

ペン記録ポーラログラフ

菊池真一* 仁木栄次** 本多健一***

1. 緒 言

ポーラログラフはチェコスロバキヤの Heyrovsky と日本の志方益三博士がはじめて装置をつくられてからわずか 27 年にしかならないが、いまでは分光分析とともに迅速分析法に確固たる地位を占めるに至つた。すなわち金属地金の分析から有機化合物の分析にいたるまでその応用される方面はきわめて広範囲におよんでいる。ポーラログラフは第 1 図のように水銀

滴下陰極を目的の試料溶液の中に入れ、広い水銀陽極との間に次第に増加する電圧を負荷し、微少な電流の変化を回転円筒に巻いたプロマイド紙にえがかしめ、第 2 図のような図を得て、図の電流の急に増加する所の電圧は分解電圧に相当し、この電流の中心に相当する電位を半波電位といふ、この位置から物質の種類を知り、曲線の一番

上のいわゆる拡散電流と一番下の残余電流との差を波高といふ、この値から物質の量を知るといふことはいまでは誰も知つていることである。

かくしてポーラログラフは元来両極にかゝる電位が自制的に変化し、電流の変化が自記されるので迅速分析に便利であるが、プロマイド紙に反射鋭感電流計の指針を記録するので半暗室を必要とし、かつプロマイド紙を現像しなければならない。それでこの微小の電流を増幅してペン記録せしめる方法が行われることになつた。アメリカの Sargent, Leeds & Northrup などはこの方式である。こういうペン記録式をさらに大別して直流増幅記録電流計式と、記録電位差計式に分けることができる。

前者は週期が短く、自記記録計は低廉であるが記録した坐標が直角でなく、後者はこれが直交軸になる利点がある。

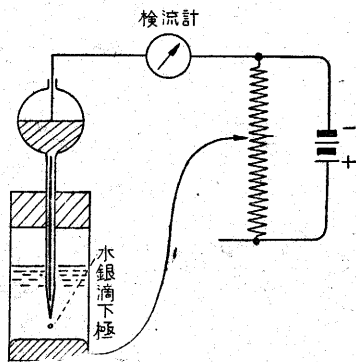
ペン記録ポーラログラフはいずれの方式でも記録を時々刻々観察することができるから品質管理を行うには便利であるし、かつ暗室を要せず明るい所で行うのも便宜である。経費もプロマイド紙に比して記録紙ははるかに廉価である。東京大学生産技術研究或においては日本ではじめてこの両種のペン記録ポーラログラフを試作し実用化したので、つぎにこれらについてのべる。

2. 直流増幅方式による自記ポーラログラフ

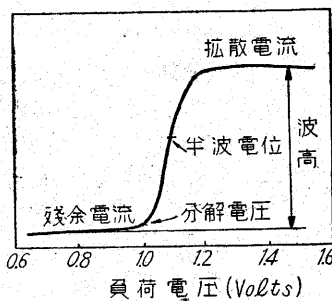
当所菊池研究室においては先に自記電位滴定用に設計した直流増幅器に前段増幅器を附してポーラログラフを自記させることに成功したが⁽¹⁾、さらに新しく専用の交流を電源とする直流増幅方式による自記ポーラログラフを試作し⁽²⁾、すでに研究に使用し成果を収めつゝある。

A. 構造および性能

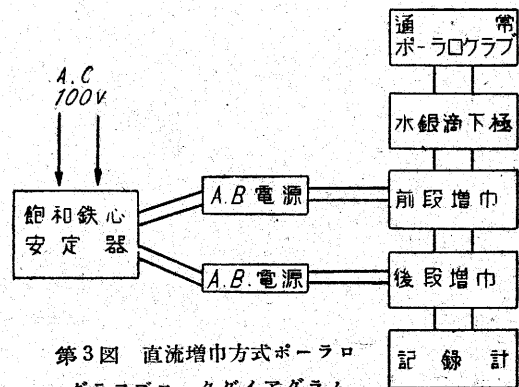
記録方式の原理は第 1 図のように通常のポーラログラフ回路において水銀滴下電極と直列に入る処の、検流計の代りに定抵抗 R を挿入し、電解電流 I が流れた場合に生ずる電圧降下 IR を増幅して記録電流計に書かすことによるものである。この方式は別述の電子管式自動平衡記録方式と異り差動式ではないので、指示の安定性入力と指示との間の直線性等が必要であり、これらが増幅器の性能上に強く要求されるのである。すでに直流増幅器としては専門真空管によりかつ電池を A.B. 電源として高感度の性能を有するものが各種報告されているが⁽³⁾、この装置は実用真空管を使用し、かつ A.C. 100 V を電源として超安定な結果を得ている点が特徴である。



第1図 ポーラログラフ装置



第2図 ポーラログラフ図



第3図 直流増幅方式ポーラログラフブロックダイアグラム

* 所員, 教授 ** 所員 助教授 *** 大学院特別研究生

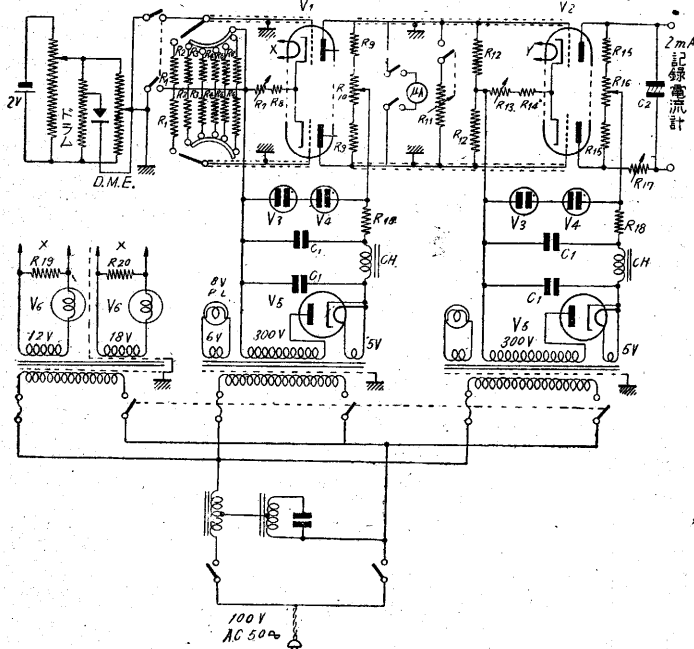
この方式のブロックダイアグラムは第3図に示され、増幅器の配線図は第4図に示される。すなわち入力抵抗は初段増幅管のグリッドに入り、これに生ずる電圧降下は6SL7GT(V₁)と12SN7GT(V₂)によって二段増幅されて記録電流計に入る。入力抵抗はR₂~R₆(それぞれ600Ω, 1kΩ, 2kΩ, 6kΩ, 10kΩ)の5種が切換スイッチにより撰択され、その場合の記録電流範囲は各100μA, 60μA, 30μA, 10μA, 6μAである。最高電流感度は入力抵抗10kΩの場合で、0.1μAの入力に対し十分指示をなし得る。記録計が全目盛を振れた場合の入力抵抗による電圧降下は60mVであり、よつて電圧増

幅度は約200倍、電力にして約60d.b.となる。入力に対する増幅度は略一定であり、出力指示の直線性は充分得られている。製作後一年の経時変化は何等認められず、よつて電流基準スケールは一度作つて置けば充分である。入力抵抗10kΩの場合の電流目盛および電圧目盛を実例により第5図に示す。

つぎに増幅器の安定性はさきに述べたように最も重要であり、ことにわが国のように不良な電源状態においては細心の対策を要する。その方策としてはつぎの如きものがある。すなわち(1)電源に対しては飽和鉄心型安定器を用い、(2)B電源には定電圧放管V₃, V₄により(3)フィラメント電流は安定抵抗管V₆により安定化してある。(4)さらに増幅管のブリッジ式組合せに依りE電源の変動の影響を防いである。そのarmとなる真空管は同一特性のものが必要であり、よつて双三極管を使用し特性の同一のものを特に撰択して使用してある。前後段共ブリッジ式であり(5)B電源は各段別個のトランスより取つてある。以上総合しての安定度はA.C.電源70~120Vの間で全目盛の1~2%以下であり、瞬時変動は最高3%であつた。

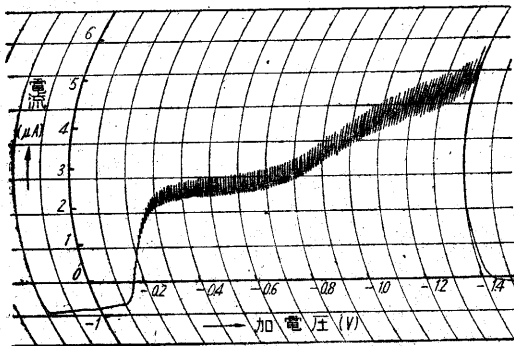
つぎに操作法は入力調節は切換スイッチに依るR₂~R₆の撰択によつてなされ、増幅器感度はR₁₁, およびR₁₇によつて調整され、R₁₀及びR₁₆によつてそれぞれ粗零点、精密零点調節が行われる。

記録計 横河電気製2mA記録電流計を使用している。内部抵抗6kΩ, 半週期1秒以下である。零点は機械的に相当範囲にわたり調節できる。記録紙の送りは時計仕掛によりなされ、送り速度は歯車交換に依り12種の速度に変換可能であり、通常微調整により加電圧目盛0.1Vが1cmになる如くして使用している。記録紙は幅12cm, 水平軸に依り50等分され、これに対し縦軸は1cm間隔の円弧軸である。(第5図参照)



- V₁...6SL7GT V₂...12SN7GT V₃...VRD90/50 V₄...VRA135/50 V₅...KX30HK V₆...3F2 R₁...2MΩ 1/4W R₂...60Ω 1/4W 1% R₃...1kΩ 1/4W 1% R₄...2kΩ 1/4W 1% R₅...6kΩ 1/4W 1% R₆...10kΩ 1/4W 1% R₇...600Ω パリオーム R₈...720Ω 1W R₉...100kΩ 1W 5% R₁₀...25kΩ パリオーム R₁₁...500kΩ S付パリオーム R₁₂...500kΩ 1/4W R₁₃...200Ω パリオーム R₁₄...600Ω 1W R₁₅...10kΩ 1W 5% R₁₆...3kΩ パリオーム R₁₇...5kΩ パリオーム R₁₈...2kΩ 10W R₁₉...30Ω 3W R₂₀...60Ω 6W C₁...4μF...オイル入り, 1,000W C₂...200μF 電解 25V CH...30H...80mA

第4図 増幅器配線図



第5図 電流および電圧目盛 (入力抵抗 10kΩ)

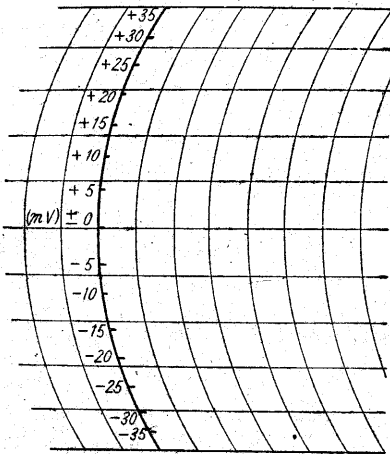
B. 特徴

ペン記録方式の一般的特徴ならびに写真法と比較しての優劣、また直流増幅方式と電子管式自動平衡記録方式との比較はすでに述べた通りであるから、ここでは特に本方式についてのみ見られる特長について触れて見たい。

記録電流計の週期は写真法における検流検の半週期が4~5秒、記録電位差計が数秒(最近 Leeps & Northrupの Speedomax は1秒以下であるという)であるのに比して1秒以下である。よつて本方式によるポーラログラムは通常写真法によるそれといちぢるしく様相を異に

し、水銀滴下による振幅は大きく、電流変化をより忠実に表わしている。よつて通常は 200 μ F のコンデンサーを挿入して写真法のポーログラフの如くにしてある。よつてコンデンサーなしの場合には電流は滴下時間 t の 6 次のバラバラとし 表わされ、電流-時間曲線の解析に便である。また有機化合物のマキシマムにおいてはその電位附近で極大値と定常拡散電流値との間に激しい揺動が繰返され、従来の極大理論では説明し難い興味ある事実が観測される。

つぎにこの方式においては、入力抵抗を 2M Ω に切換える時は増幅器はただちに真空管電位差計として作用するので、水銀プールを対極とした場合に対極電位の測定に検流計、ポランシヨメーター等を必要とせず、記録紙上に直読できるので著しく便利である。増幅器が最高感度の場合の電位差目盛を示せば第 6 図の通りである。



第 6 図

つぎに欠点としては入力抵抗による電圧降下の誤差である。これは本方式に本質的にもなうもので増幅度を向上せしめる事により解決されるものである。さきに述べたように記録計を全目盛を振れた場合の降下度は約 60 mV で、半波電位は通常 20 mV 以下の補正を要する場合が多い。補正値は半波電位の電流値より簡単に算出される。

つぎに記録紙は先に述べたように横軸は水平であるが縦軸が円弧をなしているの従来作図法の使用について検当を要する欠点がある。これは記録計自体の問題であり、直交軸記録電流計も種々考えられたようであるが未だ製品を見ない。この問題についてはすでに半波高法によつて得た半波電位と写真法によるそれとを比較検討し、有機化合物不可逆系においてはその偏差凡そ 10 mV 以下であり、半波電位の本質的誤差範囲に入ることを報告した⁽¹⁾。今回さらに作図法につき検討したので以下実例につき次項に述べることにする。

C. 応 用 例

筆者等は先に *p*-ニトロサリチル酸を電解還元して *p*-

アミノサリチル酸 (PAS) を生成せしむることに成功したが⁽⁴⁾その還元の難易を知る目的をもつて本方式によつてポーログラフ的に研究し、併せて作図法を検討したので、応用例として述べることにする。

試料 使用した *p*-ニトロサリチル酸は研究室にて合成のものをエタノールおよび水より再結晶し、黄色針状結晶 m.p. 227°C を示す。これの 10⁻³M/l メタノール溶液を母液となし、母液と Sørensen's citrate-borate 系、phosphate 系、Lingane's 重酒石酸カリ系の各種 pH 緩衝溶液とを容量比 1:9 の割合に混合して試料溶液となした。被検液は 10⁻³M/l の *p*-ニトロサリチル酸を含み、0.01% の IN gelatin を含有せしめた。電解は水銀プールを陽極とし、25±0.5°C 液体パラフィン浴恒温槽中に行つた。酸素除去にはボンベ窒素を 5 分間通過させた。滴下極特性は pH=1.17 緩衝溶液中、加電圧なしにて、 $m^{2/3}t^{1/6}=1.05 \text{ mg}^{2/3}\text{sec}^{-1/2}$ である。

結果 半波電位について、半波高法と従来の切線法をそのまま応用した場合との両者による値を比較した結果を第 1 表に示す。すなわち両者の差はおおむね 10 mV

第 1 表 pH~E_{1/2} 関係
p-ニトロサリチル酸 10⁻³M/l メタノール
-緩衝溶液系 (25°C)

pH	1		2	
	E _{1/2} (V.v.s.c.)		E _{1/2} (V.c.s.c.)	
	切線法	半波高法	切線法	半波高法
1.0	-0.091	-0.099	-0.766	-0.765
1.17	-0.099	-0.101	-0.732	-0.724
2.4	-0.167	-0.175	-0.824	
3.57	-0.288	-0.291		
5.33	-0.364	-0.365		
6.0	-0.440	-0.456		
7.0	-0.474	-0.485		
7.6	-0.490	-0.495		
8.0	-0.512	-0.529		
9.6	-0.645	-0.654		
11.7	-0.727	-0.737		
12.16	-0.758	-0.768		

以下であり最高偏差で 17 mV 以下である。この値は(B)に述べたように有機不可逆系においては無視し得る。半波高法は拡散電流が水平であるような波形の良好なものでない適用できないが、以上の結果より見て波形の不良なものに就いても切線法による半波電位を求めて差支えないものとする。

表に見る通り各 pH 値の半波電位は他種芳香族ニトロ化合物のそはに比し比較的陽であり易還元性物質なることを示している。pH=1~3 の範囲においては二段波を示し、これは pH の増大と共に漸次消失する。pH=7~

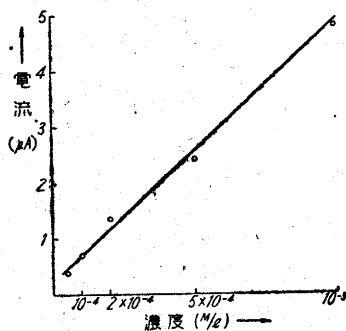
9 においては 0.01% の gelatin では極大の抑制が充分でない場合がある。pH=11~13 以上においては波は急上昇部と緩上昇部より成り波形不良となる。

つぎに波高の測定であるが、記録紙の電流軸は水平等間隔なる故、波形良好なるものについては波高の測定は容易である。しかしながら波形の不良なものにおいて従来の作図法を適用して波高を求め得るか否かは疑問である。よつてこれを検するため従来の作図法を適用して

p-ニトロサリチル酸の濃度—波高関係を求めて見た。すなわち Sørensen's citrate-HCl 系緩衝溶液 (pH=1.17) とメタノールの容量比 9:1 の混合溶液に *p*-ニトロサリチル酸濃度 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ M/l にわたつて含有する場合の濃度—波高関係を第 2 表に示す。またその直線性を第 3 図に示した。図に見る通り *p*-ニトロサリチル酸は概して直線性を示す。よつて $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ M/l の範囲において定量可能である。

第 2 表 *p*-ニトロサリチル酸
iu メタノール—緩衝溶液
(pH=1.17, 25°C)

濃度 (M/l)	波高 (μA)
1×10^{-3}	4.78
5×10^{-4}	2.43
2×10^{-4}	1.33
1×10^{-4}	0.70
5×10^{-5}	0.37



第 7 図 *p*-ニトロサリチル酸
濃度—波高曲線

以上、上記応用例に見るように、この方式はポーラログラフ測定の routine work に有用なことはいうまでもなく、また各種精密数値測定においても充分有効なることと信ずる次第である。

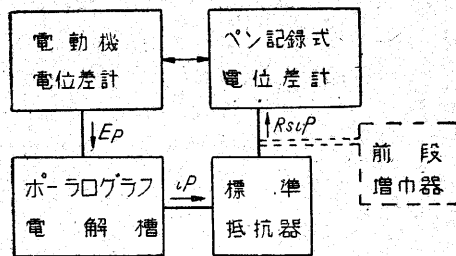
3. 記録電位差計方式による自記ポーラログラフ

直交軸で安定、高感度なポーラログラフの試作を計画したが、横河電機とも共同研究をとり一製作を終り、種々の試験を行つている。さらに高感度のものにするために改良型の試作も行つている。

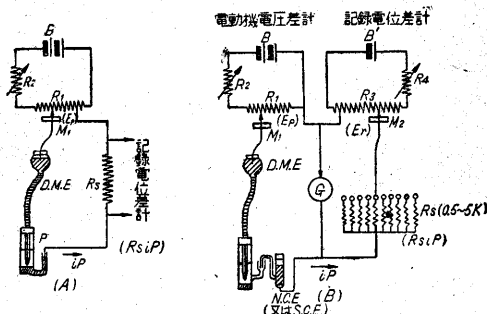
A. 装置の概要

装置全体の組立から述べると、第 8 図のように電動機電位差計で 20 分間に 0~2 V (または 0~4 V) に変化する加電圧 E_p を、水銀滴下極と静止極間に加える。その時の電解電流 i_p を標準抵抗 R_s を通し、その電圧低下 $R_s i_p$ を記録電位差計で画す。時間軸は加電圧 E_p を、電圧軸は i_p を現わすことになる。

標準抵抗は第 1 図の Heyrovsky 一志方式の検流計⁵⁾



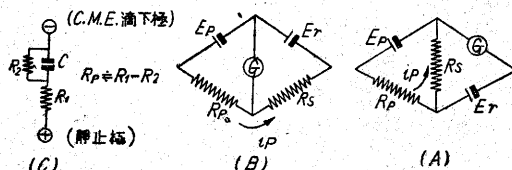
第 8 図 ブロックダイアグラム



第 9 図 ブリッジ回路

の位置におき、第 9 図 (A) のように $R_{s i p}$ を記録計に入れるのが通常である。Sargent のポーラログラフもまた前述の直流増幅式の方法もこの配線である。この方法の欠点は加電圧 E_p よりも $R_{s i p}$ だけ低い電圧が実際に加わるポーラログラフ電解圧となり、還元圧、半波電位の測定には常に $R_{s i p}$ の補正をする必要がある。Sargent の装置では記録電位差計として Browns の 2.5 mV⁶⁾ (全スケール) の高感度のものを用いて半波電位の補正は 1 mV 以内におさえている。また直流増幅式の場合には 10 mV 以下にすることは相当困難がともなうものと思われる。

これに対して第 9 図 (B) の方法では、ブリッジ式回路により、 $R_{s i p}$ の電圧低下と記録計の電位差 E_r が平衡して、電動機電位差計の加電圧 E_p は電圧低下が全くなく、電解槽に加わる電圧となる。これを第 10 図において等



第 10 図 等価回路

価回路で示す。(A) は 9 図 (A)、(B) は 9 図 (B) のブリッジ回路を示す。G は変換検流計を示している。ポーラログラフ電解槽の等価回路は第 10 図 (C) のように考えられる。こゝで R_p は普通 1 kΩ 以下 300 Ω 位までである。

ブリッジ回路においては記録計として 10 mV 以上のものを使用しても差支えない。現在の装置では 60 mV

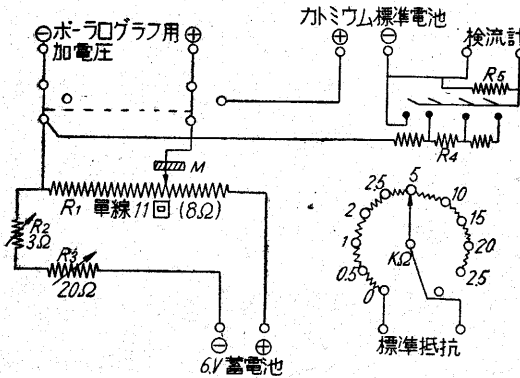
を用いているが、半波電位の測定において補正は電解槽の等価内部抵抗 R_p による補正 $R_{p/p}$ 以外は不要である。

R_s は記録計の摺動抵抗を考慮に入れねばならないが、これは 20Ω 以下で、 R_s は $0.5 k\Omega$ $1 k\Omega$ …… $5 k\Omega$, $10 k\Omega$ 等を用いるので、高い抵抗を用いる場合にはその考慮は不必要になる。

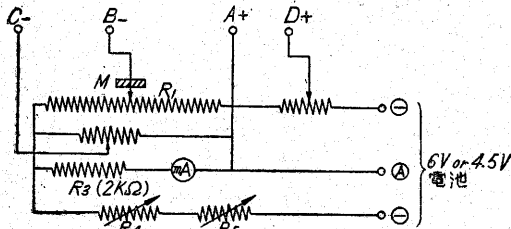
B. 電動機電位差計

写真の右にあるのが記録電位差計、その左が電動機電位差計及び標準抵抗函である。左方に滴下極及び電解槽がある。

電動機電位差計としては第 11 図の精密級のものと、第 12 図の普通級のものとを試作し実用的見方より比較して見た。



第 11 図 精密電動機電位差計



R_1 170 Ω 径 130 mm 1 回複巻線
 M 同期電動機により 20 分で R_1 を 1 回転
 第 12 図 ボ-ラログラフ電動機電位差計

精密級電動機電位差計は、直径約 100 mm のドラムに単線を 11 巻して摺動子が 11 分および 22 分で 1 循環するようにしたもので、4.4V の時には 600 mA を必要とし電池も比較的大容量のものを要する。ボ-ラログラフのために電流が流れても、その大きさは数 μA 程度故ほとんど変動を受けない。電圧もカドミウム標準電池で規正するので 4 桁は充分精度が得られる。

第 12 図の普通級のものは R_1 が複巻線のドラムで直径 130 mm, 角度 317° の間に複線の巻数 1300 回, 抵抗 170Ω である。これを 20 分で回転するようにしてある。電圧は R_3 と mA で読むが精度を要する時には A, B- 間に標準電池を入れて規正する。電流は全部で 20 mA~40 mA で比較的小さな電池で足りて便利である

が、複巻線 1 回転のため、小さいが電圧の飛びが見られる。第 12 図の A, B- は普通の加電圧用であり、B, C- 間は陰陽加電圧用、D, B- 間は任意加電圧用に用いる。

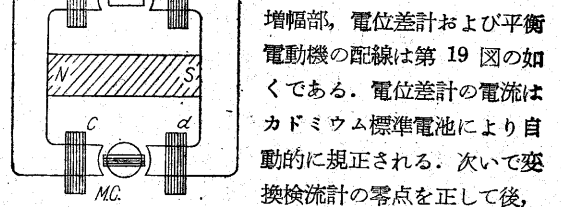
C. 標準抵抗函

電動機電位差計の内部に R_s をおさめて 0.5, 1, 2, 2.5, 5, 10, 20, 25 k Ω と可変にして記録電位差計の 50 mV の目盛に対して 100, 50, 25, 20, 10, 5, 2.5, 2 μA と変化するようにした。1 mm 当りの感度としては 100 μA の時 0.6 $\mu A/mm$, 2 μA の時 0.012 $\mu A/mm$ となる。

現在の所、記録電位差計の電流感度の点より R_s が 5 k Ω 以上は追尾がやゝ不完全になるので普通用いてない。高感度の必要な場合には後述の前段増幅器を用いる。

D. 自動記録電位差計

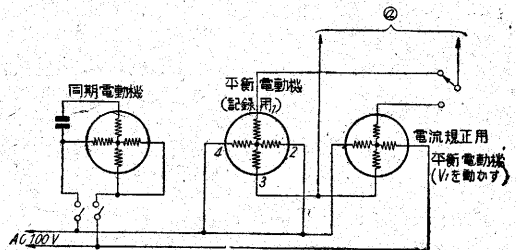
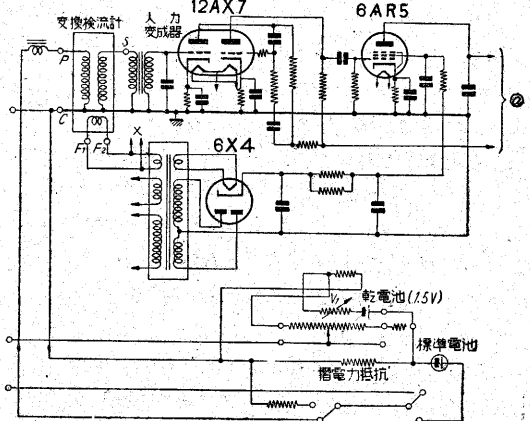
これに用いた記録電位差計の特徴は直流-交流转换器として第 13 図のような検流計を用いていることである。



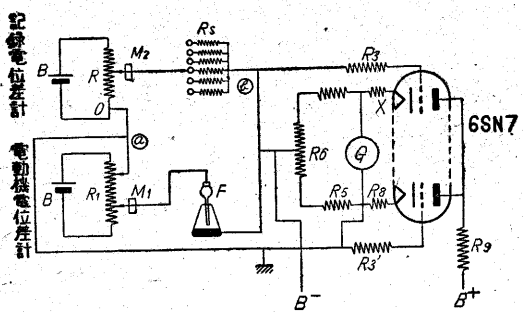
増幅部、電位差計および平衡電動機の配線は第 19 図の如くである。電位差計の電流はカドミウム標準電池により自動的に規正される。次いで変換検流計の零点を正して後、

第 13 図 変換検流計 測定に入れば、第 14 図 ⊕ ⊖ 間の入力起電力を直ちにペン書する。

第 13 図の変換検流計の動コイル MC は二重巻になっていて、入力の電位差と記録電位差計の電位差 (E_r)



第 14 図 記録電位差計配線図



第 15 図 前後増巾器の配線

との間に不平衡があれば、一次コイル PC(第 19 図)間に直流が流れ、MC は零点より傾き、二次コイル SC 間に交流が誘起されそれが入力トランスと増幅器により増幅され平衡電動機の 1 相に入る。この電流の位相は電源より 90° づれているので、平衡電動機の R の 1 相は電源のまま加えている。

ポーログラフ用の記録計は普通の熱電対温度計と異なり電流感度を高める必要があるため、MC コイルの巻数をいちじるしく多くして電圧感度はやゝ低くなるが、電流感度を高めている。従つて外部抵抗に 500 Ω~2.5 kΩ を使用できる。始めに述べたブリッジ回路では R₅ として 5 kΩ まで充分用いられる。

ついで記録紙の速度は 12.5 mm/min と普通よりいちじるしく速くしてポーログラフの記録に適するようにしている。また平衡電動機は磁力制動を強めてあるので、ペンの動く速度は全スケールに 8 秒を要する。

E. 前段増巾器

記録電位差計として現在さらに電流感度の高いものを試作中であるが、現在の装置では R₅ として 5 kΩ 以上を用いると時間的遅れが多くなり、追尾も不完全となる。

そこで前段増幅器を入れたのが第 15 図である。これはカソードフォロワーによる電流増幅式で、この特徴は最初の配線のブリッジをその儘にして、R₅ の電位差を記録計の電圧 E_r で補償する点是不変である。増幅器の B 電源は定電圧管により安定にし、A 電源も電池或は安定にした直流の必要がある。⊙は変換検流計で a-b 間の電位は始め零になるよう R₆ を調整すれば、ポーログラフの電流 i_p が流れても a-b 間が零電位になる様記録電位差計が動く。

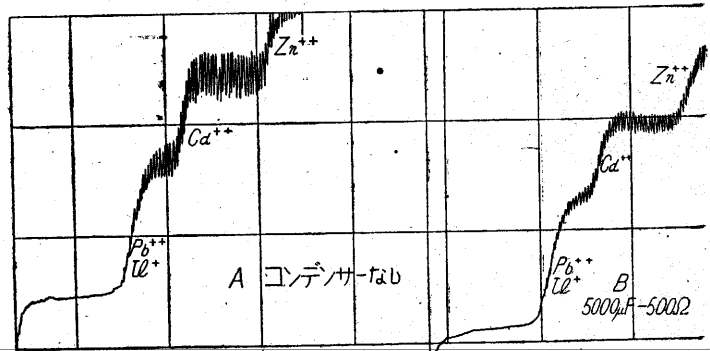
R₇R₈R₉ の和は 2.5 kΩ, R₇, R₈ は 300 Ω である。R₅ は 5 kΩ より 10 kΩ, 25 kΩ 50 kΩ ...500 kΩ まで用いられ、電流として全目盛で

0.12 μA 迄になるが、実際上 1 μA 以下は必要が少ない。その他の附属装置として零点移動がある。これは R₅ と直列に ±60 mV の電位差を入れるようにしたもので、零点を目盛上任意の点に移動し得る。また制動用として R₅ と併列に 5,000 μF の電解コンデンサーと 500 Ω の抵抗を用いる。これを用いると水銀滴下によるふれが第 16 図のように 1/3 に減少する。

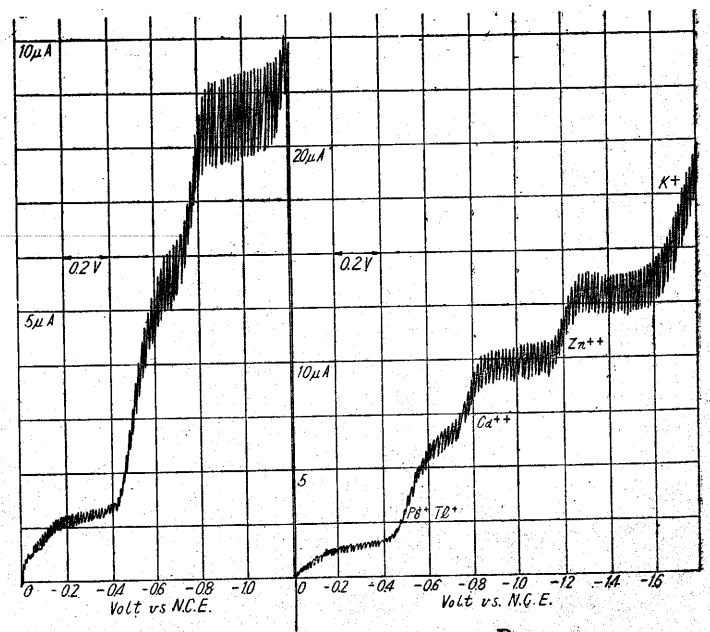
F. 無機分析の例

第 17 図 A, B, C は N/20 KCl 中 Pb⁺⁺, Tl⁺, Cd⁺⁺, Zn⁺⁺, を各 4×10⁻⁴ N, 含んだ溶液をポーログラフにかけた結果である。A は R₅ として 5 kΩ, B は 2 kΩ, C は 0.5 kΩ を用いているので、電流感度が図のようになっている。

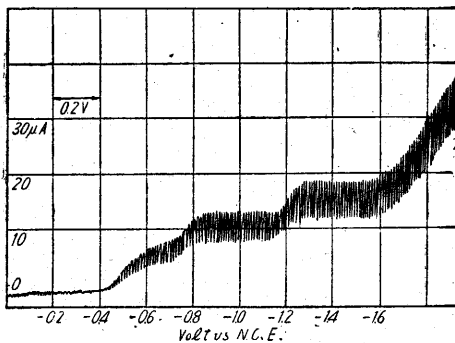
還元の半波電位は N 甘汞電極を対極としているので、直ちに横軸より求めることができる。電位がやゝ負にづれたのは用いた N 甘汞電極の抵抗が大きいためと考えられ、この点改良を行つている。



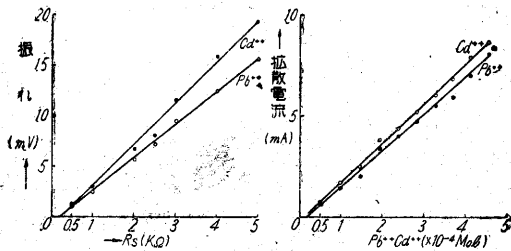
第 16 図



第 17 図



第 17 図 C



A 標準抵抗と波高値の関係
B 濃度と拡散電流の関係
 $R_s = 3 \text{ k}\Omega$ $t = 3.8 \text{ sec}$
 $m = 2.8 \text{ mg/sec}$

第 18 図 温度 23°C

Pb⁺⁺ と Tl⁺ は 0.06 V 位しか異ならないので分離し⁷⁾ないが、曲線の変曲点が二段になっていることはわかる Pb⁺⁺ と Cd⁺⁺ につき R_s の変化と波高値の関係、濃度の変化と拡散電流の関係について求めたものが第 18 図 A, B である。これより見て $10^{-4} \text{ N} \sim 10^{-3} \text{ N}$ の間がこの装置では定量分析に最も好都合であつた。滴下間隔は 3.5~4 秒を用いている。

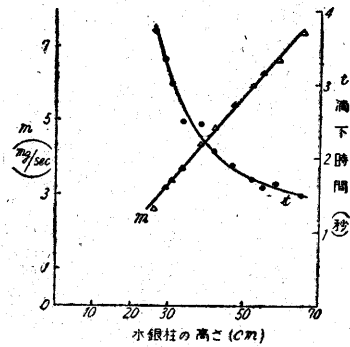
1 例の毛細管について N.KCl 中で用いて水銀柱の高さと滴下間隔 (t 秒) および水銀流出量 (m mg/sec) を示したのが第 19 図である。内径約 0.09 mm, 長さ 25 cm のものをそのまま使用したものでつまることなく便利であつた。 m は圧力に正比例し, $m \times t$ (mg) は 10.2 mg で一定である。すなわち一滴の水銀滴の重量は一定となる。

この図より水銀柱の高さにより m を求め, $m^2/s t^{1/2}$ を計算すれば, Ilkov'ic の式より絶対定量もできる。

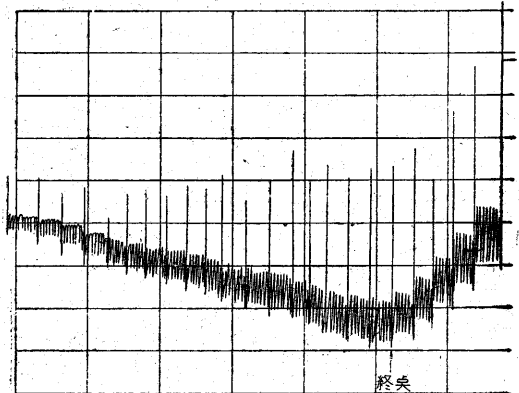
G. 電流滴定法の例

ポーラログラフ電解槽に被還元イオンを沈澱させる溶液を加えて行き, その液量と限界電流の曲線を作れば, 電流滴定ができる。

0.1 N KNO₃ 中 Pb⁺⁺ が M/1,000 存在する液に M/50 K₂Cr₂O₇ を滴加した例が第 25 図である。滴加はダイヤルゲージを用いて試作したマイクロピレット⁷⁾にて 0.01 cc づつ精確に加え H₂ ガスで攪拌してしている。縦に長い線はその攪拌によるペンのふれである。故にその間隔は 0.01 cc に当る。(1952. 731)



第 19 図



滴下 4 秒, 抵抗 3 kΩ M/1,000 Pb(NO₃)₂
10 cc 中 M/50 K₂Cr₂O₇ 0.01 cc 宛加える。
加電圧 0.5 V 無関係塩 0.1 NKNO₃

第 20 図

文 献

- (1) 菊池, 坂口, 本多 Bulletin of Chem. Soc. of Japan 23, 98 (1952)
- (2) 菊池, 坂口, 本多 日化会, 昭和 27 年年会講演
- (3) 小寺嘉秀 “工業物理化学 Vol. 2” コロナ社
- (4) 菊池, 本多, 横内 電化 20, 15 (1952)
- (5) 仁木榮次 生産研究 4 128 (1951)
- (6) 久野宗彦 化学の領域 6 60 (1952)
- (7) 仁木榮次 分析化学 1 (1952)

表紙説明: 生研式ペン記録ポーラログラフ

當研究において試作した直流増幅方式によるペン記録ポーラログラフ装置の全景である。自記記録のポーラログラフ装置としては本邦最初である。外国製品の交流増幅自記電位差計方式に對し, この方式は直流増幅法を採った結果製作費ははなはだ安價である。しかも安定性, 再現性は優秀であり, 感度は 0.1 μA の入力に對して指示をする。圖の左前方が滴下極および電解槽であり, 電解電壓は電解槽直後の柳本製通常ポーラログラフ装置によつて加えられ, 電解電流は中央後部の直流増幅器に入つて増幅され, 右方の横河製 KR-型 2 mA 記録電流計に記録させる。この装置の性能, 特徴については本文を参照していただきたい。