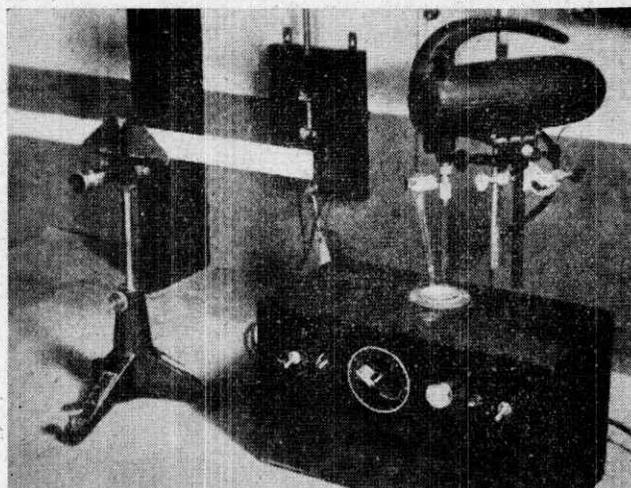


高周波滴定

森 龍 太 郎



第1圖 高周波滴定器

I 緒 言

1946年 F. W. Jensen および A. L. Parrack¹⁾ が真空管発振器を利用した電導度測定装置を發表して以來、各所でその將來性に着目して研究を行い、現在ではすでに實用の域に入りつつある。従來のコールラウシュ電橋を用いる電導度測定法は檢體が着色していたり濁濁していたりして指示薬が用いられない場合や、2種以上の成分が混在して、指示薬では分離定量がむずかしい場合等に利用されてその價值を認められていたが、滴定操作が煩瑣で、また電極を檢體中に浸さなければならなかつたので、電極の維持にも注意しなければならない等、使用上種々不便な點が多くて餘程の場合でなければ利用されなかつた。ところが高周波滴定を行う時は、精度は従來の電導度測定と變りないにもかかわらず、従來のように試薬をビュレットから滴下する度に電橋を調節して平衡させ液の抵抗値を求める手数を省いて、單に試薬滴下毎に計器の指示を讀取るだけで滴定曲線を描くことができる。しかも檢體に電極を浸す必要がないから、滴定前後の豫備操作も指示薬を用いる場合とほとんど同一になつた。これは電導度測定では可聴周波数を用いている爲、測定用電源と檢體とを檢體の電導度變化が電源に作用をおよぼす程密に結合できないので、むしろこの電源等に關する因子を除去して測定を行う方法を採用しており、したがつて試薬滴下の度に電橋を平衡させて抵抗値を求めなければならないこととなつたのである。さらに可及的密結合とするため電極を檢體中に浸す必要がある譯である。

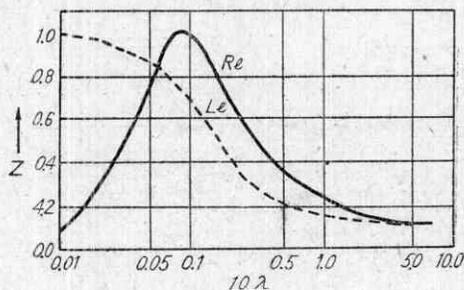
高周波滴定はこのように非常に便利な方法であるが、何分にも最近發展したばかりなので廣く一般に研究、利用される迄に至つていないのが残念であつた。幸い紙面を與えられたのでここに簡単に紹介をしよう。

II 原理と装置

真空管発振器を動作させておき、その發振回路に負荷

を密に結合してその負荷を變化させると、發振器の働作状態が變化する。この變化は例えば電源より發振器へ供給する陽極電流の變化や發振周波數の變化として觀測されるから、逆にこの變化を見れば負荷の變動を判斷できるはずである。負荷として檢體を利用すると、一般に檢體は測定によつて電導度が變化するから、上に述べたようにその變化を讀取ることができる。變數として何を讀むかにより装置の構成が變つて來るが、現在利用されているのは大體次の三つに分けられる。

(1) 發振管の陽極電流またはこれに關聯した真空管の特性量 (例えば内部抵抗) これは筆者等²⁾ の利用している方法で回路および装置はグラビアに示してある。筆者等は發振コイル中に檢體を入れたピーカーを挿入するようにしているが、これは電氣的に見れば發振コイルに二次回路を密に結合したことになるから、滴定によつて液の電導度が變れば真空管側から見た發振コイルの見掛インピーダンスが變化したことになる。その變化の狀況を計算すると第2圖のような曲線が得られるが、この曲



第2圖

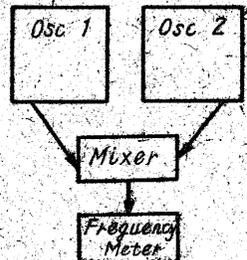
線は横軸に液の電導度 (詳しくいえば使用周波數における電導度) をとり、縦軸に見掛インピーダンスを抵抗分およびインダクタンス分に分けてとつて描いてある。筆者等の方法では主に抵抗の變化を求めていることになるが、これで面白いのは $\lambda=0.008$ を界として濃度の低いところと高いところでは變動の様子が逆になり、低濃度

の所でも相當の感度があることが豫想されるが、これは實際にも確認されている。

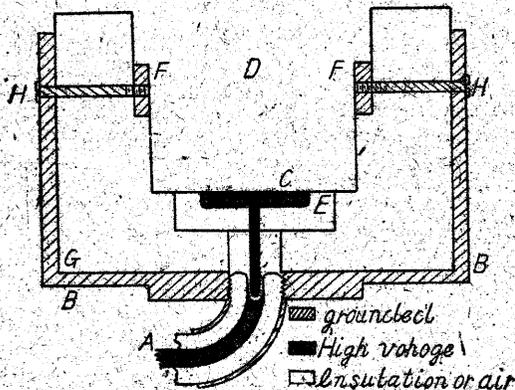
(2) 積換管の格子電壓 Oak Ridge National Laboratory で K. Anderson 等³⁾ が利用している方法で、使用した回路は筆者等とほとんど同じで、検體をコイル中に挿入する代りにコンデンサー中に挿入しており、格子電壓を電位差計式に讀んでいる。装置の外観は第 1 圖のようである。この方法は原理的には前に述べた方法と非常によく似ているが、利用し得る變動の絶対量が前方程大きくないので指示するために検流計兼特に精密な計器が必要である。

いま迄に述べた 2 つの方法はいずれも電導度の變化にともなう發振強度の變化を利用しているが、別に周波數變動を利用する方法も開發された。

(3) 周波數變動 これは W. A. Bleadel および H. V. Malmstadt 等⁴⁾ によつて利用されている方法で、全體の構成を第 3 圖に示すように滴定用發振器と別に固定周波發振器を置きこの 2 つの發振器の發振周波數の差を陰として取出し、滴定による陰周波數の變化により滴定曲線を描いている。檢體を發振器に負荷する部分は第 4 圖のような構造を有して、丁度發振コングデンサーの間に檢體をおくようになってい



第 3 圖



第 4 圖

Bleadel 等は溶液の電導度の變化ではなく溶液の滴定にともなう透電恒數の變化を検出してゐると稱しているが、前に述べたように電導度の變化によつて負荷の見對インピーダンスの抵抗分およびリアクタンス分がともに變動することを考えれば必ずしも Bleadel 等のいうように周波數變動は檢體の透電恒數の變化によつて變るとはいえない。この方法は前二者のように直接指示計を驅動しないから微弱電流計や檢流計の様なデリケートな計器を必要としないが、その代り装置自身が複雑且つ巨大となりしたがつて調幅がふえるので操作が相當にむづか

しくなるのは止むを得ない。しかし、電壓滴定で對照檢體を用いて滴定終點における電位差變動を一層明かにし得るようにこの方法では元來 2 個の發振器を有するから、1 個を檢體用に他の 1 個を對照用に用いれば丁度電壓滴定曲線のような曲線が得られ終點の決定に便利になる。

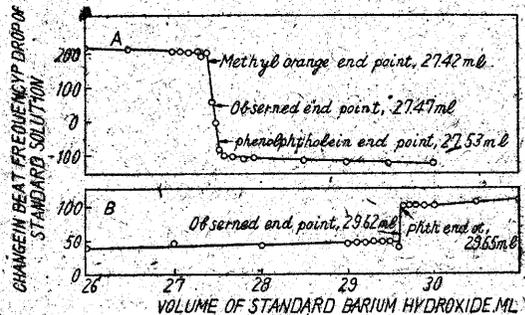
Bleadel 等はこの原理を用いて 5 MC/s から 350 MC/s に至る廣い周波數範圍で實驗を行い、各周波數帯における感度と使用可能な檢體の濃度範圍とを觀察している。

高周波滴定裝置の主要部の主な形式はほぼ上の三つであるが、裝置自身の安定度、堅牢さ等を向上するためと、各自の心要とする目的にもつともよく應じた形とするために發振部のみならず指示部にも種々の變形が行われ、又回路自身にも種々改良が加えられつつあるので、近い將來にはさらに優秀な方法が發表が期待される。

III 高周波滴定の應用例

一般に電導度滴定の利用し得る場合には高周波滴定も又適用できる事は種々な實驗により確認され、理論的にも肯くことができる。すなわち中和滴定、沈澱滴定、錯化合物滴定にはすべて適用できるが、最近或る種の酸化還元滴定にも利用し得ることが明かになった。以下代表的な例を擧げて説明しよう。

W. A. Bleadel 等⁴⁾ は $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ による Cl^- の定量、Jodmetry、中和滴定等を行つていずれもほとんど満足すべき結果を得ているが、第 5 圖に示したのは對照試料を用いて描いた滴定曲線である。いずれの場合も滴定誤差



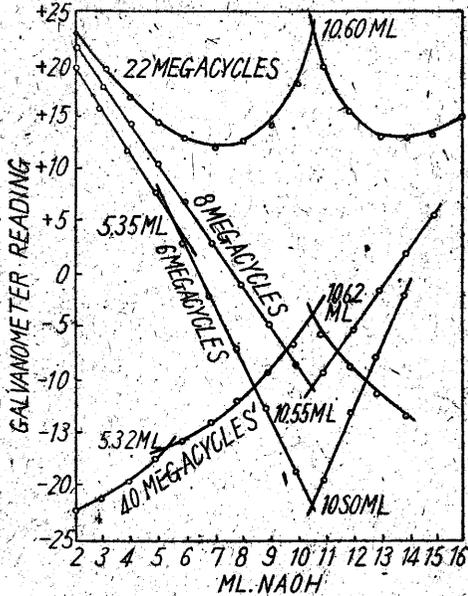
第 5 圖

HCl 及び CH_3COOH の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 高周波滴定
 { A. 50 cc 0.01 N HCl + 0.01820 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$
 { B. 50 cc 0.01079 N CH_3COOH + 0.01820 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$

は指示薬を用いて滴定を行つた結果とほとんど同じ程度の範圍に收まつている。これは使用周波數 20 MC/s で得た結果であるが、最近の報告⁵⁾ によれば同心圓筒形發振器を用い 350 MC/s において實驗した結果、ほとんど同一の誤差範圍で滴定を行い得て、且つ使用し得る檢體の濃度範圍が従來に比し擴大されたと稱している。さらに $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ による Cl^- の定量を従來の電導度滴定、電壓滴定、および高周波滴定で行いその結果を比較して高周波法がもつとも有利であるという結論を得ている⁶⁾。

Bleedel 等は基礎的な研究および装置の改良を主に対象として研究しているため実際面での応用例は少ないが、今後相当長期にわたつて、とくに 350 MC/s を利用する装置の研究を行うようであるからその将来には多大の期待がかけられる。

K. Anderson および D. Rivinson³⁾⁷⁾ は Be, Al 等の迅速分析を目標として実験を行つているが、彼の装置で得られた代表的な滴定曲線は第6圖に示してある。この曲線で終點附近において傾斜が逆になつてゐるのがあ



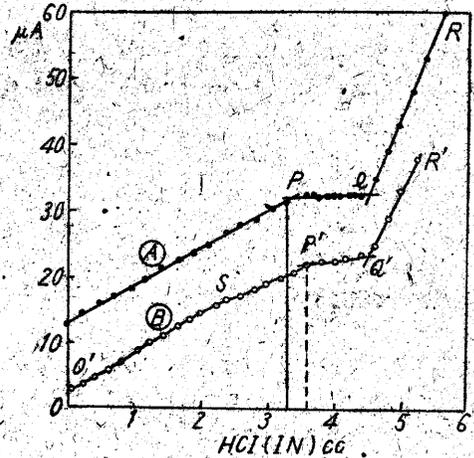
第6圖 H₂SO₄ 滴定における周波数の影響
0.1 N NaOH 理論量 10.61

るが、この逆轉は前章で述べた負荷インピーダンス曲線によればよく説明できる。Be の定量では試料中の Be を BeCl₂ とした後空気の CO₂ の影響をさけるため N₂ 雰囲気中 HCl 酸性の下で NaOH 規定液に定量を行つて次表のような結果を得ている。

Be 理論量 mg	Be 實驗値 mg	誤差 mg
12.7	12.8	+0.1
15.9	15.7	-0.2
27.5	27.5	0.0
37.1	37.3	+0.2

この表によれば迅速法の目的は充分達していることが認められる。

筆者等²⁾ はアンモニア・ソーダ法の炭酸化工程における途中の母液の迅速分析を試み一應の結果を得た。まず母液を試料として HCl 規定液で滴定した時の滴定曲線を第7圖に示してある。圖中A線はゆつくり滴定を行つた場合で、終了迄に 18 分を要している。B線は同一の滴定を3分で終了したもので、この2曲線の差は母液中に在存する NH₄・CO₂・NH₂ が分解する速度が小さいことで説明できる。すなわち試料に HCl を滴下するとまづ



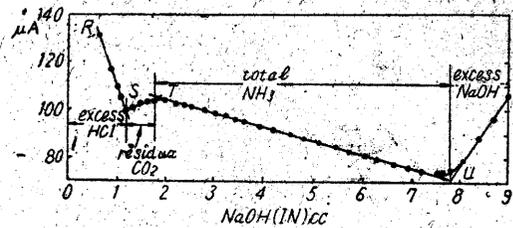
第7圖 アンモニアソーダ法母液中の NH₃ および HCO₃ の滴定

NH₃+HCl→NH₄Cl なる反應により母液中の遊離アンモニアが中和される(圖 OP 線)。NH₃ が減少すれば NH₄・CO₂・NH₂+2H₂O→NH₄OH+NH₄HCO₃

なる反應によりカルバミン酸相當量の遊離アンモニアが生じて中和され P に到り、次に NH₄HCO₃ の中和が起り Q で終了するがカルバミン酸の加水分解が遅いため、早い滴定ではカルバミン酸が分解し切れず直接 HCl と中和するため Q が Q' に移り誤差の原因となる。充分ゆつくり滴定した場合には OP が遊離アンモニアを、PQ が CO₂ を表すが、これを別に求めた値と比較すると次のようである。

	F・NH ₃	CO ₂
高周波滴定	2.65	0.95
重量法	2.62	0.98

次にこの液を NaOH で滴定すれば全アンモニアが求められるが、この場合の滴定曲線は第8圖に示す。



第8圖 アジモニアソーダ法母液中の全アンモニア滴定

東北大金属研武者氏⁸⁾ (現阪大産研) は鹽基性スラッグ中の石灰迅速定量に應用して目的を達している。

また東大理工研岡崎氏⁹⁾ はクロマトグラフの解析に高周波法を應用して迅速に各層を検出し得た。

以上のように各分野にわたつて種々應用の途がひらかれつつあるが、とくに迅速分析の分野には今後大いに發展する性質のものであつて、この方面にたずさる人々には將來不可欠の装置となることが豫想される。

