

超再生式高周波滴定装置

石 田 光 夫

SUPERREGENERATIVE TITROMETER

Mitsuo ISHIDA

I. 緒 言

導電率或は誘電率の変化に着目して化学反応過程を知る為に、高周波回路を利用せんとする試みは Jensen 及び Parrack⁽¹⁾の着想以来急速に進展して来た。

この方法は二種類以上の化学成分が混在して居る場合、或は試料が予め着色して居る場合に、指示薬を用いる事なく理論的中和点を精密、迅速に測定したり、更にトリウム、クロライド、ベリリウム又は溶液中のカルシウム、マグネシウム等の各イオン分析、或は錯塩反応其他の反応過程を解析するのに利用されて居る。

測定方式として現在実用に供されて居るものは(1)誘電率の変化をヘテロダイナミク周波計を用いて行方方法と、(2)試料を反結合発振器の負荷として、導電率の変化によつてひきおこされる発振状態の変動量より測定せんとする方法との二通りがあり、何れも一長一短ある。精度の点では前者が特長を持ち、装置の簡単さ、取扱の容易さの点で後者が勝れて居る。

然し実用の立場より判断して回路方式、指示方法、及び電源方式等に改良の余地が残つて居る様に考えられる。

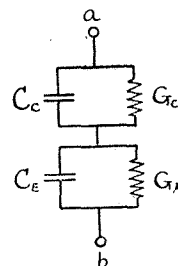
我々は一般実用化を目標として先ず後者の方式について考察し、超再生方式が極めて適切な事を確かめたので報告する。⁽²⁾

II. 測定原理

(i) Cellの等価回路

測定用電極はインダクタンス・コイルを用いる場合と、静電容量電極を用いる場合とあるが、測定方式の如何に不拘総て硝子容器よりなる Cell の外側に配置される。

従つて電極端子 ab より見た Cell の電氣的性質は第1図に示す等価回路より解析される。此処で C_c 及び C_E は夫々硝子容器及び試料の静電容量を表し、 G_c 及び G_E は同じく夫々の導電度を示す。



第1図 Cellの等価回路

この回路を更に C_e と R_e よりなる実効直列回路に置き換えれば夫々

$$\left. \begin{aligned} C_e &= C_1 C_2 / C_1 + C_2 \\ R_e &= R_1 + R_2 \\ \text{但し} \quad C_1 &= C_C + G_C^2 / \omega^2 C_C, \quad C_2 = C_E + G_E^2 / \omega^2 C_E \\ R_1 &= G_C / (G_C^2 + \omega^2 C_C^2) \quad R_2 = G_E / (G_E^2 + \omega^2 C_E^2) \end{aligned} \right\} (1)$$

導電率測定法では R_e の代りに R_e に消費される電力について行われる。一方測定に使用される発振管は内部抵抗が大きいため、 I なる大きさの定電流源と考えられる。

R_e に消費される電力は

$$P = I^2 R_e \quad (2)$$

従つて P を最大にする条件は P を G_E について微分して

$$G_E = \omega C_E \quad (3)$$

なる条件が求められる。

即ち特定の周波数に対して最大電力を消費する G_E の値は C_E によつて決まり、更に同一条件での G_E と C_E との比は試料の種類に関係なく一定となる事が知られる。

又試料の実効導電率が(3)式で与えられるよりも大きいか、小さいかによつて反応特性曲線の傾向が逆向きになる事等が推論される。

之等の性質は之迄発表された実験結果と対照すれば極めてよく符号する事が確認される。

(ii) 結合方式と電極

測定感度を高めるには R_e と発振源との整合を取る必要がある。又発振回路の $Q (= \frac{\omega L}{R})$ は出来る丈大きい事が望しい。一方測定に必要とする試料の量、装置の寸法、取扱の難易等の見地より之等条件を総合して、使用周波数は数 MC乃至数 10MC が用いられて居る。

然し試料の種類、濃度に応じて常に最適状態を保持する為には Cell との結合方式を吟味しなければならない。現在主として使用されて居る方式は、直接発振回路に結合し、特に整合は取られて居ない。従つて感度が低下するので指示計器は取扱に不便な鋭敏な検流計が採用されて居る。

一方電極寸法は導線のインピーダンス、分布容量等によつて使用周波数の上昇と共に小さくなり、測定上要求される試料の量及び最適周波数より要求される条件と必しも一致しなくなる。

我々は斯様な点を考慮し改善策として、二次結合方式を採用し、同一装置で常に整合を取り得る様にすると共に、電極方式としてコイル状に変形した平行二線式分布定数回

路の使用を提案した。回路の長さは終端短絡の場合には大体 $\lambda/4$ の奇数倍に選定すれば良く、如何に波長を短縮しても常に実用的寸法を保持出来る利点がある。

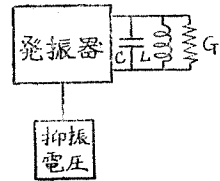
(iii) 超再生方式による導電率測定法⁽⁴⁾

測定回路方式の選定は負荷に伴う振動回路のQの変化を大きくする事、及び指示量を実用的な値に迄増幅する事の二点が条件になる。

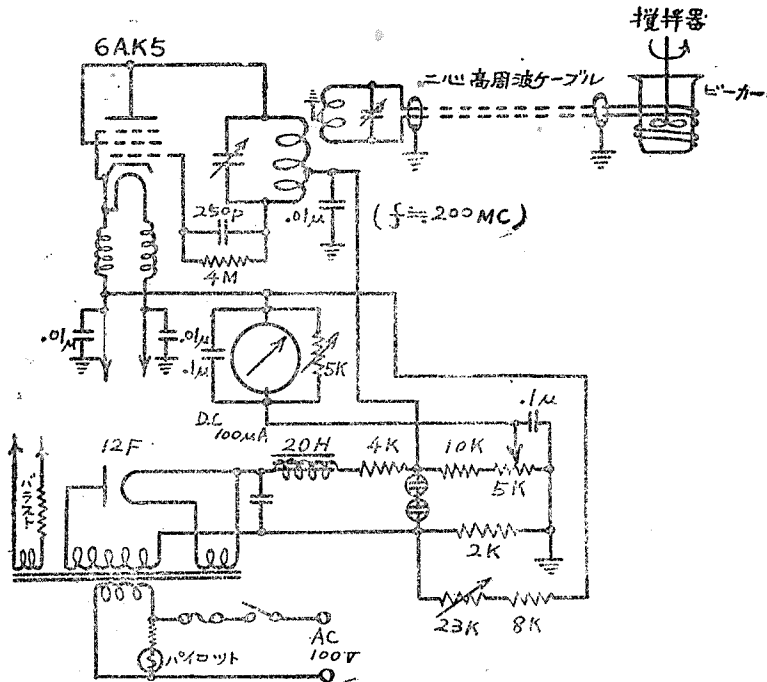
前者に対して無負荷Qを出来る丈大きくする為に、反結合度を発振限界値に保ち、然も定常状態に於ける動作条件の変動に基く不安定度を除く為に、過渡状態の短時間現象を利用し安定度を高める方式を考えた。

後者に対しては振動確立曲線が開始点のQに著るしく左右され、出力は過渡状態の反復回数を高める事によつて十分なレベルに迄累加される現象を利用する事にした。

以上の二動作を加味した具体的回路方式として第2図に示す様な所謂超再生回路を採用した。この方式は主発振を之より低い周波数(振動確立時間の約2倍程度の周期にすれば最も都合良い)の電圧で抑振したもので、主発振器の陽極電流が振動回



第2図 測定原理図

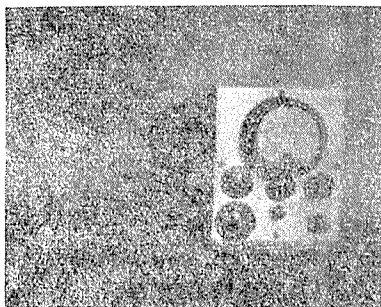


第3図 自己超再生式高周波測定回路

路に接続された負荷Gに対応して大きく変化する事を利用したものである。同一真空管を用いて二つの動作を兼ね行わせ得る点に大きな特長がある。

又実用上抑振電源を別に用いなくとも、発振管の格子電流を利用して所謂自己抑振超再生回路を構成しても感度は同じである。

我々は電源の交流化を目指し装置の実用化を計る観点から、所要電力量の小さい自己抑振型超再生装置を試作した。第3図はその一例を示す回路図で、指示計器は実用的な直流100 μ A電流計を使用し、陽極電流の不変量を局部電源で打消し、変動分丈を示す様にした。又電源電圧の変動に対処して、織糸電流はバラスト抵抗、陽極電源は定電圧放電管を安定用に用いたが十分安定な動作が得られた。



第4図 自己超再生式高周波滴定装置

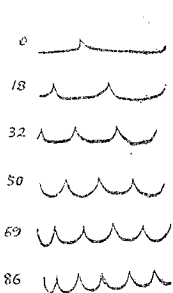
尚使用波長の選定は単に回路の感度と装置の構成寸法を小さくする事を条件として 200MCを用いたが、VHF以上の周波数帯なら如何なる周波数でも同様な感度を期待出来る筈である。

第4図は試作装置の外観を示したものである。

*又強制抑振方式についても実験を行つたが感度は殆んど同じであつた。唯調整の点多

小有利な様に判断された。

自己抑振方式の場合増幅作用は、格子電流の変化に基くブロッキング周波数の変化現象に起因する事が結論出来る。実際の動作状態で振動の整流波形をブラウン管装置で観



第5図 整流波形

測した結果第5図に示す如く明かに指示と共に周期の変化する事が確かめられた。図中の数字は計器の指示目盛である。

即ち之等の結果より超再生方式は、振動確立時に於けるQの変化が確立曲線に強く影響し、極めて高い感度を呈し、抑振作用によつて兼ね行ふ増幅作用に動作の機構を求める事が出来る。

Ⅲ. 測定結果と精度

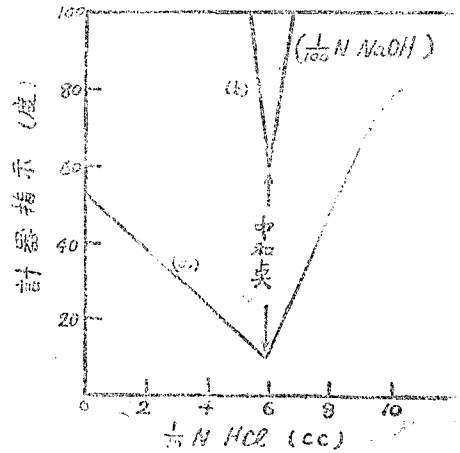
上記装置を用いて各種反応の特性を測定して居るが、例えば

$\frac{1}{100}$ N·NaOHを $\frac{1}{10}$ N·HCl で中和滴定した場合第6図に示す様な特性が得られた。同図中(b)の特性は(a)よりも装置の整合を調整して感度を高めた場合で、何れの特性でも矢印の個所が中和点である。この値はフェノールフタレン或はメチルオレンジを用いて

行つた変色点より求めた値と殆んど一致する事は勿論である。

尙V字型の特性は調整の工合によつてA型になる事もある。その原因は〔Ⅱ〕の(i)に解析した結果より説明される。

之等の指示は十分な還元性を持つて居るが、唯攪拌機構が不完全だつたり、急速に滴下した為場所によつて濃度が不均一な場所を生ずる様ときは計器が不規則に変動し、特にその傾向は中和点附近で著しいから予め調整に注意が必要である。



第6図 中和滴定特性

次に測定精度を確める為前記指示薬を用いて精密測定を行つた値と比較して夫々

メチルオレンジ	16.28cc	} 平均値 16.39cc (0.1276N)
フェノール フタレン	16.50cc	
超再生式滴定装置	16.38cc	(0.1274N)

即ち0.1%強の精度が簡単に期待し得る事が確められた。之等の値は之迄発表された⁽³⁾結果と比肩する精度である。

感度を比較する為に1/10N, 1cc当りの電流の変化量との割合を用いるものとすれば、この装置では、第6図(a)では $7\mu\text{A}/\text{cc}$ 、(b)では $60\mu\text{A}/\text{cc}$ となり、精細に調整を行えば更に高め得るが滴定に伴う浮動容量及びBody効果、攪拌の不均一等の為に指示が不安定になる。即ちこれ以上感度を發揮さすには、この装置の安定性を更に向上させる必要がある。

IV. 結 言

超再生方式を用いた滴定装置は、簡単、高感度、高精度等の特長を有し、試作装置について動作機構と特性について吟味した結果十分実用性ある事が確められた。

又二次結合方式として分布定数回路電極を併用する事によつて調整を従来の方式に較べ一層容易にする事が出来た。

本研究は文部省科学研究費によつて、一部東北大学電気通信研究所に於て行われたものである。又分析を担当して頂いた同学理学部硝子研究所佐藤善重氏及び実験に多大の助力を受けた同所相原政志氏に併せて謝意を表す。

引用文献

- | | | |
|-----|--|----------------------------|
| (1) | F. W. Jensen, A. L. Parrack, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18. 595 ('46) | |
| (2) | 石田光夫, | 電気3学会東京支部連・大・予 昭. 26.11 |
| (3) | W. L. Blaedel, H. V. Malmstad, Anal. Chem. | 22.733 ('50) |
| | K. Anderson, | " 22.743 ('50) |
| | J. L. Hall, J. A. Gibson, | " 23.966 ('51) |
| | " | " 24.1240 ('52) |
| | " | " 24.1236 ('52) |
| (4) | 石田光夫, | 電気2学会東北支部連・大・予 昭. 24.11 |
| | " | 物理学会第14回仙台支部常会講演会 昭. 25.12 |

SUPERREGENERATIVE HIGH-FREQUENCY-TITROMETER

By

Mitsuo ISHIDA

We have studied on the practical titrometer, which is operated with A. c. line source.

As the results, we have proposed the circuit of superregeneration type, especially of self-quench type. The principles of this type are based on the build-up-phenomena of the oscillation, effected by the load.

Next, this work proposes the electrode system with distributed-constants, which is coupled to the oscillator.

These systems are characterized by the two points, one being the matching operation and the other the conventional size of the electrode.

The selectivity is expected fully and the accuracy is within 0.1 %, on the self-quenching superregenerative titrometer of 200 Mc.