ポーラログラフイーにおける 2, 3 の実験技術*

今 井 日 出 夫**

最も普遍的なことであつて誰でも知っている事柄は、誰でも知っていることなるが故に単行本や雑誌にその詳細を誌してない。然し、実験を行うに当り最も常識的なことで困難を招来することもなしとしない。譬えば、折角製作した寒天橋の寒天が1週間も経たぬ間に次第に硝子管から喰み出してしまつたり、一定の毛細管電極で実験を継続する間にこれが閉塞し、為に振出しに戻つて仕事を始めねばならないというようなことが往々ある。このような場合の対策に関心をもたれる読者もあろうかと筆者の研究室で用いている2, 3の工夫について紹介する。もとより新機軸と申す程の事柄でないものが記述の内容の大部分であつて、敢えて紙面を割くに値しないことを懼れるものである。

I 滴下電極用水銀の精製と貯蔵

精製法: 滴下電極に使用する水銀は、(1)空気の bubbling, (2)水銀洗滌塔の落下, (3)減圧蒸溜の3段階を経て行う。この中第1, 第2段階では主として卑金属, 第3段階では重金属類が除去される。空気の bubbling¹⁾を効果的に行うためには底部を円錐形にしたフラスコの最底部に空気を導入し攪拌効果を高めるとよい。次に水銀洗滌塔²⁾の水銀落下口として薄地の紅絹(もみ)のごとく緻密な目の布切を大型漏斗の脚部に径3cm位の袋となるように木綿糸で緊縛したものをを用いると雲霧状の微細な水銀滴が稀硝酸溶液中を落下し、洗滌効果を高めることができる。水銀蒸溜器は操作が容易、且安価で破損し難く、蒸溜能率の高いものが好ましい。第1図は筆者の用いているもので略々この目的を満足している(硬質硝子製で、市中の硝子細工

第1図 簡易な水銀蒸溜器

工場に依頼して千円内外で購められる)。図のAの擦合は加熱されるので石墨粉を塗抹する。不純水銀はピーカー中に入れて濾紙屑を用いてよく水切りした後にBに填充する(8分目迄)。蒸溜の初期は毛細管Dを通じ徐々に空気を送りながら加熱すると残存せる水分が除去され、突沸を防ぎ、且卑金属が酸化されるので水銀の精製度を高める。しかる後マツチの焰でDを熔封する。蒸溜速度が大きいと空気冷却管Fの温度が上がるがこの場合Iに示す如く水で濡れたガーゼを捲き付けると良い。蒸溜速度は300cc/3 hrs. 程度である。

貯蔵: かくして精製せる水銀に酸化皮膜ができた時は、漏斗に濾紙を装填し、濾紙円錐の下端に穿つた針穴を通して水銀を濾過すると酸化皮膜は濾紙に附着して残る。精製せる水銀は乾燥せる清浄な硬質硝子(Pyrex)製栓付フラスコに貯えるのが良い。

操作中に滾れた水銀を拾うには長さ3cm, 幅2cm, 厚さ1~1.5mm位の銅板を木製把手に挟み、銅板下端の約1cmを硝酸で洗滌したる後水銀中に浸してアマルガム化せるものをを用い滾れた水銀を接着させる。薄い銅板は短時日で完全にアマルガム化し崩壊するから好ましくない。滾れた水銀の半径が甚しく小さくなるとその半径に逆比例して飽和蒸気圧が増大するから注意

* Some Experimental Technique in Polarography

** Hideo Imai: Minami College, Hiroshima Univ.

せねばならない。

Ⅱ ポーラログラフ用電解槽

A 簡易電解槽：通常の目的には第2図Aに示す簡易電解槽で充分で、構造が簡単であるから洗滌しやすく、且安価に多数を製作できる(硬質硝子製25円程度)。溶存酸素を驅逐するために図のBをゴム栓でセルに取付け、直列に数個のセルをゴム管で連結し、溶存酸素の驅逐されたものから順次に取り外して密栓する。セルに滴下極毛細管を挿入する際空気が混入するが殆んど障害とならない。

第2図 簡易電解槽

電解槽の取替えにはゴム栓部を外し、滴下極毛細管及び寒天橋を洗滌槽を用いて充分に洗滌し、濾紙片で余滴を拭淨した後新しい試料を入れた電解槽を設置する。

B 寒天橋：ポーラログラフに於て電極反応の出入電子数、 n を決定する際、溶液抵抗が大きいと iR 電圧降下のためS字型波形が歪み正確を期し難い。通常の1規定カロメル電極とセルとを寒天橋で液絡させると、その電極間抵抗は2000 Ω にも達するので、手動ポーラログラフを用い煩瑣な実験を繰返してポーラログラムを得るか、装置に iR 電圧降下の自動補償回路²⁾を設置するかせねばならぬが、簡便法としては溶液抵抗がなるべく小さいようにして誤差を最小限に止めることができる。この為比較的太目の硝子管の短い液橋を用いて、寒天を安定に保持し、且カロメル電極の飽和 KCl 溶液と寒天との連絡を容易になしうる如き工夫について述べる。第3図のAは軟いゴム管で、B部に飽和

第3図 飽和カロメル電極

KCl を含む寒天溶液をゼリー化させた後飽和 KCl 電極にCを挿入し、Aより KCl 溶液を吸上げると容易に液絡する。しかる後Aをピンチコックで密封しておく(当研究室砂原広志の工夫)。又Bの1部を膨らませておくと寒天の硝子管外への滑り落ちを防止しうる(当研究室茶木正吉の工夫)。不使用時はB部を飽和 KCl 溶液に浸しておく。この場合セル抵抗を200 Ω 程度になしうる。猶カロメル電極のカロメルは少量の水銀とともに磁製乳鉢を用いて充分混和したものを飽和 KCl 溶液で十分洗滌して用いる。

C H型セル：前述せる場合と同様に iR 電圧降下を小にする為にも又次に述べる如き理由に対しても満足できるようなH型セルを第4図に示す。即ち、迅速な電位変化速度のもとにポーラログラフ電流を観測する場合、電極反応速度に及ばず支持塩の甚しい影響が実測される。

制限電流が電極反応速度によつて律速されている如き条件下で支持塩は無関係塩でなくて一般に I^- , Br^- , Cl^- , SCN^- 等の存在下に制限電流が増大し、 NO_3^- , SO_4^{2-} 等の存在下に制限電流が縮減する^{3,4,5)}。従つて外部電極を対極として用いる場合不用意に液絡をすると飽和カロメル電極の Cl^- が試料液に混入し測定誤差を生じるのでオツシログラフ法や交流ポーラログラフにおいて特に注意せねばならない。この対策として二重隔壁を用いて飽和カロメル電極よりの Cl^- の混入をさけ且全体の液抵抗を可及的小にするための工夫が筆者のH型に取入れられている。且、この場合著大な電流変化に堪えうる

第4図 二重隔壁H型セル

如くカロメル電極の面積を広くして、電流密度を小とし、基準電位を安定化することも考慮せねばならない。第4図のAに試料液、BにAの基礎液のみを容れ、Cは飽和甘汞電極、隔壁はグラス・フィルターのNo.3よりも粗目の半熔融ガラス板を用い径1cm位、擦り合せ部はすべて共通としBは数個、Cは20個位共通擦り合せで作つてある。擦り合せ部はグリースを用いなくても液が漏れぬようによく擦り合せておく。N-支持塩溶液を用いてセル抵抗130 Ω である(2重隔壁を挿入しないときのセル抵抗は約80 Ω)。溶存酸素を除去するには第2図のセルを用い、静かにAに流入すればよい。不使用時はAに飽和 KCl 溶液を容れCに接合させておく。最近同様な考案が近着誌⁹⁾に紹介せられている。上述のセルは又電流滴定を行う場合 Cl^- の混入が好ましくないような場合にも適するであろう。

D 簡易な流出電極 (jet electrode, streaming electrode): これは既に Heyrovsky 氏と Forejt 氏⁷⁾によつて考案されて居り、水銀の迸出に伴う電解液の流失と、多量の水銀流出による試料液—水銀噴出口間の距離の変化を防ぎ、従つて作動時において電極表面積の変化を無くすると共に電解液面の振動を防ぐことに留意されているが、噴出口が下方よりセルに挿入せられるため随時試料液を取替えることが煩雑である。その為筆者は滴下極と同様に上方より噴出口をセル中に挿入する方式に改め試料液を

取替え易くした。第5図にこれを示す。内径1mm位の毛細管を引伸すと同時に約135°彎曲させ、毛細管の上方にコックを附して水銀の流出を止める。Aのゴム栓は空気の漏れぬようセルに密着させることが肝要である。

E m (流出水銀量) を測定するための工夫

第6図に示す如き0.2ml容積の小型硝子匙をつくり把手を毛細管を保持せるゴム栓に嵌め滴下極水銀の必要滴数だけを把手を廻して匙中に受ける。10滴の水銀滴を集め、水洗、乾燥して秤量し、又この場合のt(滴下時間)を測定すればm、又はW(水銀1滴の重量)、更に又水銀滴の表面積、半径、あるいはその成長速度等が計算できる⁸⁾。

F 滴下極毛細管の閉塞: 真空ポンプを用い厚肉ゴム管を毛細管の下端に嵌めて吸引し、同時に水銀溜を上げて水銀圧を増すと大抵の毛細管の閉塞は導通し正常に復する。筆者の試みたところでは加熱、あるいは硝酸溶液に浸す方法に比し本法が最も効果的で且無難である。毛細管は不使用時小型のガラス容器に水銀を少量入れ、これに管口を浸して置くがよい。

III 窒素ガス中の不純酸素の除去法

溶存酸素を除去するために精製水素ガス通気を行うことは或種の金属譬えば Bi^{+++} , Cu^{++} を含む試料中でその還元を生じるので好ましくない。又 Na_2SO_3 や Methole 溶液等の還元剤を用いると液性変じ都合の悪いことがある。従

第5図 流出水銀電極

第6図
mを測定するセル

つて窒素ガス通気を行うことが最も無難である。然し市販ポンペ入り窒素ガスは約5%に近い酸素を含み、そのままで溶存酸素除去の目的に用いることができない。通常ピロガロールの苛性カリ溶液(5gのピロガロールと25gのKOHを水に溶解し100mlとせるもの)を気体洗滌壺に入れ、これを2, 3段直列に継いで不純酸素の除去を行うが、長期間使用すると酸素吸収能の劣化の判断が困難であつて不完全な結果となることも多い。その為筆者は C. van Brunst⁹⁾氏等による精製法を採用して好結果を得ている。装置は第7図に示す如く、Aにボール盤でなるべく細かく切削せる銅片を充填し、Bの貯液槽に比重0.93の濃アンモニア水に同容積の市販炭酸アンモニウムの飽和溶液を加えて得た炭酸アンモニウム溶液を容れる。ポンベの窒素ガスは一旦ガス溜(20l)を経てCより圧入しDのノズルで液と窒素とが交互に細管Eを上昇する。A中の銅片の酸化被膜は炭酸アンモニウム溶液によつて銅アンミン錯塩溶液となつて溶解、銅表面は洗滌されて新鮮な金属表面となり、これに窒素中の不純酸素が働いて再び酸化被膜をつくり、これを繰返して精製された窒素ガスはF口より得られ、炭酸アンモニウム液はBに還流する。炭酸アンモニウム溶液1lにて空気75lの精製が可能で、ポンベ窒素を用いると更に寿命が

長い。長時間使用すると炭酸アンモニウム溶液は銅アンミン錯塩溶液の青色を増し遂に銅片の表面が曇り、液が粘稠化してBに落下せる液表面に気泡を生じるに至る。このようになると酸素除去能が甚しく衰えるので新しい溶液と取替える。その為にはGを2重コックとし一方の口を外気に解放し、H口より液を流下させて除去し、代りに新しい液をI口より補充する。銅片は定量的に減耗するから随時補充せねばならない。F口より得られる精製窒素ガスはアンモニア蒸気を含むので3個の気体洗滌壺を直列に継ぎ、第1, 第3のものに6N, 第2のものに18Nの硫酸溶液を容れて気体中のアンモニアを除去する。

第1の壺の気体導入口は硫酸アンモニウムの為に閉塞することがあるから太く抜けておくがよい。又第1の硫酸液は屢々取替えた方がよいから容易く取替えられるように設置する。かくして得られた窒素ガスは猶硫酸の霧泡沫を含むのでソーダライムを通し最後に30cm位の長さの硝子管に脱脂綿を詰めてソーダライム粉末の混入を避ける。炭酸ガスを除去する要ある時は途中に苛性カリの固体か濃溶液のトラップを設置する。かくして得られた窒素ガスを電解液5ml中に2泡/秒の速度で15分間通気して、島津SH-2型ポーラログラフを用い感度 $\frac{1}{6}$ で酸素波の痕迹を認めなかつた。通気による試料液の蒸発濃縮をさけるには試料液の前段に基礎液のみの電解壺を直列に設置して通気すると良い。武田超教授(当教室)によると本装置にて空気中の窒素を精製することも可能で本装置を2段直列に用いる必要を認めない由である。必要時に直に動作でき且装置自体も分液漏斗とガラス管を細工して簡単に手製できる便がある。

終りに本稿の内容は品川睦明博士(広大・理学部)及び武田超博士(広大・教養部)の御指導に負う所多いことを附記し敬意を表する次第である。

文 献

- 1) 品川睦明著「ポーラログラフ分析法」29頁。
- 2) "An Automatic iR Drop Compensator for Polarography"
W. Jackson, Jr: Pittsburgh Conference on An-

第7図 窒素ガス精製装置

- alytical Chemistry, Feb. 28-March 4 (1955),
Anal. Chem.: **27**, 310 (1955).
- 3) J. Heyrovsky: Proc. 1st. Intern. Polaro. Congr.
in Prague (1951) Part III, 239.
- 4) J. E. B. Randles: Faraday Soc. Discussions, **1**,
11 (1947).
K.S.G. Doss & H.P. Agarwal: J. Phys. & Co-
lloid Chem., **54**, 804 (1950).
A. H. Frumkin: Faraday Soc. Discussions, **1**,
224 (1947).
- 5) B. J. Zwolinski, R. J. Marcus, & H. Eyring:
Chem. Revs. **55**, 157 (1955).
- 6) "Versatile Polarographic Cell"
R. L. Pecsok & R.S. Juvet, JR: Anal. Chem.,
27, 165 (1955).
- 7) J. Heyrovsky & J. Forejt: Z. Phys. Chem.,
193, 77 (1943).
- 8) O.H. Müller: The Polarographic Method of
Analysis p.183.
- 9) "A Nitrogen Generator"
Chas van Brunt: J. Am. Chem. Soc., 1448
(1914).
F. R. Meyer & G. Ronge: Angew. Chem. **52**,
637 (1939).

ポーラログラフ用有機溶媒の精製法について*

丸 山 正 生**

ポーラログラフで有機物質を取扱う際その溶解度のため種々の有機溶媒を使用することが多い。一般に市販の特級試薬程度のものでそのままでは使用出来ない場合が多く、所謂ポーラログラフの立場から見て純粋なものに精製して使用する必要がある。今回はアルコール、アセトン、ベンゼン、ジオキサン等屢々使用する有機溶媒について当実験室で行っている精製法の概略を紹介しよう。

I) エチルアルコール: 数種の市販試薬について含有される不純物を検索した結果、アルデヒドの外、*n*-propyl, iso-butyl, iso-amyl alcohol 等のアルコール類が僅か(一般に約0.2 mol%程度)含まれており、稀には微量のベンゼンが含有されることがある。これら含有される不純物の中普通ポーラログラフに於て有害なのはアルデヒドであるが、特にこれが影響を及ぼさないような場合、そのような場合は屢々あるが、試薬をそのまま使用して差支へなく、特別に精製する必要はないだろう。しかし一般に

アルデヒドは被還元性であるから完全に除去するのが望ましい。

その精製法としては一般に行われているアルカリ性硝酸銀でアルデヒドを酸化する方法を利用することによつて、完全に除去することは中々困難であるが、ポーラログラフで使用する程度のものならそれ程困難ではない。その具体的方法としては従来から色々行われているが我々の実験室では次の如く行つて略々その目的を達している。

即ち硝酸銀2~5gを少量の水に溶解して600ccの温アルコール中に注入し、別に苛性カリ5gを少量の水に溶解して400ccのアルコールに加へ、冷後硝酸銀を含むアルコールの上層に苛性カリを含むアルコールを静かに注加して一昼夜そのままに放置した後、数時間攪拌し、酸化銀の沈澱を濾別し、生石灰を加へて加熱脱水した後精溜塔*で蒸溜する。かくして99.5%程度の精製アルコールが得られる。硝酸銀と共にアルコールを煮沸する方法もあるが、得られる結果には

* On the Purification of Organic Solvent used in Polarographic method.

** Masao Maruyama, 東京大学工学部工業分析化学教室

* 当実験室では約1mの硝子製の簡単な充填塔(充填物, single turn helix, 理論段数15~20段程度)を手製で作り、ポーラログラフ用溶媒の精製に利用している。