

位 相 角 滴 定 の 研 究

沢 本 博 道・松 岡 博 文

(高知大学教育学部)

Investigation of Phase Angle Titration

Hiromiti SAWAMOTO and Hirobumi MATSUOKA

(Faculty of Education, Kochi University)

Abstract : When alternating voltage is applied to the electrodes, a phase angle exists between the alternating voltage and the alternating current depending on the nature of the electrodes and the composition of the solution. In the phase angle titration⁶⁾ the titration end point is obtained by plotting the phase angle against the volume of the titrant.

Block diagram of the apparatus was shown in Fig. 1. With the amplifier shown in Fig. 1 it became clear that the phase meter acted normally. A platinum micro electrode and a platinum disk electrode were used.

The capacitance obtained by a c. bridge changed with the addition of the titrant as shown in Fig. 4. The change of the capacitance is considered to be due to the faradaic impedance (Fig. 5). The change of the capacitance in the course of the titration can also be used to determine the end points (Fig. 6). Typical types of the phase angle titration curves were shown in Fig. 8. The titration curves were explained by the results of a c. bridge.

1 緒 言

滴定は分析方法の中でも簡単でかつ迅速に行えるので、現在でも実用分析として広く利用されている。滴定の終点決定には、指示薬が用いられることが多いが、電気的な値もよく用いられ、これらは電位差滴定、電導度滴定、電流滴定等と呼ばれている^{1,2)}。これらの方法の改良が多く行われているが、さらに異った方法による滴定が提案されている³⁻⁵⁾。この中の一つに位相角滴定⁶⁾というのがある。溶液中の二つの電極に交流電圧を加えて、交流電流を流すと、その電極と溶液の種類により、電圧と電流の間に位相差(位相角)を生じる場合がある。位相角滴定はその位相角を測定して滴定の終点を求めようという試みである。

電導度滴定においては、交流ブリッジで測定した電導度を滴定剤の添加量に対してプロットして終点を求める。この場合測定において電極反応による分極効果が無視できるような状態で測定することが望ましいが、必ずしも理想的にはゆかず、容量の補正が必要なることもある。この容量と電導度から位相角を求めることができる。著者らは中和滴定について、位相角を測定することによる終点決定に関する検討をした。

2 実 験

位相角滴定を行う装置の原理図を図1に示した。二つの電極をもつ滴定用セルに二つの抵抗(R_1 , R_2)を直列につなぎ、これにトランス(T)を介して交流電圧をかけた。発振器(OSC)は松下通信工業製RC発振器VP-701B型、トランスは山水電気製ST-57を用いた。滴定用セルの両端と一つの抵抗(R_2)の両端を位相計(PHA)につないで位相角を求めた。位相計の前には自作した増幅器(AMP)を接続した。位相計は安藤電気製PHM-8型位相計を用いた。なお回路に

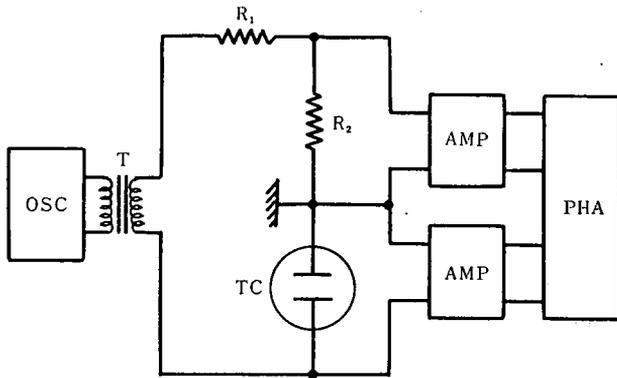


Fig. 1 Block diagram of the apparatus.

OSC : Oscillator, T : Transformer,

R : Resistance, AMP : Amplifier,

PHA : Phase meter, TC : Titration cell.

線微小電極と白金円板電極の組合せを用いた。白金電極は特別な化学的、電気化学的前処理をせずに用いた。

試薬は特級製品を用い、シュウ酸水溶液を用いて標定した。

接続したもう一つの抵抗 (R_1) は電流を制御するためのものである。回路に加えた交流は特にことわらない限り、周波数は 1 KHz, 0.5~5V r.m.s であった。 R_1 は 100K Ω , R_2 は 0.5~1K Ω を用いた。その結果滴定用セルに加えた電圧は 20~50 mV r.m.s. であった。また R_2 の両端の電圧は 8~9mV r.m.s. であった。

通常の電導度滴定は横河電機製万能ブリッジ BV-Z-103B を用いて行った。

電極は特にことわらない限り白金

3 結果と考察

まず図1に示す回路の滴定用セルのところに抵抗とコンデンサーをつなぎ、増幅器を除いて、位相計の検定を行った。説明書によると位相計の測定誤差は $\pm(2^\circ+3\%)$ で、入力電圧許容範囲は

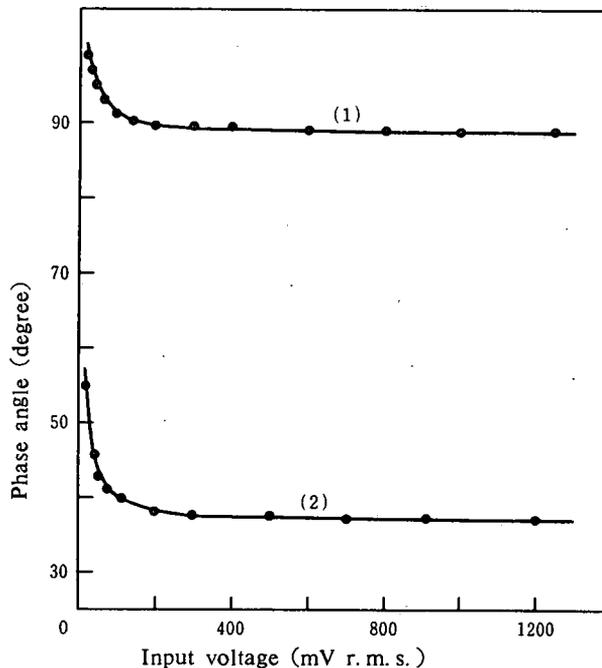


Fig. 2 Effect of input voltage on the measurement of phase angle.

(1) A condenser (2.052 μ F) alone,

(2) a resistance (97.72 Ω) connected in series with a condenser (2.052 μ F).

20mV~20V である。図2に位相角測定における位相計への入力の影響を示した。図の(1)はコンデンサーのみの場合である。図の(2)においては、97.72Ωの抵抗と2.052μFのコンデンサーを直列につないで回路に接続した。計算によると、1KHzの場合には38.27°の位相角になる。その結果入力が150mV r.m.s.以上ないと位相計が正常に作動しないことが明らかである。それで図1に示すように位相に影響を与えない増幅器を接続した。図3に増幅器の入力と出力の関係を示した。先に述べたように滴定の場合増幅器への入力は8~50mV r.m.s.なので、その出力即ち位相計への入力は200~1100mV r.m.s.であるから、滴定中位相計が正しく作動することは明らかである。

図4に強酸・強塩基の電導度滴定曲線の例を示した。通常の電導度滴定において用いられる二つの白金板電極では、容量は無視できる値であるが、このように微小白金線電極を使うと容量の変化が大きくなる。図5に滴定用セルの等価回路を示した。白金板電極ではC_aが非常に大きいので、

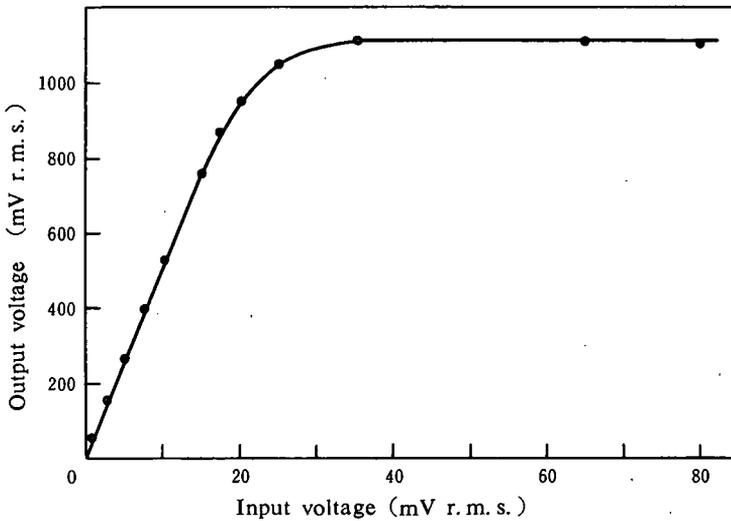


Fig. 3 The relation between the input voltage and the output voltage of the amplifier.

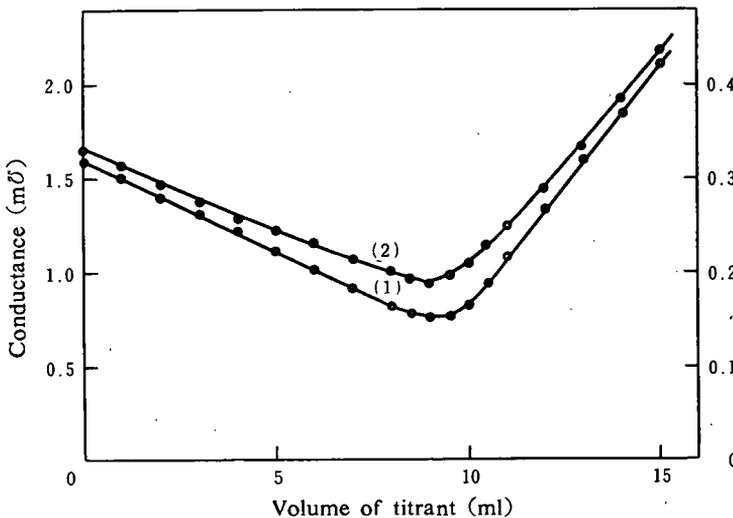


Fig. 4 Titration curves of 0.1N NaOH with 0.1N HCl.
(1) Conductance, (2) capacitance.

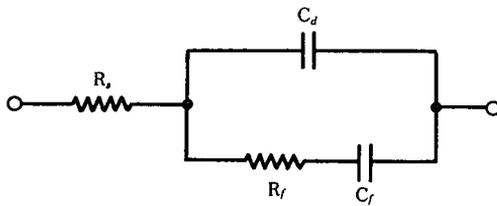


Fig. 5 Equivalent circuit of the titration cell.

R_s : Resistance of the solution,
 C_d : Double layer capacitance,
 R_f : Reaction resistance,
 C_f : Pseudo-capacitance.

R_f , C_f は無視することができ、抵抗と容量を並列にして測定すれば、容量はほとんど零になる。これに対して微小白金電極では C_d はそれ程大きくないので、 R_f , C_f は無視できなくなる。滴定中に C_d はそれほど変化しないと考えられるので、図4の容量の変化は、 C_f 、即ち電極反応による分極現象のためと考えられる。

図4に示したように、容量が変化するので、これを利用して滴定の終点を定める容量滴定も可能である。図6にその例を示した。容量滴定でもかなり終点は明瞭である。

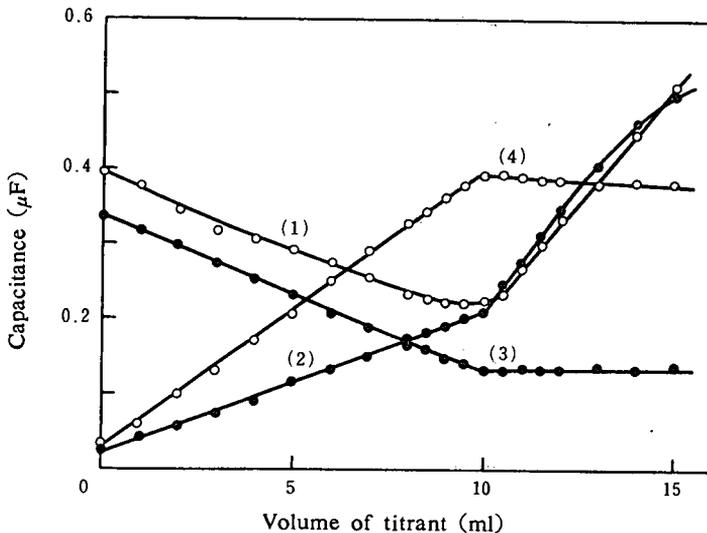


Fig. 6 Dependence of capacitance on the volume of the titrant.

- (1) 0.1N NaOH with 0.1N HCl, (2) 0.1N NH_4OH with 0.1N HCl,
 (3) 0.1N NaOH with 0.1N CH_3COOH , (4) 0.1N NH_4OH with 0.1N CH_3COOH .

図7に位相角滴定曲線に対する交流電圧の影響を示した。電圧の値が小さいときには、位相角は大きく、電圧の値が大きくなると、位相角は小さくなっている。これは電圧が小さいとあまり電極反応は起らず、電気二重層に対する充電電流が主なので 90° に近い値を示し、電圧が大であると、電極反応のために小さい値をとると考えられる。滴定の終点決定には $0.5\sim 1\text{V}$ が適切であることは明らかである。

位相角滴定曲線に対する交流周波数の影響を検討したところ、高周波では 90° に近い値を示し、低周波ではそれより小さい値を示した。これは高周波では電極反応による影響がほとんどないために 90° に近い値を示し、低周波では電極反応の影響が大きいため位相角は小さいと考えられる。滴定としては 1KHz が好ましいことが明らかになった。

以上の検討から周波数は 1KHz 、電圧は 1V が適当であることが明らかである。図8に典型的な滴定曲線を示す。水酸化ナトリウムを塩酸で滴定する場合 (Fig. 8-(1)) は上に凸の曲線になる。ブリッジの測定によれば、滴定当量点までは抵抗 R は大きくなり、容量 C は小さくなる。位相角 θ は $\theta = \tan^{-1}(1/\omega RC)$ で表わされる¹⁰⁾ ので、 R が大きくなる割合よりも C が小さくなる割合が大

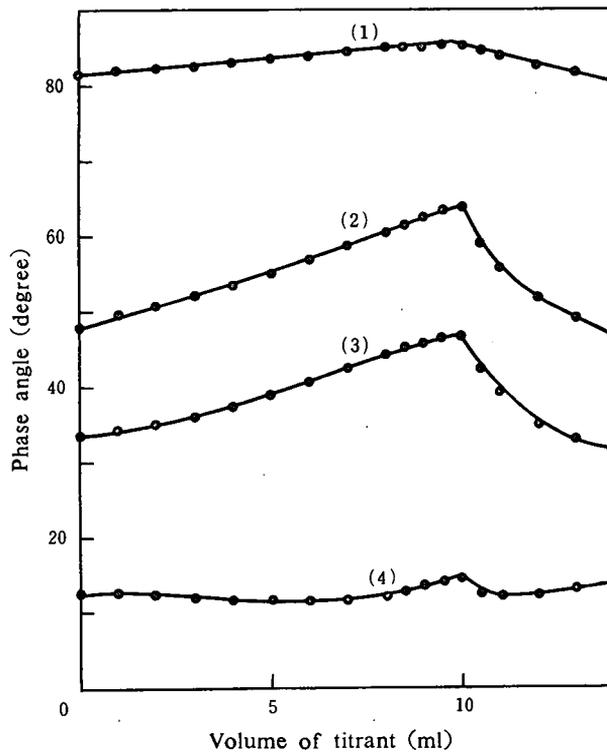


Fig. 7 Effect of alternating voltage on the phase angle titration curves of 0.1N NaOH with 0.1N HCl.

Alternating Voltage (V r. m. s.) : (1) 0.1, (2) 0.5, (3) 1, (4) 5.

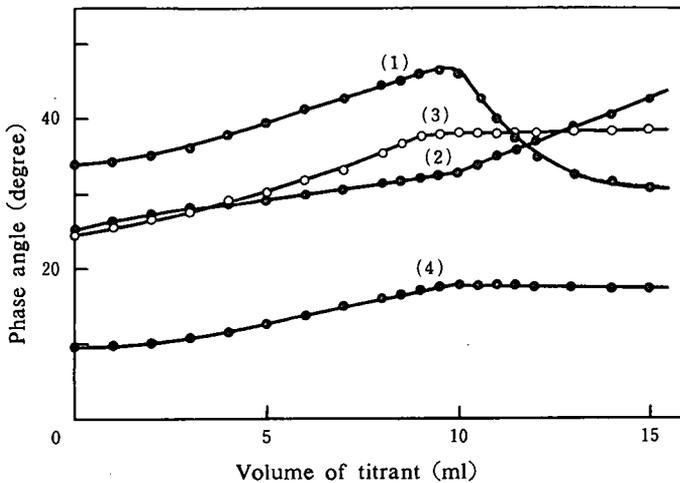


Fig. 8 Typical phase angle titration curves.

- (1) 0.1N NaOH with 0.1N HCl, (2) 0.1N HCl with 0.1N NH_4OH ,
 (3) 0.1N NaOH with 0.1N CH_3COOH , (4) 0.1N NH_4OH with 0.1N CH_3COOH .

きいために RC の値は小さくなり、したがって θ の値が大きくなると考えられる。当量点後は R 、 C の値とも小さくなるが、 RC の値は大きくなり θ の値は小さくなると考えられる。

塩酸をアンモニア水で滴定する場合 (Fig. 8-(2)) は、滴定するにつれて位相角は増大するが、当量点後はその増大する割合が大きくなる。ブリッジによる値によると、抵抗 R の値は当量点までは増加し、その後ほぼ一定の値になる。容量 C の値は、滴定の進行につれて減少するが、その減少度は当量点を過ぎると小さくなる。したがって RC の値は滴定の進行につれて小さくなるが、その減少度が当量点後に著しくなるので、 θ の値は Fig. 8-(2) のように変化すると考えられる。

水酸化ナトリウムを酢酸で滴定する場合 (Fig. 8-(3)) とアンモニア水を酢酸で滴定する場合 (Fig. 8-(4)) は位相角の大きさはかなり異なるが、その傾向はほぼ同じであり、位相角は当量点までは増大し、その後ほぼ一定になる。当量点までの位相角の増大は前二者とほぼ同様である。当量点後は R 、 C の値ともほぼ一定になるので、位相角の値もほぼ一定になる。

以上曲型的な中和滴定について位相角滴定曲線を考察して、ほぼその形状を説明することができた。中和滴定においては、位相角滴定が電導度滴定に比して特に優れた点は見い出されなかったが、今後他の系、特に容量の値の変化が顕著な系には、その有用性があると考えられる。

交流ブリッジを貸して下さり、また増幅器を製作して下さい下さった教育学部永野由二教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 石橋雅義, 藤永太郎, 定量分析実験法<機器篇>, P. 4, 富山房 (1967).
- 2) 高木誠司, 定量分析の実験と計算—第3巻機器分析実験法, P. 199, 共立出版 (1967).
- 3) K. Sundararajan, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 339 (1959/60).
- 4) K. S. Narayanan and H. C. Gauer, *ibid.*, 2, 161 (1961).
- 5) K. S. Narayanan and C. P. Namboodiripad, *ibid.*, 6, 480 (1963).
- 6) U. H. Narayanan, G. Dorairay and Y. M. Iyer, *ibid.*, 8, 472 (1964).
- 7) 大崎知恵, 神原富民, 分析化学, 23, 664 (1974).
- 8) 奥山悦男, 神原富民, 分析化学, 24, 125 (1975).
- 9) 玉虫伶太, 電気化学, P. 283, 東京化学同人 (1967).
- 10) 文献 9), P. 284.

(昭和52年9月30日受理)

(昭和53年2月3日分冊発行)