

# ポーラログラフ分析法最近の進歩

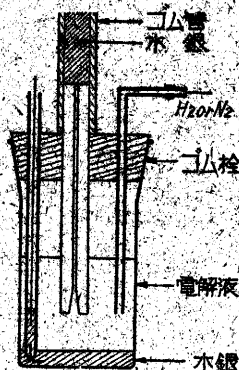
仁 木 榮 次

ポーラログラフ法は 25 年前、フラーグにおいて Heyrovsky および那方博士により創られたのであるが、最近にいたつてこれの分析學上また装置上の進歩もいちじるしく工業上の實用もますます増加して行くものと思われる。そこでここでは工業分析の見地から、ポーラログラフの最近の進歩と應用について述べてみる。

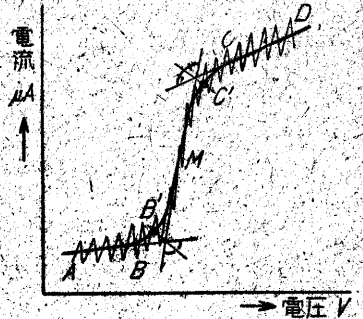
## 1 は し が き

ポーラログラフ (Polarograph) とは一種の電解分析法であつて、滴下する微小の水銀極を陰極とし、比較的大きい分極しない極を陽極として電解し、その際の電圧電流曲線を自記させてこれをポーラログラムといつているが、これを解析して電解される液中の被還元イオンを分析するものである。簡単な電解槽としては第 1 圖のようなものでこれを恒温槽に入れて分析する。

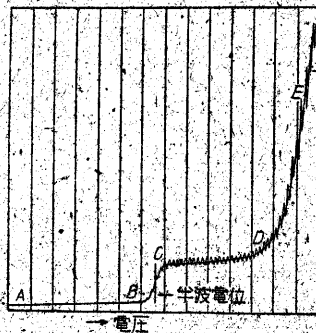
水銀の滴下は 2~5 秒/滴になるよう毛細管および水銀の壓を加減する。滴下極を負にし下の水銀を陽にしてポーラログラフにかけると第 2 圖のような曲線が得られる。この場合イオンが微量になると水素または窒素を通じて液中の酸素を追い出しておくことが必要となる。第 2 圖の小さな波は水銀滴下の一滴滴に應じたガルバノメーターの振れによるものであるが、普通の場合平均値の曲線 ABCDE について考えればよい。



第 2 圖は  $KNO_3$  中  $Pb(NO_3)_2$  の微量をよくむものである。はじめの AB の部分は残余電流 (Residual Current) とよびイオンの還元は起つていない。陰極電壓が被還元物質に特有の電位に達すると、すなわち BC においては  $Pb^{++}$  の析出が生じ急激に電流が増加する。しかしやがて定常電流に達し CD のようになる。これを限界電流 (Limiting Current) 或は擴散電流 (Diffusion Current) といつている。このように電流電壓曲線は ABCD のように S 字曲線になることが理論的にも説明されるものである。AB と CD の高さの中間の高さはこの曲線の變曲点になるが、この點の電位を半波電位 (Halfwave Potential) といひ、これが還元物質の特有の値となる。すなわち一定基準として  $\ln$  甘汞電極に對しこの半波電位を測定すれば定性分析ができるのである。また AB と CD の間の波の高さを測定して定量分析を行うもののでこの場合イオン量に比例するようにするには第 3 圖のように半波電位の點より切線を引き



それと AB, CD の直線とのおのおのの角の二等分線を引き曲線 BC との交點 B', C' の高さの差を測ればよい。無機物質の析出電位の一例を表にすれば<sup>1)</sup> 第 1 表となる。第 1 表 無機物質の析出電位、



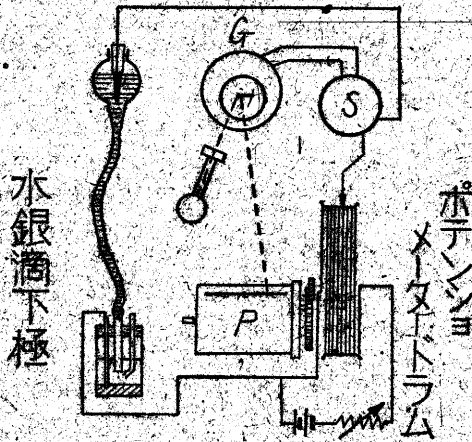
-0.2 0 +0.2 0.4 0.6 0.8 -1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 -2.0 2.2 -2.4V

酸性或は中性	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	Se <sup>2+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
金属イオンの位	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	Se <sup>2+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
原子的還元電位	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	Se <sup>2+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
過硫酸或は有機酸	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	Se <sup>2+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>

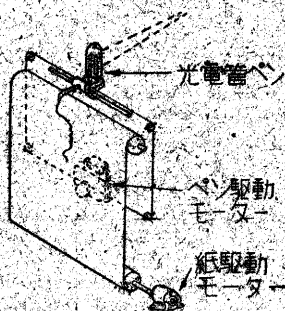
2 装置の進歩

はじめは電位を少しづつ變えて電流を讀んでいたものであつたが時間もかかり不正確であるので、ポテンシオメータードラムを廻し、またガルバノメータの振れは印畫紙に記録するようになった。大體第4圖のような機構で、これは Heyrovsky-志方の方法ともいわれる。暗室を必要とするが現在では全體の箱におさめていくらか暗くなる程度でよいようになつてゐる。わが國では御本、さらに最近は島津によりこの方式のものが作られている。

米國では印畫紙を用いずペン自記装置を用いたポーラログラフが發達した。主なものは Leeds & Northrup Co., E. H. Sargent Co. さらには Likken-Pompeo-Weaver から Rutherford Instrument Co. のもの等である。<sup>2)</sup> Likken-Pompeo-Weaver のものは第4圖とほとんど同じようにして印畫紙にあたる光のところに光電管ペン (Photopen) とつて、小さな光電面の二つある光電管をおきその裏にペンをつけている。ガルバノメータから反射された光が動くと同時に光電管はモーターにより光につれて動くようになつてゐる。このものはガル



第4圖



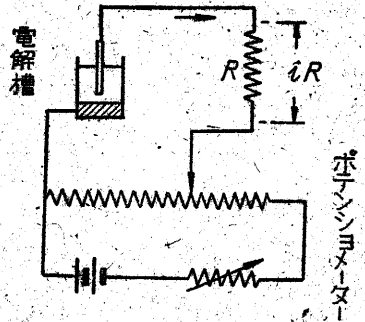
第5圖

バノメータのよい感度と自記の特徴を兼ねてゐるものである。また Sargent Visible Recording Polarograph

は第6圖のようにガルバノメータの位置に既知の抵抗を入れ、 $iR$  の電壓降下を Brown Electronik の記録電位差計で記録させたものである。

Rutherford Instrument Co. のものは水銀滴下による電流の變化を比較的忠實に画かして振れの最大値をとつて研究するには便利のようである。

次に當研究所においても菊地研究室では第6圖の方法で  $R$  に  $3k\Omega$  を使い、30MC-6SL/7GT-76 (二個) で直流増幅し自記ミリアンメータで畫かした。30MCのみは電池で動かしてゐた。私どもの研究室でも横河の記録電位差計を幾分變更して自記式のポーラログラフを設計計畫中である。



第6圖

3 ポーラログラフの理論

1) Ilkovic の式 水銀滴下電極における擴散電流は濃度分極により濃度均配を生じその時の擴散により流れるイオン電流である。

- $m_1$  (g/sec) 毛細管よりの水銀の流出速度
- $t_1$  (sec) 滴下間隔
- $D$  今考へてゐる被還元イオン (復極電ともいう) の擴散恒數
- $C^*$  (Mol/cm<sup>3</sup>) 溶液中の被還元イオン濃度
- $C_0$  (Mol/cm<sup>3</sup>) 水銀滴下極表面の被還元イオン濃度

とすると平均擴散電流  $\bar{id}$  (Amp) を表わす Ilkovic の式は

$$\bar{id} = 0.627 n F (C^* - C_0) D^{1/2} m_1^{1/2} t_1^{1/2} \quad (1)$$

$n$  はそのイオンが還元される時の電子の數、 $F$  はファラデーである。

擴散電流が平になつたところでは  $C_0 = 0$  と考えられる。今この式の單位を變へて

- $\bar{id}$  Amp  $\rightarrow I_d$   $\mu$ Amp
- $C^*$  Mol/cm<sup>3</sup>  $\rightarrow C$  Millimol/l
- $m_1$  g/sec  $\rightarrow m$  mg/sec

$F = 96500$  coul. を代入すると

$$I_d = 605 n \cdot C \cdot D^{1/2} m^{1/2} t_1^{1/2} \quad (2)$$

この式はまず Ilkovic<sup>3)</sup> により導かれ後に Mac Gillavry および Rideal, さらに Stackelberg<sup>4)</sup> により數學的に異なる方法で同じ結果が得られた。實驗的にも大體正しい



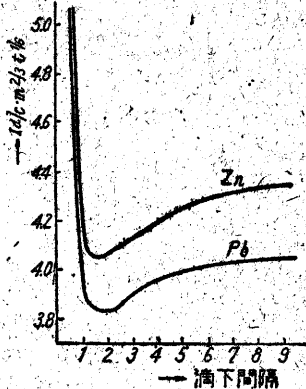
第7圖

ことが確められているが、 $D$  の正確な値がわからないので正確に実験と一致するかどうかもまだ疑問がある。また最近にはこの式の理論的修正もいわれている。

2) 擴散電流恒數 Lingane<sup>5)</sup> は

$$K = I_d / C \cdot m^{3/2} \cdot t^{1/2} \quad (3)$$

を擴散電流恒數とよんでこの量の恒常性を吟味した。Ilkovic の式によれば  $K$  は復極電位固有の常數となるはずであるが彼の實驗によると第8圖のようになるという。



第8圖

滴下間隔を 2~5 秒

にすることはこの點から見ても妥當なところであるが、 $m^{3/2} t^{1/2}$  を一定にしても異なる  $m, t$  ではやはり違いがあることがわかる。

3) 電流時間曲線

一滴の壽命の間の瞬間電流の時間的變化は

(2) 式より

$$i \cos t^b \quad (4)$$

である。Ilkovic の得たオツシログラムは近似的にこの關係を示す。 $i_{max}$  と  $\bar{i}$  の關係は(4)式より 7/6 の比になるはずであるが、Schulman, Battey と Jelatis によれば  $Cd^{++}$  について 1/10 M KCl 中の値は  $i_{max}/\bar{i} = 1.24$  なる値を示した。

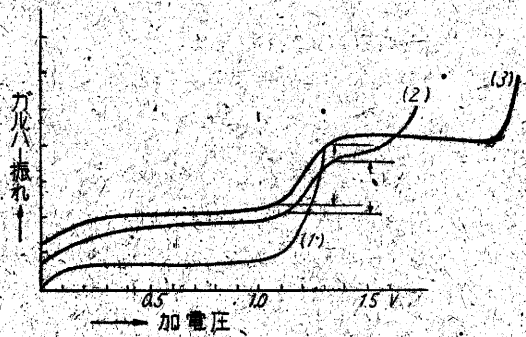
4) 半波電位 半波電位の理論づけについても Ilkovic

の研究があるが、また最近に於ては半波電位のイオン強度による變化を理論づけているもの<sup>6)</sup>、また絶対反應速度論を用いて錯イオン等における半波電位を説明したもの<sup>7)</sup>等がある。

#### 4. 分析上の種々の應用

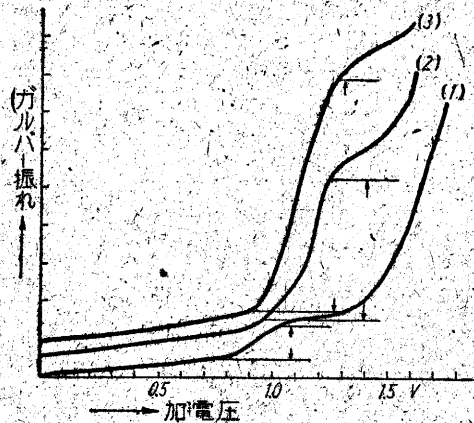
分析上の應用は非常に多くポーログラフ法で研究された業績報告は 2000 を越えるといわれるが、その内分析上の應用は相當部分を占めるものと思われる。古くは Brdicka の蛋白波 (SH 基による) の発見、また平井誠太郎の假性腦膜炎の小兒の腦脊髄液中鉛の定量等有名である。

最近では農薬の BHC の有效成分  $\gamma$  異性體が<sup>8)</sup> ポーログラフで簡単に定量できることが發表され各農薬食社がポーログラフを使用し出した。口繪を参照されたい。私どもの研究室では螢光體中の發光中心となる金屬の定量に用い、ZnS 中 Pb 及び Cu の定量を行つた。また黒化した ZnS 中の金屬狀亞鉛を微酸性或はアルカリ性で溶解し溶かされた Zn の定量を行い黒化の研究の一助とした。



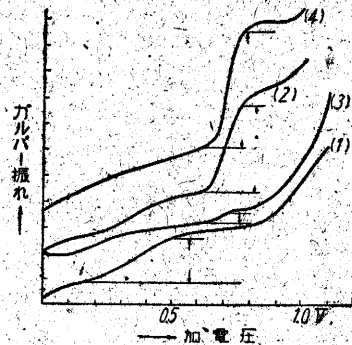
第9圖

- (1) ZnS/Cu 0.5 g nNaOH にて 30 分  $H_2SO_4$  にて中和、フェノールフタレンをふくむ。
- (2) ZpS/Cu 0.5 g 黒化 (1) と同じ。
- (3) ZnS/Cu 1 g 黒化 フェノールフタレンふくまず。



第10圖

- (1) ZnS/Cu 0.27 g 黒化せぬもの dil.  $H_2SO_4$  にて 30 分、 $NH_4OH$  にて中和。
- (2) ZnS/Cu 水中にて 3 時間黒化、他は(1)と同じ。
- (3) (2) に  $ZnSO_4$  2/10000 M 追加。

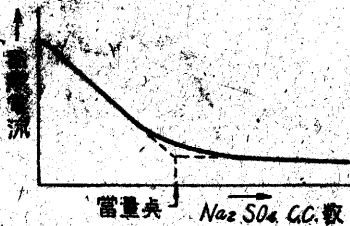


第11圖

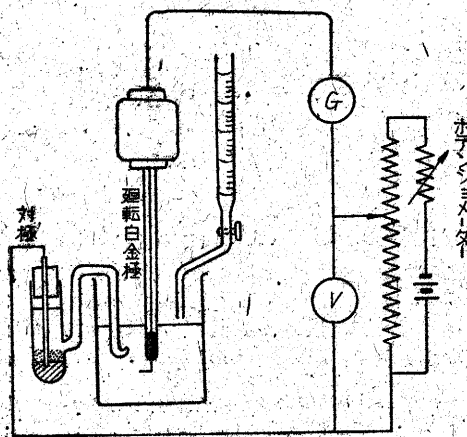
- (1) 0.5 n  $KNO_3$ , 1 n  $HNO_3$ .
- (2) (1) + 1.5/10000 M Pb ( $NO_3$ )<sub>2</sub>.
- (3) ZnS/Pb Pb 0.001 m / ZnS 1 M 1 g を  $HNO_3$  で分解 KOH で中和。
- (4) ZnS/Pb Pb 0.01 M / ZnS 1 M 他は(3)と同じ

5 電流滴定法について

ポーラログラフで今鉛の擴散電流ができるだけの電壓をかけ硫酸ソーダで滴定したとする。Pb SO<sub>4</sub> が沈殿して Pb<sup>++</sup> が少なくなるにしたがい擴散電流は減少し Pb<sup>++</sup> と SO<sub>4</sub><sup>-</sup> の等量電を少し越えたと Pb<sup>++</sup> の擴散電流はなくなる。故に Pb<sup>++</sup> の擴散電流を読みながら滴定を行うと第 12 圖のような電流—滴定曲線が得られ當量點を正確に求められる。



第 12 圖



第 13 圖

このような方法を電流滴定法という。陰極として水銀滴下極のほか第 13 圖のように白金回轉電極が多く用いられ、これはまた陽極としてもよい結果が得られる。

この場合擴散電流は回轉數の三乗根に比例<sup>1)</sup>するので一定に保たねばならない。加電壓は妨害電流とくに前放電物質の影響を少なくするためなるべく低電壓を用いるようになり、對極の電位により外部電源のポテンシオメーターを不要とする短絡滴定法(または内部電解電流滴定法)というものがある。その場合對極としては飽和沃化水銀電極 ( $E = -0.49V$  對飽和甘永電極) また飽和硫化水銀電極 ( $E = -0.80V$ )、亜鉛アマルガム電極 ( $E = -1.02V$ ) 等用いた研究がある。滴定曲線も第 11 圖のほか種々の形、例えば逆 V 字型等がある。この方法は酸化或は還元電流を生ぜず、ポーラログラフにそのままでは現れない物質も試薬さえ濃度に比例する擴散電流を生ずるならば定量できる。また電導度滴定で有害であるような無關係鹽の共存は電流滴定では泳動電流をのぞくために必要でさえある。また装置において簡單である等種々の利點があり、利用の道が多いものと思われる。

6 むすび

ポーラログラフは米國では普通の分析法となり、またヨーロッパでも非常に擴まつているようである。わが國においても最近大分普及してきたがまだ發展するものと思われる。工場での分析としてますます便利になるためにも、装置も自記式の便利なものが作られてよいものと思う。この點に私どもも努力を致したいと考えている。

文 献

- 1) M. Voriskova Collection 11 580 (1939)
- 2) J. J. Lingane, Anal. Chem., 21, 45 (1949)
- 3) D. Ilkovic, Collection Czech., 6, 498 (1934)
- 4) M.V. Stackelberg, Elektrochem., 45, 466 (1939)
- 5) J. J. Lingane, 前出.
- 6) D. D. De Ford, D. L. Andersen, J. Am. Chem. Soc., 77, 3918 (1950)
- 7) 天藤, 田中, 副射研報告, 5, 36 (1949)
- 8) 中島俊, 最近のポーラログラフ, 66 (1950)
- 9) 神原, 阪本, 館: 電気化学, 18, 356 (1950)

東京大學第二工學部同窓會の設立

東京大學第二工學部は創設以來 9 年にわたつて 8 回の卒業生 (約 600 名) を世に送り、わが國の文化發展に寄與してきたが、この 3 月末最後の卒業をもつて閉學され、4 月 1 日から全面的に生産技術研究所に轉換された。そこでこれを機会に卒業生ならびに第二工學部當時の教授、助教授、講師を會員とする同窓會を設立することになり、去る 3 月 28 日千葉の地においてその發會式を會員多數の参加のもとに盛大に行つた。

本會の目的とするところは、會員相互の親睦をはかるとともに知識の交換ひいては工業と工業との發展に資することであり、現在のところ年 1 回の總會の開催や名簿と會報の刊行等を計畫している。第二工學部は閉會しても、その關係者の多數はそのまま生産技術研究所において研究に従事して居るので、本會の本拠は研究所内におき、會務と會員の連絡の便をはかつていく。ついでには本會の發展のために卒業生諸兄の御賛同ならびに御協力をお願いする。