

2. 高周波を用いる容量分析法の研究（第1報）

石橋 雅義, 藤永 太一郎, 三田村 穰

Researches on Volumetric Analysis by the Use of High Frequency Oscillator. (I)

Masayoshi Ishibashi, Taitiro Fujinaga and Minoru Mitamura

(Ishibashi Laboratory)

The electrometric titrations using high frequency oscillator have recently been reported—the method being based on the sudden change of the electric characteristics of the solution at the equivalent point. When the beaker containing the sample solution is inserted as an element of the oscillating circuit and titration is carried out with standard solution, the electric characteristics of the solution change discontinuously at the end point and so the oscillating frequency f , plate current I_p of the oscillator bulb, or the grid current I_g will change. Plotting the change of f , I_p or I_g against the added volume of the reagent, the end point is decided graphically.

The author made the researches of this titration by measuring the grid current and the satisfactory result was obtained. In this paper, the circuit and the result obtained are reported.

The circuit is analogous to that of Anderson et al., but is modified as follows. Anderson et al. used the oscillator tube UN 955, but the change in the grid current by the titration is so small that they measured it by mirror galvanometer and it is not so good for the practical work. We modified the circuit by the use of the bulb 6YL3 and the change of the grid current can be measured by microammeter of 50 μ A full scale and the special device was made for the condenser which envelopes the titration vessel. The AC source for this apparatus is stabilized using constant voltage transformer and the argon bulb VR 105/30 is used for stabilizing the plate voltage.

Acidimetric titrations, argentometric titrations were examined and applied to the determination of the chloride ion in drink water. These results obtained by this method were discussed.

緒 言

高周波滴定法とは電氣的容量分析法の一種であるが、被檢液をその容器と共に高周波發振回路の一素子としておき、試薬の添加にもとづく液の性質の變化（透電恒數，高周波損失，電氣傳導度等）を發振周波數 f ，發振真空管の陽極電流 I_p ，同じく格子電流 I_g 等の變化により追跡し、反應終結點に於て、夫等が不連続な變化を示す事により定量分析を行うものである。本滴定法の最も特長とする所は、試料と試薬以外に何物も觸れる事がない（指示薬、電極等を液に挿入しない）事及び中和、沈澱、酸化還元等の反應が同一の装置で何等變更を加える事なく行える事及び指示が一般に明確である事等である。

高周波滴定法は最初 Jensen¹⁾ 等により發表された。彼等の方法は試料を發振コイル中に入れて滴し、その變化を I_p に就き測定するものである。この型式のものは吾國でも試みられた²⁾³⁾⁴⁾けれども、最大の缺點は側壁のぬれ等による誤差が大きく且つそれ等に對する操作上の困難も大きい事である。

Bleidel 等は極めて高級な材料を使用し、 f の變化を追跡する方法を發表した。此の方法は2つの同じ條件にある發振器の一方に試薬を添加してゆき、2者の出力を混合して生ずるビート周波數を周波數計を用いて測定するか、又はオシログラフのリサーチを觀測しつ⁷⁾つシグナルゼネレーターを以て追跡するもの⁸⁾である。この型式のものは測定により回路の状態を亂す事がないから、最も優れているけれども装置が複雑になつてくる。吾々も斯様な装置に關する研究を續行中である。

以上の2法に對し Anderson⁹⁾ 等は、格子電流 I_g の變化を測定する方法を發表している。本法は他の2法に比し安定である事が大きな特長であるが、その代りその變化量はさして大きくないから、彼等は感度のよい反射型の檢流計を使用した。

筆者等の方法も I_g の變化を測定する方式であるけれども、Anderson 等の用いた UN 955 を用いず、6 YL 3 (UZ 76) を發振真空管として用いた。従つて比較的大きな I_g 變化が得られたから、檢流計を用いる事なく、マイクロアンペア計 (20~100 μA 全目盛) で充分感度よく定量が行える様に組立てる事が出来た。之を用いて各種の實驗を行い、好結果が得られたから茲に報告する。

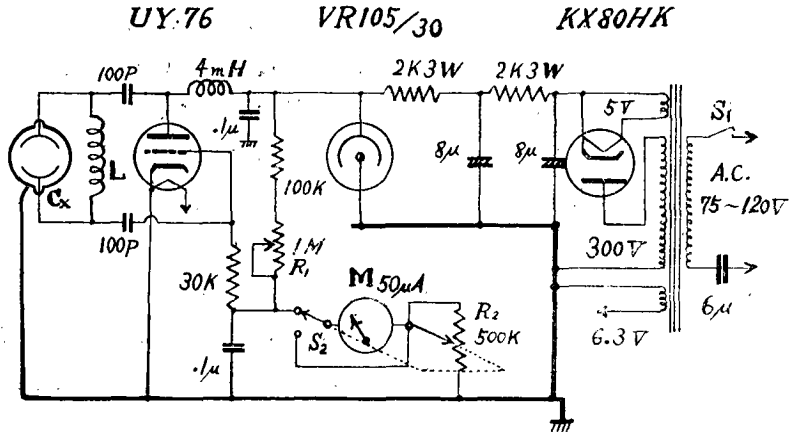
更に後述する様に試料はコンデンサー中に挿入せられる様にし、コイル法のように液滴の附着その他に起因する不規則性は完全に除去せられた。尙お又電源電壓の安定には特に留意し全交流式に組立てた。

装置及び操作

配線圖は第1圖に示す様なものである。

同圖に於て、AC 電源は直列共振式定電壓變壓器を設計自作した。そのデータを參考の爲

第 1 圖



示せば次の様なものである。

鐵 心 体 積	120 cm ³		
同 斷 面 積	6 cm ²		
一 次 捲 線	0.5 mm E. C. W	600 回	
二 次 捲 線	0.2 mm E. C. W	1300 回 (300 V)	
	0.7 mm E. C. W	22 回 (5 V)	
	0.7 mm E. C. W	27 回 (6.3 V)	

共振コンデンサーは $6 \mu\text{F}$ 、耐壓 1000 V D.C のものである。B電源は常法通り K X 80 H K を用いて整流し、定電壓放電管 V R 105 を用いて更に安定化を計つた。本定電壓變壓器による出力側の變動は入力側の $8 \sim 12\%$ 位であるが、更に V R 105 による安定化によつて、 $75 \sim 120 \text{ V}$ の間に於て陽極電壓の變動は認められない。従つて斯様な真空管を用いる装置に最も懸念される電源電壓の不安定も測定に誤差を與える事はない。

發振コイル L、は $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ の E. C. W を $3/4$ " のベークライトポピンに捲き、各種のものを用意した（周波数は C_x の容量にも依るから明確な數値は示せないけれども、略々 20 Mc/S 、 37 回で 8 Mc/S 位である）

滴定試料を入れたピーカーは C_x なるコンデンサーを形成する。この極板の一枚は徑 15 mm の圓板であつてピーカーの底部に、他の一枚は幅 8 mm 内徑が 50 ml のピーカーの外徑に等しい圓環であつてピーカーの下腹部を包む様に裝備される。更に同じ徑の圓環がその上のピーカー中腹部を包む様に裝備されており之を接地する。かくすれば液の増加、器壁のぬれ、人体の近接等に基づく變動が除かれる。兩極板からの導線は可及的短い (20 cm 以内) シールド線で發振器に連ねる。

R_1 は補償回路の抵抗であつてメーターの指針の零点を調節するに用い、 R_2 はメーターのスイッチ及び $500 K \Omega$ の感度調節用抵抗器である。

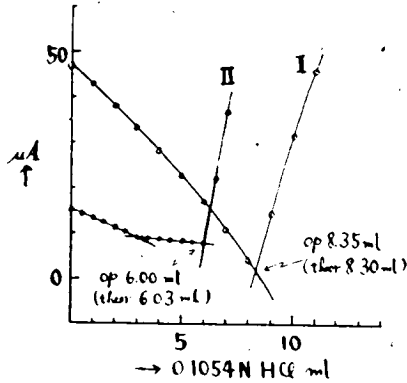
滴定には先づ電源のスイッチ S_1 を入れ、 C_x 内に、試料を入れた 50 ml のビーカーを挿入する。試薬のビューレット及び攪拌モーターを装備した後 S_2 を入れる（この場合 R_2 は $500 K \Omega$ が入っている）。 R_2 を減少せしめつゝ且つ R_1 を調節して指針がメーターからオーヴァースケールしないようにする。 R_2 を適當の感度に加減出来たら滴定に取かゝるのであるが、 I_g を安定せしめる爲に大略5分位待つた方がよい。攪拌しつゝ試薬の一定量宛 ($0.1 \sim 1.0 \text{ ml}$) を添加し、マイクロアンペア計の読みを縦軸、試薬添加量を横軸に記録してゆけば、反應終結點に於て屈曲する曲線が得られるから定量が行える譯である。

實驗結果

(1) 中和滴定

第2圖は苛性ソーダ及び炭酸ソーダを夫々 $0.1 N$ 鹽酸標準溶液を用いて滴定した曲線を示す。何れも實驗誤差の範圍で理論値とよく一致する。殊に炭酸ソーダの場合第1、第2終點が明示される。第3圖は兩者の混液を示差滴定した曲線である。第4圖は苛性ソーダを鹽酸を以て滴定する場合の、外鹽の影響を検討したものである。被檢液の濃度は略々 $0.01 N$ 程度である

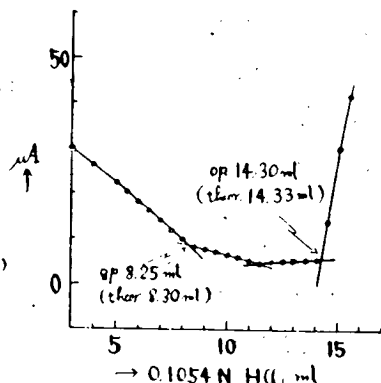
第 2 圖



Sample I: $0.1750 N \text{ NaOH } 5\text{-}l$
 " II: $0.1270 N \text{ Na}_2\text{CO}_3 5\text{-}l$

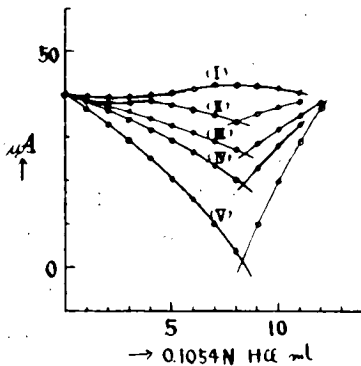
第 4 圖

第 3 圖

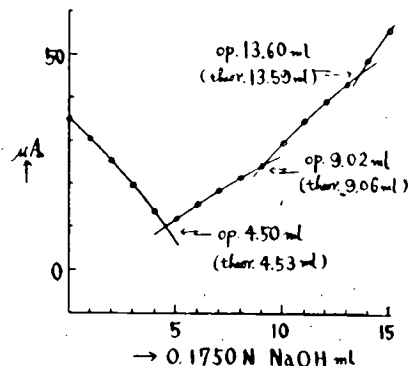


Sample: I + II

第 5 圖



Sample (I): I in $0.2 N \text{ NaCl}$
 (II): " $0.1 N$ "
 (III): " $0.05 N$ "
 (IV): " $0.025 N$ "
 (V): " $0.01 N$ "



Sample: $0.2381 N \text{ H}_3\text{PO}_4 10\text{-}ml$

から、10倍過量に共存する食鹽もさして妨害しないが、それ以上になると不分明になつてくる。第5圖は磷酸を滴定したもので、3つの當量點が示差される。

(2) 沈澱滴定

第6圖は0.0002

Nの食鹽溶液を
0.001N 硝酸銀溶
液を用いて滴定し
た場合である

(Mohr 法でこの
終點を決定する事
はむつかしい)。

この程度の稀薄溶
液の滴定が可能で

ある事が判つたので、上水道水中の鹽素イオンの
定量を行つた。結果は第7圖に示す通りであつて
略々1L上水道水中に7.6mgの鹽素イオンが含
まれている事が明瞭に示された。

硫酸イオンを鹽化バリウムを用いて滴定すれば
その終點を指示する事が一般に困難であるが、本
法によれば極めて簡単である(第8圖)。

結 論

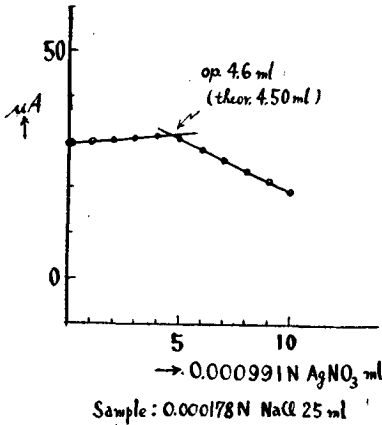
上記の實驗は何れも同じ滴定を十數回繰り返して
満足すべき再現性を示したものの中から代表的の
ものを表示したのである。

結論的に言つて、著者等の高周波滴定装置は精確な結果を簡便に得られる點に於て他の高周波を用いる方法と同様であるが、更に電流感度を上げて實用的に使える様考慮され、且つ他の高周波装置にあり勝な不安定な要素は總べて除去される様留意されている。

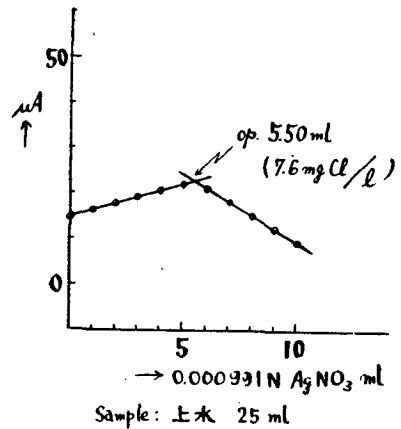
但し電導度滴定法と似て外鹽の濃度が極めて高い場合には終點の指示が不分明になり易い、著者等は更に高い周波數を用いて、それが妨害の除去に就いて研究中であるが、一應満足すべき結果が得られたので茲に報告した。

本装置の設計にあたり、仲瀬一彦氏に種々助言を頂いた事を深謝する。

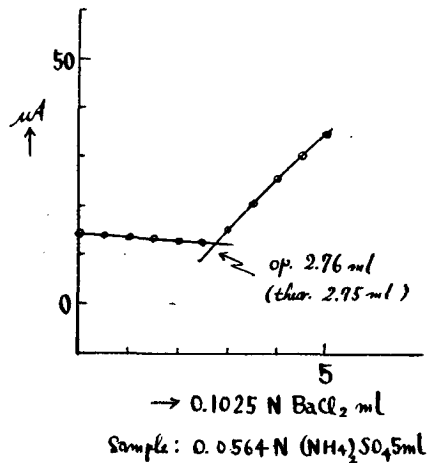
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



文 献

- 1) F. W. Jensen, A. L. Parrack : *Anal. Chem.*, **18**, 595 (1946)
- 5) 森 : *化学と工業*, **1**, 595 (1948)
- 3) 岡林, 中埜, 藤原 : *放射線化研報告*, **4**, 23 (1949)
- 4) 西貝, 岡林, 田中 : 同上, **5**, 45 (1950)
- 5) W. J. Bleadel, H. V. Malmstadt : *Anal. Chem.*, **22**, 734 (1950)
- 6) K. Anderson, E. S. Bettis, D. Revinson : 同上, **22**, 743 (1950)
- 7) W. J. Bleadel, H. V. Malmstadt : 同上, **22**, 1413 (1950)

(昭和26年2月26日受理)