

第 4 表

(單位 %)

$m=0.20\%$

$t_L=0.19\%$

保證	σ_2 0.016		0.017		0.018		0.019		0.020		0.021		0.022		0.023		0.024		
	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	
90%	0.211	0.212	0.213	0.209	0.213	0.215	0.209	0.211	0.216	0.211	0.212	0.213	0.221	0.213	0.214	0.208	0.212	0.212	0.212
95%	0.218	0.220	0.221	0.217	0.221	0.223	0.216	0.219	0.224	0.218	0.220	0.221	0.218	0.221	0.223	0.215	0.219	0.220	0.220
99%	0.231	0.234	0.236	0.231	0.236	0.239	0.229	0.232	0.240	0.231	0.234	0.237	0.231	0.235	0.238	0.228	0.233	0.235	0.235

の如くなり $m=0.17\%$ の場合と同じ分析値 x が得られた場合より規格最低限を越える確率は遙かに大きくなっている。元来 AB 材規格は $t_u=0.23\%$ となつてゐる外 t_L は指定がないが、実際には抗張力の関係で t_L として 0.19% 以上は社内として望まれるのである。

然し一方現在社内仮規格として $t_L=0.16\%$, $t_u=0.23\%$ (AB 規格通り) を採用しているので、あまり m を上げることは t_u を越す危険が考られる。故に $t_L 0.16\%$ と $t_u 0.23\%$ の間に入る確率を $m=0.17\%$ の場合について前記の計算式により求めた。詳細な結果は講演時に発表するが、この場合は $x=0.21\%$ 位が得られた時に確率 $P_T(t_L t_u x)$ が 97~98% 位で最高になる(勿論 σ_1, σ_2 により異なるが)、更に $t_L=0.19\%$ とすると $x=0.22\%$ 位が良いが、 P_T は 80% 位しかならず、 m を上げることが必要となる。

(77) 電導度測定に依る酸濃度計の研究 (I)

(濃度計の試作及び基礎研究に就て)

Study on a Acid-Concentration Gage by Electric Conductivity Measurement (I).

(Trial and Fundamental Studies on Concentration Gages)

Toshihiko Tsuji, Lecturer, et alius.

日本金屬 K.K. 技術研究所 工 福田 健 二
工〇社 俊 彦

I. 緒 論

帯鋼、鋼板、線材等を各種の酸類にて洗滌する際、使

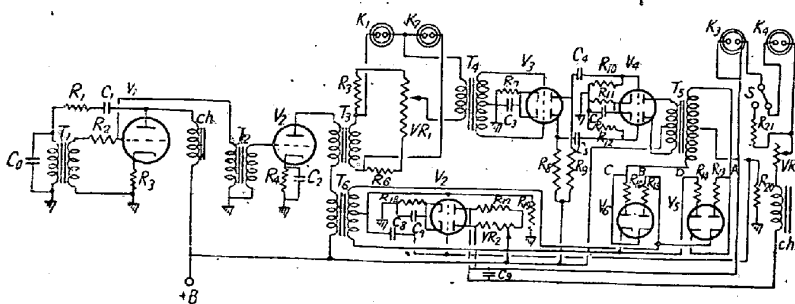
用する酸の濃度を管理する事は洗滌面の良否及び材質に与える影響より見て非常に重要な事である。然るに實際の作業に於いて、此等の鋼材を多量に洗滌する場合酸濃度の変化は特に激しく、之を常時一定濃度範囲に管理することは非常な困難を伴うものである。現在の作業現場に於いては、一般に中和滴定或いは比重測定等に依つて酸濃度を測定して居るが金属イオン其他の影響に依り非常に精確さを欠くものである。筆者等は使用酸の電気伝導度を利用して、その変化状況を連続的に測定記録しこれに依り酸濃度を工業的に管理する装置を試作し検討を加えて見たので以下之に就き報告する。

II. 測定装置及機構の概要

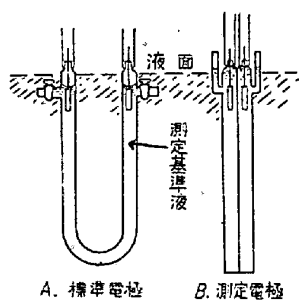
測定に使用せる装置の主体となる発振、測定、増巾、検出、各部の電気回路を第 1 図に示す。

V_1 にて負饋還発振された可聴周波交番電圧(1000c/s) は、 V_2 にて増巾後測定回路へ印加される。この際、負荷インピーダンスの変化に依る周波数及び出力等の変化を防ぐ為、格子負荷方式を取り一段増巾せる後測定出力を取つた。測定回路部は標準電極 K_1 、測定電極 K_2 、標準抵抗線 VR_1 にてブリッジを形成せしめて居る。標準電極は被測定溶液の温度変化に依る電導度の変化を補償する為、密閉 U 字管を使用し被測定溶液に対する基準液を入れ測定電極と共に槽中に保持する。測定電極は二本の平行硝子管を使用し上部より電極を封入して居る。溶液は開放された底部より管内に入り電極に達し、この間の液の有する電気抵抗を標準電極の抵抗と比較する事に依り液の濃度を知り得る。各電極共饋電線との結合、電極端子よりの漏洩、饋電線の有する浮遊インピーダンスの調整、外部電界に対する遮蔽等には充分注意を払つた。亦、液の有する電気伝導度の絶体値測定をする際は、標準電極 K_1 の代りに標準可変抵抗を挿入し測定を行つた。両使用電極の構造を第 2 図に示す。

各電極の不平衡(液の濃度が基準値より変化せる時)にてブリッジの中性点間に生



第 1 圖 装置の電気回路部



第2圖 使用電極

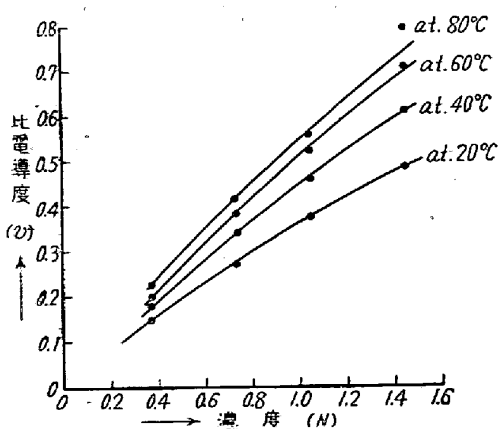
する電圧は V_5, V_6 にて増巾された後検出回路に送られる。この際電源より生ずる誤差を防ぐ為、増巾管はすべてプッシュプル接続とし、結合トランス T_5 にて復調回路を形成する整流ブリッジの両辺にかけられる。復調は 6H6 を使用し T_6 より入る発振入力をもととして、不平衡電圧の位相方向を定めて居る。これを更に V_7 にて直流増巾せる後、指示計及び記録計にて測定及び記録を行う。

又、各部回路の+B電源は、整流濾波後直流増巾器を利用せる定電圧回路を挿入し交流電源の変動より生ずる誤差を防いでいる。

III. 測定結果

A. 酸の濃度及び温度と電気伝導度の関係

前記装置に依り各種の酸に就き濃度及び温度と電導度の関係を調査した。この際は前述の如く各試験液をU字管 K_1 に入れ、恒温槽にて一定温度に保ちながら、 K_2 に接続せる標準可変抵抗にて絶体値測定を行つた。使用せるU字管は L/S が $30 \sim 37 \text{ cm/cm}^2$ のものを用い、1NのKCl標準液にて校正した。



第3圖 H_2SO_4 の濃度特性

今一例として、稀硫酸水溶液に於ける濃度と比電導度の関係を第3図に示す。図より明らかな如く、比電導度 k と酸濃度 n は低濃度に於いては直線的な関係を有して

居り、この変化率 $\partial k/\partial n$ は酸の温度が高い程増加する傾向を示す。各濃度に於ける稀硫酸の比電導度 k と温度 T との関係は第4図(図略)に示される。今これらの測定値から最小自乗法を適用して実験式を求めると(1)式の如く表わされる。

$$k = 0.032 + (0.246 + 0.0036 T) n \dots\dots(1)$$

他の酸に就いても大体同様な関係が得られ、第4図(図略、会場にて掲示)及び(1)式より明らかな如く、温度変化に依る影響はかなり大きく特に高温にてはこれに依る誤差は無視し得ない。

B. 各種金属イオンの電導度に及ぼす影響

電導度測定に依り酸濃度を管理するに際し考慮を要する事は、酸中に Fe^{2+} 等の金属イオンを含む時これが電導度に妨害を与える事である。この点を調査する為種々の金属イオン濃度を有する試験液に就き測定を行つた。この結果では、例えば Fe^{2+} の酸に於ける存在量が $0.05 \sim 0.1 \text{ g/cc}$ の如く或る濃度の酸中に於ける金属イオンの存在量が一定値以下の際は、それ程測定値に影響を与えぬ様である。

C. 各電極間の相対特性

前述せる如く、酸に於ける比電導度は、その測定温度に依り著しく異つた値を示す。これを避ける為、同一槽中に標準電極を入れ測定電極と同一温度に保持して、測定温度に依り生ずる誤差を消去せしめる必要がある。今両電極の濃度及び比電導度を夫々 $n_1, n_2; k_1, k_2$ とし温度を $T(^{\circ}\text{C})$ とすれば、温度が ΔT 変化せる時ブリッジの両辺の比 R は(1)式より c を比例常数として

$$R = (k_1 + cn_1 \Delta T) / (k_2 + cn_2 \Delta T) \\ = k_1/k_2 + (n_1 - Rn_2) c \Delta T / k_2 \dots\dots(2)$$

として表わされる。従つて両電極の管常数を等しく取り測定液濃度に近い既知濃度の酸を基準液として取れば、(2)式の温度補正項は零となり、常に正確な測定指示を得る。両電極を使用し種々の酸に就き試験せる結果では測定温度を $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 迄変化せしめた際測定指示の変動率は最大 5% に止め得る事が出来た。

IV. 結 論

上記の如く、電導度を利用して行う酸濃度の測定方式は、工業的に酸洗槽中の濃度を管理する際最も有力な手段であると思われる。又、これはアルカリ及び各種塩類等電解質溶液の濃度測定にも、その儘適用し得るものと思はれる。