364. 榊井雅一郎, 佐用博照: 定電位電解法の研究 (第 1 報) 計数微量電量計及び
その銅, 鉛, カドミウムの電量分析への応用

Masaichiro Masui and Hiroteru Sayo: Controlled Potential Electrolysis. I.
Counter Millicoulometer and its Application to the Coulometric
Determination of Copper, Lead, and Cadmium.

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka*)

定電位電解法を定量分析と組合わせ微量分析に応用する目的で種々検討を行つた。この目的には装置の高価でないこと、操作の簡易であること、しかも定量誤差の少ないことが望まれる。そこで Lingane¹⁾ の報告を参考にし、酸素水素電量計を種々試作検討したが、直流電力増巾器を用いることなく直接測定を行う場合、数クーロン更にコンマ以下のクーロン数の測定には容易に使用し得なかつた。0.001 クーロンを測定出来るという水素電量計²⁾ も報告されているが、極微量の電解発生気体を正確に測定する操作ははなはだ困難の様に思われる。その他滴定電量計³⁾、毛細管水銀電量計⁴⁾ 等考慮したが、結局将来の目的を考え併せて、マイクロアンペア以下の電流でも充分作動しかつ簡単に広い電流領域にわたつて使用可能であると思われる電子管式クーロメーターを採用し、しかも入手容易な材料で作り得ることを条件とした。Bogan⁵⁾ 等は精巧な装置を作つてゐるが特殊な積分リレーを要するからわれわれには製作出来なかつた。また青柳等⁶⁾ はよい直線性を有する電圧積分回路を發表しているが、長時間にわたる測定には不向でありかつ相当複雑で高価となる。Kramer⁷⁾ はサイラトロンを使用し特別な部品を使用しない簡単な装置を組立てその成績は驚く程優秀なことを報告している。そこで我々もサイラトロン 884 相当管 T 66 G-GT を使用したのみで他は全て同様の装置を組立て試験したところ、予想に反しその成績は全く思ひなかつた。すなわち 6J7, 6SJ7 また 6SH7 のごときシャープカットオフと称する真空管でさえもそのカットオフ部分のシャープさは比較的のもので相当彎曲しており特別な工夫することなしには彼等の報ずるとき直線性は得られなかつた。われわれはこの点に改良を加へ 6J7 のカットオフ部分を避け出来るだけ直線部分

Fig. 1. Circuit Diagram for Oscillator of Millicoulometer.

を使つて働かせしめる様にし或いはこの部分の電流を補償するとき回路を組立てることにより始めて入力電流カウント数間の直線性を得た。ただし、入力電流零の時のカウント数を 0 にしてそこから直線的に電流とカウン

* Kitatoneyama, Toyonaka-shi, Osaka.

1) J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1916(1945).

2) K. Fischbech: Z. anorg. allgem. Chem. **148**, 97(1925).

3) J. J. Lingane, L. A. Small: Anal. Chem. **21**, 1119(1949).

4) 山田: 分析化学 **3**, 216(1954).

5) S. Bogan, L. Meites, E. Peter, J. M. Sturtevant: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1584(1951).

6) 高柳, 宮脇, 室田, 和田: 電通誌 **37**, No. 10(1954).

7) K. W. Kramer, R. B. Fischer: Anal. Chem. **26**, 415(1954).

ト数を比例上昇せしめることは不可能となつた。すなわち入力電流零でも或る程度カウントしており、これをバックグラウンドとして後でそれに測定時間数を掛けて差引く方法をとらねばならなかつた。然るにサイラトロンは働作が不安定であり、国産一流メーカー品の新品を用いても長くて約三週間、短いもので数日内に放電状態が不規則となつて十分にコンデンサーの荷電量を放電し終らない中に放電が止り次のチャージが始まる様になる。このため予期せぬ計数増大を招いた。そこでわれわれはサイラトロン発振器よりも安定で長時間変化せず寿命の長いブロッキング発振器の応用を考え、種々試作検討の結果 Fig. 1 の回路により一応目的に適うものを得た。Fig. 1 の R_g なる抵抗に電解電流を流すと R_g 両端に現われる電圧変化は 6SJ7 のグリッド電圧変化となりそのプレート電流を変化させる。これが発振回路の一要素となつているから relaxation oscillation はそれに依りて変化するわけで、この際本回路では電流と発振周波数が出来るだけ広い範囲にわたつて直線関係にある様にした。電池も別個の電源も使用せずに行うため図のごとくなつた。通常ブロッキング発振回路は周波数を変化せしめ得ても上記のごとき直線性は得られないから直ちにクーロメーターの回路として使用出来ない。この点われわれの回路には重要な特色がある。また簡単な回路であるから経費も少ない。電源は交流を用いたため鉄共振トランスで交流を安定化し、更に B 電源は真空管式定電圧電源⁹⁾ より供給した。Fig. 1 の out put に録数器を結合すればよいが、市販の電話用度数器の中古品で四桁のものが安価に入手出来たので Fig. 2 のごとくして用いた。最高約 500 カウント/分 迄作働し得たが、安全なのは四百数十カウントであつた。クーロメーターの直線性は Fig. 3 に示すごとく 120~380 カウント/分 で直線であり、400 カウント/分 では約 1% カウントが多くなつていた。Fig. 3 は R_g に約 5 k Ω を用いた場合であり、この時は R_g に流れる電流 0~1.1 m. amp. にわたつ

Fig. 2. Circuit Diagram for Counter of Millicoulometer

Fig. 3. Linearity Check of the Instrument

てカウントは電流に殆んど完全に比例した。それ以上ではプラス誤差が増大する。故に R_g を任意に選択して 6SJ7 のグリッドにかかる電圧が常にカウント数を上記範囲内に保つ様にするればこの直線部分の大きさを希望する電流領域に持ち来ることが出来るわけである。例えば 5 M Ω の抵抗を用いると 0~1.1 μ amp でこの関係になることになる。もつともあまり大なる抵抗ではグリッド電流やリーク等の影響により必ずしも計算通りには行かないことに注意せねばならない。装置を充分ウォームアップさせれば再現性ははなはだよく通常 0.2% 以下**であつた。

銅、鉛及びカドミウムの電量分析 Lingane¹⁾ は既に数十ないし数百ミリグラムの量の銅、蒼鉛、鉛をそれぞれ別個に定電位電解により酸素酸素クーロメーターを使用して定量しており鉛の若干例をカドミウム共存時に定量している。然し彼の方法で μ g 単位に於いて定電位電解電量分析法が可能か否かは不明である。そこでわれわれのクーロメーターを使用し μ g 量の銅、鉛、カドミウムの分離定量を試みた。酸性酒石酸支持電解質中で上記三者のポーログラムをとり、半波電位を定め、同じ電解質溶液中で定電位電解にかけたところ、銅はよく定量出来たが、鉛、カドミウムは著るしく電解進行が遅く不適當であつた。鉛とカドミウムとは 0.1 M 塩化カリ溶

8) 岡村等訳 “電子工学実験法” 95 頁 (1949) オーム社。

** 使用メーターの指示誤差が考えられるのでこの場合の再現性はメーターを同一指示に固定したまま間隔を置いて数回カウントをとつた場合のものを指した。

Table I. Determination of Copper
Supporting electrolyte.....0.4 M Na-Tartarate, 0.1 M Na-H-Tartarate, 0.1 M NaCl
Controlled potential.....-0.24 V vs. S.C.E.

Taken ($\mu\text{g.}$)	Found ($\mu\text{g.}$)	Error ($\mu\text{g.}$)	Standard deviation ($\mu\text{g.}$)	Number of determination	Time required (min.)
100.8	101.9	+1.1	0.79	10	40~90 ^{a)}
50.7	51.5	+0.8	0.44	"	35~40 ^{a)}
51.7	51.1	-0.6	0.59	8	50~80 ^{b)}
5.17*	4.78	-0.39	0.22	3	60~80 ^{b)}
2.59*	2.45	-0.14		1	30 ^{b)}

* Cell used is 4 cm. in diameter and 3 cm in height. Resistance R_g of Fig. 1 is 99.5 k Ω .
Others were performed in the cell 3 cm. in diameter and 5 cm. in height, and with R_g of 10.0 k Ω .

a) Stirred with motor driven glass propeller.

b) Stirred with magnetic stirrer.

Table II. Differential Determination of Pb and Cd from their Mixtures.
Supporting Electrolyte, 0.1 M KCl

Controlled potential vs. S. C. E. (V.)	Taken ($\mu\text{g.}$)	Found ($\mu\text{g.}$)	Error ($\mu\text{g.}$)	Standard deviation ($\mu\text{g.}$)	Time required (min.)
0.50	Pd 149.7	Pb 148.2	-1.5	0.80	25~35
0.70	+ Cd 137.5	Cd 131.8	-5.7	0.89	60
0.55	"	Pb 155.6	+7.4	0.23	30
0.75	"	Cd 138.0	+0.5	0.14	50~55

Cell used is 3 cm. in diameter and 5 cm. in height. Resistance R_g of Fig. 1 is 10.0 k Ω .
Stirred with magnetic stirrer.

液中で行うと速かに電解が進行するのでこの電解質を用いた。陰極電位はそれぞれ銅 -0.24 V, 鉛 -0.5 (or -0.55) V, カドミウム -0.70 (or -0.75) V 対飽和甘汞電極としたときの実験結果は Table I 及び II の通りである。

考 察 定電位電解では電流効率を 100%にし易く実際その様なものが多く知られているので、極微小の電流でも正確に働作するクーロメーターを用いさえすればそのクーロメーターの誤差内で定量分析が行なえそうであるが、実際これを行つてみると種々の困難を生ずる。先ず残余電流をできるだけ小さくかつ一定にすることが容易でない。この残余電流値に電解時間数を乗じた値を電解中の全カウント数から差引くのであるから一定であるを要し、そのため酸素の除去に用いる窒素或いは水素ガスの質及び通気速度に注意を払い充分に行ないかつ一定状態にしなければならない。また全カウント数に対するバックグラウンドカウントの比が小なる程度定量値は正確であるから、残余電流は電解当初の電流に比し充分小なること、及び電解時間は可及的短時間であることが誤差を小ならしめるために必要である。しかしながらこの二つの要件は互に相反する条件を要する。セルを小にし攪拌速度を小にすれば残余電流は減少するが電解時間が長くなる。そのため測定する物質の量に応じて適当な大きさの電解槽を用いる必要がある。内径 3 cm のセルを用いガラス棒を回し激しく攪拌した場合残余電流 10~12 μamp , マグネチックスターラーによつた場合は約 8 μamp (但し電解に長時間要す), 内径 1 cm のセルでマグネチックスターラーによつた場合は 3~5 μamp であつた。攪拌状態もバックグラウンド電流の大きさを変化させることはこれ迄にも指摘されており同様能う限り一定であるを要する。設定陰極電位は半波電位より -0.1 V 以上高くとり、水銀量も全溶溶液量の 1/5 以上とつたから電解終了平衡時に溶液中になお残存する量による負誤差は理論式で計算すると 0.1% 以下である。従つてこれは大して問題とならないが、微量 (5.17 μg , 2.59 μg) の場合は電解当初に於いて既にその濃度が $10^{-5} M$ 程度であるからガラス壁その他へのイオンの吸着による負誤差は相当大きいと考えられよう。鉛の定量で陰極電位を -0.15 V だけ半波電位より負にとると (-0.55 V vs S. C. E.) 過大となつて明らかに不都合であつた (Table II). 微量の試料を扱うため試料採取の計量誤差も大である。また準備操作中塵埃その他不純物の微量が混入しても大きな誤差となるので充分注意したが、なお往々その様

な誤ちを犯し易かつた。クーロメーターの誤差は比較的小である故本法の精度はその大部分が電解過程に左右されるといえる。

以上銅、鉛、カドミウムの分析に関しては操作時間、精度から考えポーラログラフ法に優るとは考え難いが、ミリクーロメーターの使用により水銀池陰極を用い μg 量の定電位電解が mg 或いは g 量と同様に行なえることをわれわれは実験により明らかにすることが出来た。

本研究を行うに当り有益な御助言並びに御鞭撻を賜わつた大阪大学滝浦教授に衷心より感謝の意を表する。また真空管、抵抗について援助された東亜電波工業株式会社に深謝する。

実 験 の 部

ミリクーロメーターの製作 アルミニウム製 $20 \times 12 \times 5 \text{ cm}$ のシャーレーに Fig. 1 及び Fig. 2 の部分を組み込んだ。電話用度数器はリードを出して別の位置に置いた。度数器は 500Ω , 100 mA のものである。Fig. 1 中 2:1 のトランスはラジオ用の低周波トランスを用いた。6SJ7-GT 以外の真空管の選択の理由は手許にあるものを利用した丈のことである。Rg 用の抵抗以外は通常のラジオ用で Rg は誤差 1% 以内のものをホイートストンブリッジで測定したものを用いた。発振回路の B+ のみ真空管式安定電源から 220 V を供給した。他の安定化電源としてはナショナル 100 W 鉄共振トランスを用いたのみである。自動定電位装置は柳本製を用いた。電解電流は $50, 500 \mu\text{amp}$, $5, 50, 500 \text{ mamp}$ の切替付メーターで監視出来る。ミリクーロメーターは電解電極のアノード側に直列に入れて用いた。各ブロックはゴム栓、ビニール等を用い浮かし互いに実験台を通じて干渉が起らない様にした。

ミリクーロメーターの直線性の試験 0.5 級のミクアンメーター或いはマイクロアンメーターを直列に入れて大容量の鉛蓄電池から疎密 2 個の可変抵抗を通して一定電流を与え、ストップウォッチで 10 分間正確に測り計数し、1 分当りのカウント数を出し、数回の平均値をとつた。

クーロン当りのカウント数 今回の研究は 1% 程度の分析誤差であればよいと考えたので、充分再結晶精製した硫酸銅を基準として本電解法により決定した。硫酸銅 65.1 mg を水に溶解し正しく 100 cc とし、その 1 cc をホールビベットで採取、銅として $165. \mu\text{g}$ 含む。これを後記の方法で定電位電解した。攪拌は上部よりガラス棒にてインダクションモーターを用いて回転。同様な測定を 9 回行つた。平均カウント数 4077 カウント。この標準偏差 20 カウント。従つて 8105.3 カウント/クーロン となつた。これよりカウント数を縦軸にとり、横軸にクーロン数をとつたグラフを作製し、以後の分析にはこれを用いカウント数より直ちにクーロン数を出せる様にした。但し本報中の数字はこのグラフによらず総べて計算を行つて出している。

電 解 槽 Fig. 4. 内径 3 cm , 高さ 5 cm , 及び内径 1 cm , 高さ 3 cm , の二種を用いた。

Fig. 4. Electrolysis Cell

銅、鉛、カドミウムの定量 試薬 銅は先に用いた硫酸銅、鉛及びカドミウムは夫々試薬一級酢酸鉛、試薬特級酢酸カドミウムを使用した。後二者はアゾトメトリー法¹⁰⁾で定量したところ何れも 100% と結果が出た。このものを水 (必要ある時は酢酸を加え) に溶解し、正確に 100 cc にしストック溶液とした。塩化カリは試薬特級、食塩はアゾトメトリー用、酒石酸ソーダは試薬特級、重酒石酸ソーダは酒石酸ソーダと試薬特級酒石酸とから作つた。水は総てモノベッド式イオン交換樹脂により製した脱塩水を用いた。以上より製した基礎液は柳本製 PEL-3 型ポーラログラフ装置により感度 $1/10$ で検定したが必要とする範囲 $-0.8 \text{ V vs. S. C. E.}$ 迄妨害液は認められなかつた。半波電位も再確認した。

定量操作 Cu 硫酸銅を用いたから単独で行つた。ミリクーロメーター装置はスイッチを入れてから約 1 時間半以上経過してから使用した。電解基礎液約 10 cc を (ミクロセルの場合は $1 \sim 2 \text{ cc}$) セル中に入れ、水銀

10) 滝浦, 滝野, 丹下: 本誌 75, 724(1955)。

を 2~5 cc 入れ、電極を挿入、Fig. 4 の如く栓をして電解発生による水素ガスを一定速度で終始通じておく。約 10~15 分後から陰極電位を -0.24 V vs. S. C. E. にして烈しく攪拌しながら予備電解を行い残余電流が減少して一定になる迄行う。電解を止め、先をカピラールに引いたマイクロビュレットより試料溶液一定量（通常 1 cc、ミクロセルの場合 0.1~0.2 cc）を加える。約 10~15 分そのまま攪拌しながら水素を通じた後電解を開始する。ストップウォッチで時間を測る。約 30~90 分で電流が残余電流値に近づき一定し変化せず、或いは残余電流値と等しくなつたら電解を終る。全カウント数よりこの間の時間数に予め測定しておいたバックグラウンドカウント数を掛けたものを差引きこれより対応するクーロン数を求める。

鉛、カドミウム 上記と同様に混合溶液について初めは -0.5 V vs. S. C. E. で行つて鉛のみを定量した。引続いてカドミウムを行うことは残余電流が不明であり、またその電位で電解にかかる微量の不純物の除去が行われていないから不可能である。そこで改めてカドミウムの半波電位以上の電位になる様に陰極電位を定め、同様な操作を繰返し、両者共に同時に電解し、それより鉛のクーロン量を差引いてカドミウム量を求めた。

大阪大学薬学部

Summary

A simple, wide-range millicoulometer, utilizing blocking oscillator, was made on trial. By utilizing the change in electric pressure by the current flowing through the resistance, R_g (Fig. 1), in the grid circuit, the resistance in the resistance circuit containing 65J7-GT tube was made to change automatically and the oscillating frequency was made proportional to the currency. The linearity was as shown in Fig. 3. Reproducibility was within 0.2%. Controlled potential coulometric titration of microgram amounts of copper, lead, and cadmium was carried out with this coulometer. If the background count is made definite and the ratio of that to the total count made as small as possible, copper can be determined within an error of 1 μ g. (cf. Table I). Determination of a mixture of lead and cadmium gave larger error, as shown in Table II.

(Received August 5, 1955)

365. 榊井雅一郎：高周波非水滴定に於けるジカルボン酸滴定曲線の解析 (高周波容量分析 第 13 報*)

Masaichiro Masui: High Frequency Titration. XIII*. Interpretation of the Titration Curves of Dicarboxylic Acids in Nonaqueous High Frequency Titrations.

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka)

高周波容量分析第 7 報¹⁾で非水溶液中弱酸類の滴定を行つた。その際ある種のジカルボン酸が特異な N 字型曲線（以下 N 曲線と称す）(Fig. 1 曲線 (2)) を与えることを指摘した²⁾。この機構については極簡単に、同一分子内にあるカルボキシル基間の静電的相互作用が解離に効果を及ぼすためであるとの推測を記したに留まつた。その後、この問題について種々実験を行い考察した結果、N 曲線の生成機構を明らかにすることが出来たものと思うのでここに報告する。

* 本研究は石館守三：高周波容量分析 (Morizo Ishidate: High Frequency Titration) の一部である。第 12 報：本誌 74, 530(1954)。1) 本誌 73, 487(1953)。

2) F. W. Jensen and A. L. Parrack (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 595(1946)) もアセトン中でフタル酸の滴定を行つた滴定曲線を掲げているが N 曲線を示している。その説明はなされていない。