

ポーラログラフ法による非鉄金属の定量分析

武 藤 徳 平*

Analysis of Non-ferrous Alloy by Polarographic Method

By Tokuhei Mutou

Kameido Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The principal purpose adopting polarographic method for analysis of many kinds of substance is resorting to its speediness and less consumption of chemicals in comparison with ordinary chemical analysis. After some experiments for analysis of Non-ferrous alloy with polarographic method, it was found that.

- i) Time spent for analysis was about $\frac{1}{8}$ of that of chemical method, in the case of zinc in brass and of lead in solder or white-metal, and also $\frac{1}{5}$ in the case of lead in gun-metal.
- ii) The consumption of chemicals was about $\frac{1}{5}$ of that of chemical method in the case of zinc in brass and $\frac{1}{4}$ in the case of lead in solder, white-metal and gun-metal.
- iii) The accuracy by the polarographic method had about ± 1 percent difference as compared with the chemical analysis in the case of zinc in the brass or lead in the white-metal, and ± 0.5 percent difference in the case of lead in solder.

From the above test it was revealed that the polarographic method is more speedy than the chemical analysis and was applicable under certain conditions.

[I] 緒 言

現在各種金属材料の工業分析には化学分析法が主として用いられているが、それには多量の薬品と長い時間を費し且相當の熟練を必要とするので、それに代るものと簡略迅速な方法が要望され、分光分析法、熱起電力によ

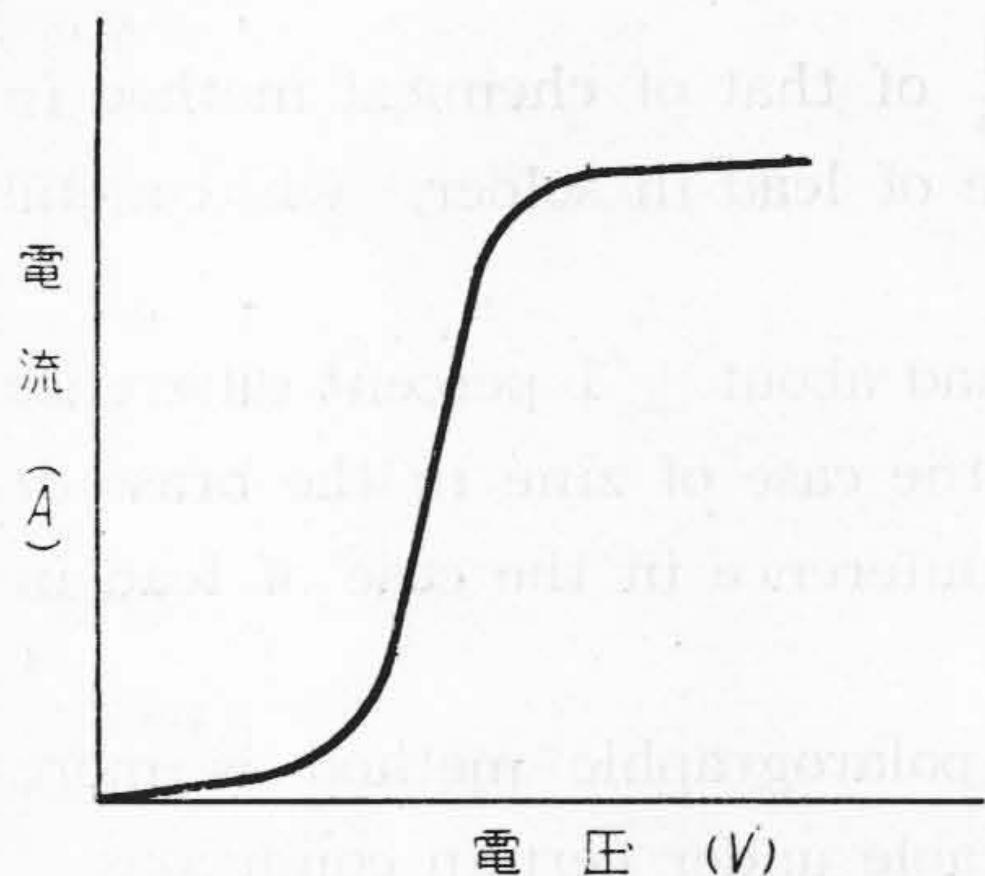
る方法、ポーラログラフ法等種々考案されているが、未だあまり一般的に使用されていない様である。これらの内ポーラログラフ法は微量の試料を用いて、短時間に分析が出来るので利用価値が多いが、今まで主として有機物質の分析に使用され、それを對照とした研究は多く行われているが、無機物質に関しては未だあまり報告が見受けられない。筆者は最近真鍮、砲金、ホワイトメタル半田等の非鉄金属について研究を行い一應成果を得たの

* 日立製作所龜戸工場

ので茲にその結果を報告し御批判を仰ぎたいと思う。

[II] 原 理

ポーログラフ法は被検物質を溶液となし、この一定量と別に準備した基礎液を混じたものを試料とし、陰極には水銀滴下極を陽極には廣い水銀面を用いて電解すると、陰極に於ては分極を起すが陽極では起さない、又溶液中の電圧降下も基礎液の影響で無視出来る程度である。而して各物質はそれぞれ固有の還元電圧を持っているから、印加電圧を零から徐々に増加すると最初は僅かの電流しか流れないが還元電圧に達すると、イオンの移動が活潑となり電流は電圧に比例して直線的に急増する。然し或る電圧に達すると再び増加は緩慢となり、ついに飽和の状態となる。この関係をポーログラフを用いて撮影すると第1圖に示す様な電圧電流曲線（以下E-C 曲線と呼ぶ）が得られる。ポーログラフ法はこの曲線から被検物質の性分及び含有量を知る方法である。E-C 曲線に於て印加電圧と電流が直線的に比例する関係は次の式で表わすことが出来る。



第1圖 電 圧 電 流 曲 線

Fig. 1 Current Voltage Curve.

$$i = \frac{E - P}{R} \dots\dots\dots (1)$$

但し i 電解電流

E 印加電圧

P 分極による逆起電力

R 電解液の抵抗

而して P は陽極電位 π_a と、陰極電位 π_K との差であるから

$$iR = E - (\pi_a - \pi_K) \dots\dots\dots (2)$$

である、然るにポーログラフ法では陽極は分極を起さないから π_a を零と考えると

$$iR = E + \pi_K$$

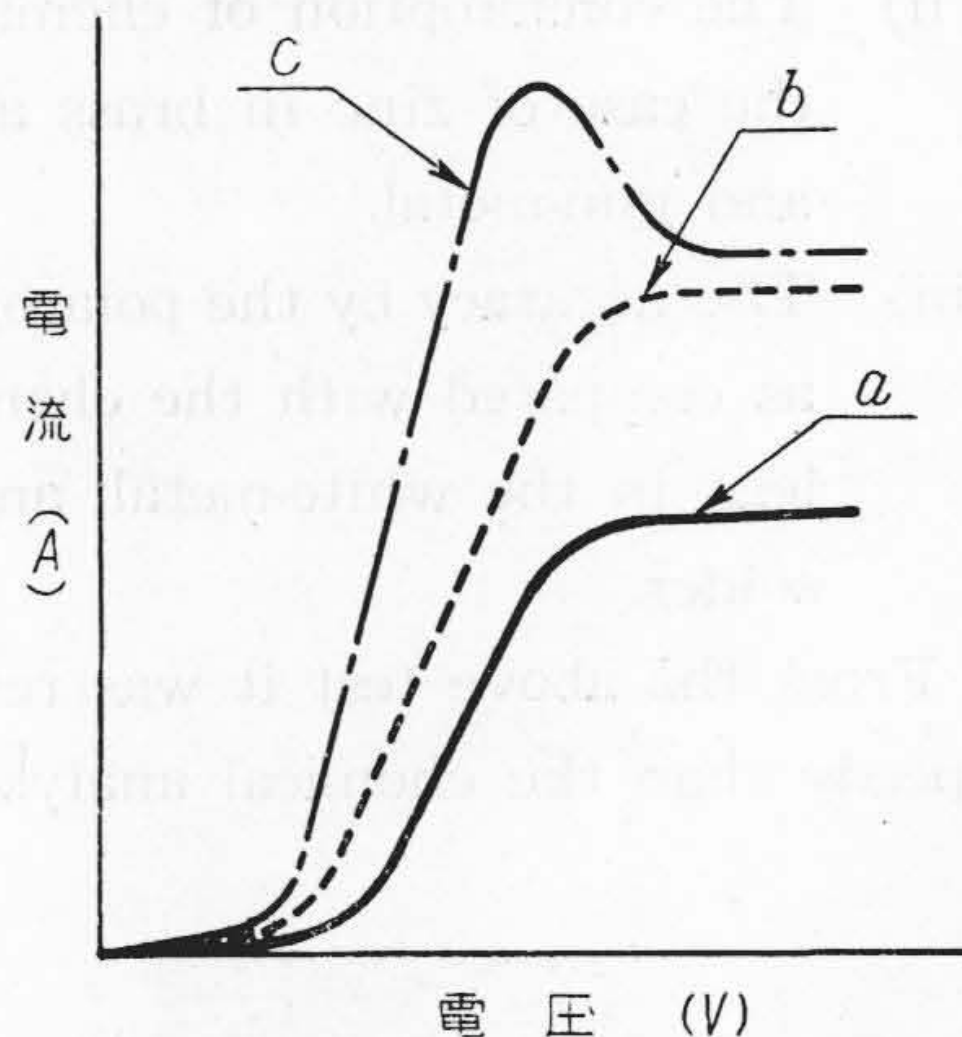
$$\pi_K = iR - E \dots\dots\dots (3)$$

となる、又基礎液として多量の電解物質を加えてあるから R の値は極めて小さく、且電流 i も通常 $10^{-6}A$ 程度であるから、 iR の値は無視し得る、従つて (3) 式は

$$\pi_K = -E \dots\dots\dots (4)$$

となる。即ち陰極電位の大きさは加えた電圧の絶対値に等しい。換言すればポーログラフ法による E-C 曲線は直接陰極電位と電流との関係を示すことになる。

陰極電位がある値以上になると電流が飽和するのは、水銀滴下陰極の表面積が小となるため還元を受けるイオンの数が制限されて、陰極電位を上昇しても被還元イオンの数は、増加することが出来ないの、電流は飽和状態を示すのである。被検物質の電解溶液に基礎液を全然加えないと、陰極水銀球表面に於て濃度勾配に比例する擴散電流以外に、電位勾配による泳動電流が現われるの



第2圖 基礎液添加による泳動電流及び極大現象による一時電流の消去

a 擴散電流

b 泳動電流

c 一時電流

Fig. 2 Supporting Electrolyte use for Reduction of Migration Current and Rush Current Maximum Phenomenon.

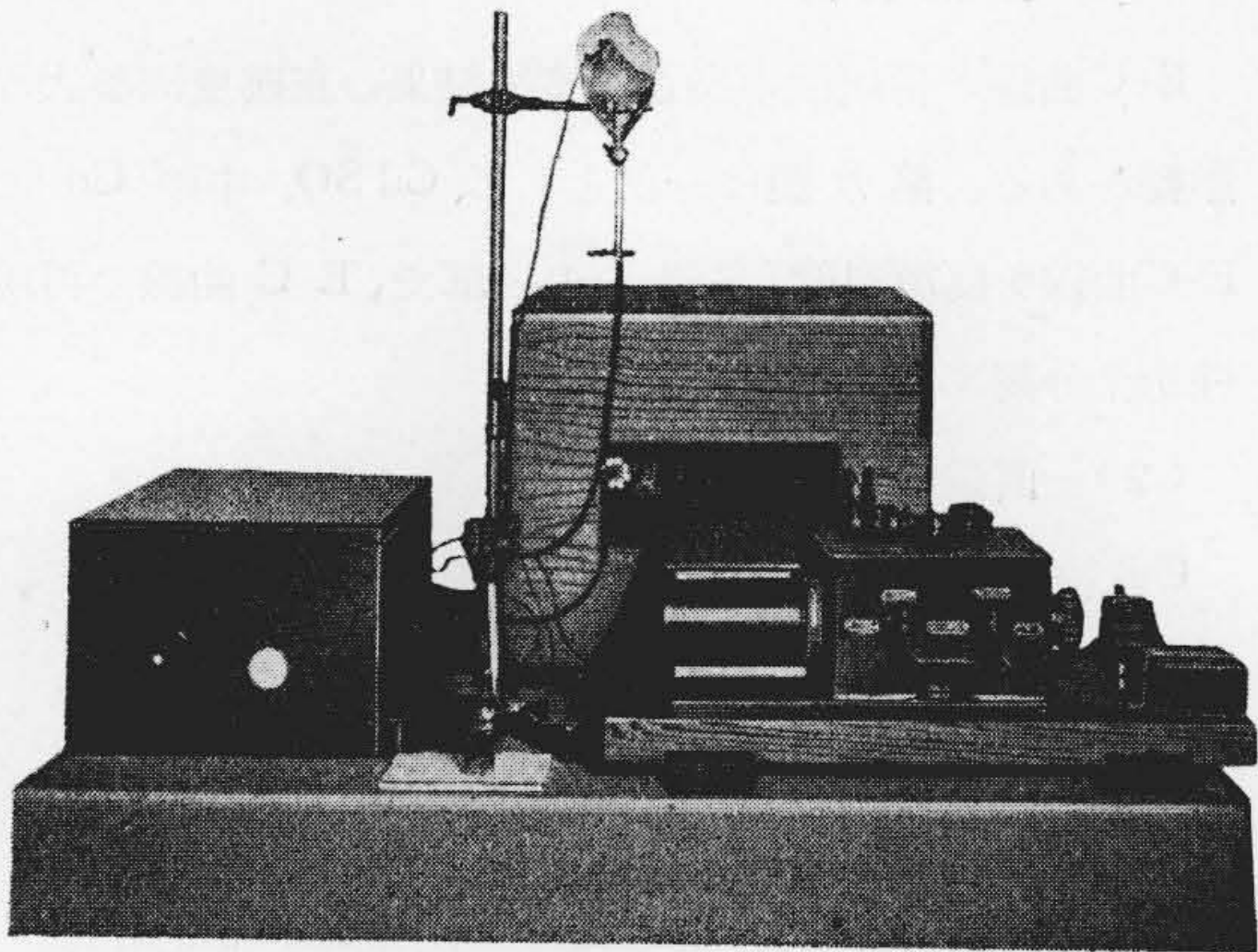
で、第2圖の(b)に示す様な曲線を得る。又元素によつては極大現象と稱して被還元イオンが急激に水銀球表面に吸着作用を呈し、同圖(c)に示す様な曲線を現わす場合もある、これらの諸現象には基礎液を加えることにより抑制され、濃度に比例する擴散電流のみが流れて、同圖(a)の様な曲線を得ることが出来る。これが即ちE-C曲線である。斯くして求めたE-C曲線に於て、電流の増加し始まる點及び飽和點の各電壓の平均値は元素により特定の値であり、又電流の増加量は元素の含有量に比例するから、豫め各元素の還元電壓及び含有割合による電流値をポーログラフにより測定して置けば、その値と比較することにより定性及び定量分析を同時に行うことが出来る。第1表に實驗に使用した基礎液の組成を示す。

第1表 基礎液の組成

基礎液名	組 成	容 量	用 途
E	NH ₄ OH (28%)	20 cc	Cu
	ゼラチン (2%)	20 cc	及
	NH ₄ Cl	20 g	Zn
	H ₂ O	160 cc	
F	NaNO ₃	10 g	Pb
	ゼラチン (2%)	20 cc	
	H ₂ O	120 cc	

[III] 實驗裝置の説明

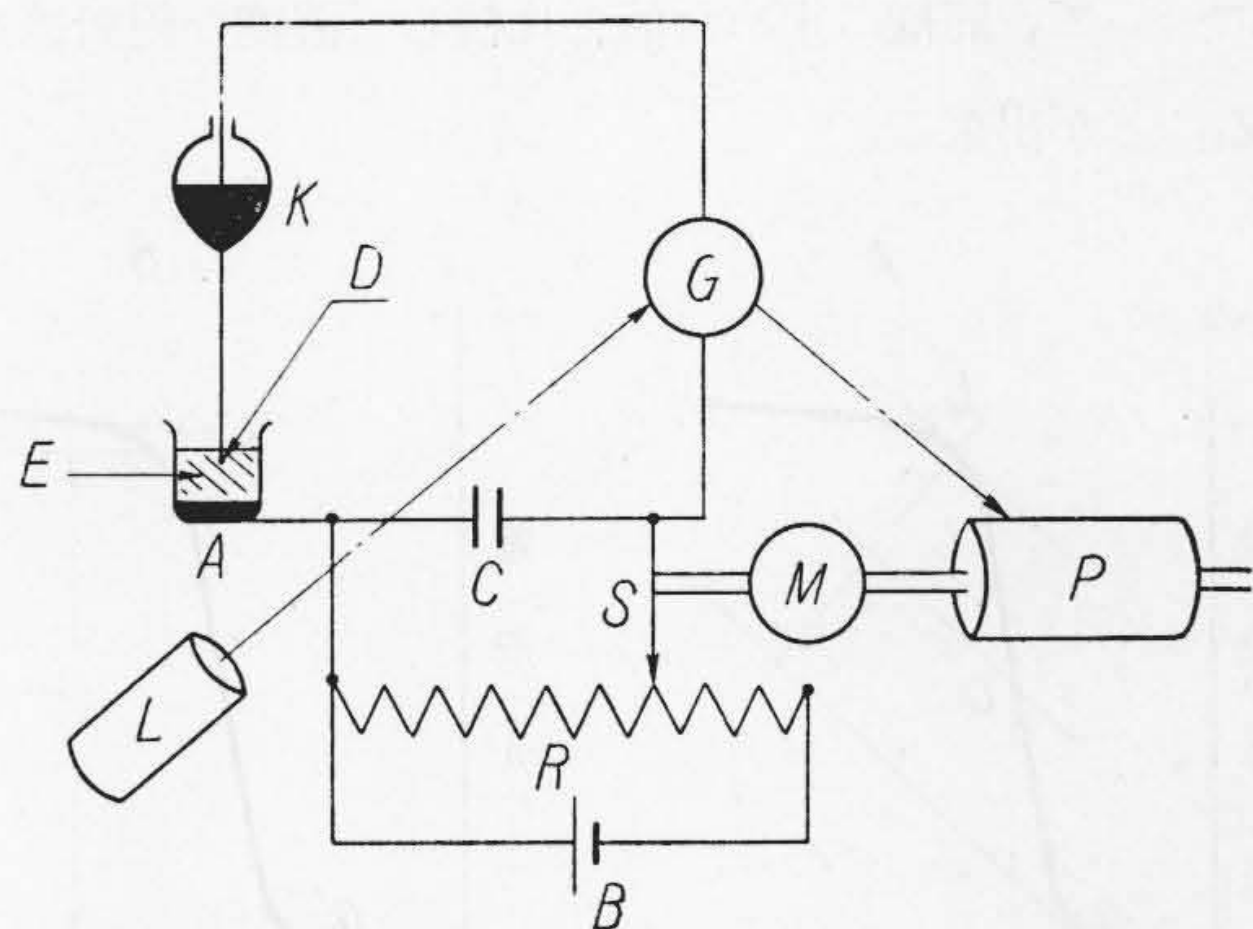
第3圖は實驗に使用したポーログラフ裝置の寫眞で



第3圖 ポーログラフ裝置

Fig. 3 Polarograph Equipment.

第4圖はその説明圖である。電解瓶は容量25ccの硝子ビーカーで底部が水銀で覆われる程度に入れて陽極とし、毛細管に水銀を満したものを陰極とし、その先端を水銀面から約10mmの間隔を保持し、他端はゴム管を以て豫備水銀貯槽Kと連絡し、試料を電解瓶に入れて水銀をある一定の速度で滴下させる。摺動抵抗器Rの接觸子Sとフィルム又は感光紙を捲付けたドラムPとは、



第4圖 水銀滴下陰極を用いて行う説明圖

A. 水銀陽極 E. 分析試料 D. 水銀滴下陰極
K. 水銀貯槽 G. 反照檢流計 S. 摺動接觸子
R. 摺動抵抗 M. 電動機 P. ドラム B. 蓄電池 C. 蓄電器 L. 光源

Fig. 4 Explain for Mercury Dropping Electrode Cathode and its Operation.

Pが一回轉する間に陰極D、陽極A間に電壓が零から2Vまで一定の増加率で印加する様、電動機Mにより驅動される。而して兩極間に流れる電流は 10^{-9} Aの反照檢流計Gを振らせ、光源Lより出た光線はGのミラーに反射して、ドラムPに捲かれた感光紙上に投射して、電流の變化を自動的に記録する様になつてゐる。一回の分析に要する時間は約10分である。

[IV] 數値の決定法と外部の影響

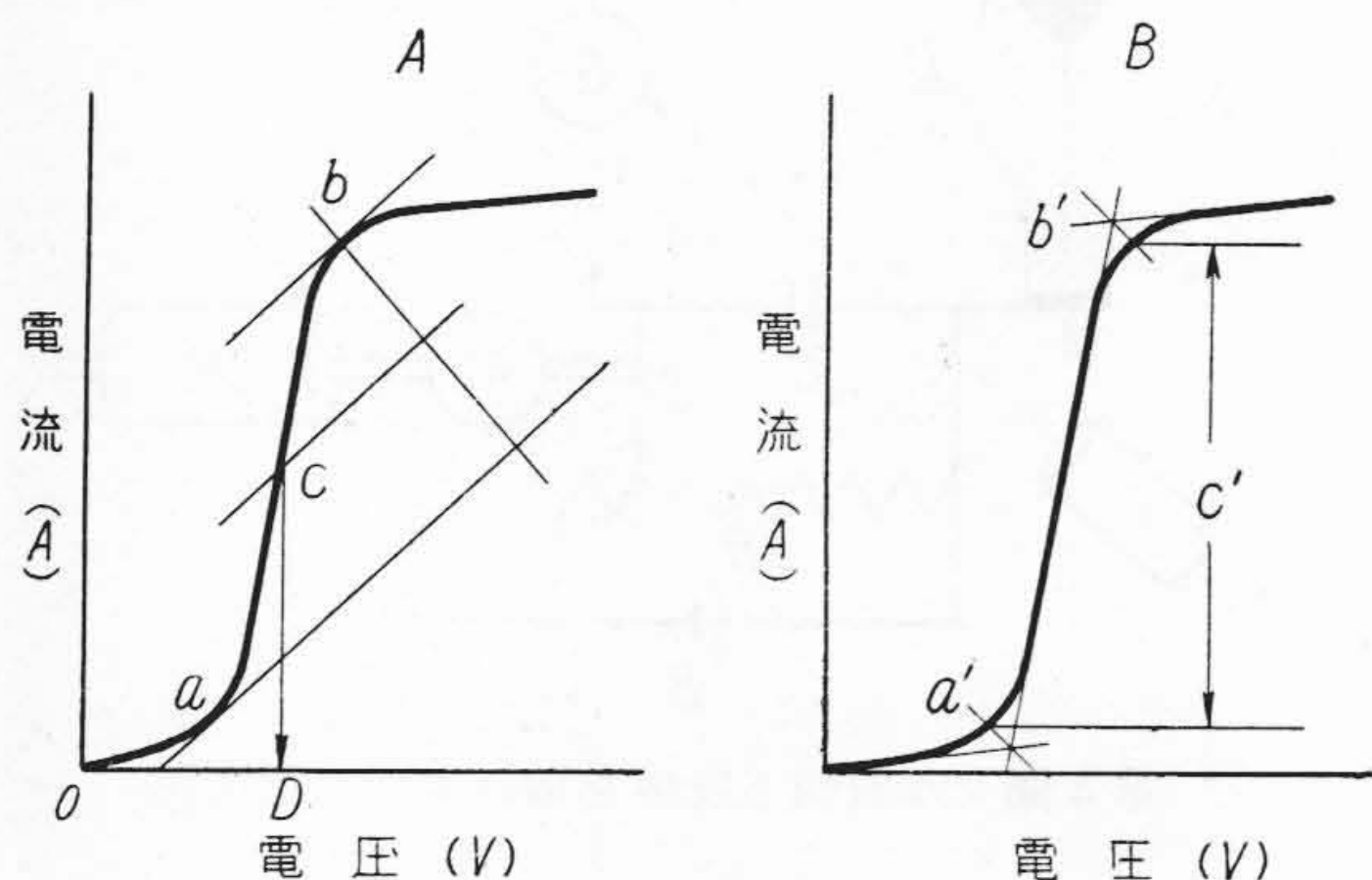
(1) 還元電壓の求め方

第5圖Aに於て上下の彎曲部に互に平行線(普通45°)を引き、その切點をそれぞれa, bとし平行線の間線と曲線との交點をcとすれば、c點に相當する電壓OD

は元素個有の還元電圧を示す。従つてこの値から逆に溶液中に存在する元素名を知ることが出来る。第 2 表は各種元素の還元電圧を示す。

(2) 濃度の求め方

第 5 圖 B に於て E-C 曲線の各直線部分を延長して、その交點に於ける各々の頂角の二等分線との交點をそれぞれ a' 、 b' とすれば、この點 a' 、 b' の垂直距離 c' は濃度に比例する。従つて同種元素の既知濃度の E-C 曲線について、同様に求めた値と比較して濃度の絶対値を知ることが出来る。



第 5 圖 分析數値の決定法
Fig. 5 Determination of Analysis Value.

第 2 表 各種イオンの還元電圧

析出イオン	還元電圧 (V)	析出イオン	還元電圧 (V)
$N(C_2H_5)_3^+$	-2.80	H^+	-1.60
Li^+	-2.31	Ga^{+++}	-1.23
Ca^{++}	-2.23	Co^{++}	-1.23
Mg^{+++}	-2.30	Ni^{++}	-1.09
Sr^{++}	-2.13	Zn^{++}	-1.06
K^+	-2.17	In^{++}	-0.63
Na^+	-2.15	Cd^{++}	-0.63
Cs^{++}	-2.13	Sn^{++}	-0.47
NH_3^{+++}	-2.09	Pb^{++}	-0.46
Ba^{++}	-1.94	Ti^+	-0.48
Ra^{++}	-1.88	Sb^{+++}	-0.21
Al^{+++}	-1.79	Cu^{++}	-0.10
Cr^{++}	-1.42	Bi^{+++}	0.00
Mn^{++}	-1.53	Au^+	—
Fe^{++}	-1.33		

〔備考〕 中性又は酸性溶液中に於て

(3) 外部の影響による E-C 曲線の變化

(A) 温度の影響 溶液の温度によりイオンの移動速度及び粘稠度が變化するので、電解質中に存在するイオンの擴散速度に變化を起す。従つて温度が上昇すると擴散速度大となり、E-C 曲線の電流値が増大する。例えば $\frac{1}{100} N Cd SO_4$ については、温度 $2.5^\circ C$ 上昇に對して E-C 曲線が 1 mm 増加する。然し乍ら實際は分析操作中の温度變化は分析時間が短いため、殆んど無視する事が出来る。

(B) 水銀滴下速度の影響 陰極として用いる毛細管からの水銀の滴下速度により擴散電流の値は變化する。即ち單位時間に落下する水銀球が増加すると、E-C 曲線の高さが増大する。滴下速度は毛細管の水銀貯槽 K 内の水銀面の高さによつて變化するため、常に水銀面の高さを一定に保たねばならない。蒸留水中では温度 $10^\circ C$ 増加した場合、1 分間に約 1 滴増す程度で正常滴下速度は、20~30 滴であるから殆んど影響はないが、塵埃により毛細管が、つまつて速度不調となる場合があるので十分注意が必要である。水銀は 5% HNO_3 で洗滌後真空蒸溜を行つたものを用いた。

(C) 滴粒の大きさの影響 擴散速度は水銀滴下電極の滴下速度が一定の場合は、滴下水銀粒の大きさに比例して増減するため、常に一定直徑の毛細管を用いねばならない。本實驗に使用した毛細管の口徑は $\frac{15}{1000} mm$ である。

[V] 實 驗 結 果

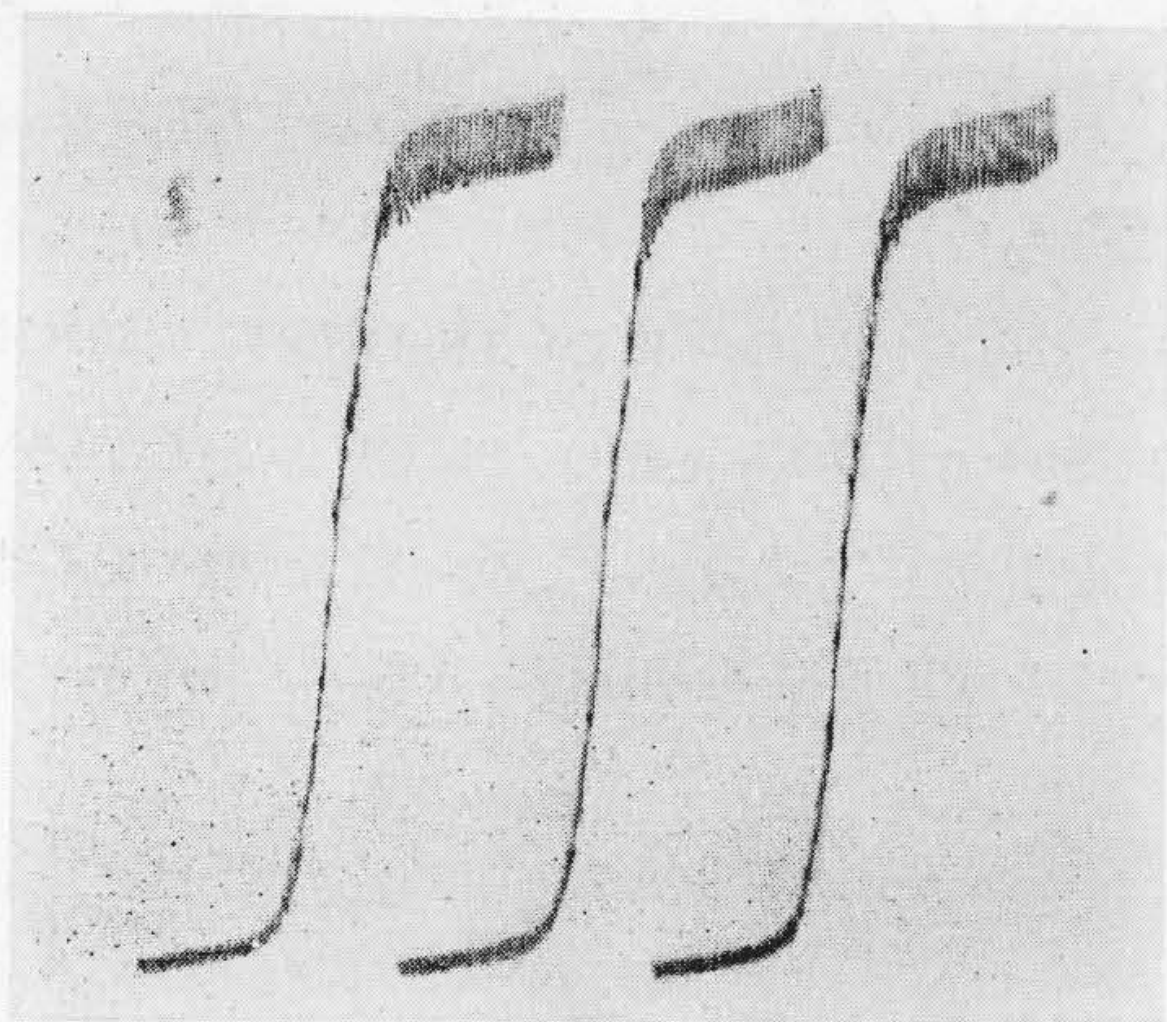
(1) 豫 備 實 驗

E-C 曲線の再現性の良否は實驗結果の正確度に多大な影響がある。第 6 圖は一例として $Cd SO_4$ 中の Cd の E-C 曲線を反復記録したものの一部で、E-C 曲線の再現性を十分認めることが出来る。

(2) 眞 鍮 の 定 量

Cu 及び Zn はアンモニア性アルカリ溶液中に於て、それぞれ $-0.1 V \sim -1.06 V$ で陰極に還元される。

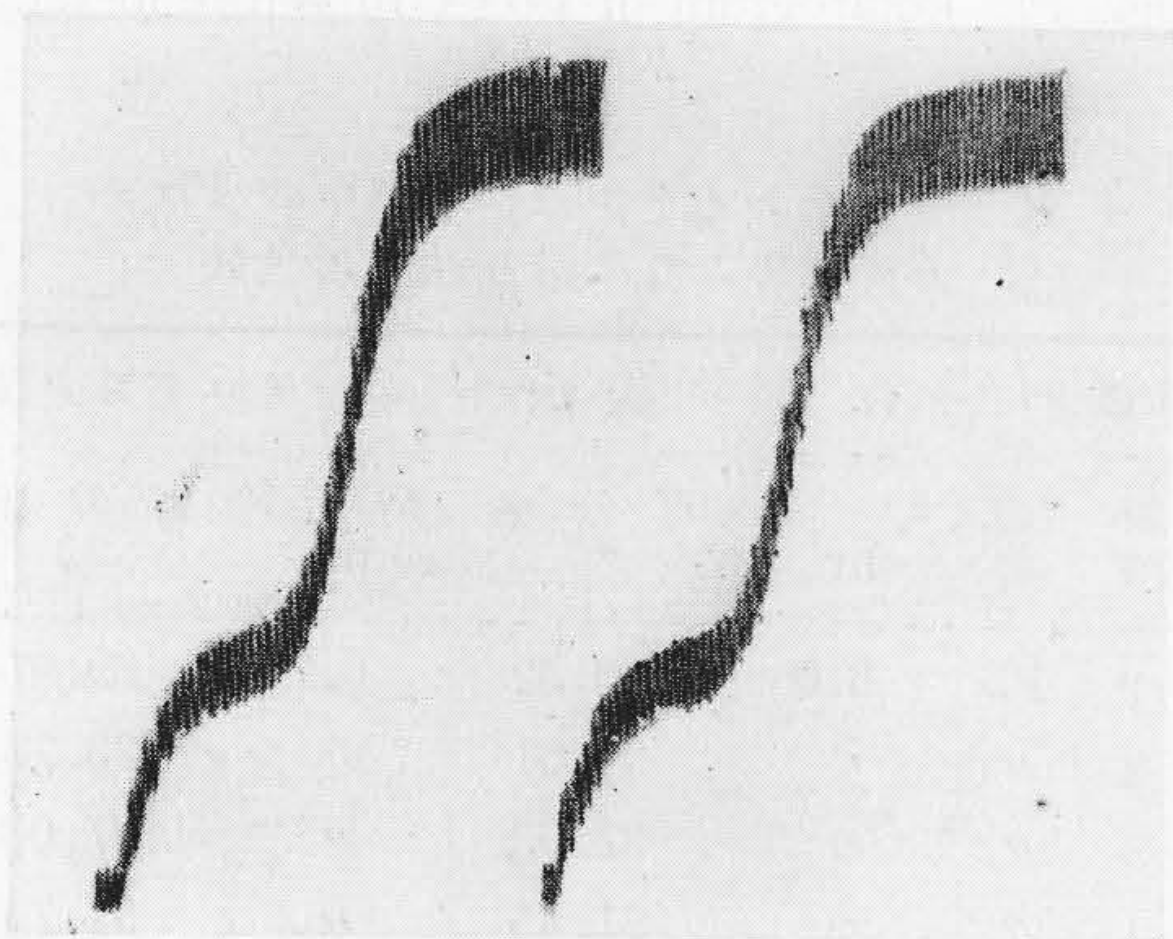
先づ眞鍮 0.2 g を秤量し HNO_3 で溶解し NH_4OH でアルカリ性となし 100 cc に調製する。この一定量 2 cc を基礎液 E 4 cc 中に混合したものを試料とし、電圧 0~ $-1.2 V$ の間で同時に E-C 曲線を求めることが出来る。



第6圖 $\frac{1}{100}$ N CdSO_4 中の Cd E-C 曲線
感度 $\frac{1}{75}$, 校正 94, 印加電圧 $-0.4 \sim -0.8$ V 温度 23.6°C

Fig. 6 Polarogram of cd^{++} in $\frac{1}{110}$ N CaSO_4 .

然し乍ら実際には精度向上のため、比較的含有量の少ない Zn を定量し、残量を Cu 量とするのが一般的である。従つて最初に現われる Cu E-C 曲線を消去することによつて、 Zn^{++} を印畫紙の幅員を有効に利用し撮影する。この不要の電流を消去するためには、検流計に逆電流を



第7圖 眞鍮中の Cu E-C 曲線

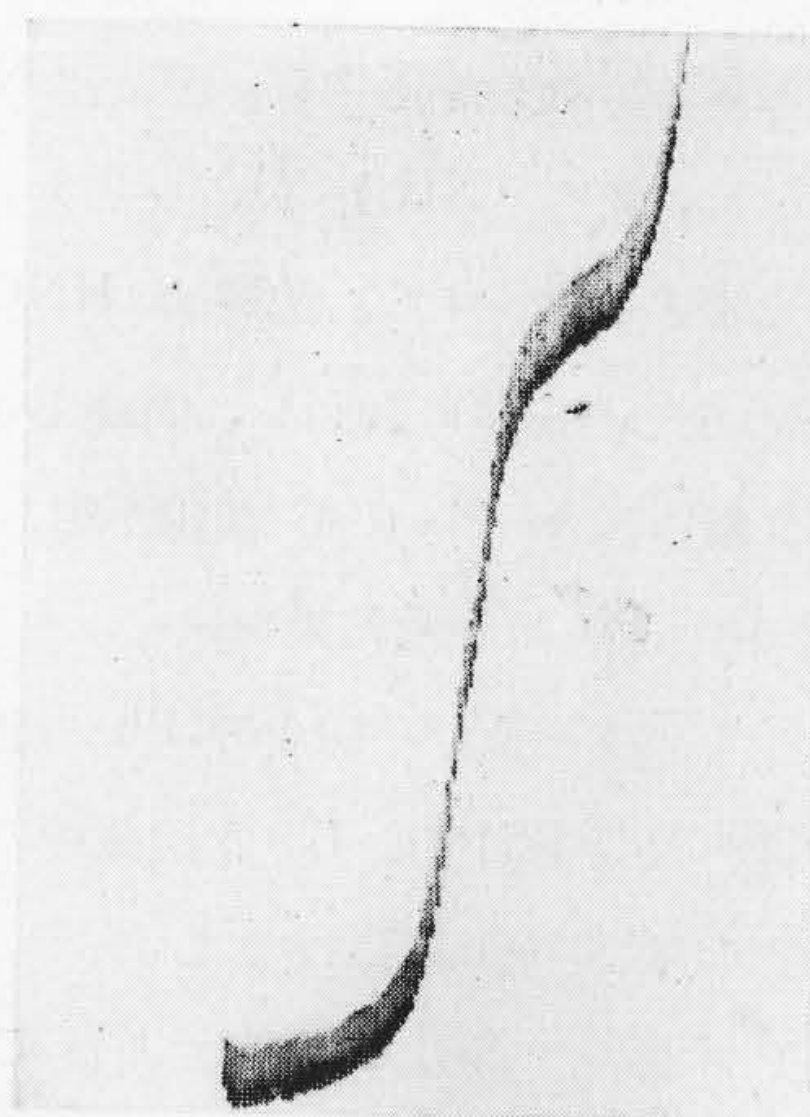
感度 $\frac{1}{30}$ 校正 25, 印加電圧 $0 \sim 0.5$ V,
温度 21.5°C

Fig. 7 Polarogram of cu^{++} in Brass.

第3表 眞鍮中の Zn 及び砲金中の Pb の
分析結果と化学分析法との比較

分析試料			化学分析法		ポーログラフ法	
	記 號	元 素	時 間 hr	百 分 率 %	時 間 hr	百 分 率 %
(A) 眞 鍮	1	Zn	6.0	37.80	0.7	37.11
	2	//	//	29.11	//	28.90
	3	//	//	32.57	//	33.09
	4	//	//	29.14	//	28.58
	5	//	//	38.09	//	37.37
(B) 砲 金	1	Pb	5.5	9.12	1.0	9.01
	2	//	//	6.86	//	6.47
	3	//	//	9.30	//	9.01
	4	//	//	6.57	//	6.97
	5	//	//	8.24	//	8.69

流して、光線の位置をスケール上の零點に戻し、電圧 $-0.8 \text{ V} \sim -1.2 \text{ V}$ の間に於て定量することが出来る。第7圖は Cu E-C 曲線で第8圖は Cu 曲線を消去した Zn E-C 曲線である。第3表 A は眞鍮中の Zn の分析結果を示す。



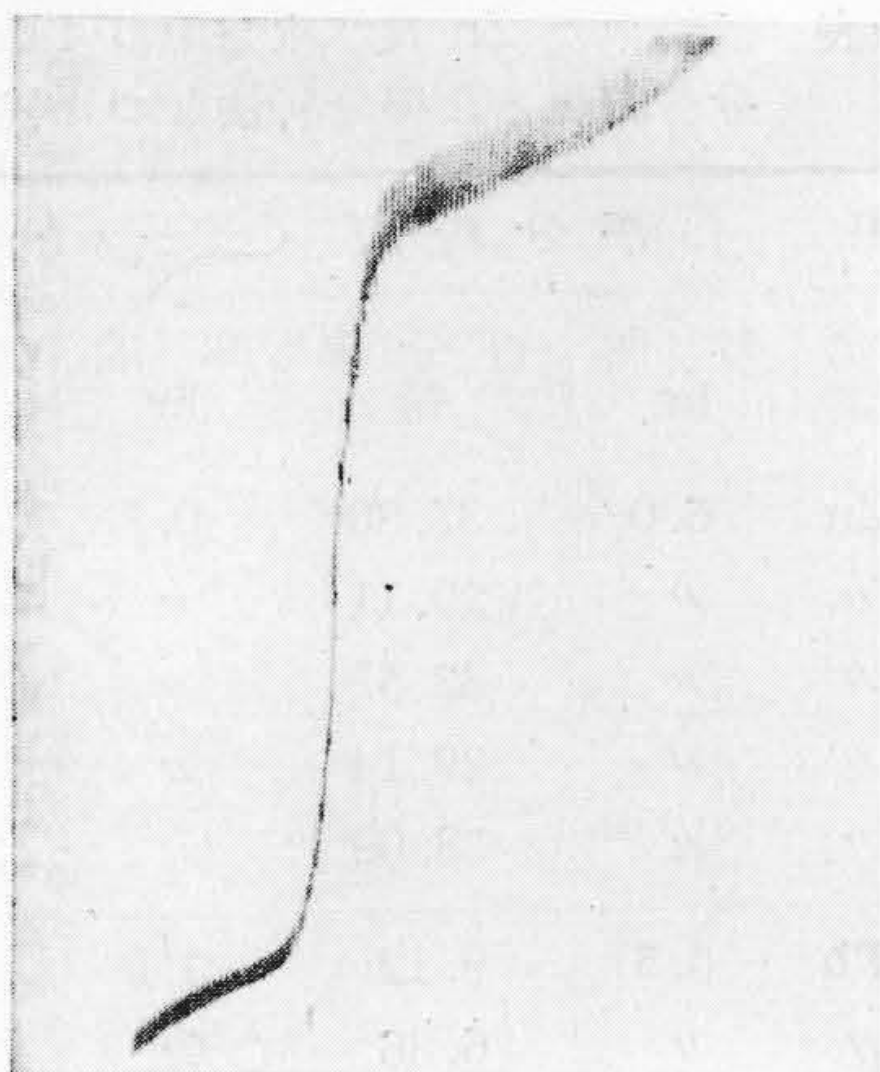
第8圖 眞鍮中の Zn E-C 曲線

感度 $\frac{1}{30}$ 校正 65, 印加電圧
 $-0.8 \sim -1.2$ V 温度 24°C

Fig. 8 Polarogram of Zn^{++} in Brass

(3) 砲金中の Pb の定量

砲金中の Pb は NaNO_3 の溶液中に於て陰極に還元される。



第9圖 砲金中の Pb E-C 曲線

感度 $\frac{1}{7.5}$ 較正 80, 印加電圧 $-0.2 \sim -0.7$ V 温度 25.5°C

Fig. 9 Polarogram of Pb^{++} in Gun-metal.

即ち試料 0.5 g を秤量し HNO_3 で分解し Sn を不溶性のメタ錫酸となしこれを濾過する。濾液は NH_4OH でアルカリ性となし、更に $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加え $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の白色沈澱を完成させ濾別する。沈澱は HNO_3 に溶解し $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ となし一定量に調製し、同様 E-C 曲線を求めれば、第9圖の如き Pb E-C 曲線が得られる。第3表 B は砲金中の Pb の分析結果を示す。

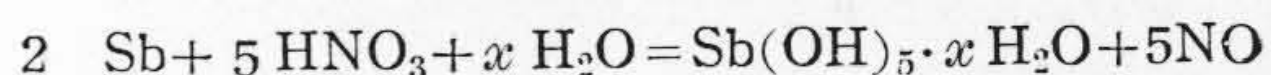
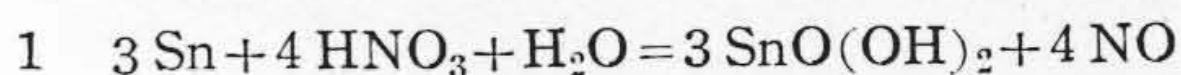
(4) ホワイトメタル及び半田中の Pb の定量

ホワイトメタル及び半田中の Pb も砲金中の Pb 同様 NaNO_3 溶液中に於て陰極に還元される。

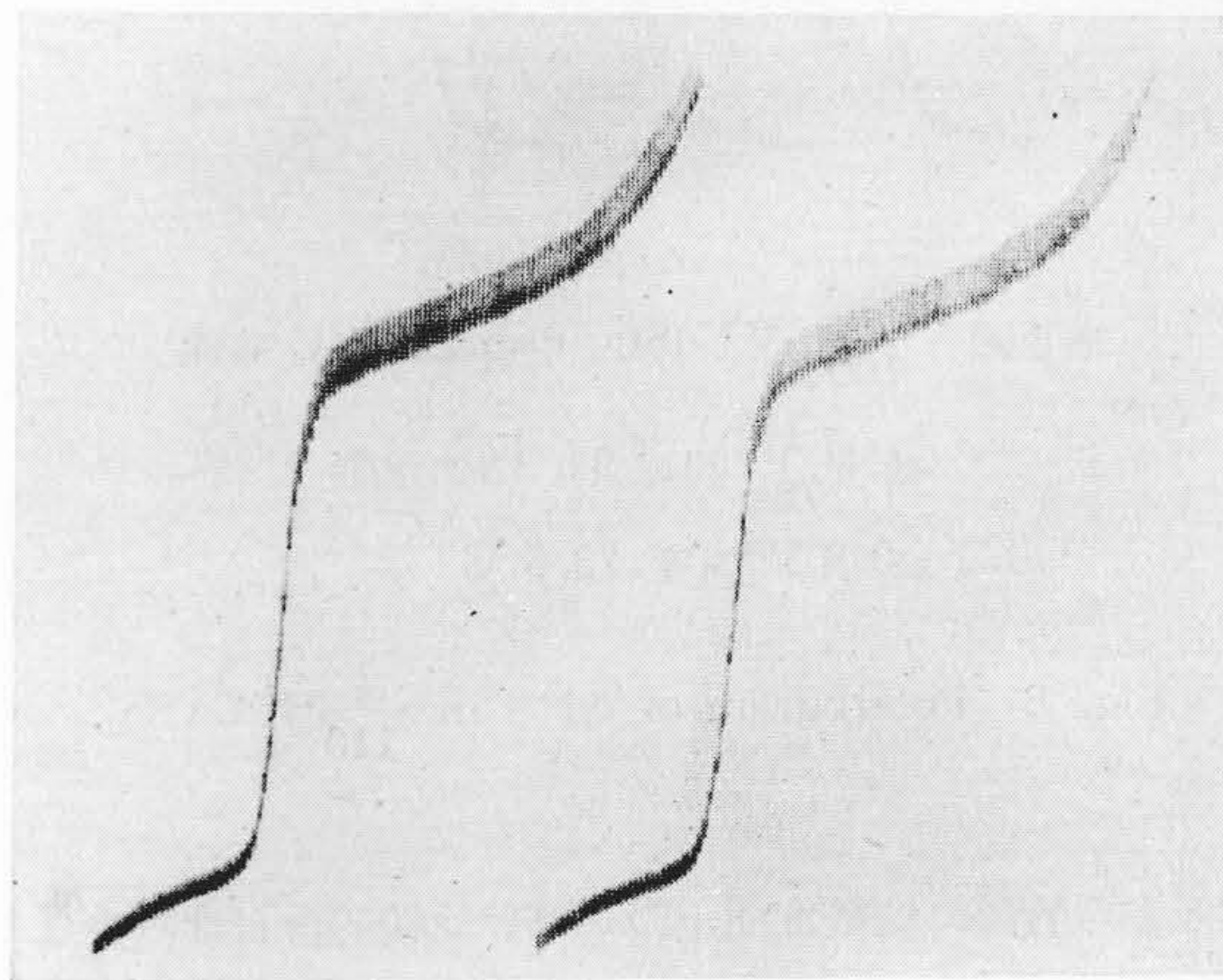
先づホワイトメタルは Sn, Pb, Sb 及び Cu の四元素よりなる合金である。この元素の還元電圧は第2表の通りで Sn と Pb は、その差が -0.01 V である。ポーラログラフ法では 0.2 V 以上の電圧差がないと、分離が困難であるため、Sn と Pb が一本の E-C 曲線となつて現われる。この対策として試料を HNO_3 で処理分解し、Sn を不溶性のメタ錫酸として沈澱させ、濾液について Pb を定量した。

即ち試料 0.3 g を秤量し HNO_3 で処理分解し、水を

加えて煮沸するときは、Sn 及び Sb は下記の式に示す如く、不溶性のメタ錫酸とアンチモン酸となつてそれぞれ沈澱する。



これを 100 cc に調製し、この一定量 2 cc と基礎液 F 4 cc より Pb E-C 曲線が得られる。この際メタ錫酸



第10圖 ホワイトメタル中の Pb E-C 曲線

感度 $\frac{1}{20}$ 較正 50, 印加電圧 $-0.2 \sim -0.7$ V 温度 22.5°C 反復撮影

Fig. 10 Polarogram of Pb^{++} in White metal.

第4表 ホワイトメタル及び半田中の Pb の分析結果と化学分析法との比較

分析試料			化 學 分 析 法		ポ ー ラ ロ グ ラ フ 法	
	記 號	元 素	時 間 hr	百 分 率 %	時 間 hr	百 分 率 %
(A) ホワイ トメタル	1	Pb	5.0	40.32	0.7	39.97
	2	//	//	24.01	//	23.73
	3	//	//	37.03	//	37.03
	4	//	//	51.45	//	51.74
	5	//	//	14.31	//	14.16
	6	//	//	50.06	//	49.43
	7	//	//	60.24	//	59.59
(B) 半田	1	Pb	5.0	50.37	0.7	51.01
	2	//	//	47.69	//	47.25
	3	//	//	49.71	//	50.13

とアンチモン酸が溶液中に存在しても、容積100 cc中に存在する沈澱の量は3~5 cc程度で、これからの影響は50%含有する試料についても0.009~0.015%に過ぎないので、何等配合割合を決める程度の精度には影響がない。第10圖はホワイトメタル中のPbのE-C曲線で、第4表Aはこの分析結果を示す。

同様に半田はSnとPbとの合金であつて、何れか一方を確定すれば他の元素は自ら確定するのでホワイトメタル同様に処理した。即ち試料0.3gを採り同様に操作すれば簡単に定量することが出来る。残量はSn量とする。第4表Bにこの分析結果を示す。

[VI] 結 言

以上記述した結果を要約すれば次の如く云える。

(1) 分析時間

真鍮中のZn、ホワイトメタル及び半田中のPbについては化学分析法の約 $\frac{1}{8}$ 、砲金中のPbは約 $\frac{1}{5}$ 。

(2) 薬品の使用量

真鍮のZnは化学分析法の約 $\frac{1}{5}$ 。砲金、ホワイトメタル及び半田中のPbについては約 $\frac{1}{4}$ 。

(3) 精 度

真鍮中のZn、ホワイトメタル及び半田中のPbは化学分析法に比較してその比較差が $\pm 1\%$ 以内、砲金中のPbは $\pm 0.5\%$ 程度である。

従つてポーログラフ法によると非常に簡単に、薬品の使用量も少なく電氣的に然も迅速に分析が出来る。然し乍ら分析の精度を保つためには、外部の諸条件の影響を十分に考慮して操作することが望ましい。又本法を各種元素の分析に廣く利用するためには試料の処理方法と同時に、基礎液の種類や濃度を吟味することが大きな問題であると考え。即ち被還元イオンが眞に濃度に比例するE-C曲線を現わすためには、基礎液により左右されるので、これら諸条件を満足する基礎液を選定すべきである。これが本分析法完成の鍵であると云つても過言でない。本法は龜戸工場に於て既に材料の試験に應用しつつあるが、今後も本試験方法の應用範圍の擴張並びに精度向上に努力したいと思う。

終りに本實驗に御指導賜つた龜戸工場及び中央研究所の諸先輩に厚く謝意を表わすと共に、實驗に御協力下さつた研究室の諸氏に深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- (1) 志方、化学實驗學、第2部、682~707 昭 21.
- (2) 松井、分析化學の進歩、第2卷、昭 21.
- (3) 箱守、電氣化學雜誌、昭 15~昭 18.
- (4) Hans, Hone: Chemical analysis polarograph, 1948 年.
- (5) Analitical Chemistry, 725~727, 1950~5 年.

高 速 度 鋼

日立製作所冶金研究所長
工 學 博 士

小 柴 定 雄 著

(誠文堂新光社刊)

A列5判 230頁 美装クロス箱入

販 賣

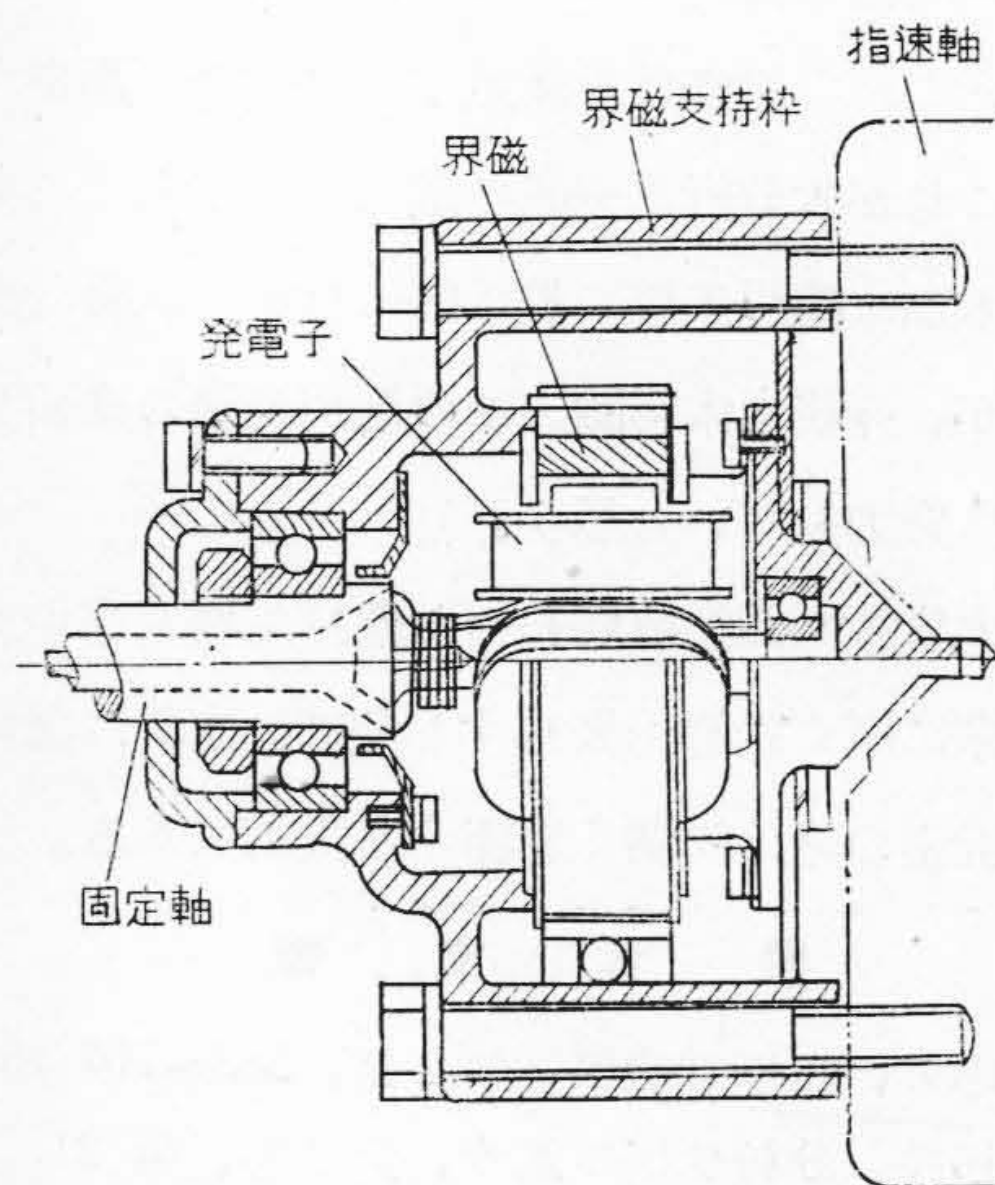
日 立 評 論 社

定 價 250圓 十 32圓

實用新案第 373351 號

北 川 榮

交 流 指 速 發 電 機



從來交流指速發電機は、發電子を指速軸に連結して回轉せしめる構造のものである。従つて發電子の軸はフレキシブルシャフト、若くは直結等の方式で指速軸と連結するのが通例であるが、發電機は極めて小型のものであり、従つてその回轉軸は、機構的に弱いことが缺點とされている。本案はこの點に着眼し、發電子の軸を固定軸となし界磁支持杵を回轉せしめるようにしたものである。このようになすときは發電子軸をその取付構造上堅牢なものとなして固定することが可能となるため、從來公知の指速發電機の缺點である回轉軸連結部分が破損することなく、特に電氣機關車等の振動激しいものに好適である。

(田中)

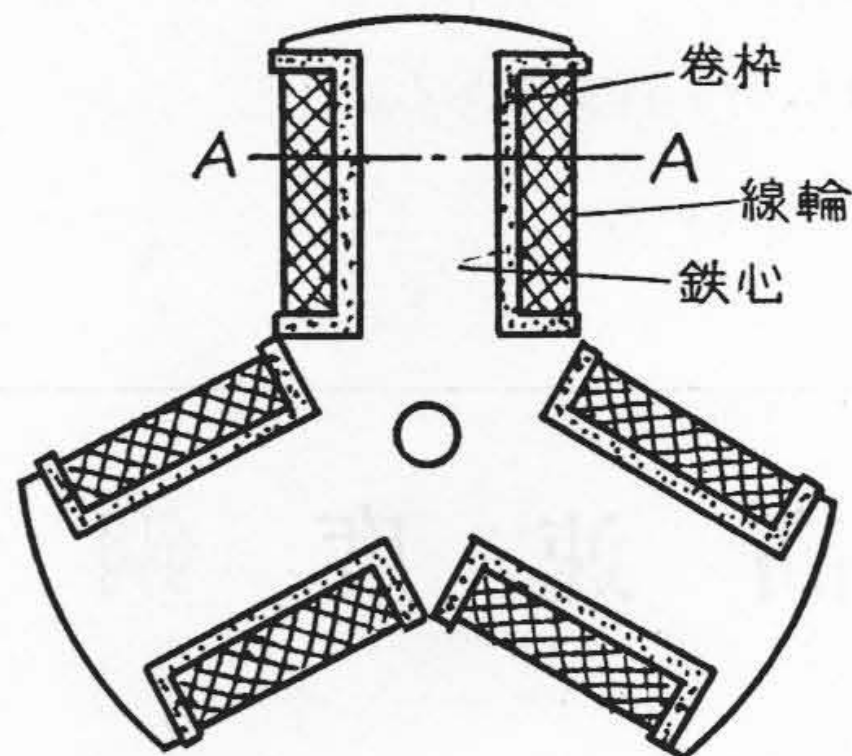
實用新案第 370134 號

高電壓小型電機の線輪卷杵

北 川 榮
小 松 芳 雄

本案は卷杵の割れ目の部分を鐵心より離し、その間に空間を保有させたものである。從來のこの種卷杵は卷杵の割れ目と、鐵心との間に空間がなく、このため割れ目の沿面抵抗値は低く、この部分の絶縁抵抗値が規定の値に達しないことがしばしばある。然るに上述のように改良することによつて、沿面抵抗値を極めて増大することができ、絶縁抵抗計用電源發電機として極めて好適のものである。

(田中)



A-A 断面図

