

電量滴定法と連続分析法

高橋武雄・仁木栄次

1. 緒言

滴定 (Titration) はいうまでもなく容量分析における重要な基本操作であって、本来操作の簡易、迅速を特徴としているが、滴定剤として常に一定濃度の試薬溶液を準備する必要があり、また分析結果の正確度、精度などは重量析に比して低い。また近年に至り滴定操作の自動化、連続化の要求が増大しつつあるので⁽¹⁾、この方面からも滴定法について根本的に考えてみる必要がある。

これらの以上の欠陥をもたないで、しかも自動化、連続化の比較的容易な、新しい滴定法として電量滴定法は最も注目すべきものの一つである。電量滴定法 (Coulometric Titration) の原理は、電極反応量が電気量 (Coulomb) に直接比例するところの Faraday 則に基づくもので、すなわち電気分解によって生成した滴定試薬を用いて滴定反応を行わせ、滴定当量点までに要した電気量を求めて分析を行う方法である。

この方法の基を開いたのは、Szebelledy, Somogyi⁽²⁾ であって、電解を定電流の下に行って、ただ電解時間を測定するのみで電解電気量の値が得られる方法である。この電量滴定の根本的な条件は、試薬生成の電極反応が 100% の電流効率で進行すること、生成試薬が、定量すべき物質と化学量論的かつ迅速に反応することである。試薬の生成はもちろん、試験液中で直接行わせることもまた試験液中に連続的に流入させる外部液で行わせることも自由である。電解生成する試薬としては今日種々のものが知られている。そのうち有名なものは臭素である。これは KB_r の陽極酸化によって定量的 (ここでは電流効率 100% で) に生成され、これを容易に反応する物質の定量に応用されている。砒素, Sb, 沃化物, Tl, U, などの無機イオン, ジオジグリコール, 8-Quinolinol, アニリン, サリチル酸, マスタードガスなどの有機物の分析がそれである。また電解生成せる第 2 セリウム・イオンは第 1 セリウム・イオンの陽極酸化によって定量的に生成され、鉄, U, p-methylphenolsulfate, Hydroquinone 等の分析に、同じく第 1 鉄イオンは Ce, V, クロム酸, 過マンガン酸等のイオンの分析にそれぞれ用いられている。そのほか電解生成せる NaOH による酸滴定, 同じく沃素による As, チオ硫酸の滴定, 同じく第 1 銅イオンによる V, クロム酸の滴定等も知られている。

電量滴定は 10~50cc 中に 100mg から数百分の 1mg

程度を含む試料の滴定に適している。mg 程度でも滴定誤差は 10 分の数%にすぎない。

今 1 mA の電解電流を 100 sec 通じたとすると、電解電量は $100 \text{ mA} \cdot \text{sec} = 0.1 \text{ coulomb} = 0.965 \text{ ミクロ当量}$ であるから、物質 (電気化学当量 50 とする) の約 50 μg (ミクログラム) に相当する。電解時間は $\pm 0.1 \text{ sec}$ まで容易に測定しうるので、誤差は $\pm 0.1\%$ にすぎない。なお微量物の定量には電解電流を 1 mA 以下で行えばよい。かように電量滴定法は微量分析法として重要な応用性をもっている。

また電量滴定を自動的に行って溶液中の成分の濃度を連続的に指示または記録することもできる。このような装置は連続電量分析装置といわれ、戦時中 Shaffer, Briglio, Brockman⁽³⁾ が空気中のイペリット・ガス分析に応用し、今日では Consolidated Engineering Corp. から "Titriloq" の名で製品化されていて、大気中の微量の H_2S , SO_2 , N ガス中の硫化物、さらに天然ガス中の有機硫黄化合物 (メルカプタンの如き) 連続定量に用いられている。

当研究室では数年前より硫酸セリウム滴定法による有機工業分析法の研究をつづけ、さらに高価なセリウム塩の反復使用によって分析費の節約を計るべく、これに電量滴定法を用いる研究を行っている。また自動滴定装置の試作研究の 1 部として昨年度より連続電量滴定装置の試作研究に着手した。最近、また電気式化学計器研究所 (武蔵野市吉祥寺) は、特に溶液中の還元性物質の (亜硫酸塩, 次亜硫酸塩の如き) 連続電量分析装置の試作に成功した。

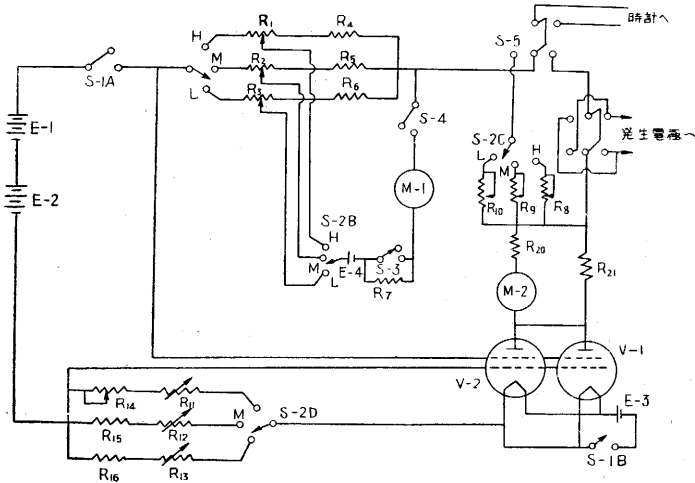
かくの如く電量滴定法は、微量分析の分野においても、連続分析の分野においても将来ますます重要な地歩を獲得することは明らかであり、殊に 10 年以上の遅れをもっといわれるわが国の化学工業技術の向後の発展に至大な関係をもつものである。ここに、電量滴定法に関し大略の解説を行い、併せて当研究室並びに電気式化学計器研究所の試作装置についてその概略を紹介することとする。

2. 定電流発生装置

滴定中、滴定液中の電導度に変化しても常に一定の強さの電流を通ずるようには、種々の方法が用いられる。普通電量滴定では 1~20 mA の定電流が用いら

れ、簡単な装置は滴定槽と電池との間に高抵抗を直列させ、電解中常に定電流が得られるようにする。その場合 10mA 定電流をうるには、45V の乾電池を用いて、滴定時間数分以内では電流変動は 0.5% 以下である。乾電池の代りに出力調整整流管を用いてもよい。あるいはまた定電圧装置を精密抵抗器と直列して電流を一定に調節して使用すると数 mA の定電流でも精度は ±0.2% 位である。

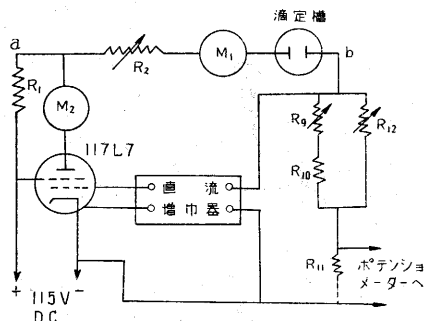
電子管式電流装置は現在広く用いられている。最初に Meier, Myers, Swift⁽⁴⁾ が用いたのは第 1 図に示すよう



第 1 図 Meier, Myers, Swift の定電流装置

な電気回路である。電解電流は真空管 V1 と V2 とのプレート電流の結合せるもので、それが抵抗列 R11—R16 のどの一列かを通過するときの iR 降下を制御格子電圧として、電流変動傾向に拮抗させてある。この装置では電解電流はプレート供給電圧 E1, E2 の電圧変動に対し鋭敏である。

De Ford, John, Pitts⁽⁵⁾ の考案せる定電流装置は第 2 図の如きもので電流変動が比較的小である。電流計 M1 の読みを所望の電流値に、 R_2, R_9, R_{12} の抵抗を調節する。電解電流の変動があれば、117L7 管の制御格子に連



第 2 図

De Ford, Johns, Pitts の定電流装置

結せる直流増幅器の出力が変り、プレート電流が変化し、その回路中の抵抗 R_1 に生ずる iR 降下が、回路に加えてある全直流電圧と方向を異にするので、プレート電流が $R_2 \dots M_1 \dots$ 滴定槽 $\dots R_9 (R_{12}) \dots R_{10} \dots R_{11} \dots$ を経て降下する電圧と反比例して変化する。かくして滴定槽の見掛けの抵抗の変動を補償し、定電流を持続させることができる。直流供給電圧の変動も同様にして補償されている。この種の装置の長所は、電解電流が調節用真空管を通らないので、管の最大プレート電流よりも遙かに大きな電解電流が得られることである。

Carson⁽⁶⁾ の用いた光電流装置では、電解電流が 0.5~20mA の範囲では 30 分間電流変動約 ±0.1% にすぎない。電解電流は滴定槽に直列せる抵抗を流れ、その iR 降下を普通の定電圧回路へ入力として加えたものである。この iR 降下を一定に保つことによつて、定電圧装置は滴定槽に一定電流を送る。

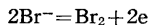
Reilley, Cooke, Furman⁽⁷⁾ はさらに高精度の定電流装置を用いた。150mA まで、±0.01% で一定の電流が得られている。この装置は Carson の装置と同様に定電圧回路を利用し滴定槽と直列せる抵抗 L を通じての降下を一定に保つようにしてある。L には非直線型特性が反って精密制御に適するため白熱電球を用いる。

この回路では約 250V の定電圧を（負荷が 100mA 以下では）負荷に無関係に 0.1% 以下の変動に調節しうる。

3. 終点指示装置

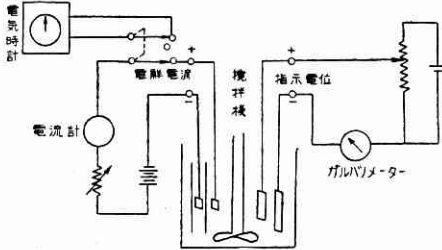
電量滴定においても普通の滴定と同様終点指示を指示薬によって行うこともある場合には可能であるが、一般的には電流滴定 (Amperometric titration) と電位滴定 (Potentiometric titration) とが用いられている。

電流滴定法の応用は Sease, Niemann, Swift⁽⁸⁾ によって初めて行われた。電流滴定とは別に指示電極間に電圧を加え、電解電流により生成せる試薬の微量の過剰によって電極反応がおこって電流の急激な増加または減少が生ずることを利用する。例えば 0.1M 硫酸と 0.2M NaBr との如き支持電解質を含む滴定槽中に発生極（電解用）1 対と同時に指示極 1 対（すべての極は白金極）を入れ、一定の電解電流を通ずると、発生陽極において下式の如く Br を発生する。



Br は、滴定液中に溶存せる被験物に反応するが、被験物が全部反応し終れば、直ちに指示電極の復極をおこし指示電極間に電流が急に流れ出す。第 3 図は電流滴定指示法による電量滴定装置の 1 例を示したものである。

指示電極対に予め加える電圧は蓄電池からポテンシオメーターにて与えられ、その値は支持電解質の電解電圧より低いが、支持電解質と遊離臭素との電解電圧に近い



第 3 図

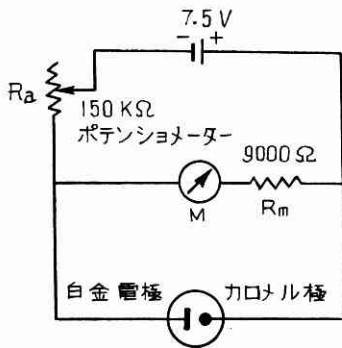
Meyers, Swift の電流指示型電量滴定装置

か、あるいはそれ以上である。その適当な電圧は約 0.200 V である。

滴定液 50cc 中に $10^{-2}M$ の遊離 Br の存在は容易にこの方法で指示される。

発生陰極に生成する水素が滴定液中に溶存してくると指示電極電流が異状をきたすので、発生陰極だけは特に硝子筒で隔離し、さらに完全にするにはその筒の下部に熔融石英板をつける。

Carson は 0.2M NaBr と $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ HCl とよりなる支持電解質中



第 4 図 Carson の電流指示回路

で臭素を発生させて電量滴定を行うのに、第 4 図のような電流指示回路を推奨している。指示陰極は白金電極、指示陽極は低抵抗の甘永電極で後者は増幅を経て被験液と接続している。7.5V の乾電池 B と連結せる可変抵抗 R_a を調節して μA メーターの読みが $15 \sim 50 \mu A$ の間にあるようにする。発生白金電極で生成する臭素が被験物によって還元されている間はメーターの読みは変わらないが、指示陰極が少し过剩臭素によって復極（分極が破壊）されると鋭敏に減少する。

電量滴定の終点指示に電位滴定法の応用は普通の電位滴定のときと全く同じであって、すなわち試験液中の指示電極の電位が当量点に相当する電位値に達するまで電解的生成がつづく。電位指示装置としては普通の簡単なポテンシオメーターも、また真空管電位計もどちらも用いられる。

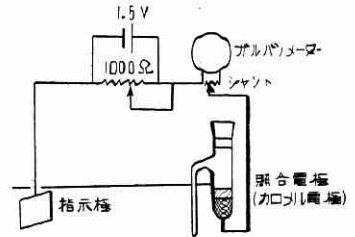
電位指示法が電流指示法に比してすぐれている点は、滴定が当量点で正確に停止されること、測定する電位が

滴定槽や指示極の幾何的形狀、攪拌条件などによってあまり影響されないことである。また鋭敏度、精密（殊に稀薄溶液中での）もすぐれているが、ただ指示電極が可逆的な滴定系にしか応用されない欠点がある。電流指示法ではそのような欠点はなく広く応用される。

電位指示法を初めて電量滴定に応用したのは Epstein, Sober, Silber⁽⁹⁾ が白金陰極で水素イオンを還元して酸の滴定を行ったことである。H 型滴定槽を用いその連結腕管にアセスト隔膜をつけ、発生電極対に白金網、電解質に 0.15~0.60 M NaCl を用い、被験する酸液を陰極室に入れキンヒドロ指示電極をつくり、照合電極として第 2 のキンヒドロ電極を所望の終点 pH の緩衝液に入れ、終点では指示照合両電極間の電位が零となるので、これをガルバノメーターで観測する。

特に電量滴定における正確な電位指示方式として Cooke, Reilley, Furman⁽¹¹⁾ が推奨している指示回路は第 5 図のもので、予め

ポテンシオメーターを当量点電位の既知値に調整し回路をとち、滴定の進行と共にガルバノメーターの示す不平衡電流が減少し、その電流値が零に至るときを滴定の終点とする。



第 5 図 Cooke, Reilley, Furman の電位指示

4. 電量滴定装置

当研究室において試作せる電量滴定装置の外観は写真 1 に示す通りである。向って左は指示装置、右は定電流装置である。中央のビーカーは滴定槽、もう一つは発生陰極を挿入したガラス・フィルター 附硝子管（内部に 15% $(NH_4)_2SO_4$ 溶液が入っている）を浸した N 硫酸溶液を入れたビーカーであって、KCl-寒天橋で 2 つのビーカーを連結してある。

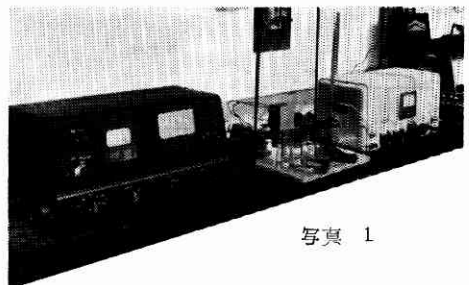
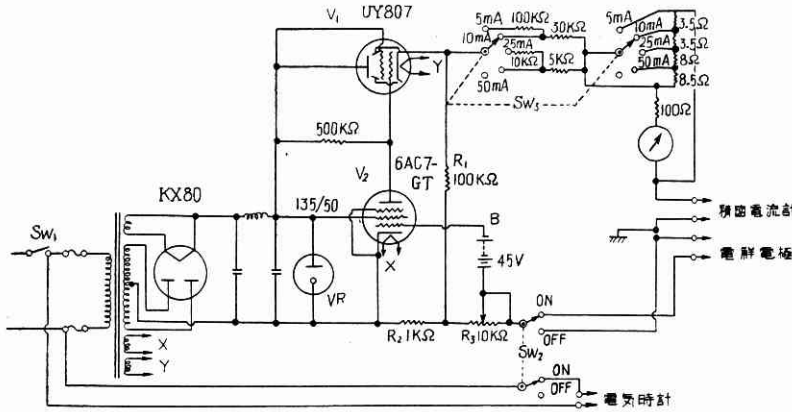


写真 1

定電流装置は第 6 図に示した通りの電気回路で、 R_2 と R_3 との 2 つの抵抗に電解電流を通し、その変動を V_2 で増幅し V_1 のグリッドに戻し、 V_1 の内部抵抗を変化させて電解電流を反対的に変動させて、結局電解電流を安

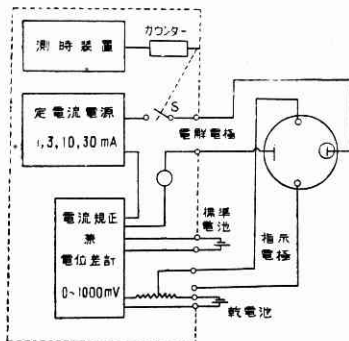


第 6 図

定してあり、大体は前述の Carson の装置と大同小異である。ただ異なっている点は抵抗 R_1 を入れて電解電流を比較的広い範囲に変化させようとした。安定度は電源電圧 100V が $\pm 10V$ の変化をしたとき、電解電流は 10mA において $\pm 0.01mA$ 位の変動である。また電解電極端子を短絡したときと電解セルに接続したときとの電解電流の変動は 10mA のとき、 $-0.02mA$ 、 $2mA$ のとき、ほとんど零である。

第 7 図は指示装置に用いた電気回路であって、6SJ7 2 本を 3 極結合として用いたブリッジ回路に、抵抗 R_2 、 R_3 によるネガチーフ・フィードバックと R_1 によるブリッジ安定とを行って、使用電源の変動に対する安定化を計った。なおこの指示装置は指示型電位差計としても、あるいはまたデッド・ストップ法に必要な直示型微小電流計としても使用され得るものである。

さらに当研究室の指導の下に電気式化学計器研究所で試作した簡単な電量滴定装置についてはその外観は写真 2 に示す通りであって定電流装置と指示装置とを同一ケース中におさめてある。すなわち定電流電源とスイッチで連動した時計装置ならびに鋭敏な電位測定器とを組合



第 8 図 電量滴定装置 (電気式化学計器研究所試作)

せてあって、そのブロック・ダイアグラムを第 8 図に示す。

定電流電源は 6SJ7, 6V6, VRA 75 を用い、第 6 図とほぼ同一回路によって電解電流を安定にし、その電流の大きさは、直列せる抵抗の切換えによって、1, 3, 10, 30mA の各段階に得られ、標準電池を用いて正確に 0.1% 以下の誤差内に校正される。電解電極に通ずるスイッチが測時装置に連動し、通電時間は 1/10 秒の読みで、カウンターに指示される。なお電

流校正に用いるガルバノメーターは電位差計として当量点の検出にも利用できるように構成されてある。

以上の 2 つの電量滴定装置を用いて、 Fe^{++} イオンを Ce^{+++} イオンから電解生成させた Ce^{++++} イオンによって滴定した場合の標準偏差を求めてみた。電解電流を 3

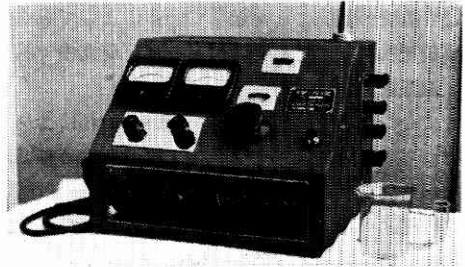
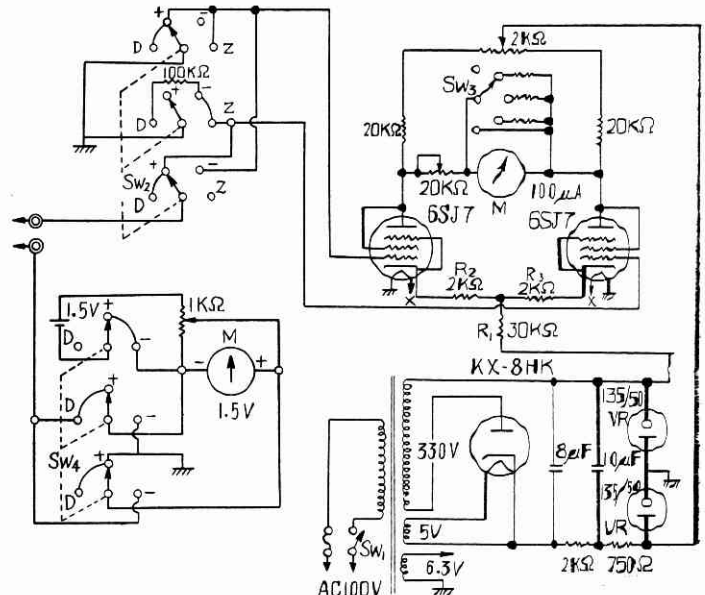


写真 2



第 7 図

および 10 mA の 2 つの場合について行い、電解液に 0.008N $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸酸性溶液 100cc を使用した。次に N/100 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 溶液 2 cc を電量滴定した場合について実験例を示すと第 1 表の通りである。

第 1 表 電量滴定装置の精度

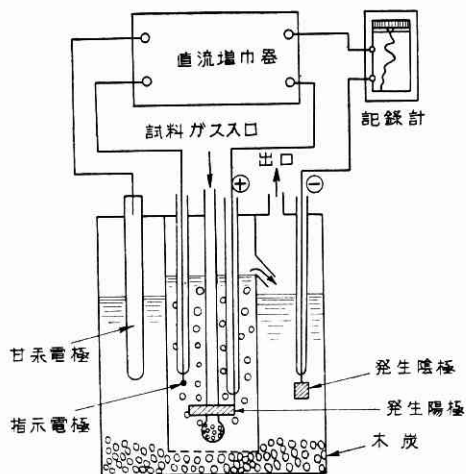
装置 電解電流 実験番号	当研究室試作装置		電気式化学計器研究所試作装置	
	3	10	3	10
1	666.8	433.0	679.4	416.0
2	661.5	419.3	652.3	421.6
3	648.8	422.8	651.8	431.2
4	665.4	424.4	654.6	425.4
5	648.0	428.2	663.4	438.0
6	662.1		653.9	
7	655.6		664.6	
平均	658.3	425.5	660.0	426.4
標準偏差	7.2	4.7	9.3	7.6

以上の結果は、終点指示を検流計で見る電気式化学計器研究所試作装置は、真空管電圧計で見る当研究室試作装置に比して精度が低いことを示している。よって電気式化学計器研究所ではさらにその改良を目下研究中である。

5. 連続電量分析法

流体について連続に成分分析を行い、これにより工程および品質管理を行うことは化学工場における重要な問題の 1 つになんてなっている。この連続分析法として従来物理的手段が多く用いられてきたが、近年化学反応を利用した分析法⁽¹⁰⁾が行われるに至った。

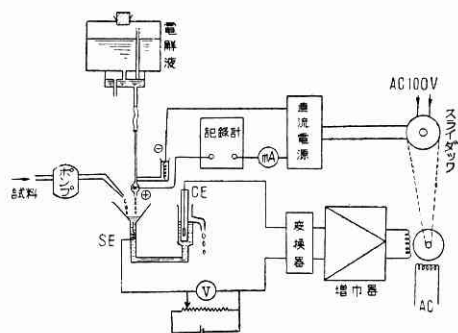
この化学的分析方法として滴定に電量分析を応用したところの連続電量滴定は、最も有望な方法と考えられ



第 9 図 空気中のイペリットの連続分析装置 (Shaffer, Briglio, Brockman)

る。連続電量滴定は始め空気中のイペリットの連続分析³⁾から端を発したもので、Titri-log⁽¹¹⁾の名称で気体中の

メルカプタン類、硫化水素等の定量にも用いられるようになった。この方法は第 9 図のような電解セルで臭素滴定を行いその電解電流を記録して連続分析を行うものである。試料の気体は一定速度で電解セルに送り込まれ、硫酸酸性 KBr 溶液中に吸収させる。上述の還元性物質は液中僅かながら過剰にある遊離臭素により酸化され、指示電極と基準甘汞電極との間の電位差を下げることで制御機構によって電解電流が増大し臭素を多く遊離する。電解電流はその化学当量点に達するまでに遊離する臭素量すなわち試料気体中の還元性物質の量を示すことになる。内部の吸収兼電解液は試料の気体によって循環させられ臭素による酸化生成物はその循環の途中活性炭により吸着され、電解液は再生されて比較的長く使用できる。



第 10 図 連続電量滴定のブロックダイアグラム (電気式化学計器研究所の試作)

わが国で最近試作されたものは電気式化学計器研究所の液体試料についての濃度計である。そのブロック・ダイアグラムを第 10 図に示す。電気回路は電子管自動平衡型式によりスライダックを動かし、直流電源の出力を制御するもので、沃素滴定、臭素滴定に用いられ、さらに現在中和滴定も試験されている。われわれの研究室では交流変換直流増幅方式による連続電量分析装置を試作し目下臭素滴定によって研究を進めているが、次にその装置について述べる。

6. 連続電量分析装置

外観を示す写真 3 における左方の反応セル、電解セル

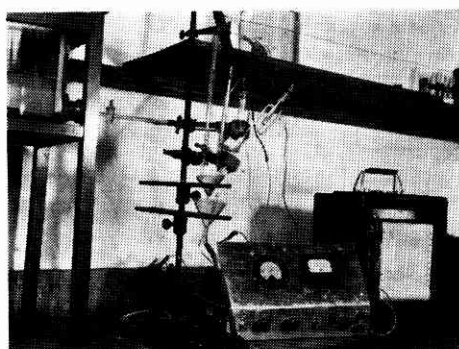
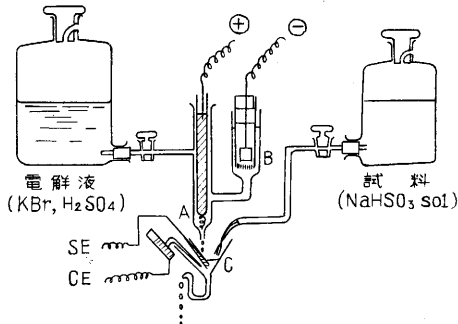
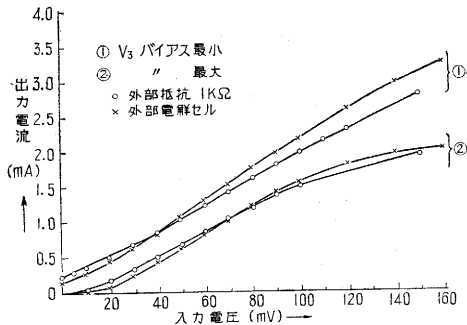


写真 3



第 11 図 電解セルおよび反応セル

ある。液の流速は定水圧と毛細管中の粘性とを利用して一定にしている。電解セルは発生陽極Aにおいて臭素をおよび電解液、試料の補給部を第 11 図にさらに示して遊離し、発生陰極Bにおいては水素を出す。遊離臭素は



第 13 図 直流増幅器の特性

滴定槽Cに落ちて試料液と混合し、試料液中の還元性物質、 SO_3^{2-} と反応し余分の臭素は指示電極間(SEとCEとの間)の電位を変動させる。

第 12 図は増幅器の回路図で Br のチョッパーで直流電圧を 50c/s の交流に変換し、交流増幅後 V_3 (6F6) によって同期信号を取り出し、セレンにて整流し、+ 端子より直流が得られるものである。6F6 のプレートには交流を加え、半波のみ取り出し、そのグリッドのバイアスを深くとって C 級増幅器として用いている。このグリッドバイアスの変化すなわち、第 12 図における可変抵抗、 R_{22} の変化による出力電流の変化を示したのが第 13 図である。

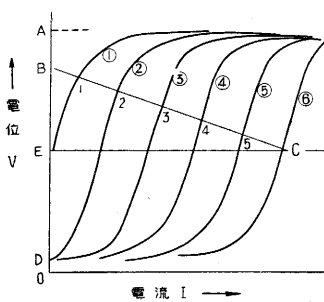
実際に電解セルに電流が流れたときは、疑似抵抗 $1\text{k}\Omega$ を入れたときと、比例性がやや異なるが、電圧降下よりみ

て電解セルの抵抗を等価的には $1\text{k}\Omega$ よりやや低いものと見做してよい。増幅器の電圧増幅率 μ は 200、電解セルを入れたときの総合利得、G は約 0.02 である。

7. 連続滴定の原理

普通の電量分析は電解効率を 100% 近くにし、ファラデーの法則により計算して目的が達せられるが、連続分析では問題が多い。

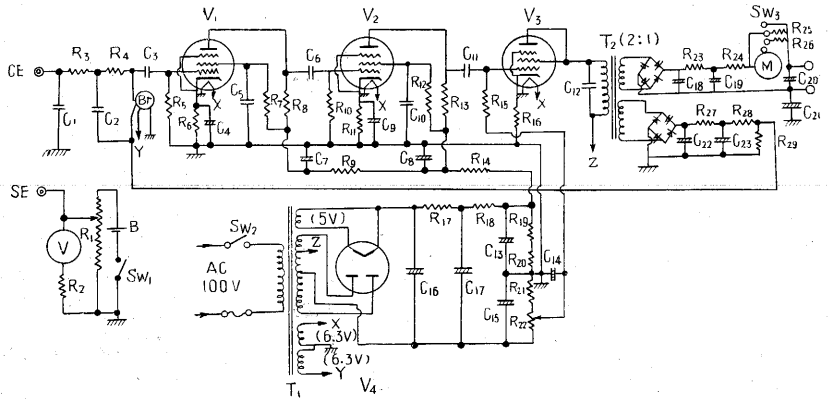
例えば亜硫酸イオンを臭素で滴定する場合、標準甘汞電極と指示白金電極とを入れて、その電位を測定して行くと普通に S 字型曲線が得られる。連続の試料液に定速度で混合する電解



第 14 図 電位と動作特性

液中の臭素の濃度を増加して行くときにも同様の S 字型曲線が得られる。連続電量分析の場合にはこの臭素の濃度に相当するものが 1 秒間に電解セル中で臭素を発生させるに要する電流量すなわち電流値である。今試料中の SO_3^{2-} の濃度を変えたときの曲線を示したのが第 14 図である。①は SO_3^{2-} が零のとき、②③④⑤⑥と SO_3^{2-} が比例的に増大しているときを示す。

次にまた増幅器の入力電圧と電解セルの電流との関係を考えて第 14 図の上で BC の直線で示される。B 点は増幅器の SE (指示電極) の設定電位で、第 12 図の R_1 によって与えられる。これは遊離臭素をやや過剰にす



第 12 図 直流増幅器配線図

$R_1 \dots 2\text{k}\Omega$ (Pot.)	$R_{17} \dots 3\text{k}\Omega$ (5W)	$C_1, C_2 \dots 0.005\mu\text{F}$	$C_{15} \dots 10\mu\text{F}$
$R_2 \dots 24\text{k}\Omega$	$R_{18} \dots 1\text{k}\Omega$	$C_3 \dots 0.61\mu\text{F}$	$C_{18}, C_{22}, C_{23} \dots 50\mu\text{F}$
$R_3, R_4, R_5 \dots 1\text{M}\Omega$	$R_{19}, R_{20} \dots 50\text{k}\Omega$	$C_4 \dots 10\mu\text{F}$	$C_{19}, C_{20} \dots 100\mu\text{F}$
$R_6 \dots 15\text{k}\Omega$	$R_{21} \dots 5\text{k}\Omega$	$C_5, C_{10} \dots 0.5\mu\text{F}$	$C_{21} \dots 500\mu\text{F}$
$R_7, R_{12} \dots 1\text{M}\Omega$	$R_{22} \dots 5\text{k}\Omega$ (Pot)	$C_6, C_{11} \dots 0.1\mu\text{F}$	$V_1, V_2 \dots 6\text{SJ7}$
$R_8, R_{10}, R_{15}, \dots 500\text{k}\Omega$	$R_{23} \dots 500\Omega$	$C_7 \dots 50\mu\text{F}$	$V_3 \dots 6\text{F6}$
$R_{11} \dots 5\text{k}\Omega$	$R_{24} \dots 1\text{k}\Omega$	$C_8 \dots 10\mu\text{F}$	$V_4 \dots 5\text{Y3}$
$R_9 \dots 100\text{k}\Omega$	$R_{27}, R_{23} \dots 10\text{k}\Omega$	$C_9 \dots 20\mu\text{F}$	$B \dots 1.5\text{V Dry cell}$
$R_{13} \dots 200\text{k}\Omega$	$R_{29} \dots 100\Omega$	$C_{16}, C_{17} \dots 20\mu\text{F}$	
$R_{14} \dots 50\text{k}\Omega$	$R_{25} \dots 60\Omega$	$C_{13} \dots 2\mu\text{F}$	
$R_{16} \dots 250\Omega$	$R_{26} \dots 15$	$C_{14} \dots 50\mu\text{F}$	

するため当量点Eよりやや高く定める。

動作点は $SO_3^{=}$ の濃度に応じて1より2, 3, 4, 5, Cと移るので、そのときの電解電流が $SO_3^{=}$ の濃度に応ずることにより連続的に分析値を指示することができる。

しかし過剰の臭素の存在を必要とするので、電解効率 は100% ではない。そのことは次の理由による。

すなわち電解電流を解析すると、反応セル中で試料液中の $SO_3^{=}$ に反応する Br_2 と少しく過剰に存在させる Br_2 との電解生成に必要な電流値であるから、次の(1)式が成立する。

$$I_B = nFL_S C_S + n'F(L_S + L_E)C_{ex} \dots\dots\dots(1)$$

I_B ……電解電流

n, n' --- 反応イオンおよび電解イオンの価数 ($SO_3^{=} \rightarrow$

$SO_4^{=}, 2Br^- \rightarrow Br_2$ のときは共に2)

F ……ファラデー (96,500 クーロン)

L_S ……試料の流速 (l/s)

L_E ……電解液の流速 (l/s)

C_S ……試料中 $SO_3^{=}$ の濃度

C_{ex} ……反応セル中、過剰の遊離臭素

(1)式は電解セルの効率は100%とおいた場合の式である。

電流効率を f とすると

$$f = \frac{L_S C_S}{L_S C_S + (L_S + L_E) C_{ex}} = \frac{C_S'}{C_S' + C_{ex}} \dots\dots\dots(2)$$

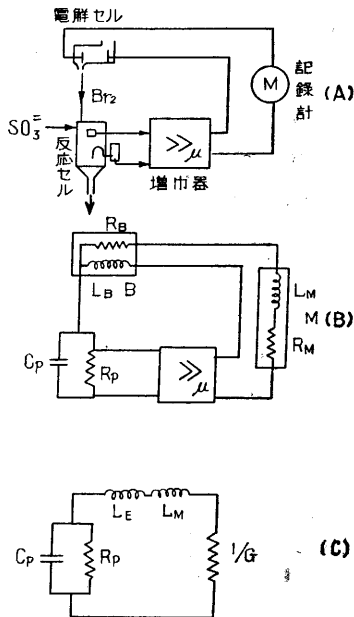
ただし $C_S' = \frac{L_S}{L_0} C_S, L_S + L_E = L_0$

8. 等価回路と安定度

この連続滴定法で最も困難な点は、白金電極—甘汞電極間の電位変化に基づいて臭素を生成する電解電流を制御し指示白金電極の電位を元に戻す自動制御機構の feedback-loop である。これを等価的に考えると第15図のAはBの如き等価回路となるであろう。

まず、反応セルの等価抵抗 R_p は次の通りである。

$$R_p = \frac{\phi}{nFL_0} \quad (3)$$



第15図 自動制御機構の等価回路

$$\text{ただし } \phi = \frac{dE}{d[Br_2]} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{[Br_2]} *$$

*Nernst の式を微分して得られる

ϕ は終点電圧感度ともいわれ、第14図のS字曲線の動作点における微分に相当する。次に反応セルの容量 C_p は次式の通りである。

$$C_p = \frac{nFV_0}{\phi} \dots\dots\dots(4)$$

ただし V_0 ……反応セルの白金電極までの液の入っているところの容積

さらに電解セルの抵抗は R_B であり、電解セルに電圧が加わってから、 Br_2 が流出するまでの遅れを等価的に表わしたものがインダクタンス L_B である。また記録計の内部抵抗 R_M 、インダクタンス L_M も比較的大きいので無視できない。

さらに等価回路(B)の増幅率 μ と $R_M + R_B$ とを組合わせてコンダクタンス G におけば(C)のようになる。当研究室で試作せる連続電量分析装置について、等価回路(C)の特性値を計算すると次の通りである。

$R_p = 30 \sim 300 \Omega$ (r_2 の過剰度 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ に応じて)

$C_p = 10^{-1} \sim 10^{-2} F$

$L_{B+M} = 1000 H$

$1/G = 50 \Omega$

附 記

本研究は文部省科学試験研究費「自動滴定装置の試作研究」の一部として、かつまた電気式化学計器研究所の協力の下に行ったものであって、ここに厚く感謝の意を表する次第である、また実験・試作等に関しては技術研究生山本啓太および役員桜井裕尚君の努力に俟つところが多大であった。

なお連続電量分析装置の試作研究は目下進行の過程にあるので、詳細は他日発表したい。(1955, 2, 14)

文 献

- (1) 高橋武雄, 生産研究, 6, 153 (1953), 自動滴定装置の試作研究概要
- (2) L. Szebelledy and z. Somogyi, Z. anal. Chem., 112, 313, 323, 385, 391, 395, 400 (1938)
- (3) P.A. Shaffer, Jr., and J.A. Brockman, Jr., Anal. Chem., 20, 1008 (1948)
- (4) D.J. Meier, R.J. Meyers, and E.H. Swift, J.Am. Chem. Soc., 71, 2340 (1951)
- (5) D.D. Deford, C.J. Johns, and J.N. Pitts, Anal. Chem., 23, 938, 941, (1951)
- (6) W.N. Carson, Jr., Anal. Chem., 22, 1565 (1950)
- (7) C. N. Reilly, W. D. Cooke, and N.H. Furman, Anal. Chem., 23, 1030 (1952)
- (8) J.W. Sease, C. Niemann, and E.H. Swift, Anal. Chem., 19, 197 (1947)
- (9) J. Epstein, H.A. Sober, and S.D. Silver, Anal. Chem., 19, 675 (1947)
- (10) H.C. Marks and G.L. Bannister, Anal. Chem., 19, 200 (1942)
- L.D. Wilson, and R.J. Smith, Anal. Chem., 25, 218 (1953)
- K.E. Hallikainen, and D.J. Pompeo, Instruments, 25, 335 (1952)
- (11) R.R. Austin, Am. Gas Assoc. Proc., 31, 505, (1949)
- R.R. Austin, G.K. Turner, and L.E. Percy, Instruments, 22, 588 (1950)