報 文

(武田薬品工業株式会社研究所*) (昭和 29 年 7 月 19 日受理)

高 周 波 分 析 の 研 究 (第 1 報)

Heterodyne 方式による簡単な高周波分析装置

中 村 直 慎

Studies on High Frequency Analysis. I.

A Simple Heterodyne-Type Apparatus for High Frequency Analysis

NAOCHIKA NAKAMURA

(Reserch Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries Co.)

Heterodyne-type apparatus for high frequency analysis has various merits over so-called Dip-meter-type apparatus, although the latter is used generally for high frequency analysis in this country, especially for titration. When the change of frequency in Heterodyne method is the object of estimation, a stable amplification can easily be made and the accuracy is thereby increased. Besides the titration, it has an advantage to be used for analysis based on the change of dielectric constant. The author constructed a high frequency analyzer having merits of Heterodyne-type which can be handled with the simplicity of Dip-meter-type. General titration by this apparatus can be made with the same manipulation as in Dip-meter-type apparatus and highly accurate result is obtained, also, it can be utilized for the other purpose than titration.

(Received July 19, 1954)

高周波分析法は本邦でも昨今比較的普及し、各方面で独自の領域において実用化されているが、そうした装置のほとんどが発振 energy の変化を測定の主対象としたいわゆる、Dip-meter 型** のものに限定されているようである。その一理由として、この方式の装置は一般に構造が極めて簡単で廉価に自作できる特徴をもつ一方、Heterodyne 方式では通常 double beat 法***によって beat の周波数の測定をするため装置の構成、従つて取扱いが複雑となり実用的でないことが考えられる。しかし後者は周知のとおり、(1)増幅によって大出力を得ることが容易で、(2)動作の安定化が技術的に簡単にでき、(3)透電率測定が可能、等の利点があつてすでに West¹⁾ および Blaedel²⁾ 等が専ら Heterodyne 方式の装置を用いて高周波滴定その他の研究を行っている。著者は当工場における高周波分析装置としての実用価値を増加させるために構造の極度の簡易化に目標をおいて以下述べる簡易 Heterodyne 方式の装置を試作した。本装置使用による実験の結果、同方式の長所を充分発揮できるものであることを認めた。

試作装置の構成

本装置は beat の周波数を電流計によって直接測定する方式である。第 1 図に示してあるように 2 個の発振器

の一方の grid 側に負荷として試料容器を挿入し滴定等を行う。ここで試料側発振器が基準発振器の 1/2 周波数で発振し得るよう回路定数を決めてある。簡単な混合、および検波によって前者の高調波より beat を得、更に一段の交流増巾を行う。次に矩形波発生回路を経て周波計回路に到らしめ整流出力で電流計を動かす。この周波数直示方式はすでに Blaedel 等の研究になる Differential frequency meter³⁾ の回路に利用されているのと同じ原理に基づく。

第 1 図 本装置の構成

第 2 図に装置の電気的回路を示す。部品はすべて容易に入手できる受信機用を使用し回路はできるだけ簡潔にした。全回路を 15 cm × 27 cm のシャーシに組み込み T₁, T₂ 関係の部分だけアルミ板で完全に遮閉した。電源および試料用の電極は別に設けて接続する。次に各ブロックの構成、動作について説明する。

A beat の産出回路

双 3 極管 T₁ を利用して Hartley 回路により 2 個の発振器を構成させた。相互の干渉を無くするために次の手

* 大阪市東淀川区十三四之町

** 発振管の plate または grid 電圧 (電流) を測定する方式。

*** 透電率の精密測定の一方法。oscilloscope と低周波発振管を用いて beat の周波数を求める。West Blaedel が高周波滴定に用いている。

第2図 回路図

T ₁	6 SN 7	C ₁₁	0.5 mF	R ₁₂	500 K
T ₂	6 SJ 7	C ₁₂	0.2 mF	R ₁₃	100 K
T ₃	6 SJ 7	C ₁₃	20 mF	R ₁₄	500 K
T ₄	6 SN 7	C ₁₄	20 mF	R ₁₅	250 K
X	1 N 34	C ₁₅	30 pF	R ₁₆	500 K
VC ₁	50 pF	C ₁₆	60 pF	R ₁₇	50 K
	max.	C ₁₇	120 pF	R ₁₈	10 K
VC ₂	5 pF	C ₁₈	600 pF	R ₁₉	50 K
	max.	C ₁₉	1200 pF	R ₂₀	50 K
VC ₃	10 pF	C ₂₀	20 mF	R ₂₁	10 K
	max.	R ₁	50 K, RF	R ₂₂	5 K
C ₁	200 pF	R ₂	20 K, RF	R ₂₃	30 ohm
C ₂	0.01 mF	R ₃	10 K	R ₂₄	100 K
C ₃	1 pF	R ₄	2 M	CC	cell (condenser type)
C ₄	0.5 mF	R ₅	500 K	L ₁	35 T, diam. 25 mm.
C ₅	100 pF	R ₆	100 K	L ₂	24 T, diam. 25 mm.
C ₆	1 pF	R ₇	20 K, RF	S ₁	1 pl., 2 pos., switch
C ₇	200 pF	R ₈	10 K	S ₂	1 pl., 5 pos., switch
C ₈	0.01 mF	R ₉	50 K, RF	M	WESTONE, Model 322, 200
C ₉	0.2 mF	R ₁₀	250 K, VR		micro-ammeter
C ₁₀	50 mF	R ₁₁	1 K		

段を講じた。すなわち、基準発振器の周波数 4.4 MC* に対し他方、試料用の発振器を 2.2 MC の基本波で発振させその第 2 高調波を利用して beat を生ぜしめる。VC_{1,2} の調節によって 2.2 MC ± 500 KC 変化ができる。

Heterodyne 方式では 2 個の発振器の間に引込み現象を起し易く低周波迄安定な beat を得るのは困難である。しかし本装置では L の値を相違させて両発振器の基本周波数をずらすことによって相互の干渉を容易に防げた。従つて極めて簡単な回路方式によって安直に組立てることができた。beat は数十 cycle 迄安定に求めることができる。

試料用電極には condenser 型を用いる。色々の形のものを使って見たが滴定にはその効果において大差ないようである。

* 4.4 MC の値には特別な意味がない。初めこの周波数の水晶発振子を使ったところ特別の長所を認めなかったもののちに Hartley 回路に改めた。しかし 10 MC 以上ではやや不安定となる。

** 電流計の感度。200 μA ではまだ高すぎるので感度をおとしかつ damping を良くするために挿入した。

両発振器の出力はそれぞれの陽極側より取り出してこれを T₂ の格子に加え混合、検波を行って beat 電圧を得る。

(2) 増巾回路

次段の矩形波回路を完全に動作させるためには beat 電圧の振幅を充分大にしておく必要があるので増幅部一段を設けた。普通の回路であるが特に周波数特性に考慮を払ってある。増幅器出力は S₁ の切換えで高声器 LS. にも導くことができるが、発振器の周波数の調整を可聴的にできて便利である。T₃ としてはここでは五極管(6SJ7)を使ったが三極管でも差支ない。

(3) 矩形波および周波計回路

直流電流計により beat 周波数を直示させるための回路であつて、一定容量の condenser に一定電圧の矩形波を加えた

ときの充電電流が周波数に比例することを利用している。

矩形波の発生は clipper 管, T₄ でなされる。T₃ で増幅された beat 電圧は二つの 3 極管部で半周期ずつ clipp されてほぼ完全な矩形波を得る。段間は周波数特性の改善ならびに簡単のため直接結合にした。次に一定容量の condenser, C₁₅₋₁₉ を経て整流器, X に到り正の半 cycle の部分より整流電流を得、負の半 cycle は condenser を短絡する。良好なる動作状態における各部の電圧波形を第 3 図に示した。整流器, X の出力は直列に接続した microammeter, M を流れ beat の周波数に比例した指示を得る。本器には M として Westone, Model 322, (200 μA) 電流計に 15 Ω の分流器**を附して使用した。M を流れる電流はまた C₁₅₋₁₉ の容量に比例するから S₂ でその値を選択することによって感度を変化できる。(周波数 range 切換え)

clipper 回路は振幅制限器として働くので増幅管, T₃ の入力電圧を適当に調節すれば一定範囲内の beat の振幅の変動に無関係に一定振幅の矩形波出力を得、安定な測定ができる。

電源部は受信機用の power trans. を主体に別個に組

T₄ の出力側

X の入力側

X の出力側

第3図 回路各部の電圧波形
1 KC および 500 c は cycle の各 range を設け S₂ でこれを選択する。低周波発振器を T₃ の grid に接続して最大 range における電流計の読みを測定した結果を第4図に示す。実際には o-cycle を中心に正負の読みを得られるが滴定の際には此の点を注意しなければならない。

第4図 beat 周波数に対する電流計の読み

B. beat 電圧変動の影響

T₃ の grid に低周波発振器より電圧を加え発振器の出力を変化させたときの電流計読みの変化の様子を第5図に示した。実験は 500 c/s range において 250 c/s の周波数で行った。曲線の平坦部すなわち 0.5~5 V の入力電圧の範囲では beat 電圧の変動の影響が殆んどない。従つて R₁₀ を T₂ の出力に応じて適宜調整し、後固定する。

C. 電源の変動の影響

幹線電圧の変化に対する電流計の読みの変化の様子を第6図に示した。曲線より分るとおり 90~110 V 間の変動においてはその影響が殆んど現われない。実験は 500 c/s range で約 300 c/s の beat によって行った。

D. 感度

感度を手許にある dip meter 型高周波滴定器^{4*)}と比較した。もちろん、厳密な測定は困難であるができるだけ同一条件で行うために電極および電流計は同一物を使

立てた。B 電源は 600V (C. T.) を両波整流した後 VR 1052 本 (直列) によって約 200V, D C を得た。各真空管のヒーターは power trans の 6.3 V タップに直接に接続して使用できる。

特性

A. 周波数の測定範囲

T₂~T₄ 回路の周波数総合特性は 50 KC 迄平坦であるが本器では安定度を考慮して最大 range を 20 KC とし、他に 10, 5,

第5図 beat 電圧に対する電流計の読み

第6図 幹線電圧に対する電流計の読みの変動

用し、電源電圧の変動に対する安定度のほぼ等しい状態で実施した。実験は水ならびに稀 alcohol 中に AgNO₃ 溶液を滴下して行ったがその結果得られた感度曲線は第7図のとおりである。本装置の感度は一般に甚だ良好であるが特に alcohol 性溶液において差違が著しい。また Heterodyne 方式の特徴として曲線中に極大を現わさない点も実際の滴定に当って好都合である。

第7図 感度 曲 線

- 0.1 N AgNO₃ を水 40 cc 中に滴下。
 - 0.1 N AgNO₃ を 40 % alcohol 40 cc 中に滴下。
- a 本装置, b dip meter 型滴定器による。

滴定実験

A. 中和法

一般の強酸、強塩基の滴定はもちろん弱酸、弱塩基の場合も一般に dip meter 型装置よりも良い結果を得る。通常 1/50~1/100 N 溶液を使用して行うが注意すべき

* 使用した dip meter 型装置は 3S4 による Colpits 型発振、6SN7 による直流増巾および真空管式 stabilizer の各回路より成る交流電源式である。滴定用電極は grid 側に、電流計は 6SN7 の両 cathode 間に接続、3S4 は B 電流で点火してある。

第 8 図

1. $8.6 \times 10^{-4} N$ HCl 35 cc を $10^{-1} N$ Na_2CO_3 で滴定 (NaCl $10^{-3} N$ 含有).
2. " " (NaCl 不含).
3. $1.5 \times 10^{-2} N$ NaOH (陳旧品, CO_2 吸収) 40 cc を $10^{-1} N$ HCl で滴定 (methanol 同量を混和).

ことは Blaedel 等がすでに述べているように Heterodyne 方式の特長として約 $10^{-4} N$ 以下の濃度で感度が激減することである。この場合は適量の無関係塩を添加すれば良い。二、三の例を第 8 図に示した。

B. 沈澱滴定

Cl^- , SO_4^{2-} , および PO_4^{3-} の各イオンをそれぞれ Ag^+ , Ba^{2+} , および UO_2^{2+} 規定液で滴定した結果を第 9 図に

第 9 図

1. 0.05 mM K_2SO_4 を 0.02 M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液で滴定 (NaCl 0.001 N 含有).
2. 0.002 mM KCl を 0.01 N AgNO_3 溶液で滴定 (KNO_3 0.001 N 含有).
3. 0.02 mM KH_2PO_4 を 0.05 M $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 溶液で滴定.

いずれも 50 % methanol 溶液として実施した。

示す。いずれも 40~50 % alcohol 溶液で行ったが、斯くすれば稀薄溶液でも meter の slip が殆んどない。 UO_2^{2+} による PO_4^{3-} の滴定は本装置使用により初めて実用的な結果が得られた。

C. 錯イオン反応による滴定

E. T. A. による Hg^{2+} および Zn^{2+} の滴定, Cl^- による Hg^{2+} の滴定は本装置の使用で好結果が得られる。第 10 図。E. T. A. による各種金属イオンの滴定において Hg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 等重金属は pH 5 で, Mg^{2+} , Ca^{2+} 等アルカリ土類は pH 7~1 で実施するとき最も感度が良い。

第 10 図

1. 0.02 mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ を 0.1 N NaCl 溶液で滴定.
2. 0.03 mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ を 0.1 M E. T. A. 溶液で滴定.
3. 0.01 mM ZnCl_2 を 0.02 M E. T. A. 溶液で滴定.

D. 非水溶液滴定

benzene-methanol, 或は酢酸溶媒による中和滴定においては通常電位差滴定に匹敵する結果が得られる。第 11 図。dip meter 型装置は主として溶液の電導の変化に反応するので ϵ の余り小さい溶媒では感度が悪いが、本装置によると大概の溶媒を用いて滴定ができる。

透電率の測定

液体の透電率の測定, 或は透電の性質を利用した分析に合理的に本装置を応用できる。この場合真空管の filament 電源に蓄電池の使用が好ましい。また容器の出し入れによる誤差を無くするために電極は容器に固定する (Cu または Sn 箔をはりつける)。検体の透電率 ϵ を概測するには ϵ 既知の物質に対する試料の Δf より求める方法, ならびに検体の電流計指示値と等しくなるように二種の液体を混合しその ϵ -混合率曲線より求める方法によるのが簡単である。逆に溶媒の混合率も亦容易

第 11 図

1. 0.016 mM. anthranilic acid (benzene-methanol, 35:10 溶液) を 0.1 N CH_3ONa (同溶液) で滴定.
2. 0.03 mM. quinine-HCl (水酢酸溶液) を 0.1 N HClO_4 (同溶液) で滴定.

に測定できる. 第 12 図は acetone-methanol, および benzene-methanol 系の混合率対周波数曲線である. これは必ずしも直線になるとは限らない (例えば ethanol 水) ので ϵ 測定のとときは直線を示す溶媒系を選ぶとよい. ϵ の差違が非常に大きいときは cell の容量を減らすよう微小容量を直列に入れる.

第 12 図

1. acetone-methanol
 2. benzene-methanol
- ϵ^D : $\text{CH}_3\text{OH} = 33.0$
 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = 21.4$
 $\text{C}_6\text{H}_6 = 2.3$

終りに本研究に終始御鞭撻を賜った当社, 研究所々長 桑田智博士, 部長渡辺厚博士ならびに主任研究員山岸正治氏に謹謝します.

文 献

- 1) West. P. W., Burkhalter T. S., Broussard L.: *Anal. Chem.*, **22**, 469 (1950).
- 2) Blaedel W. J., Malmstadt H. V.: *ibid*, **22**, 734 (1950).
- 3) Blaedel W., J. et al.: *ibid*, **24**, 450 (1952).
- 4) 昭和 28 年 4 月 6 日 薬学会 (東京) に報告.
- 5) 桑田勉著 溶剤, 76 (1940).

(三菱レイヨン株式会社本社*東大工学部総合試験所) (昭和 29 年 7 月 26 日受理)

ポリメチルメタアクリレート中の過酸化ベンゾイルの定量法 (第3報)

光 電 比 色 法

高 山 雄 二・土 井 絹 子

Determination of Benzoyl Peroxide in Polymethyl Methacrylate. III. Colorimetry

YUJI TAKAYAMA and KINUKO DOI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo and Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)

The preset report deals with a colorimetric method of determination as a series of preceeding report I and II. Detection of benzoyl peroxide (B. P. O.) by here to fore known methods was difficult when the content was small in amount. The following method has sufficient accuracy to answer for the purpose of detection to the limit of 0.001 % in practical operation. The method dealt with the determination of B. P. O. in monomer and the same principle was applied for polymers also. Since the coloration of B. P. O. in polymer by potassium iodide showed poor stability and was difficult to be determined, it was determined by heating at 45°C and stabilized by standing for 40 minutes. The presence of polymer or monomer had no effect on the determination. The state of distribution of B. P. O. in heat-treated polymer powder was investigated by this method and polarographic method, and the results by use of both of these methods showed good agreement. (Received July 26, 1954).

第1報第2報において, 過酸化ベンゾイル (B. P. O)

* 東京都中央区京橋

の分析法を述べて来たが, それにはそれぞれ特長があった. すなわち第1報ポーラログラフ法ではポリメチルメ