

自動滴定システムの試作*

札野新太郎，山田光一，楠山 尚，小西一生**

(1976年3月22日受理)

滴定装置を試作し，ミニコンピューターで制御することによって自動滴定システムを開発した．本システムはミニコンピューターで発生させたパルスによって，ステップモーターを駆動し，ビュレット内の滴定液を1パルス当たり0.00211 mlの滴下量で排出する機構を備えている．又，滴定の進行に伴う電位変化を複合ガラス電極で検出し，電位変化に応じてパルス発生間隔を制御することによって滴定速度を制御するとともに，パルス間隔をミニコンピューターで常に監視するように設計しており，この機構によってパルス発生間隔が最大となる点を自動的に当量点と判定し，目的とする分析値を計算して印字することができる．電極の洗浄，試料の送りなどの主として装置内の各工程は装置に内蔵されたシーケンサーによって作動し，電算機はデータ収集，スムージング，滴定速度制御，計算及び印字などの電算機本来の仕事を担当するようにした．塩酸-水酸化カリウム系の酸-塩基滴定において，本システムによって得られた滴定精度は変動係数で(0.03~0.05)%の高精度であった．

1 緒 言

滴定に代表される容量分析が分析化学に占める割合はかなり大きく，その簡易さと迅速性から化学分野はもちろんのこと，医学，薬学，農学などの種々の分野にわたって広く実用されており今後ともその有用性に変化はないものと考えられる．このような現状と電子工学分野の飛躍的な発達に伴って，滴定そのものを自動化した，いわゆる自動滴定装置が市販されるようになった．自動滴定装置による滴定精度は一般に人手による滴定と同等ないしは試料によっては若干精度が劣るが，指示薬の微妙な変色点を目で見る必要はなく，従って着色した溶液についても終点を検出できるという特長を有している．これらの滴定装置はビュレット駆動部と記録計相互の同期を計り，滴定曲線を記録し，記録紙上の曲線から当量点を求めて滴定量を算出する方式，あるいはビュレット駆動部にパルスモーターを用い，あらかじめ当量点を設定しておいてその当量点まで滴下を行い，それまでに要した滴下量を印字する方式などが用いられている．しかしながら，前者の方法においては記録紙から当量点を読み取って別に計算しなければならず，又ビュレットと記録計の同期を計るために電気的あるいは機械的な装置を必

要とするので，物理的な誤差が生ずることを避けられない．又，後者においては物理的誤差は生じないが，滴定する試料の当量点をあらかじめ知っていなければ正確な滴定が不可能では用性に欠けると言われている．一方，近年電算機の持つ機能が単に大量の計算や測定データの収集のためだけでなく，研究を担う一要素であり，研究手段のシステム化¹⁾に不可欠であるという認識が深まりつつある．こうした事情を背景にラボラトリーオートメーションと呼ばれる電算機を利用して自動化をすすめた一群の分析測定装置を有するシステムが開発されつつあり，化学研究の精密化，効率化，迅速化及び省力化に大きく貢献している．この傾向は容量分析においても同様で，滴定装置を電算機で制御することも提案されている²⁾³⁾．

本研究においては，化学研究手段のシステム化の観点から，まず滴定装置を試作し，これにミニコンピューターをオンライン接続した自動滴定システムの開発を行ったものである．

2 システム構成と各部の機能

自動滴定システム(以下ATSと略記)のうち滴定装置部の外観をFig.1に示す．本システムはFig.2に示すように滴定部，検出部，電極洗浄部，試料送り部及び制御演算部から構成されている．以下に各部の機能を説明する．

* 電算機制御による自動滴定システム並びに油脂分析への応用に関する研究(第1報)

** 花王石鹼株式会社和歌山研究所：和歌山県和歌山市湊薬種畑 1334

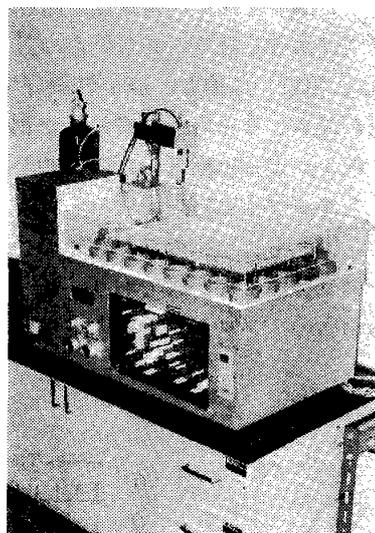


Fig. 1 Appearance of titration apparatus of automatic titration system

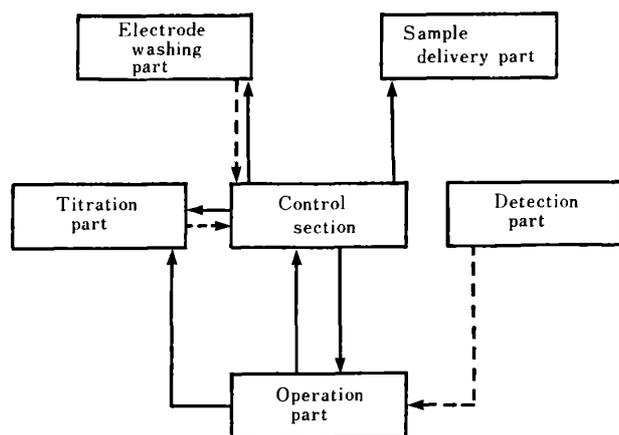


Fig. 2 Functional organization of automatic titration system

Solid line: Control signal; Dotted line: End-point signal

2.1 滴定部

滴定部は滴定液をミニコンピユーターの制御の下に試料溶液に滴下させる部分であり, Fig. 3 に示されているように, ガラス製ピストンビュレット (平沼産業製, シングルビュレット SB-11 型, 容量 20 ml) 及びピストン駆動部としてのステッピングモーター (山洋電気製, 103-710 型) を備えている.

ミニコンピユーター (米国 DEC 社製, PDP-11/20 型) で発生させたステップパルス (パルス幅 50 μ s 以上) によって, 1 パルス当たりの回転角 1.8 度で駆動するステッピングモーターの回転は, 歯車機構によって上下運動に変換され, ガラス製ピストンがモーターの回転方向

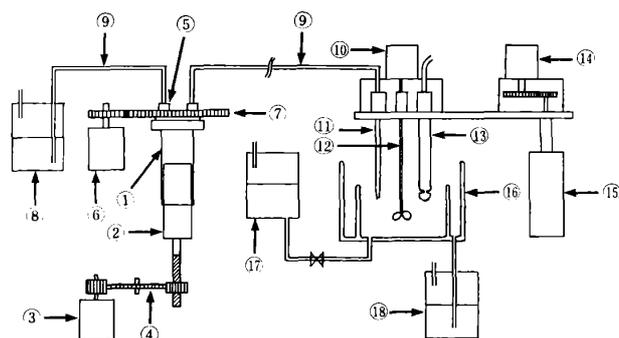


Fig. 3 Schematic diagram of titration apparatus

(A) Titration part: ① Cylinder (glass, 20 ml), ② Piston, ③ Stepping motor, ④ Gear, ⑤ Switching valve, ⑥ Motor for switching valve, ⑦ Gear for switching of valve, ⑧ Titrant reservoir, ⑨ Teflon tube (1.5 mm i. d.), ⑩ Stirring motor, ⑪ Glass tip, ⑫ Stirring rod; (B) Detection part: ⑬ Combination electrode; (C) Electrode washing part: ⑭ Motor for rotation of titration part, ⑮ Electromotive cylinder, ⑯ Washing bath, ⑰ Washing liquid tank, ⑱ Drainage tank

によってシリンダー内を上下し, 滴定液の吸入, 排出を行う. ビュレット上部には液の吸入, 排出を切り替える弁があり, この弁はピストンの動作に先立って弁切り替え用モーターによって作動する. ビュレットから排出された滴定液はガラスチップを通して試料溶液中に滴下される. なおミニコンピユーターからのパルス出力は自作のパルス電圧変換用インターフェース回路を通してステッピングモーターに送った. 又, 滴定液交換時のビュレット内の洗浄は別に作成した洗浄用プログラムで行った.

2.2 検出部

検出部は複合ガラス電極 (電気化学計器社製, 複合電極 6015 型) 及びデジタル pH メーター (電気化学計器社製, HG-2 型) より構成されている. 試料溶液の pH 又は電位はガラス電極で検出され, pH メーターに値が表示される. ミニコンピユーターから滴定液の滴下指令パルスが送られる直前にデジタル pH メーターの値がサンプリングされ, 自作のコード変換用インターフェースを通して純二進コードに変換後ミニコンピユーターに送られる.

2.3 電極洗浄部

電極洗浄部は Fig. 3 に示されているように, 電動シリンダー, 洗浄そう及び洗浄液だめから成り, 滴定終了後の電極, ガラスチップ及びかき混ぜ棒を洗浄する部分である. 滴定終了後, 電動シリンダーが上昇し, 電極部が上昇しきった後, 時計方向に 90 度回転して洗浄そう上に移動する. 電極がそう内に下降後, 洗浄液だめ側の電磁弁が開いて洗浄液を流し出すと同時にかき混ぜ棒が

回転して電極が洗浄される。この洗浄そうは二重になっていて、内側のそうから洗浄液が外側にあふれ、廃液タンクに流れ込む。洗浄終了後、電極部が上昇し、反時計方向に 90 度回転して滴定位置にもどるようになっている。

2.4 試料送り部

この部分はアクリル樹脂製のく形試料台の上に置かれた 24 個の試料滴定ビーカーをインダクションモーターを用いて逐次滴定位置に送り込む役目を果たす。このモーターは試料台の四すみに設置されていて、試料送り操作のサイクルでは塩化ビニル製パイプを輪切りにして整形したパレットがエンドレス方式で送られ、試料溶液の入った滴定ビーカーはこのパレットの中に入れていて順次送られる。試料台はアクリル樹脂製のふたを備えていて、必要な場合には窒素ガスを導入することによって滴定液と空気の接触を防ぐことができる。

2.5 制御演算部

装置の制御演算部は装置の各单位工程の制御を行うシーケンサーと滴定液の滴下速度の制御、終点の検出及び分析値の計算を行うミニコンピューターの二つの部分から構成されている。

電極の洗浄、移動及び試料滴定ビーカー送りなどの主として滴定装置内の各工程は装置に内蔵したシーケンサー（和泉電気製、PRG-2018T 型）で行った。このシーケンサーの主な機能は、i) エンドポイントシグナルの検出、ii) ダイオードピンによる各工程出力の設定、iii) ステップカウンター、iv) タイマーである。シーケンサーのピンボードプログラム設定部にダイオードピンを差し込むことによって各工程の駆動出力を設定し制御を行うことができ、各工程の終了を示すエンドポイントシグナルが入力すれば次の工程に進むようになっている。シーケンサーに各工程を管理させることによって、電算機は滴定液の滴下速度制御、終点の検出及び結果の算出という本来の役割に徹することができた。

滴定はステップモーターの回転を微調整することによって制御した。すなわち、滴定の進行に伴う電位変化とあらかじめ設定した速度係数の相乗値を基にステップパルスの発生間隔を決定し、そのパルスでステップモーターを駆動することによって滴定速度を制御するものである。その結果 Fig. 4 に示すように、滴定開始時点では電位変化が少ないので短いパルス間隔でパルスが送られ、滴定液の滴下速度も大きい。当量点に近づくにつれてパルス間隔は電位変化に比例して長くなり、従って滴下速度もしだいに小さくなり、当量点付近では

非常にゆっくりと滴下される。当量点を過ぎると再びしだいに滴下速度は大きくなる。あらかじめ設定した電位（当量点を過ぎた電位）に達し、滴定が終了すると、パルス発生間隔が最大となった点を当量点と判断し、それまでのパルス数を滴定量に換算した後目的とする分析値を算出してテレタイプ上に打ち出す。

滴定速度の制御、分析結果の演算などのプログラムはすべてアセンブラ言語で書かれており、ビュレット洗浄プログラムを含めてプログラムの大きさは約 4 キロワードである。

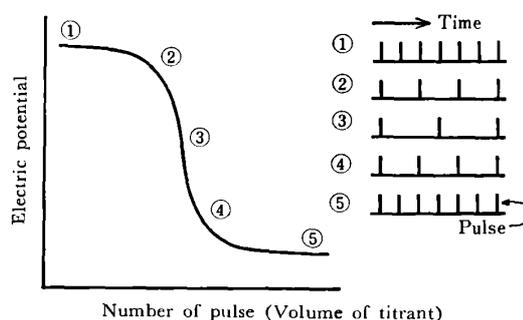


Fig. 4 Typical titration curve and pulse interval

2.6 ATS の各工程

ATS 内蔵シーケンサー及びミニコンピューターによって制御された滴定工程は下記のとおりである。

i) 滴定位置から電極上昇。ii) 電極部が時計方向に 90 度回転して洗浄そう上に移動すると同時に試料ビーカーが滴定位置から除かれる。iii) 洗浄そう内に電極が下降し、電磁弁が開いて洗浄水流入と同時にかき混ぜが開始され電極が洗浄される。ビュレット上の切り替え弁が吸入位置にセットされる。iv) 滴定液が吸入される。v) 測定試料ビーカーが滴定位置に送られてくる。vi) 電極上昇とともに 2 秒間滴定液を洗浄そう内に排出。vii) 電極部が反時計方向に 90 度回転し滴定位置に移動。viii) 電極部が下降し、試料溶液中に入った後 12 秒間かき混ぜる。ix) 滴定開始（滴下速度制御はミニコンピューターによる。かき混ぜ継続）。x) 滴定終了後、目的とする分析値を計算しテレタイプで打ち出す。xi) 第 1 工程にもどり再び次のサイクルを開始する。

3 実験結果

3.1 パルス当たりの滴下液量

ピストンビュレットは、ミニコンピューターから発生させたパルスによって作動し、当量点までのパルス数がミニコンピューターに記憶されている。従って、滴定所

要液量を算出するためには, 1 パルス当たりの滴下量が既知でなければならない。そこで, パルス数, パルス間隔を変更できるプログラムを用いて, ビュレットに吸入した再蒸留水を一定パルス分排出し, その重量をひょう量し温度補正して, 1 パルス当たりの滴下量を算出した。その結果, 本装置の 1 パルス当たりの滴下量は 0.00211 ml であり, 繰り返し回数 15 回における変動係数は 0.024% であった。この値は人手による滴定はもちろんのこと, 自記記録式自動滴定装置では制御できないものでミニコンピューターを用いる本 ATS の大きな特長の一つと考えられる。又, 容量 10 ml のガラスビュレットを使用した場合には, 1 パルス当たり 0.00105 ml の滴下量で制御することができた。

3.2 滴定精度

塩酸及び水酸化カリウムを用いて酸-塩基滴定を行うことによって, 本システムの滴定精度を検討した。

0.1N 塩酸水溶液を 0.1N 水酸化カリウム溶液で滴定した場合の 10 回繰り返し精度は変動係数で 0.045% であった。又, 同じ滴定をフェノールフタレインを指示薬に用いてマニュアルで行った場合の変動係数は 0.070% であった。このことから ATS による滴定精度がマニュアルによる指示薬滴定の精度に匹敵するか, より優れていることが明らかになった。

ここで得られた滴定精度の中にはピペットによる試料溶液の採取精度も含まれているが, 20 ml ホールピペット及び 20 ml 自動ピペットで蒸留水を採取した場合の 10 回繰り返し精度は変動係数でそれぞれ 0.035 及び 0.042% であった。

試料溶液が塩基性の場合, 試料滴定ビーカーを試料台に載せてから滴定するまでの待機中及び滴定中の溶液のかき混ぜの間に空気中の二酸化炭素を吸収して滴定値に誤差を与える。予備実験の結果, この問題は試料溶液を滴定ビーカーに入れた後, 直ちに“パラフィルム”膜 (PARAFILM[®], American Can Co., Connecticut, U. S. A.) で覆うと同時に, 試料台にふたをかぶせて内部の空気を窒素ガスで置換することによって解決した。

酸滴定の例として, 0.5N 水酸化カリウム水溶液及び 0.5N アルコール性水酸化カリウム溶液を 0.5N 塩酸水溶液で滴定した場合, 繰り返し回数 10 回での変動係数はそれぞれ 0.034 及び 0.032% であった。

この結果から, 試料溶液が水溶液, アルコール溶液のいずれの場合においても良好な精度で滴定が行われることが分かる。

3.3 応用例

本システムの応用例の一つとして, 種々のエステル及び脂肪酸のけん化価測定の例を Table 1 に示す。Table 1 中には, 比較のために人手による指示薬滴定で得られた値を併記してある。

両方法によるけん化価の一致は極めて良好であり, ATS による分析値のほうが変動係数が小さい。

Table 1 Comparison of saponification values obtained by ATS and manual methods[†]

Sample	ATS method			Manual method ^{†††}		
	SV [†]	Runs	CV(%) ^{††}	SV	Runs	CV(%)
Oleic acid	204.64	9	0.15	204.1	5	0.30
Ester (1)	250.72	5	0.11	250.0	4	0.14
Ester (2)	223.09	4	0.12	225.1	4	0.26
Ester (3)	253.52	5	0.16	255.4	5	0.20
Polyester	555.96	9	0.17	556.0	4	0.45

[†] Saponification value; ^{††} Coefficient of variation; ^{†††} Indicator titration method using phenolphthalein

4 結 言

滴定装置を試作し, ミニコンピューターで制御することによって, 高精度な自動滴定システムを得ることができた。本 ATS の特長は, i) ミニコンピューターで発生させたパルスによってステップモーターを駆動し, 滴定液の滴下速度を制御する方式を採用しており, ミニコンピューターの機能をうまく利用することによって微妙な制御が可能であること, ii) 本装置の 1 パルス当たりの滴下量は 0.00211 ml であるため, 滴定液の滴下量を微細に調整できること。上記二つの機能により, ステッピングモーターを単に電圧-周波数変換回路と制御回路で駆動させる方式の従来の自動滴定装置による滴定曲線よりもはるかに平滑化された滴定曲線を描き出すことができる。iii) ミニコンピューターとステップモーターの利用に伴い, ミニコンピューターがパルス発生間隔を常に監視するように設計してあり, この監視機構によってパルス発生間隔が最大となる点までの滴下量を当量点として自動的に求める。そのためにあらかじめ当量点の設定をする必要がなく, 当量点の pH 又は電位に関係なくすべて同様の制御方式で滴定できる点では有用性に富んでいる。

酸-塩基滴定における ATS の滴定精度は変動係数で (0.03~0.05)% を示したが, この値は, 経験者のマニュアルによる指示薬滴定と同程度あるいはそれ以上の滴定精度である。

更に, 1 台のミニコンピューターに複数台の ATS を

接続して、タイムシェアリング方式を採用することによってそれぞれ目的の異なる滴定を同時に行う滴定システムを構成することも可能である。こうしたシステム機能は、一般の自動滴定装置が持たない点で、本 ATS の特長の一つでもある。

本 ATS を水溶液中での酸-塩基滴定以外の滴定に適用することも可能と考えられ、現在、油脂分析特性値であるけん化価及びアミン価の測定への応用を検討しており、別に詳細を報告する予定である。

(1974 年 10 月, 日本化学会第
31 秋季年会において一部発表)

文 献

- 1) 藤原鎮男: *ぶんせき*, **9**, 590 (1975).
- 2) U. Keller, J. Padel, H. Gamsjäger, P. W. Schinder: *Chimia*, **27**, 90 (1973).
- 3) T. W. Hunter, J. T. Sinnamon, G. M. Heiffje: *Anal. Chem.*, **47**, 497 (1975).

☆

Automatic titration system. (Studies on computer-controlled automatic titration system and its application to the analysis of industrial oils and derivatives. I.) Shintaro FUDANO, Koichi YAMADA, Takashi KUSUYAMA and Kazuo KONISHI (Wakayama Research Laboratories, Kao Soap Co., Ltd., 1334, Minato-yakushubata, Wakayama-shi, Wakayama)

An automatic titration system (ATS) controlled by a minicomputer was developed for acid-base or potentiometric titrations. The ATS consists of a titration cell assembly, a detection part, an electrode washing part, a sample delivery part and a control section with a minicomputer for software control and a sequencer for hardware control. The titrator is equipped with a 20-ml piston-type glass buret which is operated by a

stepping motor driven by computer-generated pulse. The droplet volume of titrant was 0.00211 ml per 1 pulse, regardless of the pulse intervals. The variation of the electrode potential accompanying the progress of titration is detected by a combination glass electrode, and the titration rate is controlled by regulating the intervals of computer-generated pulses according to the potential changes. By this control mechanism, as the end-point is approached the pulse intervals become longer in proportion to the potential change, thereby decreasing the titration rate gradually. Thus, the titrant is added very slowly in the neighborhood of the end-point potential. After passing over the end-point, the titration rate again increases gradually up to the initially specified potential, at which titration is completed. The point giving the maximum pulse interval is judged automatically as the equivalent point and then the analytical result is printed out by a teletypewriter.

Each process such as washing of the electrode and delivery of sample beakers is operated by a sequencer equipped in the apparatus, thereby decreasing the load on the computer. In the titration of 0.1 N HCl with 0.1 N KOH, the ATS produced coefficient of variation of 0.045%. This ATS may be applied to various types of potentiometric titration as well as acid-base titration. In the measurement of saponification value of various fatty acids and esters, coefficient of variation was (0.11~0.17)%. By using time-sharing system, it is possible to control plural titrators for various purposes by one minicomputer.

(Received Mar. 22, 1976)

Keywords

Automatic titration system
Computer control