

a. 電量滴定法（電解電流分析法）

原理 電解液の中に置かれた 2 本の銀電極の間に、一定速度で Ag^+ を溶出する定電流状態（分極）が成立しているときに、 Cl^- を含む試料を添加すると、 Ag^+ と Cl^- の結合が優先して行われるために電極間の電流が停止する。添加された Cl^- が Ag^+ と結合し終わると、再びもとの分極状態に戻るから、電流停止時間を測定し、 Cl 標準液のそれと比較すれば試料中の Cl 量を求めることができる。

装置 銀電極による Cl の電量滴定装置は、定電流部分、滴定終末点判定部分、測時装置、電解セルなどの部分から構成される。最近の装置は電解セルに一度電解液を加えると、そのまま 20～50 検体の連続測定が可能であり、多数試料の測定上に便利である。

注意 ① 一般に電解液は硝酸を基剤とし、緩衝性をもたせるために酢酸を、さらに塩化銀の沈殿が電極に付着し、反応を妨害することを防ぎ、分極状態を安定にするためにゼラチン、界面活性剤などを加えて調製してある。

② 電解液量はさほど厳密を要しないが、極端に変化すると測定値に影響する。

③ 本法の測定誤差の原因として重要な点は、電極の汚染（塩化銀の付着など）と消耗（溶けて細く短く表面積が小さくなる）、試料採取量の誤差、電解液の汚染などである。銀電極表面が著しく変色した場合は、装置に指定されているみがき粉をガーゼなどにつけてみがき、銀電極が細くなった場合は新しいもの（または新しい部分）と取り替える。電極内部液の補充や交換（汚れた場合）にも注意する。また、電解液不良の場合は新たに調製したものと比較するなどしてチェックする。