アルミニウムを含むアルカリ溶液の滴定*

横山 友，辻 信雄，鈴木 進**

アルミニウムを溶かした水酸化ナトリウム溶液を酸滴定する際に、滴定の途中にコロイド状沈殿を生成し、また電位差滴定曲線は共存するアルミニウムのために複雑な形を呈する。このような溶液を迅速にしかも正確に滴定する方法を検討した。

まず、(1) アルミニウム量が異なっても、溶液中の全水酸化ナトリウム量に相当する変曲点が、常に滴定曲線上に現われることを確認した。(2) 滴定反応が当量点に達したのを検出するために、pH 指示電極からの電気的な出力信号を微分回路に供給し、二次導関数の変化を電流計に指示させることにした。(3) 滴定開始から、電流計が滴定終点を指示するまでの経過時間を測定し、これから全水酸化ナトリウム量を求めた。滴定の所要時間は 1~2 分間で、約 3% 以下の相対誤差で定量することができた。

1 緒 言

使用済核燃料の再処理における工程分析試料には、ウランおよびプルトニウム、核分裂生成物が含まれている。そのため、これらの試料の分析法は正確かつ迅速であることのほか、遠隔的に操作できるものでなければならない。

ウラン燃料のアルミニウム被覆を水酸化ナトリウム溶液に溶かす工程において、全水酸化ナトリウム量、遊離水酸化ナトリウム量を知ることが要求される。すでにアルミニウムを溶かした水酸化ナトリウム溶液の滴定法が研究されているが^{1)~3)}、これらの操作を遠隔的に行なうと時間がかかり過ぎる。遠隔操作が容易でしかも迅速にこのような溶液の滴定を行なえる方法を検討し、これをアルミニウムを含む水酸化ナトリウム溶液の全アルカリの滴定に応用することを試みた。

2 試薬および装置

0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液は、鹿印特級水酸化ナトリウムから調製し、スルファミン酸で標定した。0.1N 塩酸標準溶液は、鹿印特級塩酸から調製し、水酸化ナトリウム標準溶液で標定した。また純度 99.99% のアルミニウム金属を一定量の水酸化ナトリウム標準溶液に溶かして、種々の量のアルミニウムを含むアルカリ溶液を調製した。

水素イオン濃度を測定するために、日立堀場製 pH メーター HRL M-3 型を使用し、指示電極としてはガラス電極 Cat. No. 1026 を、比較電極としてはカロメル電極 Cat. No. 2010 を用いた。微分出力を指示させるために、東亜電波製高感度直流電圧電流計 PM-18 を使用

し、これらと組み合わせて使用した微分回路は自作のもので、詳細は 3・2 の項で述べる。また、溶液のかくはんには柳本製の磁気かくはん機を使用した。

3 実 験

3・1 滴定曲線

アルミニウムを溶かしたアルカリ溶液の酸滴定については、すでにいくつかの研究がなされている。Bushey⁴⁾ はこのような溶液を酸滴定するときの pH 滴定曲線について検討し、Fig. 2 (後に詳しく述べる) と同じような曲線を得ている。そして最初に現われる変曲点の位置は、溶液中の遊離アルカリの量に相当し、また水酸化アルミニウムの沈殿開始の時期とも一致し、この点をはっきり見分けがつくとしている。そして電位差滴定により、この変曲点を終点として遊離アルカリを定量した。しかしそのうち、この最初に現われる変曲点は再現性よく判定することが困難であるとして、それに代わる方法が研究された。全アルカリ量とアルミニウム量の両者を滴定によって求め、その差から遊離アルカリを求める方法⁵⁾、アルミニウムのいんぺい剤を加えて塩酸の添加量から遊離アルカリ量を求める方法⁶⁾などである。また Bushey は同じ論文の中でさらに続けて、全水酸化ナトリウム量に相当する当量点における pH の値はアルミニウムの量によって異なり、またこの当量点は pH 滴定曲線上の第 2 の変曲点とは一致しないが、もし滴定を平衡に達するに十分な時間をかけて行なうならば、事情は変わってくるだろうと述べている。

このように、滴定曲線上の変曲点についていろいろの見解が見られるので、実際に滴定曲線を求めて変曲点と当量点との関係を詳しく調べてみた。種々の濃度のアル

* 微分回路の電位差滴定への応用 (第 1 報)

** 原子燃料公社東海製錬所：茨城県那珂郡東海村

ミニウムを含むアルカリ溶液を塩酸標準溶液で滴定し、そのときの溶液の pH 変化を pH メーターによって測定し、pH 滴定曲線を描いてみた。アルミニウムが少ない場合と多い場合の滴定曲線の実例を、それぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す。共存するアルミニウムのため、塩酸

Fig. 1 Titration curve

10 ml of 0.1N NaOH solution ($f=0.997$) containing 3.75 mg of Al

Molar ratio Al : NaOH = 1 : 7.17

I : Inflection point I II : Inflection point II

III : Inflection point III

Fig. 2 Titration curve

10 ml of 0.1N NaOH solution ($f=1.000$) containing 8.83 mg of Al

Molar ratio Al : NaOH = 1 : 3.06

II : Inflection point II III : Inflection point III

の 1 滴を滴下するごとに一定の pH の値に達するまでには、かなり長時間かかはんしなけりなかつた。

Fig. 1 に示した滴定曲線は、アルミニウムと水酸化ナトリウムのモル比が約 1/7.2 の溶液のもので、相当複雑な形をしており、いくつかの変曲点をもっている。滴定開始後、最初に現われる変曲点から順次 I, II, III と番号を付けていくと、各変曲点は Table I に示す塩酸の滴定量に相当している。いっぽう、変曲点 I は全アルカリ量から Na_3AlO_3 相当のアルカリ量を差し引いた分、また変曲点 II は全アルカリ量から NaAlO_2 相当のアルカリ量を差し引いた分、変曲点 III は全アルカリ量に相当する分と考えたときの塩酸の滴定量を計算によって求めた。Table I の右の欄の値はこれを示す。測定値と計算値を比べるとかなりよく一致していることがわかり、溶液中では滴定の段階に応じて Na_3AlO_3 やおよび NaAlO_2 が存在しているものと考えられる。比較的少量のアルミニウムを含んだ他の溶液についても、同様の結果が得られた。

Table I Comparison of observed volumes of HCl added with calculated ones

Inflection point	Volume of HCl added (ml)	
	Observed	Calculated
I	6.0	5.88†
II	8.8	8.70††
III	10.1	10.11†††

† $\frac{(\text{mol of total NaOH}) - 3 \times (\text{mol of Al})}{\text{mol of HCl in 1 ml of titrant}}$

†† $\frac{(\text{mol of total NaOH}) - (\text{mol of Al})}{\text{mol of HCl in 1 ml of titrant}}$

††† $\frac{(\text{mol of total NaOH})}{\text{mol of HCl in 1 ml of titrant}}$

Fig. 2 に示した滴定曲線は、アルミニウムと水酸化ナトリウムのモル比が約 1/3.1 の溶液のもので、Fig. 1 のものに比べてかなり単純である。この場合にも、各変曲点に相当する塩酸の滴定量と、計算によって求めた塩酸の滴定量とを比較したが、その結果を Table II に

Table II Comparison of observed volumes of HCl added with calculated ones

Inflection point	Volume of HCl added (ml)	
	Observed	Calculated
I	—	0.19†
II	5.9	6.87††
III	10.3	10.20†††

†, †† and ††† are the same as †, †† and ††† in Table I, respectively.

示す。Table II から明らかなように、Table I の変曲点 I に相当するものは観察されず、Fig. 2 の滴定曲線の最初に現われる変曲点および次に現われる変曲点は、それぞれ変曲点 II および変曲点 III に相当することがわかる。変曲点 III は測定値と計算値とはほぼ一致しているが、変曲点 II については測定値は計算値から相当ずれており、また再現性もわるかった。比較的多量のアルミニウムを含んだほかの溶液についても、変曲点 III について測定値と計算値とが一致しただけであった。また、全アルカリ量に相当する当量点における pH はアルミニウムの量によって異なる値を示した。

先にも述べたように、これらの滴定では常に平衡状態における pH の値を測定するようにしたために、一つの滴定曲線を求めるのに少なくとも 60 分はかかった。これらの実験を通じてわかったことは、

(1) (全 NaOH 量— Na_3AlO_3 相当量) に対応する変曲点 I は、少量のアルミニウムを含んだ溶液の場合にははっきり観察され、測定値と計算値とはほぼ一致していた。アルミニウムの含量が多いときに、この変曲点が観察されなかった理由の一つとしては、Table II に示すように変曲点の現われるべき位置が滴定開始点とほとんど重なっているのを、判定がむづかしかったためと考えられる。ほかの研究者ら^{1)~9)}が変曲点 I の存在にふれていないのは、かれらが比較的多量のアルミニウムを含んだ溶液を扱っていたためであろう。実際にかれらの示している滴定曲線は、いずれもアルミニウムと水酸化ナトリウムのモル比が 1/3 以上の溶液のものである。

(2) (全 NaOH 量— NaAlO_2 相当量) に対応する変曲点 II は、いずれの場合にも観察された。アルミニウムの量の少ないときには、測定値と計算値とはほぼ一致したが、アルミニウムの量が多いときには、H. L. Watts らおよび石渡らの述べているように、再現性ある結果は得られなかった。

(3) 全水酸化ナトリウム量に対応する変曲点 III の付近の滴定曲線の形は、アルミニウムの量の多少によって変化するが、変曲点 III に相当する塩酸滴定量については測定値と計算値とでほぼ良好な一致を示した。この結果については A. H. Bushey は実験的に確認はせずに、予想していただけた。

本研究においては、このように複雑な滴定曲線を示す滴定系において変曲点の位置をうまく判定し、溶液成分を定量する方法の検討を目的とした。したがって、今回は変曲点 III の位置から溶液中の全アルカリを定量する方法の検討のみを行なった。

3.2 微分回路の設計

電位差滴定において、もし当量点における電位差が既知でしかも一定であるならば、当量点の判定は容易である。もしそうでなければ、まず滴定曲線を求め次にその曲線から、滴定量の増分に対する電位差の増分 $\Delta E/\Delta V$ が最大となる点を求めるか、 d^2E/dV^2 が零となる点を求める方法がとられる¹⁰⁾。一次導関数の場合には、滴定曲線のこう配の度合によって最大値が異なるが、二次導関数は滴定曲線のこう配の大きさにかわりなく、滴定曲線の変曲点において常に零となる。したがって実験で当量点を求める場合には、二次導関数を利用したほうが有利である。

この方法で導関数を求めるには、あらかじめ滴定開始時から当量点を過ぎるまでの間にわたり、数多くの電位差測定を行なう必要がある。このような手数を省くため、滴定中の電位差変化を直接に指示あるいは記録させる代わりに、微分回路を通して時間に対する電位差の変化 dE/dt ¹¹⁾、あるいはさらに d^2E/dt^2 ^{12)~14)} を電気的に計算させて、その結果を指示あるいは記録させるか、あるいは自動的に滴定を停止させる方法が研究された。

本論文で取り扱う試料溶液のように、滴定曲線を求めるのに長時間の滴定操作を必要とし、また共存物質の影響で当量点における電位差が変化するものに対しては、上に述べた理由によって、2 段の微分回路を用いてその微分出力を指示あるいは記録させるのが適当と思われる。そこで、市販されている普通の電子回路部品で 2 段の微分回路を組み立てた。その回路図を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 の左半分は B 電圧の安定化電源部であり、右半分は微分回路である。微分回路の入力端子は pH メーターの予備端子* に接続し、微分回路の出力端子は電流計に接続するようにした。このようにして、微分回路にはいる前の電位差変化は pH メーターで見ることができ、同時に微分出力は電流計で見ることができた。増幅管 6AU6 の第 1 グリッドには R_7 , C_5 から成る積分回路を入れた。被滴定液中の電極からの入力電圧には、不均一溶液のかくはんにより生ずる一種のリップルが含まれているために、積分回路を用いないときにはきれいな

* この 1 対の予備端子は、pH メーターの電流計の回路に直列にはいており、通常の測定ではこの端子間を短絡して使用する。pH 変化を外部の記録計などに示したいときには、この端子間に低抵抗を付加して、この端子と記録計などの入力端子とを接続して使用する。ここでは低抵抗として 100Ω を使い、この抵抗の両端に pH あたり約 6 mV の電位差を生じた。

Fig. 3 Wiring diagram of two-stage differentiator

$R_1=50\Omega$, $R_2=1\text{ M}\Omega$, $R_3=400\text{ k}\Omega$, $R_4=750\text{ k}\Omega$, $R_5=250\text{ k}\Omega$, $R_6=120\text{ k}\Omega$, $R_7=3\text{ M}\Omega$, $R_8=100\text{ k}\Omega$, $R_9=500\Omega$, $R_{10}=1\text{ M}\Omega$, $R_{11}=1\text{ M}\Omega$, $C_1=0.02\text{ }\mu\text{F}$, $C_2=10\text{ }\mu\text{F}$, $C_3=10\text{ }\mu\text{F}$, $C_4=0.1\text{ }\mu\text{F}$, $C_5=0.01\text{ }\mu\text{F}$, $C_6=0.5\text{ }\mu\text{F}$, $C_7=1\text{ }\mu\text{F}$, $L_1=30\text{ H}$, $V_1=6\text{X4}$, $V_2=6\text{AQ5}$, $V_3=6\text{AV6}$, $V_4=5651$, $V_5=6\text{AU6}$, $\text{Tr}=\text{B}:330\text{ V}\times 2\text{ (70 mA)}$, $\text{X}:5\text{ V (2 A)}$, $\text{Y}:6.3\text{ V (3 A)}$.

微分出力が得られなかった。4 分析操作に述べる滴定条件で滴定を行ないつつ、積分回路の時定数を変えて微分出力を調べ、約 0.03 秒の時定数が適当であることがわかった。増幅管 6AU6 のプレート側の C_6 , R_{10} によって最初の微分を行ない、 C_7 , R_{11} によってもう一度微分する。切り替えスイッチによって初段の微分出力あるいは次段の微分出力が電流計* に指示される。

滴定液の流出速度が大きいほど微分出力は大きくなり、同時に滴定の真の終点をすぎた後電流計の指針が変曲点を指示するまでの間に流出する標準溶液の液量が多くなった⁹⁾ (3.3.3)。いっぽう微分回路の時定数については、時定数が大きいほど出力は大きくなり、同時に出力の遅れも大きくなった。さて、本研究の対象とする試料溶液の滴定においては、典型的な S 字形の滴定曲線を示すような溶液の場合に比べて、微分出力は小さかった。したがって、電流計上で終点をはっきりと判定できるようにするために、滴定速度および微分回路の時定数として比較的大きな値を選んだ。すなわち滴定速度を約 0.2 ml/sec また時定数を 0.5 秒と 1 秒とした。本装置の性能を試験するために、微分回路の入力端子にく形波 (周期 13.3 秒, 波高値 375 mV) を加え、微分回路を通した出力波形を記録計によって記録した。その 1 例を Fig. 4 に示したが、本装置は微分回路として十分の性能のあることがわかった¹⁰⁾。

組み立てられた微分回路を用い、Fig. 5 に示すように電極, pH メーター, 微分回路, 電流計の順に接続し

Fig. 4 Waveforms of input to and outputs from the differentiation circuits

- ① Input, square wave (375 mV p.p. period 13.3 sec)
- ② Output, from first stage
- ③ Output, from second stage

て、2 段の微分回路を通した出力を電流計に指示させることにした。

3.3 滴定条件の検討

3.3.1 ビュレット 滴定操作においてビュレットから溶液を流出させる際、流出速度が適度におそく、できるだけ一定であることが望ましい。このような目的のために、ビュレットの先に毛細管あるいはガラス粉をつめた管を取り付けて滴定液を流出させる方法¹¹⁾、注射器のピストンをモーターで駆動して滴定液を注出させる方法¹²⁾などが考案された。本実験では毛細管を用いて適度の流

* 1 段目の微分回路からの出力電流は $10\text{ }\mu\text{A}$ レンジで、また 2 段目の微分回路からの出力電流は $1\text{ }\mu\text{A}$ のレンジで測定した。この時の電流計の内部抵抗はそれぞれ 100Ω , $1\text{ k}\Omega$ であった。

Fig. 5 Schematic diagram of titration apparatus

- ① pH meter ② Differentiator ③ Ammeter
 ④ Buret ⑤ Rubber tube ⑥ Capillary
 ⑦ Calomel electrode ⑧ Glass electrode
 ⑨ Solution (30~50 ml) ⑩ Beaker (100 ml)
 ⑪ Rotator

速を得ることにした。通常の 50 ml ビュレットの先端にガラス管を引き伸ばして作った毛細管をゴム管によって取り付け、溶液を 0.00 ml の目盛まで満たしたのち、3.3.2 に示すかくはん条件に従って溶液を流出させ、ビュレットからの流出量と流出所要時間との関係曲線を求めた。Fig. 6 はその 1 例を示す。しかし、長時間の使用により毛細管内部には微細なものがつまる恐れがある

Fig. 6 Relation between volume of titrant delivered and time required for delivery

The capillary used here was the same one which was used for obtaining line D of Fig. 7.

ため、ときどき流速を調べて流速がおそくなりはじめたら毛細管内部を洗浄する必要がある。異なった流速を得るためには、内径の異なる毛細管を利用した。以後の実験ではすべて流出所要時間を測定して、流出量と流出所要時間の関係曲線から対応する流出量を求めることにした。

3.3.2 かくはん 滴定の際にビュレットから流出する滴定液が、被滴定溶液と最も迅速にかくはん混合されて一定の pH を指示するように、ビーカー中の電極およびビュレットの位置を検討した。過マンガン酸カリウム溶液をビュレットから流出させ、そのときの拡散状態の定性的な観察実験から、Fig. 5 に示す位置が良好な結果を与えることがわかった。また磁気かくはん機の回転子は、Fig. 5 に示すようにビーカー中の液面の中心が 1/3 ないし 1/4 降下する回転速度で回転したとき、良好なかくはん状態が得られた。

3.3.3 滴定液の流速と終点指示の遅れ 滴定中に溶液をかくはんして均一の溶液とするにはある程度の時間が必要なこと、またガラス電極を含めて pH メーター全体の応答のおくれ、微分回路固有の応答のおくれなどが原因となって、ちょうど当量の滴定液がビュレットから流出した瞬間には電流計上に当量点が指示されない。すなわち、電流計の指針が一方に大きく振れたのち、ふたたびもどって零点を通過する瞬間には、ビュレットから当量以上の滴定液が流出している。ここでは、電流計上に終点が指示された瞬間の塩酸の流出量が種々の流速で滴定液を流下したとき、どのように変化するかを検討した。

0~10 ml の 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液をビーカーに取り、30~50 ml にうすめ、0.1N 塩酸標準溶液で滴定し、電流計上に終点が指示された瞬間の塩酸流出量を測定した。この実験を異なった流速についてくり返し、それぞれの流速ごとに塩酸流出量から水酸化ナトリウム存在量を求める検量線を描いた。それを Fig. 7 に示す。Fig. 7 から明らかなように、(1) 同一量の水酸化ナトリウムを滴定したとき、滴定液の流速が大きいかほど塩酸流出量の理論値からのずれ(すなわち過剰流出量)が大きくなる。(2) 滴定液の流速が同じならば過剰流出量は常に一定である。(3) したがって、各流速に対する検量線は検量線 A に平行である。

以上の結果に基づいて滴定液の流速とそれに対する過剰流出量との関係を示す図を描いたところ、Fig. 8 に示すようにこれらの間には直線関係が見られた。滴定液の流速が決まれば、それに対する過剰流出量は Fig. 8 から求められるので、実測した塩酸の流出量からこの過

Fig. 7 Calibration curves of NaOH for various flow rates of titrant

A : Theoretical line B : 0.049 ml/sec C : 0.106 ml/sec
D : 0.186 ml/sec E : 0.370 ml/sec

The flow rate were calculated by dividing 10ml by time (sec) required for delivering 10ml of titrant.

Fig. 8 Deviation of volume of titrant delivered from theoretical one against flow rate

剰流出量を差し引いて真の塩酸滴定量を求めることができる。以後の実験は滴定液を 0.186 ml/sec の流速で流出させることにした。

3.3.4 アルミニウムの影響 アルミニウムを含んだ水酸化ナトリウム溶液を滴定したとき、電流計上に終点が指示された瞬間の塩酸流出量が、アルミニウムを含まぬ場合と比較してどのように変化するかを検討した。

Table III Relation between amounts of Al and volumes of titrant delivered

Al added† (mg)	0.1N HCl delivered†† (ml)	NaOH found††† (ml)	
0	{ 9.37 9.41	{ 8.79 8.83	8.81
2.15	{ 9.43 9.48	{ 8.85 8.90	8.88
4.10	{ 9.52 9.39	{ 8.94 8.81	8.88
6.24	{ 9.48 9.39	{ 8.90 8.81	8.86
7.92	{ 9.32 9.50	{ 8.74 8.92	8.83
8.80	9.45	8.87	

† Added to 8.80 ml of 0.1N NaOH solution.

†† The flow rate was 0.186 ml/sec.

††† Obtained from calibration curve D of Fig. 7.

Table III は 0~8.80 mg (すなわち 0~0.33 mmol) のアルミニウムおよび 0.88 mmol の水酸化ナトリウムを含む溶液について、前項 3.3.3 と同様の実験を行ない、アルミニウム存在量と塩酸流出量との関係を示したものである。これから明らかのように、一般にアルミニウムを含んだ溶液の塩酸流出量はアルミニウムを含まない場合よりもわずかに増加する傾向が見られた。今かりにこれらの測定値がアルミニウムを含まない溶液について得られたものと見なして、Fig. 7 の検量線 D から被滴定液中の水酸化ナトリウム量を求め、これを最後の欄に示した。アルミニウムを含んでいても、平均値と真値との差は最も大きい場合でも 0.10 ml をこえることなく、迅速分析法としては満足すべきものと考えられる。以上の実験により、アルミニウムと水酸化アルミニウムのモル比が 3/8 以下の溶液に対しては、Fig. 7 の検量線を適用して全水酸化ナトリウムを定量できることがわかった。

4 分析操作

試料溶液を 100 ml のビーカーに一定量分取して 30~50 ml にうすめる。Fig. 5 に示すように滴定装置を組み立てて回転子を回転させ、あらかじめ定めた流速で 0.1N 塩酸標準溶液を流出させる。流出開始の瞬間から電流計の指針がいったん一方へ大きく振れたのちふたたび零にもどるまでの時間を測定する。Fig. 6 を用いてこの所要時間から滴定液の流出量を求め、この値から Fig. 8 によって求めた滴定液の流速に対する過剰流出量を差し引いて真の塩酸滴定量を計算して、被滴定液中の全水酸化ナトリウム量を求める。

5 分析結果および考察

上記の分析操作に従って合成試料を分析した結果を

Table IV Analytical results of synthetic samples by the present method and conventional method

Number of sample	1		2		3	
NaOH taken (mmol)	0.463		0.927		1.390	
Al added (mg)	4.1		4.1		4.1	
Method	A		B		A	
NaOH found (mmol)	0.475	0.461	0.943	0.913	1.393	1.389
"	0.477	0.457	0.948	0.915	1.390	1.391
"	0.480	0.463	0.926	0.913	1.412	1.408
"	0.482	0.463	0.928	0.915	1.407	1.398
Average (mmol)	0.478	0.461	0.936	0.914	1.400	1.396
Relative error (%)	3.24	-0.43	0.97	-1.40	0.72	0.43

A : Present method.

B : Conventional method in which pH titration curve was constructed and inflection point was located on this curve.

Table IV に示す。pH 滴定曲線を描いて図上の変曲点の位置から全アルカリを定量した結果もいっしょに示した。Table IV より明らかなように、本法は正確さの点では従来法に比べて劣っているが、分析所要時間の点では従来法は滴定曲線を求めるのに少なくとも1時間はかかるが、本法では滴定にわずか1~2分を要しただけであった。

本研究では、複雑な滴定曲線を示し、そのうえ滴定反応に沈殿が関与した試料溶液を滴定し、満足な結果が得られた。滴定反応が単純なS字形の滴定曲線を与える場合、または適当な錯形成剤あるいは沈殿剤の添加によりこのような滴定曲線を与える場合には、微分回路の出力が大きくなるので、終点の判定は一層容易になる。またこのような場合には、増幅器としての利得をそれほど大きくする必要がなく、微分回路の時定数を小さくすることができる。その結果電流計の終点指示のおくれが小さくなり、滴定液の過剰流出量を小さくすることができる。以上のような点から、本微分回路は他の滴定系にも広く応用できるものと考えられる。

(昭和37年4月5日、日本化学会第15年会で発表)

文 献

- 1) A. H. Bushey : *Anal. Chem.*, **20**, 169 (1948).
- 2) H. L. Watts, D. W. Utley : *ibid.*, **25**, 864 (1953).
- 3) 石渡名澄, 大西 寛 : 本誌, **11**, 206 (1962).
- 4) C. A. Jacobson : "Encyclopedia of Chemical Reactions", Vol. 1, p. 48 (1946), (Reinhold Publishing Corp., New York).
- 5) J. J. Lingane : "Electroanalytical Chemistry", p. 70 (1953), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 6) P. Delahay : *Anal. Chem.*, **20**, 1212 (1948).
- 7) H. V. Malmstadt, E. R. Fett : *ibid.*, **26**, 1348 (1954).
- 8) 高木誠司, 前川義裕 : 本誌, **3**, 478 (1954).
- 9) 前川義裕 : 同上, **3**, 482, 484, 488 (1954).
- 10) 川上正光 : "電子回路", 第5版, 第1巻, p. 52, 53 (1955), (共立出版).
- 11) W. J. Blaedel, H. V. Malmstadt : *Anal. Chem.*, **24**, 455 (1952).
- 12) J. J. Lingane : *ibid.*, **20**, 285 (1948).

☆

Titration of alkali solutions containing aluminum. (Application of differentiation circuits to potentiometric titration. I.) Yu YOKOYAMA, Nobuo TSUJI and Susumu SUZUKI (Tokai Refinery, Atomic Fuel Corporation, Ibaraki)

In acidimetry of sodium hydroxide solution containing aluminum, colloidal precipitation appears during titration and a complicated potentiometric titration curve is obtained. A rapid method was investigated to titrate such alkali solutions with good accuracy.

(1) It was ascertained that an inflection point corresponding to total sodium hydroxide in the solution always appears on the titration curves of the solutions containing different amount of aluminum. (2) In order to detect the equivalence point of the titration, two stages of differentiation circuits were constructed and a change in the second derivative of the output from a pH indicator electrode was shown on an ammeter. (3) The time interval was measured from the start of titration to the indication of the end point on the ammeter, and the amount of total alkali was obtained from a calibration curve. The titration was finished within one or two minutes, and the determination was made with a relative error less than about 3%.

(Received July 2, 1965)