203. 榊井雅一郎, 嘉村祐一: 高周波容量分析

Masaichiro Masui and Yuichi Kamura: High Frequency Method for Volumetric Analysis.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo*)

高周波発振器が透電率の測定に用いられてから約 40 年になるが, 分析に應用される様になつたのは比較的新しいことで, 1946 年 Jensen, Parrack¹⁾ によつて始めて詳しく高周波滴定法が報告された. 爾後各方面でこの種の研究が進められ, 今日相当種々の方式が報告されている. この方法の特色は指示薬を使用せず又電極を溶液中に挿入せず, 單に滴定容器を回路の一要素として設置し, 裝置を一度調節すれば後は普通の滴定の如くに操作して電流電圧或は周波数の変化を滴加容量数に対して目盛してグラフを画いて滴定の終点が求められる点である. 故に適当な指示薬がみつからぬ反應, 電極の適当なものがないとか滴定中に電極が汚損されて用をなさなくなるとか不正確になる等の如き場合の容量法滴定に好都合である. 唯, 欠点としては発振器の感度と安定度が平行しないこと, 周波数によつて滴定される溶液の適當濃度が限定されることとが挙げられている.

実験の部

発振器の同調回路中に置かれた物質の電氣的要素即ち導電率, 透電率の変化は発振器の発振周波数, 発振電流及び陽極直流電流に変化を及ぼし後者の変化を測定する事に依り前者の変化を把握することが出来る. 我々の扱つたものは UX 12A を発振管として用いた tuned plate-tuned grid 回路の陽極電流の変化を μA メーターで直読する方式である (第 1 図). 始め周波数の変化を測定する方式を考えたが, 之は裝置が複雑で高價なので前者を

Fig. 1

採用した. Jensen, Parrack の方法には幾多の欠点があるので二三の改良を行つた. 即ち彼等は coil L, condenser C の関係 L/C を甚だ小にとつてゐるが之は Q を小ならしめ感度の点で頗る不利である. 我々の回路では此の比を出来る丈大にして感度を上げ極く一般の UX 12A にても充分測定出来る様にした. 彼等の回路の不安定さの原因の一つは周調曲線上の発振特性を把握せず曲線上の全域を利用した事にある. この特性は第 1 図で C_1 大なるものを使用している限り到底把握できない. C_1 を小にし更に C_1' なる微細調整用容量を附して測定するに陽極電流の変化と共に感度が変わる (第 2 図). 又回路そのものの性質から, 彼等が述べている様な発振停止した場合 C_1 を調整する事によつて再び発振せしむれば平行移動することになるといふ事は疑問である. 即ち少くとも

* Bunkyo-ku, Tokyo.

1) Jensen, Parrack: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 595 (1946).

Fig. 2

に到る。更に透電体損の変化は以上の変化を一層大ならしめている。此の回路は発振器及び周波数測定器として一ケの真空管を二重に使用して居り、資材調整の点より有利であり更に測定が直読的に行い得る為実用価値の高い回路である。

感度上昇 (1) Q を大ならしめる事 陽極側の R が測定の対象の一つとなる為 R を極力小にする事は無意義で従つて一定周波数の Q を大ならしめる為に下式* より明かに様に L/C を大ならしめた。但しシールドできる周波数以内に於てこの為感度を極めて高くし得た。(2) C_3 の調整 増巾度が低下し過ぎて発振を停止しない範囲に於て①及び②のカップリングを疎にするを要する。 C_3 はコイルを動かさずカップリングを変化し感度を調整する。(3) 同調曲線上の働作点の選び方による感度上昇 ①②の同調周波数が離れる程感度が高い。従つて増巾が低下し発振停止しない程度に両方を引離す。その最良の点を C_1' の微細を調整によつて行う。(4) 測定法による感度上昇 陽極電流の変化に無関係な base を取除けば一段と精密に読みとり得る。図の如く逆電圧を加え R_{2-3} の抵抗を調整する。 μA メーター M^3 の内部抵抗が比較的高かつたので E を大にして R_{2-3} を大ならしめ感度を増した。(5) 濃度を適当に選ぶ 資料溶液の濃度は後述の如く甚だ興味深い変化を濃度対感度曲線に示す。之を適当に選ぶことが感度を大にする為に必要である。

Body effect L_1 に対する透電率、導電率の変化には極力鋭敏ならしめている為 body effect 甚しく、シールドなしには到底実験不可能である。全体を金属のケースに収め滴定容器を入れる穴を開け C_1' 調節のみを外部より操作できる様にした。ケースの2箇所をアースに接続した。30 Mc より短波長では格段とシールドが困難となる。容器挿入穴は容器に沿つて上下にシールド板を配置した。choke coil も要所々々に入れた。陽極側は勿論 filament の choke も甚だ有効である。

Fig. 3

液面の影響 滴定中滴加液による全溶液の増量は液面がシールド板の下方面にある時はその影響が甚だ大である(第3図)。又この範囲では溶液の攪拌による液面の波動も影響する。第3図曲線上その影響のなくなるとより以上の液面の高きに於て行くと具合がよい。

電源・配線等 電源は容量の大きい良質のバッテリーを用いるべきである。外線を用いると他所からの影響が意外に大きく測定不能にさへなる。配線は振動々揺に対して変移しない様出来る丈しつかりと行うことが肝要である。又 variohm は特に良質のものを用いぬと不安定の大きな原因となる。

濃度と感度 溶液の透電率導電率の変化がその濃度に應じて変化する場合にこの滴定は可能なのであるからその様な範囲の濃度で滴定が行われなければならない。蒸留水に電解質溶液を加えて行くと甚だ興味深い曲線を呈し、之によつて適当濃度を知ることが出来た(第4図)。この極大の出来る理由は次の如くである。即ち蒸留水より始まつてこの極大に到る迄は、この液体は甚だ稀薄であり透電体としての性質の方が導電体としての性質より強く、従つて導体としての溶液に生ずる過流の作用が coil の inductance L を減少せしめるが、それより大きく coil の線間に存在する capacitance C を増大せしめるのである。故に極大部より左側では容量的な変化であり、右側では傳導的な変化である。感度は容量的なものの方が遙かに大であつて実験側からも知れるであらう。但し容量的な方は測定出来る濃度が甚だ稀薄であつて不便であるが、傳導的な方はその点割合濃度が高くて測定できる。周波数を高

$$* Q = \frac{\omega L}{R} = \frac{1}{\omega CR} \quad \text{而るに} \quad \omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{故} \quad Q = \frac{1}{R} L \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$$

Fig. 4

- I. n-HCl を 100 cc の水に加えた時の曲線 頂点は約 0.001 n
 II. n-Na₂CO₃ を 100 cc の水に加えた時の曲線 頂点は約 0.005 n
 III. n-NaOH を 100 cc の水に加えた時の曲線 頂点は約 0.003 n
 (0 より A 点迄大約 1000 μA 位の変化がある)

Fig. 6

Fig. 8

Fig. 5

Fig. 7

- I. 約 0.1 n KCN 10 cc を 0.1 n AgNO₃ (F=0.997) で滴定 A=4.6 cc B=9.33 cc
 II. 蔞酸 0.1285 g を 0.1 n NaOH (F=1.186) で滴定 C に於ける誤差は +2.2% D では +1.7%
 III. 蔞酸 0.01285 g を 0.1 n NaOH (F=1.186) で滴定 E に於ける誤差 +0.58% F では +1.2%

めれば透電体に属する範囲が広がりこの極大の位置は更に右方即濃度の高い方にずれて行き、容量的変化の領域を押し広めることが出来る。上述の透電的或は導電的という変化の証明として coil の中に木片、ガラス等透電体を挿入すればプレート電流は上昇するのみであるが、太いアルミ管、ネズ廻し等余りに細くない導電体を挿入して行く時、初め少しプレート電流は上昇するが更に挿入すれば下降し始める。以上より明かな様に、極大部の左側か右側かにより滴定線の凸凹が逆になる (第5図)。又極大部附近の濃度に於て滴定すると、滴定曲線は複雑になるから避ける方がよい。しかし曲線の出来方からこの場合でも終末点を知ることの可能な場合もある (第6図)。

Fig. 9

- I. 0.1 n H_2SO_4 ($F=1.105$) 5.0 cc を 0.1 m KMnO_4 各 2.5 cc, 5.0 cc 共存下 0.1 n NaOH ($F=1.503$) にて滴定 誤差 <0.05 cc
- II. 0.1 n NaOH ($F=1.503$) 4 cc を 0.1 m $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5 cc 共存下 0.1 n HCl ($F=1.015$) で滴定 誤差殆どなし
- III. 0.1 n H_2SO_4 ($F=1.105$) 5 cc を 0.1 m $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5 cc 共存下 0.1 n NaOH ($E=1.503$) で滴定 誤差殆どなし

材料費もこの種装置中最低で最も簡単であろう。かの周波数計を用いる如きものよりは後者の点で大きな利点がある。又従來の研究者が閑却していた感度と濃度との問題を明瞭になし得たものと思う。そしてこの問題の把握が出來れば、本分析法は従來の分析法に遙に優つた能力を有することが出来るものである。

本研究に御指導を賜つた石館先生に衷心より感謝の意を表す。

Summary

Volumetric analysis in which the end point is given by high frequency has become the object of interest. The authors devised and prepared an apparatus, using a very common vacuum tube, UX-12 A, which was simple as well as stable and sensitive. It was chiefly an improvement on the method of Jensen and Parrack. The mechanism of the loading effect that makes up the principle of the titration method, was assumed to be caused by the capacitative and conductive properties, and the utilization of these properties were shown to be most important. From these facts, the relationship between the concentration and sensitivity, or concentration and frequency becomes apparent. This method, as long as it does not interfere with titration reaction, is not affected by the occlusion of any foreign matter. It follows, therefore, that neutralization titration in the presence of KMnO_4 or $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, which is hardly performed by other means, can correctly be estimated by this method.

(Received December 1, 1950)

第4図の曲線が右方で緩上昇しているのはスリップの爲でこれを除いた状態では緩下降或は水平になる。

測定例 n NaOH の HCl による中和は前記の通りである。KCN を AgNO_3 で滴定すると2個の折点が明かにとれるが、稀酸の様な弱酸を NaOH で滴定したものでは終末点附近があまり明瞭でない。容量的変化の領域を用いると割合明瞭に出る(第7図)。之に反し、磷酸を NaOH で滴定すると、第1の当量点は極めて明瞭に出るが第2殊に第3当量点は極めて認め難いか全く認め得ない(第8図)。中和滴定に於て被滴定液中に強酸化剤たる過マンガン酸カリが存在する時、又重クロム酸カリが存在する時もそれ等が全然無いと同じ如く滴定を遂行し得る(第9図)。第8図Iに於てAは実線を示す曲線より外れているが、点線の如くAを通つて曲線を描き交点を求めると誤差は一層小さい。我々の実験ではこの様に一般に得られた点を忠実にたどつて画いた曲線より求めた方が誤差は小さかつた。上例からも分かる様に反應に無関係な電解質の共存は、特にその濃度が高過ぎて感度曲線(第4図の如き)上、都合の悪いところに来ているのでなければ全く妨害されない。又若しその様な場合には單に溶媒で薄めて濃度を下げてやりさえすればよい。尙滴定を行うに當つて被滴定液の温度が周囲の coil 等と平衡せぬ時はプレート電流のスリップが起り誤差の原因となるが、暫く放置して安定後に滴定を行うと結果がよい。尙この効果を減ずる為 coil 内側にボール紙を廻らしたら非常に具合がよかつた。但し感度は多少落ちる。以上の滴定は資料を容器に入れた後液面を適當にする為約 100 cc の蒸留水を加えて行つた。滴加液量は滴定容器内の液量に比し大して問題とならないから總ての滴定を容量的な変化の領域に於て 0.01 n の液で滴定すれば更に誤差を小さくすることが可能である。併し之は未だ実験していない。

結論 以上の如く我々の装置は Blaedel & Malmstadt²⁾等の報告にも拘らず極めて安定で鋭敏であるばかりでなく、