量により異なるので, ガス通過量, 通過時間を以て定量的に述べることは困難である。一例として

はなはだ不明確な表現であるが、0.1 N KCl 溶液に市販窒素を毎秒通過する泡の数 4 の割合で通した時の D.O. 減少を第 3 表に示す。

第 3 表 (9)

窒素通過時間 (min)	0	5	10	15	20	30	40	60
酸素の波高 ( $\mu A$ )	61.0	31.7	18.0	8.87	3.55	1.40	0.94	0.79

筆者等は市販ポンベ充填窒素を使用しているが、そのまま通過させて 3~5 分で酸素波の波高は約 1/50 に減少する。非水溶液系試料の場合には、ピロガロール洗滌窒素を使用しておよ 10 分以上を要した。ガス洗滌にはピロガロールアルカリ溶液が普通であり、完全にガス中の酸素を除去するには加熱した銅上の通過、或は硫酸第一クロム、又硫酸バナジン溶液<sup>(6)</sup>による洗滌が推奨されている。

(A) 水素……わが国では最も広く使用されている。発生源には Kipp の装置、水電解法 (Ni/20%NaOH//20%NaOH/Ni)、内部電解法 (Hg-Zn/HCl/Pt 電池の両極を短絡する) があり、又ポンベ水素も使用される。内部電解法、水電解法を除いては不純物捕集の洗滌を要する。

(B) 窒素……市販ポンベ窒素でもかなり純度が高い。ピロガロール、アルカリ液で洗滌すれば充分である。爆発等の危険がないので狭い室内の使用に安心感がある。

(C) 炭酸ガス……比重が空気より重いので通過後空気に開放したままでも酸素溶解の恐れがなく測定できる利点がある。但しアルカリ、中性溶液では pH を減少させるから使用できる試料は酸性に限られる。

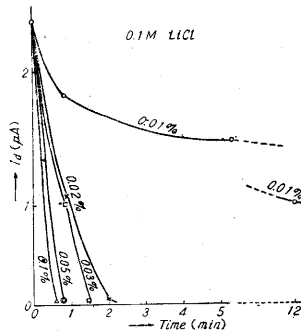
(2) 化学的方法

還元剤を添加して化学反応により酸素を除去する方法である。このような添加物に要求される条件は a) 試料溶液の組成変化を最少限に止めるため、極めて微量の添加で有効に D.O. を除去すること。b) 該物質自身が滴下水銀極により還元波を生じないこと。c) D.O. のみと撰択的に反応し、被検物質等を還元しないこと、

実際にこのような条件を満足するものとしては現在のところ亜硫酸ソーダのみが知られているに過ぎない。以下亜硫酸ソーダ使用の場合のみについて述べる。

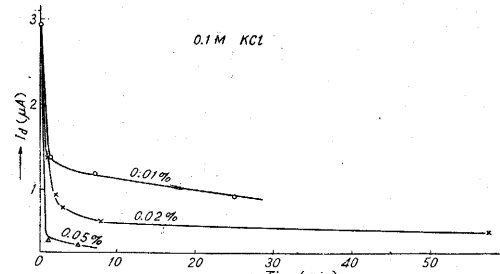
この方法の利点としては a) ガス通過のような面倒な操作がない、b) 試料を空気に開放したままに放置できる、これは特に廻転白金電極使用の場合開放電解槽が使用できるので便利である。欠点としては a) 厳密な定性分析では、例え微量でも添加物による溶液組成の変化、従つてイオン強度、pH の変化が半波電位に及ぼす影響を検討しておく必要がある。b) 酸性溶液では  $-0.6 \sim -0.7V$  (v.s.c.) 付近に  $HSO_3^-$  イオンの還元波を生ずるから使用できない。しかしながら後述するように筆者等の実験の結果、従来使用不可能とされていた酸性側にも D.O. 除去作用は充分認められることが明かとなった。

亜硫酸ソーダ添加による D.O. 除去の効率については従来定量的知見に極めて乏しいので、筆者等が各種の中性塩溶液、アルカリ溶液、緩衝溶液、メタノール混合溶液に、種々の濃度に亜硫酸ソーダを加えた場合の D.O. 減少量及びその時間的変化をポーログラフ法により実測したので、その結果を以下図示する<sup>(7)</sup>。各図とも縦軸は酸素の波高電流値 ( $\mu A$ )、横軸は亜硫酸ソーダ添加後の時間をとつてある。又各曲線上の数值は亜硫酸ソーダ濃度を示す。この実験は D.O. の相対的变化量を知るのを目的としたので、D.O. の量を現わすのに波高を以てしたが、これは直接酸素濃度に比例するものである。なお波高としては  $-0.5V$  (v.s.c.) における酸素第 1 段階の拡散電流値を採用した。

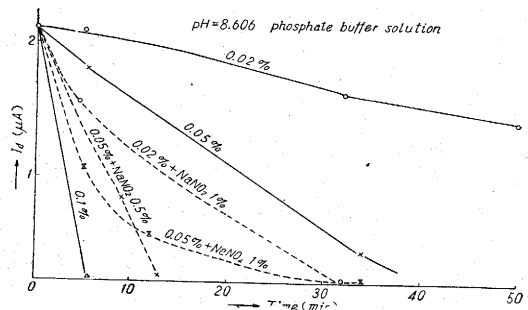


第 2 図

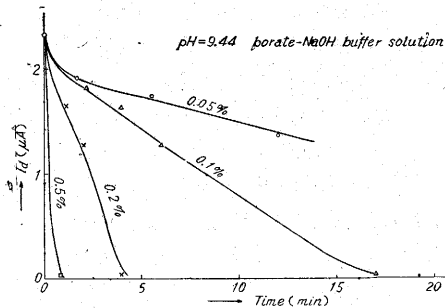
個々の溶液における D.O. 吸収率は図にて明かであるが、今これ等の結果を総括すれば a) 亜硫酸ソーダの D.O. 吸収率は中性塩溶液が最大であり以下 pH の増加と共に低下する。今亜硫酸ソーダ添加後 5 分以内に D.O. 量が約 1/50 になる場合を実用規準にとれば、要求せられる亜硫酸ソーダ濃度は 0.1 M LiCl で 0.02%，0.1 M KCl は 0.05%，pH=8~9 緩衝溶液では 0.1%，pH=9~12 の緩衝溶液は 0.2% と増加し、0.1 N NaOH は 0.3% を要する。



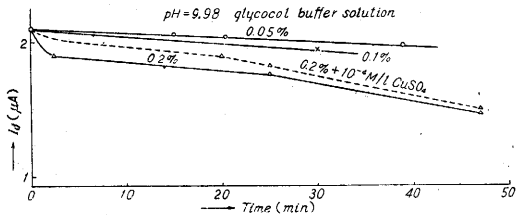
第 3 図



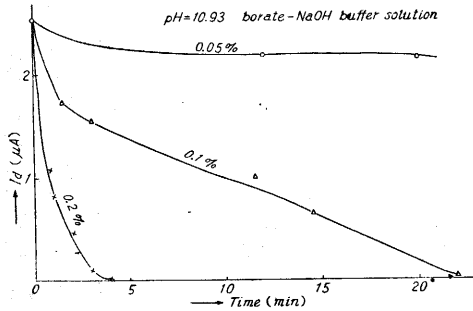
第 4 図



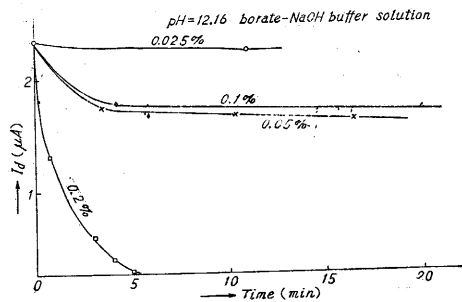
第 5 図



第 6 図

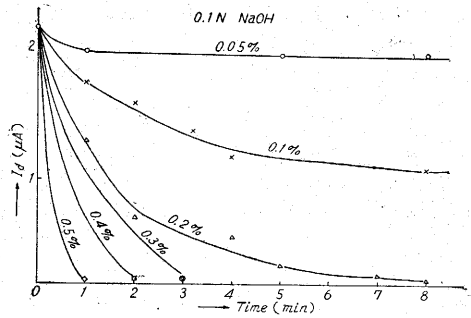


第 7 図

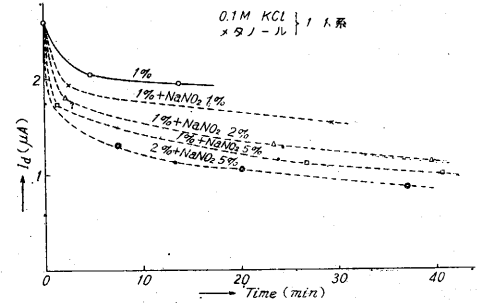


第 8 図

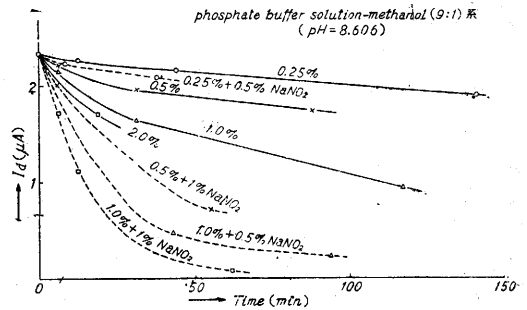
b) 亜硫酸ソーダと酸素との反応には各種の正及び負触媒が報告されている。正触媒としては二、三の金属イオン、亜硝酸ソーダ等があり、これ等の内ポーラログラフ的に不活性な亜硝酸ソーダを併用した例が第4, 6, 10, 11図に示してある。すなわち亜硝酸ソーダ1%の添加により亜硫酸ソーダの D.O. 除去能率は約 2 倍に増加する。被検物自身が正触媒となるようなもの、例えば  $\text{Cu}^{++}$  等の定量には亜硫酸ソーダの使用は特に良好であると考えられる。負触媒としてはメタノール、グリコール、 $\text{Pb}^{IV}$  等があり、メタノール、グリコールの例は第 6, 10, 11図に示され、D.O. 吸収は非常に悪くほとんど実用性がない。



第 9 図



第 10 図



第 11 図

c) 先にふれたように従来使用不可能とされていた酸性側でも D.O. 吸収は行われる。被検物質の還元波が  $\text{HSO}_3^-$  のそれ (-0.6~0.7V) よりも貴の電位に生ずるものであれば実用できる、白金廻転電極使用の場合には水素の発生は著しく貴になるから、 $\text{HSO}_3^-$  の還元波は特に妨害とならず本法の使用が良好となる。

以上酸素除去法の概要を述べたが、個々の試料の条件に応じた適切な方法を選べばポーラログラフ測定の迅速化に裨益するところ少なくないものがあると思ずる。

(1953. 3. 12)

文 献

- (1) G. A. Marsh, Anal. Chem., **23**, 1427 (1951).
- (2) M. E. Hall, *ibid.*, **23**, 1382 (1951).
- (3) 丸山, 昭27, 日化会年会発表
- (4) Heyrovsky, "Polarographisches Praktikum", (1948).
- (5) I. M. Kolthoff and H. A. Laitinen, Science, **92**, 152 (1940).
- (6) L. Meites and T. Meites, Anal. Chem., **20**, 984 (1948).
- (7) 菊地, 本多, 金, 昭27, 電化会名古屋討論会発表