values of 2-, 3-, 4-, 5-, and 6-methyl paraffin homologues, for example, are 63.5, 68.8, 57.9, 50.9, and 46.4, respectively, for a squalane column at 80°C. The same tendency was observed in the case of dimethyl paraffins.

(2) when a dimethyl paraffin has one or more methylene groups between the two methyl groups, its ΔI_R^{Me} value is approximately equal to a sum of the converged ΔI_R^{Me} of the two corresponding monomethyl paraffins, and the difference between them approaches to zero with increase of x .

(3) the ΔI_R^{Me} value of k, k -dimethyl paraffin ($k \geq 3$) is approximately equal to the double of ΔI_R^{Me} of k -monomethyl paraffin having the same carbon number, and the difference between them approaches to zero with increase of x .

For this work, the retention indices of lower mono- or di-methyl paraffins than C_{10} were cited from

literatures, and calculated their ΔI_R^{Me} for a squalane column at 80°C. These values are plotted against x , and extrapolated on the basis of the rules mentioned above. The $\Delta I_R^{Me}-x$ curves can be drawn accurately by drawing the straight lines which denote the rate of variation of $\Delta I_R^{Me}-x$ curves.

In the case of monomethyl paraffin homologues such as 6- or 7-methyl, of which retention data is not at hand, their $\Delta I_R^{Me}-x$ curves can be estimated by using ΔI_R^{Me} values of another lower monomethyl paraffin homologues such as 5- or 4-methyl. The similar estimation technique can be applied to dimethyl paraffins.

By comparing the retention indices of C_{13} dimethyl isomers calculated by means of this method with experimental values in a literature, the standard deviation of the differences between them is within 2 i. u.

(Received July 16, 1971)

く形波ポーラログラフ法によるシアンイオンの定量

小松 将博, 垣山 仁夫*

(1971 年 8 月 25 日受理)

工業用水, 廃水中のシアンイオンの定量法として検水を蒸留して吸収剤に吸収させ, その後く形波ポーラログラフ法で定量する方法を提案した. 吸収剤として炭酸カリウムを用いる場合と水酸化カリウムを用いる場合について検討した. (1) 炭酸カリウムを用いる方法: 1M 炭酸カリウム 20 ml に 3.0 g の硝酸カリウムを加え, これを吸収剤として JIS 法に準じて蒸留する. この留出液のく形波ポーラログラムを窒素ガスを通気せず記録させる. (2) 水酸化カリウムを用いる方法: 0.75M 水酸化カリウム 20 ml に 3.5 g の硝酸カリウムを加え, これを吸収剤として JIS 法に準じて蒸留する. この留出液のく形波ポーラログラムを窒素ガスを 10~15 分間通気したのち記録させる. (1), (2) いずれの場合も $-0.29V$ vs. SCE 付近の波から定量する. 定量限界は $4 \times 10^{-6}M$ であった.

1 緒 言

く形波ポーラログラフ法による定量の例は金属イオンに対しては多いが, 陰イオンについては少ない. 著者らは陰イオンの定量へのく形波ポーラログラフ法の応用について検討し, 第二水銀イオンの溶出液を利用して, イオウイオンの定量が可能であることを報告した¹⁾.

シアンイオンのポーラログラフ法による定量法は, Kolthoff らの直流ポーラログラフ法²⁾, Breyer らの交流ポーラログラフ法³⁾, 神原らの高周波ポーラログラフ法⁴⁾がある. 著者らはく形波ポーラログラフ法により,

工業用水, 廃水中のシアンイオンの定量を試みた. JIS 法⁵⁾では検水を蒸留してシアンイオンを吸収剤に吸収させ, さらに pH を調節し, 比色法により定量する方法を採用しているが, ポーラログラフ法による分析の際には, この吸収剤をそのまま支持電解質, 緩衝剤として使用できるので分析の迅速化が促進されると思われる. 吸収剤として炭酸カリウム溶液と水酸化カリウム溶液を使用する場合について検討した.

2 装置および試薬

2.1 装 置

く形波ポーラログラフは柳本製高周波ポーラログラフ

* 九州工業技術試験所: 佐賀県鳥栖市宿町

PF 500 型のく形波部を使用した。

電解セルは Fig. 1 に示すような、3 個のコンパートメントをもつ H 型セルを用い、中間のコンパートメントには飽和硝酸カリウム水溶液を満し、供試液と陽極とは硝酸カリウムを含む寒天橋を通して接触させた。

飽和カロメル電極と滴下極との間には $1000 \mu\text{F}$ のコンデンサーをそう入した。使用した滴下水銀電極の滴下時間は、水銀柱 71.6 cm, 炭酸カリウム 0.2 M, 硝酸カリウム 0.3 M 中で滴下水銀電極を -0.25 V vs. SCE に保ったとき 5.2 秒で、水銀流出量は 0.83 mg/sec であった。スパン電圧 2.0 V, ゲートは 2~7 であった。

pH メーターは日立-堀場 M-4 型を使用した。測定はシアンイオン $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ は $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $4 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ は $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で行なった。

Fig. 1 Polarographic cell

- (1) Dropping mercury electrode; (2) Glass filter;
(3) Pt-wire; (4) Silicon stopper; (5) Three way
cocks; (6) N_2 gas inlet; (7) N_2 gas outlet; (8)
Agar salt bridge; $\Rightarrow$ To saturated calomel electrode

2.2 試薬

シアンイオン標準液：市販特級シアン化カリウム 0.651 g を 0.01 M 水酸化カリウム溶液 1 l に溶かし 10^{-2} M とし、使用の際には希釈して用いた。保存は冷所に密封して行ない、1 週間ごとにつくりかえた。

炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カリウム：市販特級品をそのまま使用した。

その他の試薬は市販特級品を 1 回再結晶したのち使用した。溶液はイオン交換樹脂を通したのち、ガラス容器で 1 回蒸留した水を用いて調製した。

3 実験操作

3.1 吸収剤として炭酸カリウム溶液を使用する場合

検水を一定量とり、酢酸または水酸化カリウム溶液で

中和したのち、蒸留フラスコに入れ、水で 300 ml とする。次に 10% EDTA 10 ml とリン酸 10 ml を加え pH 2.5 以下にして徐々に加熱蒸留を行なう。受器にはメスシリンダー 100 ml を用いて、1 M 炭酸カリウム溶液 20 ml と 3.0 g の硝酸カリウムを加え、留出液が 100 ml 近くになったら 100 ml メスフラスコにとり、水で正確に 100 ml にする。この 8~10 ml を H 型セルにとり、室素ガスは通気せず、飽和カロメル電極を対極とし、 -0.5 V vs. SCE よりポテンシオメータードラムを逆回転させ、 -0.1 V vs. SCE まで掃引する。 -0.29 V vs. SCE 付近の波の高さからあらかじめつくっておいた検量線から濃度を求める。

3.2 吸収剤として水酸化カリウム溶液を使用する場合

検水一定量とり、酢酸または水酸化カリウム溶液で中和したのち、蒸留フラスコに入れ、水で 300 ml とする。ついで 10% EDTA 10 ml とリン酸 10 ml を加え、pH 2.5 以下にして徐々に加熱蒸留を行なう。受器にはメスシリンダー 100 ml を用いて、0.75 M 水酸化カリウム 20 ml, 硝酸カリウム 3.5 g を加え、留出液が 100 ml 近くになったら、100 ml メスフラスコにとり正確に 100 ml にする。これの 8~10 ml を H 型セルにとり 10~15 分間室素ガス通気したのち、飽和カロメル電極を対極とし、 -0.5 V vs. SCE よりポテンシオメータードラムを逆回転させ、 -0.1 V vs. SCE まで掃引する。 -0.29 V vs. SCE 付近の波からあらかじめつくっておいた検量線から濃度を求める。

4 結果および考察

4.1 シアンイオンのく形波ポーログラム

シアン化水素酸の水溶液中での酸解離定数は $10^{-9.4}$ であるから⁹⁾、シアンイオンの吸収剤には pH をじゅうぶん高く保つ必要がある。さらにシアンイオンの測定試料を保存する場合には pH 11 以上に保つ必要がある。したがって、吸収剤を選ぶ前に pH 11 以上で緩衝作用をもつ、アンモニア-硝酸アンモニウム、炭酸カリウム-硝酸カリウム、水酸化カリウム-硝酸カリウム中でのポーログラムを検討し、Fig. 2 に示した。それぞれ三つの支持電解質中での $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ のシアンイオンの波の頂点電位は -0.29 V vs. SCE であった。また、それより陽電位に酸素の波が現われた。

中島⁷⁾によれば、水銀-EDTA-アンミン複合錯イオンの場合、複合錯イオンの形成によって水銀の溶出波の電位が EDTA のみによる電位より負に移行したとの

報告があるので, 著者らもアンモニア緩衝剤中で $[\text{Hg}-(\text{NH}_3)_y(\text{CN})_x]^{(2-x)+}$ の複合錯イオンを形成して酸素波との分離がよく行なわれることを期待したが, 炭酸カリウム, および水酸化カリウム中での電位と同じであったので, 複合錯イオンの形成はないものと思われる. なお, $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} M$ の波高 (h) の測定は Fig. 2 のように行なった.

Fig. 2 Square wave polarograms of CN^-

$\text{CN}^- : 1 \times 10^{-4} M$; (1) $0.2 M \text{ K}_2\text{CO}_3 + 0.3 M \text{ KNO}_3$; (2) $0.2 M \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.3 M \text{ KNO}_3$; Record. sens.: $0.1 \mu\text{A/mm}$; Ampf. sens.: $1/20$; S. W. volt adjust: 20 mV

4.2 炭酸カリウムを吸収剤とする場合

4.2.1 窒素ガスの通気の影響 一般に, pH が高くなるとともに, 酸素の波の可逆性が大きくなり⁸⁾⁹⁾, 頂点電流が増大する. そして頂点電位も負電位に移行するから, シアニイオンの波と重なり影響がでくる. pH 9.9 および 11.4 における窒素ガスの通気の影響を調べた. 結果は Fig. 3 に示したように, 窒素ガスを通気する時間が長いほど, わずかであるがシアニイオンの波高は減少した. これはシアニイオンと解離平衡になっているシアニ化水素酸が窒素ガスを通気するとともに留出したものと思われる¹⁰⁾. それゆえ, 窒素ガスの通気は行わないことにした.

Fig. 3 Variation of wave height of CN^- as a function of deaeration time

$\text{CN}^- : 1 \times 10^{-4} M$; $\text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 0.2 M$; $\text{KNO}_3 = 0.3 M$; Record. sens.: $0.1 \mu\text{A/mm}$; Ampf. sens.: $1/20$; S. W. volt adjust: 20 mV ; pH: —○— 9.9, —▲— 11.4

4.2.2 pH の影響 炭酸カリウムと炭酸水素カリウムとの濃度の和を $0.2 M$ とし, その濃度比を変えて pH を 9.2 から 11.4 まで変化させ, シアニイオンの頂点電位, 波高を測定した. その結果を Fig. 4 に示した. 頂点電位は pH 9.9 から 11.4 の間では -0.29_0 V で一定値を示したが, pH 9.2 のときは正電位のほうに移行して -0.26_0 V 付近にみられた. 波高は, この pH 領域では一定値を示した.

Fig. 4 Variation of wave height and peak potential as a function of pH

$\text{CN}^- : 1 \times 10^{-4} M$; $\text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 0.2 M$; $\text{KNO}_3 = 0.3 M$; Record. sens.: $0.1 \mu\text{A/mm}$; Ampf. sens.: $1/20$; S. W. volt adjust: 20 mV ; —○— Wave height; —×— Peak potential

4.2.3 温度の影響 一般に水銀の溶出波の頂点電位は、復極剤の濃度が減少すると正の方向に移行する。シアンイオンの場合も同様で、濃度が小さくなると酸素の波のほうに頂点電位が移る。温度により、これら二つの波がどのような影響を受けるか、 10°C から 25°C まで変えて測定した。結果は Fig. 5 に示したように、温度が低くなるにつれてシアンイオンと酸素の波の分離がよくなった。 $4 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{M}$ の波高 (h) の測定は Fig. 5 のように行なった。

Fig. 5 Variation of polarograms as a function of temperature

(1) 10°C ; (2) 15°C ; (3) 20°C ; (4) 25°C ; $\text{CN}^{-} 5 \times 10^{-6} \text{M}$; $0.2 \text{M K}_2\text{CO}_3$; 0.3M KNO_3 ; Record. sens.: $0.04 \mu\text{A/mm}$; Ampf. sens.: $1/10$; S. W. volt adjust: 20 mV

4.2.4 検量線の作成 pH 11.4 および 9.9 において、シアンイオンの濃度が $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{M}$, $4 \times 10^{-6} \sim 10^{-5} \text{M}$ のときの検量線を作成した。結果は Fig. 6 に示した。

濃度が $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{M}$ のときは 25°C では、シアンイオンの波と酸素の波との分離はよかったが、 $1 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-6} \text{M}$ のときは 25°C では分離がわるかったので 20°C で行なった。シアンイオンの濃度が低くなるとともに頂点電位は正側に移行した。それぞれの濃度における頂点電位は Table I に示した。

Table I Polarography of CN^{-}

Concentration ($\times 10^{-6} \text{M}$)	Peak potential (V vs. SCE)	Concentration ($\times 10^{-5} \text{M}$)	Peak potential (V vs. SCE)
4	0.23 ₀	2	0.26 ₁
6	0.24 ₅	4	0.27 ₃
10	0.25 ₃	10	0.29 ₀

4.3 水酸化カリウムを吸収剤とする場合

4.3.1 窒素ガスの通気の影響

水酸化カリウムを吸

Fig. 6 Calibration curves of CN^{-} in carbonate solution

(1) $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$, record. sens.: $0.1 \mu\text{A/mm}$, ampf. sens.: $1/20$, S. W. volt adjust: 20 mV ; (2) $4 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{M}$, record. sens.: $0.04 \mu\text{A/mm}$, ampf. sens.: $1/10$, S. W. volt adjust: 20 mV ; pH: $\circ$ — 9.9, $\triangle$ — 11.4

収剤とするときは、炭酸塩緩衝剤の場合に比べて塩基性が高くなるので酸素の波の頂点電位が負に移行し、シアンイオンの波に影響することが考えられる。水酸化カリウムの濃度が 0.05M と 0.15M のときいずれも酸素の波がシアンイオンの波と重なったので、除酸素を行なう必要があった。そこで、水酸化カリウム 0.05M および 0.15M 中で、 10^{-4}M シアンイオンの波高の窒素ガスの通気による影響を検討した。その結果は、Fig. 7 に示したように通気時間による波高の減少はみられなかった。これは水酸化カリウム 0.05M は pH 12.5 であり炭酸塩緩衝剤より pH が高いためと思われる¹⁰⁾。

4.3.2 水酸化カリウムの濃度の影響 水酸化カリウムを 0.05M から 0.15M まで変化させ、硝酸カリウムでイオン強度を 0.5 に保ち、除酸素を行なって、シアンイオンの頂点電位、波高を検討したが、Fig. 8 のように、いずれも変化はなく、シアンイオンの定量が可能であることがわかった。神原ら⁴⁾の場合と著者らの場合と

Fig. 7 Variation of wave height of CN^- as a function of deaeration time

CN^- : $1 \times 10^{-4} M$; $\text{KOH} + \text{KNO}_3 = 0.5 M$; Record. sens.: $0.1 \mu\text{A}/\text{mm}$; Ampf. sens.: $1/20$; S. W. volt adjust: 20 mV ; KOH: $\circ$ — $0.15 M$, $\text{---}\blacktriangle\text{---}$ $0.05 M$

Fig. 8 Variation of wave height and peak potential as a function of potassium hydroxide concentration

CN^- : $1 \times 10^{-4} M$; $\text{KOH} + \text{KNO}_3 = 0.5 M$; Record. sens.: $0.1 \mu\text{A}/\text{mm}$; Ampf. sens.: $1/20$; S. W. volt adjust: 20 mV ; $\circ$ — Wave height; $\text{---}\times\text{---}$ Peak potential

は支持電解質の濃度が異なるため、シアンイオンの波高に及ぼす水酸化ナトリウムの影響が異なるものと思われる。

4.3.3 検量線の作成 水酸化カリウムの濃度が $0.15 M$ および $0.05 M$ のときの検量線を作成した。シアン

イオンの濃度が $10^{-4} \sim 10^{-5} M$ のときは窒素ガスを少なくとも 10 分間通じて測定した。シアンイオンの濃度が $4 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} M$ のときは、酸素の波の影響を受けやすいので、除酸素は Delahay ら¹¹⁾の方法によって厳密に行なった。検量線は Fig. 9 に示したように、水酸化カリウムの濃度が $0.05 M$ と $0.15 M$ のときとはまったく同一の直線になった。

Fig. 9 Calibration curves of CN^- in potassium hydroxide solution

(1) $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} M$, record. sens.: $0.1 \mu\text{A}/\text{mm}$, ampf. sens.: $1/20$, S. W. volt adjust: 20 mV ; (2) $4 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} M$, record. sens.: $0.04 \mu\text{A}/\text{mm}$, ampf. sens.: $1/10$, S. W. volt adjust: 20 mV ; KOH: $\circ$ — $0.15 M$, $\text{---}\blacktriangle\text{---}$ $0.05 M$

5 共存する陰イオンの影響

工業用水、廃水中の遊離のシアンイオンを蒸留を行なうことなしに直接定量しようとするときに、妨害となる陰イオンの影響について検討した。結果は Fig. 10 に示した。すべての陰イオンは水銀の溶出波を与えるが、 Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} は 100 倍量存在していても妨害を与えない。神原ら⁴⁾は $10^{-4} M$ のシアンイオンに対して塩化物イオンが $0.1 M$ 以上存在するとシアンイオンの定量に妨害となったと報告しているが、それは著者らの場

Fig. 10 Effect of foreign anions

CN⁻ : $1 \times 10^{-4} M$; $0.2 M K_2CO_3$; $0.3 M KNO_3$; (1) None; (2) Cl⁻ : $1 \times 10^{-2} M$; (3) Br⁻ : $1 \times 10^{-3} M$; (4) I⁻ : $5 \times 10^{-5} M$; (5) SCN⁻ : $1 \times 10^{-3} M$; (6) SO₄²⁻ : $1 \times 10^{-2} M$; (7) S₂O₃²⁻ : $5 \times 10^{-5} M$; (8) SO₃²⁻ : $1 \times 10^{-2} M$; Record. sens. : $0.1 \mu A/mm$; Ampf. sens. : $1/20$; S. W. volt adjust : 20 mV

合に比較して塩化物イオンが 10 倍以上濃いためと思われる。Br⁻, SCN⁻ は 10 倍以上は妨害を与えた。I⁻ と S₂O₃²⁻ は CN⁻ とほぼ同じ電位に波を与えるので妨害となった。

6 実際試料の分析

本法による測定を 3.1 および 3.2 の実験操作法に従って行ない、ピリジン-ピラゾロン法の JIS 法の結果と比較した。Table II に示したように、ほぼ満足できる測定値を得た。

Table II Analytical results

Sample no.	JIS method	Proposed method	
		KOH absorbent	K ₂ CO ₃ absorbent
1	$7.5 \times 10^{-5} M$	$7.6 \times 10^{-5} M$	$7.0 \times 10^{-5} M$
2	$5.4 \times 10^{-5} M$	$5.7 \times 10^{-5} M$	$5.9 \times 10^{-5} M$
3	$3.1 \times 10^{-5} M$	$3.1 \times 10^{-5} M$	$3.1 \times 10^{-5} M$
4	$4.0 \times 10^{-5} M$	$3.6 \times 10^{-5} M$	$3.8 \times 10^{-5} M$
5	$5.6 \times 10^{-6} M$	$6.8 \times 10^{-6} M$	$5.8 \times 10^{-6} M$

7 総 括

シアンイオンによる水銀の溶出波の可逆性が大きい

めに、く形波ポーラログラフ法によりシアンイオンの定量ができた。感度はピリジン-ピラゾロン法とほぼ同程度であった。シアンの蒸留分離においては、炭酸塩を吸収剤とする場合がポーラログラムの記録に際して除酸素する必要がないので、水酸化カリウムを吸収剤とするより便利である。

シアンの蒸留分離を行わない直接法においては、I⁻, S₂O₃²⁻ および 10 倍量以上の Br⁻, SCN⁻ は CN⁻ の陽極波と重なって陽極波を与えるので妨害となる。

(1967 年 11 月, 本会九州・中国四)
(国支部熊本大会において一部発表)

文 献

- 1) 垣山仁夫, 小松将博: 本誌, **19**, 907 (1970).
- 2) I. M. Kolthoff, C. S. Miller: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1405 (1941).
- 3) B. Breyer, S. Hacobian: *Australian J. Sci. Research*, **A4**, 610 (1951).
- 4) T. Kambara, S. Tanaka: *Rev. Polarog.* (Kyoto), **16**, 116 (1970).
- 5) JIS K 0101 (1964); JIS K 0102 (1966).
- 6) L. G. Sillen, A. E. Martell: "Stability Constants", p. 108 (1964), (Chemical Society, London).
- 7) F. Nakashima: *Rev. Polarog.* (Kyoto), **14**, 74 (1966).
- 8) 品川睦明: "ポーラログラフ分析法", p. 301 (1965), (共立出版).
- 9) 砂原広志: 本誌, **13**, 589 (1964).
- 10) 並木 博, 松本美貴子: 工業用水, **106**, 73 (1968).
- 11) P. Delahay, Y. Ide: *Anal. Chem.*, **34**, 1580 (1962).

☆

Square wave polarographic determination of cyanide ions. Masahiro KOMATSU and Hitoo KAKIYAMA (Government Industrial Research Institute, Kyushu, Tosu-shi, Saga-ken)

A square wave polarographic determination method of cyanide ions in the industrial water and waste was studied after having distilled according JIS method. As an absorbent, potassium carbonate solution or potassium hydroxide solution was used.

(1) The cyanide ion was distilled and absorbed into a mixture of 20 ml of 1M potassium carbonate and 3.0 g potassium nitrate, until the volume of distillate reached 100 ml. A square wave polarogram of this distillate was recorded without bubbling nitrogen gas. The wave height of cyanide ion did not vary with pH value in the range of 9.9~11.4. The peak potential of $1 \times 10^{-4} M$ cyanide ion was $-0.29 V$ vs. SCE in the pH range of 9.9~11.4 and at pH 9.2 it was $-0.26 V$ vs. SCE. Almost same calibration curves were obtained at pH 9.9 and 11.4 in the concentration range of $4 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} M$ and $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} M$ for cyanide ion.

(2) The cyanide ion was distilled and absorbed into a mixture of 20 ml of 0.75M potassium hydro-

xide solution and 3.5 g potassium nitrate, until the volume of distillate reached 100 ml. A square wave polarogram of this distillate was recorded after bubbling nitrogen gas for 10~15 minutes. The peak potential of $1 \times 10^{-4} M$ cyanide ion was $-0.29 V$ vs. SCE and the wave height of cyanide ion did not vary in the potassium hydroxide concentration range of $0.05 \sim 0.15 M$.

Almost same calibration curves were obtained at potassium hydroxide concentration of $0.05 M$ and $0.15 M$. The concentration of cyanide ion was determined with the wave of which peak potential was about $-0.29 V$ vs. SCE in both cases. The lower the concentration of cyanide ion was, the more positive the peak potential.

When the cyanide ion in the water would be deter-

mined without distillation, the interference of co-existing anions in the determination of cyanide ion was also studied. Chloride ion, sulfate ion and sulfite ion which were contained as much as 100 times of cyanide ion did not interfere with the determination of cyanide ion. Bromide ion or thiocyanate ion which were contained more than 10 times of cyanide ion interfered with the determination of cyanide ion. The wave height of $1 \times 10^{-4} M$ of cyanide ion was increased 10% by adding $5 \times 10^{-5} M$ iodide ion and thiosulfate ion, because these ions have almost the same peak potential with that of cyanide ion.

These methods have been applied to the analysis of waste water and results were in good agreement with those obtained by pyridine-pyrazolone method.

(Received Aug. 25, 1971)

シリカゲル溶着プレートによる薄層クロマトグラフィー*

奥村 保, 上遠野 哲郎**

(1971 年 8 月 26 日受理)

薄層クロマトグラフィー (TLC) 用プレートの固着剤として半溶融ガラスを選びシリカゲルを吸着剤として Stahl の標準色素やエストロジェンなどの TLC を行なった。電気炉中でガラス粉末のみを半溶融状態としてでき上がったプレートはこれまでの TLC 用プレートと比べて固着性がきわめてよく、分離も見劣りしなかった。このプレートの特徴は耐酸性、耐熱性、良固着性およびくりかえし使用が可能である。通常の TLC のほかに、放射性化合物の分離、TLC による直接濃度分析、臨床生化学分析、逆相クロマトグラフィー、バイオオートグラフィー、薄層電気泳動などの分野での活用が期待される。

1 緒 言

現在、実験室で使用されている市販の TLC 用プリコートプレート*** はシリカゲル、アルミナおよびけいそう土などをガラス板に固着させるために固着剤としてでん粉、ゼラチンあるいはポリビニルアルコールなどをういている¹⁾。これらの有機化合物で固着させたプリコートプレートは無機物質の半水石膏、コロイド

状のシリカゲルあるいはペーマイトアルミナなどより固着性はすぐれている。しかし、硫酸やクロム硫酸などの非選択的腐食試薬で加熱発色させるとプレート自体が黒化してスポットの検出が困難になる。

ガラス粉末をガラス板に溶着して分配クロマトグラフィーの担体として用いる試み²⁾やソーダガラス粉末をソーダガラス板に溶着、濃硫酸で処理したプレート³⁾を用いてバターイエロー、スダンレッド G およびインドフェノールやモルヒネ、コデイン、ヘロイン、キニンおよびカフェインを分離している。著者らは耐酸性、耐熱性の TLC 用プレートの必要性からガラス粉末をガラス板に溶着して Stahl の標準色素およびエストロジェンの分離を試みたが、ガラス粉末のみでは TLC 用シリカゲルに比べて分離がわるく満足な結果は得られなかった。そこ

* 溶着プレートによる薄層クロマトグラフィー (第 1 報)

** 塩野義製薬株式会社研究所: 大阪市福島区鷺州上 2 丁目

*** ほかにブリファブリケートプレート、レディメードプレートなどの名称がある。