

パソコンを活用する基礎的電気化学実験

菅 家 惇 ・ 飯 野 謙 一*
今 宮 浩** ・ 不 島 清***

(愛媛大学教育学部化学研究室)

(平成6年4月28日受理)

Application of Personal Computer to Fundamental Electrochemical Experiments

Makoto KANKE, Ken-ichi IINO, Hiroshi IMAMIYA, and Kiyoshi FUSHIMA

Laboratory of Chemistry, Faculty of Education,

Ehime University, Matsuyama 790, Japan

(Received April 28, 1994)

Application of personal computer to fundamental electrochemistry was studied. Stainless plates were used as electrodes in measuring systems. Data transfer was performed from the measuring system to the personal computer by a digital multimeter using GP-IB interface. The transferred data were treated with either spread sheet software or with the program which was newly developed. The system was applied to measurement of decomposition voltage and various titrations including conductometric, potentiometric, and coulometric.

1. はじめに

近年、研究、学生実験で使用する分析、測定機器は多種にのぼり、データ処理の目的でパーソナルコンピュータ（以下パソコン）が付属しているものが多くなってきている。これら機器を学生実験で取り上げた際に、測定原理の把握が十分でなくパソコンが機器の作動上必要不可欠な部分として誤解されているケースも多いようである。この混乱を少しでも軽減する1つの

* 現在：愛媛県上浮穴郡久万小学校

** 現在：愛媛県西条市西条北中学校

*** 現在：広島市高陽中学校

方法としては、パソコンを含む測定系を自作し、体験することが有効と考えられる。パソコンを測定系に利用する際の流れが、検知部（センサ）からの信号を増幅し、それをデジタル信号に変換、データをパソコンに転送後処理¹⁻⁵⁾していると考えれば統一して取り扱うことができ^{6, 7)}、このことを理解すれば、学生は種々の測定系の成り立ちを共通の概念で扱えるようになると思われる。そこで、身近な材料を用いて検知部を容易に構成、確認でき、かつパソコンによるデータ処理にも配慮した電気化学の基礎的実験について検討した。即ち、電極にはクロムメッキした市販のステンレス製金属片をそのまま又は加工して用い、測定データをデジタルマルチメータ（以下 DMM）を通して GP-IB インターフェイスからパソコンに送りデータ処理する方法で、伝導度滴定、電位差滴定、分解電圧、電量滴定、定電位電解分析などについて扱った。

なお、基礎的実験へのパソコンの利用は、短時間にデータ処理後の結果が提示できるという大きなメリットをもち、多人数を対象とする学生実験などにも有効と考えられる。

2. 使用機器及び試薬

実験で共通に使用したものは以下の通りである。電極には、厚さ0.9 mm、長さ100 mm、幅18 mm の市販のステンレスにクロムメッキしたものを使用し、滴定の際の送液には ATTO 製 SJ-1220型ポンプを用いた。電位差滴定の際の測定系の一部には、日立一堀場製 M-5 型 pH メータを用いた。DMM は岩通 VOAC7413型に同社製 SC-303型 GP-IB インターフェイスを付けて用いた。EPSON PC286VS に八戸ファームウェアシステム製 GP-IB インターフェイスボードを取り付け、それを通して測定データをパソコンに取り込んだ。なお、GP-IB インターフェイスの使用にはボード付属のソフトを用い、データ処理及びグラフの作成の一部は、表計算ソフト（アシストカルク：アシスト発売）を利用した^{8, 9)}。外部電圧による電圧制御可能な直流電源装置として、高砂製作所製 GP055-5 を用い、パソコンからの電圧制御のデジタル信号をマイクロサイエンス製 TDA-2598XPC ボードによりアナログ信号に変換し、電源の出力電圧を制御した。

薬品類は、試薬 1 級以上のものを常法により調製して用いた。

3. 結果及び考察

機器分析における測定原理は、検出器、センサからの電位差、電流、抵抗変化などの情報を利用することと考えられる。情報の種類によって変換、増幅などの処理が必要になるが、多くの場合電位差に変換されてレコーダ、メータに出力されている。この増幅、変換の処理様式は検知部や測定系によって様々であり、一般的には測定系固有の処理系を組み立てる必要がある。汎用される A/D 変換器を用いるデジタル量への変換の場合には、変換器の特性条件に合わせて増幅などの電氣的処理が必須となるため測定系の構成が一般に煩雑になる。これに対して、DMM を利用すれば電位差、電流、抵抗変化などの検知部からの情報がダイヤルの切り替えのみで測定でき、オプションの取り付けによりアナログ出力、デジタル出力が可能になるため、統一した扱いが可能となる。このメリットを生かし、検知部からの信号を DMM に入力し、表示部の数値を GP-IB インターフェイスによってパソコンに送ることにした。A/D 変換ボー

ドの利用についても検討したが、DMMからのノイズが見られたため比較検討はしなかった。測定系からのデータの流れを図1に示したが、パソコンへ送られたデータはファイルとして保存し、自作プログラム、表計算ソフトを利用する以後のデータ処理に用いた。以下に今回検討した測定例の概略を述べる。

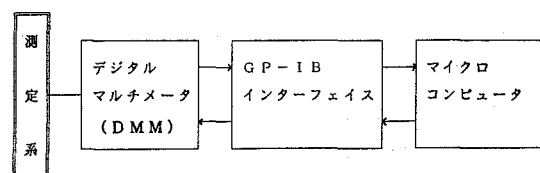


図1 測定系の構成

a) 電気伝導度滴定

簡易電気伝導度滴定の電源としては商用交流を約10Vに降圧後、絶縁トランスを通して用い、電極は前述のステンレス板をそのまま用いた。測定系の概略を図2に示した。この場合の検知部からの情報は交流電流であるが、電位差に変換して測定した。0.1 moldm⁻³の塩酸、酢酸をそれぞれ5 cm³ 採り純水200 cm³ を加え、0.1 moldm⁻³ 水酸化ナトリウムで滴定する系について扱い、得られた酸混合溶液の滴定曲線を図3に示した。この際の横軸は、滴定液の送液を開始してからの時間を示しているが、時間あたりの送液量が一定であるため滴下量を表したものと見られる。以下の滴定実験の横軸についても同様である。簡易装置ながら、2つの酸を同時定量できる典型的な滴定曲線が得られている。

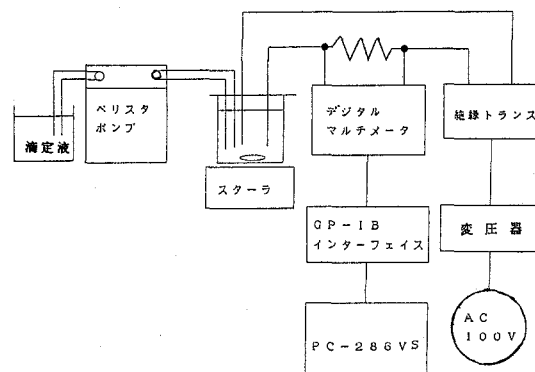
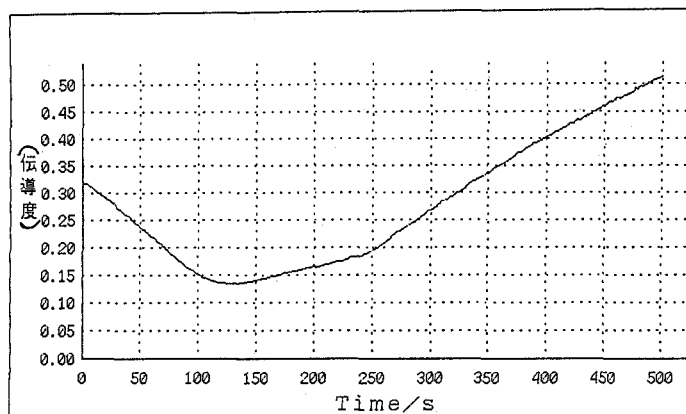


図2 電気伝導度滴定の構成



試料：0.1 moldm⁻³ HCl (5 cm³) + 0.1 moldm⁻³ CH₃COOH (5 cm³) + 純水 (200 cm³)
 滴定液：0.1 moldm⁻³ NaOH

図3 電気伝導度滴定曲線

b) 電位差滴定

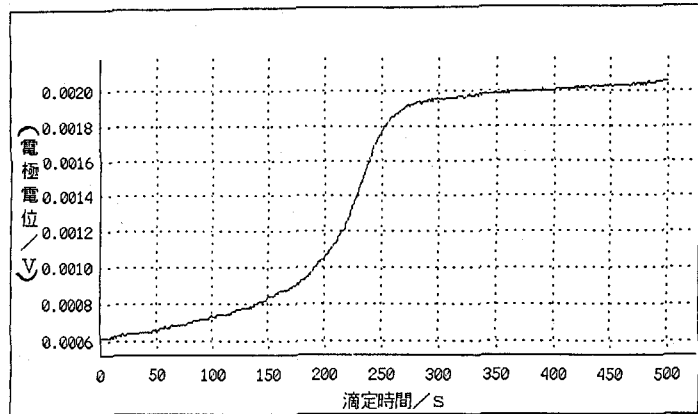
簡易電位差滴定系として、銀滴定、中和滴定を扱った。測定系の構成は、図2に準じたものであるため省略した。銀滴定の電極には、ステンレス板を磨き銀メッキしたものを指示電極とし、甘汞電極を参照電極として生じた電位差をpHメータに入力し、mv端子からの出力をDMMに入力した。0.1 moldm⁻³ 塩化ナトリウム10 cm³ に純水200 cm³ を加えて0.1 moldm⁻³ 硝酸銀で滴定した結果を図4に示したが、応答がやや鈍いと思われるものの典型的な銀滴定曲線が得られている。このことは、手元のない電極、特に金属電極などを手軽に作製して用いる課題例として適当な実験題目と考えられる。

中和滴定の電極には、ステンレス板の磨いたものをバーナで焼き酸化物系としたもの¹⁰⁾を

用いた。金属-酸化物電極としてはアンチモン電極が著名であり、機械的強度に優れている特色がある。酸性溶液では、金属酸化物は一般に酸と反応し易く、安定性、再現性には欠ける恐れがあるものの、手軽に作成できる電極が水素イオンに応答することの確認ができれば興味を喚起する試みと考えられる。0.1 moldm⁻³ 水酸化ナトリウム10 cm³ に純水200 cm³ を加えた系を0.1 moldm⁻³ 塩酸で滴定した結果を図5に示した。通常滴定曲線とは異なる形状の滴定曲線が得られているが、大きく変化しているところでフェノールフタレインの変色が見られ、滴定進行に応じた水素イオン濃度変化の情報が得られていることが分かる。なお、酸溶液を塩基で滴定した際には、明確な中和点は得られない場合が多かった。

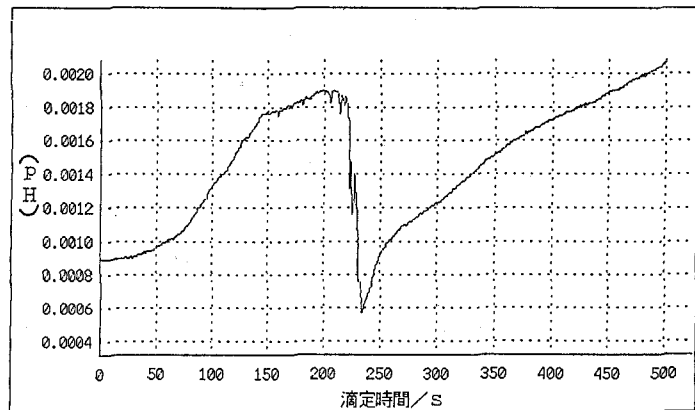
c) 分解電圧の測定

分解電圧は、電気分解の基礎的数値として重要であるばかりでなく、ポーラログラフイーなど電解分析の基礎として重要な数値である。しかしながら、加電圧を変えながら電流を測定する単純な作業の繰り返しであり、時間的にも多くの系についての実験が困難と考えられる。そこで、ステンレス板をそのまま電極としパソコンを加電圧制御にも用いて測定する図6に示した系を構成した。パソコンから、加電圧コントロール用数値をD/Aコンバータを通して直流電源装置に送り加電圧を制御した¹¹⁾。0.1 moldm⁻³ 硫酸銅についての結果を図7に示したが典型的な測定結果が得られた。



試料：0.1 moldm⁻³ NaCl (10cm³) + 純水 (200cm³)
滴定液：0.1 moldm⁻³ AgNO₃

図4 銀滴定曲線



試料：0.1 moldm⁻³ NaOH (10cm³) + 純水 (200cm³)
滴定液：0.1 moldm⁻³ HCl

図5 中和滴定曲線

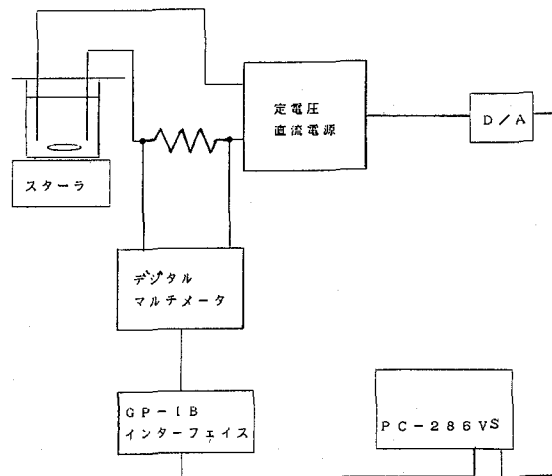


図6 分解電圧測定構成

d) 電量滴定

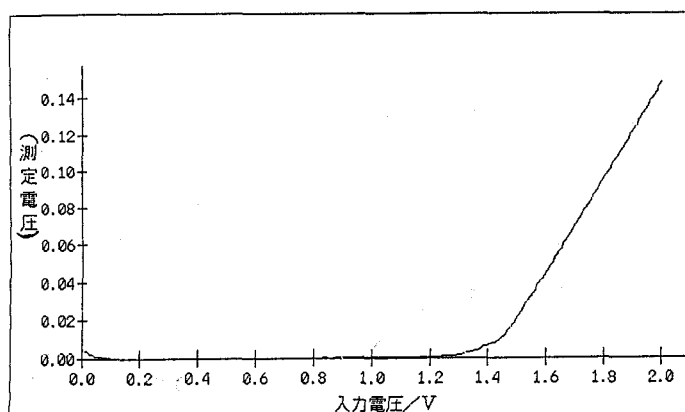
電気分解では、流れた電気量に当量の電気分解生成物が生成することから、生成物が滴定液として利用できる場合には、送液ポンプの代わりに電流を流すことで滴定が可能となる。そこで、ステンレス板をそのまま用い図8の測定系¹²⁾を組み立て中和滴定を試みた。ここでのpH測定には市販の複合電極を検出部として用いた。0.1 mol dm^{-3} 臭化カリウム 200 cm^3 の溶液に0.01 mol dm^{-3} 塩酸溶液 2 cm^3 を加え、両極板間に4.0Vをかけて測定した結果を図9に示した。応答が鈍いものの比較的良好な滴定曲線が得られている。

e) 定電位電気分解

電気分解の進行に伴って電極電位が変化することから、特定成分の分解析出は定電位の条件下で行われることが多い¹³⁾。この際、電気分解の進行につれて刻々変化する電極電位は、ポテンシオスタットを用いて一定に保たれるのが普通であるが、これまでの検討結果を利用してシミュレートする測定系を組み立てて検討した。即ち、電極間電位を測定し、必要ならば極板間の電位差が一定になるよう加電圧を調整した。電気分解進行に伴う極板間の電位差変化は小さくなるのが観察され、およそのシミュレートはできたと思われたが、再現性に欠け今後課題が残った。

f) 市販測定器への利用

図1にまとめられる測定系を利用して、自作の測定系による基礎的電気化学実験への適用を検討したが、この構成は既製の測定器でも出力端子などからの出力が得られれば、当然パソコンによるデー



試料：0.1mol dm^{-3} CuSO₄

図7 分解電圧の測定

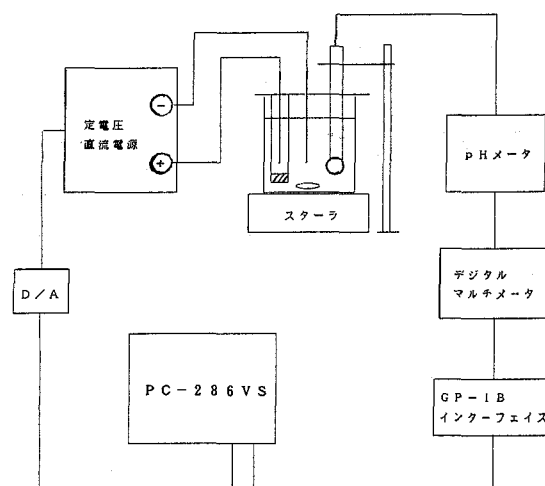
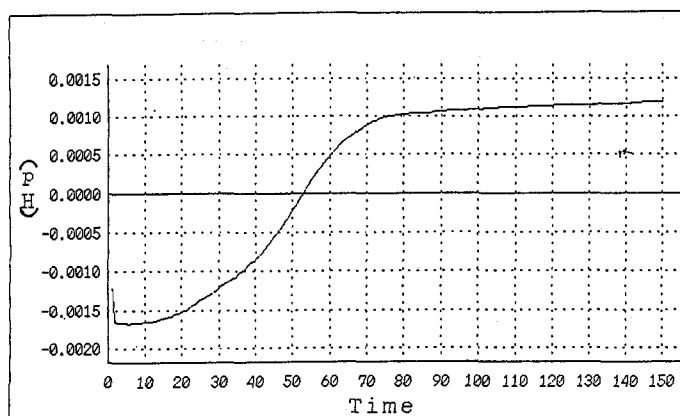


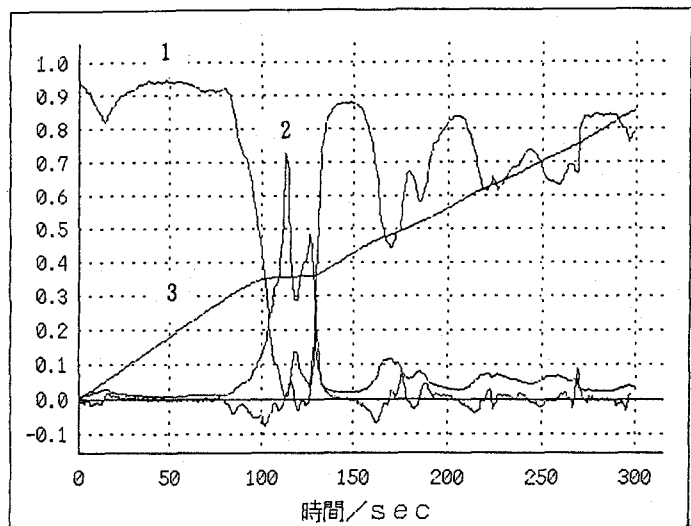
図8 電量滴定の構成



試料：0.01mol dm^{-3} HCl (2 cm^3)0.1mol dm^{-3} KBr (200 cm^3)

図9 電量滴定曲線

タ処理への利用が可能である。市販の伝導度測定装置（東亜電波製 CM-5B），pHメータでの利用では良好な滴定曲線が得られた。又，電気化学の測定ではないが，より変化の大きい例として自記分光光度計（日立124型）からの出力を利用しネオジウムガラスの透過率を測定し，処理した例を図10に示した。吸収曲線はレコーダ出力と同様の結果が得られ，プログラム，表計算ソフトを利用することにより容易に微分，積分などの処理及びそのグラフ表示が可能であった。なお，横軸の時間表示は分光光度計の単位時間の波長送りは一一定であることから，必要があれば波長に換算可能なものである。



1. オリジナルデータ 2. 微分曲線 3. 積分曲線

図10 ネオジウムガラスの吸収曲線

4. おわりに

自作の測定系を構成することは，多種の基礎的機器分析の課題を扱う際の問題点である独自の測定系についての理解，把握に役立つものと思われる。今回は，身近な材料をとの目的から，電極としてステンレス板を選んだが，白金，ニッケルなどの単一金属の電極を使用すれば，扱いはさらに厳密なものとなると考えられる。パソコンの利用については，基礎的実験に取り入れることが教育職員免許法に規定されているところであり，多種の測定系とパソコンの組み合わせは基礎的機器分析実験分野で意義のある課題と考えられる。

種々御助言頂いた河淵計明教授に謝意を表します。

文 献

- 1) 南 茂雄，喜利元貞，桜井捷海，“機器分析のためのコンピュータ入門”，講談社（1982）。
- 2) 南 茂雄，河口広司，一瀬光之尉，“機器分析のためのパソコンテクニック”，講談社，（1992）。
- 3) 日本化学会編，“第4版実験化学講座3－基本操作Ⅲ－コンピュータ利用”，丸善（1991）。
- 4) 河村純一，下川繁三，河村雄行編，“ラップトップコンピュータによる科学計測入門”，HFS出版（1989）。
- 5) 宮内正義，松田隆和，愛媛大学教育学部紀要（教育科学），40-2，77（1994）。
- 6) 菅家 惇，河淵計明，有森和明，百合美紀，化学教育，32，151（1984）。
- 7) 菅家 惇，熊谷隆至，武田俊明，河淵計明，化学教育，34，328（1986）。
- 8) 菅家 惇，河淵計明，井居さゆり，熊谷隆至，化学教育，34，68（1986）。
- 9) アシスト編，“アシストカルクリファレンスマニュアル”，アシスト（1990）。
- 10) 小笠原正明，妹尾真浩，多田旭男，服部 英編，“新しい物理化学実験”，三共出版（1986），p.127。

- 11) 米山 宏, “電気化学”, 大日本図書, (1986), p.88.
- 12) 竹内次夫, 吉良孝良, “電気滴定法”, 講談社, (1971), p.295.
- 13) 藤嶋 昭, 相沢益夫, 井上 徹, “電気化学測定法 (上)”, 技報堂出版, (1984), p.53.