

デッド・ストップ法による自動滴定

高橋武雄・仁木栄次・白井ひで子

デッド・ストップ法は電流滴定法の一つで逆L字型の曲線を画くものがこれに相当する。そこでポーラログラフ装置を応用して簡単に自動滴定を行う事ができるのである。デッド・ストップ法は特に沃度滴定において感度が良く、カールフィッシャー試薬等による水分定量に応用されている。沃度澱粉の吸着指示薬より遙かに精度高く、澱粉の吸着量測定⁽¹⁾にも利用される。

われわれの研究室では自動終止ビュレットによる自動滴定法⁽²⁾の一方法としてもデッド・ストップ法を用いたが、更にペン記録式ポーラログラフを用い、デッド・ストップ法の曲線を記録して、折点より終点を求め滴定量を定める方法を行つた。

ビュレットとしては、先に試作したギルメント型のマイクロビュレット⁽³⁾を更に改良して同期電動機で動かすようにした自動式マイクロビュレットで(第3図)ピストン20mmの動きで1c.c.の容量である。これは中央のダイヤルゲージで正確に示される。電源周波数が正規の時には10分間で正確に1c.c.を滴加し、記録紙は又これと同期して長さ12.5cm動く事になる。現在用いている試作ビュレットではパツキングの関係上水銀を充滿させた上に規定液を吸込む方式で、水銀と反応する沃度溶液(I₂ in KI)を用いた場合には、次第に沃度が薄くなる。沃素酸加里(KIO₃)を中性液で用いた場合には規定度の変化が問題にならない事が判つたので、以後KIO₃を用いている。

マイクロビュレットの先端はピーカー内の被滴定液中に浸す必要があるので、ハムの問題と二点接地の困難が生ずる。陽極は渦巻状の比較的大きい白金電極を用い、低いインピーダンスで接地し、陰極は小さな白金電極で陽極の近くに配置し、電流変化等のシグナルを陰極から得る方式によつて、上述の難点を避ける事ができた。

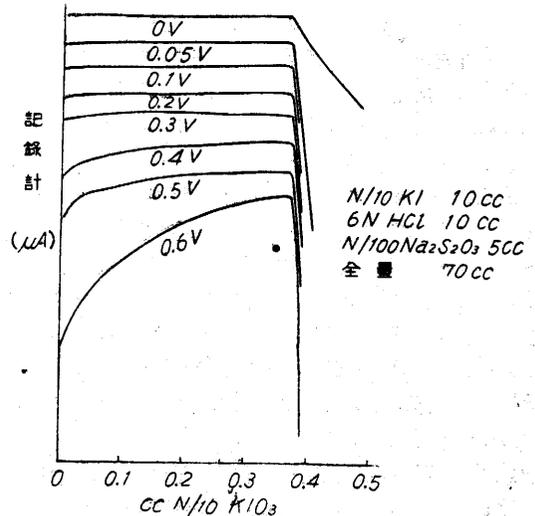
第1図は加電圧を変えた場合の曲線を示したもので、0.6V~0Vの間終点の位置に変化は認められないが、0.6V~0.4Vでは始めに電流が流れ、V字型に近くなる。

又0Vの場合は立ち上がりから感度が落ちる。

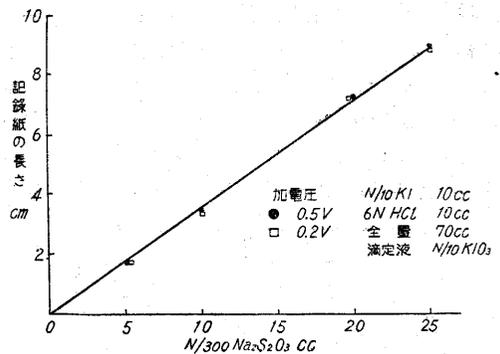
精度を示すためNa₂S₂O₃の量を変えた例を示したのが第2図である。

分析例として銅の分析を行つたが、微量の滴定であるので沃化第一銅の生成条件を正しく定める事によりよい結果が得られるようになった。

(1953. 7. 3)



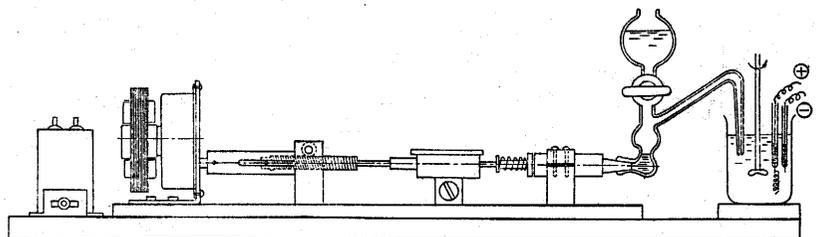
第1図 デッド・ストップ曲線



第2図 滴定の精度

文 献

- (1) B. L. Larson et al; Anal. Chem. 25 802 (1953)
- (2) 高橋, 仁木: 分析化学, 2-2, 126 (1953)
- (3) 仁木: 分析化学 1-1, 90 (1952)



ピストン 7.98 mm φ ± 0.02 mm, 20 mm/10 min

第3図 自動マイクロビュレット