

## フィードバック制御流量比法による自動連続滴定

愛知工業大学 手嶋紀雄

流量比に基づくフロー滴定は、定速のサンプル流れに、流量を増加させながら滴定剤を合流させることにより行われる。しかし、二液の合流地点で到達するはずの当量の流量比が、その瞬間に検出されることはなく、下流の検出器で記録されることになる。すなわちそこには時間の隔たり (lag time,  $t_{lag}$ ) があり、これは誤差の原因となる。また  $t_{lag}$  が大きいと、迅速な滴定が要求されるプロセス流れへの応用が困難となる。田中ら[1]は、フィードバック制御を利用して  $t_{lag}$  を補正する新しい流量比法を開発した。1回の滴定当たりの時間は10秒、RSDは0.2%程度であり、試薬消費量は  $12 \mu\text{L}$  程度まで低減できる。

図1の  $F_T$  は滴定剤 (NaOH + プロモチモールブルー) とサンプル流れ (HCl) から成る全流量である。 $F_T$  は、滴定剤流量  $F_B$  がコントローラ (図1の Cont) の出力電圧 ( $V_C$ ) に応答して直線的に変化する間、一定に保たれる。つまりサンプル流量  $F_A$  も同様に变化させる ( $F_A = F_T - F_B$ )。今 HCl 濃度を  $C_A$ 、NaOH 濃度を  $C_B$  とすれば、当量点で次式が成り立つ。

$$C_A(F_T - F_E) = C_B F_E \quad (1)$$

ここで、 $F_E$  は当量点での  $F_B$  を意味する。 $F_B$  は Cont の出力電圧  $V_C$  と直線関係にあるので、式(1)を次のように書き換えることができる。

$$C_A(F_T - kV_E) = C_B kV_E \quad (2)$$

ここで  $k$  は比例定数、 $V_E$  は当量点での  $V_C$  の値である。従って、 $(V_E)^{-1}$  は  $(C_A)^{-1}$  に比例する。

$$(V_E)^{-1} = (kC_B / F_T)(C_A)^{-1} + k / F_T \quad (3)$$

指示薬の変色 (黄⇄青) が検出器でモニターされた。滴定の初めは  $F_B$  を直線的に増加させるが、黄から青への変色が感知されるとき、 $F_B$  は

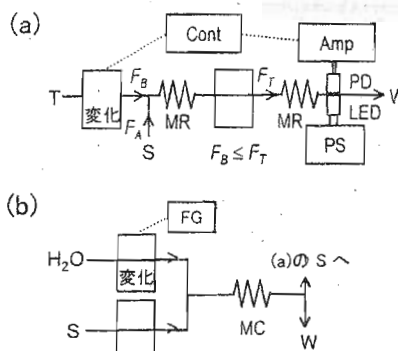


図1 酸塩基滴定のフローシステム。(a) フィードバック制御される滴定剤送液部; (b) サンプル濃度変化を起こす送液部。T, 滴定液 (NaOH); S, サンプル (HCl); W, 廃液; D, 検出器; MC, 混合コイル; MR, 混合反応器; PS, 直流電源; LED, 発光ダイオード; PD, 受光ダイオード; Amp, 増幅器; Cont, 制御装置; FG, 関数発生器。

$F_E$  よりもわずかに多い (この分を  $F_H$  とする)。このずれは  $t_{lag}$  に起因する。このとき検出器出力が直ちに Cont にフィードバックされ、 $F_B$  の傾斜方向が逆転する。今度は塩基の供給量が減少していくので、青から黄色への呈色変化が感知されるが、このときの  $F_B$  は、先ほどの  $F_H$  と同じ分だけ  $F_E$  よりも少なくなる (この分を  $F_L$  とする)。従って、 $F_E$  は式(4)から求められる。

$$F_E = (F_H + F_L) / 2 \quad (4)$$

このような正逆流れが自動制御されながら繰り返され、隣り合う1組の  $F_H$  と  $F_L$  が一つの滴定値を与える。本システムをオンラインプロセス連続滴定に応用することを念頭におき、図1(a)の S から供給される HCl 濃度を故意に変化させた(図1(b))。93.67分間に HCl 濃度を 50~180 mM の範囲で変化させたところ、608回の滴定が行われ、 $(V_E)^{-1}$  が HCl 濃度の変化をびたりとトレースした。

この誤差補正の原理は、他の滴定系や検出系に広く応用が可能であり、発展が期待される。

[1] H. Tanaka, P. K. Dasgupta, J. Huang, *Anal. Chem.*, **72**, 4713 (2000).