電気化学的分析の装置と実験法*

安 盛 善 一**

1. 緒 言

戦後における電気化学的分析の目覚ましい進歩は大戦中におけるレーダーその他の電波兵器の研究の為に得られたエレクトロニクスの知識及び技術に負う所が大きい。

即ち分析の原理の考案は古くに行われていながらその測定や制御が困難であつたり又は多くの労力を必要とした為、分析法として普及しなかつた方法がエレクトロニクスの新技術を導入¹⁾することによつて再び注目される様になつた。さうしてそれらの方法は理論的にも再検討され面目を一新する様な進歩がもたらされたと考えられる。

一般に電気化学的分析は電極界面の現象を利用するものと電解液の電導現象を利用するものとに二大別することができるが、ここでは主として前者に属するものについて述べることにする。電極界面の現象を利用する分析の進歩については前述のエレクトロニクスの貢献の他にポーラログラフの発展によつて促進されたことを見逃すことができない。その詳細は最近続々出版されたすぐれた成書によつてうかがうことができるであろう。その主なものをあげると館²⁾、品川³⁾、石橋・藤永⁴⁾、Lingane⁵⁾、Delahay⁶⁾、Willard et al.⁷⁾、Berl⁸⁾、Müller⁹⁾、Meites¹⁰⁾、Kolthoff-Lingane¹¹⁾等の著書がある。

而して此等の著書の出版はポーラログラフを中心とする電気化学的分析の研究が一応一つの階段を登りつめたことを示すのではないだろうか。即ちこの2、3年前にこれらの研究は理論的にも実験的にも一先づ確立され、現在では分析研究室からあらゆる部門の化学研究室な

り現場なりへの発展に進みつつあるものと考えられる¹²⁾。

2. ポーラログラフイー

a. 古典ポーラログラフイー

古典ポーラログラフイーは依然ポーラログラフイーによる分析において最も重要な役割を果し、ポーラログラフのペン記録化によつてその応用は益々盛んとなりポーラログラフイーの報告は年間600以上と推測されている¹³⁾。

ポーラログラフのペン記録方式としては種々の方式が考案されているが¹⁴⁾、我が国において製品化されているのは何れもブリツヂ式補償回路を用いた電子管式自動平衡方式である¹⁵⁾。ペン記録式ポーラログラフでは記録計の電流感度の他にその動特性が問題となり¹⁶⁾、その制動回路について理論的並びに実験的な検討が加えられ¹⁷⁾、4重 Parallel-T RC 濾波回路によつて殆んど振巾のないポーラログラムが得られた¹⁸⁾。また電圧を正しく電極に加える為の工夫も種々行われている^{19,20)}。

ポーラログラフ分析一般の問題としては精度²¹⁾及び感度²²⁾の向上を目指して研究が続けられた。即ち波高の測定^{23,24)}、吸着の誤差²⁵⁾等についても検討されたが、一方水銀滴の最も成長した時の瞬間電流は最も精度のよい(±0.3%)ことが強調され²⁶⁾、また毛細管をシリコン樹脂処理すれば滴下の再現性が向上されることが明らかとなつた²⁷⁾。感度の向上の為には回転水銀電極²⁸⁾、静止水銀電極²⁹⁾、流出水銀電極³⁰⁾、回転滴下水銀電極³¹⁾、新型水銀電極³²⁾等が考案され、固体電極についても電極を廻転すると同時に液を攪拌して感度が向上せられた。尚白金電極については前処理の影響について精細な研究が行われ³³⁾、この研究の結果によつて電位差滴定においても白金の酸化の影響が研究された³⁴⁾。

化学的な見地から感度を向上する方法として

* Instrumentation and Methodology of Electro-analytical Chemistry

** Yoshikazu YASUMORI, (株)柳本製作所

は過酸化水素による接触波で食塩中の 10^{-7}M のバナデンの定量が行われ、 Fe^{+++} 、 Mo^{+6} 、 W^{+6} 等についても同様の研究が行われた^{36,37)}。その他注目すべき研究として EDTA および類縁化合物³⁸⁾或はオニウム化合物³⁹⁾、複合錯形成剤⁴⁰⁾等の研究があり、就中微量のテトラ・フェニール・アルソニウム・クロライドの添加によつて Sn^{+4} の波が安定し⁴¹⁾、ポンタクロム・バイオレット SW が Al の存在において定量的に転移し⁴²⁾、EDTA の亜鉛塩は Ca イオンと定量的に置換する⁴³⁾こと等はこれらの分析精度を大いに向上した。

有機化合物の分析に対してはその半波電位と化学構造の関連について電子論に従つて基礎的研究が行われたが⁴⁴⁾、未だ分析的に応用されるまでには至らず、妨害共存物質は他の物理化学的方法による前処理で除くことが注目された⁴⁵⁾。即ち例えば $\gamma\text{-BHC}$ の不純物はクロマトグラフ法で分離され⁴⁶⁾、血液中のニトロ化合物は抽出によつて精製され⁴⁷⁾、ニトロ化合物の混合物はカウンターカレント分配法によつて分離して^{48,49)}ポーラログラフにかけられた。

又化学的前処理法によつてポーラログラフ的に不活性な物質を活性化する研究も盛んとなりつつあり、ニトロソ化によつてアンチピリン⁵⁰⁾、テラマイシン⁵¹⁾が、ラネーニツケル処理で有機化合物の硫黄⁵²⁾が定量され、Schöberl 法によつてゼラチンが活性化された⁵³⁾。

b. 新しいポーラログラフイー

交流ポーラログラフイーは理論的^{54,55)}並びに実験的⁵⁶⁾基礎研究の発展に伴つてその応用も漸次発展し、交流ブリツヂを応用した独創的なペン記録装置も発明された⁵⁷⁾。交流ポーラログラフイーで分析上屢々妨害となる⁵⁸⁾蓄電器電流の除去について滴下同期装置を用いたり⁵⁹⁾、或は電子管回路による方法⁶⁰⁾が研究され、後者の装置に対しては応用例が示された⁶¹⁾。

又交流ポーラログラフイーでは電気分解による波の他に電極えの吸着脱着によつて波のことが研究せられ⁶²⁾、これによりリボフラビンの異常波は非常に高い波が出るのでその分析的応用が期待されている⁶³⁾。

オツシログラフポーラログラフイーとしては電流規定の Heyrovsky-Forejt 型と電位規定の Randles-Sevcik 型とが平行して発展した⁶⁴⁾。前者は Electronic Polaroscope として市販され、その測定は試料溶液と参照溶液の $dV/dt=f(V)$ 曲線をチョツパーによつて交互にブラウン管に現わし、両者が一致するまで参照溶液の濃度を高め、一致した時の参照溶液の濃度から試料溶液の濃度を計算して行う⁶⁵⁾のであるがこの装置を用いて $dV/dt=f(V)$ 又は $dV/dt=f(t)$ 曲線の谷の深さによつて分析する方法も考案された⁶⁶⁾。また単交流周期の装置も考案されこれによると 5×10^{-6} の硫黄が検出される⁶⁷⁾。

Randles-Sevcik 型のものもやはり市販される様になり⁶⁸⁾前者と同じ様にチョツパーを用いる装置も考案された⁶⁹⁾。尚掃引を機械的に0.15~28秒の周期で与える方法⁷⁰⁾はオツシログラフポーラログラフの一つの方向を示すものであろう。

電流規定のポーラログラフイーは固体電極を使用した場合でも波が極大 (time maximum) を示さない利点がある⁷¹⁾ので研究が始められ、鉄鉍中の鉄やフェニレンジアミン⁷²⁾の分析に用いられた。またこの方法は滴下水銀電極についても検討せられ⁷³⁾、一方定電流ボルトアンメトリー⁷⁴⁾はクロノポテンシオメトリー⁷⁵⁾とも呼ばれ基礎的研究が進められ⁷⁶⁾その分析的応用が期待せられている^{77,78)}。

3. 電気分解法

a. 電解分離法

電解分離法は依然研究が盛んに行われているが⁷⁹⁾、特に水銀陰極電解法が注目され⁸⁰⁾ポーラログラフ法とも併用せられている⁸¹⁾。磁力で電解液と水銀を逆方向に流動させると電解時間が非常に短縮されるので^{82,83)}、この装置が我国にても市販される様になり、磁気水銀陰極電解法は JIS⁸⁴⁾にも採用された。又超音波によつて電解時間を短縮する方法についても研究された⁸⁵⁾。

定電位電解法はポーラログラフイーの理論と経験の導入及び機器による自動化によつて大い

に進歩し⁸⁶⁾、EDTAの利用等によつて益々その応用範囲を拡大しつつある⁸⁷⁾。即ちポーラログラフ法の結果を基礎にしてビスマスからの銅の分離に成功し⁸⁸⁾、続いて銅属元素の逐次分離定量法が研究せられた⁸⁹⁾。又アマルガムの溶出も分析に利用されカドミウムアマルガム中の痕跡の亜鉛を溶出させてこれをポーラログラフ法にかけることができ⁹⁰⁾、定電位溶出を行えば亜鉛から鉄を分離することも可能となつた⁹¹⁾。

b. クーロメトリー

電気化学の根本法則の一つである Faraday の法則はクーロメトリーとして分析化学に古くから応用されているが、電量滴定の発展に伴つてクーロメトリーの重要性が再認識された。即ち電量滴定法は標準試薬を作製する必要がなく、試薬発生の電気量から物質量を測定することができるから、天秤の力をからない分析法として特異性を持つているわけである^{93,94)}。

電量滴定は電気化学的分析の中で現在最も活潑に研究の行われている分野の一つで、その研究には Nernst 式による平衡電位の他にポーラログラフに基づく運動論的解釈が必要で⁹⁵⁾、殊に電流規定のポーラログラフがその基礎条件の決定に有用であることが強調せられた⁷¹⁾。

電量滴定における電解は定電流電解によることが多いが、その定電流電源としては多くの装置が考案せられ、電子管平衡式のもの⁹⁶⁾やトランジスターを用いたもの⁹⁷⁾もある。電解槽を滴定槽と分離した外部発生電解槽の研究によつて電量滴定の応用範囲が広まり⁹⁸⁾、1 A以上の電解電流を流せる two-arm cell⁹⁹⁾や中和滴定その他に用いることのできる single-arm cell^{100,101)}も考案された。電量滴定はハロゲンで滴定するものが多いが Karl Fischer 試薬を発生する方法¹⁰²⁾や EDTA を発生する方法¹⁰³⁾も研究され、極微量滴定にも応用された¹⁰⁴⁾。

一方電量滴定はその自動化が容易であるのでよく研究せられ、市販の自動電位滴定装置を用いてもその自動化が可能であることが明らかにされた^{105,106)}。更に一定速度で流れている試料に対して連続的に電量滴定を実施する場合には

電気量の代りにその微量の電流値を測定すれば試料の濃度が解るわけである¹⁰⁷⁾。この方法によつて気体試料の濃度を連続的に測定する装置は既に市販されている¹⁰⁸⁾が、外部発生電解槽を使用して液体試料を連続的に電量滴定する方法も研究せられ^{109,110)}、またその内部電解槽についても考案された¹¹¹⁾。電量滴定の外に定電位クーロメトリーもクーロメーターの発達に伴つて漸次実用化せられる様になつた¹¹²⁾。クーロメーターとしては種々の考案があるがサーボ機構を利用した装置は広範囲の電流にわたつて正確である¹¹³⁾。

4. アンペロメトリー及びポテンシオメトリー

電気化学的分析法において電解電流又は電極電位を測定するには従来ガルバノメーターがよく用いられてきたが、エレクトロニツクスの発達に伴つて漸次真空管増巾器がその代りに用いられる様になり、交流変換増巾方式の採用により増巾器の信頼度も高まりこれらの測定の操作も非常に容易になつた¹¹⁴⁾。

又アンペロメトリーとポテンシオメトリーの意義について従来充分な関係づけが行われていなかったが、ポーラログラフの発展によつてその関係が明確に説明される様になつた¹¹⁵⁾。

a. アンペロメトリー

ポーラログラフ法から発展したアンペロメトリーはポーラログラフの連続分析への応用として試みられ Corn Steep Liquor 中の亜硫酸¹¹⁶⁾や酸素の定量¹¹⁷⁾等が連続分析された。またこの場合滴水銀電極を使用することについてはセルの構造が研究せられた^{118,119)}。又ペーパークロマトグラムの検出法としてもアンペロメトリーが利用せられた¹²⁰⁾。

しかしアンペロメトリーが最もしばしば用いられるのは容量分析の終点判別法としてであつてこの方法は電流滴定法と名付けられ、イオン結合反応、酸化還元反応、沈澱反応による滴定に広く用いられ¹²¹⁾電量滴定にも利用されその自動滴定装置も考案された¹²²⁾。尚ポーラログラフとは別個に古くから行われていた Dead

Stop 法も本質的には電流滴定に通ずることが明らかとなつた¹²³⁾。

b. ポテンシオメトリー

ポテンシオメトリーを分析に利用して最も普及しているのはpH測定で、pHの大部分の測定が現在ではポテンシオメトリーによつており殊にガラス電極を用いる方法が普通行われている¹²⁴⁾。尚ポテンシオメトリーはpHの外に微量の酸素¹²⁵⁾、塩素イオン¹²⁶⁾、硫化水素¹²⁷⁾等にも用いられた。しかしポテンシオメトリーもアンペロメトリーと同様に滴定の終点判別法としての応用が分析上最も重要で¹²⁸⁾、アンペロメトリーにおける Dead-Stop 法に対しポテンシオメトリーでは Derivative Polarographic Titration を対応させて考えることができ¹²⁹⁾、後者の方が真空管増巾器を用いるのに容易であるから Dead-Stop 法は漸次 Derivative Polarographic Titration におきかわりつつある。不可逆系と不可逆系の組合せの滴定における終点判別法としては従来専ら電流滴定によつていたが、定電流分極ポテンシオメトリーが再び注目されたこの方面に使用される様になつた。即ち EDTA によるカドミウム¹²⁹⁾、銅¹³⁰⁾の滴定等に用いられた。また定電流分極ポテンシオメトリーにおいて交流分極させる方法も研究され多くの実験例が示された¹³¹⁾。

ガラス電極 pH 計の発達に伴つて中和滴定における電位滴定の利用は益々盛んとなり殊に非水溶媒を用いることにより中和滴定の終点が鋭くなることが明らかとなりこの方面の研究も多い¹⁴²⁾。一方自動滴定装置の研究も電位滴定に関するものが最も多く、終点電位に達するまで滴下させる装置の外に滴定中の電位変化の二次微分が零になるまで滴下させる装置^{133,134)}や流体試料を連続して滴定する連続自動滴定装置¹³⁵⁾も研究せられた。

5. コンダクトメトリーと電気泳動法

a. コンダクトメトリー

電気伝導法による分析はその測定装置が比較的簡単であるので管理用分析法として多く用いられ、硝酸一過酸化窒素一水素の分析¹³⁶⁾、ガス

中の微量成分¹³⁷⁾、水¹³⁸⁾、亜硫酸強度¹³⁹⁾の分析に応用された。コンダクトメトリーもアンペロメトリーやポテンシオメトリーと同様に滴定の終点判別法としても応用され EDTA による滴定¹⁴⁰⁾等に利用され、またこの場合の滴定曲線から終点を求める 正確な方法について研究された¹⁴¹⁾。

高周波分析についてはコンデンサー型^{142,143)}及びコイル型^{144~145)}について夫々理論的に究明され、一方低周波電導法とも比較検討が行われた¹⁴⁷⁾。電極が試料に接触しないのは高周波分析の特色で連続測定用セルについて考案され¹⁴⁸⁾、食塩¹⁴⁹⁾や硫酸塩¹⁵⁰⁾の連続測定に用いられ非水溶媒の滴定も行われた¹⁵¹⁾。

b. 電気泳動法

電気泳動による分離法は主として生物学的な研究に利用せられていたが特に電気クロマトグラフ法の発展が目覚ましい¹⁵²⁾。電気クロマトグラフ法の媒体としては稀薄寒天、メチルセロソルブ、寒天ゲルの様な粘度の高い溶液、澱粉、ガラス粉、セルローズ、イオン交換樹脂の様な粉体及び糸や紙の様な繊維物質が用いられ就中濾紙電気泳動法が最も多く用いられた¹⁵³⁾。

濾紙の保持法としては水平に伸張する方法¹⁵⁴⁾とガラス棒にかけける方法¹⁵⁵⁾とがあり、非電導性で水と混和しない有機溶媒中¹⁵⁶⁾やガラス板或は合成樹脂板の間におき¹⁵⁷⁾、或はポリエチレンシートで被つたり冷却槽の上に置いたりすることも研究された¹⁵⁸⁾。

無機物に対する電気クロマトグラフ法については時間、電位傾度、温度、試料濃度、試料附着量等の影響その他の基礎的研究¹⁵⁹⁾並びに種々の錯イオンについて研究が進められた¹⁶⁰⁾。また試料を連続的に添加する連続電気クロマトグラフ法は分離された物質を夫々単離精製するのに便利なので蛋白質や放射性物質の精製に漸次応用される様になつた¹⁶¹⁾。

6. 結 言

電気化学的分析の分野は非常に広汎にわたり菲力の著者が到底その全貌を述べるのは不可能であるので、以上述べた所も概括と云うよりも

寧ろ著者が関心を持つている点を述べたに過ぎない。その点責を果さなかつた事を此所で御詫びしておきたい。

最近の分析化学の問題として工程管理の分析が自動制動その他に関連して重要視されているが、電気化学的分析法はこの方面への発展が期待されるのではないであろうか。就中自動制御の為の分析法として電気化学的分析は最も適当なものと考えられる。この意味において著者は電気化学的分析の今後の目覚ましい進歩を期待して疑わないものである。

文 献

- 1) 立花, 古賀編: 化学者のためのエレクトロニックス, 南江堂 (1956).
- 2) 館編: ポーラログラフイー, 岩波 (1954).
- 3) 品川: ポーラログラフ分析法, 共立 (昭27).
- 4) 石橋, 藤永: ポーラログラフ分析法, 丸善 (昭30).
- 5) J. J. Lingane: "Electroanalytical Chemistry", Interscience, N.Y. (1953).
- 6) P. Delahay: "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, N.Y. (1954).
- 7) H.H. Willard, L. L. Merritt, Jr., J. A. Dean: "Instrumental Methods of Analysis", 2nd Ed. D. Van Nostrand Co., Inc., N. Y. (1948). (日本語訳, 日本分析化学会編: 機器による化学分析, 丸善 (昭29)).
- 8) W. G. Berl: "Physical Methods in Chemical Analysis", Academic Press, N.Y. (1951).
- 9) O.H. Müller: "Polarographic Method of Analysis", J. Chem. Education, Easton, Pa. (1951).
- 10) L. Meites: "Polarographic Techniques", Interscience, N.Y. (1955).
- 11) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: "Polarography", 2nd Ed., Interscience, N.Y. (1952).
- 12) 日本分析化学会近畿支部編: 機器分析実験書, 慎書店 (昭31).
- 13) D.N. Hume: Anal. Chem., **28**, 625 (1956).
- 14) 仁木: 化学の領域, **10**, 203 (1956).
- 15) 仁木: ポーラログラフイーの研究, **1**, No. 4, P. 27 (1954).
- 16) 安盛: ポーラログラフイー, **3**, 26 (1955).
- 17) 仁木: ポーラログラフイー, **3**, 75 (1955).
- 18) M. T. Kelley, D. J. Fischer: Anal. Chem., **28**, 1130 (1950).
- 19) W. Jackson, P. J. Elving: Anal. Chem., **28**, 378 (1956).
- 20) R. L. Pecsok, R. W. Farmer: Anal. Chem., **28**, 985 (1956).
- 21) 中川: ポーラログラフイーの研究, **1**, No. 1, 42 (1953).
- 22) 藤永: ポーラログラフイー, **3**, 101 (1956).
- 23) Y. Yasumori: Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 554 (1954).
- 24) 錫谷: ポーラログラフイー, **2**, 70 (1955).
- 25) 錫谷: ポーラログラフイー, **2**, 169 (1955).
- 26) H.A. Dell, C.H.R. Gentry: Phillips Tech. Rev., **14**, 257 (1953).
- 27) M. Stackelberg, V. von Toome: Leybold Pol. Ber., **1**, 55 (1953).
- 28) T.S. Lee: J. Am. Chem. Soc., **74**, 5001 (1952).
- 29) C. A. Streuli, W. D. Cooke: Anal. Chem., **25**, 1691 (1953).
- 30) P. Lévêque: J. Chim. phys., **49**, 269 (1952).
- 31) W. Stricks, I.M. Kolthoff: J. Am. Chem. Soc., **78**, 2085 (1956).
- 32) Y. Yashiro: Bull. Chem. Soc. Japan., **27**, 564 (1954).
- 33) I. M. Kolthoff, N. Tanaka: Anal. Chem., **26**, 632 (1954).
- 34) J. W. Ross, I. Shain: Anal. Chem., **28**, 548 (1956).
- 35) 武藤, 岡: ポーラログラフイーの研究, **2**, 195 (1955).
- 36) I.M. Kolthoff, E.P. Parry: J. Am. Chem. Soc., **73**, 3718 (1951).
- 37) G.P. Haight: Anal. Chem., **23**, 1505 (1951).
- 38) 守永: ポーラログラフイー, **4**, 19 (1956).
- 39) 品川, 松尾: 分析化学, **4**, 211 (1955).
- 40) 石橋, 藤永, 佐藤: 日化誌, **77**, 696 (1956).
- 41) I. M. Kolthoff, K. A. Johnson: Anal. Chem., **23**, 574 (1951).
- 42) H. H. Willard, J. A. Dean: Anal. Chem., **27**, 1913 (1950).
- 43) R. Pribil, Z. Roubal: Collection, **19**, 252 (1954).
- 44) 小出: 電気化学, **23**, 484 (昭30).
- 45) 松本: 薬学研究, **27**, 171 (昭30).
- 46) J. Rosin, G. B. Rodan: Anal. Chem., **25**, 817 (1953).
- 47) 福江, 梅津, 安盛, 石川, 中村: 労働科学, **29**, 169 (1953).

- 48) F.G. Angell: *Analyst*, **78**, 603 (1953).
- 49) W. Kemula, D. Sybilska, J. Geisler: *Roczniki Chem.*, **29**, 838 (1955).
- 50) 松本: 日本薬学会年会発表 (1954).
- 51) 能登, 松岡: ポーラログラフイーの研究, **2**, 39 (1954).
- 52) A. Trifonow, T. Ivanow, D. Pawlow: *Collection*, **19**, 1133 (1954).
- 53) 秦, 松下: 日本農芸化学会大会発表 (1954).
- 54) I. Tachi, T. Kambara: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 25 (1955).
- 55) B. Breyer, S. Hacobian: *Australian J. Chem.*, **7**, 225 (1954).
- 56) M. Senda, M. Okuda, I. Tachi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 31 (1955).
- 57) 仁木: 電気化学, **22**, 433 (昭29).
- 58) P. Delahay, T. Adams: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5740 (1952).
- 59) 安盛: 電気化学, **24**, 309 (昭31).
- 60) G. C. Barker, I. L. Jenkins: *Analyst*, **77**, 685 (1952).
- 61) D.J. Ferrett, G.W.C. Milner: *Analyst*, **81**, 19₃ (1956).
- 62) B. Breyer, H. H. Bauer: *Australian J. Chem.*, **8**, 480 (1955).
- 63) 竹盛, 館: ポーラログラフ討論会 (1955).
- 64) J. Forejt (千田訳): ポーラログラフイー, **3**, 9 (1955).
- 65) R. Kalvoda, J. Macku: *Collection*, **20**, 254 (1955).
- 66) R. Kalvoda: *Collection*, **20**, 1503 (1955).
- 67) R. Kalvoda, J. Macku, **21**, 493 (1956).
- 68) Sindak: *Anal. Chem.*, **28**, No. 7, 44 A (1956).
- 69) P. Valenta, J. Vogel: *Collection*, **21**, 502 (1956).
- 70) I. Shain, A. L. Crittenden: *Anal. Chem.*, **26**, 281 (1954).
- 71) R. N. Adams, C. N. Reilley, N. H. Furman: *Anal. Chem.*, **25**, 1160 (1953).
- 72) R. E. Parker, R. N. Adams: *Anal. Chem.*, **2**, 828 (1956).
- 73) 石橋, 藤永: 電気化学, **24**, 375 (1956).
- 74) P. Delahay, G. Mamatov: *Anal. Chem.*, **27**, 478 (1955).
- 75) C. N. Reilley, G. W. Everett, R. H. Johns: *Anal. Chem.*, **27**, 483 (1955).
- 76) M. M. Nicholson, J. H. Karchmer: *Anal. Chem.*, **27**, 1095 (1955).
- 77) 田中: 化学の領域, **9**, 638 (1955).
- 78) 塚本: ポーラログラフイー, **4**, 3 (1956).
- 79) D. D. DeFord: *Anal. Chem.*, **28**, 660 (1956).
- 80) J. A. Maxvoell, R. P. Graham: *Chem. Revs.*, **46**, 471 (1950).
- 81) 藤永: ポーラログラフイーの研究, **2**, 26, 78 (1954).
- 82) E. J. Center, R. C. Overbeck, D. L. Chase: *Anal. Chem.*, **23**, 1135 (1951).
- 83) 神森: 分析化学, **2**, 226 (1953).
- 84) JIS G 1227, JIS G 1230.
- 85) 中野, 高木: 電気化学, **22**, 472 (1954).
- 86) 藤永, 武藤: 分析化学, **4**, 321 (1955).
- 87) 早川, 石橋, 藤永: 分析化学, **4**, 610 (1955).
- 88) J. J. Lingane, S. L. Jones: *Anal. Chem.*, **23**, 1798 (1951).
- 89) 石橋, 藤永: 分析化学, **2**, 342 (1953).
- 90) G. Scacciati, A. D'Este: *Chimie e industria (Milan)* **37**, 270 (1955).
- 91) H. Coriou, J. Huré, N. Meunin: *Anal. Chim. Acta*, **9**, 171 (1953).
- 92) 桃木: 分析化学, **4**, 646 (1955).
- 93) 高橋: 化学の領域, **9**, 463 (1955).
- 94) 仁木: 電気化学, **22**, 431 (1954).
- 95) R. Gauguin, G. Charlot: *Anal. Chim. Acta*, **7**, 408 (1952).
- 96) J. J. Lingane: *Anal. Chem.*, **26**, 1021 (1954).
- 97) N. H. Furman, L. J. Sayegh, R. N. Adams: *Anal. Chem.*, **27**, 1423 (1955).
- 98) D. D. De Ford, J. N. Pitts, C. J. Jones: *Anal. Chem.*, **23**, 938 (1951).
- 99) N. Bett, W. Nock, G. Morris: *Analyst*, **79**, 607 (1954).
- 100) J. N. Pitts, D. D. DeFord, T. W. Martin, E. A. Schmall: *Anal. Chem.*, **26**, 628 (1954).
- 101) W. Fuchs, W. Quadts: *Z. anal. Chem.*, **147**, 184 (1955).
- 102) A. S. Meyer, C. M. Boyd: *U.S. Atomic Energy Commission, Rept. ORNL-1899* (May 20, 1955).
- 103) C. N. Reilley, W. W. Porterfield: *Anal. Chem.*, **28**, 443 (1956).
- 104) R. Schreiber, W. D. Cooke: *Anal. Chem.*, **27**, 1475 (1955).
- 105) G. E. Gerhardt, H. C. Lawrence, J. S. Parsons:

- Anal. Chem., **27**, 1752 (1955).
- 106) J.S. Parsons, W. Seaman, R.M. Amick: Anal. Chem., **27**, 1754 (1955).
- 107) 仁木: 化学と工業, **9**, 113 (1956).
- 108) C.E.C.: 電気化学, **22**, 249 (1954).
- 109) 山下, 高橋, 山本: 計測, **5**, 190 (1955).
- 110) 高橋, 仁木: 生産研究, **7**, 50 (1955).
- 111) シーメンス, ウント, ハルスケ, アクエンゲゼルシャフト: 特許出願公告, 昭31~5198.
- 112) J. J. Lingane, J. A. Page: Anal. Chim. Acta, **13**, 281 (1955).
- 113) L. Meites: Anal. Chem., **27**, 1116 (1955).
- 114) R.H. Müller: Anal. Chem., **28**, 649 (1956).
- 115) 石橋, 藤永: 電気化学, **23**, 494 (1955).
- 116) L. D. Wilson, R. J. Smith: Anal. Chem., **25**, 334 (1953).
- 117) F.E. Armstrong, R.J. Heemstra, G.W. Kinchloe: Anal. Chem., **27**, 1296 (1955).
- 118) L. D. Wilson, R. J. Smith: Anal. Chem., **25**, 218 (1953).
- 119) W.H. Jura: Anal. Chem., **26**, 1121 (1954).
- 120) A. Langer: Anal. Chem., **28**, 426 (1956).
- 121) H.A. Laitinen: Anal. Chem., **28**, 666 (1956).
- 122) H.L. Richter: Anal. Chem., **27**, 1526 (1955).
- 123) I.M. Kolthoff: Anal. Chem., **26**, 1685 (1954).
- 124) R. G. Bates: "Electrometric pH Determination", Wiley, New York, 1954.
- 125) T. B. Lancher, M. Czuha: Anal. Chem., **26**, 1351 (1954).
- 126) M. Chanin: Science, **119**, 323 (1954).
- 127) F. Cuta, Z. Burianac: Chem. Listy, **49**, 503 (1955).
- 128) C. N. Reilley: Anal. Chem., **28**, 671 (1956).
- 129) R.N. Adams: Anal. Chem., **26**, 1933 (1954).
- 130) 田中: 分析化学, **4**, 640 (1955).
- 131) U.F. Franck: Z. Elektrochem., **58**, 348 (1954).
- 132) J.A. Riddick: Anal. Chem., **28**, 679 (1956).
- 133) 高木, 前川: 分析化学, **3**, 484 (1954).
- 134) H.V. Malmstadt, E.R. Fett: Anal. Chem., **26**, 1348 (1954).
- 135) 牧島, 米田, 森川, 宮尾: 工化誌, **59**, 878 (1956).
- 136) D.M. Mason: Anal. Chem., **27**, 1135 (1955).
- 137) 高橋: 化学の領域, **7**, 783 (1953).
- 138) G. Knowles, R. Briggs, L.J. Scragg: Chemistry & Industry, 1951, 700.
- 139) E. F. Thode, H. Freeman: Paper Trade J., **138**, 14 (1954).
- 140) J.L. Hall: Anal. Chem., **26**, 1484 (1954).
- 141) E. Grunwald: Anal. Chem., **28**, 1112 (1956).
- 142) C.N. Reilley, W.H. McCurdy: Anal. Chem., **25**, 86 (1953).
- 143) R. Huber, K. Cruse: Z. Elektrochem., **58**, 156 (1954).
- 144) J.R. Haskin, G. Heller, E. Miller: J. Chem. Phys., **23**, 755 (1955).
- 145) 大庭, 一条, 高木: 日化第7年会 (1954).
- 146) 中埜: 日化第7年会 (1954).
- 147) J. L. Hall, J. A. Gibson, H. O. Phillips, F. E. Critchfield: Anal. Chem., **26**, 1539 (1954).
- 148) 武者, 武田: 分析化学, **5**, 459 (1956).
- 149) 武者, 矢野, 武田, 和田: 工化誌, **58**, 482 (1955).
- 150) 武者, 武田, 和田, 井上: 工化誌, **58**, 486 (1955).
- 151) M. Ishidate, M. Masui: Pharm. Bull., **2**, 50 (1954).
- 152) H.H. Strain, T.R. Sato: Anal. Chem., **28**, 687 (1956).
- 153) 森, 小林: 濾紙電気泳動法の実際, 南江堂, 1955.
- 154) H.J. McDonald, R.J. Lappe, E.P. Marbach, R.H. Spitzer, M.C. Urbin: "Ionograph. Electrophoresis in Stabilized Media", Year Book Publishers, Chicago, Ill., 1955.
- 155) A. R. Ghosh: Naturwissenschaften, **41**, 257 (1954).
- 156) F. Scheffer, W. Ziechmann, H.-D. Becker, H. Schüter: Naturwissenschaften, **42**, 71 (1955).
- 157) J.L. Engelke, H.H. Strain: Anal. Chem., **26**, 1872 (1954).
- 158) T. R. Sato, W. P. Norris, H. H. Strain: Anal. Chem., **27**, 521 (1955).
- 159) 牧: 分析化学, **3**, 311, 314 (1954), **4**, 74, 156 (1955), **5**, 23 (1956).
- 160) 牧: 分析化学, **3**, 393 (1954), **4**, 21, 217, 302, 377, 413, 512, 547 (1955), **5**, 138 (1956).
- 161) R.J. Block, E.L. Durrum, G. Zweig: "Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis", Academic Press, New York, 1955.