

自動滴定装置の試作研究概要

高橋 武雄

1. 緒言

化学定量分析において容量分析は重量分析に比して正確さにおいては多少劣っているけれども迅速簡単であるため広く用いられ、殊に工場において一日に数十乃至数百の試料について同種類の分析を行う場合には頗る重要な方法である。この容量分析は主として滴定法 (Titration method) であって、定濃度の滴定液をビュレットから試料液(滴定系)中に滴下し、予め試料液中加入してある指示薬の変色によって滴定の終点を知る方法である。

この滴定法は1824年 J. L. Gay-Lussac が初めて酸・アルカリの中和反応に用いたもので、次で1835年には F. Mohr によって過マンガン酸カリによる酸化反応、1853年には R. Bunsen によってヨードによる酸化反応に、それぞれ応用され、1874年更に J. Volhard によってロダノ酸アムモニウムによる銀及び塩素の定量にまで発展した。また滴定終点を指示する指示薬の理論に関しては、F. W. Ostwald の研究 (1892) が滴定法の発展に寄与するところが多かった。

このようにして滴定法は一般の化学分析はもちろん、工場分析にも広く用いられ極めて重要な分析法となった。

滴定法における終点の指示を指示薬以外の方法で行うには、その後電気的方法が考案された。E. Mueller による電位滴定、J. M. Kolthoff による電導滴定が、それぞれ発明されたのは共に1920年のことである。その後、双金属電極滴定法 (N. H. Willard, 1922)、視覚的電導滴定法 (G. Jander & E. Manegold, 1924)、ポーラログラフ滴定法 (I. Heyrovsky, 1926)、デットストップ滴定法 (C. W. Foulk & A. J. Bowden, 1926)、示差電位滴定法 (MacInnes & Dole, 1929)、電流滴定法 (J. M. Kolthoff, 1940)、高周波滴定法 (E. W. Jensen & A. J. Parrack, 1946) 等の電氣的滴定法 (Electrometric Titration Method) が知られるようになり、滴定法の化学分析における重要性はとみに増大した。

敘上の滴定法はすべて滴定終点を電氣的に指示する方法であるが、更にその電氣的ピックアップを近年発展した真空管技術によって電気増幅し、リレーに動作して滴定液の滴加を自動的に制御する方法が考案されるに至った。これがいわゆる自動滴定装置 (Automatic Titrator or Autotitrator) であって、1948年 J. J. Lingane によ

って初めて試作され、現在市販されているものには、Beckman Automatic Titrator (Beckman Instrument Co.,) が最も知られている。

2. 自動滴定装置の種類

自動滴定の終点を指示するのに指示薬の変色を光電比色計によってピックアップする方法も従来2, 3試みられたが⁽¹⁾、今日まで殆んど大多数の自動滴定装置は電位滴定法を用いている。この電位自動滴定には二通りの方法がある。

一つは定速度で滴定液を滴加しながら滴定系(試料液)中に挿入した指示電極(白金電極)と甘汞電極との間の起電圧(電位)を自記式ポテンシオメーターを用いて記録し、滴定曲線(電位—滴定液量)の彎曲点を終点とする方法⁽²⁾である。他は滴定が進んで終点になると指示電極の電位が終点に相当する電位となり自動的に滴加が停止する方法である⁽³⁻¹⁰⁾。前者は手数が余り煩雑であるのもっぱら研究用として用いられているが、後者は装置及び操作が簡単であって工場分析に適している。

この自動滴定装置では滴定液の滴加停止方法として、普通のビュレットに電磁リレーまたはソレノイドをつけて行う方法と、注射器型ビュレットのピストンの駆動モーターの電気回路の開閉による方法とがある。

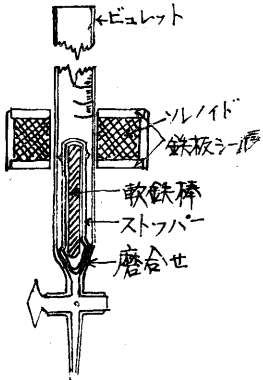
電磁リレーまたはソレノイドを用いるものには W. E. Shenk & F. Fenwick の装置⁽⁴⁾、Beckman Automatic Titrator⁽⁵⁾ などがある。例えば後者では滴定液を加減するシリコーンゴム製弁(間隙 2~5/1000 吋)を電磁石で駆動するリレーで開閉する。前者はビュレットのストップ・コックをソレノイドで開閉する。当研究室ではビュレット底部にストッパー(鉄棒を硝子にて包被したもの)を装置し電磁ソレノイドによってストッパーを上下し滴定液の開閉を行う自動滴定装置を試作した。

注射器型ビュレットを用いてそのピストンをモーターにて駆動する自動滴定装置は J. J. Lingane⁽⁶⁾ によって考案されたものであるが、当研究室においては滴加速度を数段に切換えできる駆動装置並に滴定系の示差電位を真空管増幅して自動的に滴定を停止する自動滴定装置を試作しほぼ満足する結果を得ている。

次に当研究室で試作研究した自動滴定装置4種について大略を報告する。

3. 自動終止ビュレット型自動滴定装置⁽⁷⁾

普通のビュレットの活栓の上部に第1図の如く円錐形の磨合せをつけ、ここに外径約7mm、長さ約5cmの硝子管中に軟鉄棒を封じ込んだストッパーを入れる。このストッパーの上端の辺りのビュレットの周りにソレノイドをおく。このソレノイドに電流を通じると、ストッパーは引上げられて滴定液は流下し、電流を断てばそれ自身の重力で落ち、液の滴下が止まる。



第 1 図

指示電極は滴定反応の種類により異り、酸アルカリ中和滴定にはアンチモン電極、酸化還元滴定には白金電極、沈澱滴定には滴定系の金属イオンと同一金属の電極（例えば KCl 溶液中の Cl を AgNO₃ にて滴定する場合の銀電極の如き）を用いる。これと照合する電極はすべて規定甘汞電極を用いる。なおデットストップ法では2個の白金電極を使用する。

起電圧からソレノイドの電流断続を行う電気回路は第2図の如く直流増幅回路とリレー回路とより成っている。

V₁-M₁ は起電圧を監視する真空管電圧計、V₂ はリレー回路の前段増幅管、V₃ はリレーを動作させる真空管である。M₂ はメーターリレーであって、中央の零点を中心として 100 μA 以上の電流が流れると指針が振れて接片と接しリレー回路を閉じソレノイドの電流を断たせる。電源は 100V 交流を用い、V₄ にて整流した直流は定電圧放電管(V₆, V₇) にて、ヒーター電源は安定抵抗管(V₆) にてそれぞれ安定化した。

滴定を行うには入力回路の切替スイッチ S₁ を 0 の位置にし、次に電源スイッチ S₂ を入れ、真空管が暖まったら R₃ を調整しメーター M₁ が零点を指示するようにする。次にスイッチ S₁ を 1 の位置に入れ R₁ を調整し電圧計 V が滴定開始より滴定終点までの起電圧の差（これは終点附近にお

る起電圧変化のほぼ 1/2 に相当）を指示するようにする。なお R₄ を調整して切れていたメーターリレー回路が閉じ再度動作し始める状態にする。

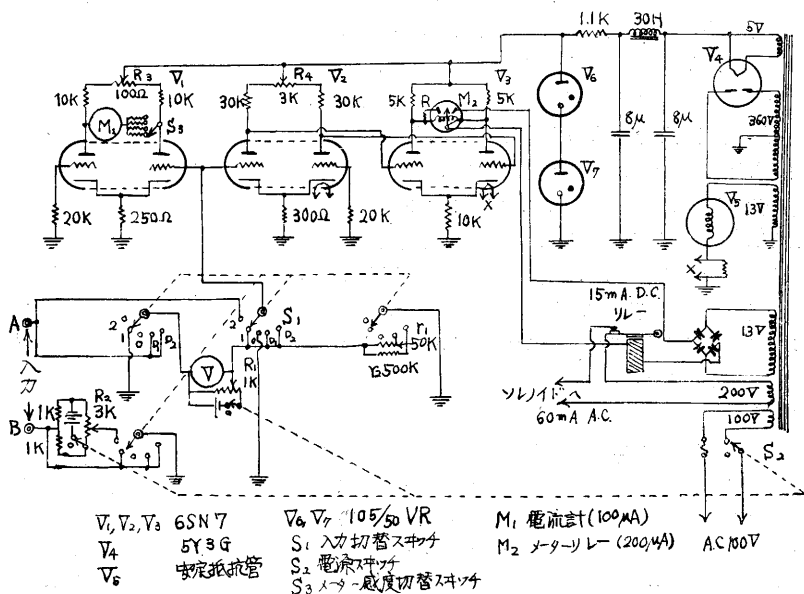
次に S₁ を 2 の位置に移し、R₂ を調整してメーター M₁ が再び零点を示すようにして、滴定開始時の電極間の起電圧を可変抵抗 R₂ による反対電圧で打消し電気回路への入力を 0V から始める。こうして自動終止ビュレットのコックが開いて滴定を開始すれば、滴定終点に達すると自動的にストッパーが落ちて滴定が終了する。

4. 硝子電極を使用した自動終止ビュレット型自動滴定装置⁽⁸⁾

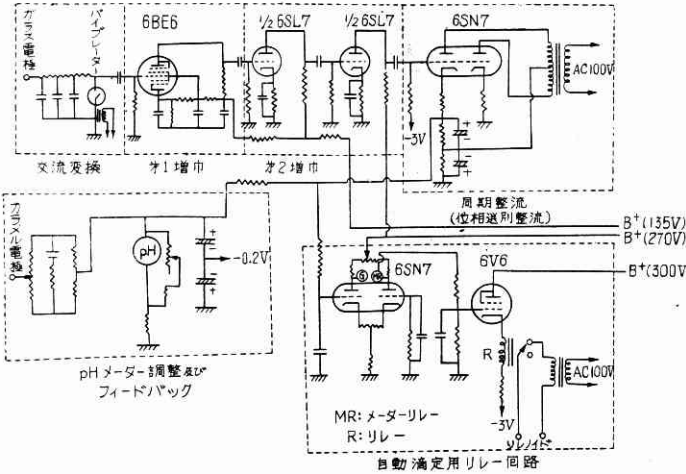
指示電極として硝子電極を用いた場合、硝子電極が数百 MΩ の高抵抗をもつため前述の電気回路よりも更に増幅率が大きくなり、かつ安定である電気回路を必要とする。硝子電極の増幅部及びリレーの増幅部の電気回路の要点を示すと第3図の如くである。

即ち硝子電極と甘汞電極との間に生ずる電位をバイブレーターを用いて接触型交流変換を行って矩形波交流とする。その増幅には変換混合7極管(6BE6)を空間電荷格子極4管として働かせて第1段増幅を行い、更に双3極管(6SL7)で第2段増幅を行った。次にこの接触交流変換方式による交流増幅は雑音が多いので、位相選別整流(同期整流)を行って雑音を消去してから、その出力電圧を増幅部の入力側に入力電圧に対して逆向きにフィードバックする(甘汞電極側に接続する)。また pH メーターの指示を滴定系の pH に応じて調整する。

リレー回路としては、双3極管(6SN7)と抵抗とより成る平衡ブリッジ回路が滴定系の pH の変化に応じて不平



第 2 図



第3図 自動終止ビューレット型自動滴定装置電気回路

衝となって両プレート間にあるアムメーターとメーターリレーとに電流が流れる。ある電流量に達するとメーターリレーの指針が振れて接片に接し、電力増幅管(6V6)のグリッドの電位が正となって、そのプレート電流が大となり、カソードに直列するリレー、Rが働いてソレノイドの電流回路を断ち滴定が終了する。

この滴定装置ではリレー回路の調整によって、任意のpHを終点とする自動滴定が可能であって、抵抗300MΩ以上の硝子電極でも安定に動作する。滴定実験の結果は、強酸—強塩基滴定の場合比較的精度が悪く、0.2N NaOHでHClを滴定したときの標準偏差は0.072cc、0.01N NaOHでは0.037ccを示した。しかし弱酸—弱塩基滴定の場合には精度は極めて良く、例えば0.5N NH₄OHで0.1N 酢酸を滴定する場合、標準偏差0.0123cc(メチルオレンジを指示薬として普通の滴定法では0.09cc)であった。

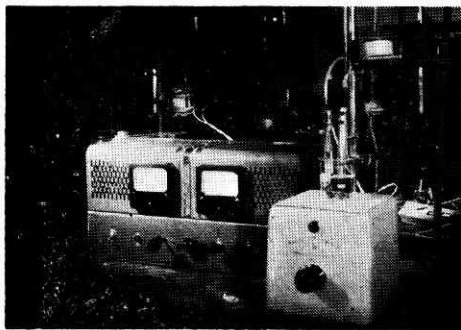
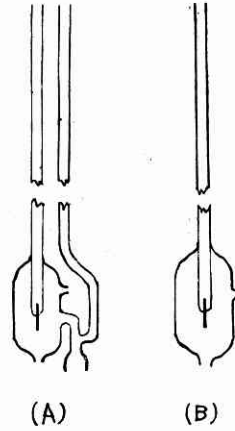


写真1 硝子電極を使用した自動終止ビューレット型自動滴定装置

なお写真1は本自動滴定装置の全形を示したもので、向って左は増幅部及びリレー増幅部を入れたケースで、右上は電磁ソレノイドをつけたビューレット、その中間にあるビーカーに挿入せる2本の硝子管は硝子電極、甘汞電極をそれぞれ示している。ビーカーは磁気攪拌器の上におかれてある。

5. テープ記録式示差電位自動滴定装置⁽⁹⁾

この滴定装置では電動機で駆動する注射器式ビューレットにより連続的に滴定液を滴下する。指示電極として白金電極を用い、照合電極は MacInnes 電極(第4図A)、または普通の白金電極の先端部を細孔を有する硝子球を包んだもの(第4図B)を用い滴定系中に浸し、絶えず一定の攪拌を行って滴定する。この場合常に硝子球内の液は滴定系中の液より滴定液の一定量だけ滴定が遅れた状態を維持し、両電極間の電位差は滴定終点近くにおいて最大となる。

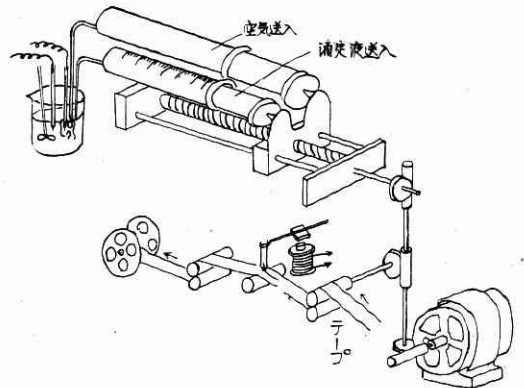


第4図

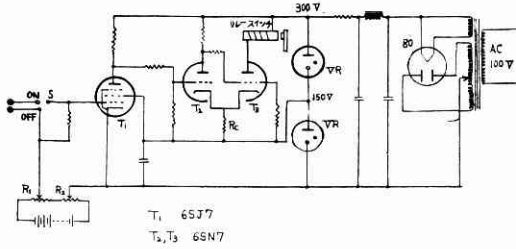
本装置ではこの終点を中心としてその前後において誘起された電位(示差電位)を真空管増幅しリレースイッチに導き、このある大きさ以上の起電圧の範囲内においてリレーが動作するようにし、リレーの接片にペンをつけ注射器式ビューレットを駆動する電動機と同調させたローラー間を進行するテープ上に線をひくようにした。その直線の中点を終点と考え滴定開始より

中点までの記録せる長さから、滴加した滴定液量を計算する。

本装置の全形を簡単に図示すれば第5図に示す通りである。滴定電極間に誘起された電位は第6図の如き回路を用いて、まず真空管 T₁にて増幅し、次のリレー回路に導く。まず入力のないときには T₂には電流が流れず



第5図



第 6 図

T₃には電流が流れるようにしておき、入力に応じT₁のグリッドにそれだけの負の電圧がかかり、T₁には電流が流れ難くなり、その陽極電圧が上昇する。そのときはT₂のグリッドは正、陽極電圧は負となってT₃のグリッドにかかり、T₃の電流は流れ難くなり、陽極電流は減少する。この陽極回路中にあるリレーは従って断続し、第5図の電磁石回路に入れて、結局入力電圧の増減によってテープ上のペン記録を断続させる。

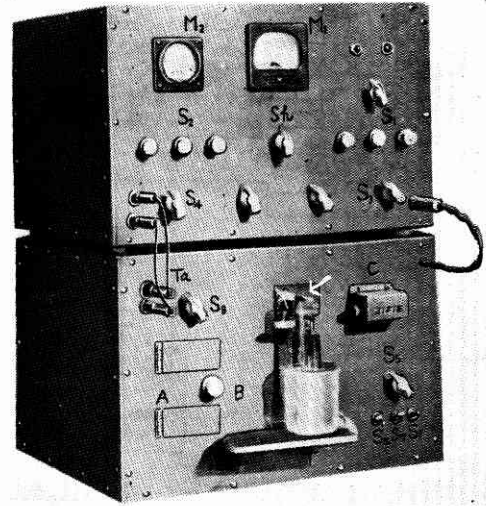
滴下操作は、まず電気回路のスイッチSをONに入れ、R₁、R₂を加減して丁度リレーが働く位置を求め、それより僅かT₁のグリッドが正電位(数10~数100mV)なるようにする。かくして滴下ビュレットの電動機スイッチを入れると自動的に滴定が行われ、終点近くに至ればリレースイッチが入りテープ上に線を記録し始め、終点を過ぎてからリレースイッチが切れ、自動的に滴定が終了する。

6. 数取器式示差電位自動滴定装置⁽¹⁾

前述のテープ記録式では、滴定液の滴加量の読取りが比較的面倒であるので、注射器式ビュレットのピストンを駆動する回転軸の回転数を、これと連動させた数取器(Counter)にて読み、それより滴定液の滴加量を知ることとした。

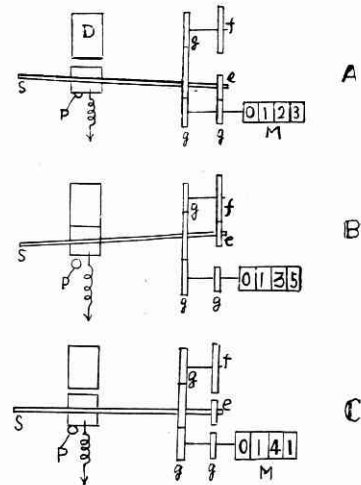
このようにして試作した自動滴定装置の全景は写真2に示す通りである。上段のケースには電位増幅並リレー回路を入れ、下段のケースには電動機、減速装置、注射器式ビュレット駆動装置、電磁石スイッチ等機械部を入れてある。その前面の中央には滴定系ピーカーを示しその中に指示照合電極攪拌翼を浸す。

本装置において滴定液量を回転数取器にて直接指示するには第7図の如き機構を用いた。即ち当量点以前では起電圧はある示差電位(E)以下であって電磁石は働かない。従って電動機の回転軸、Sの回転は歯車e→gの噛合せによりそのまま回転数取器Mに伝えられて滴定液量を刻々指示する(Aの状態)。起電圧がEに達すると電磁石が働いてBの状態となり、歯車e→f→gの噛合せによって(歯車の歯数比 f:g=2:1)電動機軸Sの回転は1/2となって回転数取器Mに伝わる。更に滴定が進んで当量点をすぎ、再び起電圧が降下し示差電位がEなる電位に



- M₁: 起電力指示メータ
 - M₂: 補償起電力指示メータ
 - S₁: 零点調節スイッチ
 - S₂: 補償起電力調節用スイッチ
 - S₃: 電源スイッチ
 - S₄: 切換スイッチ
 - S₅: 滴定開始、終了スイッチ
 - S₆: 電源スイッチ
 - S₇: ビュレット駆動電動機回転軸換スイッチ
 - S₈: 攪拌機用スイッチ
 - S₉: 電位差測定と自動示差滴定の切換スイッチ
 - Sh: メータジャント
 - Ta: 起電力出力端子
 - T: 電極
 - A: 甘汞電極蓋
 - B: 滴定ピーカー
 - C: 数取器(滴定cc数指示)
- 矢印: 滴定ビュレット先端
 上段: 起電力増幅及びリレー装置
 下段: 滴定装置及び記録装置

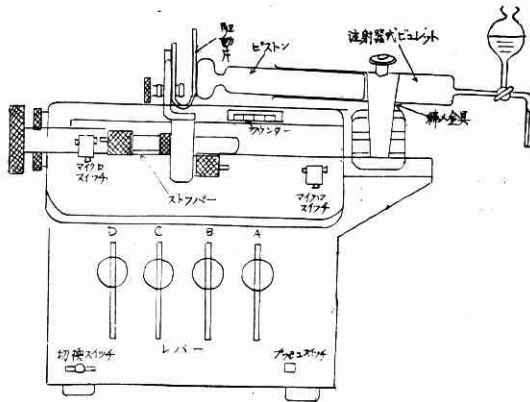
写真2 数取器式示差電位自動滴定装置(全景)



第 7 図

達すれば電磁石は動作を止め、電動機軸は元に戻り、この時支柱Pに支えられてその回転は回転数取器に伝わることがなく、かつまた電動機自身の電気回路も開いて滴定が休止する(Cの状態)。以上の機構により電動機の定速回転によって滴定は当量点の前、ある電位まで一定速度で進行し、それより当量点を越えて同じ電位までの滴定量は1/2の回転速度となっているので、結局通計した回転数取器の回転数は滴定当量点までの滴定液滴加量をほぼ指示することとなる。

本装置に使用する注射器型ビュレット駆動装置は、



第 8 図

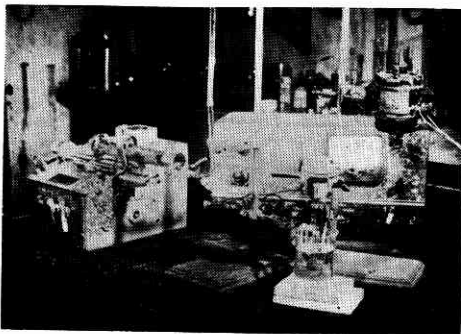
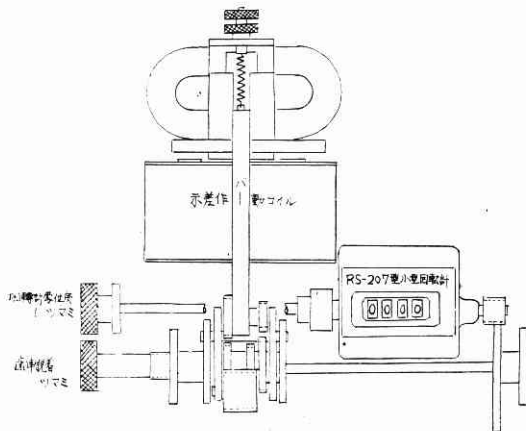


写真3 数取器式示差電位滴定装置改良型(全景)

更に機械的改良を行って第8図に示すものを採用した。その外観は写真3の左側に示す通りである。

ビューレット駆動装置⁽¹⁾は20W同期電動機の定速回転を2段の歯車減速で減速したものを変換できる3段の歯車減速装置で $1/1$, $1/2$, $1/4$, $1/8$, $1/16$, $1/32$, $1/64$, $1/128$ の8種類に速度変換ができ、従ってピストン駆動ねじの回転数を60より0.47rpmの範囲で8通り加減できる。この駆動ねじの回転によってピストンの駆動片を、ある速度で正逆(ピストンが注射器シリンダー内部に進入する方向を正とし、その反対方向を逆とする)の方向に進退させ、駆動ねじの回転軸に直結した回転計によって滴定



第 9 図

液の滴加量を知ることができる。なお正逆いずれの場合でも駆動片が両端にきた時、駆動片に取り付けてあるストッパーがマイクロスイッチに接して電気回路が開いて電動機の回転が止まるように安全装置が施されている(電動機を再び回転させるにはブッシュ・ボタン・スイッチによる)。

次に示差電位によって回転計の回転数を半減させる機構は第7図に説明したのと同一原理であるが、本装置では第9図に示す如く製作した。即ち滴定系中の示差電位を、第2図に示したような電気回路を用いて直流増幅してメーター・リレーを動かし、このリレー回路の開閉によって第9図に示す示差作動コイルの電流を断続させる。示差作動コイルに電流を通じたときはその中央のバーが動いて歯車の切換が行われて回転計の回転数を半減し、示差作動コイルの電流が断れば、中央のバーの歯車が離れて回転計の回転数は元に戻る(その場合同時に電動機の電流回路が開いて電動機の回転が止まるので、回転計の示す回転数は滴定終点までのピストン駆動距離、即ち滴定液の滴加量に比例する)。

7. 結 言

本研究は当所における工業分析自動化研究の一部であって、助教授仁木栄次、元特別研究生木本浩二(現在東洋高圧株式会社研究所勤務)の両君が分担研究し、元助手三宅信午、高野良男、学生村上浩太の諸君の助力、按官白石真三郎君の設計協力を得。また文部省科学試験研究費、当所中間試作研究費並に島津製作所委託研究費の補助を得た。ここに厚く謝意を表する次第である。

(1954. 5. 17)

文 献

1. R.H.Mueller & H.M.Partridge, *Ind. Eng. Chem.*, 20, 423 (1925).
K.Hickmann & C.R.Sanford, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 65 (1950).
M.L.Nichols & B.H.Kindt, *Anal. Chem.*, 22, 781-785 (1950).
2. Precision-Dow Recordomatic Titrator (Precision Scientific Co.)
H.R.Robinson, *Trans. Electrochem. Soc.*, 92, 445 (1947).
3. H.Ziegel, *Trans. Electrochem. Soc.*, 26, 91(1914).
4. W.E.Shenk & F.Fenwick, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 194(1935).
5. R.C.Hawes, A.Stricker & T.H.Petterson, *Electrical Mfg.*, 47, 76, 212(1951).
J.J.Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 133(1953)
6. J.J.Lingane, *Anal. Chem.*, 20, 285, 797(1948); 21, 497 (1949).
7. 高橋・仁木・木本・吉村, *分析化学*, 2, 126 (1953).
8. 村上浩太, 東大工学部分校応用化学科卒業論文 (1954).
9. 高橋・木本・高野, *工化*, 55, 189(1952).
10. 高橋・仁木・木本, *分析化学*, 3, 2号(1954).
11. 菊池・吉永, *生産研究*, 6, 25 (1949).