

自動光度滴定装置

Automatic Photometric Titrator

黒羽 逸平* 小沼 武男* 斎藤 致種*
Ippei Kuroha Takeo Onuma Yoshitane Saitō

大貫 計時* 佐藤 信次**
Keiji Ōnuki Shinji Satō

内 容 梗 概

化学プラントの計装に自動分析器を採入れて、従来人手によって行っていた化学分析を合理化しようとする気運が高まりつつある現況にかんがみ、高濃度溶液の分析法の一つとして光度滴定法を自動化した自動光度滴定装置を試作した。光度滴定を自動化するに当たっての問題である試料計量器、標準溶液計量器および終点予知方式について検討し、亜鉛の分析に実施運転の結果は所期の精度に収まることが確かめられた。

1. 緒 言

機器分析が化学分析室に普及し、分析の能率向上が進められたが、化学分析には機器による測定操作の前に薬液計量または化学操作が伴い、これが分析操作の大きな割合を占めている現状である。分析操作の能率向上をさらに前進させるために、この前処理操作を自動化した自動分析器の出現を望む声が強くなっている。また化学プラントそのほかの計装に分析器を導入して、品質管理あるいは処理条件の管理を試みる傾向が強くなっており、プラント用自動分析器の出現を期待する要求も次第に増加している。

日立製作所においては各種の機器分析装置を製作しているが、吸光分析法、光度滴定法は最も広く分析に利用されている機器分析法であって、この自動化が強く望まれている。

さきに吸光分析法を自動化したシリカ分析計⁽¹⁾を完成したが、今回光度滴定法を自動化した自動光度滴定装置を試作したので紹介する。

2. 光度滴定装置自動化における問題点

光度滴定法は溶液中に溶存する目的物と反応を生じ、吸光度の変化を生ずる適当な試薬を添加して、反応終点までに添加した試薬量から目的物の濃度を定量する分析法である。これを操作の順序に列挙すれば、

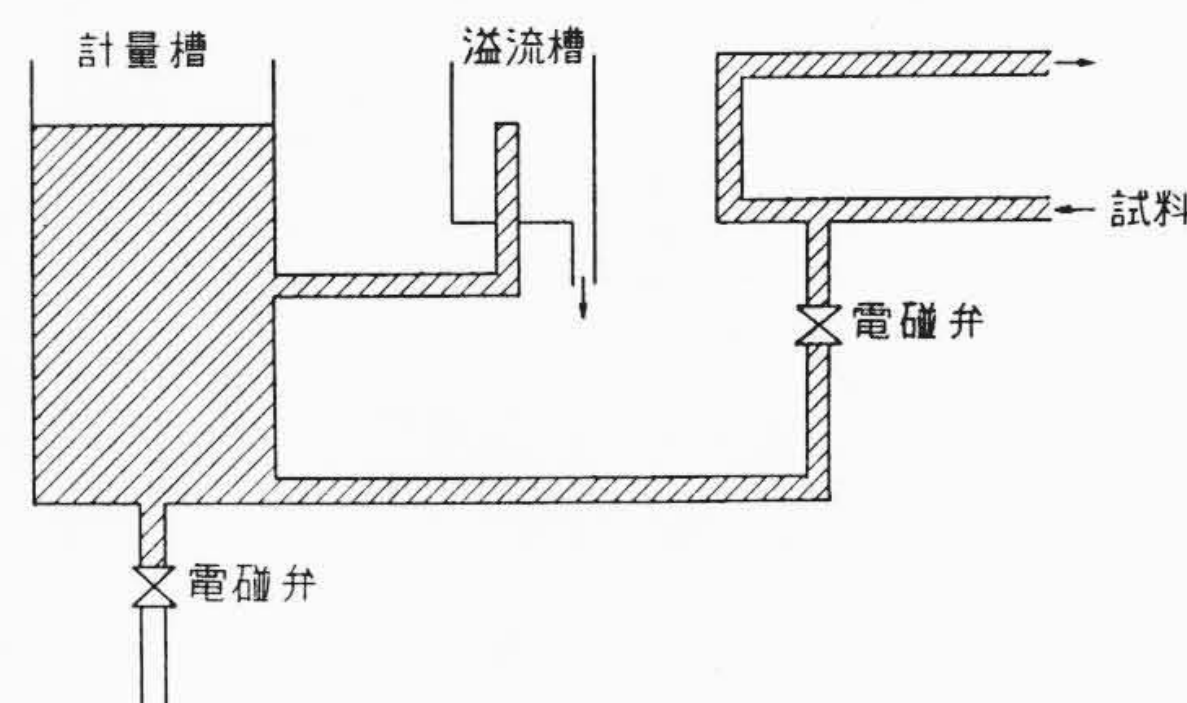
- (1) 試料定量計量
- (2) 稀釈および pH 調整
- (3) 指示薬添加
- (4) 試薬滴下
- (5) 終点検知
- (6) 滴下中止、滴下量読取り

これを手動によって行うには、試料をピペットで計量してビーカーに移し、水を加えて稀釈したのち、化学反応の生起に適した pH に調整して一定液量とする。これに色相の変化に鋭敏な指示薬を添加し、光度計を用いて吸光度の変化を監視しながら、あらかじめ調整した定濃度の試薬(標準溶液とよぶ)を徐々に滴下し、終点までに滴下した標準溶液量をビュレットによって読み取る。

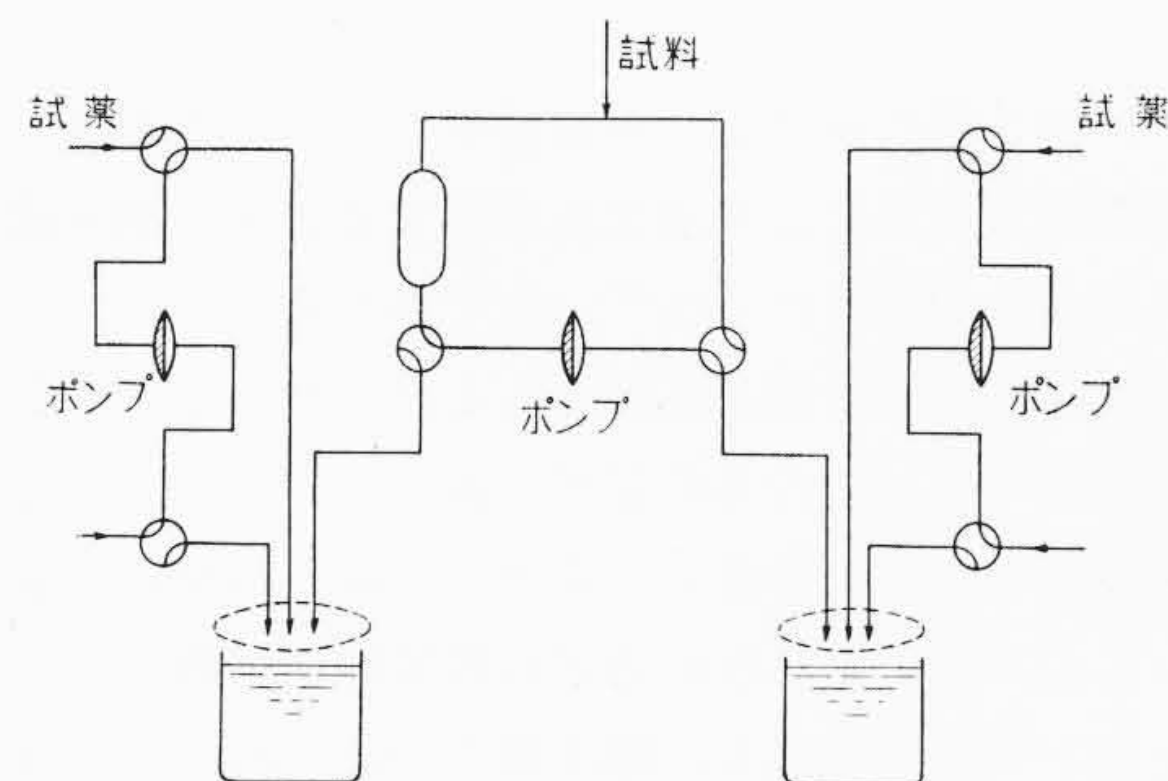
この操作を自動化するには、試料の定量計量および標準溶液滴下量の測定は最も困難な操作であって、この構造が自動光度滴定装置の性能を左右する要点である。また手動による分析では予備分析によって概略分析値を知り、概略値の近くまで標準溶液をじん速に添加し、以後は1滴ずつ反応の完了を確認しながら徐々に滴下するの

* 日立製作所多賀工場

** 日立製作所日立研究所



第1図 溢流による計量



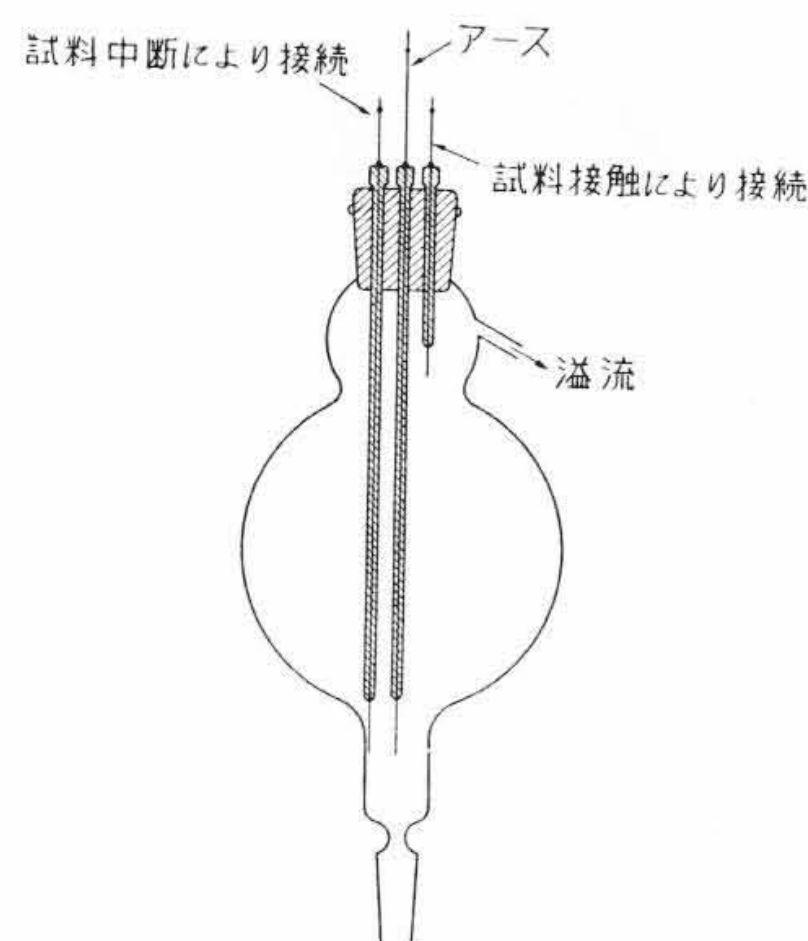
第2図 ポンプによる計量

を常道とするが、自動分析器においては同様の予備分析を行うことは困難であるから、滴定の初めから徐々に滴下するとすれば反応の完了するのに1滴ごとに数秒ないし十数秒を要するため、終点までの全量の滴下を完了するには、はなはだしく長時間を要する。滴定時間の短縮は最も大きな問題の一つで、滴定速度を制御することが必然的に要求されてくる。

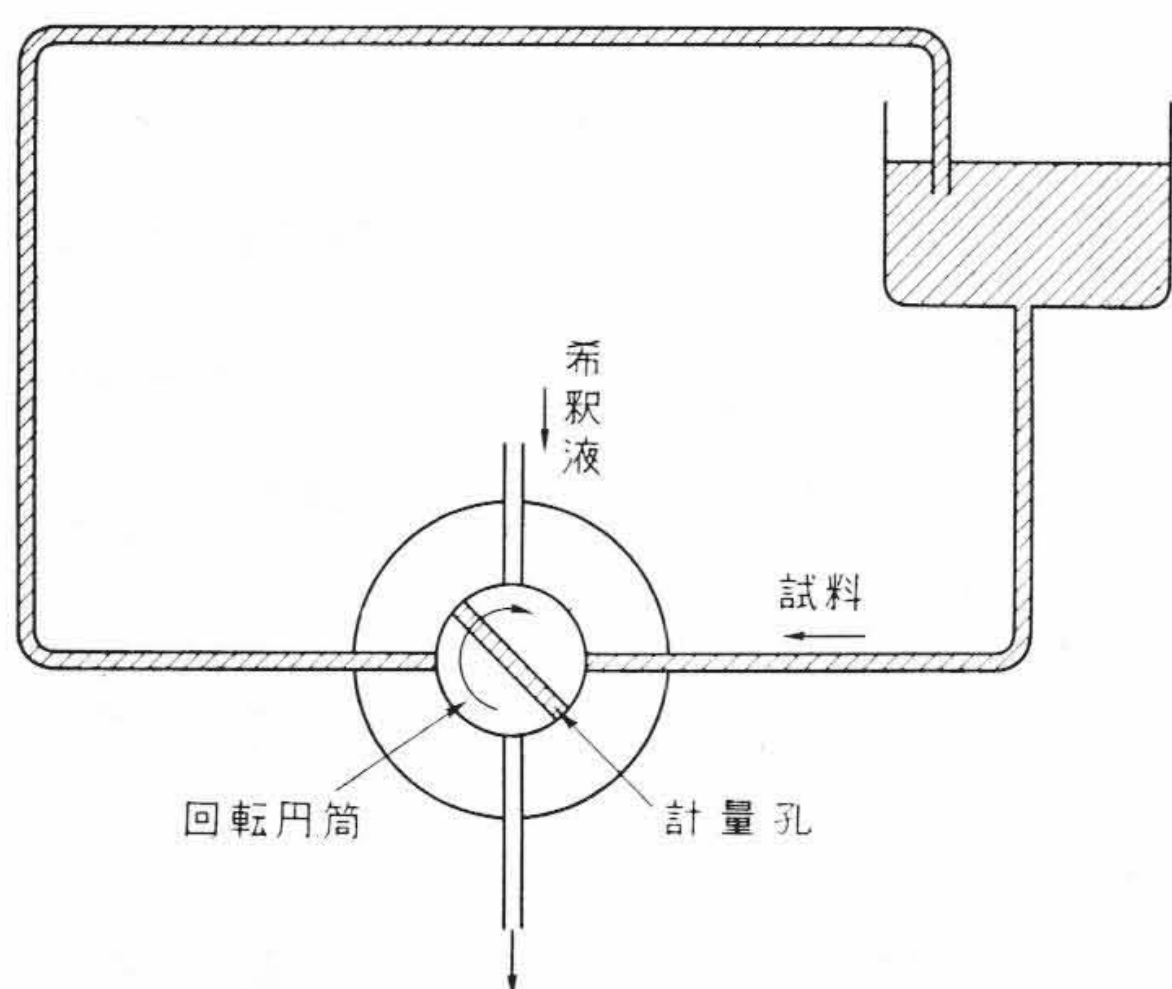
なお自動化にあたっては連続操作を考慮すれば薬液を1日ないし数日保存する必要があるため、紫外線、空気、温度などによる影響をなくすること薬液流通部が連続流通によって汚染あるいは溶質の析出による影響を生じないことが望まれる。また停電、故障、誤動作によって読取りを誤認したり、次の操作に重大な支障をきたさないよう考慮することも要件の一つである。

3. 試料計量器

被検試料の一定量を正確に計量採取することは滴定分析においては最も重要な事項であって、この計量誤差はただちに分析誤差となって現われる。しかも試料は希釈してから滴定することが多いため、定量される試料の絶対量は、数 ml 以下である場合が多い。このような少量液の定量計量器としては、第1図に示すような溢流に



第3図 電気接点による計量



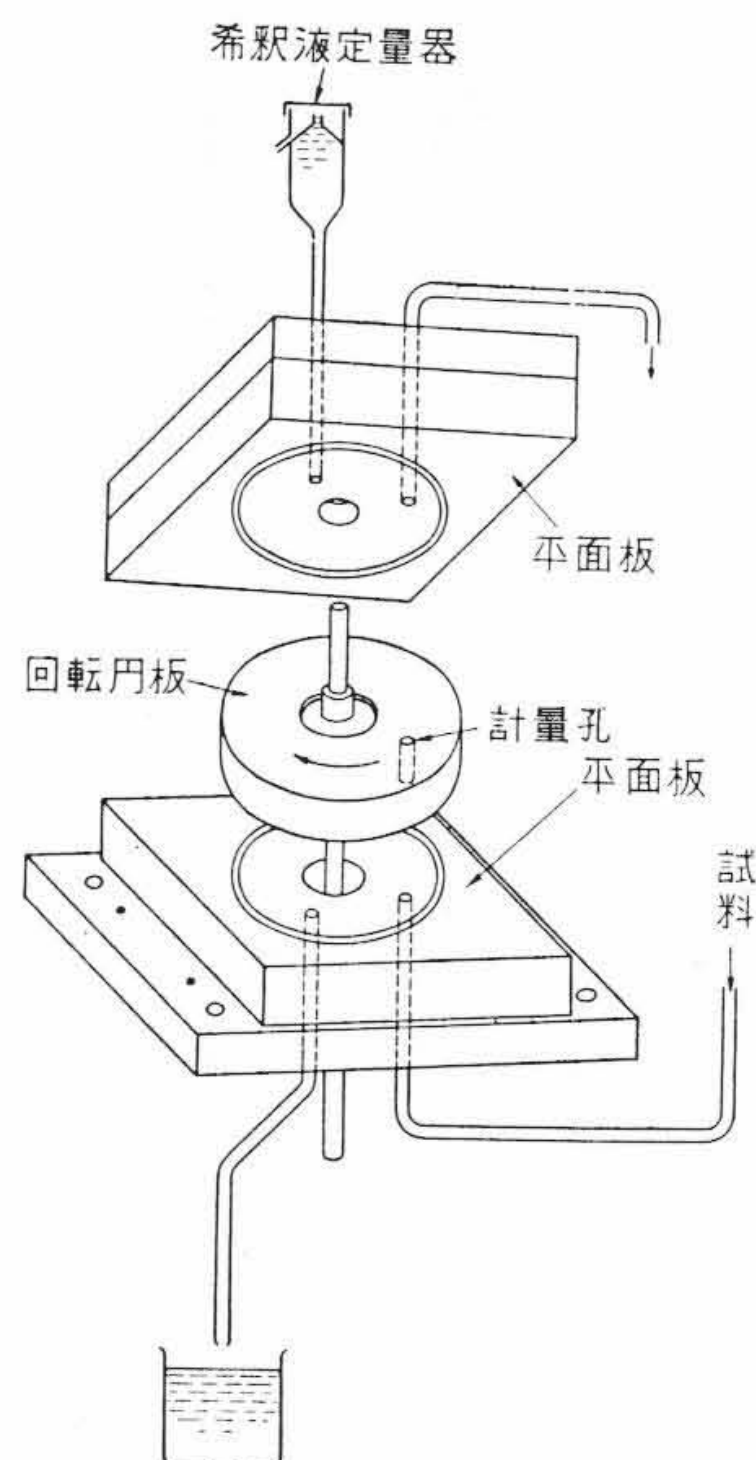
第4図 回転円筒による計量

よる計量⁽²⁾、第2図に示すような定量ポンプによる計量⁽³⁾、第3図に示すような電気接点により液面を制御する方法⁽⁴⁾第4図のように回転円筒に計量孔を設けた方法⁽⁵⁾、などがある。

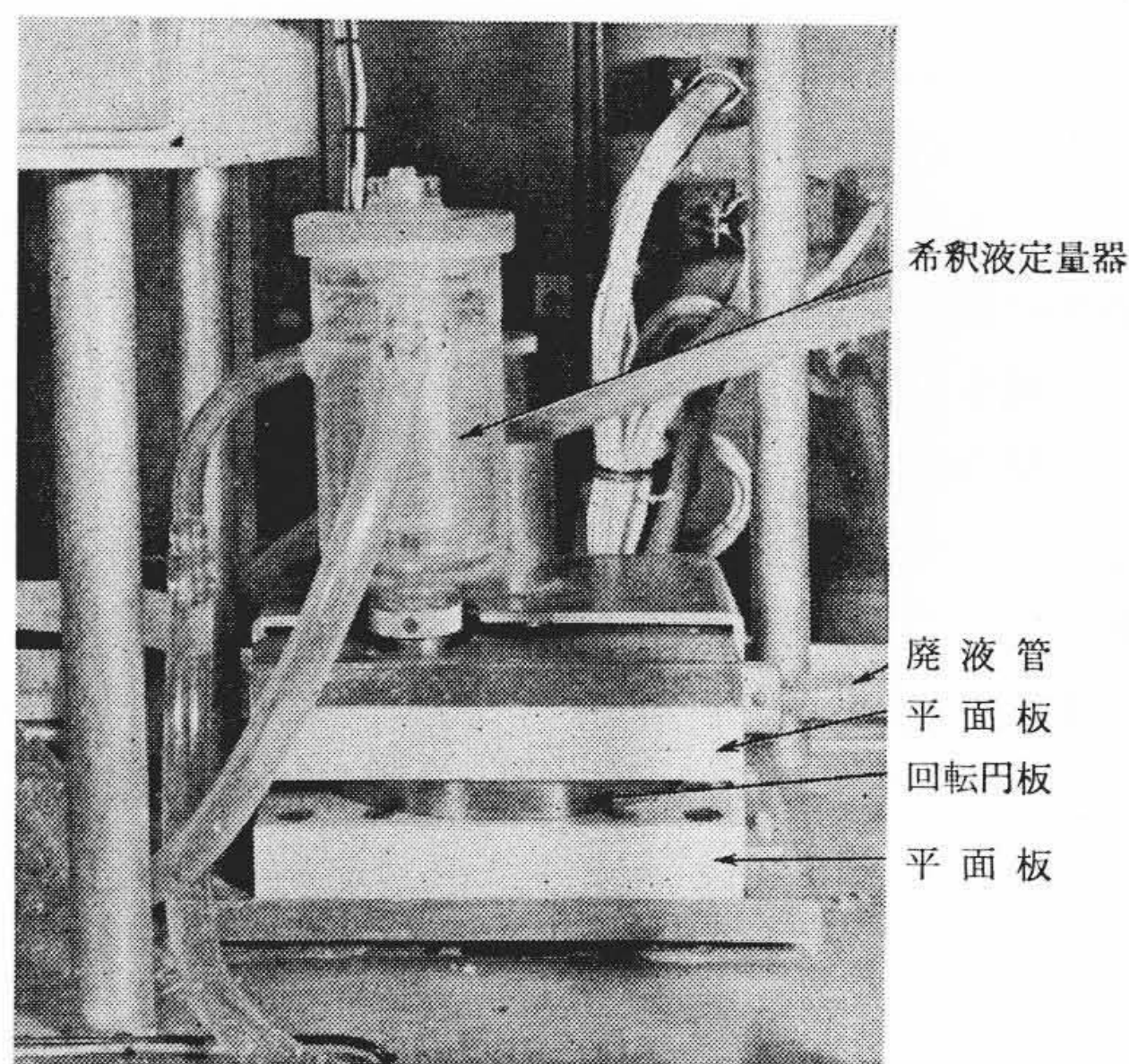
定量計量器は計り取る量が正確であるばかりでなく、計り取った量を所定の容器に移したのちの量が正確でなければならない。第1図および第3図の方式は計量して排液する際、器壁に付着して誤差を生ずる。したがってこれらの方式の計量精度は数パーセントないし 0.5 パーセント程度である。第4図の方式は器壁に付着した液を希釈液で洗い去って所定の器に移すため、計量された量は正確に採取される。今回の試作品では第4図の原理を採用し、工作の容易さを考慮して3個の平面板のしゅう動による計量器を考案した。第5図にその構造説明図を示し、第6図にその外観を示す。計量孔をもった平面円板が回転して、試料によってしばらく洗われたあと流れの一部を切り取り、この計量孔が希釈液の通路に連通したとき洗い出されて採取される計量孔が試料の通路に連通している時間内に試料が計量孔内壁を洗い、かつ試料の導管内に溜っていた液を流し出して、測定点における液が計量器に入るまで流出する。これは流量調整弁、そのほかの方法で容易に実施できる。したがって前回の測定液の影響をうけることなく、計量精度をきわめて高くすることができる。希釈液は別の定量器によってあらかじめ計量しておき、計量孔が希釈液の通路に連通したとき、排出されて試料を洗い流す。滴定分析においては希釈液の容量はさほど高い精度を必要としないので、最も簡単な溢流方式で十分である。

4. 標準溶液計量器

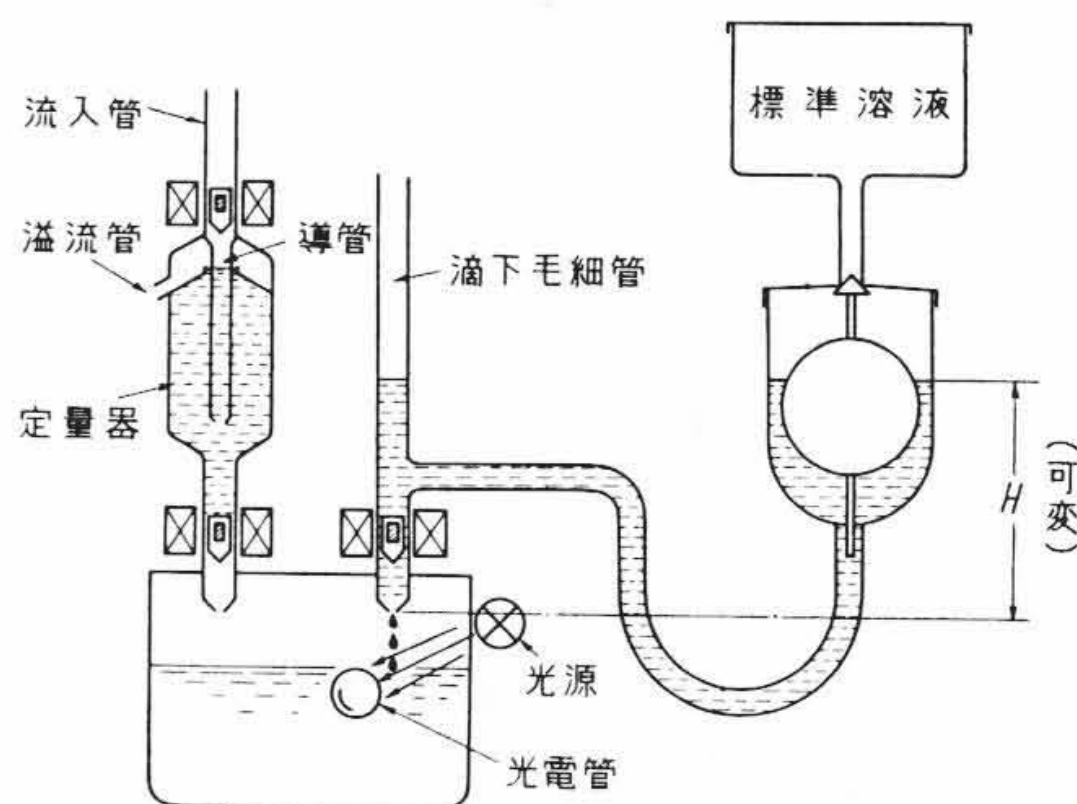
標準溶液の計量には第7図に示す滴数計測⁽⁶⁾および第8図に示すビュレットの目盛を光電的に読取る方式⁽⁷⁾、第9図に示す注入器のピストン移動量から計量する方式⁽⁸⁾が知られているが、第1の方式は滴定に長時間を要するので実用性に乏しく、第2の方式はビュ



第5図 回転円板による計量分解図



第6図 回転円板による計量 (外観写真)

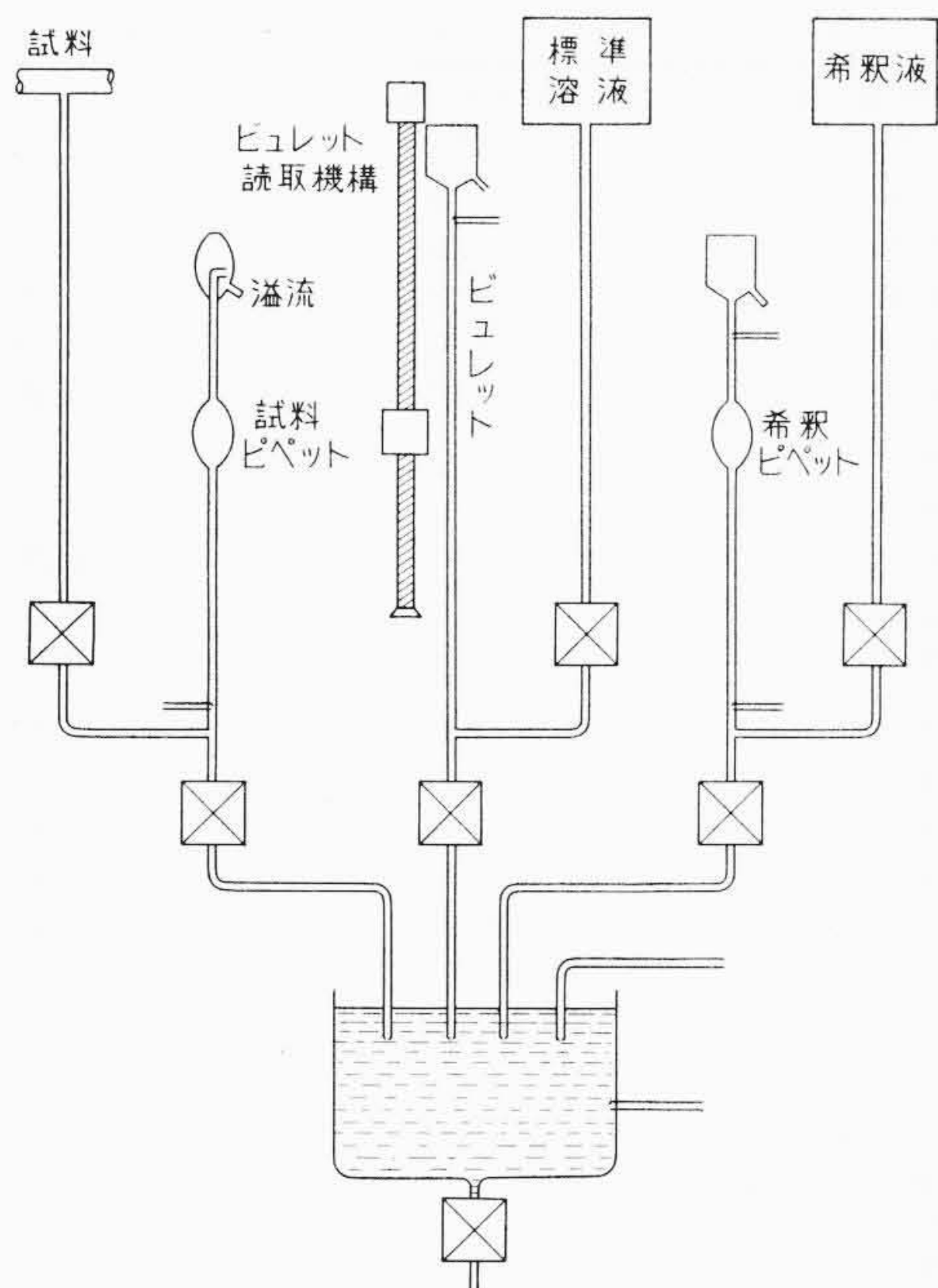


第7図 標準溶液の滴数計測

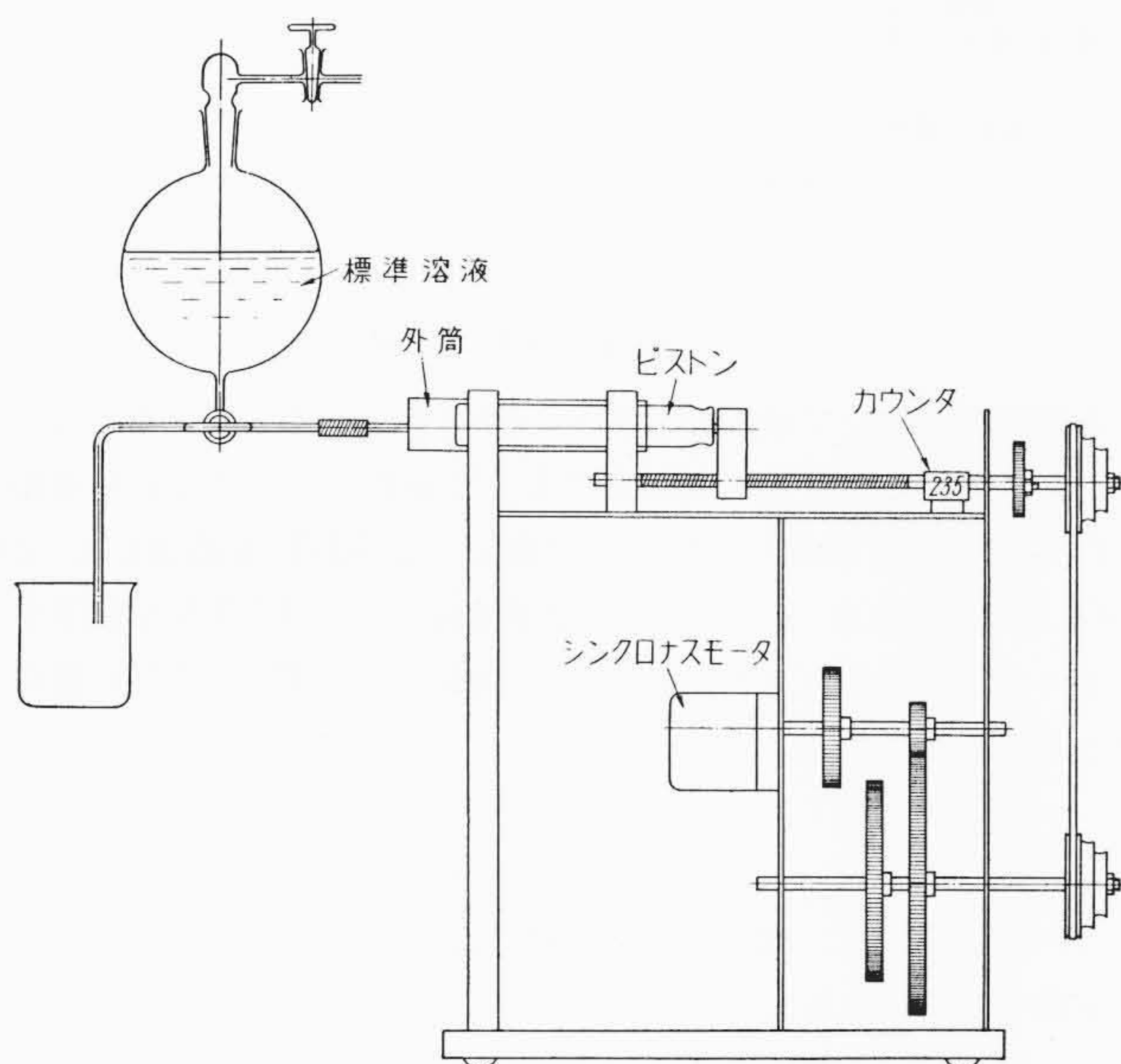
レット内に付着する場合の誤差が大きくなるおそれがあるので、第3の方式を採用した。

第10図は本器の標準溶液計量器の説明図、第11図はその外観を示す。

ピストンは外筒の内面に直接接触せず、O-リングを介して接触させ液もれを防止した。また入口および出口の電磁弁はプログラムタイマによりピストンの前後進に先だって開かれるため、逆流は完全に防止されている。したがってピストンの前進した体積は、押し出



第8図 ビュレットの目盛計測



第9図 ピストンの移動量計測

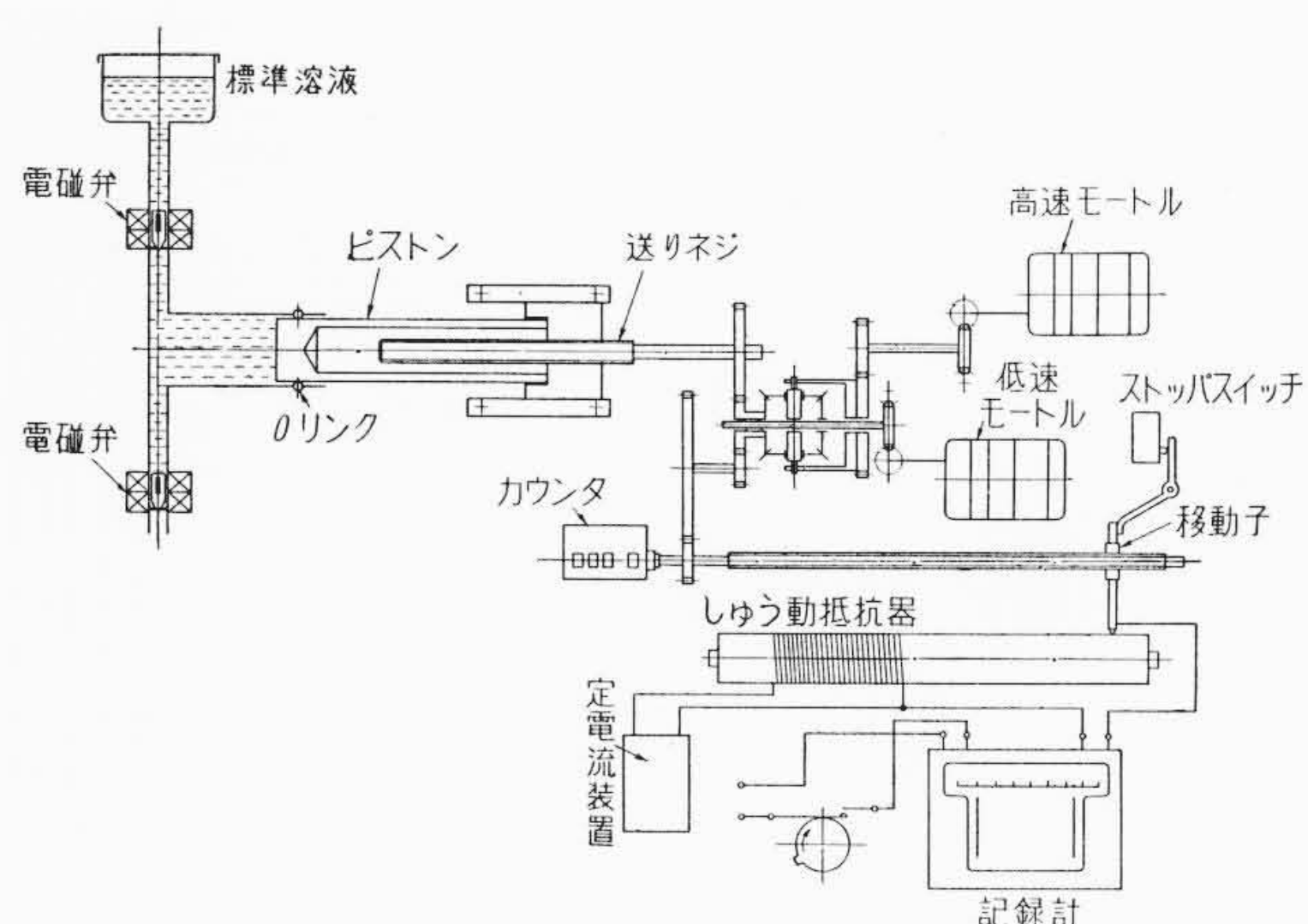
された標準溶液の容積にひとしくなる。

ピストンは送りネジによって微動送りが与えられ、送りネジの回転はカウンタあるいはしゅう動抵抗器の接点位置に連動して、数値的カウンタあるいは記録計に表示される。送りネジは高速あるいは低速モーターによって送られ、滴定終了後は自動的に後退して常に一定の位置に停止して待機する。停止位置では送りネジと連動する移動子によってストップ、スイッチを動作させてモーターを停止する。

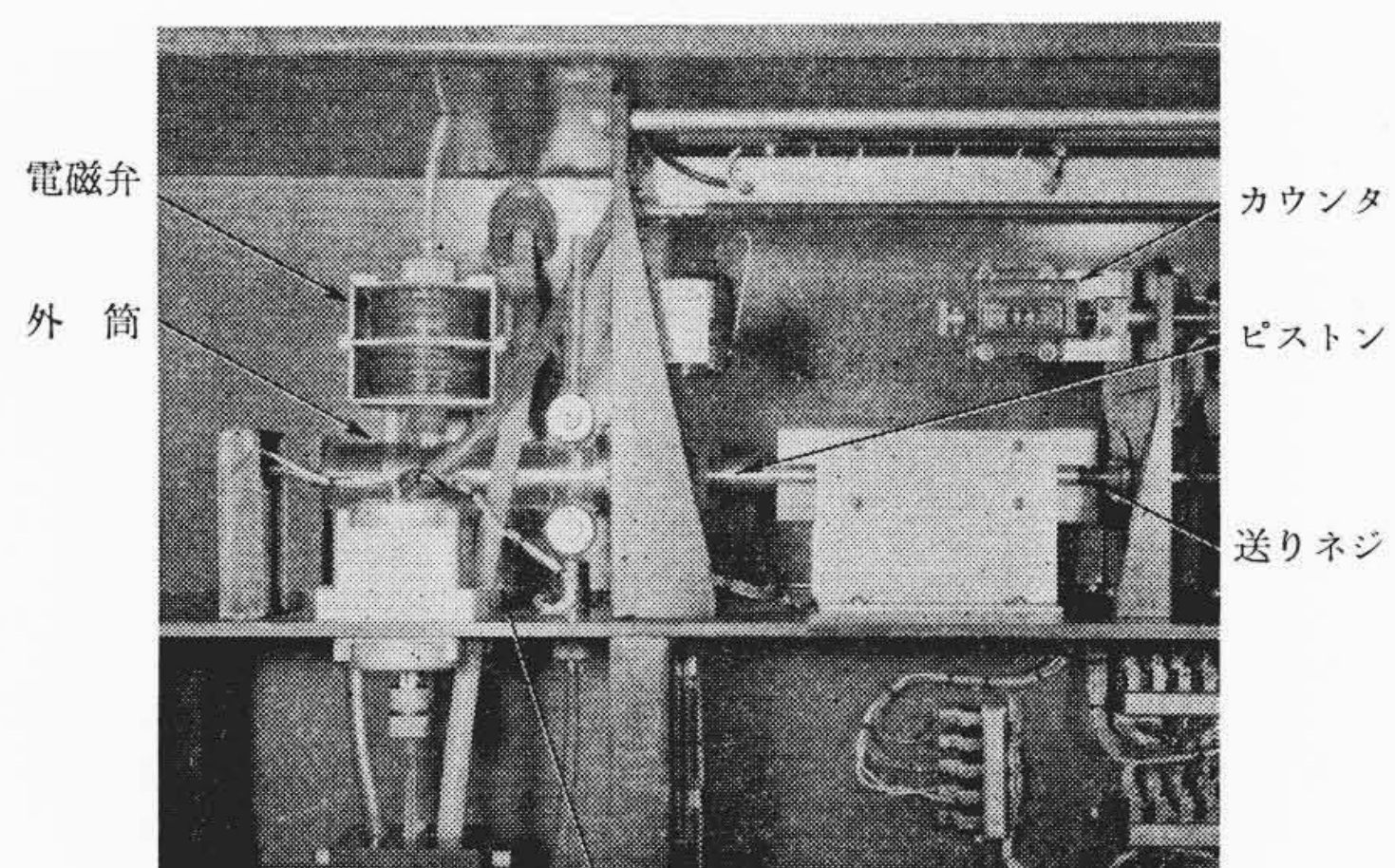
5. 終点予知方式

光度滴定分析の所要時間を短縮するためには、なんらかの方法で概略の終点を知って、終点の近くまではじん速に標準溶液を添加し、終点近くにおいて徐々に滴下することが必要である。

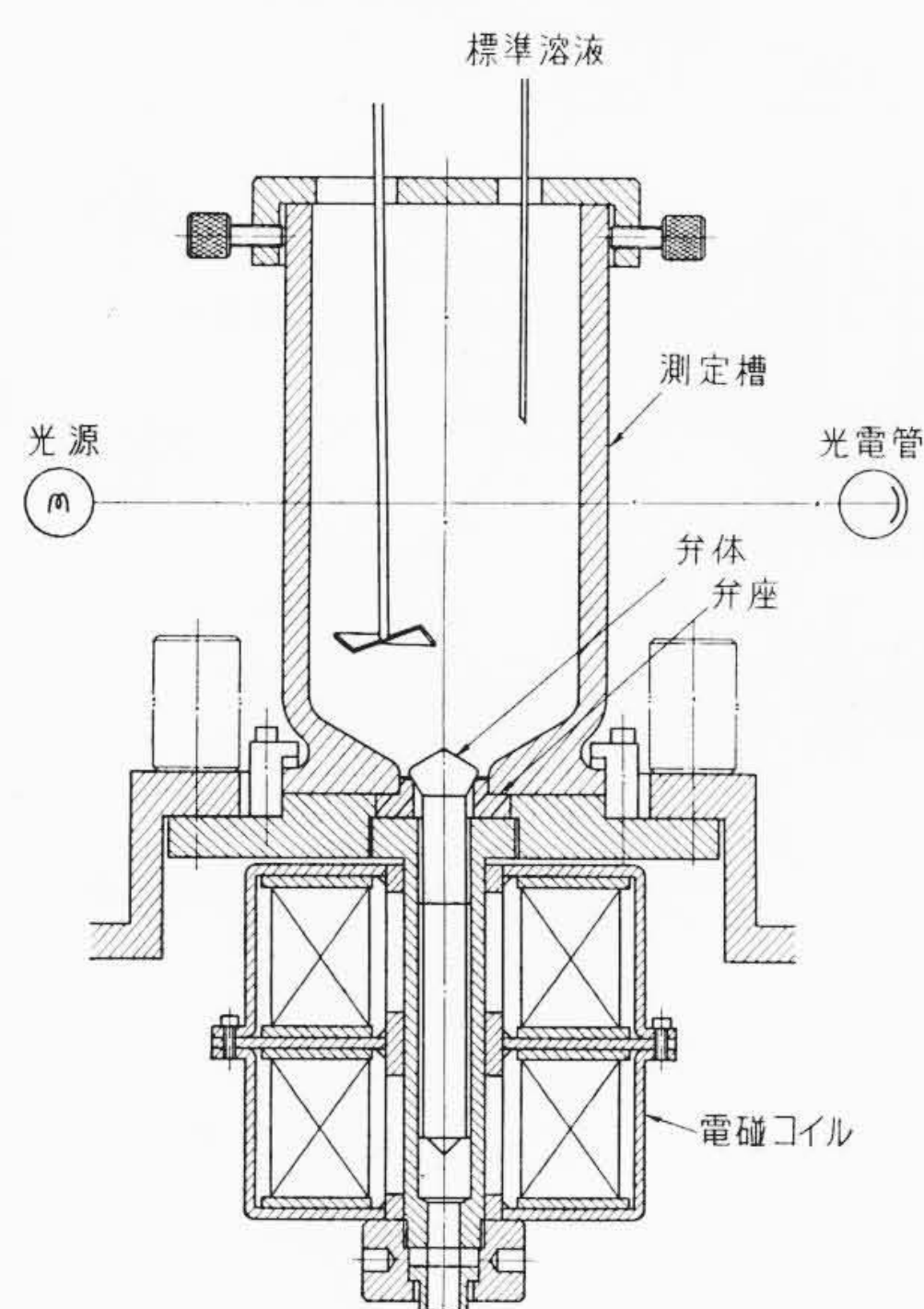
本器においてはじん速に滴下する際、局部的に化学反応が終結する現象をとらえて、滴下速度を2段階に制御する方式を考案して試作した。



第10図 標準溶液計量器の説明図

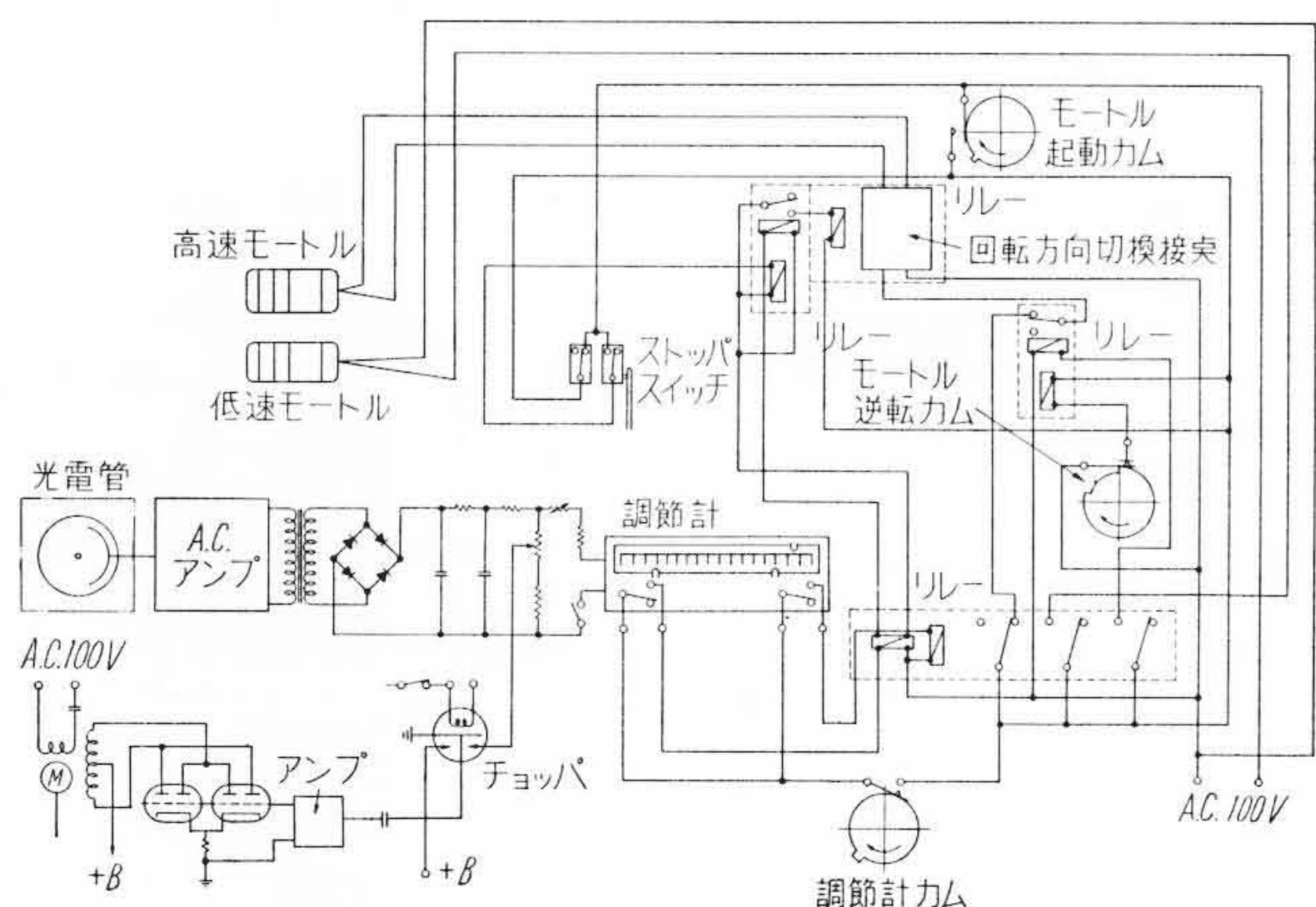


第11図 標準溶液計量器の外観

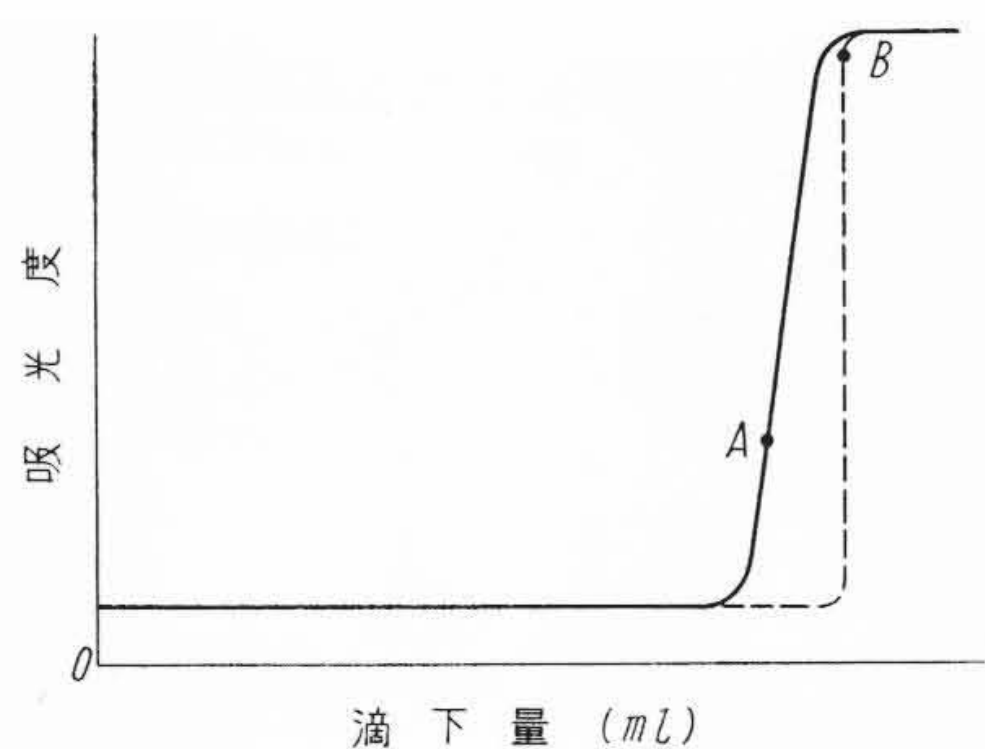


第12図 滴定槽の構造

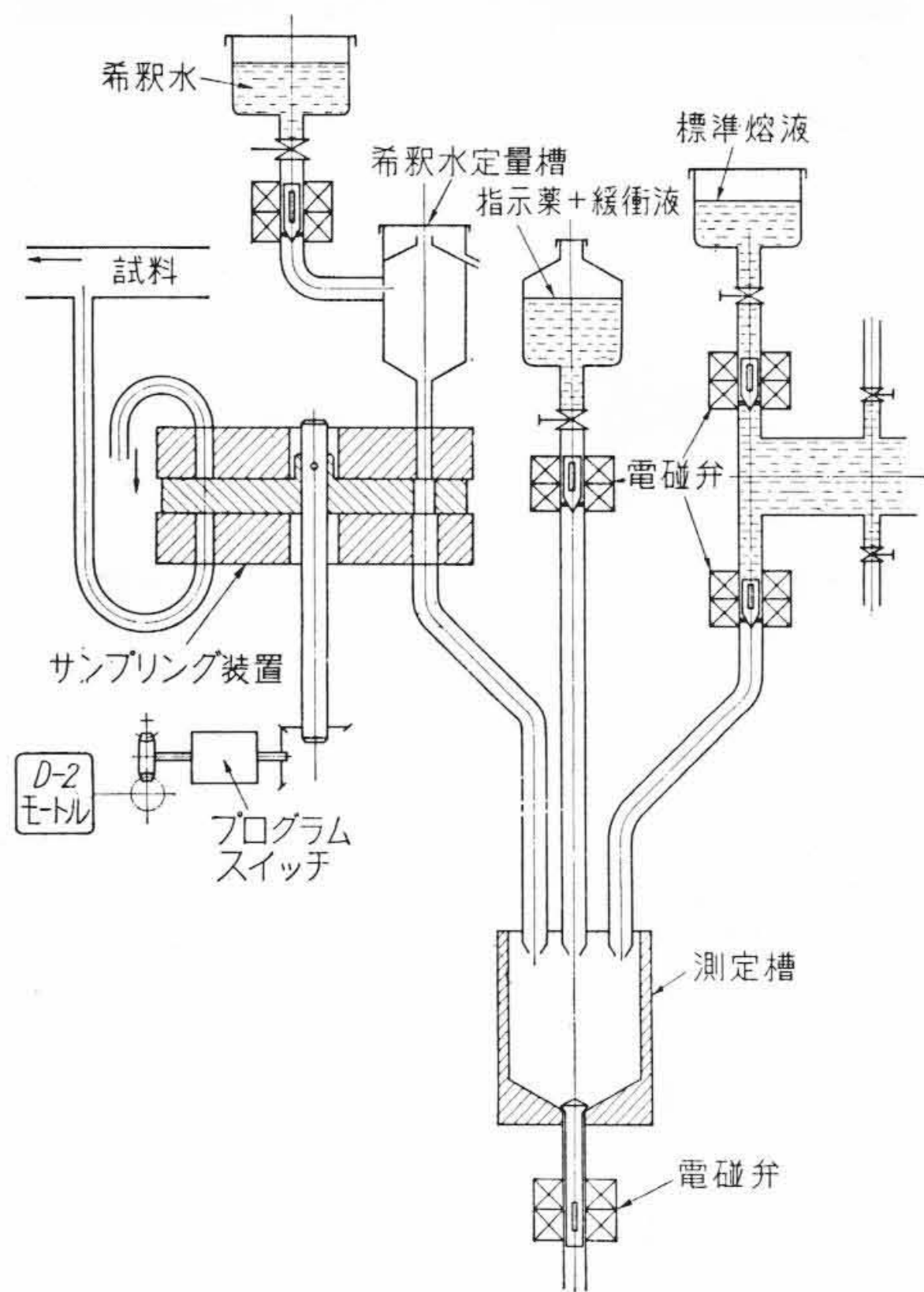
第12図はこの方式を採用した滴定槽の構造、第13図は滴下速度制御回路を示す。第12図のような滴定槽に標準溶液を迅速に注入するときは標準溶液の濃度が局部的に高くなるため、その部分の吸光度は正しい滴定速度による吸光度と異なった値を示す。この吸光度を滴下量に対してプロットすれば、第14図に実線で示すような見掛けの滴定曲線が得られる。点線は正しい滴定速度で滴下したときの正常な滴定曲線である。この見掛けの滴定曲線はセルの形状、かきまぜ器の性能および注入速度を一定に保てば反応溶液について一様になる。しかも正常な滴定曲線に対し、濃度にほとんど関係な



第13図 滴下速度制御回路



第14図 滴定曲線



第15図 注入試薬の計量採取系統図

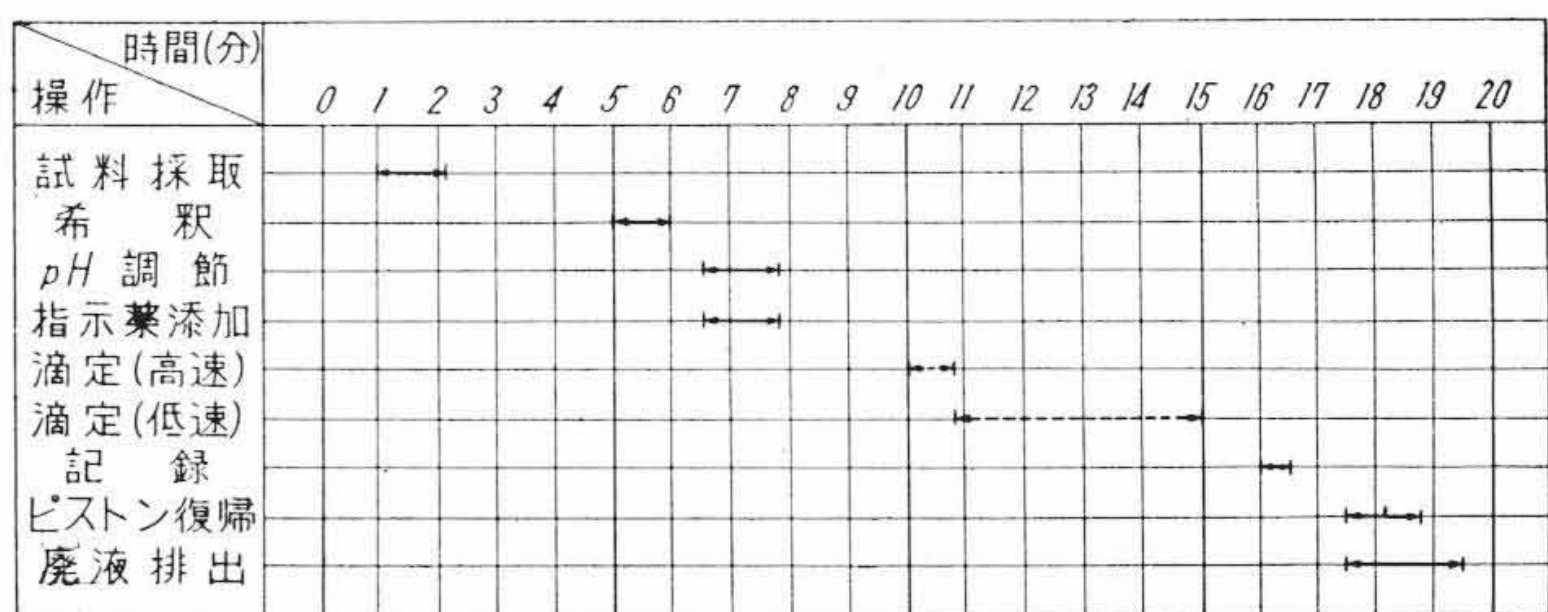
く一定滴下量だけ先行する。そこでこの見掛けの滴定曲線を用いて正規の終点の接近を予知し、滴下速度の切替えを行うことにした。

いま見かけの滴定曲線上の1点Aの吸光度を検出して、滴下用ピストン駆動モーターを低速度に切替えると、滴定曲線は迅速に正常な滴定曲線に移って滴定を行い、正常滴定曲線上の1点Bにおいて滴定の中止および測定値の記録を行う。

第1表は種々の濃度の試料について見かけ滴定曲線の先行する量を実測した値で示し、表中の予知量は予知検出点の濃度Aと正しい終点Bとの差を標準溶液滴下量で示した。滴下量は終点までに滴下した標準溶液の量を示し、ひいては試料の濃度を表わすことになる。

第1表 見掛滴定曲線の先行量実測値

終点までの滴下量 (ml)	切替点までの滴下量 (ml)	予知量 (ml)
20.50	19.70	0.80
20.50	19.75	0.75
20.45	19.70	0.75
20.25	19.55	0.70
20.25	19.67	0.58
22.25	21.50	0.75
22.20	21.47	0.73
22.35	21.58	0.77
22.15	21.43	0.72
22.45	21.73	0.72
24.25	23.30	0.95
24.20	23.23	0.97
24.20	23.21	0.99
24.10	23.13	0.97
24.25	23.35	0.90



注： 滴定の操作はプログラムによらずに自動的に高速より低速に切換え停止する。

第16図 プログラム

6. 亜鉛分析の例

本試作品を用いて亜鉛を分析した結果を次に述べる。亜鉛は一般に行われているキレート滴定法によって分析した。すなわち亜鉛を含む試料を pH 調節した後、指示薬として EBT を添加して Zn-EBT 錯塩(赤色液)とし、これに標準溶液として EDTA を滴下することにより下式の反応を生ぜしめ、遊離した EBT の青色に変化したときが終点である。



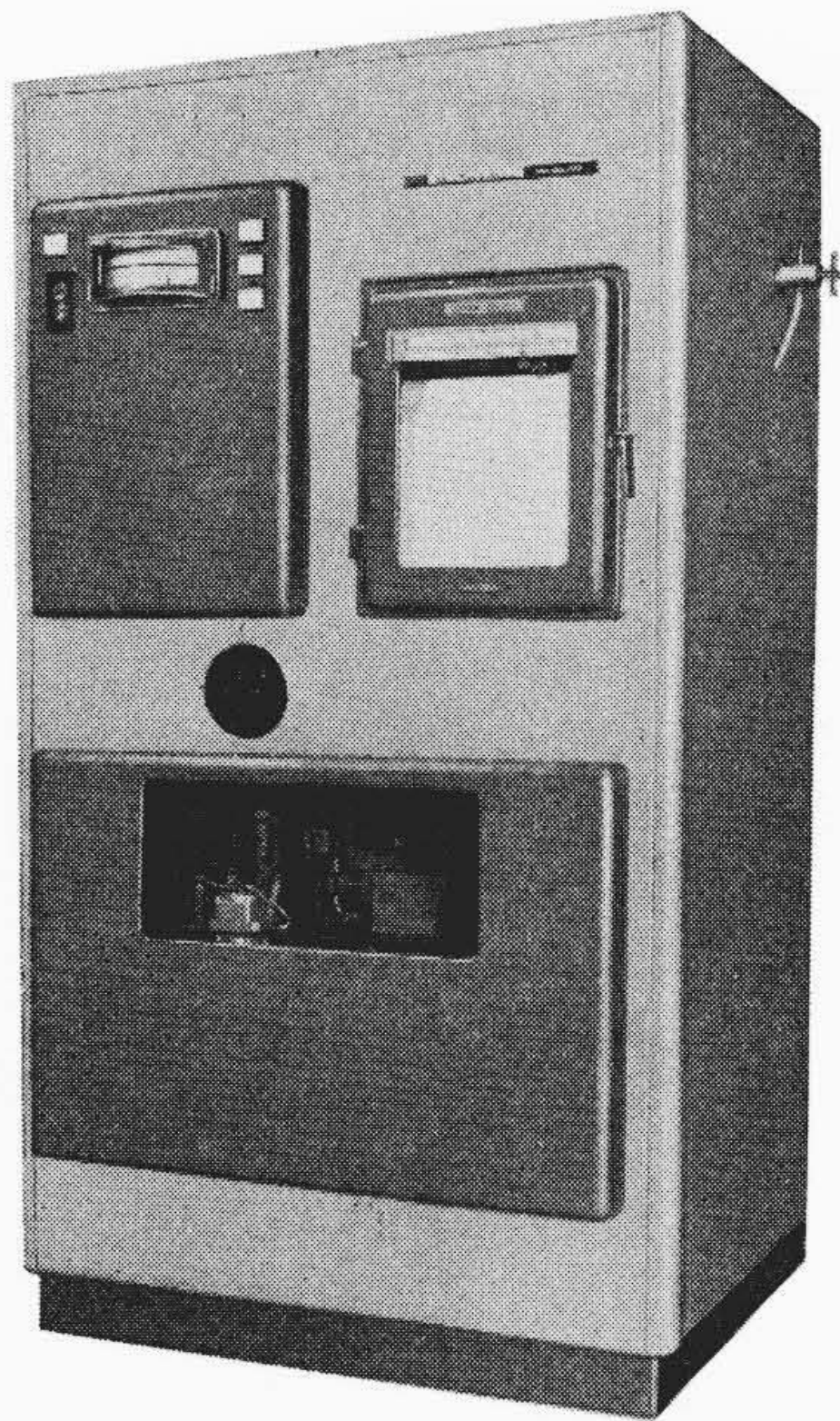
赤色 pH 7~10 青色

これらの希釈液、指示薬、pH 緩衝液はそれぞれ1日の連続測定所定量を貯蔵槽に貯えて、そのうちから所定量を計量注加する。これらの注加量は溢流管をもつ計量槽によって採取する。

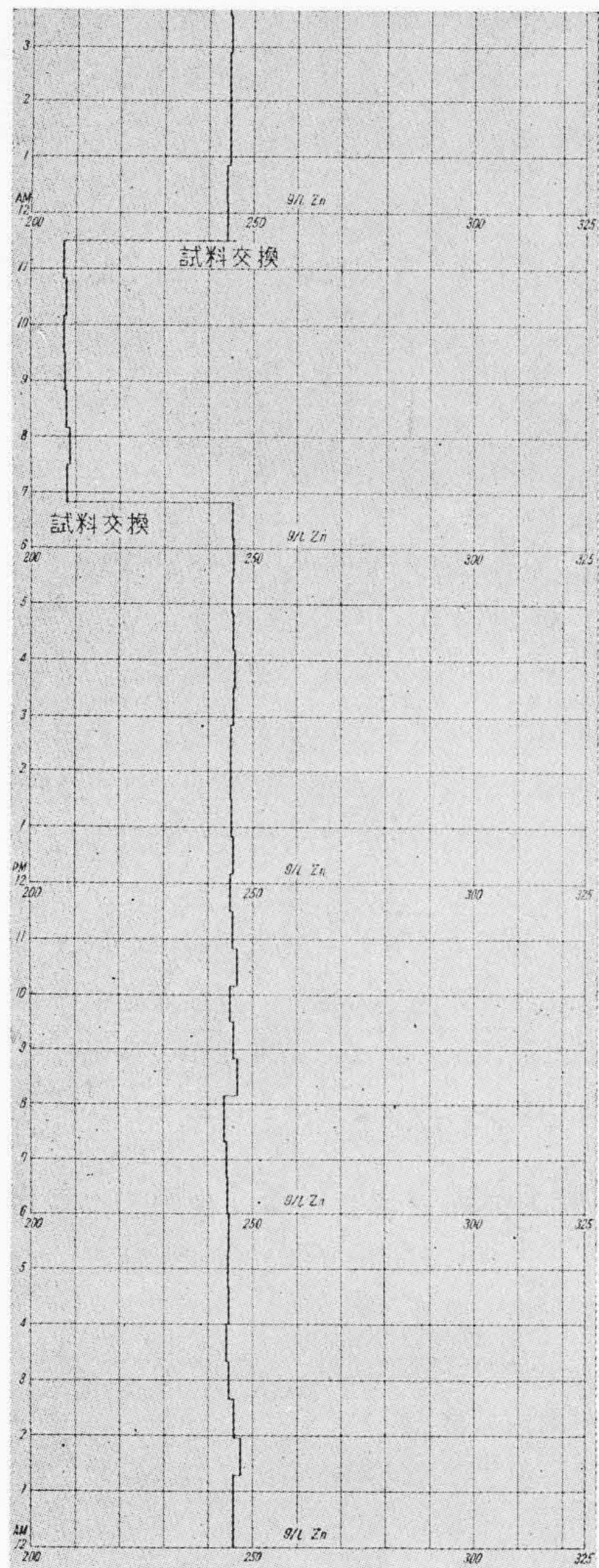
第15図は注入試薬の計量採取系統図である。すべての電磁弁はあらかじめ定められたプログラムスイッチによって動作し、全動作を自動的に行う。また標準溶液注入ピストンの送り位置はしゅう動抵抗器の接点位置に変換して電圧に転換し、記録計を動作させ、全自動的分析値を記録させた。

被検液連続流の一部を本装置に導き、20分ごとに1回、1 ml の試料を計量採取し、第16図のプログラムにしたがって希釈、pH 調節、指示薬添加を行い滴定する。滴定の所要時間は試料の濃度により3分ないし5分の間に完了し、その分析値は試料計量後15分後に記録する。さらにそののち、ピストンの復帰、廃液の排出などの操作を経て行程を完結する。

第17図は亜鉛を分析するために組立てられた本滴定装置を示す。本滴定装置による連続運転の結果得られた記録例を第18図に、またその記録値を第2表に示す。第2表より最大誤差は0.94%で所期の±1%以内に収まり、十分実用に供しうることが確められた。また亜鉛濃度の異なる別の試料と交換した場合にも前試料の影響をうけることなく規定の値を示し、精度および再現性の良好なることが確められた。



第17図 亜鉛自動光度滴定装置



第18図 再現性試験の記録例

7. 結 言

機器分析の自動化は世界的なすう勢であるが、化学分析を自動化した機器はまだその例が少なく、自動光度滴定装置は欧米にも一、二の例を見るにすぎない。光度滴定分析の汎用性にかんがみ、自動光

第2表 自動光度滴定装置による亜鉛記録値

測定回数	亜鉛添加量	
	245 (g/l)	208 (g/l)
1	244.3	
2	245.7	
3	245.8	
4	247.3	
5	245.8	
6	244.7	
7	244.2	
8	244.7	
9	244.6	
10	244.8	
11	244.4	
12	244.2	
13	243.7	
14	246.8	
15	245.8	
16	245.1	
17	246.7	
18	245.6	
19	245.1	
20	245.7	
21	245.2	
22	245.1	
23	245.1	
24	245.8	
25	246.0	
26	245.6	
27	245.3	
28	245.6	
29	245.4	
30		207.8
31		208.5
32		207.8
33		207.6
34		207.3
35		207.8
36		207.2
37	244.2	
38	244.1	
39	244.8	
40	244.7	
41	244.7	
42	245.0	
平 均	245.2	207.7
最 大 偏 差	+2.3	-0.8
最 大 誤 差	0.94%	0.38%

度滴定装置を試作し亜鉛の分析に使用した結果、所期の性能を発揮し連続流液の完全自動分析にきわめて有効であることがわかった。

今後工業プラントにおける計装に分析計を採入れる計画が次第に多くなると思われるが、滴定分析法は適用物質が多く普遍性を持っているので各方面の需要が考えられる。

本試作装置を工業プラントに据付けて実用の結果ほぼ所期の成果をあげることができたが、なお保守取扱いに関する改良の糸口を得たので、さらに改良を計画中である。本装置試作に際し協力いただいた関係各位に対し感謝するとともに、今後の改良製作にさらにご協力をお願いする次第である。

参 考 文 献

- (1) 桜井, 黒羽, 谷島: 日立評論 41, 1301 (1959)
- (2) 桜井, 黒羽, 谷島: 日立評論 41, 1303 (1959)
- (3) Sidney Siggia: Continuous analysis of Chemical Process Systems 349 (1959)
- (4) J. F. Brown & R. J. Wire: Analyst 83, 493 (1958)
- (5) G. E. Petretic, E. S. Roszkowski, C. J. Rodden: Anal. Chem. 30, 354 (1958)
- (6) 日本特許: 第 232474 号 (昭 32)
- (7) J. F. Brown & R. J. Weir, Analyst 83, 492 (1958)
- (8) J. J. Langan, Anal. Chem. 20, 285 (1948)