

三角波電圧多重掃引オシロポーラログラフの試作

福 間 彰・古 川 明 信

Akira FUKUMA and Akinobu FURUKAWA ; AN IMPROVED APPARATUS OF THE OSCILLO GRAPHIC POLAROGRAPHY USING THE TRIANGULAR VOLTAGE MULTI-SWEEP

ABSTRACT: The title apparatus is presented and the characteristic features in the operation of it are described. It generates an exact and distortionless isosceles triangular voltage in the system to drive the cell and the oscilloscope. It is also shown that the design and adjustment become simplified and facilitated when a common oscilloscope is used as a part of the system.

I 緒 言

滴水水銀電極を用いて、被還元性または被酸化性物質を含む溶液の電解を行ない、そのとき得られる加電圧電流曲線 ($i-E$ 曲線) を解析するポーラログラフ法は、電極酸化還元機構の研究や、化学分析の手段として広く利用されている。これには加電圧方式や記録方式によって、かなり多くの種類があるが、電動機駆動のポテンシオメータを用いて、 $0.2V/min$ 程度の電圧変化を行なわせ、電解状況をペン記録する直流ポーラログラフ法は最も一般的である。他方、電極に極めて短時間に $0.5\sim 2V$ の電圧変化 ($1\sim 100V/sec$) を加え両極間に流れる電解電流の瞬時値を陰極線オシログラフによって観測する電位規制オシロポーラログラフ法も、Matheson および Nichols¹⁾ によってはじめられて以来、他の研究者達^{2~6)} によって発展させられ、現在次第に普及しつつある。一般には、のこぎり波状電圧掃引法か、三角波状電圧掃引法かが用いられているが、いずれも次の様な利点を持ち、迅速な溶液反応の速度および電極反応機構の研究、あるいは化学分析への応用が報告されている。

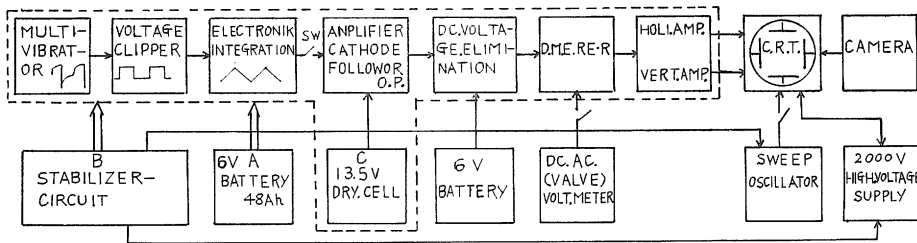
(i) $i-E$ 曲線の記録が迅速。(ii) 電位変化速度が迅速でかつ可変。(iii) 高感度。(iv) 高分解能。特に三角波状電圧掃引法は還元・再酸化電流や充電電流をも観測できる点、電極反応の可逆性や電気二重層の研究に非常に都合がよい。

ここでは島根大学農学部農芸化学工学研究室の伊達善夫教授の御提案にもとづき、品川、今井および茶木氏⁶⁾ らの基本回路を参考として、三角波電圧発振装置を試作し、特に正確な二等辺三角形電圧を得ることに意を注ぎ、ある程度の成果をおさめることができたので報告する。また、これと、陰極線オシロスコープとの併用によりオシロポーラログラフを試作したので、その回路設計・操作・較正等について、あわせて報告する。

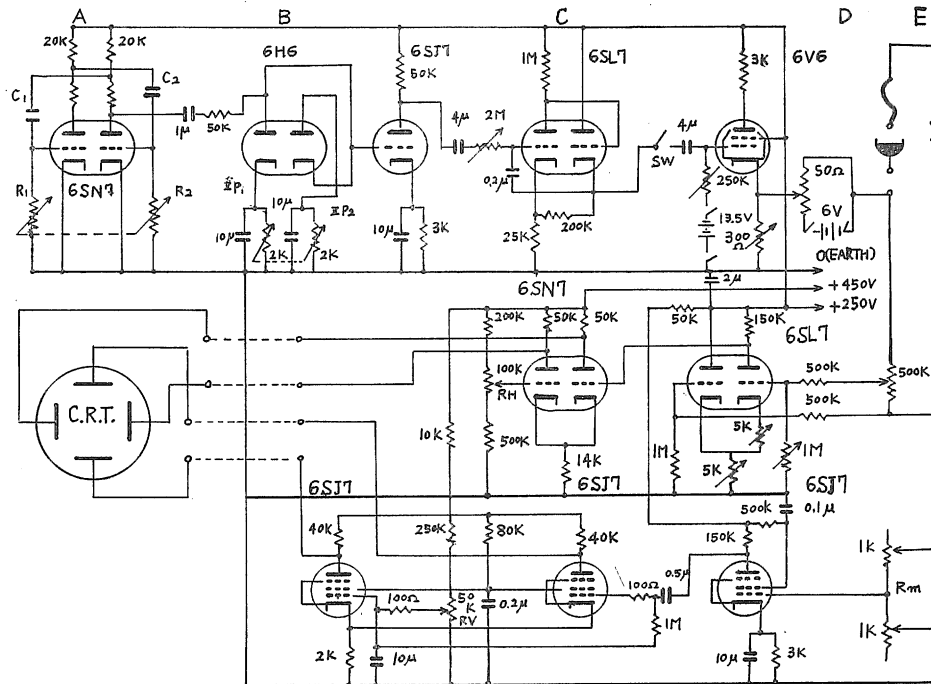
II 基本構成

はじめに品川・今井・茶木氏の観測装置の大要について述べる。この装置のブロックダイアグラム及び配線図を第1図・第2図に示す。

この装置の回路構成・動作等は次の様になる。第1図・第2図において、始めに非安定マルチバイブレータ回路により矩形波を発生させる。発振周波数は二連可変抵抗器 $R_1 \cdot R_2$ により可変 ($6\text{ Hz} \sim 300\text{ Hz}$) できる。発生された矩形波電圧は写真1の様にひずみが大きいので、次の Clipper 回路を通し、上辺・下辺のひずんだ部分を切り取る。整形された矩形波を直結増幅し、第2図のC回路の電子管積分回路に加えて矩形波を積分し、二等辺三角形(写真2)に変える。次の電力増幅管の出力は、カソードフォロア出力とし、可変抵抗器 (300Ω) の両端より取り出す ($0 \sim 2.5\text{ V P-P}$)。この出力は直流分を含んでいる。この直流分電圧を第2



第1図



第2図

図Dの回路により、 $-0.5V \sim +2.0V$ (対地)の直流電圧に重畳させることにより、任意の大きさの直流分電圧を持つ三角波電圧を、ポーラログラフ回路の基準電極(水銀池)に加電することができる。対極の滴下水銀電極は、直列に入った電流値測定用抵抗 R_m を経て接地する。こうしてポーラログラフ回路を構成する。回路を流れる電流 i は R_m による電圧降下 $i \cdot R_m$ を生ずる。これを増幅し、ブラウン管の垂直偏向板に加電する。一方、陽・陰極間に加わる電圧を直結差動増幅回路を用いて増幅し、水平軸を掃引させる。この両者の関係からブラウン管では、 $i-E$ 波形が観測できる。

この装置の電源は、交流100V電圧を鉄共振型定電圧装置を経た後、第3図の定電圧回路に通して供給される。非安定マルチバイブレーター回路のヒータ電源はバッテリーが使用してある。

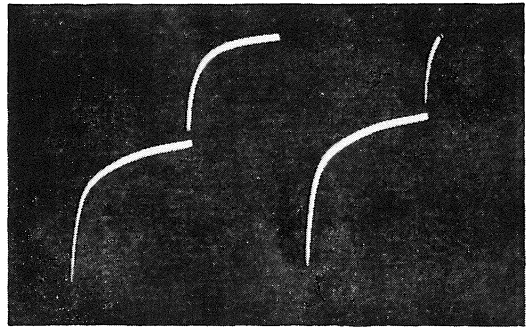


写真1 非安定マルチバイブレータ発振波形

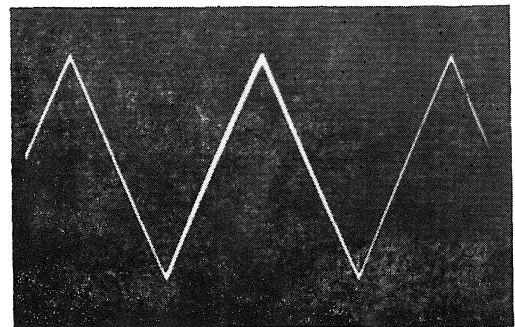
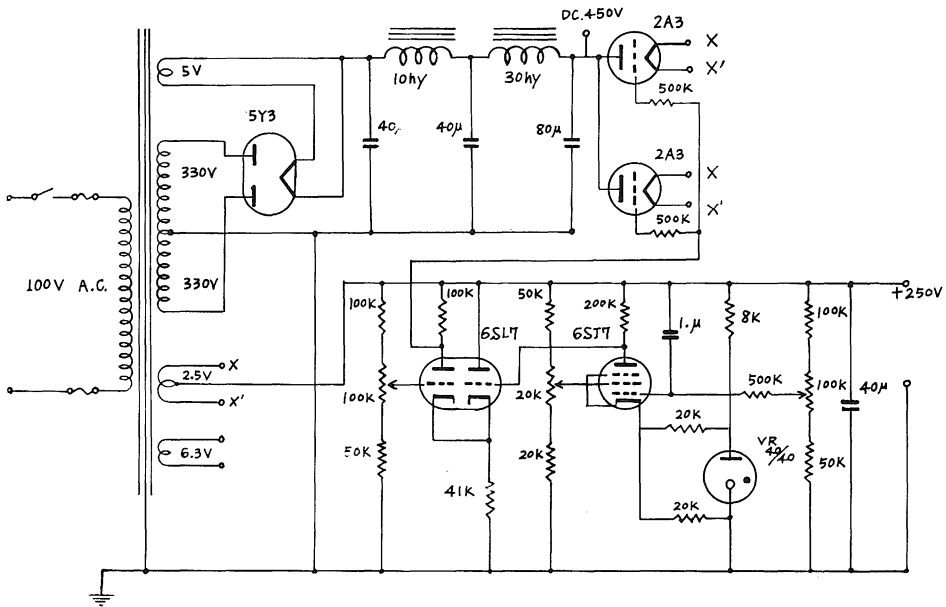


写真2 三角波電圧



第3図

III 試作装置の構成

著者等の場合、上述した装置を基本にし、ポーラログラフ回路の陽・陰極間電圧増幅回路及び、電流値増幅回路は、ブラウン管オシロスコープ（日本光電工業KK製、VC-6型）の水平軸・垂直軸回路に受け持たせる。

矩形波発振回路には、双安定マルチバイブレータ回路を採用し、上辺・下辺の対称な矩形波を発振させ、これを積分回路に加えて正確な二等辺三角波電圧を発振させる。電力増幅管のカソード抵抗の両端より、1.6V～2Vの三角波電圧を取り出し、オシロスコープの水平軸を掃引させる。ポーラログラフ回路の両極間に加える電圧は電力増幅管のカソード抵抗をポテンシヨメータとし、任意の加電圧をうることができるようにする。電流値測定抵抗としては、10～110Ωの可変抵抗を用いることにより、ポーラログラフ回路のインピーダンスの減少をはかる。

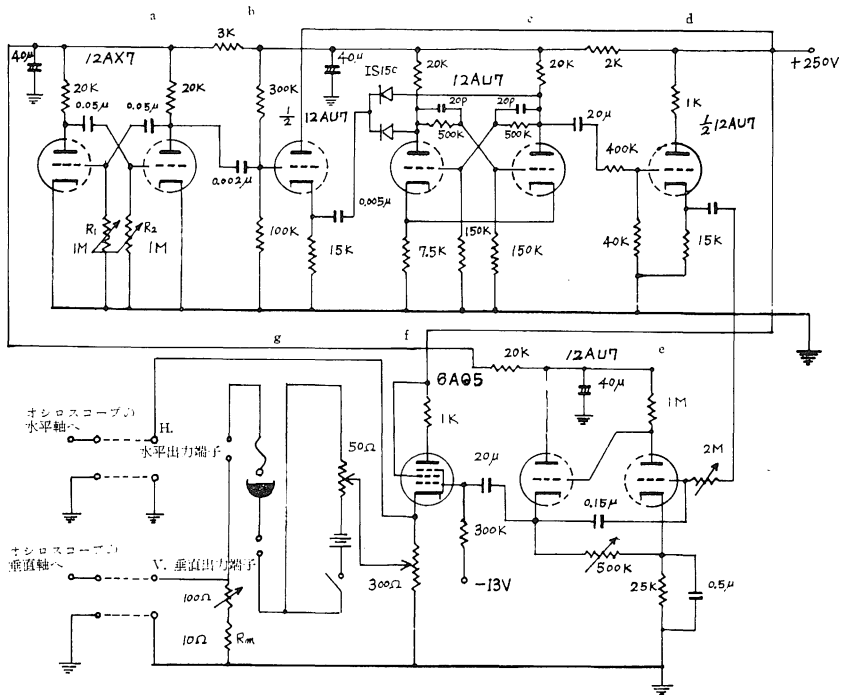
IV 各回路とその設計

試作装置の配線図を第4図に示す。

4・1 矩形波発振回路——第5図に示す非安定マルチバイブレータ回路で発振される矩形波の周期 T はおよそ次式で与えられる。⁹⁾

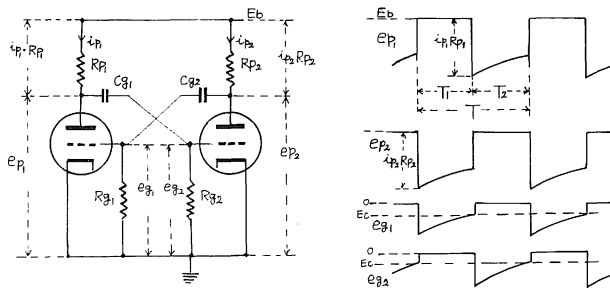
$$T = T_1 + T_2 = 0.7 (C_{g2} \cdot R_{g1} + C_{g1} \cdot R_{g2}) \quad \text{ただし } R_{p1} \gg R_{p2} \quad (i = 1, 2 \quad j = 1, 2)$$

T_1 と T_2 を対称なものとするためには、 $C_{g2} \cdot R_{g1}$ $C_{g1} \cdot R_{g2}$ の回路素子を完全に等しい



第4図

値に選ばねばならない。普通市販されているコンデンサーでは、数%~数10%の容量誤差がある。また、二連可変抵抗器では軸の回転角に対して、 $R_{g1} \cdot R_{g2}$ の示す抵抗値も数%の誤差がある。若し、このような素子を使用すれば、発振される矩形波の T_1 と T_2 に差異を出し、矩形波を積分して得られ



第5図

E_c —カットオフ電圧

る三角波の上昇時間と下降時間が異って来る。(写真3)これに対しこの装置では非安定マルチバイブレータ回路で発振された矩形波を、第4図bの微分回路を通し、(写真4のbに示すよ

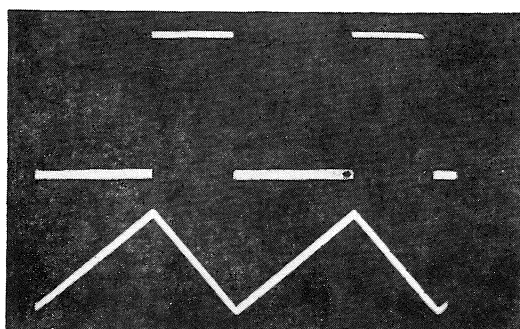


写真3 T_1, T_2 の異なる矩形波を積分して得られる三角波電圧

うな矩形波の立ち上り・立ち下り部分を) パルスに変換する。これをシリコンダイオードで整流し、負の電圧を次の双安定マルチバイブレータの trigger (引金) 信号とする。次の $\frac{1}{2}12AU7$ のカソードフォロア回路は trigger 発振部と矩形波発振部との緩衝回路である。双安定マルチバイブレータ回路は⁸⁾、オン又はオフのいずれかの安定状態を保ち、その

転移は trigger 信号によって決定される。正又は負のパルスで双安定マルチバイブレータを同期すれば写真4のcに示すように、矩形波は上辺・下辺共長さの等しい波形が得られる。また、この回路はひずみのない波形を得られる利点もある。積分回路との間に $\frac{1}{2}12AU7$ のカソードフォロアの緩衝回路を設けて、お互の干渉を防ぎ安定に動作させる。積分器抵抗には可変抵抗 $2M\Omega$ を使用する。

4・2 電子管積分回路——第4図eに示す電子管回路は基本回路(第2図c回路)と変わらないが、カソード抵抗 $500K\Omega$ を可変抵抗として、三角波電圧の直線性の調整用に用いる。周波数によっては、直線性の悪くなる場合があるので、これを調整して補正する。三角波の頂部にパルス状の電圧が発生する場合は、カソード抵抗 $25K\Omega$ と並列に $0.1 \sim 0.5\mu$ のコンデンサをそう入し、除去する。

4・3 電力増幅回路——増幅管は $6AQ5$ を使用し、入力インピーダンスは $300K\Omega$ の固定抵抗とし、調整部分を少なくした。バイアス電源は安定化電源を使用し、 $-13V$ のバイアスとする。カソード抵抗 (300Ω 可変) の両端より、オシロスコープの水平軸の入力に必要な電圧 ($1.6V \sim 2V$) を取り出し、一方、ポラログラフ回路の陽・陰極間に加電する電圧は、こ

のポテンショメータにより任意な電圧とすることができる。

4・4 直流電圧調整——第4図(f) 三角波電圧はある直流分に重畳されているので、この直流分を任意な電圧（たとえば+0.5Vとか-1V）に調整する必要がある。このために6Vバッテリー（この装置では36Ah）と50Ωのポテンショメータよりなる補償回路が使用される。

4・5 ポーラロググラフ回路——第4図(f・g)——任意の直流電圧に重畳した三角波電圧をポーラロググラフセルの水銀池電極（陽極）に加え、対極の滴下水銀電極は10Ωの固定抵抗と直列に入った100Ωの可変抵抗を径てアースする。通常10Ωの両端から取り出せる $E = iR$ の電圧で垂直軸を偏向させることができるが、被測定溶液によっては電流が少ない場合があるので、感度を上げるため100Ωの可変抵抗を直列に附加した。このインピーダンスはポーラロググラフの電源の内部インピーダンスと直列に入るためできるだけ小さい方が望ましい。又、陽・陰極間電圧のひずみにも影響を与える。陰極—アース間電圧は数mVにすぎないので無視してもよく、陽・陰極間電圧は陽極—アース間電圧として使用できる。

4・6 電源回路——ヒータ電源には6

Vバッテリー（36Ah）を使用し、ハム等の誘導を防ぐ。B電源、及び出力管のバイアス電源は手持のメトロニクス社製の定電圧装置、No. 652より供給する。直流電圧補償用電源も上述のごとく6Vバッテリー（36Ah）を使用する。

V 試作装置の操作と特性

5・1 始動操作——先ず真空管のヒータを20分ぐらい予熱する。ヒータ用電源の6Vバッテ

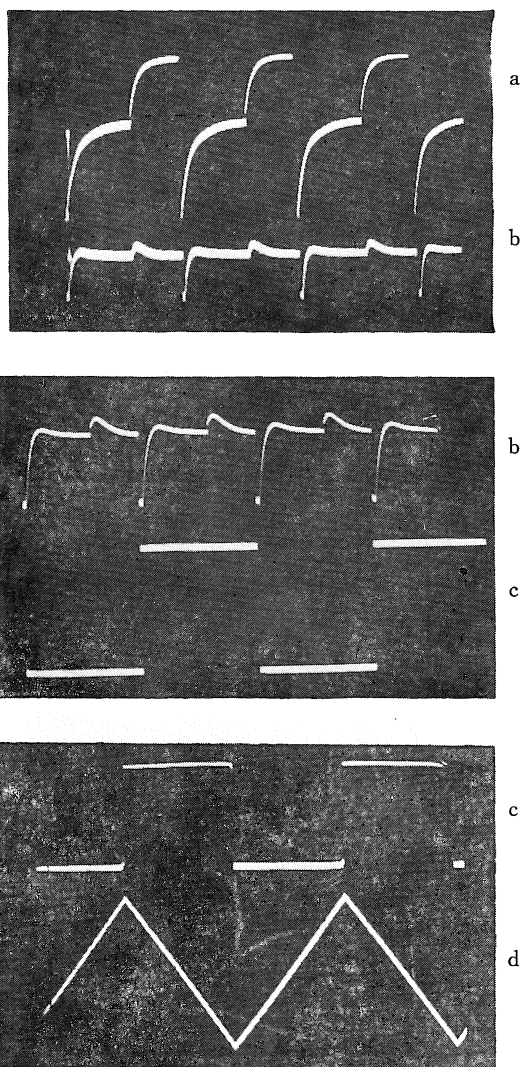


写真4 非安定マルチバイブレータから双安定マルチバイブレータを経て三角波電圧が発振される過程

b 微分波形

c 双安定マルチバイブレータ出力

りは、充電直後の使用を避けた方がよい。(三角波電圧の上下変動が著しい)定電圧装置・オシロスコープのヒータ電源を入れる。電力増幅管のバイアス電源は深く(約 -30V)しておき、B電源投入直後の過渡電流(約 100mA)が流れるのを防ぐ。定電圧装置・オシロスコープの直流電源をオンにする。

5・2 調整及び較正

(a) 発振周波数——周波数調整は非安定マルチバイブレータ回路の R_1 、 R_2 で行なうが、目盛り付きつまみを使用して、周波数較正を容易にする。バーニヤ・ダイヤルを使用すればより微細な調整が可能である。周波数と目盛りとの関係は、シンクロスコープ等の測定器により較正する。

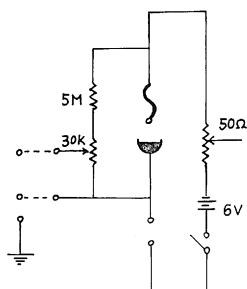
(b) 三角波出力電圧——オシロスコープの水平軸を駆動するのに必要な三角波電圧は、電子管積分回路の $2\text{M}\Omega$ の可変抵抗器を調整して、第4図H端子より取り出す。この場合 $1.6\text{V}\sim 2\text{V}$ 程度である。ポーラロ回路の、陽・陰極間に加電する電圧は、 $6\text{AQ}5$ のカソード抵抗 300Ω のポテンショメータを調整して、任意の電圧とする。同時に三角波の直線性の調整も積分回路の $500\text{K}\Omega$ の可変抵抗器で行なう。直線性及び、出力電圧調整に伴って直流分電圧が変動するので注意を要する。オシロスコープの垂直方向の偏れについては、あらかじめオシロスコープの較正出力端子(1V)又は、他の標準電圧により、管面の目盛りの読みを較正しておく。尚、陽極—アース間の電圧ではなく、陽・陰極間の電圧を観測する場合は、オシロスコープの垂直軸入力端子の一侧をアースより浮せ、第6図のように $5\text{M}\Omega$ の固定抵抗と $30\text{K}\Omega$ の可変抵抗器とを直列にしたものを、電極間に並列にそう入することにより、両極間の電圧の取り出し、感度調整、並びに減衰器としての使用が可能となる。

(c) 直流分電圧——オシロスコープの垂直軸入力端子は、DCにセットし、入力零の時の水平輝線をオシロスコープのスポット調整器により、適当な管面の目盛りに合わせる。零水平輝線と加電した電圧により生ずる輝線との関係は、零輝線を基準にして上下の位置関係から電圧の正・負を判断し、移動距離から電圧値が観測できる。あらかじめ、較正電圧により管面の目盛り

を較正しておけば、電圧値、及び、正負の関係が直読できる。

三角波電圧の基底線を、直流分補償用可変抵抗器 50Ω により上下に移動させ、任意の直流分に重畳した三角波電圧をうることができる。

(d) 電流値較正——ポーラログラフ回路を流れる電流 i は、電流値測定用抵抗 R_m を経てアースに流れる。 R_m の電圧降下を V_m とすれば電流 i は、 V_m/R_m により計算できる。ブラウン管オシロスコープの垂直軸へは、 V_m が加電されているから、オシロスコープの縦軸の読みを較正しておけば、 V_m の値を直読し、電流値に換算することができる。このオシロスコー

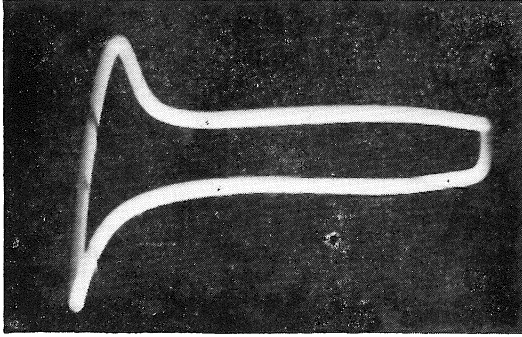


第6図 陽・陰極間電圧をオシロスコープで観測したい場合の接続

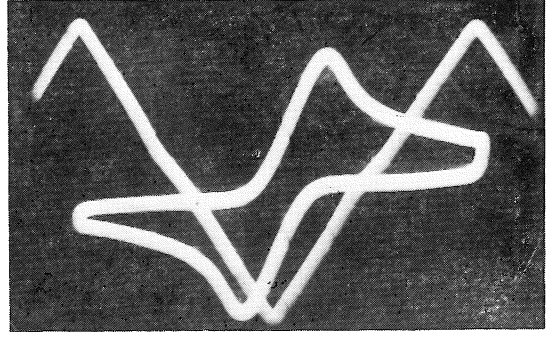
ブには、5 mV の較正電圧があるのでこれにより較正する。

VI 記 録

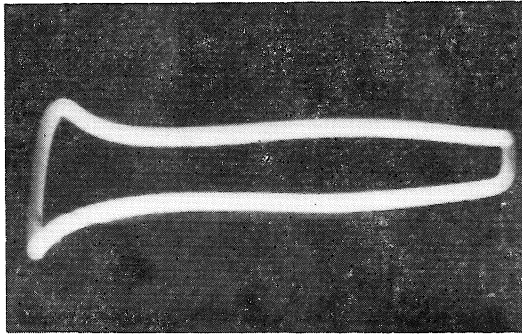
ブラウン管オシロスコープに接写装置を接続し、35mmカメラで撮影した1例を写真5に示す。
フィルムはSS。F=5.6 露出時間は $\frac{1}{4}$ 秒~6秒（1滴下期間=約6秒）露出時間に応じて、



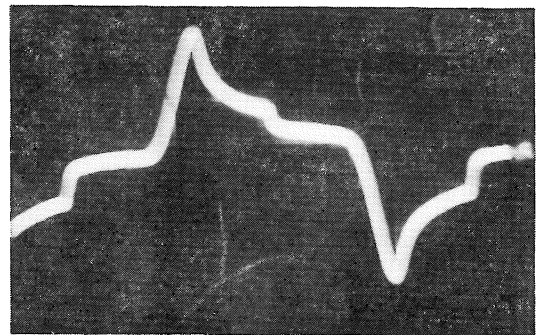
O_2 が溶解している場合の $i-E$ 曲線
三角波電圧 0.0V~-0.7V
周波数 20Hz
露出時間 $\frac{1}{4}$ 秒



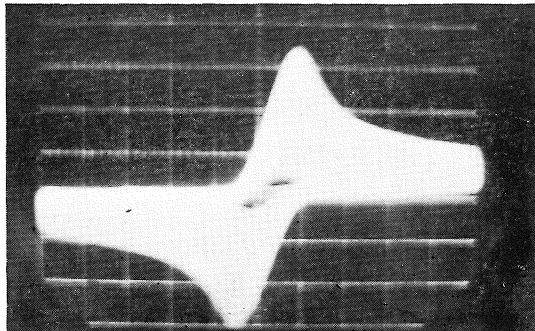
陽・陰極間の $E-i$ 曲線と $i-E$ 曲線
三角波電圧 -0.35V~-1.05V
周波数 20Hz
露出時間 $\frac{1}{4}$ 秒



O_2 を除去した場合の $i-E$ 曲線
三角波電圧 0.0V~-0.7V
周波数 20Hz
露出時間 $\frac{1}{4}$ 秒



上と同条件に於る $i-t$ 曲線



1滴下間に於る $i-E$ 曲線
三角波電圧 -0.36V~-1.06V
周波数 5Hz
電流感度 50 A/1 目盛
露出時間 6秒

写 真 5

$2 \times 10^{-3} N-CD^{++}$ を含む $1N-KCl$ のポーラグラム例

オシロスコープの輝度を調整する。

VII 結 言

この装置は三角波多重掃引ポラログラフ観測用で、次の特徴を持つ。(1)三角波電圧の基本になる矩形波発振回路に、双安定マルチバイブレータ回路を採用し、正確な二等辺三角波電圧を発振させたこと(2)ブラウン管オシロスコープを併用したので、垂直偏向感度が高感度であるため、電流値測定抵抗を 10Ω の低抵抗とし、ポラログラフ回路のインピーダンスを減少させたこと、これに伴って陽・陰極間電圧のひびみが非常に減少したこと、(3)各電圧・電流・周波数の較正が容易にでき、ブラウン管面より直読できること等である。

オシログラフ・ポラログラフ法としては、他にのこぎり波による、単一掃引観測装置があるが、伊達教授の御提案もあり、今後、三角波単掃引観測装置の試作について、検討したいと思っている。

この装置の試作を提案して戴き、原理の解説に御指導を賜った本学、農学部、伊達善夫教授。供試々料の作成、操作上の問題等につき、いろいろ、御教示を戴いた農学部松井佳久講師、回路設定につき適切な御助言を戴いた、教育学部、神門頭教授に厚く御礼を申し上げる。

文 献

- 1) L, A. Matheson. and N. B. Nichols, Trans. Electrochem, Soc., **73**, p. 193 (1938)
- 2) R. Bieber and G. Trampler, Helv. chim, Acta., **30** p. 971 (1947)
- 3) A, Seveik, Collection Czechoslov. chem, Commun., **13**, p. 349 (1948)
- 4) P. Delahay, J, Phys, chem, **53** 1279 (1949)
- 5) L. W, Loveland, and P. J. Elving, *ibid.*, **56**, p. 250 (1952)
- 6) 品川睦明, 今井日出夫, 茶木正吉, 電気化学 **23**, p. 132 (1955)
- 7) 品川睦明, 今井日出夫, 電気化学 **23**, p. 187 (1955)
- 8) 川又晃, パルス応用回路, 日刊工業新聞社 (1962)
- 9) 小柴典居, 図解パルス回路, p. 14, 電気書院 (1963)