連続電量滴定装置の動作特性の解析*

高 橋 昭**

さきに報告した連続電量滴定装置は、自動制御部を含んだ装置であるので、動作条件が適当でないと記録が不安定になる。すなわちハンチングをおこして濃度不変の試料に対しても周期的に変動した記録結果を示し、安定な記録が得られない場合がある。そこでこの装置の動作特性を自動制御理論によって解析した。その結果、安定な記録を得るためには、電解電流変化速度および反応終点の検知電極部分の容量を小さくし、また発生用電解液および試料の流量を大きくすればよく、とくに流量の増加は効果的であることがわかった。実際にこれらの条件を種々変えて記録の特性を調べたが、解析によって得られた結果が実証された。

1 緒 言

前報¹にて、試作した連続電量滴定装置の原理、構造、測定例について報告したが、この装置は自動制御系を含んでいるので、濃度記録の安定性が問題となる。すなわち、動作条件が適当でないと、わずかな一時的な外乱でもハンチングをおこし、濃度一定の試料を測定しても周期的な変動を記録して安定な記録が得られない。この安定性については、滴定系を電気的な等価回路におきかえて検討された例があるが^{2)~4)}、本報では、この装置の動作特性を自動制御理論によって解析した結果について報告する。

2 自動制御理論による解析

この装置の構造および動作原理は前報¹で報告したとおりであるが、それにしたがって解析に必要なブロック線図を描き、伝達関数を求める。

さて記録の安定性を検討するには、ある一定値の定常状態にあった試料濃度が突然変化して他の一定値の定常状態に移った場合、装置の濃度記録がどのように追従するかを調べればよく、これはこの装置の自動制御系としての過渡応答を求めればよい。

いま、試料濃度を外乱と考えると Fig. 1 のようなブロック線図を得るが、次にその伝達関数を求める。

滴定セル中の混合液中の滴定試薬の濃度を C 、 C の目標値（通常反応の当量点に選ぶ）を C_0 とする。滴定曲線 Fig. 2 (a) を Fig. 2 (b) のように近似し、増幅器の gain を調整してその不感帯の幅を $2\Delta e$ に等しく

Fig. 1 Block diagram of titrator

Fig. 2 Titration curve and its approximation

できるものとする。すなわち

$$\Delta E \equiv E - (E_0 \pm \Delta e) = k_1 (C - C_0) \quad \dots \dots \dots (1)$$

k_1 は比例常数

いま平衡電動機の廻転速度、したがってスライダックの廻転速度が ΔE に比例するとすれば、電解電源電圧すなわち滴定試薬の生成量 q の変化速度も ΔE に比例することになる。すなわち

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \Delta E = k_1 k_2 (C - C_0) = KZ \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここに k_2 は比例常数、 $K = k_1 k_2$ 、 $Z = C - C_0$

* 連続電量滴定法の研究（第2報）

** 電気式化学計器研究所：東京都武蔵野市吉祥寺1578

ここで変数 t を複素パラメーター s に変換し, Laplace 変換をおこなうと, (2) 式は

$$sq = KZ \quad \dots\dots\dots (3)$$

となり, したがってこの部分の伝達関数 $G_1(s)$ は次のように表わされる.

$$G_1(s) = \frac{q}{Z} = \frac{K}{s} \quad \dots\dots\dots (4)$$

次に試料溶液中の被検成分の濃度を C_1 ノルマル, 試料溶液および試薬発生用電解液 (以下単に電解液と略記する) の流量をそれぞれ f_1, f_2 (ml/sec), 滴定セルの検知電極部の容積を V (ml) とする. 実際には試料と電解液はそれぞれ直接滴定セルに送入され, セル中で反応するのであるが, 計算の便宜上まず第1段階として試料と電解液とが反応し, しかるのち第2段階として滴定セル中に入り, 既存の C なる濃度の滴定セル中の液と混合するものと, 便宜上2段階にわけて考える. ただしこの間にむだ時間はないものとする. この最初の段階における試料と電解液との混合液中の滴定試薬の濃度 C' は

$$C' = \frac{q - C_1 f_1}{f_1 + f_2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

で示される. この C' なる濃度の液が容積 V なる滴定セル中の C なる濃度の液に加わって混合された時の濃度変化速度 dC/dt は

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C' - C}{V} (f_1 + f_2) \quad \dots\dots\dots (5)'$$

ここに C, C' は時間 t の関数であるが, 前と同様に変数 t を複素パラメーター s に変換し Laplace 変換をおこなうと,

$$sC(s) = \frac{C'(s) - C(s)}{V} (f_1 + f_2)$$

となり, この部分の伝達関数 $G_2(s)$ はつぎのように表わされる.

$$G_2(s) = \frac{C(s)}{C'(s)} = \frac{f_1 + f_2}{f_1 + f_2 + Vs} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(4), (5), (6) 式より Fig. 1 のブロック・ダイアグラムが完成し, 解析の基本となる関係式として,

$$C(s) = \frac{\frac{K}{s} \cdot \frac{1}{f_1 + f_2 + Vs}}{1 + \frac{K}{s} \cdot \frac{1}{f_1 + f_2 + Vs}} C_0(s) + \frac{\frac{-f_1}{f_1 + f_2 + Vs}}{1 + \frac{K}{s} \cdot \frac{1}{f_1 + f_2 + Vs}} C_1(s) \quad \dots\dots\dots (7)$$

を得る.

$t=0$ では平衡と考え, 試料濃度の単位ステップの変化による応答を求めるために,

$$C_1(s) = \frac{1}{s}, \quad C_0(s) = 0$$

とおくと, (7) 式は

$$C(s) = \frac{-\frac{f_1}{V}}{s^2 + \frac{1}{V}(f_1 + f_2)s + \frac{K}{V}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

なる形に整理される. したがってこの系の特性方程式は, (8) 式の分母を 0 とおき

$$s^2 + \frac{1}{V}(f_1 + f_2)s + \frac{K}{V} = 0$$

となるが, この特性方程式のもつ根の性質によってこの系の安定性を判別することができる. すなわち,

(1) 共軛複素根を有するとき, すなわち

$$(f_1 + f_2)^2 < 4KV \quad \dots\dots\dots (9)$$

なるときは, 不安定 (振動性)

(2) 二つの実根を有するとき, すなわち

$$(f_1 + f_2)^2 > 4KV \quad \dots\dots\dots (10)$$

なるときは, 安定

(3) 等根を有する時, すなわち

$$(f_1 + f_2)^2 = 4KV \quad \dots\dots\dots (11)$$

なる時は, 臨界状態と判定することができる註).

以上の結果から, 電解液および試料の流量 (f_1 および f_2), 電解電流の変化速度 (K), 検知電極部の容量 (V) が制御の安定性を支配する要素であることがわかる. すなわち濃度記録が不安定で振動的である場合には, f_1 または f_2 を大にするか, あるいは K または V が小になるようにすればよいことがわかる. しかし V を小さくするのは検出電極の大きさの関係から限度があり, また, たとえばスライダックを駆動する平衡電動機の減速比を大きくして電解電流の変化速度 K を小さくすると, 計器指示のおくれが大きくなって好ましくない. 条件式 (9)~(11) 式に示されているように, f_1 および f_2 は二次になっているので流量を増加するのがもっとも効果的であることがわかる. ところで, 試料の流量 f_1 を大にしても, 通常 $f_1 \ll f_2$ なので, $(f_1 + f_2)^2$ を大にする目的にはあまり効果がなく, また平衡電解電流が大となるが, 電流効率が 100% に保たれる電流値に上限があるので, 試料流量を増加しただけ測定可能範囲を狭める結果となるので好ましくない. したがって, 制御の安定性

をよくするためには、二乗で支配する流量のうち、電解液の流量 f_2 を増加させるのがもっとも効果的であるといえることができる。

註)

制御の安定性は、このように特性方程式の根の性質によって判定できるが、なおそれぞれの条件において $q(t)$ を求めれば次のようになり、応答の具合が一層よくわかる。(2) より

$$q(t) = K \int C(t) dt + Q \quad Q \text{ は積分常数}$$

$$C(t) = L^{-1}C(s) \quad L^{-1} \text{ は Laplace 逆変換の記号を示す。}$$

したがって

(1) $(f_1 + f_2)^2 < 4KV$ なる時は

$$C(t) = \frac{-\frac{f_1}{V}}{\sqrt{\frac{K}{V} - \frac{1}{4V^2}(f_1 + f_2)^2}} e^{-\frac{1}{2V}(f_1 + f_2)t} \sin \sqrt{\frac{K}{V} - \frac{1}{4V^2}(f_1 + f_2)^2} \cdot t$$

$$q(t) = \frac{-f_1}{\sqrt{\frac{K}{V} - \frac{1}{4V^2}(f_1 + f_2)^2}} e^{-\frac{1}{2V}(f_1 + f_2)t} \times \left\{ \frac{1}{2V}(f_1 + f_2) \sin \sqrt{\frac{K}{V} - \frac{1}{4V^2}(f_1 + f_2)^2} \cdot t + \sqrt{\frac{K}{V} - \frac{1}{4V^2}(f_1 + f_2)^2} \cos \sqrt{\frac{K}{V} - \frac{1}{4V^2}(f_1 + f_2)^2} \cdot t \right\} + q_0 + f_1 \dots \dots \dots (12)$$

(2) $(f_1 + f_2)^2 > 4KV$ なるときは、特性方程式の二根を s_1, s_2 とすると

$$C(t) = \frac{-f_1}{V(s_1 - s_2)} (e^{s_1 t} - e^{s_2 t})$$

$$q(t) = \frac{f_1 K}{V(s_1 - s_2)} \left(\frac{e^{s_1 t}}{s_1} - \frac{e^{s_2 t}}{s_2} \right) + q_0 + f_1 \dots (13)$$

(3) $(f_1 + f_2)^2 = 4KV$ なるときは

$$C(t) = \frac{-f_1 \cdot t}{V} e^{-\frac{1}{2V}(f_1 + f_2)t}$$

$$q(t) = -f_1 \left\{ \frac{1}{2V}(f_1 + f_2)t + 1 \right\} e^{-\frac{1}{2V}(f_1 + f_2)t} + q_0 + f_1 \dots \dots \dots (14)$$

これらの $q(t)$ を表わす式において、 q_0 は $t=0$ において平衡していた q の値であり、 C_1 が単位ステップだけ変化したときは、(12), (13), (14) 式の第1項で示されるように、それぞれの条件に応じて単調に、あるいは振動しつつ新たな平衡値

$$q_0 + f_1$$

に近づくことを示している。ここに (12), (13), (14) 式の第3項は $\Delta C_1 \cdot f_1$ であるが、 C_1 の単位ステップの変化を考えているので、 $\Delta C_1 = 1$ となってこれらの式の第

3項は f_1 となっている。

3 安定性の実験結果

上述の解析によって、記録の安定性を支配する要素ならびに条件が理論的に得られたわけであるが、実際にこれらの諸要素を変化させて過渡応答を求め、安定性を調べた。

変化させた要素は、電解電流の変化速度 K と電解液の流量 f_2 であり、他は一定に保って実験をおこなった。実験に使用した装置は平衡電動機の廻転をスライダックの廻転に結合する歯車の歯車比が $1/20, 1/30, 1/60, 1/120, 1/180$ に交換できると同時に、スライダックの前にトランスがあって、タップの切換ができるようになっており、スライダックの入力電圧が変えられるようになっているので、電解電流の変化速度を変化させる場合に、平衡電動機とスライダックとを結合している歯車の減速比を変えるだけでなく上記のトランスのタップも切換え、スライダックの入力電圧の切換えによっても電解電流の変化速度を変えて測定した。

測定試料としては、 $0.05N$ 硫酸を使用し、その流量は約 0.33 ml/min 、電解液として約 $0.1N$ 食塩水溶液を使用し、この電解還元によって生ずるアルカリによって滴定した。検知電極としては内部液 $\text{pH } 2$ のガラス電極と、飽和甘汞電極とを使用し、ガラス電極の構造は前報りに報告したものと同様である。検知電極部の容積は約 2 ml 、設定値としては 330 mV (したがって $\text{pH} = 7.6$) に選んだ。設定 pH 値が 7.0 より大きくなっているのは、安定度 (ハンチング) の状態を零点においても調べるため、零点でハンチングをおこなっても、記録ペンが左端にぶつからないように零点における平衡電流を若干大きくとったためである。

まず最初に増幅器入力と平衡電動機の廻転速度との関係を求めた。増幅器の配線図は Fig. 3 に示す。増幅器の入力へはポテンシオメーターで電圧をあたえたが、入力抵抗で廻転速度が異なり、入力抵抗が大きいと同じ入力電圧に対しても廻転速度が小となる。この場合は検知電極として用いるガラス電極は数十 $\text{M}\Omega$ の抵抗をもっているもので、ポテンシオメーターと直列に $50 \text{ M}\Omega$ の抵抗を入れ、実際の測定時に近い状態で平衡電動機の廻転速度を求めた。その関係を Fig. 4 に示す。増幅器のゲインを種々変化させて廻転速度を測定したが、ゲインをしばると同じ入力電圧でも廻転速度がおそくなって記録の安定性を増す効果があるが、同時に起動電圧が大きくなり、計器指示に遊びが出てくることがあるので、フルゲインで実験をおこなった。

Fig. 3 Circuit diagram of amplifier

R ₁	10 MΩ	R ₇	3 MΩ	R ₁₃	500 kΩ	C ₁	0.01 μF	C ₇	0.5 μF	C ₁₃	4 μF	C ₁₉	0.5 μF
R ₂	10 MΩ	R ₈	500 kΩ	R ₁₄	210 Ω	C ₂	0.01 μF	C ₈	0.05 μF	C ₁₄	10 μF		
R ₃	10 MΩ	R ₉	500 kΩ	R ₁₅	50 kΩ	C ₃	0.005 μF	C ₉	100 μF	C ₁₅	10 μF	V ₁	6C6
R ₄	20 MΩ	R ₁₀	2 kΩ	R ₁₆	30 kΩ	C ₄	0.005 μF	C ₁₀	0.5 μF	C ₁₆	20 μF	V ₂	6SJ7-GT
R ₅	20 MΩ	R ₁₁	1 MΩ	R ₁₇	3 kΩ	C ₅	0.01 μF	C ₁₁	0.1 μF	C ₁₇	20 μF	V ₃	6V6-GT
R ₆	10 kΩ	R ₁₂	250 kΩ			C ₆	100 μF	C ₁₂	100 μF	C ₁₈	2 μF	V ₄	6X5-GT

Fig. 4 Relation between input voltage of amplifier and rotation velocity of balancing motor

●: Full gain ○: 9/10 Full gain △: 4/5 Full gain
 ×: 7/10 " □: 3/5 " ⊙: 1/2 "

上記のような条件下で、電解電流変化速度と電解液流量を種々変えて蒸留水と 0.05*N* 硫酸を交互に滴定装置にみちびき、試料濃度が変化した時にどのような経過をたどるかを記録させた。Fig. 5 は得られた記録の結果である。

なお、この装置の記録計のペンは、スライダックの摺動片と連動しており、電解電流のかわりに電圧をもって濃度の尺度としている。したがってスライダックの一次

側に入っているトランスのタップを切換えることにより記録計のスケールの **span** が変わるので、同一の電解電流に対応する記録ペンの位置が変わってくる。Fig. 5において、蒸留水と $0.05N$ 硫酸とのみ測定しているが、平衡電解電流はそれぞれ不変であるのにもかかわらず記録紙上の記録の平衡位置が異なるのはこのためである。Fig. 5の記録例では、電解液の流量ごとのグループにまとめ、電解電流変化速度の速い方から左から右へ並べた。各記録例において、(1) は電解液流量 (ml/min)、(2) はスライダックの入力電圧 (V)、(3) は平衡電動機とスライダックとの結合の減速比を示してある。なお、(2) = 150V 、(3) = $1/60$ の場合を 1 として電解電流変化速度を相対的にあらわした数値を (4) に記してある。

これらの記録結果を比較してみると、たとえば電解液流量が 9.5 ml/min の場合はスライダックの入力電圧 80 V 、減速比 $1/30$ の場合 (Fig. 5 No. C-1)、また電解電流変化速度がその $2/3$ の場合 (Fig. 5 No. C-2) でも振動は収斂しないが、電解液流量を 23 ml/min とするとすみやかに収斂し、さらに電解電流変化速度が2倍になっても収斂する。

更に電解液流量を40 ml/minまで増加すると3倍以上に電解電流変化速度を速めても収斂することがわかる。また同じ電解液流量では、電解電流変化速度を小さくす

Fig. 5 Indicinal response under various

- A Group: Flow rate of electrolyte solution for generation of titrant
 B Group: Flow rate of electrolyte solution for generation of titrant
 C Group: Flow rate of electrolyte solution for generation of titrant
 (1) Flow rate of electrolyte solution for generation of titrant (ml/min)
 (3) Gear ratio of slidac (4) Relative rate of change of electrolysis

conditions

= 40 ml/min
= 23 ml/min
= 9.5 ml/min

(2) Input voltage of slidac
current

るほど速かに収斂することが、Fig. 5のA, B, Cそれぞれのグループの記録結果からわかる。すなわち前記の理論で示されたように、電流変化速度が小なるほど、また電解液流量が大なるほど、ハンチングがすみやかに収斂し、安定性がよいことが非常によくあらわれている。とくに流量が安定性を大きく支配することが理論的な解析をおこなった結果から

予想されたが〔式(9), (10), (11)〕, このことはFig. 5に示されているように実験的にも裏づけられた。式(9)~(11)によれば、流量40 ml/minの場合は、電解電流変化速度を流量23 ml/minの場合に比し、 $\{(40+0.33)/(23+0.33)\}^2=3$, すなわち約3倍に増しても同一の安定性を示すはずである。そこでB-3とA-3は同様な特性を示すはずであり、またこの場合は比較的良好に一致している。同じような考え方からC-4とB-2など、等価的な組がいくつかあるが、必ずしも同様な特性をあらわさないものもある。これは、自動制御理論にもとづく解析をおこなったさいにむだ時間を0としておこなったこと、また仮定として立てた条件(1), (2)からのずれなどがあるためと考えられる。実際にはむだ時間の存在は避け得ないが、しかしむだ時間を導入すれば解析的に解くことが不可能となるために省略したものである。

4 結 論

連続電量滴定装置によって安定な記録を得るために、一、二の条件を仮定し、自動制御理論にもとづいて解析し、安定性を支配する要素と条件とを求めたところ、安定な記録を得るためには電解電流の変化速度、検知電極部の容積、試料および電解液の流量を適当に選ぶことが重要であり、とくに流量を大きくすると効果的であることがわかった。

終りに本研究をおこなうにあたり、種々御指導を賜った東大生産技術研究所高橋武雄教授、東大航空研究所仁木栄次助教授、東大工学部西野治教授、電気式化学計器研究所山下照副社長に深謝の意を表する。

なお本研究の研究費の一部は、通産省応用研究補助金によっておこなった。

(昭和32年4月、日本化学会第10年会にて講演)

文 献

- 1) 高橋 昭：本誌, 8, 661 (1959).
- 2) P. A. Shaffer, R. J. Smith, J. A. Brockman: *Anal. Chem.*, 20, 1008 (1948).
- 3) 山本啓太, 高橋 昭, 山下 照：計測, 5, 347 (1955).

- 4) 高橋武雄, 仁木栄次, 桜井 裕: 本誌, 7, 98 (1955).

☆

Analysis of operating condition in automatic continuous coulometric titrator. (Studies on automatic continuous coulometric titration. II.) Akira TAKAHASHI (Denkishiki Kagaku Keiki Kenkyujo)

In the automatic continuous coulometric titrator the sample solution, which is fed into a titration cell with a constant flow rate, is titrated with an electrolytically generated reagent, and electrolysis current is so controlled that the mixture of sample solution and said reagent is maintained at the end point of reaction by means of an automatic control system.

To obtain a sufficiently stable recording of

electrolysis current, the operating condition of the many factors involved in the titrator must be selected.

The character of the system was analyzed by applying the theory of automatic control, and the operating conditions of relating factors were studied. The rate of change of electrolysis current, the volume of sensor electrode part, the flow rate of sample solution and that of electrolyte solution were found to be important factors. Especially, the increase of flow rate of solution was most effective to obtain a stable recording of electrolysis current.

The experimental data gave the same result as derived from a theoretical analysis.

(Received May 21, 1959)

分光光度計による鉄鋼中の微量ビスマスの定量

渡 辺 四 郎*

鉄鋼中の微量ビスマスの定量が要望され種々研究した結果、主成分である鉄を第二鉄とし濃塩酸溶液で酢酸アミルにより抽出して微量ビスマスよりのぞき、抽出残液を硫酸にて蒸発乾固し塩酸を除き、硫酸酸性 6.5N にてヨウ化カリウム溶液を加えてビスマスをヨウ化物とし過剰のヨウ素を次亜リン酸ナトリウム溶液にて還元し、ヨウ化ビスマスをイソアミルアルコールで抽出し、波長 450 m μ における吸光度を測定してビスマスを定量する。このような方法により種々の実際試料を分析した結果、0.001% 程度のビスマス含有試料でも簡易に定量することができた。

1 緒 言

最近球状黒鉛鉄の研究が進むにしたがい、ダクタイル鉄用原料鉄鉄による黒鉛球状化が微量の元素の存在によって大きく影響されることが明らかとなった¹⁾。この微量元素の一つにビスマスがある。しかし現在までに鉄鋼中の微量ビスマスの定量法に関する報告が見られない。ビスマスをヨウ化物とし、これを有機溶媒で抽出し光度法により定量する Haddocks²⁾、後藤、鈴木ら³⁾の報告をもととして鉄鋼中のビスマスの定量法を種々考究した結果、主成分である鉄を塩酸酸性溶液で酢酸アミルにより抽出除去し、微量ビスマスを硫酸酸性にてヨウ化物とし、これをイソアミルアルコールにて抽出し、波長 450 m μ における吸光度を測定しビスマスを定量する。このような分析方法により種々の実際試料を定量し、0.001% 程度の試料にても精度は良好でありまた操作も簡易であった。

* 富士製鉄株式会社釜石製鉄所研究所：釜石市釜子町

2 試薬および装置

2.1 試 薬

- (1) 硫酸溶液：特級品を用い (2+5) 溶液とした。
- (2) ヨウ化カリウム溶液：1級品を用い 10% 溶液とした。
- (3) 次亜リン酸ナトリウム溶液：特級品を用い 25% 溶液とした。
- (4) イソアミルアルコール：1級品を蒸留して用いた。
- (5) 酢酸アミル：1級品を用いた。
- (6) ビスマス標準溶液：金属ビスマス (99.99%) 0.10 g を硝酸 (1+1) 10 cc に溶解し水で 1 l とする。溶液 1 cc はビスマス 0.10 mg を含有する。
- (7) 硫酸第二鉄溶液：電解鉄の一定量を硝酸で溶解し煮沸して亜硝酸ガスを除き、硫酸を加えて白煙とし、冷却後水にて塩類を溶解し希釈して 0.10 g Fe/ml とする。