

連続電量滴定法による水中の塩素または亜砒酸の定量

Determination of Chlorine and Arsenious Acid in Water by Continuous Coulometric Titration

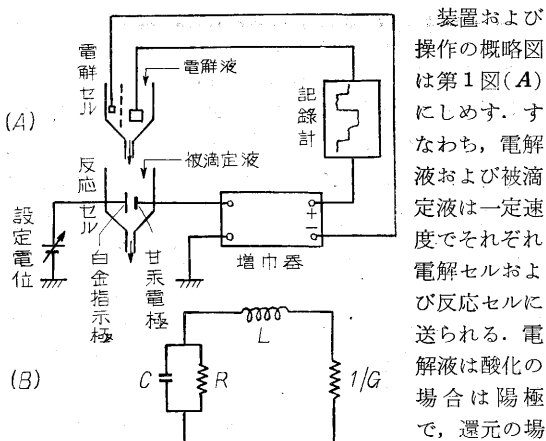
高橋 武雄・桜井 裕

1. 緒言

電量滴定を自動化して溶液中の一成分の濃度を連続的に指示または記録することは、化学工場などにおいて望ましいことである。著者らは交流変換直流増幅方式による連続電量滴定装置を試作し、その構造および原理はすでに報告した¹⁾。

この装置を使用して、水道水中の塩素の第1鉄塩滴定および亜砒酸の臭素滴定をおこなった。この場合もっとも必要な点は試料濃度と電解電流値との直線性の問題とさらに記録の安定性の問題である。この装置は、白金指示電極—甘汞電極の電位変化を交流変換直流増幅器で増幅し、その出力電流で滴定液の電解生成量を制御して終点近くのものとの電位にもどすようにつくられた自動制御機構を含んだ装置である。この装置の等価回路を考慮理論と対比しながら実験をおこなったので報告する。

2. 実験および検討

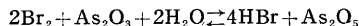


第1図 連続電量滴定装置の概略図(A)とその等価回路図(B)

装置および操作の概略図は第1図(A)にしめす。すなわち、電解液および被滴定液は一定速度でそれぞれ電解セルおよび反応セルに送られる。電解液は酸化の場合は陽極で、還元の場合は陰極でそれぞれ直流増幅器の出力電流により電解され、滴定液を生成するとともに反応セルに送られ、そこで被滴定液と反応する。反応状態は電位差法的に白金指示電極で検知し、あらかじめ与えられた設定電圧と白金指示電極—飽和甘汞電極間の電圧との差が直流増幅器の入力端子にはいる。そして被滴定液の量(一定速度で送入されるから被滴定液の濃度になる)と滴定液の電解生成量(電流効率が常に100%とすると電解生成量は電解電流に比例する)とが平衡になったところで定常状態となる。

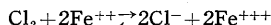
装置はさきに報告¹⁾したものをさらに改良した。その詳細は他誌²⁾に投稿中である。被滴定液として稀薄な塩素水および亜砒酸水溶性を用いた。

亜砒酸は臭素の強酸性溶液中でつぎのように滴定される。

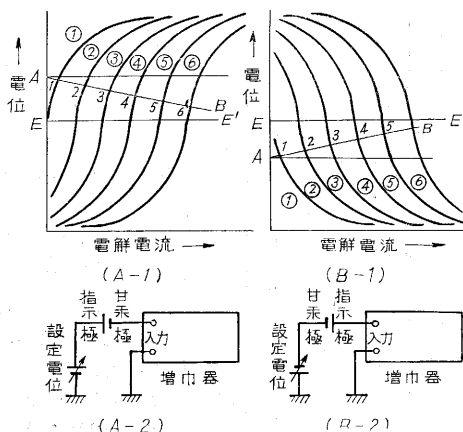


この反応は迅速的に行われ、また定量的に反応する。電量滴定法では電解液として臭化カリの硫酸酸性液を用い、陽極で $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$ を電解生成させて亜砒酸を滴定する。著者らは3規定の硫酸に臭化カリが0.1mol/lになるように溶かした溶液を電解液として使用した。亜砒酸は1規定の苛性ソーダ水溶液に0.1規定になるように溶かした溶液を水で適当にうすめて被滴定液とした。

水中の塩素は通常、沃度カリまたは臭化カリと反応させ、遊離させた沃素または臭素を滴定する間接定量を行う。著者らは水中の塩素を直接に硫酸第1鉄アンモン溶液で電位差滴定を行ったところ、滴定可能を知った。その反応速度は亜砒酸と臭素との反応よりもいくらかおそいが直接滴定ができた。その反応はつぎのごとくである。



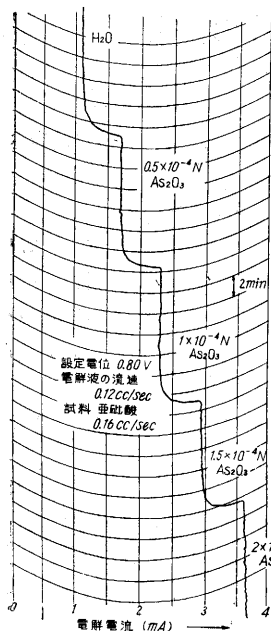
電量滴定法では電解液として硫酸第2鉄アンモンの硫酸酸性溶液を用い、陰極で $\text{Fe}^{+++} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{++}$ を電解生成させて塩素の滴定を行う。2規定の硫酸に硫酸第2鉄アンモンが0.1mol/lになるように溶かした溶液を電解液として使用した。被滴定液は水に塩素ガスを吹きこんだ溶液を適当の濃度まで水で稀釈したものを用いた。



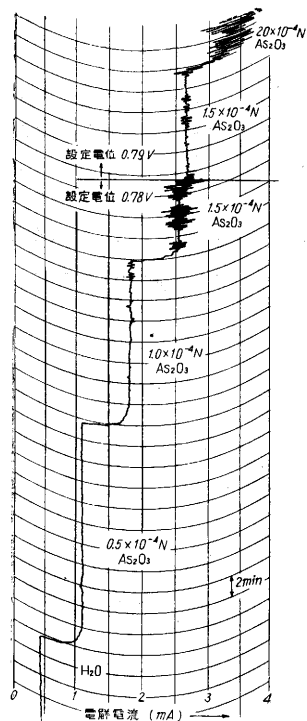
(A) 被滴定物…還元性物質 (B) 被滴定物…酸化性物質
第2図 連続電量滴定装置の動作特性図

終点検知系の電氣的接続は第2図(A-2)、(B-2)にしめす。すなわち、亜砒酸の臭素滴定の場合は、(A)のように設定電位の負側を接地し、当量点の電位 E(vs.S.C.E.) よりもすこし高い電圧 A を白金指示電極に与え、

研究速報

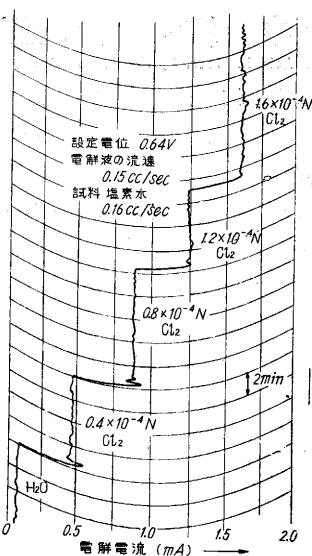


第3図 亜砒酸の連続電量滴定



第5図 亜砒酸の連続電量滴定 (mA) 当量の割合で滴定液を電解生成することになる。被滴定液の送液には同期電動機で動作するギャーポンプを使用した。その送液速度は 0.16cc/sec である。

第3図、第4図は最適状態での記録例である。第3図は亜砒酸の場合で設定電位 0.80 V, 電解液の流速 0.12



第4図 塩素の連続電量滴定 飽和甘汞電極を交流変換

換直流増幅器の入力につなぐ。また、塩素の連続滴定の場合、その反対で、(B)のように設定電位の正側を接地し、当量点の電位 E (vs.S.C.E.) よりもすこし低い電圧を飽和甘汞電極に与え、白金指示電極を交流変換直流増幅器の入力につなぐ。交流変換直流増幅器の出力側は、亜砒酸の時は電解生成極を電解陽極に、塩素の時は電解陰極になるように接続する。電解電流回路に電流記録計を直列に挿入して、連続的に電解電流を記録させる。電解の電流効率を 100% とすると毎秒 {0.1036 × 10⁻⁷ × 電解電流 (mA)}

当量の割合で滴定液を電解生成することになる。被滴定液の送液には同期電動機で動作するギャーポンプを使用した。その送液速度は 0.16cc/sec である。

cc/sec の記録である。第4図は塩素の場合で設定電位 0.64V, 電解液の流速 0.15cc/sec の記録である。第5図は第3図同様亜砒酸で電解液の流速も 0.12cc/sec であるが、設定電位が 0.78V または 0.79V の場合の記録である。0.78V の場合、 $1.5 \times 10^{-4}N$ の濃度になると発振をおこして電流値を正確に読みとることが困難になり、さらに高い濃度の場合はより以上大きな発振をおこす。そこで設定電位を 0.79V にすると $1.5 \times 10^{-4}N$ のときでも測定可能な程度に発振は小さくなるが、 $2 \times 10^{-4}N$ になると発振が大きくて測定不可能である。このような現象は塩素についてもおこる。この場合は設定電位をあげると発振現象がおこる。この原因は装置の等価回路を考え、その回路の過渡現象を調べることによって説明できる。この装置は第1図 (B)^{1), 2), 3)} のような等価回路に表わすことができる。この回路の閉路過渡現象を考えた時、次式のような三つの条件により、

$$\frac{1}{LC} \cong \frac{1}{4} \left(\frac{1}{LG} - \frac{1}{RC} \right)^2$$

上から非振動的、臨界的、振動的になる。L, C, R, G はさきに¹⁾説明したからここでは略す。このうち R および C は終点電圧感度 ϕ (第2図 (A-1), B-1) の 1, 2, 3... における ①, ②, ③... の S 字型曲線の微分) によってきまる。第2図 (A-1), (B-1) でわかるように、被滴定液濃度がかわると終点電圧感度に変化する。すなわち、増幅器の総合利得 G をあらわす直線 AB が当量点 E に達するまでは、濃度が増すにしたがって終点電圧感度の絶対値も増大する。終点電圧感度の絶対値が増加すると発振を起し、その振幅も大きくなる。これを防ぐために設定電位を当量点 E からはなせばよいが、あまりはなしすぎると被滴定液の濃度と電解電流との比例性が悪くなる。第3図、第4図は以上の点に注意して操作を行った記録例である。

3. 結言

著者らが試作した連続電量滴定装置を用いて水中のごく微量の亜砒酸または塩素の酸化還元滴定を行うことができた。さらに電解セル、反応セルの構造、終点検知の指示方式および反応速度等の影響について目下研究中である。

なお本研究は文部省科学試験研究費補助金の下に行ったものである。 (1957. 9. 30)

文献

- 1) 高橋武雄, 仁木栄次, 生産研究 **7**, 50 (1955)
- 2) 高橋, 仁木, 桜井, 分析化学投稿中
- 3) 山本, 高橋, 山下, 計測 **5**, 347 (1955)