Chromato-Polarography

By

Mutsuaki Shinagawa, Nobuko Okamoto
and Chizu Nakano

Department of Chemistry Hiroshima University

クロマト・ポーラログラフィー

品川 睦明

岡本 信子

中野 千鶴

広島大学理学部化学教室

クロマト・ポーラログラフィーというのは、一口に言えばその字の如くクロマトグラフとポーラログラフとを組合せたものであるが、日本では未だあまり知られていないようである。文献を探してみると、ポーラログラフの試料をペーパー、及びカラム・クロマトグラフによつて前処理するという方法がとられている¹⁾のみである。

欧米諸国では 1950 年にスウェーデンの Birger Drake²⁾ が血清グロブリンと血清アルブミンの溶液を、カラムクロマトグラフを用い $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と Super Cel とを吸着剤として分離し、それを磷酸塩緩衝液で展開しつつその展開液をポーラログラフの電解槽に導き、固定電位で水銀滴下電極によつて還元している。

しかし“クロマト・ポーラログラフィー”という一つの言葉でこれを紹介したのはポーランドのワルシャワ大学の Wiktor Kemula が始めてである。彼は 1952 年から 1956 年迄に十数回にわたつて一連の研究を行い論文に発表している³⁾⁻¹⁶⁾。

以下彼の論文を中心にこのクロマト・ポーラログラフィーを紹介してみよう。

原 理

クロマト・ポーラログラフィーは最近分析化学で最も重要視されていること、すなわち物質の分離と定量を同時に簡便かつ短時間で行うために、第一の分離操作としてはカラム・クロマトグラフを第二の定量操作としてはポーラログラフを採用して、両方法を併用し新しい分析法を作り出そうと試みたものである。

原理は活性アルミナなど種々の吸着剤をつめたクロマト用カラムに分析しようと思う試料溶液を流し吸着させる。つぎに溶離液を流し吸着している物質を溶出させると共にその溶出液をポーラログラフ用の電解槽に導いて自働的に定量・記録する。この場合電位を固定し、電解槽内の溶液はカラムから流し込む一方別の流出口から流出させて常に一定に保つておく。

ポーラログラム上に画かれる電流—時間（又は濃度—溶出液の容量）曲線より下の面積を時間について積分すれば最初試料中に含まれていた物質の量を知る事ができる。この様にして得られたポーラログラムの一例を第 I 図に示す。

第 I 図 o-, m- 及び p-ニトロアニリンのクロマト・ポーラログラム

- (a): クロマト・カラムから溶出する溶液一定量についての電流値と溶出液容量との関係
(b): (a)における電流値を溶出液容量について加算した場合

装 置

W. Kemula の論文によると第 II 図及び第 III 図に示した装置を組立てている。第 II 図はカロメル対極を、第 III 図は水銀対極を用いる場合であつて、水銀対極用の電解槽の様々な型を第 IV 図に示す。

第Ⅱ図 クロマト・ポーラログラフ装置
A: クロマト・カラム, B: 電解槽,
C: 水銀対極, D: 滴水水銀電極,
E: メス・シリンダー, F: カロメル対極

第Ⅲ図 クロマト・ポーラログラフ装置
A: クロマト・カラム, B: 電解槽
C: 水銀対極, D: 滴水水銀電極
E: メス・シリンダー

第Ⅳ図 水銀対極用電解槽

前述の如く電位を固定しておいて、電流—時間曲線をグラムに自記させるわけであるが、この時溶液がクロマト・カラムから流出する速度は大抵の場合非常に遅い(その時の条件によっていろいろ違うが活性アルミナを吸着剤として使用し、直径 1.5cm, 長さ 15cm のカラムを用い $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液で溶出した場合 1 時間に 10ml 程度であつた。後述する粉末ゴムを吸着剤として用いるともつと遅くなるのではないかと思う。) ので通常ポーラロの自記装置では Chart speed が速過ぎる。そこで電圧を下げて自記装置のドラムの回転速度をずっと遅くしておけば、長時間の記録に役に立つであろう。また得られた電流—時間曲線下の面積を積分するには積分器を用いるか、またはグラフの目盛を利用すればよい。

分 析 例

W. Kemula はこの方法によつて次の様な物質の分析実験を行っている。

○無機イオンとしては——

$\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}\cdot\text{Co}^{2+}\cdot\text{Cd}^{2+}\cdot\text{Zn}^{2+}\cdot\text{Cu}^{2+}$, Tl^+

Pb⁽⁵⁾, Cd⁽⁵⁾・Co⁽⁵⁾・Zn⁽⁵⁾・Cu⁽¹⁶⁾ などにつき行っている。

この場合吸着剤としては酸性化したアルミナ⁽⁴⁾ クロマトグラフ用ペーパー・ストリップ^{(15), (16)} などを用いている。溶離剤としては 0.2NNH₄Cl などが使われている。

○有機物質としては次のようなものがあげられるがとくに異性体の混合物の分離に役立つている——

ニトロアニリン、クロロニトロベンゼンの異性体、ニトロ・フェノールの異性体⁽⁷⁾ など、アルカロイド（ブルシン及びストリキニン）^{(6), (13)}, アミノ酸⁽⁷⁾, DDT⁽⁸⁾, モノー, ジー, トリーニトロ・トルエン⁽⁹⁾, O—, P—クロロ・ニトロベンゼン混合物及びO—, P—ニトロ・アニリン混合物⁽¹⁰⁾, モノー, ジー, トリーベンゾイック・アシッドの混合物⁽¹¹⁾ などにつき行っている。

吸着剤としては澱粉⁽⁷⁾ のほかとくに珍しく注目されるものとして粉状ゴムがあげられる^{(5), (8), (9), (10), (11), (12), (13)} これは粉状ゴムをn-ヘプタン等で膨潤させてカラムにつめたもので逆分配クロマトグラフに用いている。S の分量の異なるゴムの膨潤速度、準備の方法などについてとくに述べた論文もある。このカラムを用いた分離の効率が分離しようとする物質の量と種類、滲透液の pH, 非移動有機溶媒の種類、滲透の速度および移動相の組成などに依存することも述べられている⁽⁵⁾。

これら有機物質のクロマトグラフにおける溶離剤は分離しようとする物質によつて異なるが、アミノ酸には硫酸アンモニウム水溶液を用いているがニトロ・トルエン、クロロ・ニトロベンゼン、ニトロアニリンにはメタノール水溶液などを主として有機溶媒を用いている。

アミノ酸の間接定量法⁽⁷⁾ アミノ酸がポーラログラフ的に不活性なため滴下水銀電極で直接的に検出することが不可能であり、そこでクロマト・ポーラログラフ間接法によつてアミノ酸を検出する方法が考えられている。この間接法はポーラログラフ的に不活性なアミノ酸が固体燐

酸第二銅を満した短い管を通すことによつて第二銅塩を形成し、これが可溶性でしかもポーラログラフ的に活性化化合物であるという事にもとづいている。

定量法⁽¹⁰⁾ 彼の論文に述べられた定量法は次のようである。すなわち得られたポーラログラム（電流強度 μA —溶出物質の量）の極大の高さが溶出した物質の量に比例するという事実に基いて、曲線より下の部分の面積を極大の高さ（h）と極大の midpoint における巾（s）との積として計算している。（第V図参照）

第 V 図

この測定は 0.1~1.0mg の異性体について相対誤差が 10% を越えないで求められた。但しこの計算方法は曲線が左右対称の場合にのみ適用できる。

pH の影響⁽¹¹⁾ 粉状のゴムを満した逆クロマト・ポーラログラフ用のカラムにおけるモノー, ジー及びトリーニトロ・ベンゾイック・アシッドの混合物の分離における pH の影響が特に研究された。これら化合物のカルボキシル基に対するニトロ基の位置は次の様である。

mono: ortho, para, meta

di: 3,5 又は 2,4

tri: 2,4,6

これらの化合物をクロマト・ポーラログラフした場合のグラムを第VI及び第VII図に示す。

又第VI図に示した化合物がpHの変化によつてどの様に分離の状態が変わるかを第VIII図に示す。

第VI図 ニトロ・ベンゾイツク・アシッドのクロマト・ポーラログラム

第VII図 ニトロ・ベンゾイツク・アシッドのクロマト・ポーラログラム

結 び

以上の如くクロマト・ポーラログラフ分析法は未だあまり知られていないけれども、種々無機イオンおよび有機物質の分析、とくに有機物の異性体の分離に広く利用されている。また機械装置についていろいろ研究改良を加え発達すればルチン分析にも役に立つのではないかとと思われる。

またこのクロマト・ポーラログラフによる未知試料の分析のみならず種々吸着剤の吸着能や、イオン交換樹脂の交換能、ならびに展開剤の展開能の研究手段ともなるであろう。

筆者達も目下研究中であるが装置の改良が思うに任せず難行している。幸い Dr. W. Kemula

第VIII図 ニトロ・ベンゾイツク・アシッドのクロマト・ポーラログラムに対するpHの影響

の論文が見つかったのでまとめてみたけれども原論文がSummary以外はポーランド語で書かれている為困難を来している。若しこの方面に詳しい方が居られるならば、お教え頂ければ幸と思う。

参 考 文 献

- 1) Kazuo, Matsumoto : Japan J. Pharm. & Chem. **27**, 171-83 (1955)
- 2) Birger Drake : Acta Chem. Scand. **4**, 554 (1950)
- 3) Wiktor Kemula : Roczniki Chemii **26**, 281 (1952)
- 4) Wiktor Kemula and Andrzej Gorski : Ibid. **26**, 639 (1952)
- 5) Wiktor Kemula, Danuta Sybilska and Jan Geisler : Ibid. **29**, 643 (1955)
- 6) Wiktor Kemula : Ibid. **29**, 653 (1955)
- 7) Wiktor Kemula and Jerzy Witwicki : Ibid. **29**, 1153 (1955)
- 8) Wiktor Kemula : Ibid. **29**, 1157 (1955)
- 9) Wiktor Kemula and Alicja Krzeminska : Chemia Analityczna **1**, 29 (1956)
- 10) Wiktor Kemula, Danuta Sybilska and Jan Geisler : Ibid. **1**, 36 (1956)

- 11) Wiktor Kemula, Kerol Butkiewicz, Jan Geisler and Danuta Sybilska : Ibid. **1**, 50 (1956)
- 12) Wiktor Kemula and Karol Butkiewicz : Ibid. **1**, 56 (1956)
- 13) Wiktor Kemula and Zbigniew Stachurski : Roczniki Chemii **30**, 1285 (1956)
- 14) Wiktor Kemula : Przemysl Chemiczny **X**, 453 (1954)
- 15) Wiktor Kemula : Roczniki Chemii **26**, 694 (1952)
- 16) Wiktor Kemula : Roczniki Chemii **26**, 696 (1952)

電極反応，金属電析，電池を主題とした

電 気 化 学 2

B 5 版，367 頁（昭 32 年） 800 円（送料 60 円）

内容は下記の様なものです。御希望の方は「京都市左京区吉田，京都大学工学部工業化学教室内電気化学協会関西支部」宛代金をそえて御申込み下さい。なお同じシリーズの「電極反応を主題とした電気化学 1」は時々会員諸兄から御希望がございますが，今のところ残部ございませので悪しからず，申込希望者が多数出来ましたら再版する予定です。

電 極 反 応

Gerischer の「電極反応論」.....	神 原 富 民 (1)
Frumkin の「吸着現象と電極反応論」.....	鈴 木 信 (17)

金 属 電 析

クロム電析の進歩	千 田 貢 (43)
錯イオンからの電析	石 田 武 男 (43)
錯イオンからの電析	岡 田 秀 弥 (75)
電析の状態	桑 義 彦 (75)
電流分布	林 忠 夫 (99)
電流分布	村 川 享 男 (99)
電流分布	日 根 文 男 (115)

最近の電池

鉛蓄電池	服 部 正 策 (141)
アルカリ蓄電池	小 野 田 恵 (165)
空気湿電池	渡 辺 潤 (183)
水銀乾電池	三 宅 義 造 (205)
塩化銀電池	松 野 四 郎 (219)
塩化銅電池	牧 野 三 郎 (235)
原子力電池及び太陽電池(その1)	吉 沢 四 郎 (251)
(その2)	山 口 次 郎 (271)

乾電池に関する諸問題

乾電池の進歩(その1)	佐 々 木 熊 三 (289)
(その2)	高 橋 樟 彦 (303)
二酸化マンガンの変態について	三 宅 義 造 (317)
二酸化マンガンの特性	蟠 木 俊 二 (337)
二酸化マンガンの活性度評価法	佐 々 木 熊 三 (337)
二酸化マンガンの活性度評価法	福 田 雅 太 郎 (347)