2.2.4 共存物質の影響 ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの塩化物と、炭酸バリウム生成後の上澄液はけい光を示さなかった。水酸化カリウムなどの強アルカリをはじめ酸化バリウム水溶液、炭酸水素ナトリウムなどの弱アルカリ物質も、強度の差はあるがけい光を示した。

3 分析結果

塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムで調製した既知濃度水溶液の分析結果を Table I に、また別試料でのくりかえし分析した結果を Table II に示したが、回収率、再現性ともに良好であった。

Table I Determination of NaOH; Na₂CO₃

Added (g/l)			Found (g/l)	
NaOH	Na ₂ CO ₃	NaCl	NaOH	Na ₂ CO ₃
0.118	0.223	260	0.128	0.212
0.118	0.223	250	0.128	0.196
0.118	0.223	—	0.128	0.254
0.118	0.223	—	0.122	0.223

Table II Repeatability

Sample-1		Sample-2	
NaOH (g/l)	Na ₂ CO ₃ (g/l)	NaOH (g/l)	Na ₂ CO ₃ (g/l)
0.039	0.318	0.274	0.154
0.040	0.323	0.270	0.143
0.039	0.318	0.280	0.170
0.040	0.350	0.296	0.143

4 結 語

塩水中の水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの分析に OPP によるけい光光度法の適用を検討し、その分析方法を確立した。試料の分析所要時間は約 30 分で、操作も容易、再現性も良好である。

文 献

- 1) 杉村知克, 白石秀夫: 富士時報, **42**, 52 (1969).
- 2) 石橋雅義: “容量分析” (分析化学講座, 9-A), (1957), (共立出版).
- 3) G. Agosrini, P. Martini: *Chem. Abstr.*, **75**, 18, 162 (1971).
- 4) H. E. Cox: *ibid.*, **40**, 34 (1946).

☆

Fluorometric determination of NaOH, Na₂CO₃ in the brine by *o*-phenylphenol. Minoru IKEDA and Masafumi WATANABE (Mitsui-toatsu Chemicals Inc., Nagoya Works, Minami-ku, Nagoya-shi)

Differential titration and potentiometric titration,

and C. Winkler's method have often been used for the determination of sodium hydroxide and sodium carbonate in brine. However, those water samples containing small amounts of minerals and brine, have buffering capacity against an addition of hydrochloric acid, and therefore the former methods are unsuitable for the determination of them.

An investigation has been made in this paper on the application of a fluorescence method for the analysis of sodium hydroxide and carbonate (sodium alkali) in brine. This method based on the fluorescence due to the reaction between *o*-phenylphenol and the sodium alkali under ultraviolet rays. The fluorescence intensity is very stable, and by this simple and rapid method proposed here, sodium hydroxide and sodium carbonate in brine can be satisfactorily analysed. Calcium chloride and magnesium chloride give no influence, and one sample can be analysed within about 30 minutes with an accuracy enough for practical use. The limits of the determination of NaOH and Na₂CO₃ are 0.4 mg/l in both cases.

(Received Aug. 14, 1972)

交流ポーラログラム波高を測定する作図法

神原富民*, 金原正和**, 大関邦夫*

(1972 年 9 月 6 日受理)

1 緒 言

ポーラログラフィーでは、水銀滴の更新にともなって振動する電流が記録され、交流ポーラログラムのピークの高さの測定法として、次の三つの方法¹⁾²⁾が検討された。すなわち、Fig. 1 に示すように、

(1) ピークの両側の谷の部分での振幅の上端に引いた共通接線から、ピークの頂点までの高さを求める方法。

(2) ピークの両側の谷の部分での振幅の中点を結んだ直線から、ピーク頂点の振幅の中点までの高さを求める方法。

(3) ピークの両側の谷の部分での振幅の下端に引いた共通接線から、ピーク頂点の振幅の下端までの高さを求める方法。

の三つである。

* 北海道大学理学部化学教室：札幌市北区北 10 条西 8 丁目

** 鹿島石油株式会社：茨城県鹿島郡波崎町大字矢田部

齋ら²⁾は上記の3方法を実際の交流ポーラログラムに適用して求めたピークの高さをもとに、3本の検量線を引き、この結果から、定性的な取り扱いにより、上記(1)の方法が交流ピークの高さの測定法として最適であると述べた。以後、交流ピークの高さの測定法としては(1)の方法が一般に広く用いられている³⁾。

本実験においては、上記3種の測定法による検量線の直線性の優劣を、推計学的手法を用いて検討した。すなわち、3方法によって得られたピークの高さの測定値に回帰分析を適用して3本の検量線を求め、それぞれの相関係数から、これら3本の検量線の直線性に有意差が認められるか否かを検討した。

さらに、電解供試液中の溶存酸素が検量線の直線性に影響を及ぼすか否かも検討した。

2 実 験

用いたポーラログラフは柳本 PA 102 型である。鉛、カドミウムおよび亜鉛についてそれぞれ5種、銅について4種の濃度の電解供試液を調製し、それぞれ4回ずつ交流ポーラログラムを記録した。また、銅については10分以上窒素通気して除酸素した場合のポーラログラムも記録した。対極には水銀プールを用いた。

全実験を通して、同一の滴水銀電極を用い、その特性は、開回路で以下のとおりである。 $m=1.315 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$, $\tau=5.23 \text{ sec}$ (1.0M 塩酸溶液中), $\tau=5.65 \text{ sec}$ (1.0M アンモニア-塩化アンモニウム溶液中), $\tau=6.45 \text{ sec}$ (窒素通気して除酸素した 1.0M アンモニア-塩化アンモニウム溶液中)。水銀だめの高さは 55.0cm。また、記録計感度は $4.0 \text{ M}\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ (亜鉛のときは $2.0 \text{ M}\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)、parallel capacitance $0.05 \mu\text{F}$, span volt 1.0 volt とした。

3 結果および考察

得られた交流ポーラログラムのピークの高さを Fig. 1 に示す三つの方法で測定した。銅については第2波のピークの高さを測定した。

Fig. 1 Three methods for estimating AC peak height

y_1 : Upper end method; y_2 : Middle point method; y_3 : Lower end method

Table I Result of correlational analysis of calibration curve

Depolarizer	Supporting electrolyte	Method of estimating peak height	Equation of the line of regression	Correlation coefficient
Pb^{2+}	1.0N HCl	upper end	$y = (47.23 \pm 0.37) \times 10^3 x + (37.37 \pm 2.48)$	$r_1 = 0.9974$
		middle point	$y = (39.62 \pm 0.21) \times 10^3 x + (0.10 \pm 1.37)$	$r_2 = 0.9989$
		lower end	$y = (31.97 \pm 0.23) \times 10^3 x - (32.59 \pm 1.51)$	$r_3 = 0.9979$
Cd^{2+}	1.0N HCl	upper end	$y = (44.38 \pm 0.34) \times 10^3 x + (6.04 \pm 2.26)$	$r_1 = 0.9976$
		middle point	$y = (34.38 \pm 0.22) \times 10^3 x - (12.43 \pm 1.44)$	$r_2 = 0.9984$
		lower end	$y = (24.73 \pm 0.23) \times 10^3 x - (31.54 \pm 1.51)$	$r_3 = 0.9965$
Cu^{2+}	1.0M NH_3 - 1.0M NH_4Cl	upper end	$y = (109.52 \pm 0.42) \times 10^4 x + (41.80 \pm 1.15)$	$r_1 = 0.9996$
		middle point	$y = (92.26 \pm 0.20) \times 10^4 x + (3.00 \pm 0.56)$	$r_2 = 0.9999$
		lower end	$y = (75.51 \pm 0.65) \times 10^4 x - (35.35 \pm 1.77)$	$r_3 = 0.9982$
$\text{Cu}^{2+} \uparrow$	1.0M NH_3 - 1.0M NH_4Cl	upper end	$y = (120.17 \pm 0.96) \times 10^4 x + (51.55 \pm 2.64)$	$r_1' = 0.9984$
		middle point	$y = (99.15 \pm 0.16) \times 10^4 x + (5.00 \pm 0.45)$	$r_2' = 0.9999$
		lower end	$y = (79.22 \pm 0.69) \times 10^4 x - (42.75 \pm 1.90)$	$r_3' = 0.9981$
Zn^{2+}	1.0M NH_3 - 1.0M NH_4Cl	upper end	$y = (74.23 \pm 1.25) \times 10^4 x - (68.91 \pm 4.15)$	$r_1 = 0.9884$
		middle point	$y = (61.92 \pm 1.35) \times 10^4 x - (62.11 \pm 4.47)$	$r_2 = 0.9809$
		lower end	$y = (50.21 \pm 1.23) \times 10^4 x - (54.85 \pm 4.06)$	$r_3 = 0.9763$

y : Peak height, $\text{M}\Omega^{-1}$; x : Concentration of depolarizer, M; $\uparrow$ O_2 purged; Thermostat temp. : $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

測定値に回帰分析および相関分析を適用して得られた検量線の回帰直線式および相関係数を Table I に示す。回帰式のばらつきは有意水準 5% で計算した。

次に、3 種の測定法により得られた検量線の直線性に有意差が認められるか否かを、Doerffel により引用されている式を用いて検定した⁴⁾⁵⁾。

Table II に示すように、3 本の検量線の直線性には、有意水準 5% で有意差は認められなかった。

Table II Comparison of correlation coefficients

Depolarizer	K_{r_1/r_2}	K_{r_1/r_3}	
Pb ²⁺	-1.225	-0.311	
Cd ²⁺	-0.592	0.551	
Cu ²⁺	-1.768	1.918	
Depolarizer	$K_{r_1/r_1'}$	$K_{r_2/r_2'}$	$K_{r_3/r_3'}$
Cu ²⁺	1.768	0.000	0.070

$|K| < K_{95\%} = 1.96$

The correlation coefficients r_1 , r_2 and r_3 correspond to y_1 , y_2 and y_3 , in Fig. 1, respectively, measured with the electrolysis solutions from which O₂ is not purged.

The coefficients r_1' , r_2' and r_3' are values observed with the O₂-purged solutions.

以上の結果から、交流ポーログラムのピークの高さの測定法には、従来どおり、上端法、すなわち、ピークの両側の谷の部分での振幅の上端に引いた共通接線から、ピークの頂点までの高さを、そのピークの高さとする方法が、検量線の傾きの大きさおよび測定の簡便さからみて最も適当であった。これは斎らの報告¹⁾²⁾と一致する。

ただ、亜鉛については、用いた実験条件においては、その相関係数および検量線からみて、明らかに直線性がわるく、検量線としては適当でなかった。

また、銅についての電解供試液中の溶存酸素の影響

は、溶存酸素がピークの高さをおさえる傾向は認められたが、Table II に示すように、検量線の直線性には影響を及ぼしていないことが判明した。

文 献

- 1) 斎加実彦：本誌，**7**，253 (1958)。
- 2) 斎加実彦，鈴木福之輔：同上，**8**，89 (1959)。
- 3) 日本分析化学会近畿支部編：“機器分析実験法”(第四改稿)，(上)，p. 134 (1965)，(化学同人)。
- 4) K. Doerffel : *Z. Anal. Chem.*, **185**, 1 (1962)。
- 5) 神原富氏，堅田重義，斎藤紘一：本誌，**18**，1225 (1969)。

☆

On the graphical methods of estimating the AC polarographic peak height. Tomihito KAMBARA, Masakazu KANAHARA and Kunio OHZEKI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo-shi)

In order to estimate the AC polarographic peak height three methods have been proposed¹⁾²⁾, i.e., upper end, middle point and lower end methods in which the peak height is evaluated from the length of the respective vertical line as illustrated in Fig. 1. In this report, the fitness of the three methods for obtaining calibration curve were compared statistically by means of the correlation analysis.

AC polarograms were recorded for Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ under the usual conditions, as given in Table I, and the peak heights thereof were measured according to the three methods and the corresponding three working curves for each metal ion were constructed. The least squares method was applied to draw each working curve. It was found that there is no significant difference between the linearities of three calibration curves for each depolarizer.

It was confirmed that the upper end method is best for the estimation of the AC peak height because of its simplicity of construction and the steepness of calibration curve, as formerly reported by Itsuki and Suzuki¹⁾²⁾.

(Received Sept. 6, 1972)