



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	電気化学的pCLスタットとその応用に関する研究
Author(s)	大橋, 弘士; Ohashi, Hiroshi; 諸住, 高 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 42, 133-151
Issue Date	1967-01-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40811">https://hdl.handle.net/2115/40811</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	42_133-152.pdf



# 電気化学的 pCl スタットとその応用に関する研究

大橋 弘 士\*  
諸 住 高

## An Electrochemical pCl-stat and Its Application to Electrometric Determination of Chloride Ion

Hiroshi OHASHI and Takashi MOROZUMI

### Abstract

An electrochemical pCl-stat was devised with a silver-silver chloride electrode and a potentiostat to control the concentration of chloride ion in an aqueous solution in a range of pCl 1 to 6.

Firstly, several attempts were made to construct a very stable potentiostat in which the fluctuation of potential was less than  $\pm 10 \mu\text{V}$ . Among the three types of electronic potentiostats examined, the most satisfactory one was constructed with a chopper-type differential amplifier.

Reasonably high accuracy of the pCl-stat in controlling the concentration of chloride ion was ascertained from the results of chemical analysis of chloride ion as a function of the potential of silver-silver chloride electrode and also the measurement of dynamic response of the pCl-stat.

It was also found that the pCl-stat can be successfully used for the electrometric determination of chloride ion in various cases, as follows:

- (1) the determination of free chloride ion in the presence of simple cations which do not form complex ions with chloride ion,
- (2) the determination of chloro-complex ion such as  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  which can be formed by dissolving pure uranyl salt into a solution containing chloride ion, and
- (3) the determination of impurity chloride ion in the soluble salts which may form the chloro-complex.

### 1. 緒 言

pCl スタットとは水溶液の塩素イオン濃度を一定に保つ装置のことである。原理的には種々の方法によって実現可能であるが、現在のところ、Lingane ら<sup>1)</sup>が Ag-AgCl 電極と機械式定電位電解装置を組合せて分析用計器に利用したものを報告している程度であって、他に例はない。しかも、この Lingane らの装置は可逆電動機を利用するものであるから、電位保持精度は 10 mV 程度の極めて粗いものであって、単純なハロゲンイオンの分析に応用されたに

\* 原子炉材料科学講座

過ぎない。

一方、著者らは比較的最近になって開発された電子管式定電位電解装置と可逆水素電極を組合せて、極めて精密な pH スタットの開発に成功し<sup>2)</sup>、これを金属材料の腐食速度あるいはヒドロキシニウムイオン錯体の安定度定数の決定などの精密測定に利用した<sup>3),4)</sup>。この経験により、Ag-AgCl 電極と電子管式定電位電解装置を組合せれば、在来よりも格段と性能の高い pCl スタットの製作が可能であり、これによって各種の新しい用途を開発しうる見透しを得た。

この方針のもとに、自製または市販の定電位電解装置を使って pCl スタットを二、三試作し、その諸特性を調べるとともに、これを塩素イオンの微量分析あるいはウラニルクロロイオン錯体の安定度定数の測定に応用してみた。本報文は、この装置の試作ならびに測定への応用における諸問題を中心にして、その研究の経緯について述べたものである。

## 2. 電気化学的 pCl スタットの原理

定電位電解装置を利用した電気化学的 pCl スタットの原理を Fig. 1 に図式的に示した。図の B は大きな表面積を有する Ag-AgCl 電極であるが、この電位を定電位電解装置 A によ

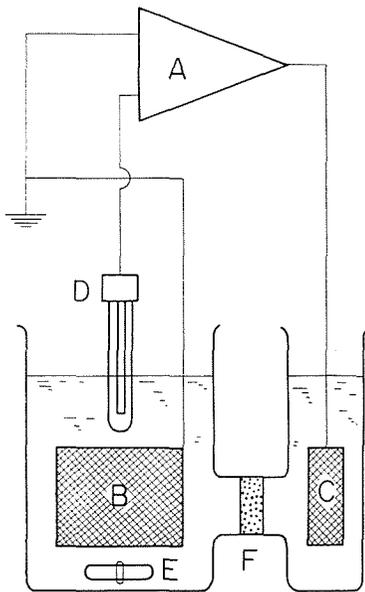


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical pCl-stat.

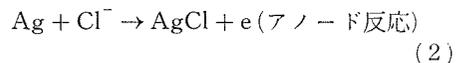
A, electronic potentiostat; B, Ag-AgCl electrode; C, auxiliary polarizing electrode; D, reference electrode; E, magnetic stirrer; F, sintered glass-filter.

ってある電位に設定すると、平衡状態において、次式によってあらわされる一定の塩素イオン濃度をとるようになる。

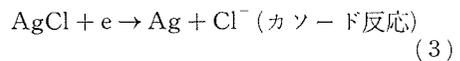
$$a_{\text{Cl}^-} = \exp(-RT/F) (E^0 + E' - E) \quad (1)$$

ここで、 $a_{\text{Cl}^-}$  は塩素イオン活量、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $F$  は Faraday 定数、 $E$  は設定電位、 $E^0$  は Ag-AgCl 電極の標準電位、 $E'$  は液間電位差および活量係数に関する補正項である。

ここで、何らかの外乱により設定電位と塩素イオン濃度の関係が上式からはずれた場合には、この偏差を検出して自動的に平衡塩素イオン濃度にまでもどそうとする働きが生ずる。その偏差の方向に応じて定電位電解装置 A から Ag-AgCl 電極 B と対極 C との間に正逆両様の電流が流れ、Ag-AgCl 電極上では



あるいは



のいずれかがおこり、塩素イオンの除去または補給が行なわれる。この反応の方向ならびに量は定電位電解装置の電流の極性と電気量として観測される。

### 3. 実験方法

#### 3.1 電解槽および溶液

電解槽はおおよそ Fig. 1 に示すように、主電極室と対極室の二室に隔離したハリオガラス製のものを使用した。対極室における電解生成物の影響と主電極室への塩素イオンの出入をさけるために、両室はガラスフィルターを用いて仕切られている。

主電極室の Ag-AgCl 電極 B としては、ハリオガラス製の巻棒に 0.5 mm  $\phi$  の銀線（純度 99.99% 以上）約 16 m を均一に巻いたものを 1 個または 2 個使用した（電極表面積は 250 あるいは 500 cm<sup>2</sup> 程度）。これを 0.1 mole/l の塩酸溶液中において約 1 mA/cm<sup>2</sup> のアノード電流で 15 分程度電解して、銀表面に 1 coulomb/cm<sup>2</sup> 程度の塩化銀を析出させたのち、24 時間以上測定溶液中に放置して電位を安定化させ実験に使用した。

対極 C には Pt 極、照合電極 D としては市販の KCl 飽和甘汞電極を用いた。

電解槽中の溶液はテフロン被覆のマグネチックスタラーを用いてかきまぜた。この場合、溶存酸素の影響はほとんど認められないので実験は空気開放下において行なった。実験はすべて 25°C において行なったが、後述のように、温度の僅かな変動も大きな測定誤差の原因となるので、温度の保持精度は  $\pm 0.03^\circ\text{C}$  以下とした。

試験溶液としては KNO<sub>3</sub> 溶液、UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液などを使用した。これらは市販の特級試薬と再蒸留水によって調製した。ウラニルイオンの加水分解をさけるために、ウラニル塩の水溶液には少量の HNO<sub>3</sub> を添加して pH を 3 に保った。

#### 3.2 超安定電位電解装置の試作

定電位電解装置としては市販の直結増幅型（国産 N 社製）、Hickling 型（自製）、ならびにチョッパー型差働増幅器（国産 O 社製）を使って自製したものの 3 種類を使用してみた。市販の直結増幅型の定電位電解装置は応答速度が高く国産品としてはもっとも定評のあるものであるが、これを使用した場合 1 時間に 1 mV 程度の電位ドリフトがあるため、pCl スタットの目的にたいしては満足な結果が得られなかった。また、Hickling の回路<sup>5)</sup>によるものも一種の直結増幅型であるが、これもドリフト率は 1 mV/hr 程度より良くならないという欠陥が認められた。いずれにしても、直結型のものにおいてはこれ以上ドリフト率を下げることは全く困難であるばかりでなく、この研究の目的にたいしては応答の時定数は多少大きくとも差支えないので、市販の高利得差働増幅器を利用し、また、前記の Hickling 回路の一部を応用して、定電位電解装置を試作してみた。

Fig. 2 は試作した pCl スタット全系に対するブロック線図であるが、そのうち点線内の部分がこの定電位電解装置に相当する。この定電位電解装置のブロック線図自体は通常のものとは全く相違がないが、その制御部にあたる部分に非常にドリフト及び雑音が少なく高利得 (120 db max) のチョッパー型差働増幅器を用いている点に特色がある。差働増幅器は Ag-AgCl 電

極と照合電極間の電位差とドラムポテンシオメーターにおける電圧（設定電位）の和を入力として受入れ、つねにこれが零となるように電流出力部の電流を制御している。この電流出力部は Fig. 3 に示すような回路をもつ一種の電子管式電解電源である。

Ag-AgCl 電極の電位保持精度は差働増幅器の安定性のみならず設定電位の安定度にも関係する。そこで、電位設定用のドラムポテンシオメーターの電源としては、比較的稳定な水銀電池をある程度放電させたのち電位変化の少ない状態で使用するとともに、これを温度を一定に保った流動パラフィンに浸漬するなど、電圧変動を極力防止した。前記したような恒温槽の温度を恒定化する処置とあわせて、総合的な電位ドリフトを  $\pm 10 \mu\text{V/hr}$  以下に制御すること

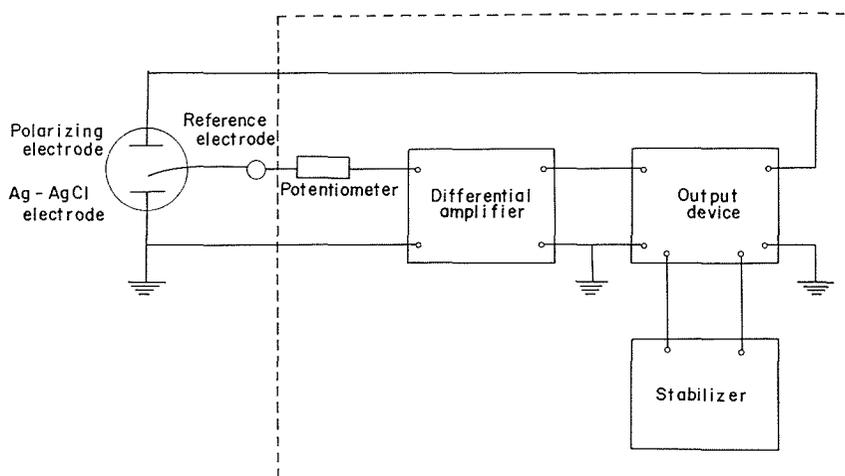


Fig. 2. Block diagram of electrochemical pCl-stat. Inside of broken line corresponds to A in Fig. 1.

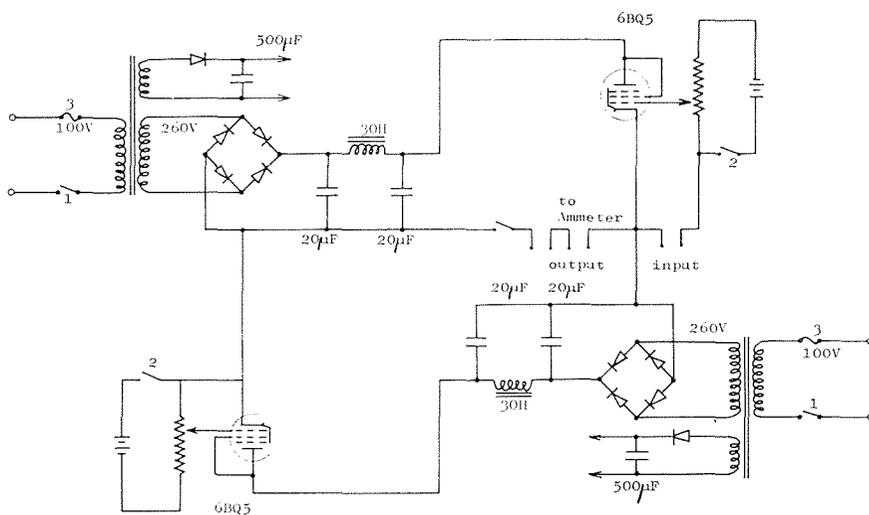


Fig. 3. Circuit diagram of output device.

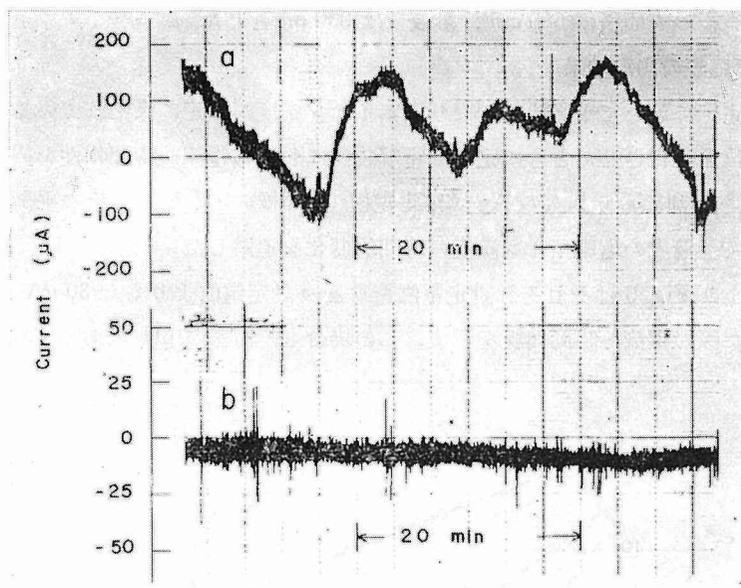


Fig. 4. Influence of roughness of thermostat regulation on the fluctuation of electrolytic current in equilibrated state at constant potential.

$1 \mu\text{A}$  of fluctuation corresponds to  $1 \mu\text{V}$  approximately.  
Supporting electrolyte,  $1 \text{ M KNO}_3$ ;  $C_{\text{Cl}^-} = \text{ca. } 10^{-3} \text{ M}$ .

(a) rough thermostat regulation, e.g.  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ .

(b) precise thermostat regulation, e.g.  $\pm 0.03^\circ\text{C}$ .

ができた。このような安定化処置の効果を示す実例として溶液の塩素イオン濃度  $10^{-3} \text{ mole/l}$  において平衡にあるとき、定電位電解装置からの電流を記録したものを Fig. 4 に示す。この条件下では  $1 \mu\text{A}$  の電流変動は約  $1 \mu\text{V}$  の電位変動に対応しており、電流の変化は  $\pm 10 \mu\text{A}$  以下であるから、定電位電解装置の安定度は  $\pm 10 \mu\text{V}$  以下であることがわかる。

pCl スタットの外観を photo 1 に示す。

#### 4. 実験結果と考察

##### 4.1 pCl スタットの塩素イオン濃度維持性能

pCl スタットの塩素イオン濃度維持性能を検討する目的で、設定電位を変化した際の過渡応答および平衡状態における設定電位と塩素イオン濃度との関係を実験的に調べてみた。この節の実験において

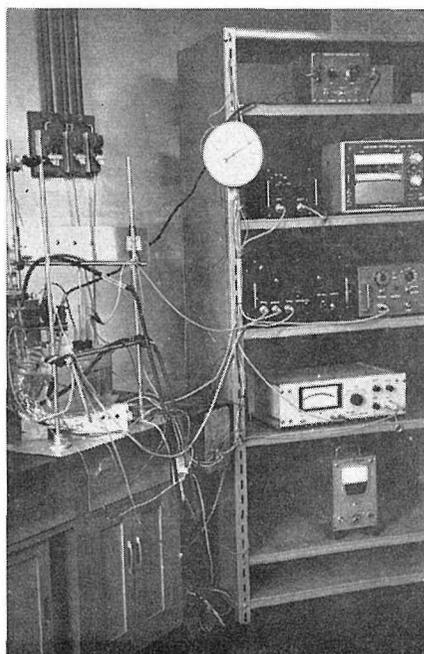


Photo 1. General view of pCl-stat.

は Ag-AgCl 電極の表面積は  $500 \text{ cm}^2$ 、溶液量は  $330 \text{ ml}$  とした。

#### 4.1.1 過渡応答の測定結果

ある設定電位において平衡状態になり塩素イオン濃度が一定に保たれている状態から出発して、設定電位を変化させたときに定電位電解装置における電流—時間特性を観測するとともに、制御電極とは別にもう 1 本の Ag-AgCl 電極 (非分極) を挿入し、その平衡電位を測定する方法によって溶液内の塩素イオン濃度の時間的変化を追跡した。

Fig. 5 および Fig. 6 はそれぞれ設定電位をもとの設定電位よりも  $\pm 30 \text{ mV}$  貴または卑の方向へ変化した際の電流—時間曲線を示す。この場合も、前報の pH スタットの場合同様に

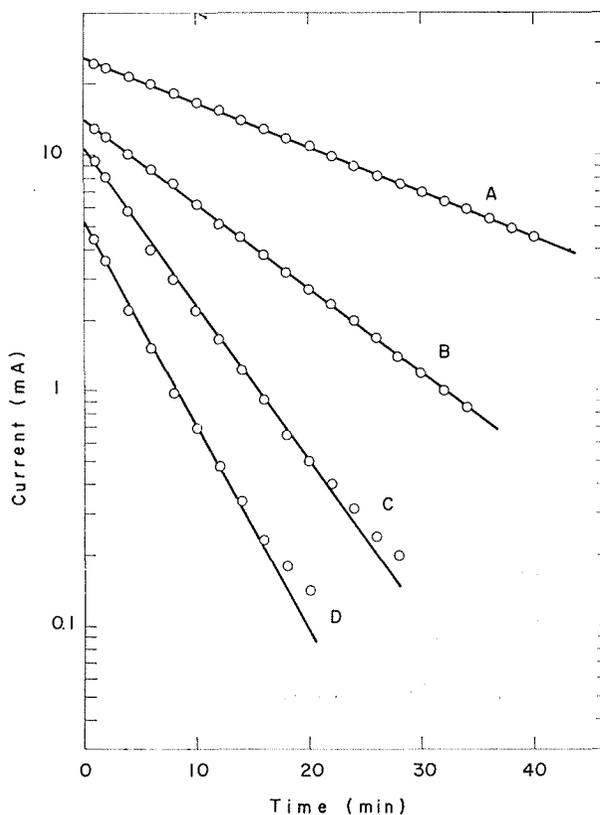


Fig. 5. Variation of current from potentiostat with time during adjustment of chloride concentration by electrochemical pCl-stat (1). Supporting electrolyte,  $1 \text{ M KNO}_3$ ; temperature,  $25^\circ\text{C}$ .

Curve	Potential Change, mV	$C_{\text{Cl}^-}$ , approx.	
		Initial	Final
A	+30 (190-220)	$5.3 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$
B	+30 (220-250)	$1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$	$5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$
C	+30 (250-280)	$5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$
D	+30 (280-310)	$1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$	$4.9 \times 10^{-6} \text{ M}$

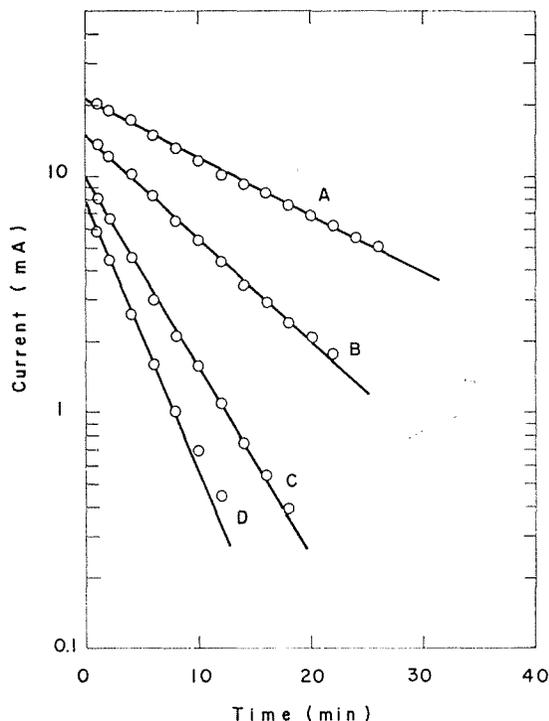


Fig. 6. Variation of current from potentiostat with time during adjustment of chloride concentration by electrochemical pCl-stat (2). Supporting electrolyte, 1 M  $\text{KNO}_3$ ; temperature, 25°C.

Curve	Potential Change, mV	$\text{Cl}^-$ , approx.	
		Initial	Final
A	-30 (310-280)	$4.9 \times 10^{-6}$ M	$1.6 \times 10^{-5}$ M
B	-30 (280-250)	$1.6 \times 10^{-5}$ M	$5.1 \times 10^{-5}$ M
C	-30 (250-220)	$5.1 \times 10^{-5}$ M	$1.6 \times 10^{-4}$ M
D	-30 (220-190)	$1.6 \times 10^{-4}$ M	$5.3 \times 10^{-4}$ M

電流は時間とともに指数関数的に減衰し

$$i(t) = i(0) e^{-\beta t} \quad (4)$$

という表式であらわされた。電流の対数値と時間の関係をあらわす直線の勾配  $\beta$  および電流の初期値  $i(0)$  はともに設定電位、電極反応速度定数、電極表面積ならびに溶液体積と関係がある。すなわち、pH スタットの場合と類似に考えると

$$i(t) = \frac{FS [\bar{k}_c C_{\text{AgCl}} - \bar{k}_a C_{\text{Cl}^-}(0)]}{1 + \frac{\delta}{D} (\bar{k}_a + \bar{k}_c)} e^{-\beta t} \quad (5)$$

$$\therefore \beta = \frac{\frac{S}{V} (1-t_-) \bar{k}_a}{1 + \frac{\delta}{D} (\bar{k}_a + \bar{k}_c)} \quad (6)$$

となる。ただし、 $i(t)$ は時間  $t$  における電流値、 $F$ は Faraday 定数、 $S$ は電極面積、 $V$ は溶液体積、 $\bar{k}_a$ 、 $\bar{k}_c$ はそれぞれアノードおよびカソード反応の速度定数、 $\delta$ は拡散層の厚さ、 $D$ は塩素イオンの拡散定数、 $C_{Cl^-}(0)$ は電位変化以前の塩素イオン濃度である。 $C_{AgCl}$ は電極上の塩化銀の濃度であるが、この場合は、固体であるからつねに  $C_{AgCl}=1$ と仮定する。また、 $t_+$ はガラスフィルターの部分における塩素イオンの輸率であるが、支持電解質(たとえば  $KNO_3$ )を十分に加えているときには  $t_+=0$ と考えると差支えない。(なお、(5)式の誘導は補遺を参照されたい。)

塩素イオン濃度の変化を Ag-AgCl 電極の平衡電位であらわすと Fig. 7 および Fig. 8 のようになる。これらの図は設定電位をそれぞれ  $\pm 30$  mV、 $\pm 60$  mV 変化させた場合に相当する。このとき、Ag-AgCl 電極の電位ははじめ指数関数的に変化し、次第にその変化速度を減じつつ設定電位に接近し、最後にその電位に到達して変化が止まることが確かめられた。

電位の時間的变化に対しては(補9)式が適用される。また、これらの結果によれば、完全な平衡状態に達するには相当長時間を要するようであるが、指定した塩素イオン濃度に対し 90% の変化が完了するには 20 分以内の時間があれば十分であることがわかる。

なお、pCl スタット系の応答速度は塩素イオン濃度が稀薄になるほどよくなるという傾向

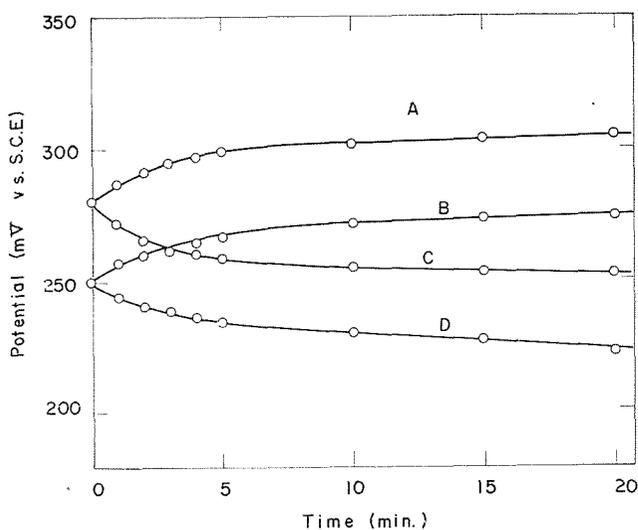


Fig. 7. Variation of potential of unpolarized Ag-AgCl electrode with time during adjustment of chloride concentration by electrochemical pCl-stat (1). Supporting electrolyte, 1 M  $KNO_3$ ; temperature, 25°C.

Curve	Potential Change, mV	$C_{Cl^-}$ , approx.	
		Initial	Final
A	+30 (280-310)	$1.6 \times 10^{-5}$ M	$4.9 \times 10^{-6}$ M
B	+30 (250-280)	$5.1 \times 10^{-5}$ M	$1.6 \times 10^{-5}$ M
C	-30 (280-250)	$1.6 \times 10^{-5}$ M	$5.1 \times 10^{-5}$ M
D	-30 (250-220)	$5.1 \times 10^{-5}$ M	$1.6 \times 10^{-4}$ M

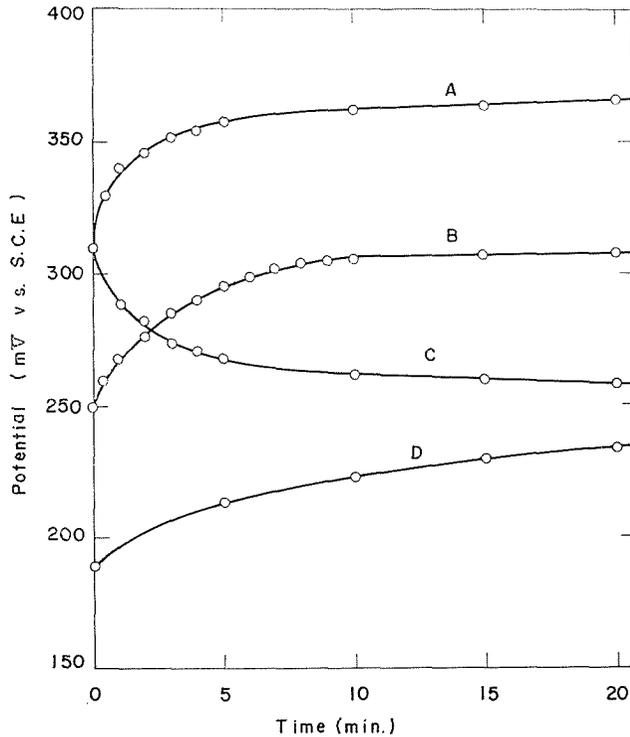


Fig. 8. Variation of potential of unpolarized Ag-AgCl electrode with time during adjustment of chloride concentration by electrochemical pCl-stat (2). Supporting electrolyte, 1 M  $\text{KNO}_3$ ; temperature, 25°C.

Curve	Potential	$\text{Cl}^-$ , approx.	
	Change, mV	Initial	Final
A	+60 (310-370)	$4.9 \times 10^{-6}$ M	$4.7 \times 10^{-7}$ M
B	+60 (250-310)	$5.1 \times 10^{-5}$ M	$4.9 \times 10^{-6}$ M
C	-60 (310-250)	$4.9 \times 10^{-6}$ M	$5.1 \times 10^{-5}$ M
D	+60 (190-250)	$5.3 \times 10^{-4}$ M	$5.1 \times 10^{-5}$ M

が見られたが、設定電位が 350 mV をこえると溶液内に多量の銀イオンが溶出し、溶液内において塩化銀の沈澱が生ずるといった障害が起った。したがって、pCl スタットの実際に利用できる限界は塩素イオン濃度にして  $10^{-6}$  mole/l 附近から上のところであった。

#### 4.1.2 設定電位とイオン塩素濃度との関係

平衡状態における定電位電解装置の設定電位と塩素イオン濃度の関係は理論的には Nernst 法則によって予想できるが、実際にこの関係が満足されるかどうかを実験的に検討してみた。この際、Ag-AgCl 電極をある電位に設定して定電位電解電源の電流が零となるのをまって、一定量の電解液をとり出し銀滴定によりその濃度を決定するという実験方法を用いた。また、この銀滴定法は塩素イオン濃度が  $10^{-3}$  mole/l 程度以下のときには必ずしも再現性ある結果を

与えなかった。そこで、塩素イオンを含まない支持電解質のみの溶液を少量投入し、その稀釈効果にもとづく定電位電解装置電流の応答特性を観測し、平衡状態に復帰するまでの間、Ag-AgCl 電極から溶出する塩素イオン量を電気量として求めるという方法も併用した。この電気量を  $Q_a$ 、投入溶液の体積を  $v$  とすれば、電解液中の塩素イオンの濃度  $C_{Cl^-}$  は

$$C_{Cl^-} = \frac{Q_a}{Fv} \quad (7)$$

となる。

実測の結果は Fig. 9 に示すとおりであって、設定電位と塩素イオン濃度の対数との間に直線関係が成立した。実験結果の再現性は極めてよく、これによって、pCl スタットの塩素イオン濃度を一定に保持する性能がすぐれていることが確認された。

Fig. 9 の直線を  $[Cl^-] = 1 \text{ mole/l}$  に外挿して、 $E^0 + E'$  を求めてみると  $-3.5 \text{ mV vs. S.C.E.}$

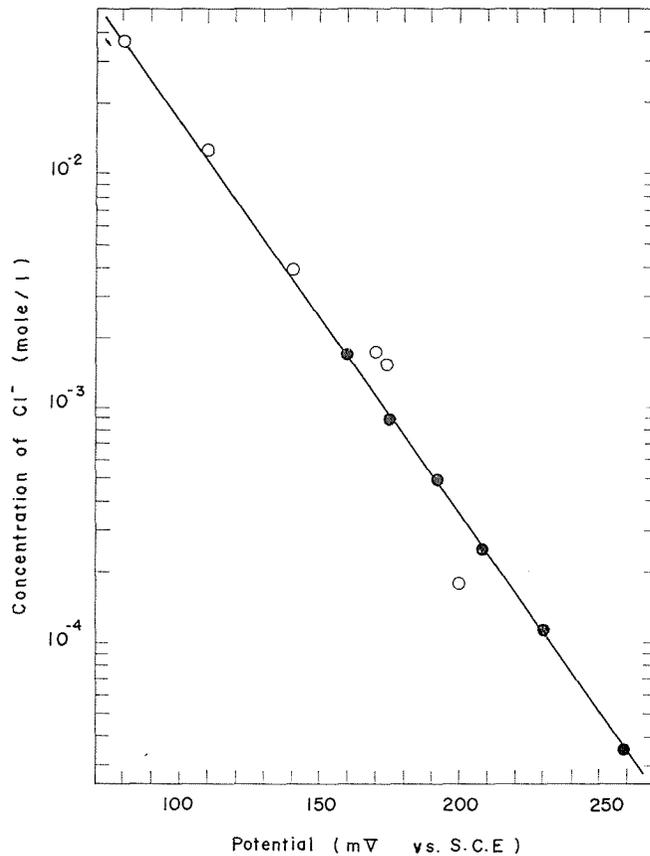


Fig. 9. Relationship between potential and chloride concentration. Supporting electrolyte, 1 M  $KNO_3$ ; temperature, 25°C.

- by titration method
- from dilution effect

となった。一方, Harned ら<sup>67)</sup>, その他<sup>8)</sup>によって液間電位差を伴なわない系において測定された標準電極電位  $E^0$  の値は  $-24 \text{ mV v.s.S.C.E.}$  である。  $E'$  の内容としては活量係数  $\gamma$  に関する補正項と液間電位差の両者が考えられる。この実験においては支持電解質として  $1 \text{ mole/l}$  の  $\text{KNO}_3$  を使用しているから, Debye-Hückel の式が成立すると仮定すれば活量係数に関する補正項  $-(RT/F)\gamma$  は凡そ  $13 \text{ mV}$  程度の値となる。したがって,  $E'$  の大部分は活量係数によるものと考えて差支えない。液間電位差は, 理論的な取扱によれば  $1$  個  $1$  個の中性塩水溶液の相互拡散の場合, 通常数  $\text{mV}$  内外の極めて小さいものと言われているので<sup>9),10)</sup>, 上述の値は一応妥当なものと考えられる。

#### 4.1.2 塩素イオンの微量分析

pCl スタットによって塩素イオン濃度を一定に保っておき, その中に塩素イオン濃度未知の試料を投入するとき, その試料の塩素イオン濃度と設定された塩素イオン濃度の差異により pCl スタットは三通りの応答を示す。試料の塩素イオン濃度が設定レベルよりも高いときには Ag-AgCl 電極上でその差額に相当するアノード電流が流れ, また, 逆の場合にはカソード電流が流れる。さらに, 等しい場合には全く電流が流れない。この特性を活用すれば微量の塩素イオン濃度を電量分析的に迅速かつ正確に測定することができる。

分析の実際操作例について簡単に述べると次のようである。pCl スタット系が完全に平衡

Table 1.

No.	$E$	$v$	$Q_{\text{th}}$	$i(0)$	$\beta$	$Q_0$	$C_{\text{Cl}}-Fv$	$Q$	$Q/Q_{\text{th}}$
1	310	0.53	492	1.27	0.00261	487	1.66	488.7	0.995
2	310	0.50	464	1.23	0.00267	461	1.57	462.6	0.998
3	250	0.50	464	0.58	0.00128	454	2.46	456.5	0.985
4	250	0.51	473	0.59	0.00127	466	2.51	468.5	0.990
5	250	0.53	492	0.59	0.00113	522	1.61	524.6	1.065
6	280	0.52	483	1.20	0.00249	482	1.31	483.3	1.000
7	340	0.52	483	0.63	0.00131	481	5.16	486.2	1.003
8	340	0.49	455	0.53	0.00144	437	4.86	441.9	0.972
9	276	0.21	195	0.22	0.00115	191	0.55	191.6	0.984
10	278	0.22	204	0.26	0.00111	234	0.56	234.6	1.150
11*	280	0.51	47.3	0.055	0.00165	33.3	0.28	34.6	0.730

\*  $10^{-3} \text{ M KNO}_3$  solution

$E$ : potential of silver-silver chloride electrode (mV)

$v$ : volume of sample added (ml)

$Q_{\text{th}}$ : real amount of chloride ion added (m. coulomb)

$i(0)$ : initial current (mA)

$\beta$ : logarithmic decay constant of current ( $\text{sec}^{-1}$ )

$Q_0 = i_0/\beta$  (m. coulomb)

$C_{\text{Cl}}-Fv$ : correction for dilution effect (m. coulomb)

$Q = Q_0 + C_{\text{Cl}}-Fv$  (m. coulomb)

になり、電解液中の塩素イオン濃度が所定の値に到達したことを確かめたのち、既知体積の試料溶液を投入し、定電位電解装置の電流の時間的変化を追跡すればよい。たとえば、電解液の塩素イオン濃度を種々の値に設定しておき、 $10^{-2}$  mole/l-KCl 溶液 ( $f=0.962$ ) を試料としその約 0.5 ml を投入するという実験条件を設定し、この方法による定量の精度を検討した結果を Table 1 に示した。 $Q_{th}$  は試料溶液中の全塩素イオンに相当する電気量、 $Q_0$  は実測した電気量であって、この場合、定電位電解装置の電流は時間に対して指数則に従って減衰したので、初期電流  $i_0$  と  $\log i-t$  曲線の勾配  $\beta$  をつかい  $Q_0=(i_0/\beta)$  を求めた。 $Q_{th}$  と  $Q_0$  の差は電解液中の塩素イオン濃度  $C_{Cl^-}$  に相当する量であって、投入試料の体積を  $v$  とすれば、この量は  $C_{Cl^-} \cdot F \cdot V$  に等しい。 $Q_0$  にたいしこの補正を加えて計算した  $Q$  は求める計料溶液中の塩素イオンの量に相当する。 $Q$  と  $Q_{th}$  を比較してみると非常によく一致している。

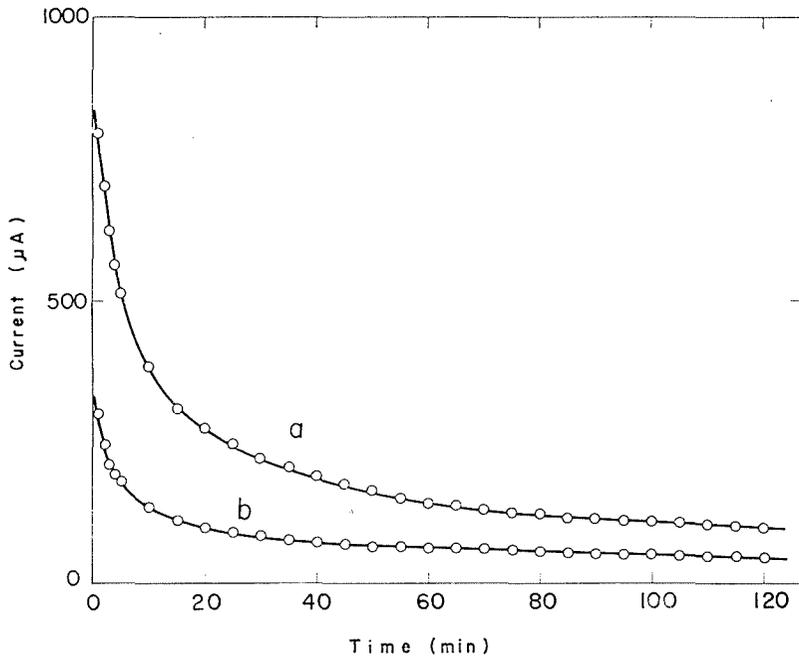
設定する塩素イオン濃度を低くとれば、稀薄な試料溶液についても分析が可能である。同じような方法は Lingane ら<sup>1)</sup>によって採用されているが、定電位電解装置の精度がわるいために試料の濃度が設定濃度附近にある場合は測定誤差が非常に大きくなるという欠点がある。しかし、本研究に用いたものは pCl 単位にして 1/1000~1/0000 程度の精度の制御しているので、両者の溶液の濃度が接近している場合でもかなり測定の精度は保証しうる。先にも触れたように、塩素イオン設定濃度は  $10^{-6}$  mole/l 程度まで低くとることができるので、これに近い極く稀薄な塩素イオン濃度の分析が可能である点が特色となる。

$Br^-$ ,  $I^-$  など Ag-AgCl 電極の成立を妨害する物質以外は多少量的に多く共存してもあまり測定上支障はない。その例として  $UO_2(NO_3)_2$  中の微量塩素イオンの分析例について後述する。

#### 4.3 クロロ錯体の安定度定数の決定 (ウラニルクロロ錯体を例として)

多くの金属イオンが塩素イオンと反応してクロロ錯体を形成することが知られている。このクロロ錯体の安定度定数を決定するには、比色法、電位測定法、ポーログラフ法、分配法などの諸方法があるが、特定の金属イオンを除いて、いずれもつねに適用できるとは限らず、また、一般に高濃度のリーガンド ( $Cl^-$ ) ならびに支持電解質を加え高イオン強度下に測定が行なわれることが多い。これに対し、pCl スタットを応用すれば、あまり金属イオンの種類に限定されず、比較的稀薄なリーガンドの存在下に、低イオン強度においても測定できるという特徴があることがわかった。その実際例としてすでにウラニルクロロ錯体  $UO_2Cl^+$  の安定度定数の測定を行ない、その結果を別報に詳細に述べた<sup>11)</sup>。そこで、この報告においては、その測定結果の一部を引用しつつ、測定方法の原理と実際操作について明らかにする。

ある塩素イオンの平衡状態から出発して、全く塩化物を含まない既知濃度のウラニル塩素水溶液の少量を電解液中に投入すると、4.1.2 に述べたいわゆる稀釈効果とウラニルクロロ錯体の形成により電解液中の塩素イオン濃度が一時的に僅かに減少する。この塩素イオン濃度の変化を補うため、pCl スタットは Fig. 10 曲線 a のような応答を示す。このとき流れた積算電



**Fig. 10.** Response of pCl-stat to momentary insertion of test solution (with and without uranyl salt). Supporting electrolyte, 1 M  $\text{KNO}_3$ ; temperature, 25°C.  $C_{\text{Cl}^-} = 1.1 \times 10^{-3}$  mole/l. Test solution, (a) 10 ml of 1 M  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (b) 10 ml of 1 M  $\text{KNO}_3$

気量は  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  の生成量と投入した試料溶液の塩素イオン濃度を所定のレベルに上げるに必要な塩素イオン量の和に相当する。後者のいわゆる稀釈効果によるものは、支持電解質のみを含みウラニル塩を全く含まない溶液を同じ体積投入して電流-時間曲線を観測すれば決定できる (Fig. 10 曲線 b)。これらの曲線 a の積分による電気量と曲線 b によるそれとの差額から  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  の生成量のみに対応する電気量  $Q_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}$  を求めることができる。すなわち  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  の生成量は

$$Q_{\text{UO}_2\text{Cl}^+} = \int_0^{\infty} i_a dt - \int_0^{\infty} i_b dt \quad (8)$$

となる。

試料溶液の濃度  $C_U$  と体積  $v$  から投入したウラニル塩の全量を求め、(8) 式による  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  生成量を差引けば錯体形成にあずからない  $\text{UO}_2^{2+}$  イオンの量になる。また、4.1.2 に述べたようにして塩素イオン濃度をあらかじめ求めておけば、これらの諸量から  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  の安定度定数  $K_0$  を

$$K_c = \frac{C_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}}{C_{\text{UO}_2^{2+}}C_{\text{Cl}^-}} = \frac{Q_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}}{(C_{\text{U}}Fv - Q_{\text{UO}_2\text{Cl}^+})C_{\text{Cl}^-}} \quad (9)$$

によって計算することができる。

Fig. 11 は 1 mole/l の  $\text{KNO}_3$  溶液の塩素イオン濃度を  $1 \times 10^{-5}$  ないし  $2 \times 10^{-3}$  mole/l の範囲で変化させ、これに 1 mole/l の硝酸ウラニル水溶液を 10 ml 投入する実験条件下で、ウラニルクロロ錯体とウラニルイオンの存在比を、塩素イオン濃度の関数として示したものである。この濃度範囲内ではこの比は塩素イオン濃度に対して直線的に変化しており、明らかに一次のウラニルクロロ錯体  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  のみが生成することを示している。この結果から (9) 式により安定度定数  $K_c$  を計算すると 0.74\* となる。

なお、以上の実験条件以外にも、支持電解質の種類および濃度を種々変えて  $K_c$  の測定を行なった。その結果として、イオン強度  $\mu$  が 0.5 より小さいところで  $\mu$  の減少に伴ない  $K_c$  の値が急速に増大するという現象が明らかにされた。ちなみに、在来は主に  $\mu=0.5\sim 1$  以上の領域で測定が行なわれているので、このような現象については未だ報告されたものは他に例を見ない。なお、この様な低イオン強度の測定結果から  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  の熱力学的安定度定数を決定で

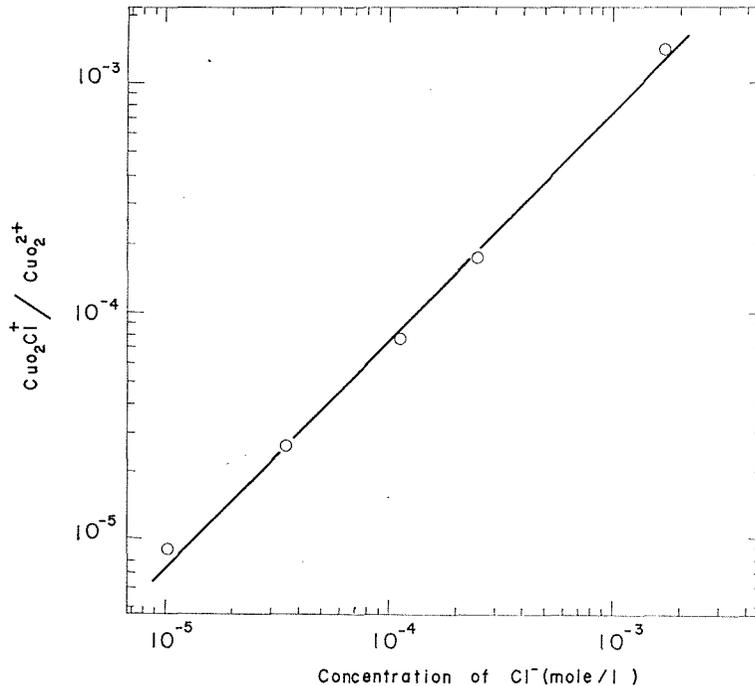


Fig. 11. Ratio of  $(C_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}/C_{\text{UO}_2^{2+}})$  as a function of chloride concentration (for pure uranyl nitrate). Supporting electrolyte, 1 M  $\text{KNO}_3$ ; temperature, 25°C.

\*  $\text{NO}_3^-$  が多量に共存するので  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  も形成する条件にある。これにたいする補正を加えると上述の  $K_c$  の真の値は 0.89 になる。詳細は別報参照のこと<sup>11)</sup>。

きたが、これらに関する詳細は別報に述べる<sup>11)</sup>。

#### 4.4 硝酸ウラニル中の塩素イオンの分析

酸化ウランなどの核燃料中の不純物としての塩素はフッ素と並んで燃料被覆材の腐食の原因となるといわれており、ウラン精錬工程において  $UCl_3$ ,  $UCl_4$ ,  $UCl_5$  などの塩化物を経過する場合がしばしばあるので、燃料体中の痕跡の塩素イオンを分析することは実際の意義がはなはだ大きい。ウラニウム化合物中の塩素の分析に関しては塩素イオンを塩化銀とし沈澱させ比濁法によって定量する方法も提案されているが<sup>12)</sup>、その精度ははなはだ疑がわしい。しかしながら 4.2 に述べた遊離塩素イオンの定量法ならびに 4.3 に述べたウラニルクロロ錯体の安定度定数の決定方法を適当に組み合わせることにより、ウラニル塩中に包含されている痕跡量の塩素イオンの定量が可能であることがわかった。

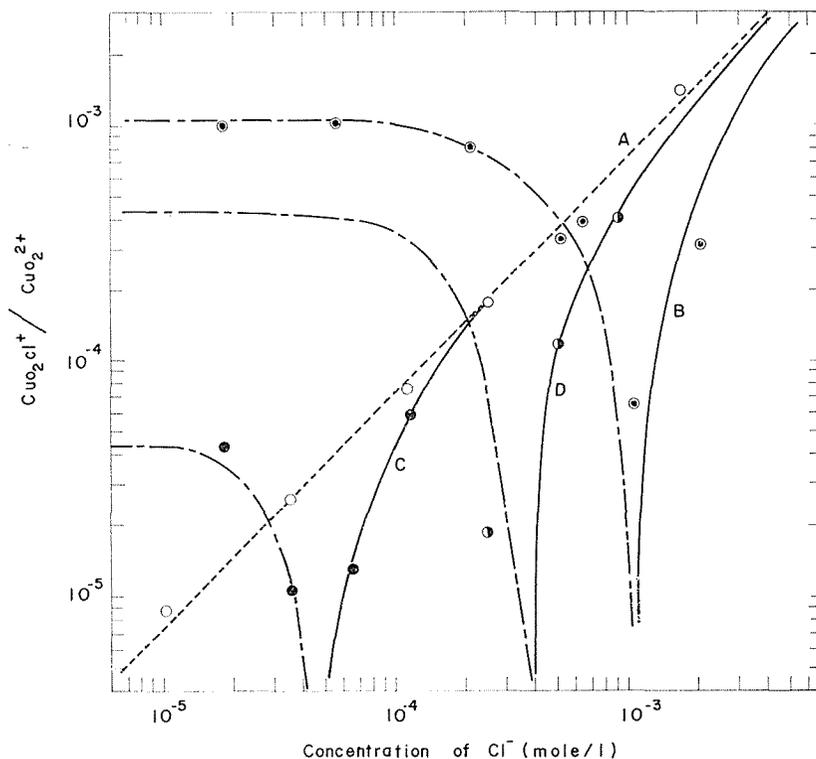


Fig. 12. Effect of impurity chloride ion on apparent ratio of  $(CuO_2Cl^+/CuO_2^{2+})$  in equation (9). Supporting electrolyte, 1 M  $KNO_3$ ; temperature, 25°C. Broken lines show the negative values of the ratio.

Curve	Impurity content
A	0
B	$1.06 \times 10^{-3}$ M
C	$4.35 \times 10^{-5}$ M
D	$4.36 \times 10^{-4}$ M

すなわち、前節に述べたように、ウラニル塩溶液試料を投入すると  $pCl$  スタットは稀釈効果と  $UO_2Cl^+$  の生成にたいする塩素イオンの補給を行なうが、もし試料のなかにいくばくかの塩素イオンが不純物として存在すると、これも上記の原因による塩素イオン消費を補う役割を果たすため、電解的に補給する塩素イオンの必要量はその分だけ減少する。もしも、ウラニル塩中に塩素イオンが入っているならば、あたかも (8) 式の  $Q_{UO_2Cl^+}$  が減少したかのような測定結果をうる。そのため  $(C_{UO_2Cl^+}/C_{UO_2^{2+}})$  の値は Fig. 13 の A の直線からはずれてくる。たとえば、1 mole/l の濃度の純粋な硝酸ウラニル溶液中にそれぞれ  $1.06 \times 10^{-3}$ ,  $4.35 \times 10^{-5}$  mole/l の塩化カリウム不純物として溶解した試料について前節のような測定を行なったところ、それぞれ Fig. 12 の B および C 曲線のようになった。すなわち、それぞれの場合の不純物塩素イオン濃度に近づくとつれて、 $(C_{UO_2Cl^+}/C_{UO_2^{2+}})$  の値が急速に減少し、ある塩素イオン濃度を境としてこの値が負に転ずる (図の鎖線部分)。この境界にある塩素イオン濃度を求めると、ウラニル塩に含まれる塩素イオンの量がわかる。これを解析的に示すと次のようになる。

いま、 $C_U$  mole/l の硝酸ウラニル試料の中に含まれている塩素イオンを  $X$  mole/l とする。(8) 式により、ウラニル塩を濃度  $C_{UC_2^{2+}}$  となるよう添加した場合、ウラニルクロロ錯体とウラニルイオンの存在比は

$$K_c C_{Cl^-} = \frac{C_{UO_2Cl^+}}{C_{UO_2^{2+}}} = \frac{(Q_0/FV) - (C_{Cl^-} - X)(v/V)}{(C_U v/V) - (Q_0/FV) + (C_{Cl^-} - X)(v/V)} \quad (10)$$

となる。ただし、 $Q_0$  は実測の電気量、 $V$  は主電極室内の電解液の体積と投入試料溶液の体積  $v$  の和である。本実験における塩素イオン濃度が  $C_{Cl^-} < 10^{-3}$  mole/l であり、 $K_c \approx 1$  であるので、 $K_c C_{Cl^-} \ll 1$  となるから、このことを考慮して上式を再整理すると

$$Q_0 = (K_c C_U + 1) Fv C_{Cl^-} - FvX \quad (11)$$

となる。また、 $C_U = 1$  mole/l としたから

$$Q_0 = (K_c + 1) Fv C_{Cl^-} - FvX = (1.74 C_{Cl^-} - X) Fv \quad (12)$$

となる。すなわち、 $Q_0$  は  $C_{Cl^-}$  にたいし直線的に変化し、その直線の勾配は  $1.74 Fv$  に等しい。また、 $Q_0$  が零となる点、すなわち、 $C_{Cl^-}(Q_0=0)$  を 1.74 倍すれば試料溶液中に不純物として存在した  $C_{Cl^-}$  の濃度  $X$  が求められる\*。したがって、Fig. 12 のようなプロットを行なっても不純物の塩素イオン濃度は明らかに示すことができるが、また、Fig. 13 のような直線を描いても不純物濃度を知ることができる。Fig. 12 の場合は縦軸の値を求めるために若干複雑な計算操作を必要とするが、Fig. 13 の場合は直接測定にかかる量をもってプロットしているの上の場合にくらべるとより簡便である。

なお、市販の一般の  $UO_2(NO_3)_2$  について 4.3 節の実験を行なった際に Fig. 12 曲線 D のような結果を得た。これからこの試料の中には  $4.36 \times 10^{-4}$  モル% の塩素不純物が存在するこ

\* 縦軸の切片を  $Fv$  で割ることによってもこの値が求められる。

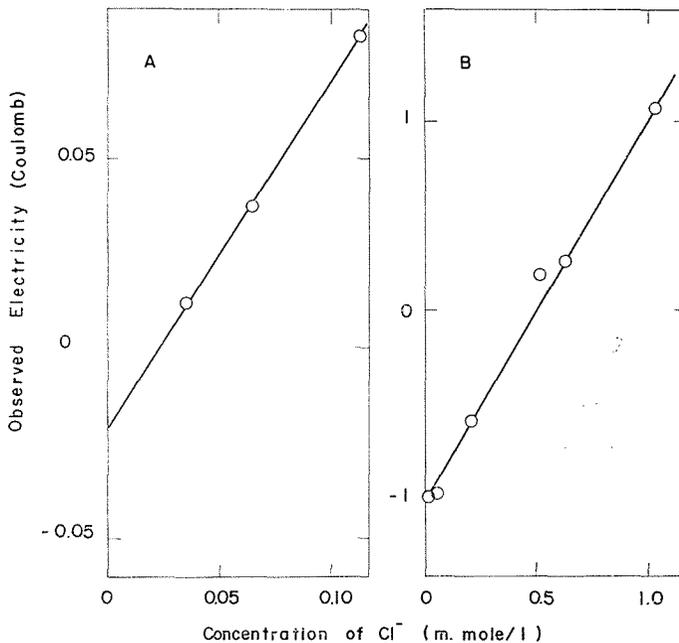


Fig. 13. Plot of observed electricity against chloride concentration for impure samples of uranyl nitrate. Supporting electrolyte, 1 M  $\text{KNO}_3$ ; temperature, 25°C.

Curve	Impurity content
A	$4.35 \times 10^{-5} \text{ M}$
B	$1.06 \times 10^{-3} \text{ M}$

とがわかった。ちなみに、この級の試薬の塩素イオン許容限度は0.002重量%とされている。この図でも明らかなように、本研究における方法を用いれば、さらに1桁以下の不純物塩素量をも正確に測定出来ることを強調したい。

## 5. 結 言

著者らが先に提案した pH スタットの原理を採用して、可逆 Ag-AgCl 電極と電子管式定電位電解装置を組み合わせて、極めて精密な pCl スタットの開発に成功した。この pCl スタットの塩素イオン濃度を維持する精度は一にかかって定電位電解装置の安定度と pCl スタット系の温度の変動幅の両者に支配された。そこで、前者にたいしてはチョッパー型差働増幅器を応用して設定電位の安定化をはかるとともに、系の温度変動を  $\pm 0.03^\circ\text{C}$  以内におさめることにより、 $\pm 10 \mu\text{V}$  以内の精度で電極電位を一定に保つ技術を確立した。これによって、設定電位に応じた塩素イオン濃度において水溶液内の塩素イオン濃度の変化を 1/10000 pCl 単位以内におさえることを平衡特性ならびに過渡特性の測定結果によって明らかにした。このような精密な pCl スタットの応用としては微量な塩素イオンの分析、クロロ錯体の安定度定数の決

定などが考えられる。とくに、著者らは原子力化学的な興味から  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  錯体の安定度定数の  
 なお、決定ならびにウラニル塩中の痕跡の塩素イオン含有量を決定することを試みたが、いず  
 れの目的にたいしても十分満足の出来る結果がえられた。

本研究は文部省科学研究費補助金(試験研究)によって行なったことを附記する。

### 補 遺

Ag-AgCl 電極上でおこる反応は



という反応式によってあらわされる。設定電位を平衡電位から他の電位に変化した場合の電流  
 の時間的変化および溶液中に共存させた Ag-AgCl 非分極電極の電位の時間的変化については  
 既報において、pH スタットについて示したものと類似の解析が可能である。ただし、唯一の  
 相違は拡散層を通過する化学種の数のみであって、pH スタットの場合の水素イオンと水素ガ  
 スの2種類に対し、pCl スタットの場合には塩素イオンのみであるという点にある。

溶液相から塩化銀表面へ、あるいは、その逆の方向への塩素イオンの正味の拡散層通過速  
 度は単位面積あたり、近似的に

$$v_N(t) = \frac{\bar{k}_c C_{\text{AgCl}} - \bar{k}_a C_{\text{Cl}^-}(t)}{1 + \frac{\delta}{D} (\bar{k}_a + \bar{k}_c)} \quad (\text{補 2})$$

であらわされる。ただし、 $C_{\text{Cl}^-}(t)$  は塩素イオン濃度、 $\bar{k}_a$ 、 $\bar{k}_c$  はそれぞれ(補1)で示した反応  
 のアノード及びカソード反応に対する反応速度定数、 $D$  は塩素イオンの拡散係数、 $\delta$  は拡散層  
 の厚さである。また、 $C_{\text{AgCl}}$  は電極表面の塩化銀濃度である。これを電流に換算すると

$$i(t) = FSv_N(t) \quad (\text{補 3})$$

となる。ここで  $v_N$  および  $i$  はともに時間の関数である。また、溶液内の塩素イオン濃度は主  
 電極室における物質収支から

$$\frac{dC_{\text{Cl}^-}(t)}{dt} = \frac{S}{V} (1-t_-) v_N(t) \quad (\text{補 4})$$

となる。ただし、 $V$  は溶液体積、 $S$  は Ag-AgCl 電極の表面積、 $t_-$  はガラスフィルターの部分  
 における塩素イオンの輸率である。無関係電解質を多量に包含する電解液の場合  $t_-$  は事実上  
 零とおくことができる。(補4)式を積分すると次式が得られる。

$$C_{\text{Cl}^-}(t) = C_{\text{Cl}^-}(0) e^{-\beta t} + \frac{\bar{k}_c}{\bar{k}_a} C_{\text{AgCl}} (1 - e^{-\beta t}) \quad (\text{補 5})$$

ただし

$$\beta = \frac{\frac{S}{V}(1-t_-)\bar{k}_a}{1 + \frac{\delta}{D}(\bar{k}_a + \bar{k}_c)} \quad (\text{補 6})$$

である。(補 2), (補 3) と (補 5) 式から電流と時間の関係式として

$$i(t) = \frac{FS[\bar{k}_c C_{AgCl} - \bar{k}_a C_{Cl^-}(0)]}{1 + \frac{\delta}{D}(\bar{k}_a + \bar{k}_c)} e^{-\beta t} \quad (\text{補 7})$$

が得られる。これを簡易化すると

$$\ln \left[ \frac{i(t)}{i(0)} \right] = -\beta t \quad (\text{補 8})$$

という Lingane らによる実験式<sup>1)</sup> とほぼ同じ形の表式が得られ、電流が時間に対し指数関数的に減少することが示される。

制御電極とは別にもう 1 本の Ag-AgCl 電極を挿入し、水溶液の塩素イオン濃度の時間的変化を、その平衡電位の変化としてあらわすものとすれば (補 5) 式と Nernst の式から

$$\begin{aligned} E(t) - E(0) &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Cl^-}(t)}{C_{Cl^-}(0)} \\ &= -\frac{RT}{F} \ln \left[ e^{-\beta t} + \frac{\bar{k}_c C_{AgCl}}{\bar{k}_a C_{Cl^-}(0)} (1 - e^{-\beta t}) \right] \end{aligned} \quad (\text{補 9})$$

がえられる。この式が実験的にも成立することは本文の Fig. 7, Fig. 8 の結果によっても明らかである。

## 文 献

- 1) Lingane, J. J. and Small L. A.: Anal. Chem., **21**, 1119 (1949).
- 2) Posey, F. A., Morozumi, T. and Kelly, E. J.: J. Electrochem. Soc., **110**, 1183 (1963).
- 3) 諸住: 北海道大学工学部研究報告, **No. 41**, 309 (1966).
- 4) 諸住: 北海道大学工学部研究報告, **No. 42**, 123 (1966).
- 5) Hickling, A.: Electrochimica Acta, **5**, 161 (1961).
- 6) Harned, H. S. and Ehlers, R. W.: J.A.C.S., **55**, 2179 (1933).
- 7) Harned, H. S. and Paxton, T. R.: J. Phys. Chem. **57**, 531 (1953).
- 8) Bates, R. G. and Bower, V. E.: J. Research Natl. Bur. Standards, **53**, 282 (1954).
- 9) Ives, D. J. G. and Janz, G. J.: Reference Electrode, p. 48 (1961). Academic Press.
- 10) 外島: 基礎電気化学, p. 152, (1965). 朝倉書店
- 11) 大橋・諸住: 日本原子力学会誌, 投稿中.
- 12) Brouns, R. J. and Schneider, R. A.: Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, vol. 28, p. 436 (1958).