Several ions including cadmium(II), copper(II), cobalt(II), iron(III), nickel(II) and titanium(IV) interfered with the determination. The molar ratio

of zinc to SATP in the extracted complex has been confirmed to be 1:1.

(Received Feb. 8, 1971)

デジタル・ポーラログラフにおける希薄効果と測定精度*

仁木 栄次， 白井 ひで子**

(1971 年 2 月 15 日受理)

デジタル・ポーラログラフにおける拡散電流の測定精度は、水銀滴の加算滴数 n のとき、 $1/\sqrt{n}$ に比例して向上し、電解開始の最初の滴からは 30 滴、また希薄効果による電流の減少が一定になる第 10 滴からは第 15 滴までの電流を加算することにより、 $1 \times 10^{-3} F$ カドミウムイオンの測定において、変動係数は 0.0005 である。

電流-時間曲線の対数プロットは、電解最初の滴では直線関係を示すが、第 2 滴とそれに続く滴の電流-時間曲線の対数プロットは、電解による希薄効果の影響を受けて直線関係を示さない。希薄効果は、水銀滴の生長の初期で著しく、また水銀滴下電極の先端の外径が大きいと大きく現われる。

1 緒 言

最近、電気分析の分野において、電流の測定の自動化、迅速なデータの解析、測定のくりかえしによる SN 比の向上などを目的として、デジタル計算機を利用する研究が盛んに行なわれている。

ポーラログラフにおいても、Peron ら¹⁾²⁾により定量分析に応用され、加電圧速度を $1.0 V/sec$ とし、掃引を 16 回くりかえすことにより、 $1 \times 10^{-3} F$ カドミウムイオンを 0.09%、 $1 \times 10^{-3} F$ 鉛イオンを 0.04% の精度で定量している。

著者らは、ごく微量成分の定量、電極反応の機構の解明などを目的として、アナログ記録計の精度、作図法による作図誤差などの限界をこえてさらに精度をあげることを試みた。拡散電流を 4 けたまで正確に測定するための条件は、Ilkovic 式からわかるように、電解液と使用する水銀の温度変化、水銀の滴下による水銀だめの高さの変化、水銀滴下時間のばらつき、電解による全体的な濃度の減少などの点を考慮しなければならない。以上の事がらをじっくりと考慮して得られる拡散電流を、デジタル化して、拡散電流の測定精度について検討してきた。

本報告では、水銀滴表面での電解の結果、電極付近の被還元物の濃度が希薄³⁾⁴⁾になることによる測定精度への影響について、また各水銀滴の電流値を加算して精度の向上をはかるための基礎的な研究を行なったことについて述べる。

2 実験および結果

2.1 装 置

一定加電圧のもとに、水銀滴の生長の一定期間内の拡散電流を電圧に変換し、V-F コンバーターを内蔵する積分型デジタル・ボルトメーターの入力とする。ノイズを含む入力電圧は、V-F コンバーターによってデジタル化され、積算されて計数時間中の平均電圧として求められる。実験装置のブロック図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Schematic diagram of the digital polarograph

(a) Operational amplifier; (b) Digital voltmeter; (c) Digital printer; (d) Electrolyte cell; (e) Potentiometer; (f) Drop-puls circuit; (g) Timing circuit

* デジタル・ポーラログラフ (第 1 報)

** 東京大学工学部：東京都文京区本郷 7 丁目

電解セルからの拡散電流は、演算増幅器で電圧に変換し、増幅して V-F コンバーターによって、入力電圧に比例した数のパルスにかえられる。すなわち、アナログ量である拡散電流はデジタル量に変換される。滴下パルス回路は、滴下水銀電極から水銀滴が落下した瞬間にパルスを発生する回路で、滴下によるパルスが発生後、一定時間が経過したのち、測定時間設定回路により V-F コンバーターのゲートを開き、入力電圧を測定する。

Fig. 2 に残余電流消去のための演算増幅器の結合を示す。演算増幅器 A, A' は、試料溶液の限界電流 (拡散電流 i_d + 残余電流 i_r) および 試料を含まない溶液の残余電流を、それぞれ電圧に変換し増幅する。演算増幅器 B は、A および A' の出力を入力として、A と A' の差を出力とする。すなわち残余電流を消去したことになる。

演算増幅器 B の出力 E° は

$$E^\circ = \frac{R_f}{R_{i2}} \{ (i_d + i_r) R_{i2} - i_r R_{i2}' \} \quad \dots\dots\dots (1)$$

なお、本実験に使用した測定時間設定回路および滴下パルス回路は、柳本製作所製高感度ポーログラフ PA 201 型の回路を使用した。

Fig. 2 Schematic diagram of the operational amplifier connection

A, A': Operational amplifier QFT-2B; B: Operational amplifier 1003; C: Digital voltmeter

2.2 実験条件と試薬

強制滴下電極を使用し、強制滴下信号によって、加電圧回路を閉じ、電解最初の滴に一定電圧をかける。加電圧回路は閉じたまま第2滴以後にもかけられ、連続して電解を行なう。恒温そうの温度変化は $\pm 0.01^\circ\text{C}$ に保ち、水銀だめと毛細管との連結管は、発ぼうスチロールでおおい、室温の変動の影響を防いだ。電解液の除酸素は、亜硫酸ナトリウムを添加して行なった。

3 希薄効果と電流-時間曲線

Fig. 3 に電解最初の滴の生長とともに流れる拡散電流、すなわち電極付近の被還元物濃度が、母液の濃度と等しいときの電流に対して、続く第2滴の電流の割合を示す。希薄化の程度は、ゼラチンの有無によって異なる

Fig. 3 Current ratio of the second drop i_2 to the first drop i_1 on the i - t curves

$1 \times 10^{-3} F \text{ Cd}^{2+}$, $1 F \text{ NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, t : 3.5 sec, m : 0.57 mg, temp.: 26°C ; Curve A: Gelatin 0; Curve B: Gelatin 0.005%; Outside diameter of capillary: 2 mm

が、いずれの場合も水銀滴の生長の初期で著しく減少し、明らかに第2滴の電流値は、第1滴の電解の影響を受けていることがわかる。

滴下水銀電極付近の溶液の希薄化については、次の現象からも推定される。リン酸支持電解質中のモリブデン酸を還元するとき、水銀滴表面近くの溶液が還元生成物のために青色になるのがみられる⁵⁾。水銀滴が落下後も毛細管の水銀の流出口付近にある青色の溶液はそのまま残存する。すなわち、青色の溶液の部分は酸化体の濃度がそれだけ減少したことを示すものである。

Fig. 4 Current-time curves of the first and the second drop

t : 3.5 sec, m : 0.57 mg, at -1.2 V (vs. Hg) ; Outside of diameter of capillary: 2 mm; $1 \times 10^{-3} F \text{ Cd}$, $1 F \text{ NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Ilkovic 式から、水銀 1 滴に流れる拡散電流 i_d と時間 t の対数プロットは、直線関係を示し、その直線の傾斜は $1/6$ となる。Fig. 4 に電解最初の滴と、それに続く第 2 滴の電流-時間曲線の対数プロットを示すが、第 1 滴では直線関係となるが、第 2 滴では直線関係を示さない。ゼラチンの共存により、その関係は水銀滴生長の初期を除いては、ほぼ直線となるが、第 1 滴の傾斜に比べて明らかに大きい。第 2 滴以後の滴の電流-時間曲線も第 2 滴と同様の関係である。

4 希薄効果と毛細管の外径

電極付近の被還元物の濃度の希薄化の程度と毛細管の外径との関係を Fig. 5 に示すが、外径の大きさに比例して電流値の減少が大きく現われている。同一の毛細管でも、ゼラチンを添加した場合のほうが電流の減少は少ない。各毛細管の水銀滴の大きさは、球と仮定してその最大直径を水銀の流出量と滴下時間から算出すると、0.5, 1, 2, 7 mm の外径の毛細管の水銀滴の直径は、1, 0.96, 0.75, 0.75 mm となる。希薄化が平衡状態になると、電流値のばらつきは小さくなり、各滴の電流値は正規分布をする。

Fig. 5 Relation between the depletion effect of the tenth drop and outside diameter of capillary

$5 \times 10^{-4} F$ Cd^{2+} , 0.01% gelatin, 1F NaCl, 0.2F Na_2SO_3 , gate time: 2.5~3.5 sec, t : 4.3 sec, 20°C; A—Outside diameter: 0.5 mm, m : 3 mg/sec; B—Outside diameter: 1 mm, m : 1.4 mg/sec; C—Outside diameter: 2 mm, m : 0.7 mg/sec; D—Outside diameter: 7 mm, m : 0.6 mg/sec; B'—Outside diameter: 1 mm, m : 1.4 mg/sec; Gelatin: 0

水銀滴表面のモリブデン酸の青色還元物は、水銀滴の落下後一部毛細管の切口に残留するが、外径が 0.5 mm の毛細管では、水銀滴の上部にある青色溶液は、上方に

向かって拡散し、毛細管付近に残留する割合は、外径の大きい毛細管の場合よりも小さい。外径が 2, 7 mm の場合では溶液の青色部分は、毛細管の切口でおおわれるため、水銀の流出口付近にたまり、希薄化の程度が大きくなる。

したがって、外径が細く、内径が大きくて大きい水銀滴を生ずる毛細管を使用することにより、電流の減少を防ぐことができる。

5 測定開始時間と電流の測定精度

水銀滴の落下による電極付近の溶液の動揺と、電解による希薄効果の影響などを避けることは、電流の測定精度をさらに向上させる。測定開始時間と測定精度との関係を、希薄化が平衡状態のときについて求めた結果を Table I に示すが、測定開始が滴下信号から 1.5 秒のとき最も大きいばらつきを示している。

Table I Relation between the position of gate and coefficient of variation

Gate Start~stop	$\sigma/\bar{x}$	
	Gelatin 0.005%	Gelatin 0
0.5~4 sec	0.00120	0.00197
1~4	0.00146	0.00229
1.5~4	0.00271	0.00251
2.5~4	0.00157	0.00188
3~4	0.000557	0.00134

Outside diameter of capillary: 5 mm; Temp.: 26.4°C; t : 4.5 sec; m : 0.8 mg/sec; n : 40 drops; $1 \times 10^{-3} F$ Cd^{2+} ; 0.5F- NH_4OH-NH_4Cl

水銀滴は、希薄化された溶液層を通して、生長を続ける。測定開始時間がはやいときは、水銀滴が小さく、その周囲の溶液の希薄化が一様であるため、被還元イオンの濃度の変動が小さくなり、精度がよくなるものと考えられる。さらに水銀滴が生長して大きくなり、測定開始が 1.5 秒になると、水銀滴は希薄化による濃度の変動が大きいところにあるためばらつきが大きくなる。測定開始が 2.5 秒、3 秒になると、水銀滴はさらに生長して大きくなり、母液の濃度に近いところになり、濃度の変動が小さく、ばらつきも小さくなるものと推定する。

6 拡散電流の測定精度と加算滴数との関係

電解開始の第 1 滴から、第 40 滴まで連続して各滴の電流を測定することを 7 回くりかえす。各回の第 1 滴は、溶液をかき混ぜて前回の電解による電極付近の溶液の希薄化の影響をなくしてから測定を開始する。各回の

第1滴, 第1滴と第2滴との和, 第1滴から第3滴までの和というように, 第1滴から第40滴までの和について, 各回の同一の加算滴数 n 内の変動係数と n との関係を示す。曲線Aは, 電解最初の滴から, また曲線Bは, 電解により電極付近の溶液の希薄化が平衡状態になる第10滴からの加算滴数 n と変動係数との関係を示す。曲線Aでは30滴, 曲線Bでは5滴の加算滴数で0.0005の変動係数となる。

Fig. 6 Relation between the coefficient of variation and repeated number of drops

t : 4 sec, gate: 2.5~3 sec, m : 0.8 mg/sec, gelatin: 0.01 %, $1 \times 10^{-3} F$ Cd^{2+} , 0.5 F NH_4OH-NH_4Cl , at -1.1 V (vs. Hg); Curve A: Calculated by σ_1 and $\bar{X}_1$ of the first drop; Curve B: Calculated by σ_{10} and $\bar{X}_{10}$ of the tenth drop; Solid circle: Observed coefficient of variation

加算滴数 n の増加とともに変動係数が減少していく様子は, 曲線Aの場合では第1滴の変動係数に, また曲線Bの場合は第10滴の変動係数に $1/\sqrt{n}$ を乗じた値と n との関係に一致する。

7 結 語

ポーラログラフイーにおいて, 一般に使用されている毛細管の外径は 2~6 mm である。これらの毛細管によって, ポーラログラムを描くとき, 電解電流が流れはじめてから, 限界電流に達するまでの水銀滴数は, 水銀の滴下時間, 加電圧速度, 電極反応速度などによっても異なるが, 5~10 滴である。したがって, 限界電流に達するまでに電極付近の被還元物の濃度は, ある程度希薄化されることが当然考えられる。したがって, ポーラログラムから求められる拡散電流値は, 球面拡散を考慮した修正 Ilkovic 式によって算出される拡散電流値よりも小さいことがじゅうぶん考えられることである。理論値と実験値との差は, 使用した毛細管の外径, またはゼラチン, ツイン 80 などの界面活性剤の有無によって異なる。本実験では, 水銀滴の生長の後期で拡散電流の測定を行ない, 外径 0.5 mm の毛細管を使用することにより, 電流の減少を 0.5% におさえることができた。

Smoler⁶⁾ は, いわゆる Smoler 電極を使用して, 水銀の滴下速度 0.9 秒で測定を行なって, 電極付近の濃度の希薄化を防いでいる。しかし, この場合は水銀の滴下速度が 2 秒以下であるため, 水銀の滴下による溶液の動揺のために, 拡散電流以外の電流も同時に測定されているものとする。

拡散電流の測定精度は, 電解による溶液の希薄化が平衡状態になってから, 水銀滴生長の後期で電流を測定し, 各水銀滴の拡散電流値を加算することによって, 加算滴数の平方根の逆数に比例してよくなり, 電解最初の滴からは 30 滴, また溶液の希薄化が平衡状態になってからは, 5 滴の各電流値の加算によって 0.0005 の変動係数となった。

水銀滴に流れる拡散電流 i_d と水銀滴の生長時間 t の対数プロットは, 傾斜が 1/6 の直線となることが Ilkovic 式によって示されている。この直線関係は, 電解最初の滴の電流-時間曲線では認められるが, それに続く第2滴以後の場合は, 希薄効果のため直線関係を示さない。

溶液の希薄化は, 毛細管の水銀の流出口付近で著しいため, 希薄化の影響は, 水銀滴の生長の初期で大きく現われる。希薄化の程度は, 毛細管の外径によって異なり, 外径の大きいほうが希薄化が大きく現われる。

(1968 年 10 月, 第 14 回ポーラログラフ討論会; 1970 年 4 月, 日本化学会第 23 年会において発表)

文 献

- 1) S. P. Perone, J. E. Harrar, F. B. Stephens, R. E. Anderson: *Anal. Chem.*, **40**, 899 (1968).
- 2) S. P. Perone, D. O. Jones, W. F. Gutknecht: *ibid.*, **41**, 1154 (1969).
- 3) L. Airey, A. A. Smales: *Analyst*, **75**, 287 (1950).
- 4) W. Hans, W. Henne, E. Meurer: *Zeitschrift für Elektrochemie*, **58**, 836 (1954).
- 5) 仁木栄次: ポーラログラフイーの工業分析応用の研究, (1960).
- 6) I. Smoler: *Chem. Listy*, **47**, 1667 (1953).

☆

Depletion effect and precision of measurement in the digital polarography. Eiji NIKI and Hideko SHIRAI (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

The variation of diffusion current in the digital polarography decreases with $1/\sqrt{n}$, where n is the number of mercury drops at dropping mercury electrode. The variation of diffusion current in $10^{-3} F$ solution of cadmium is 0.0005 as the coefficient of variation for the sum of the diffusion current of each drop from the first to the thirtieth drop, and also the same for the sum of the diffusion current from

the tenth to the fifteenth drop with constant depletion effect.

The plot of $\log i$ vs. $\log t$ on the current-voltage curve of the first drop is linear, but those of the second and subsequent drops are not linear because

of the depletion effect which is greatest at an early stage of the drop life. The degree of the depletion effect is dependent on the outside diameter of capillary tip.

(Received Feb. 15, 1971)

ポリアミド薄層クロマトグラフィーにおけるエストロジェンの移動率と展開溶媒の溶離能*

徐 型 堅**

(1971 年 2 月 17 日受理)

エストロン, エストラジオール, エストリオールを試料として, いわゆるナイロン6によるポリアミド薄層クロマトグラフィーを試み, 試料の移動率と展開溶媒の種類, 組成との関係について検討した. まず 23 種類の非水単一溶媒について検討した結果, 二, 三の例外を除き展開溶媒の特性値である hydrogen bonding parameter (γ 値) と solubility parameter (δ 値) との両者があいまって高くなるにつれて試料の R_f 値が増大した. γ 値がほぼ 5 以上の溶媒系ではその δ 値が増大するにしたがって R_f 値が高くなり, γ 値および δ 値がともに 10 をこすとポリアミドの吸着能が弱まり, ポリアミドによる試料の相互分離はほとんど認められなくなった.

エストロジェンを相互分離するための展開溶媒としては, ほぼ 5 以上の γ 値を示す求プロトン性溶媒, あるいは γ 値 5 以下の非プロトン性の極性溶媒が適当であった. また両者の混合による 2 成分系, あるいは非プロトン性の極性溶媒に δ 値 10 以上のプロトン性水型溶媒を少量添加した非水 2 成分系溶媒が適当であると認められた.

1 緒 言

従来, ポリアミド薄層クロマトグラフィーに適当な展開溶媒系として, エタノール-水 (1:1), アセトン-水 (1:1), エタノール-酢酸-ジメチルホルムアミド-水 (4:2:1:6) のような含水溶媒系およびベンゼン-ジメチルホルムアミド (97:3) などが一般的なものとして推奨されているが¹⁾, 試料ごとに経験的に選択することが必要である. Wang ら²⁾ はクロロホルム-*n*-ブタノール (95:5) ならびにエタノール-水 (60:40) を用いるポリアミド薄層クロマトグラフィーにより 3 種のエストロジェンを相互分離できることを速報しているが, 展開溶媒に関する系統的な検討は行なわれていない.

本報では, まず 23 種類の非水単一溶媒で主要なエストロジェンであるエストロン, エストラジオール, エストリオールを展開し, 試料の移動率と溶媒の特性値である hydrogen bonding parameter (γ 値) ならびに solubility parameter (δ 値) との関係を調べた. その結果, 展開溶媒の γ 値と δ 値の増大にしたがって試料の R_f 値が上昇する傾向を示すことが認められた. この知見に基づいて数種の 2 成分系溶媒の混合比を変化させて展開し, 単一溶媒の組み合わせとその混合比が, 3 種のエストロジェンの相互分離に及ぼす影響について検討した.

2 実 験

2.1 装 置

矢沢科学器械工業製の角型薄層クロマトグラフ展開そう 100-70 型を用いた.

2.2 展開溶媒

用いた 23 種類の溶媒は Table I に一括して示した.

* エストロジェンおよびその関連化合物のポリアミドクロマトグラフィー (第 1 報)

** 東京薬科大学: 東京都新宿区北新宿 3 丁目
現在 台北医学院薬学系: 中華民國台北市吳興街 250 号