

精密電量計の試作とその微量分析への応用

Precision Coulometer and its Applications to Microanalysis

武 藤 義 一・高 田 芳 矩・河 口 敏 雄

Giichi MUTŌ, Yoshinori TAKATA and Toshio KAWAGUCHI

1. 緒 言

少量の物質の主成分の精度よい分析および微量分析にクーロメトリーは、あらかじめ検量線を描く必要がないなど、とくにすぐれている。しかし、従来、微小電流まで精度よく積算できる電量計が得られなかったため、その特長を十分に発揮できなかつた。すなわち、これまでに各種の方式の電量計が開発され、応用が試みられたが、いずれも、微小の電気量測定と精度よい測定との双方を兼ね備えてはなかつた。ところが、近年 Booman¹⁾は演算増幅器を電流の積分に使用して 0.05% の標準偏差で測定ができることを報告している。

当研究室では、これまで弛張振動型の電量計(柳本製)を用いてクーロメトリーを行っていたのであるが、この方式の電量計は mA から μ A まで変化する電流の積算において、とくに 0.1 クーロン以下の電気量の測定には信頼性がなく、その精度も劣っていた。そこで、著者らは、演算増幅器を、とくに精度向上を目的に積分器として組み立てた型の電量計を試作した。そして、定電位クーロメトリーに応用し良好な結果を得たので報告する。

2. 電量計の試作

電気量は電流を時間に対して積分したものであるから、入力に電流をとり出力がその積分値を示すような回

路を組んだものが電量計である。すなわち、演算増幅器を用いて図 1 に示すような回路を組み立てた。いま、電解セル中に流れる電流 i を固定抵抗 R_2 に導いて、電圧 $e_i = -iR_2$ に変換し、これを入力として積分器に入れると、その出力電圧 e_0 は

$$e_0 = -\frac{1}{R_6 C_1} \int e_i dt \quad (1)$$

すなわち

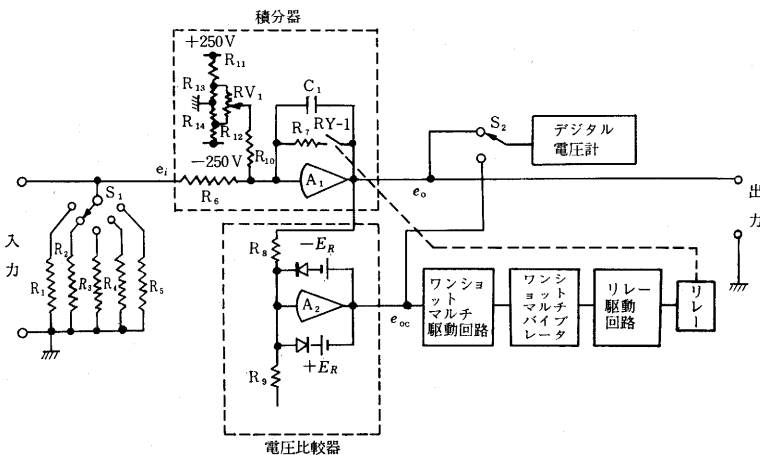
$$e_0 = -\frac{1}{R_6 C_1} \int (-iR_2) dt = \frac{R_2}{R_6 C_1} \int i dt = \frac{R_2}{R_6 C_1} Q \quad (2)$$

となり、出力は電気量 Q に比列した値を示す。ここに R_6 は 100 k Ω 、 C_1 は 5 μ F であるから、 $R_1 \sim R_5$ の適当な抵抗を選択することにより、適当な感度 (0.1 クーロン/100 V \sim 10 クーロン/100 V) の電量計として使用可能である。

出力電圧は、電圧比較器により監視され、その値が演算器のフルスケール(100V)を越えると自動的にリセットされ再び 0 V から積分される。すなわち、演算増幅器 A_2 の出力電圧 e_{oc} はその入力 $e_a (= -100 V)$ と e_0 との大小関係によって $+E_R$ または $-E_R$ の 2 種の値をとる。いま $|e_0| > |e_a|$ となると、その瞬間に e_{oc} は $+E_R \rightarrow -E_R$ にステップ状に変化する。このときワンショットマルチ駆動回路を通じてワンショットマルチバイブレータを駆動し、あらかじめ定められた準安定期間(約 3 秒)だけ、この出力を反転するので、その期間だけリレーが動作し、リセット回路が閉じる。それによって積分コンデンサ C_1 の電荷が放電され、積分器の出力は 0 V と、初期状態に復帰し、再び積分を開始する。

出力電圧は、付属のデジタル電圧計または出力端子に接続された記録計などで測定、記録される。

また、バックグラウンド電流の補償は、演算増幅器の入力に外からバイアス電圧をかけて行なえるようにした。積分器の性能についてはその仕様を表 1 に示した。なおデジタル電圧計はタケダ理研製の TR-6254B



$R_1 = 5 \Omega$, $R_2 = 10 \Omega$, $R_3 = 50 \Omega$, $R_4 = 100 \Omega$, $R_5 = 500 \Omega$, $R_6 = 100 \text{ k}\Omega$ (0.05%), $R_7 = 10 \text{ k}\Omega$, $R_{10} = 1 \text{ M}\Omega$, $R_{11} = R_{12} = 100 \text{ k}\Omega$, $R_{13} = R_{14} = 200 \Omega$, $RV_1 = 5 \text{ k}\Omega$, $C_1 = 5 \mu\text{F}$ ($\pm 0.5\%$)
 $Rr-1$ = リレー

図 1 演算増幅器を用いる電量計の回路

研究速報

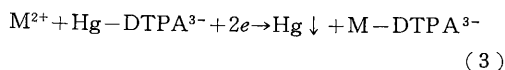
表1 積分器の仕様

積分器	演算増幅器
入力最大電流 100 mA	形式 チョップ増幅器によるドリフト補償形電子管式演算増幅器
出力最大電圧 100V	直流利得 140 dB 以上
出力最大電流 10 mA	出力電圧 ±100V
積分時定数 0.5 sec	出力電流 ±10 mA
入力抵抗切換 5 レンジ (5, 10, 50, 100, 500 Ω, いずれも ±0.5%)	グリット電流 5×10^{-10} A 以内
積分コンデンサ ポリスチロールコンデンサ 5 μF ±0.5%	ドリフト 100 μV/hr 以内
	周波数特性 20 kc, -3 dB

を用いた。また本装置の製作は三菱電機に依頼した。

3. 定電位クーロメトリーへの応用

この精密電量計は2次定電位クーロメトリーへ応用された。すなわち次に示す電気化学反応をポテンシオスタット (島津製作所 PS-1 型) により、定電位で行なわれた。



ここに M^{2+} は金属イオン, $Hg - DTPA^{3-}$ は水銀の DTPA (ジエチレントリアミンペンタ酢酸) 錯体を示す。この反応に関与した電子 e の数すなわち電気量はこの精密電量計で測定された。そして目的物質 M の量は、測定された電気量にファラデーの法則を適用して算出された。金属イオン M^{2+} として Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} および Pb^{2+} を対象としたときの定量結果を表 2 に示したが、 Zn^{2+} に対する結果はバラツキの小さいことを示している。精密電量計それ自体の誤差は 0.1% 以内であるのでこれらの誤差およびバラツキはそのほとんどが実験操作など技術的なものによると考えられる。

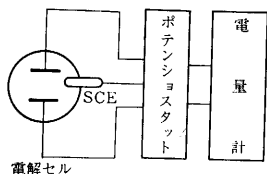


図2 実験装置

なお実験は各装置を図2のように配置して行なった。電解セルはカソード、アノード両室を焼結ガラスで隔てたものを用い、作用電極としては白金網に水銀メッキしたものを用いた。試料を加える前には窒素ガスを吹き込みながら十分前電解を行ない、それから電解を止めて試料を加え、5分間窒素通気した後、再び電解を始め定量を行なう。なお設定電位は -0.05 V vs SCE で電解液

表2 定量結果

Cation	Taken(mg)	Found(mg)	Error(mg)	Error (%)
Cu^{2+}	0.994	1.009	+0.015	+1.5
		0.995	+0.001	+0.1
		0.995	+0.001	+0.1
	1.984	1.968	-0.016	-0.8
		1.972	-0.012	-0.6
		1.985	+0.001	+0.1
Zn^{2+}	1.041	1.040	-0.001	-0.1
		1.037	-0.004	-0.4
		1.040	-0.001	-0.1
	2.084	2.076	-0.008	-0.4
		2.076	-0.008	-0.4
		2.081	-0.003	-0.2
Ca^{2+}	1.001	1.006	+0.005	+0.5
		1.014	+0.013	+1.3
		1.012	+0.011	+1.1
	1.984	1.968	-0.016	-0.8
		1.972	-0.012	-0.6
		1.985	+0.001	+0.1
Pb^{2+}	2.081	2.102	+0.021	+1.1
		2.107	+0.026	+1.3
		2.109	+0.028	+1.4

は 0.1 M アンモニア-硝酸アンモニウム (pH=10) とした。

4. 結 語

主として電気分解における電気量を測定するために、演算増幅器を利用した電量計が試作された。すなわち、電解セル中に流れる電流は低抵抗を通して電圧に変換され、その電圧が積分器によって積分されて電気量が求められる。積分器にはとくに高精度で長時間の積分に対しても演算誤差のほとんどないものを使用した。また本装置には自動リセット回路を内蔵させ、とくに長時間にわたる演算にも使用可能にした。この装置は2次定電位クーロメトリーに応用され、1~2 mg 程度の Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} および Pb^{2+} の各イオンがおおよそ 0.1~1.5% の誤差で定量された。

(1967年9月2日受理)

文 献

1) G.L. Booman: Anal. Chem., 29, 213 (1957)

