

生研式自動示差滴定装置
右より滴定および記録装置、滴定系、真空管リレー装置
電源整流装置

1. まえがき

工業の発達と共に、製品製造過程における種々の条件の制御および製品検定等の操作が繁雑となり、これ等の自動操作が重要な問題となつてきた。特に化学工業ではこれ等の操作は分析操作として一つ一つ面倒な手数と長い時間とを要するものであり、かつ不慣れた人々には測定結果にしばしば大きな誤差を生ずることがある。これ等の缺點を除去するには迅速分析法、簡易分析法等が考案されてきたが個人誤差のない、操作の簡単な方法として自動分析法が最も適當である。

分析操作で、重量分析法は自動化が困難であるが容量分析法は割合簡単に自動化し得るので、従来も滴定を自動化する方法が種々考えられてきた¹⁾。自動滴定法には、一定速度で滴定液を滴下しながら、その起電力を記録していく方法が一般に用いられ、一定速度滴下ビュレットとしてはマリヨット式一定速度滴下ビュレットまたは同期電動機で駆動する注射式ビュレットを用い、滴定系の電極としては白金電極および甘汞電極を用い、その起電力を自記式ポテンシオメーターを用いて記録する方法、あるいは真空管電圧計を用いて起電力を増幅し、この増幅電流を記録電流計で記録する方法等が用いられた。しかしこれ等の方法は滴定操作中における起電力変化を連続的に記録して滴定曲線を描き、その曲線から滴定中の化学反応の追跡および滴定當量点を判別する方法でありそのため装置および操作が複雑となりもつばら研究用として用いられている。しかし一般工場試験室の操作ではただ滴定當量点を求めるのが目的であり滴定曲線を必ずしも必要としない場合が多い。このような目的のため単に滴定當量点だけを記録し、あるいは直接滴定當量点に到るに要する滴定液の必要量を数値で示す方法が最も望ましい。

著者は示差滴定法の原理により滴定當量点で誘起電圧が最大となる特性を利用した自動示差滴定法を考案した。すなわち電動機で駆動する注射式ビュレットにより連続的に液を滴下しつつ當量点前後において誘起される

生研式自動示差 滴定装置

——木本浩二・高野良男——

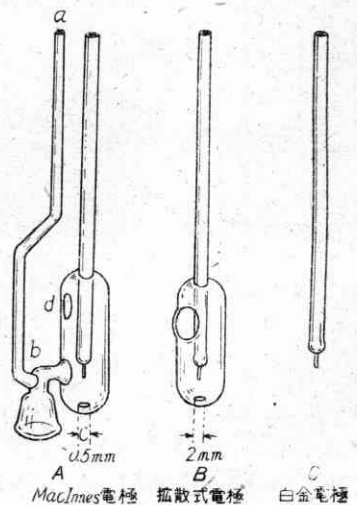
分析操作を自動的に行わせ、分析結果を自動的に記録させるという問題は現代の分析學の課題となつている。筆者等は滴定装置について自動化、機械化の研究を行い、生研式自動示差滴定装置を完成したのでその概略を紹介する。

電圧を真空管回路で増幅し、これをリレースイッチに導き、これにより電磁石を動作させその接片につけたペンによりビュレット駆動電動機と同調して進行するテープ上に滴定當量点を刻印する方法である。そしてこの装置の試作および実験を行い手動式滴定と同一程度の精確さで良好な結果を得、一般工場用自動滴定装置として實用し得ることを認めた。(カット参照)

2. 滴定法について

示差滴定法にはすでに種々の方法が發表されているが最も便利な方法は MacInnes の電極²⁾を用いる方法である。MacInnes の電極とは第1圖Aに示すような構造を有し(a)よりガスを送ると、その気泡と共に外部液は

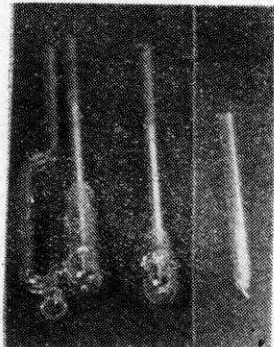
b管内を通つてガラス器内に入り餘分の液はcなる小孔より排出される仕組になつている。この電極と普通の白金電極(第1圖C)を滴定しようとする液中に浸しこの系に滴定液を滴下すれば、その瞬間滴定系中の液はガラス球内の液より滴定が進んだ状態になる



第1圖 示差滴定電極

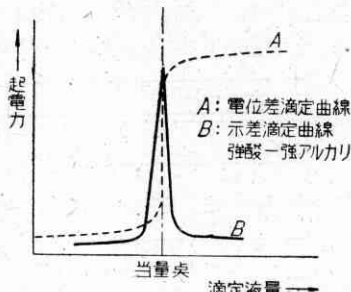
と氣泡と共に外部液はガラス球内に浸入し内外の兩液は

均一な状態となり平衡に達する。ここで連続的に一定速度で滴定液を滴下していくとガラス球内の液は滴定系中の液よりある一定量だけ滴定が遅れた状態を維持することができる。しかし MacInnes の電極は構造が複雑であり、かつ一定速度でガスを送入しなければならない不便がある。本法ではさらに簡単な普通の白金電極の先端部を細孔のあるガラス球に包んだ第1圖Bに示したような擴散式電極を用いた。この擴散式電極と普通の白金電極を液中に浸し絶えず一定の攪拌を行いつつ連続滴定を行えば、液は小孔c, dから擴散により電極のガラス球内に浸透しガラス球内の液は外部液に對して一定の遅れで連続的に滴定を行うことができる。第2圖にこれ等電極の外観を示す。



第2圖 電極

このようにして酸アルカリ中和滴定を行うと、ガラス球内の白金電極と外部の白金電極との間に一種の水素イオン濃淡電池が構成され兩極間に電位差が生ずる。この電位差はガラス球内外兩液の水素イオン濃度比の對數に比例する。ここで液が當量點近くなるとこの水素イオン濃度比の増加と共に電位差も急激に増加し當量點で最大となる。當量點を過ぎれば水素イオン濃度比は再び減少し電位差も亦減少する。(第3圖)



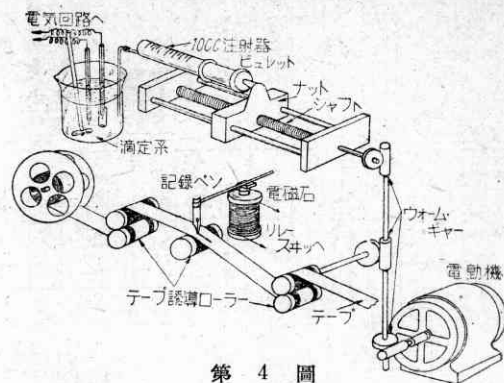
第3圖

このようにして得られた示差滴定曲線はシャープに當量點を示指する。中和點を中心としてその前後で發生した起電力を真空管回路を用いて増幅し、これをリレースイッチ⁽³⁾に導いて、ある大きさ以上の起電力範囲内でリレーが動作するようにする。するとこの間テープ上に直線が描かれ、その直線の中點を當量點と考えて、滴定開始後この點までのテープの長さより滴定に要した滴下液 cc 数が計算できる。

3. 滴定装置について

(i) 滴定液滴下装置および記録装置

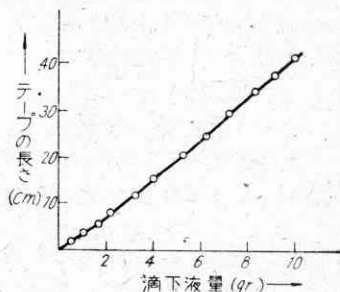
装置は第4圖に示した。電動機は切替スイッチをつけて回轉方向を變え得る外、變壓器を使用して回轉數をも變化させるようにした。電取機からの連動はすべてギヤ



第4圖

ーを用い、注射器ピストン、記録用テープ等はすべて電動機と同調した速度で進行するので同期電動機を用いる必要はなく、刷子式のものを用いることができる。シャフトは 10 mm 径の軟鐵に1時に 24 個のネジを切り(ピッチ=1.058 mm) その回轉數は 4~24 r.p.m. に變化できるようにした。このシャフトにナットをつけシャフトの回轉によりナットが前進しビュレットのピストンを押す。注射器ビュレットは 10 cc の市販注射器を用い、その先端に内径 0.5 mm の毛細管をつけ滴定液中に浸した。滴定液の滴下速度は 0.6~3.5 cc/分 に變化する。テープ巻取用シャフトはギヤにより電動機から減速し正確にテープを巻取り、この時止らないよう注意した。なおシャフトの兩端にはスイッチをとりつけ、ナットが兩端にきた時には自動的にモーターのスイッチが切れ、その回轉が止まるようにして操作の安全を期した。

ここで蒸留水を注射器ビュレットにみたし、モーターを回轉させて滴下液を秤量瓶にとり秤量すると共に、進行するテープの長さを測定すると第5圖のようになり、最初の 1.5 cc 位までは不規則であるが以後滴下液量とテープの長さ

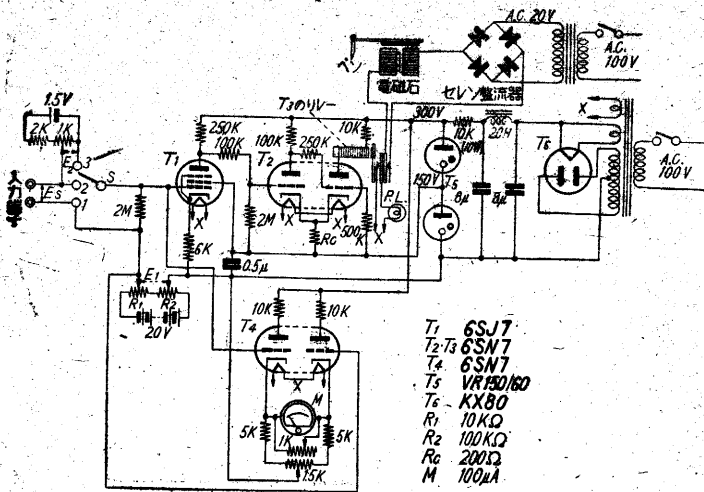


第5圖

は正確な直線關係を有し、全液滴下中における誤差は約 ± 0.01 cc 以内である。これは注射器ピストンが充分注射器筒内に入っていない間はナットに押されて前進するピストンが、わずかながら左右あるいは上下に揺れることから生ずる誤差であり、ピストンが筒内の 1/3 以上挿入されてからはこれ等の不規則は全く消失し、市販の注射器を用いて充分目的が達せられる。この装置ではテープ 1 cm が進行する間に滴下液は 0.234 cc 滴下される。

(ii) 電氣回路

滴定電極間に誘起された電壓は第6圖のような回路⁽³⁾を用い、一たん真空管により増幅し、これを次の



第 6 図

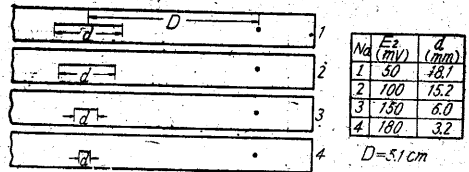
リレー回路に導いた。まず入力のない時には T_2 には電流が流れず T_3 には電流が流れるようにしておく。それに入力があると T_1 のグリッドにそれだけの負の電圧がかかり、 T_1 には電流が流れにくくなり陽極電圧は上昇する。そしてこれと抵抗を経て結合してある T_2 のグリッドは正となりその陽極電圧は低下して次段 T_3 のグリッドにかかる。それだから T_3 は電流が流れにくくなり陽極電流は減少する。この時 R_0 を流れる電流も減少し R_0 による電圧降下も亦減少する。そのためますます T_2 のグリッドの電圧は上昇して T_3 のグリッドに負電位をかけ、その陽極電流は一段と減少する。このような動作が極めて短い時間内に行われ、この T_3 の陽極回路中に挿入してあるリレーは確実に切れる。また T_1 のグリッドにかかる負電位が減少すれば再びリレーは入る。このリレースイッチを電磁石回路に入れば入力電圧の増減により、電磁石の動作を自動的に制御できる。この装置では 10 mV の入力変化に対してこの回路を動作させることができるように製作した。なお T_4 は真空管電圧計として滴定中の起電力変化をメーター M により直視できるように取付けた。

4. 滴定操作法

まず電気回路のスイッチを入れ真空管が温まる間 2~3 分放置する。そしてモーターを逆回転し滴定標準液をビュレット内に吸いこむ。次に滴定室に被滴定液を入れた 100~200 cc のピーカーをのせる。(各白金極、攪拌

機、滴下毛細管はこの臺に取りつけてあるの
でピーカーを臺にのせればこれらは皆液中に
挿入される)。こうして攪拌機を回轉させ
電気回路のスイッチ S を 3 の位置に入れる。

ここで真空管のグリッドには電池による電圧 E_1 , E_2 と外部電極間に発生せる電圧 (E_s) が加わる。この時 R_0 を加減して滴定當量點で誘起される最大起電力の約半分位の負電位(酸アルカリ中和滴定では數十 mV, 酸化還元滴定では数百 mV) をグリッドに與える。次に R_1 , R_2 を調節してこの時ちょうど T_3 のリレーが切れる状態にする。この時電磁石回路は閉じて電磁石が動作してペンを引きつける。次に S を 2 に切替ると T_1 のグリッドには前より E_2 V だけ正の電位が加わり T_3 のリレーは再び働き電磁石回路は開く。こうして滴下ビュレットの電動機スイッチを入れれば、自動的に滴定が行われ滴定當量點直前で誘起される起電力が E_2 V に達すると T_3 のリレーは切れ、電磁石が働きテープ上に標示し始め、當量點を過ぎて再び E_2 以下に起電力が低下するまでテープ上に直線を描き続ける。滴定が終れば自動的にスイッチが切れるからテープを取出し、直線の中點から滴定開始時の位置までの距離 (cm) を測り、この値に 0.234 を乗ずれば滴定 cc 数が算出される。



第 7 図

第 7 圖にその一例として N/100 HCl 溶液を N/2 NaOH 溶液で滴定した結果をテープに記録したものである(最大起電圧は約 190 mV)。D の測定値 5.1 cm に 0.234 を乗ずれば滴定 cc 数 1.18cc を得る。こうして滴定液 10cc の滴下におよそ 3~18 分を要する。

5. 実験例について

この法により酸アルカリ、酸化還元、沈澱の諸滴定を行つた結果を手動法による滴定法と比較して第 1 表に示した。なお備考には手動法による滴定法および用いた指示薬を示した。

ただし、中和滴定には白金黒鍍金した白金極を、その他は平滑白金極を用いた。この表によればアムモニヤを硫酸で滴定する時をのぞいてはほとんど無視できる位の誤差であり、この誤差は滴定毛細管より滴定液の擴散によるもの、あるいはテープ巻取機のスリップによるものであり、機械的部分の改良により一段と精度を得ることができると考えられる。

第 1 表

滴定種類	被滴定液	滴定液	滴定量 cc		誤差 cc	備 考
			本法	手動法		
中和滴定	N/500 H ₂ SO ₄	N/10 H ₂ O	1.16	1.14	+0.02	フェノールフタレン
"	N/50 H ₂ SO ₄	N NaOH	1.13	1.14	-0.01	"
"	N/100 HAc	N 2 NaOH	1.39	1.39	0	"
"	N/100 NaOH	N/2 H ₂ SO ₄	0.935	0.935	0	"
"	N/100 NH ₄ OH	N/2 H ₂ SO ₄	1.31	1.21	+0.1	メチルオレンジ
酸化還元滴定	N/1000 I ₂	N/10 Na ₂ S ₂ O ₃	0.51	0.49	+0.02	澱 粉
"	N/200 Ce(SO ₄) ₂	N/10 FeSO ₄	2.12	2.12	0	電 位 差 滴 定
"	N/100 Na ₂ S ₂ O ₃	N/2 KMnO ₄	1.53	1.50	+0.03	—
沈澱滴定	N/50 NaCl	N/2 AgNO ₃	1.975	1.950	+0.025	クロム酸カリ

(4) 精度も手動法に比して良好であり個人誤差をのぞき得る。

(5) 滴定当量點だけが記録されるので一般の工場分析に適している。

なおこの法を利用して滴定 cc 数を直接数字で表示することができ、それらについてはさらに

6. む す び

以上のように自動示差滴定装置を試作し、その実施例について述べたが終りにこの法の特長とする点をあげる。

- (1) 装置、操作共に従来の自動滴定装置に比して簡単であり、従来の装置の約半分位の費用で製作できる。
- (2) 甘汞電極、寒天橋等を使用することなく、簡単な白金電極の組合せで滴定できる。
- (3) 中和、酸化還元、沈澱等の諸滴定に適用できる。

実験を行つている。

この実験に當り御指導を賜つた高橋武雄教授、装置部品の惠與をいただいた鶴見ソーダ株式会社大久保薫氏に厚く謝意を表する。(26.10.4)

文 献

- (1) J.J. Lingane; Anal. chem. 20, 285 (1948)
- 菊池眞一, 坂口喜堅; 生産研究 3 卷 4 號 161 (1951)
- Daul Delahay; Anal. chim. 20, 1212 (1948)
- H.A. Robinson; Trans. Electrochem. Soc. 92, 445 (1947)
- D.J. Pompeo; Instruments 16, 402, 440 (1943)
- (2) MacInnes; J. Am. chem. Soc. 51, 1119 (1929)
- (3) O.H. Shmitt; J. Sci. Instruments 18, 24 (1938)

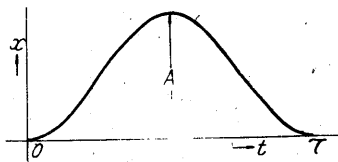
速 報 2

自動制御系周波数特性の一測定法

増淵正美・鴨井章・伊澤計介・目片康男・藤本昇

自動制御系の各部分が、異つた周波数に對してどのような應答を示すかを測定することは、系の安定度の推定や、亂調防止対策を考えるために大切である。この特性を表示し整理するのは、周波数で目盛をつけた出力の

大きさと位相を示すベクトル軌跡を用いるのが最も便利と思われる。ところで、一つの系に、ある入力を与え、それに対する出力からベクトル軌跡を計算する方法は、すでに種々考えられている⁽¹⁾。例えば、入力として単位函数波形と



$$x(t) = \frac{A}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{\tau} t \right)$$

$$0 \leq t \leq \tau$$

$$= 0$$

$$t \leq 0 \text{ or } \tau \leq t$$

第 1 圖

か、衝撃函数波形とかを用いる方法等である。しかし、入力の変数が電圧等の場合にはこの方法もよいが、液面、流量、温度、位置等の場合には、この方法が採用しにくいことがある。そこで、カム機構等を用いて入力を与えその出力から計算でベクトル軌跡を求めようとする時、最も適當と思われる波形を見出したので報告する。

第 1 圖にその波形を示す。この波形が、これに類似する他の波形 (例えば正弦波の半波一山、誤差函数の山の部分等) に比しすぐれている點は、圖の $t=0$ および $t=\tau$ において、 $\frac{dx}{dt}=0$ となつてゐることで、これがカム機構で入力を与える場合等最も重要なことである。

筆者等は、この入力により得られた出力波形を用い、ベクトル軌跡を計算する公式並にその數値計算法を見出した。一方、入力波形の周波数成分を検討し、單位函数のそれと比較して見ることにより、第 1 圖の波形の方が利とする點の多いことも見出した。なお、第 1 圖の τ の定め方についても検討した。これらは折を見て発表するつもりである。(26.0.8)

(1) 1951.8.27 機械學會第 4 回講演會, 中田孝氏「傳達函数と過渡レスポンスの關係, 計算法」等