An Attempt for Easy Understanding of Polarographic Methods

Yoshikazu Yasumori

(Research Laboratory, Yanagimoto Mfg. Co., Ltd.)

1 緒 言

ポーログラフ法は電解反応がおこっているときの電極—溶液界面における電位差と電解によつてその界面を流れる電流との関係曲線を記録して電解現象を研究する方法である。通常のポーログラフ法では電極—溶液界面の電位差は外部から一定の電圧をあたえて規定するので、ポーログラフ測定法といつても実際に測定する量は電流であつて普通の電流測定法をそのまま適用すればよい。

しかしポーログラフ法においては電極—溶液界面の電位差の変化の仕方によつて流れる電流の大きさおよび変化の仕方も異なるので、この両者の関係を理解しておかないと測定の意味が不分明になる。ゆえにこの両者の関連性に注

ポーログラフ測定法

——その理解を容易にする
ための一つの試み——

安 盛 善 一

(株式会社柳本製作所)

目してポーログラフ測定法の概略を以下に述べることにする¹⁾²⁾。

一般に電気量に対しては我々の五官はきわめて鈍感であるので他の電気現象と同様にポーログラフ法も直観的に理解することが困難である。このためにポーログラフ法は難解な方法であるとの印象をあたえがちである。電気現象を直観的に理解するために、従来しばしば電気を一種の流体と考へて説明することが行われてきた。この類推によると電流は流体の流れ、電圧は流体の圧力ということになる。ポーログラフ法も同様の類推を行うことによつて理解が容易になると考えられるので以下の説明は流体の模型によつて行うことにした。

2 直流ポーログラフ法

Fig. 1 A Fluid Model analogous to Polarograph.

ポーラログラフ法は Fig. 1 のごとき流体の模型で説明することができる。すなわち、電極に加える電圧は水槽Aにおける落差 h に相当する。落差 h が零のときの流体溜Gとピストン室Cとの圧力差は対極における電極—溶液界面の電位差に相当し加電圧を変化することは水槽Aを上下して落差を変化することに対応する。

電極—溶液界面を流れる電流は水槽Aから流れてる流体の流れに相当しこの量は流量計Mで測定する。水槽Aを下げて落差 h を小にするとピストンPは右方に移動しプランジャーQによつてパイプD₁、D₂およびD₃の出口が閉ざされ流体溜Gの流体は排水管Bに流れなくなる。この状態は加電圧が低くて電解電流が流れない状態に相当し、流体はピストン室Cに出入するにすぎない。この流体の流れはコンデンサー電流に相当する。

E₁、E₂およびE₃はポンプでこれらのポンプの送液量はポンプの入口と出口との圧力差に比例するものとし、それぞれのポンプの入口にはそれぞれ特殊な篩が設けられていて特定の流体のみが通過しうることとなっており、ポンプ入口の圧力は落差 h には無関係でポンプ入口の篩を通つた流体の量のみ比例するものとする。

また、パイプD₁、D₂およびD₃の出口にはそれぞれ弁H₁、H₂およびH₃がついていて弁の内外の圧力比に応じて開き、弁の外圧はプランジャーQの位置によつて左右されるものとする。

ここにポンプE₁、E₂およびE₃の作用は落差 h とは別のエネルギーによるもので、これはポーラログラフ法において復極剤の電極表面への拡散が電気エネルギーによらないで熱エネルギーによるものと対応する。

この模型において水槽 h を持ち上げて h を高くするとそれに伴つて流体溜Gに圧力が加わりピストンPが左へ移動する。そうしてたとえばパイプD₁の出口が全開されると弁H₁の外圧が零になるので弁H₁も全開しパイプD₁を通つて流れる流体の量はプランジャーQの位置、換言すれば水槽Aの高さに関係せず、ポンプの送液量のみ依存するようになる。また、パイプD₂の出口はプランジャーQによつて半開され

ているとすると、弁H₂の外側には圧力がかかり弁H₂も半開される。したがつてパイプD₂を通つて流れる流体の量は弁H₂の開かれる程度、換言すればプランジャーQの位置、すなわち水槽の落差 h によつて変化する。一つのポンプのみについて流速とプランジャーQの位置についての関係曲線は Fig. 2 のごとくである。プラ

Fig. 2 Flow Rate—Traverse of Plunger Curve.

ンジャーQの位置は水槽の落差 h に対応するので流速と落差についても同様の曲線が得られ、この曲線がポーラログラムにあたる。

すなわち、以上の説明においてパイプの出口が全開されているときはポーラログラフ法において拡散電流が得られる場合に相当し、パイプの出口が一部プランジャーQによつて閉ざされているときはポーラログラフ波の立上り部分に相当する。

直流ポーラログラフ法は加電圧を徐々に変化して電流を測定し電流電圧曲線を得る方法であるから、この模型においては水槽Aを徐々に持ち上げてその流速を測定しFig. 2のごとき曲線を得るのに相当する。ただしこの場合直流ポーラログラフ法と対応するためには次の条件が必要である。

すなわち、水槽Aを徐々に持ち上げるとプランジャーQが漸次引きぬかれるが、このときプランジャーQがある位置から他の位置に移動すると、その新しい位置で流体の流れが定常になるのに時間を要する。直流ポーラログラフ法と対応するためには流体の流れが常に定常状態にあるとみなされる程度に徐々にプランジャーQ

を移動させねばならない。直流ポーラログラフ法における加電圧の変化する速さは $0.4 \sim 0.2$ V/min.である。なお、この速さが速いときはオシログラフポーラログラフ法 (Sevcik-Randles 型) に対応する。

つぎに、実際にはポーラログラフ法では滴水銀電極を用いることが多い。この場合は電極の表面積が周期的に変化する。これはこの模型では鎖線で囲んだ部分の容量が周期的に変化することに相当する。この容量が周期的に変化すると流体の流れも周期的に変化し定常とはならない。この場合にはしたがって一周期間の平均流速を測定しなければならない。平均流速を測定するには流速計の指示の時定数を大きくすればよい。滴水銀電極を用いる直流ポーラログラフ法に相当することく流速が変化する場合には平均流速を測定するには時定数を 1 以上にしなければならない³⁴⁾。

流速計の指示の時定数を大きくするには Fig. 3 のごとくすればよい。Fig. 3 において L は

Fig.3 Flow Meter with Damping Path.

弾性膜で流速計 M の部分には抵抗があるものとする。いま、流速計 M の入口と出口との圧力差が大きくなると、まず弾性膜 L がふくらみ、漸次そのふくらみが平衡状態になる。その間流速計 M を通って流れる流体の速度は徐々に増加するので結局流速計の指示の時定数が大きくなり流速計の指示は平均流量を中心にして小さくふれることとなる。実際のポーラログラフではこの弾性膜管のかわりにコンデンサーを接続して記録計の指示の時定数を大きくする。

3 パルスポーラログラフ法⁵⁾

電極—溶液界面には電気二重層が形成せられており、これは一種のコンデンサーのような働

きをするので加電圧を変化すると一種の荷電電流が流れこの電流は電解電流と区別してコンデンサー電流と呼ぶ。電気二重層の容量は加電圧によつて変化するので加電圧を直線的に変化してもコンデンサー電流は一定とならずコンデンサー電流のみのポーラログラムも複雑な曲線となり、復極剤の濃度がうすい場合にはその電解電流の波がみわけられなくなる。

Fig. 1 の模型についてこれを説明するとピストン室 C の壁の一部は弾性膜 F でできておつて、水槽 A の高さを高くしてピストン室 C 内の圧力が増加すると、まずこの弾性膜 F がふくらんでピストン室 C へ流体が流入し、同時にピストン P が移動しパイプ D₁, D₂ または D₃ の出口が開かれる。したがって節を通って流出する流体の濃度がうすい場合には流速計 M を通って流れる流体は大部分ピストン室 C に流れ込み、その流速はピストン室 C 内の圧力によつて変化するので、ポンプを通って流れる流体の流速を流速計 M で測定することが困難になる。

しかし、この場合水槽 A の高さを変化してのち、しばらく経つと弾性膜 F は平衡状態になりピストン室 C への流体の流れは止り流速計 M を通って流れる流体はすべてポンプを通って流れ出ることとなる。ゆえにこの流速を測定すれば目的とする流速を知ることができることとなる。

この原理を応用したのがパルスポーラログラフ法であつて、パルスポーラログラフ法では水銀滴が生長をはじめて一定の大きさになったとき 1/25 秒間パルス電圧を加え、このパルス電圧が順次大きくなるようにする。しかしてパルス電圧を加え始めてから 1/50 秒経過したときの電流を測定してポーラログラムとする。

4 交流ポーラログラフ法

一般に微分曲線はもとの曲線に比べてその傾斜の変化の状態がよくわかる。ゆえに傾斜の変化の状態を調べるときには微分曲線を用いると便利である。

交流ポーラログラフ法は直流ポーラログラムの微分曲線を求める目的ではじめられたが、そ

Fig. 4 Up-Down Motion of Reservoir.

の後交流ポーラログラフ法に特有の性質が見出され現在では単に直流ポーラログラフ法の変法としてではなく、独自の方法として用いられるようになった。

Fig. 1 の模型についてこれを説明すると水槽 A の高さを変化するにあたり、たとえば Fig. 4 のごとき機構によって水槽 A を上下に振動させながら徐々に持ち上げるようにする。その場合それに伴ってピストン P も左右に振動しながら徐々に移動しパイプ D_1 , D_2 または D_3 の出口も振動しながら徐々に開く。いま、Fig. 1 の流速計 M の部分を Fig. 5 のごとくし、こ

Fig. 5 A Device of Measuring the Vibration of Flow Rate.

こに L は弾性膜、N は弁、M は流量計とすると弾性膜 L は流速の振動に伴って振動しそれによって弁 N が開閉し流速の振動が流速計 M に指示

される。このようにして水槽 A の平均の高さと振動流速との関係を求めると、もし流体の流れにおくれない場合には通常の方法によつて求めた曲線の微分曲線が得られるはずである。

しかしプランジャーの Q が急に開くとパイプ D_1 , D_2 または D_3 の出口にある弁 H_1 , H_2 または H_3 の外側の圧力が急に減少するのに対して弁の内側の圧力はもとのままであるので、その場合の流速はプランジャー Q を徐々に開く場合よりも多くなる。また、プランジャー Q を急に閉じると弁の外側の圧力が急に増加するのに対して弁の内側の圧力はもとのままであるのでその場合の流速はプランジャー Q を徐々に閉じる場合よりも大きく減少する。したがって水槽 A の平均の高さと振動流速との関係曲線における振動流速の値は、直流ポーラログラフ法に相当する方法によつて求めた曲線の微係数よりも大きくなる。しかしその曲線の形状は後者の微分曲線と相似となる。

以上のごとき理由により交流ポーラログラフ法によると直流ポーラログラムの微分曲線が得られるばかりでなく感度も増加する結果となる。

しかし一方、水槽Aの高さの変化の速さが速いほどピストン室Cの弾性膜Fの伸縮が大きくなるので水槽Aの上下振動の周波数が高くなるほどピストン室Cに出入する流体の流れも大きくなる。

すなわち、交流ポーラログラフ法で交流加電圧の周波数を高くすると電解電流が増加するがそれ以上にコンデンサー電流が増加するのでこの周波数を高くすることはかえつて不利になる。通常交流加電圧の周波数としては20～200 c/s が選ばれる。

なお、交流ポーラログラフ法においてコンデンサー電流の妨害を消去するような測定法についていろいろの考案がなされた。この目的のためにまず最初に考えられたのは同期整流による方法である。

これを模型で説明すると Fig. 5 に示す交流流速計において弁Nを水槽Aの上下振動と同期させて開閉する方法である。いま、水槽Aを Fig. 4 のごとき機構で上下振動させたとするとピストン室Cに出入する流体の流れは水槽Aが最も高く持ち上げられたときに必ずしも最も大とならず、むしろ持ち上げられる速さが最も速いときに最も多く流れる。すなわち Fig. 4 においてⅣのとき最も多く流れⅡのとき最も少く流れる。また、Ⅰ(=Ⅴ)およびⅢのときはほとんど平均流速で流れる。一方、弁NはⅠ(=Ⅴ)のとき最も大きく開かれⅡからⅣに移る期間には弁Nは閉じられる。このようにするとⅠからⅡに移る期間では平均流速よりも小さく、ⅣからⅤに移る期間では平均流速よりも大きい。この両者の期間では流速の変化の状態と弁Nの開閉の状態との関係が全く対称的であるので流速計に示される指示はピストン室Cに出入する流体の流れには影響されなくなる。

これに対し Fig. 1 のパイプ D_1 , D_2 または D_3 を通つて流れる流体の流れはプランジャーQの動きよりもおくれるので、Fig. 4 のⅣの状態とⅤの状態の中間の状態でその流速は最も大となり、流速の最も小さくなるのはⅡの状態とⅢの状態の中間の状態である。したがつて弁Nの開閉を上述のごとくするとパイプ D_1 , D_2

または D_3 を通つて流れる流体の流れが流速計に指示されるようになる。しかもこの指示はピストン室Cに出入する流体の流れに影響されないで微小な流れの変化が検出できるようになるわけである。

なお、この同期整流の方法によつて原理的にはコンデンサー電流の妨害が消去できるはずであるが、実際にはこの消去は十分完全であるとはいえない。すなわち、実際には配管その他の部分における圧力降下があるためピストン室Cへの流体の流れが最も大きくなるのは Fig. 4 のⅣに相当する時期よりも幾分おくれ、また流速が最も小さくなるのもⅡに相当する時期よりもおくれる。ゆえに水槽Aの上下振動と同期させて流速計の弁Nを開閉させても流速計の指示はピストン室Cに出入する流体の流れの影響を受け、その影響の受け方がピストン室の大きさや配管によつて異なることとなる。

このようにして同期整流によつてコンデンサー電流を十分完全に消去できないので、この目的のためにその後矩形波ポーラログラフ法が考慮された。これについては後述する。

なお、Fig. 5 のごとき流速計を用いると弁Nが存在するために流速計の指示を実際の流速と比例関係に保つことが容易でない。Fig. 6 のごとき配置を用いて弁Nを水槽Aの上下振動と同期させて開閉し流速計Mの指示が零となるようにスクリュースを廻転しパイプTの太さを加減する。そうしてそのときのスクリュースの廻転角を読みとるようにすると、この読みはGを流れる流速に比例する。この原理を応用したのがブリッジ式交流ポーラログラフで、整流器を用いる交流ポーラログラフでは記録計の指示の直線性が不完全になりがちであるが、ブリッジ式交流ポーラログラフでは記録計の指示の直線性がよい。

5 矩形波ポーラログラフ法⁹⁾

通常ポーラログラフ法の交流加電圧は正弦波である。これは Fig. 4 のごとき機構において円盤Rを等速度で廻転させて水槽Aを上下振動させることに相当する。これに対し矩形波ポー

Fig. 6 A Circuit of Bridge Type.

ラログラフ法では矩形波の交流加電圧を用い、これは円盤Rを一定時間ごとにI(=V)の位置からⅢの位置、またはⅢの位置からI(=V)の位置に急激に変化させて水槽Aを上下振動させることに相当する。

いま、たとえばⅢの位置からVの位置に急激に変化したとするとパルスポーラログラフ法において述べたのと同様に、まずピストン室C内へ流体が流入し同時にパイプD₁、D₂またはD₃の出口が開かれこのパイプの流速が増加する。暫らくするとピストンPは動かなくなりピストン室Cへの流体の流れは止まるが、パイプD₁、D₂またはD₃の流速は依然増加したままである。つぎにIの位置からⅢの位置に急激に変化すると、まずピストン室Cから流体が流出し同時にパイプD₁、D₂またはD₃における流速が減少する。上述と同様に暫らくするとピストンPは動かなくなりピストン室Cからの流体の流れは止まるがパイプD₁、D₂またはD₃の流速は減少したままである。そこで Fig. 5 のごとき交流流速計を用いて弁Nの開閉の時期を、水槽Aを持ち上げてから暫らくしてのち開き水槽Aを持ち下げる直前に閉じるようにする。そうすると弁

Nが開いたときはすでにピストン室Cへの流体の流れが止まっているから流速計の指示は水槽Aを持ち上げたときのパイプD₁、D₂またはD₃における流速の増加分のみに関係し、ピストン室C内への流体の流れには関係しないこととなる。

矩形波ポーラログラフ法で用いられる矩形波電圧の周波数は200c/s前後で、上述の模型の場合と同様に矩形波電圧の各半周期の最初の期間にはゲート回路を閉じて電流を測定しないようにしてコンデンサー電流の妨害を消去する。

この場合問題となるのはピストン室C内への流体の流れをできるだけ速くとめることで、このためにはピストン室Cへの配管その他の抵抗をできるだけ小さくしなければならない。したがって矩形波ポーラログラフ法では電解液や毛細管の電気抵抗が問題となる。この抵抗が50オーム以下の場合には電極反応が可逆であると $2 \times 10^{-7}M$ の復極剤の波を検出することができる⁷⁾。

6 R.F. ポーラログラフ法⁸⁾

ポーラログラフ法の感度は電気二重層のために流れるコンデンサー電流による妨害によつて

限定されることはすでに述べた、さらに矩形波ポーラログラフ法によつてコンデンサー電流による妨害を小さくした結果、結局ポーラログラフ法の感度を限定するものは正確な電圧を電極に加えることができないことにあることが明らかとなった。

ここに加電圧が正確にできない原因は、一つは対極電位が完全に一定でないこと、もう一つは電解液や毛細管における抵抗によつて電圧降下を生じることであると考えられる。R.F.ポーラログラフ法はこれらの原因を排除するために考案された方法である。

これを模型で説明すると対極電位は Fig. 1 の流体溜Gの液面の高さに相当し、電気抵抗による電圧降下は流量計や配管における圧力降下に相当する。したがつて水槽Aを単に上下してピストン室C内の圧力を変化しようとする場合にはこれらの影響をなくすることができない。これに対しR.F.ポーラログラフ法ではつぎのごとき方法でこれらの影響を除去する。

既述のごときピストン室C内への流体の出入が速くなるほど弾性膜Fの伸縮が大きくなる。ゆえにこの出入の周波数を非常に高くすると流体溜Gからの流れはほとんど全部ピストン室C内への出入でパイプD₁、D₂またはD₃の流れは無視することができるようになる。しかしていま、落差hを非常に高くし、非常に細長い連結管で流体溜Gと連結すると、水槽Aからの流れは落差hと連結管の抵抗によつて規定され流体溜Gの液面の高さや配管の抵抗には影響されないようになる。しかもこの流れに相当する流体の流れがほとんど全部ピストン室C内へ出入する。したがつてプランジャーQの運動は流体溜Gの液面の高さや配管の抵抗にはほとんど全く影響されずに水槽Aの高さによつて規定されることとなる。

つぎにパイプD₁、D₂またはD₃を流れる流体の流速を測定しなければならない。R.F.ポーラログラフ法ではつぎのごとき方法が用いられる。

パイプD₁、D₂またはD₃の出口がプランジャーQによつて漸次開かれるとき、もしもポンプ

を通つて補給される流体がつねに十分な場合には出口が開かれるにしたがつて出口の流速は指数函数的に増加する。しかし実際にはポンプを通つての補給は流速が大になるにしたがつて不十分となり、プランジャーQの移動距離と流速の関係曲線は Fig. 2 の実線の曲線のごとくなることはすでに述べた。そこでいま、Fig. 4のごとき機構によつて円板Rを一様に廻転させてプランジャーQを Fig. 2 のAおよびBの間を振動させると、その場合の平均流速はABの中点Cにおける実線の曲線上の流速よりも大となり点線の曲線上の流速となる。また、この実線の曲線の彎曲点M附近では平均流速は振動距離の中点における流速に等しくなり、彎曲点MよりもプランジャーQが大きく移動した位置では平均流速は振動距離の中点における実線の曲線上の流速よりも小さくなり、点線の曲線上の流速となる⁹⁾。したがつて水槽Aの振動を間歇的に行つてプランジャーQを間歇的に振動させると、振動がおこっているときは点線の曲線上の流速となり、振動をとめると実線の曲線上の流速となる。ゆえに流速計の弁Nを水槽Aを間歇的に振動するその間歇周期と同期させて開閉すると、実線の曲線上の流速と点線の曲線上の流速との差を知ることができる。しかしてこの差はパイプD₁、D₂またはD₃を通つて流れる平均流速と比例するのでこの差によつて平均流速を知ることができる。したがつてこの差と水槽Aの平均落差との関係曲線をとる。

以上が R.F. ポーラログラフ法の原理でR.F. ポーラログラフでは高周波電圧の周波数は 450 KC~1MC に選り変調周波数は 200c/s前後とする。R.F.ポーラログラフ法によれば上述のポーラログラフ法の感度を限定する原因を除くことができるわけであるが、実際にはピストン室Cの平均容量も振動の有無によつて変化するのでこの影響を除かねばならない。この目的のためには流速計の弁Nの開く時期を振動を開始または中止する時期よりも少しおくらせるようにすれば矩形波ポーラログラフ法の場合と同様の原理によりピストン室Cの平均容量の変化の影響を除くことができる。このようにして R.F. ポ

ーラログラフ法によれば $5 \times 10^{-8} \text{M}$ の復極剤の波を検出することができる。

7 結 言

以上ポーラログラフ測定法を模型を用いて説明したが、実際にはこの模型は完全なものでなく、たとえば電流規正ポーラログラフ法や Heyrovsky-Forejt 型のオッシロポーラログラフ法はこの模型では説明できない。この不備は Fig. 1 において弁 H とプランジャー Q とが連動するような機構を考慮することによつて補なわれると考えられたが、本稿では複雑をさけるために省略した。

このような意味で本稿であげた模型はかなら

ずしも適切なものではない。更に適切な模型を御教示せられんことを願う次第である。

参 考 文 献

- 1) 安盛善一：電気化学，**22**，130 (1954).
- 2) 安盛善一：同誌，**22**，183 (1954).
- 3) 安盛善一：ポーラログラフイー，**3**，26 (1955).
- 4) 仁木栄次：ポーラログラフイー，**3**，81 (1955).
- 5) G.C. Barker., *Anal. Chim. Acta*, **18**, 118 (1958).
- 6) G.C. Barker and I.L. Jenkins, *Analyst*, **77**, 655 (1952).
- 7) 安盛善一：分析化学，**8**，361 (1959).
- 8) M. Fournier, *Compt. rend.*, **232**, 1673 (1951).

Summary

There was traced an analogy between polarographic methods and measurements of flow rate in a flowing system, which is composed of a hydraulic reservoir, pumps and a piston whose plunger can control the opening of pump-exits. A flow into its cylinder corresponds to the condenser current and a pumped flow corresponds to the electrolytic current.

With these analogues DC, AC, SW and RF polarographic methods may be explained. But for current controlled polarography and Heyrovsky-Forejt oscillographic polarography the further composition of flowing system is necessary.

新 刊 紹 介

J. Heyrovsky und R. Kalvoda, **Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom**, Akademie-Verlag, Berlin, 1960.

本書は、1943 年に Heyrovsky と Forejt とが発表したオツシロ・ポーラログラフ法の全体系を、その後の発展をまとめて総合的に記述したものである。この方法は、チェコスロバキヤおよびドイツにおいては、実用分析法として広く普及している。読者の中には、本法についてのチェッコの天然色映画を見られた方も、多いことであろう。基本原理、実験法、応用例が数多く述べられており、オッシログラフの図版 $[E=f(t), dE/dt=f'(t), dE/dt=f_1(E)]$ の像も美しい。この方面の初期の報文では Heyrovsky 自身によつても、人形の形の $E=f(t)$ の曲線の肩の位置の間違った図がよく報告されたが、本書ではそのような誤りが無くなっているのは喜ばしい。引用文献 172 篇は、表題もついていて便利である。(198 ページ)

(神 原 富 民)