Keywords

Niobium

Square-wave polarography

Tantalum

光結合の増幅器を用いた電量分析装置 の試作と微量塩化物イオンの定量への 応用

吉森 孝良*, 山本 要**
相沢 克巳, 佐藤 広巳*

(1977 年 11 月 29 日受理)

1 緒 言

電量滴定法は電流の制御だけによって滴定を行うことができ、通常の滴定法よりも本質的に自動又は半自動の装置を組み立てやすいはずである。しかし実際にその装置を組み立てたとき、終点指示に電位差法のような高インピーダンスの回路を用いると、内部発生法では指示電極の位置などに相当な注意を払っても、同じ電解液中を流れる電解電流が終点指示系に影響を与え、使用困難になることが多かった。そこで例えば高橋、仁木及び桜井¹⁾あるいは高橋²⁾のように、連続分析装置の開発に当たって外部発生法を導入するとか、Abresch ら³⁾のようにファラデー法則の適用を犠牲にしても⁴⁾パルス電解法を導入せざるを得なかった。

そこで著者らは、指示回路の電圧増幅系と出力の電力増幅系とのそれぞれに、直流的には完全に絶縁した電源回路を設け、両回路系をいわゆるフォトカップラーで連結した直流増幅器を試作し、高橋、仁木ら¹⁾と同様に指示回路の入力電圧を増幅して、その出力を直接内部発生法による電量分析用電源として利用する方法を試みた。すなわち、指示電極間に電位差滴定のときの終点付近の電圧に等しい電圧を逆方向に印加しておき、試料を加えたときの電位変化と、電極間に印加してある定電圧との差を検出し、それを直流増幅して内部発生による電解用電源として用いる方法を検討した。

試作装置の利用例として塩化物イオンの定量を試みたところ、本装置は極めて安定に作動し、塩化銀の溶解度からの計算値の限界に近い希薄溶液の滴定も可能であった。

2 装置及び試薬

使用した装置の大略は Fig. 1 に示した。又 Fig. 1 中の直流増幅器の回路は Fig. 2 のとおりである。この増幅器ではその直線性をよくするために、フォトカップラー(PCと略)の特性を考慮して、指示回路からのアナログ信号を時間変調して伝達し、PCはオン・オフ特性部分のみを利用した。その動作は次のとおりである。

指示電極間電圧は前置増幅器 A_1 で増幅及びインピーダンス変換をした後電圧比較器 C_1 へ入る。一方定電圧ダイオードからの基準電圧 V_{ref} は、パルス発生器 PG により駆動される積分器 IG に入る。この積分器で発生する‘のこぎり’波は、電圧比較器 C_1 及び C_2 へ入る。電圧比較器 C_2 は積分器からの信号が零ボルトを通過する瞬間を検出し、又電圧比較器 C_1 は‘のこぎり’波の電圧が前置増幅器 A_1 からの信号電圧と等しくなる瞬間を検出してともにパルスを発生する。この両比較器からの出力信号はフリップ・フロップ回路 FF をトリガーする。従ってフリップ・フロップ回路の出力は、前置増幅器 A_1 の出力電圧に比例した時間に変換された信号になり、それが PC の発光ダイオード側に供給されてそれを発光させる。これを PC の受光器で再び電気信号にもどし、その信号出力をパルス幅電圧変換回路 TV で時間から電圧に変換した後、それを電力増幅器 A_2 で電力増

Fig. 1 Apparatus

1: Recorder (Yokogawa, Type LER-12A); 2: DC amplifier (Hiramirika, cf. Fig. 2); 3: Ag anode (12×80 mm); 4: Pt cathode (0.5×30 mm); 5: KNO₃-agar gel; 6: Indicator electrode (Ag-AgCl); 7: KCl-agar gel; 8: Reference electrode (Horiba, Type 2010-05 T)

* 東京理科大学工学部: 東京都新宿区神楽坂 1-3

** (株)平間理化研究所: 神奈川県川崎市中原区田尻町 31

Fig. 2 Schematic diagram of the DC amplifier

A₁: Pre-amplifier; C₁, C₂: Comparators; PG: Pulse generator; IG: Integrator; FF: Flip flop circuit; PC: Photo-coupler; TV: Time-voltage converter; A₂: Power amplifier; VR₁, VR₂: Voltage regulators

幅して電解用電源とした。

電解セルは 300 ml (電解液 150 ml のとき) 又は 100 ml (電解液 50 ml のとき) のトルピーカーの上部を切り取ったもので、外部を赤色に塗りアルミニウムはくで巻いてしゃ光し、シリコンゴムせんをして使用した。指示電極は直径 1 mm、長さ 10 mm の銀線で、最初エメリー紙でみがき、アンモニア水及び硝酸 (ともに 1:2) で洗浄後、1 M 塩酸中で 1 mA の定電流で 4 分間電解酸化し、更に蒸留水中で同じ電流で 20 秒間電解酸化後使用した。この指示電極の処理は (3~4) 回使用後はやり直さないと、応答が遅れて定量に長時間を要し、かつ誤差が大になった。指示電極と直流増幅器との間に入れたポテンシオメーターは、100 Ω の固定抵抗器とロータリースイッチ及び 100 Ω の可変抵抗器を組み合わせた簡単なものである。なお、試料採取に用いたマイクロシリンジの補正値は、全目盛の半分以上を用いたときは思ったよりも小さく、1% を超えることはなかった。

食塩標準溶液は容量分析用標準試薬を用い、M/100 及び M/1000 の溶液を作って使用した。蒸留水は再蒸留したものを用いたが、他の試薬類は市販特級品をそのまま使用し、特に精製は行わなかった。電解液は 0.25 M 硝酸カリウム溶液に等容のエタノール (99.5%) を加えて用い、陰極液は上記硝酸カリウム溶液である。

3 定量操作

電解セルに電解液 150 ml (又は 50 ml) を採り、Fig. 1 のように装置を組み立てる。Fig. 1 の加電圧装置のポテンシオメーターを調節して指示電極に -250 mV の電圧を加えた後、直流増幅器の増幅率及び記録計の記録電圧範囲を、試料の塩化物イオンの量に応じて適当な値

(後述) に調節する。次に直流増幅器の作動スイッチを入れ、その入力電圧が零になって電解電流が流れなくなるまで予備電解し、電解液中に混入した塩化物イオンを沈殿させる。これに試料塩化物イオン標準溶液一定量をピペット又はマイクロシリンジで加えると、指示電極間の電位差と外部加電圧装置の印加電圧との間のバランスが崩れて直流増幅器に入力電圧が与えられるから、それを増幅した出力電流で試料溶液を電解し、その電流を記録計で記録する。記録計の記録紙の送り速度は常に 2 cm/min とした。指示電極間の電圧と加電圧とが再度つりあい、直流増幅器の入力電圧が零になって記録計の指示がもとの零のところにもどったところが電解の終点であるから、そこで直流増幅器の作動スイッチを切り滴定を終了する。電気量の測定は記録紙の電流-時間曲線と、電流零のときの記録紙上の直線とで囲まれた部分の面積を、プランメーターで測定する方法によった。

空試験は試料標準溶液を作ったときに用いた蒸留水を、標準溶液保存用のびんと同型のびんに入れ、それを標準溶液と同じ状態に保存したものを、標準溶液と同量だけ電解液に加えて行った。ただし塩化物イオン量が数十 µg 以上のときは、空試験値はほとんど無視できた。

4 実験結果と考察

まず指示電極間の加電圧であるが、これは M/100 塩化ナトリウム標準溶液 5 ml を採り、2 で述べた指示電極と参照電極を用いて M/100 硝酸銀標準溶液で電位差滴定を行い、その滴定曲線の変曲点をわずかに過ぎた銀イオン微過剰のところの電位差を加電圧とした。著者らの場合は終点付近で電位差が 190 mV から 310 mV まで変化し、変曲点が 240 mV のところにあったので、加電圧は 250 mV とした。この電圧は数 mV 異なっても、一定でありさえすれば結果に影響はない。ただし、電極の種類や滴定の種類が異なるときは当然変えねばならない。

直流増幅器の増幅率と記録計の電流記録範囲の選定については、著者らの場合は増幅器の電圧増幅率は (25~56) 倍程度の、あまり大きくないところで使用した。特に塩化物イオンが数十 µg 以下のところでは、電圧増幅率を 25 倍程度の低いところにとり、記録計の感度を高くしたほうが、ノイズなどの影響がなくて定量が容易であった。なお記録計の感度が不足したときは、Fig. 1 の 1 Ω の抵抗器の抵抗値を大にしてもよい。このような条件は試料の塩化物イオンの量 (濃度) と、周囲のノイズを発生する装置などの状況により、あらかじめ多少の予備実験をして決める必要があった。

以上のようにして3で述べた方法により 1.77mg~1 μg の範囲の塩化物イオンを定量した結果は Table 1 に示したとおりで、満足すべき精度が得られた。ただし、0.89 μg の結果は、電流値も極めて微小で作図も困難であったので、一応の参考値である。このような場合は電解セルを更に小型にすればよいはずであるが、これより希薄な (1.1×10^{-6} M 以下) 濃度では塩化銀の溶解度から考えて、エタノールを加えてあっても無理であろう。

Table 1 Results of the determinations of chloride ion by the proposed apparatus

Cl ⁻ taken (μg)	No. of detns.	Cl ⁻ found (μg)	S_R (μg)
1770	7	1770	3.3
1062	6	1075	5.6
708	4	703	8.5
354	9	355	3.9
177	8	179	2.8
106	6	110	3.8
70.8	6	70.6	2.8
35.6	4	35.0	0.29
17.7	9	17.8	0.47
10.6	7	10.4	0.26
7.1	9	7.2	0.57
5.3	5	5.2	0.73
3.5	8	3.5	0.32
1.8	7	1.8	0.22
(0.89)	6	0.71	(0.11)

本法は指示電極対と電解用電極対を別にした電量滴定の方式によっているが、電解電流は滴定の進行とともに減少するから、本研究のように電流-時間曲線を記録して面積を測定するか、又は電量計を用いて電気量を測定する必要がある。しかし一般の定電位電量分析法の場合に比較して、指示電極が小さいため残余電流はほとんど無視でき、又電解セル内の電極の位置にも影響されないなどの特長があり、他の多くのものの滴定に利用できるはずである。

前述のように本方法は、高橋¹⁾の連続電量滴定装置に類似しているから、完全な連続分析装置として考えたときには外部発生法の導入がより便利な場合もあろう。しかしいわゆるバッチ式で多数の試料を分析する場合には、本法のような方式がかえって便利で取り扱いやすく、しかも標準試料や検量線が必要としない電量滴定法の特長を生かしたものになると考えている。

文 献

- 1) 高橋武雄, 仁木栄次, 桜井 裕: 本誌, **7**, 93, 98 (1958).
T. Takahashi, H. Sakurai: *Rept. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo*, **13**, No. 1 (1963).
- 2) 高橋 昭: 本誌, **8**, 661 (1959); **9**, 42 (1960).
- 3) K. Abresch, I. Claassen: "Die coulometrische Analyse", S. 112 (1961), (Verl. Chem., GMBH, Weinheim/Bergstr.).
- 4) 吉森孝良: 本誌, **23**, 1431 (1974).

☆

Instrumentation for microcoulometry by photo-coupled amplifiers and the application to micro-determination of chloride ion. Takayoshi YOSHIMORI*, Kaname YAMAMOTO**, Katsumi AIZAWA* and Hiromi SATO* (*Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo; **Hirama Lab. Ltd., 31, Tajiri-cho, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa)

A new type DC amplifier with a photo-coupler was constructed and used for the microcoulometric argentometry of chloride ion. The instrument was consisted of both the preamplifier for detection of the potential difference between indicator electrodes (Ag-AgCl electrode and SCE) in the cell and the power amplifier for supplying the electrolytic current to generate silver ion in the cell. Each amplifier was operated by different DC sources and the signal of the preamplifier was connected to the main amplifier by the photo-coupler. In order to control the current to be zero at the end point, the definite potential of inverse sign which had the same absolute value as that of the end point of the titration curve, was supplied between the indicator electrodes. When certain amount of chloride ion was added to the electrolyte containing potassium nitrate and ethanol, the potential difference appeared between the indicator electrodes. The current corresponding to the detected potential difference was used for the electrolytic generation of silver ion from the silver anode. The generation of silver ion was automatically controlled to be zero at the end point of the titration. In this method, the disturbance by the generating current to the accurate measurement of the potential difference between the indicator electrodes was well removed. Chloride ion down to 2 μg in 50 ml electrolyte could be determined by this method within 10% error.

(Received Nov. 29, 1977)

Keywords

Chloride ion
Coulometry
DC amplifier