

(20) 式の角周波数の函数として表わされる。

$$\omega = \sqrt{\frac{kav}{m}} \dots \dots \dots (20)$$

然しかやうな運動機構では電磁的にも又機械的にも可動部の運動速度に比例する制動力が働くので  $p$  を制動係数とすれば運動式は

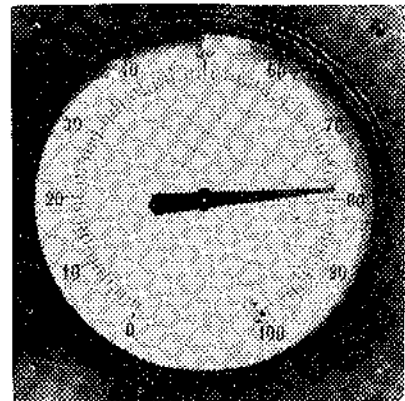
$$m \frac{d^2x}{dt^2} + p \frac{dx}{dt} + kavx = 0 \dots \dots \dots (21)$$

(21) 式で示される  $x$  の値は振幅が  $e^{-p t / 2m}$  に比例する damped oscillation で表わされる。然し多くの計器では aperiodic motion でなければならぬのでそのためには  $p$  の値は臨界制動を与えるために充分な値でなければならぬ

$$p^2 = 4mkav \dots \dots \dots (22)$$

(22) の条件を機械的或いは電磁的の一方のみで解決することは極めて困難であるが、 $m$  を小にする意味で最終 6 吋の電子管自動平衡型計器を完成したがこの指示速度は 1.0 秒である。

第13図は直流電位差計式であるが標準電池及び電位差計回路の電流規正用の平衡電動機を使用しない方式である。指示計が小型であるため増幅器及電源部は小型にし



第 13 図

て計器外部に取付けるやうにしてあるため、指示計は抵抗式又は熱電対式の何れも全く同一構造である。

電氣的に制動を与える方法として、philips の方法は tachogenerator を可逆電動機に連結して、generator の端子電圧を増幅器に加へてある随つてこの場合の運動式は

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + ka \left( vx + l \frac{dx}{dt} \right) = 0 \dots \dots \dots (23)$$

となる。philips は指示部の移動時間を 1.0 秒以下にすることも可能であるとしてある。

## 化 学 分 析 装 置

横河電機製作所\*

片 桐 道 男  
玉 手 徳 太 郎

### 1. 緒 言

化学工場の操業は其のプロセスの性質上、分析管理は重要な部門を占めてをり、プロセスの要所から試料を採取して分析室で分析をし操業の指針としている。従来の操業では、優秀な分析機器もなかつたし、時間的にもそれ程迅速な分析を必要としなかつた。しかし最近の化学工業の著しい進歩に伴い、分析操業の近代化は急激に必要度が増大して来た。より無駄のない精度の高い操業をする為には分析機器がより精度が高く、速応性があつて人的誤差の入らないものとならなければならない。最近の合成化学の発達は更に新しい原理に基づく分析機器を必要とし、或は又従来研究所でしか必要としなかつた。分析装置が直接現場の操業計器として重要性を増して来た。我国に於ける実施例は未だ少ないが己に質量分析計

或は夫れを応用した計器<sup>(1)</sup>が相当数現場に於て使用され実用化されている。分析の分野は広汎であり、原理を化学操作が主体であるから、之を全自動化することは容易なことではなかつたが、戦後に於けるインストルメント工学の進歩は此の様な化学部門に対しても機器化を促進する上に大いに役立つて来た。之等の進歩の過程を見ると特に電子管を応用した機器が随所に見られ、従来は通信工学でしか考えられなかつた電子管が殆ど分析機器の全分野に入りこんで来た電子管の増幅作用、発信回路インピーダンス変換は勿論のこと、リレー動作、計数回路、サーボ回路等が分析機器の電子管部の主要部分を構成している。電位測定、IP測定、電気伝導度、ガス分析カロリー分析、分光分析、或は質量分析計等全部に亘つて電子管機器が種々の形で適用され、電子管の特徴から考えて将来に於いては益々分析機器の電子管化が促進されると考えられる。己に現在迄に種々優秀な電子管化された分析装置が発表<sup>(2)</sup><sup>(3)</sup>された。

\* 東京都武蔵野市吉祥寺3000

更にプロセスの連続分析記録装置も発達し、有用なデータが発表されている(4)(5)。連続分析の場合のインストルメンテーションは現場の種々の問題があるので分析操作自体は電子管機器によつて精度が向上してもそれによつて全てが解決されるものではなく、そのような分析機器を如何にプロセスにうまく適用するかと云う補助設備の方が大きな問題になる場合が少なくない。此のサンプリング系の問題は屢々報告され(6) 分析機器を適用する場合のプロセスの問題が研究されてゐるが、尚多くの未解決の問題も少なくないので此所ではそれ等の問題にはふれないで、唯化学工場のプロセス連続分析用としての電子管計器を紹介する。分析室用の種々の分析機器にも興味ある電子管回路が多々あるが之等については已に種々紹介されているので読者は他の文献を参照されたい。(7)(8)(9)(10)以下本邦で実用されている若干のプロセス分析計器の電子管応用計器について紹介する。

## 2. ガス分析計

電子管化された分析計には音響式分析計、磁気酸素分析計、赤外線ガス分析計、マイクロ波による分析計等があるが、マイクロ波によるものは未だ実用化されないが其の他は已に実用に供されている。

### 2.1 音響式ガス分析計

此の原理は Laplace の音速式に基いてゐる。即ち(2.1)

$$C_0 = \sqrt{\gamma \frac{P_0}{\rho_0}} \dots \dots \dots (2.1)$$

に於て、音速度  $C_0$  は密度  $\rho_0$  の函数として与えられるので、 $\rho_0$  の変化即ちガス濃度の変化に対して音速が変化することが諒解される。(2.1) 式中の各記号は

- $C_0$ : 音速 (標準状態に於ける)。 $P_0$ : 圧力、 $\rho_0$  密度
- $\gamma$ :  $\frac{\text{定圧比熱}}{\text{定積比熱}}$  である。(2.1) 式は分子量  $M$  と % と  $\gamma$  の

形で書き改めることが出来るので(2.2) 式の如くなる。

$$C_t = 9120.72 \times \sqrt{273+t} \sqrt{\frac{(1/Am)+1}{\frac{P_1}{P}M_1 + \frac{P_2}{P}M_2 + \frac{P_3}{P}M_3 + \dots}}$$

$$\text{但し } A = \frac{P_1}{P} \cdot \frac{1}{\gamma_1-1} + \frac{P_2}{P} \cdot \frac{1}{\gamma_2-1} + \frac{P_3}{P} \cdot \frac{1}{\gamma_3-1} + \dots \dots \dots (2.2)$$

$\frac{P_1}{P} \cdot \frac{P_2}{P} \cdot \frac{P_3}{P} \dots$  は各成分の分圧比即ち濃度を示す。

$M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \dots$  は各成分の分子量

音速の測定には一定管長  $l$  の閉管を使用する。其の音管定圧波の波長  $\lambda$  とすると、共振状態では(2.3) 式となる。

$$l = \frac{1}{2} \lambda_n n (n=1, 2, 3) \dots \dots \dots (2.3)$$

更に  $f=c/\lambda$  であるから、共振周波数  $f_n$  は

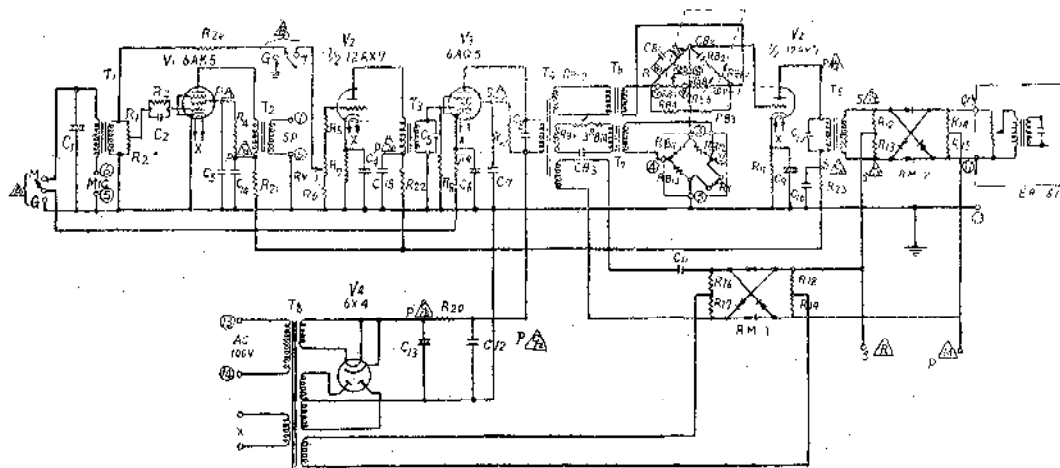
$$f_n = nc/2l (n=1, 2, 3) \dots \dots \dots (2.4)$$

音響は音響的  $Q$  を高くし且つガスの流入流出孔による音響的擾乱をうけないようにするため、 $n=4$  を選ぶように構造がなつてゐる。

総合的な回路は第2.1 図に示す。発振回路は 6 AK5-MT、増巾回路は 12A  $\times$  7.6 AQ5 で其の出力を周波数ブリッチに入れる周波数ブリッチの不均衡出力は、セレンのリング変調器によつて 50 c/s 又は (60 c/s) に変換され、記録計の増巾器に依つて増巾されサーボ電動機を駆動する。電動機は周波数ブリッチの接点⑧と機械的に連結され、周波数の平衡をとるように廻転する。周波数ブリッチは一種の whin ブリッチで其の平衡条件は次式となる。

$$\omega = \frac{1}{CR_1} \sqrt{1 + \frac{R_1(A-3R_7)}{R_5A + R_1R_7}}$$

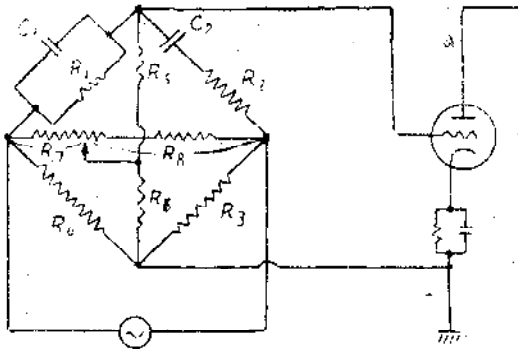
$$R_1 = R_2 = R_3 = 2R_4$$



第 2. 1 図

$$C_1 = C_2 = C$$

$$R_5 R_6 \gg R_7, R_8 \dots \dots \dots (2.5)$$



第 2. 2 図

(2.5) 式中の各常数は、第2.2図のブリッジ回路に示す。

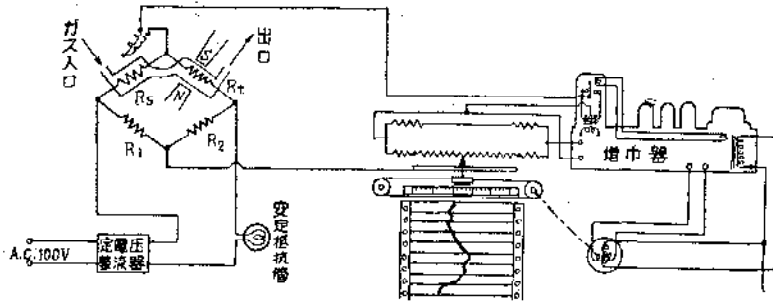
マグネットは  $R_t$  側だけである。此の構造に関しては次の理論式が得られる<sup>(10)</sup>。

$$R_1 - R_2 = K_0 \cdot \mu_0 \cdot D \cdot H \cdot \frac{dH}{dx} \left( \frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{T_2^2} \right) \dots (2.2.1)$$

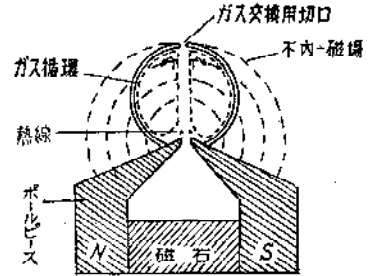
P : 不均一磁場の中で高い場の中に吸い込まれる力  
 H : 磁場の強さ、 $K_0$  : 標準状態に於けるガスの体積磁化率、 $\mu_0$  : 透磁率、D : 絶対密度、T : 絶対温度、 $\frac{dH}{dx}$  : 上方向に対する磁物の勾配

(2.2.1) 式によつて体積磁化率 $K_0$ が大なるものは、其の移動のはげしいことを示してある。此の分子移動により白金線の抵抗が、熱変化をうける量は密度Dに比例してある。酸素の $K_0$ は他のガスに比し遙かに大きいので、此の効果は酸素に対して有効に作用する。

同じ酸素の磁気作用を使用するものに、正磁性のアレ



第2.2.3図



ーを水晶系で懸吊したものがあ  
 る<sup>(12)</sup>。其の記録計の回路図は第  
 2.2.3 図に示す。球の周囲のガス  
 が試験体より強い正磁性体である  
 ときは球は外にけり出される。球  
 の左右で此の同じ効果は互に逆向  
 きにしておくくとトルクは2倍にな  
 る。

アレーが触れると左右の光電管の入射光が不平衡となり電動機が回りヘリポット電位差計の電圧をかえ、其の電圧が電極に与えられる。電極の静電電位に依つてアレーは引戻される。其の平衡するトルクは即ち酸素量を示す。此の型のものは、0~1%の酸素量を分析することが出来ると報告されて居る。ガス分析計の電子管計器について若干紹介したが、音響式は音響工学を基礎にした電子管の発振回路、増巾回路、変換回路等の応用であり、酸素計はサーボ回路の応用として例示した。ガス分析は後述のポーラログラフ 或は液体濃度計を応用して  $O_2$ 、或は  $CO_2$  等の極微量の分析が出来る。

### 3. ペン記録式ポーラログラフ

従来ポーラログラフは手動測定が写真印画紙による記

音響式分析計の応用は 0~20%  $CO_2$  (対 air) 或は 0~100%  $CO_2$  (対 air) 70~80%  $H_2$  (対  $N_2$ )、0~100%  $O_2$  (対  $N_2$ ) 等の記録或は調節計に應用されて居る。

### 2.2 磁気酸素計

磁気特性を應用した分析計にも種々の型式がある。<sup>(10) (11) (12)</sup>シーメンス型の分析部を使用した電子管計器の一例を示す。第 2.2.1 図に示す通り、 $R_1 R_2$  の固定抵抗と  $R_s, R_t$  の白金抵抗を使用し、 $R_t$  側は不均一磁場中に張られて居る。酸素の磁気特性は  $R_t$  側だけで  $R_s$  には妨がらず  $R_s$  は唯比較用の抵抗として作用し、自然対流等の磁気特性以外の作用を消去する。

$R_s, R_t$  の測定室の構造は第 2.2.2 図の如くであるが

生産と技術

録法が用いられて来た。しかしこれらの方法は種々不便なことが多く迅速分析への応用の面では不十分な点があったが電子管式自動平衡記録計が完成されこれを応用した第3.1図の如きペン記録式のポーログラフが完成された(4)。これはペン記録式のものとしては本邦で製品化されたものとしては最初のもので、これによつて研究室は勿論工場分析室に於ても迅速分析が可能となつた

幅が定まりかつ記録紙は電動ポテンシヨメータの印加電圧と同期して送られるので、電圧電流曲線即ポーログラフが画かれる、この脈動波の平均をとると限界電流の大きさが求められこれより「イルコヴィチ」の式に従い定量分析を行う事が出来る。

$$I_d = 605 n \cdot D \cdot C \cdot m \cdot t$$

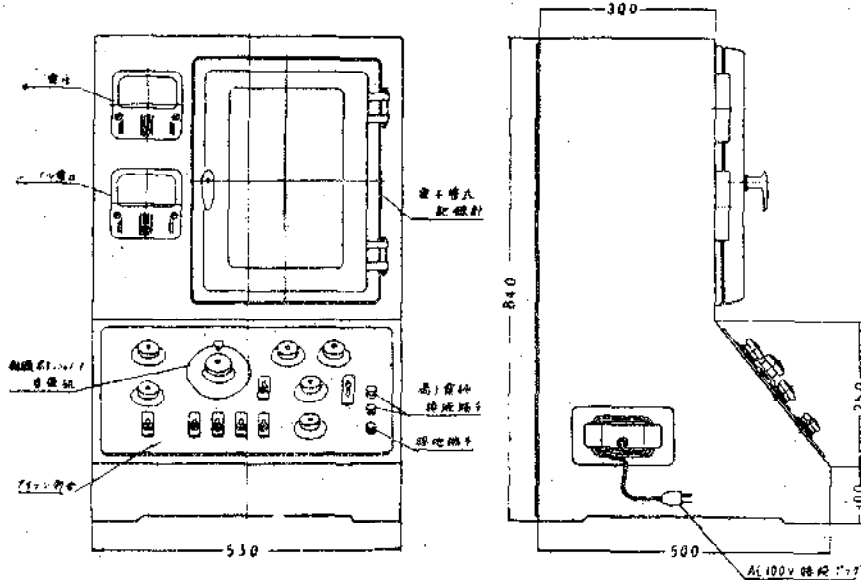
$$I_d = \frac{1}{4} i_{dmax}$$

} イルコヴィチの式

- n = 還元される原子価数
- D = 還元されるイオンの拡散定数 cm<sup>2</sup>/sec
- C = 還元されるイオンの液中の濃度 m mol
- m = 滴下極の水銀滴下量 mg/sec
- t = 一滴の滴下間隔 sec

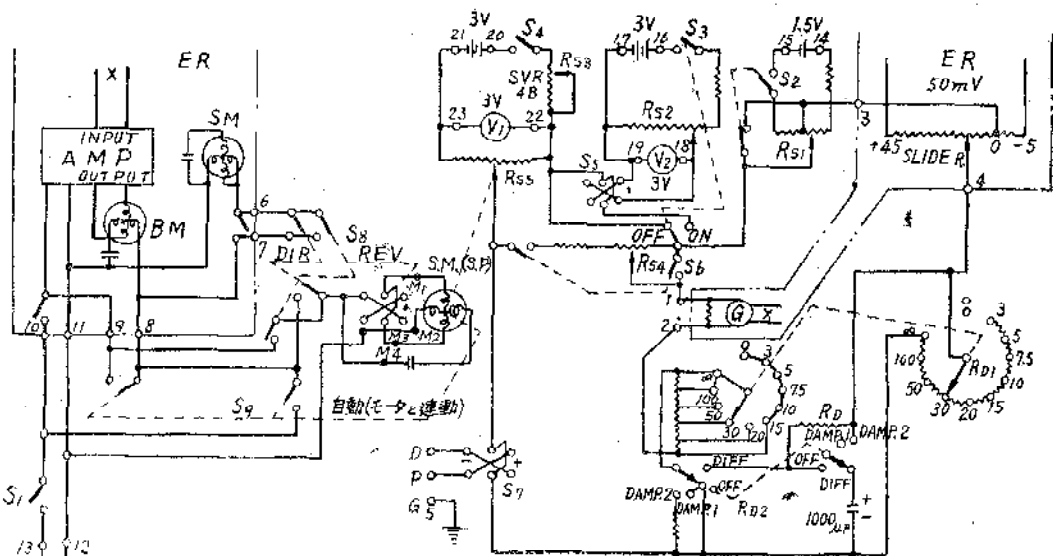
m・t・D を一定におさえると平均拡散電流I<sub>d</sub>は濃度に比例する従つてI<sub>d</sub>を測定する事に依つて定量分析を行う。ポーログラフの電気回路に付いては第2図の通りである。

V<sub>1</sub> = スパン電圧計、V<sub>2</sub> = イニシヤル電圧計、R<sub>S1</sub> = ZEROSHIFT



第 3. 1 図

動作原理について説明すると電気回路は電動ポテンシヨメータによつて電解槽に電圧が加わると限界電流が流れその電流*i<sub>p</sub>*に依つて変換検流計が振れ、これが交流に変換増巾されて平衡電動機を動かしJ度記録計の電位差*E<sub>r</sub>*によつて*i<sub>p</sub>*と同じ大きさで逆方向の電流が検流計に流れるような位置即ち検流計に電流が流れないような位置で刷子が止まる、この時 *E<sub>r</sub>* = *i<sub>p</sub>*・R<sub>s</sub> (R<sub>s</sub> は標準抵抗) となり、記録計に電解槽を流れる電流を指示記録する。これは水銀滴下極における水銀の1滴毎に繰返されその時の制動の程度に依つて脈動波の振



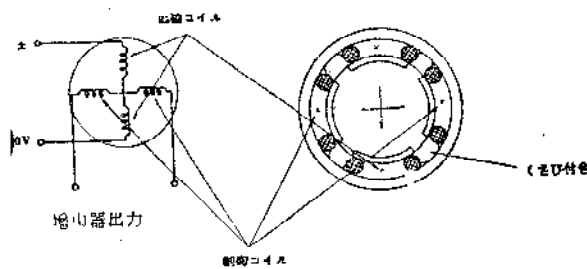
第 3. 2 図

調整抵抗、R<sub>S2</sub> = イニシヤル調整抵抗、R<sub>S3</sub> = スパン調整抵抗、R<sub>S4</sub> = 残余電流消去調整抵抗、R<sub>S5</sub> = スパン電圧電動スライド、R<sub>D1</sub> = 標準抵抗 (標準抵抗と連動して変換検流計ダンピング抵抗は切換られる) S<sub>1</sub> = 電源スイッチ、S<sub>2</sub> = ZERO SHIFT 電源スイッチ、S<sub>3</sub> = イニシヤ

ル電源スイッチ、 $S_4$  = スパン電源スイッチ、 $S_5$  = インシヤル電圧極性変換、 $S_6$  = 残余電流消去スイッチ、 $S_7$  = 印加電圧極性変換スイッチ、 $S_8$  = スパン電圧電動スライド用電動機正回転変換スイッチ、 $S_9$  = スパン電動スライド最大点に於て動作する自動スイッチ（電動機と記録紙送りを止める） $SM$  = 誘導電動機、 $BM$  = 平衡電動機  $RD_2 = DAMP-OFF-DIFF$  切換スイッチ

記録計は電子管式直流電位差計<sup>(15)</sup>で変換検流計に不平衡電流の流れた時交流に変換された増巾器に依つて増巾され平衡電動機の入力となる。

平衡電動機は可逆誘導電動機（第 3・4 図）で一相のコイルに常時 100V を加え他の一相には不平衡電圧の極性



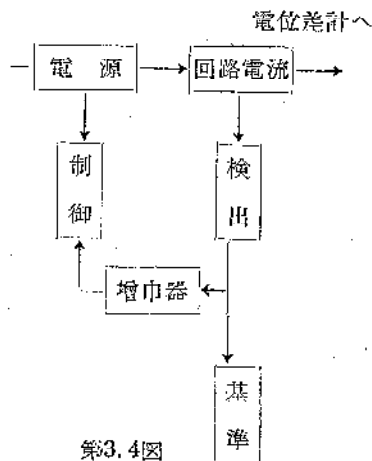
第 3. 3 図

に依つて正逆いづれかに回転する。この回転は系車を介してブラシを平衡点まで移動させ検流計の振れが零になれば電動機も止り従つて電位差計回路電流を自動的に一定にしておけばブラシに記録装置をつけることによつて平衡点の記録が出来る。

NT管使用のエリミネーター式 3 段増巾器で接続はプラグでケースのオクタルベースに挿込接続し真空管には  $12A \times 7$ , 2 枚、 $6A Q5$ , 1 枚、 $6 \times 4$ , 1 枚で入力側に交換検流計出力に手動電動機が接続され  $12A \times 7$  の 1 枚は電流規正用に用いられて居る。

増巾器増巾度は約 92db である。又記録計の電位差計回路電流は電池を用いず交流を整流して電源とし自動調整回路を組合せて常時一定に保持する。

その動作は、第 3.4 図に示す自動制御は基準値からの僅かの変動を検出し調節回路によつて検出—指令、—制御、—検出と云う閉回路を形成し基準値に自動的に復帰させる。検流計の直流可動コイルは 2 mA のと



第3.4図

き零位置にあるようリガメントをひねつてある。電源が変動して電位差計の回路電流が増減すると、この直流可動コイルはそれに応じて振れ同じ枠にまかれた交流可動コイルも同じ動きをして振れ交流を誘起する、この誘起電圧は基準値のずれに比例するから増巾して電源の変化分を打消すよう饋還（制御）してやれば電流は基準値に復帰し直流コイルは零位置（基準位置）にもどり交流可動コイル内の誘起電圧も零になつて制御は完了する。本方式による確度は電源 100V、 $\pm 10V$  の範囲で  $\pm 0.1\%$  である。交換検流計は直流不平衡電流を交流に変へて増巾器に導き回路の平衡を検出する作用をするもので 1 枚の交流磁界コイルを有する交流気回路と 2 枚の永久磁石を有する直流磁気回路からなりこの磁界中を動く可動コイルは 2 枚でこれが測定用と電流規正用のもので直流コイルと交流コイルがボスによつて結ばれている。測定側は測定側の不平衡電流がコイルに流れると直流コイルはそれに応じて振れ、対応して交流コイルは交流が起生し増巾され平衡電動機を平衡点の方に駆動させる、電流規正例は前記の通り之と全く同じ動作によつて電流変化を補償する。

このポーラログラフの特徴を列記する。

- 電子管式ペン記録方式であるため、トルク大で耐振性でありかつ記録を見ながら調整が行える。
- ペン記録式であるため、暗室は勿論印画紙、現像液等不要で経費低廉かつ取扱容易でその上現像による紙の伸縮の補正は必要としない。
- 特殊ブリツシ回路を使用しているから電動ポテンシヨメータの電圧はそのまま電解槽に加り常に正しい半波電位が求められる。
- ポテンシヨメータは全回転が終れば自動的に止り同時にペンも記録紙送りも停止する。電動ポテンシヨメータは正逆何れの回転も可能である。
- 各種補助装置は総て自蔵しているので外附することなく広い範囲の分析に応用することが出来る。実測記録は第 3.5 図、第 3.6 図に示す通りである。第 3.5 図は亜鉛中のカドミウムと銅の分析、第 3.6 図は微分波を示す。支持塩  $IN-NH_4OH-IN NH_4cl$ ,  $Cu$  と  $cd$  の濃度  $10^{-3} M$ 、銅は二段波を与える。

3.7. 性能について述べれば、

交流電圧：AC 100V 50°/s 又は 60°/s

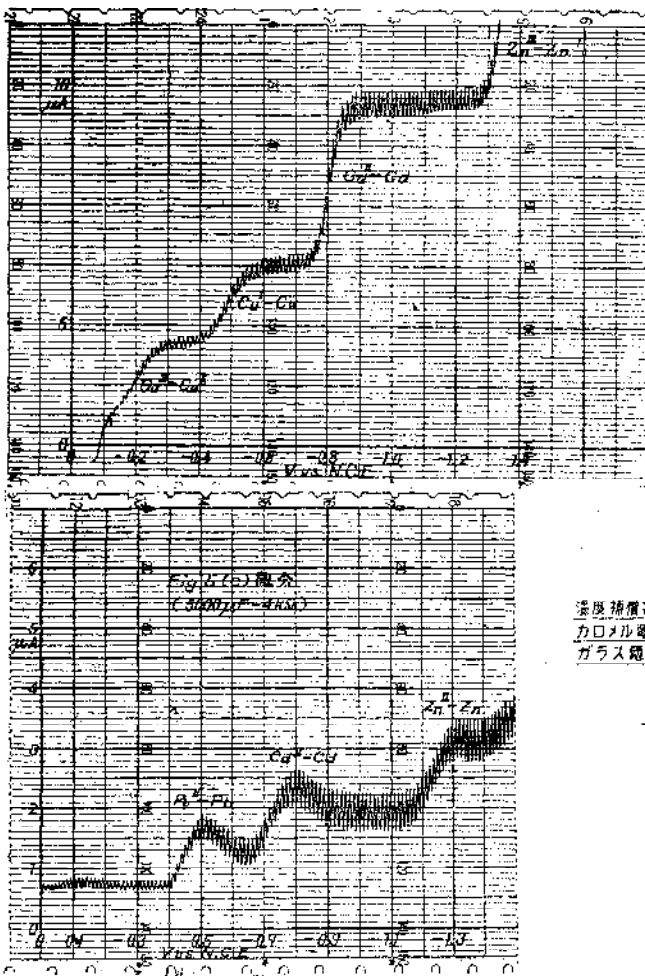
消費電力：約 45W

直流電源：平 3 号乾電池 5 枚

記録計の全日盛：50mV

(+45~0~5mV)

電流値で：3, 5, 7, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100 PVA に切換得る。記録計の精度： $\pm 50\%$ 、ペンが全日盛を横断する



第 3. 5 図 第 3. 6 図

時間：約10秒、記録紙：横1800mm、長さ20m、記録紙送り速度：12.5, 25, 50, 75, 150, 300mm 毎分及び毎時、常時 12.5, 25mm 毎分を使用、電動ポテンシオメータの全回転に要する時間；12.5分スパン及びイニシヤル電圧計の目盛及び精度；0~3V±1%、除陽加電圧変化範囲（イニシヤル電圧）-2.5~0~+2.5V 電動ポテンシオメータ電圧調整範囲又はスパン電圧；0~1.25~2.5V の間可変、前放電消去範囲（零点移動）正負両方向へ全目盛幅、残余電流消去範囲；5μA Range で 0~2μA/V 制動切換；2 段、微分回路付（“レヴェツクロス” の回路）

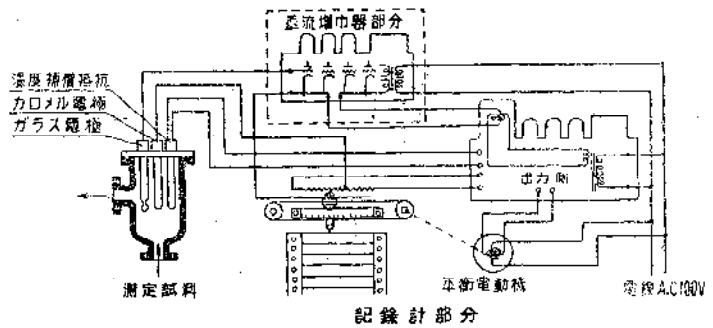
#### 4. 水素イオン濃度計

従来の工業用 PH 計は、精度が不十分であつたり、又連続運転が不能なものが多く実用性に欠けて居た、之等は電極にその原因する所が多く現在でも Beckman Co 製 Glass 電極に及ぶものがない、ここではそのガラス電極とガラス電極用プリアンプ(17)及其等の使用上の問題について詳述する、動作原理は説明する迄もないが Glass 電極とカロメル電極に起生する水素イオン濃度比例電圧は次第に示される第 (4.1) 図

$$E_{PH} = 0.00019837T(PH_2 - PH_1) + A \cdot P$$

PH<sub>2</sub> = ガラス電極内部に封入された緩衝液の PH 値

PH<sub>1</sub> = 被検液の PH 値 T = 絶対温度 即ち 273.09 + t °C



第 4. 1 図

A · P = 不斉電位差 (Asymmetry Potential)

(PH<sub>2</sub> = PH<sub>1</sub> の時のガラス電極の電位が Beckman Co. Glass 電極に於ては 12mV 以内であります)

電極に生じた水素イオン濃度比例電位と記録計（直流電位差計）スライドの電位とを対応せしめ差電位があると直流増巾器で増巾され変換検流計で交流に変換され記録計で増巾され平衡電動機を駆動し自動平衡機構によつて差電位は零になる様自動平衡する。PH 計用ガラス電極及基準電極としてカロメル電極は PH 測定に於る最重要部で Beckman Co 製電極は機械的に強靱で安定し、電位差を持ち且つ工業用として設計されてゐる。その電極は 1 表、第 2 表の通りで 0~14PH、-5~120°C 範囲の測定に組合せを得られるがガラス電極には 0~10 PH 用と 0~14PH 用とありカロメル電極には Liquid-junction と Fiber Type と Steeve Type とがある。

第 1 表

ガラス電極	PH 範囲	温度範囲 °C	記 事	電極コード ft.
8990-80	0-10	-5-80	一般測定用	10
8990-42	0-10	5-50	機械的に強靱である	10
8990-90	0-14	20-130	アルカリ側の測定が可能である	10

第 2 表

カロメル電極	PH 範囲	温度範囲 °C	記 事	使用方法	電極コード ft
8970-90	0-14	-5~80(100)	Fiber type. kcl タンク付	Flow type	10
8970-15	0-14	-5~80(100)	Sleeve type. kcl タンク付	Flow type	10
8970-92	0-14	30~100(120)	高温・高圧用 (2kg/cm <sup>2</sup> )	Flow Immersion	10
8970	0-14	-5~80(100)	Sleeve type. 圧力 (2kg/cm <sup>2</sup> )	Flow Immersion	10

記録計は直流電位差計<sup>(15)</sup>でポーラグラフの項に於いて詳細に説明したものと同型である。Glass 電極及カロメル電極間に起生する電位差は第 4・1 図に示す如き温度係数があるのでこの温度補償をするため測温低抗素子 (at 0°C 100Ω) を特殊ガラス保護管に挿入しこれを電極と共に試料中に浸漬せしめその温度抵抗の変化に応じて記録計の電位回路電流を抵抗変化に比例して変へ電極電位差の温度係数を補償する。

PH 計用 Glass 電極及カロメル電極間に起生する水素イオン濃度比例電圧は第 4・1 図に示す通りであるが之を直接電位差計回路によつて測定することは電極内部抵抗の高いため超高感度の検流計が必要となる。例へば 0.1 PH=6mV とし内部抵抗 100MΩ とすれば、 $i=6 \times 10^{-10}$ A となりこの感度の検流計を用いてもランプスケール上に 1mm の偏差を与えるに過ぎない、故に前置増巾器によつて記録計スライド電位と電極電位の差電圧を入力とし増巾器に依つて電力増巾し変換検流計に依つて之を detect し増巾器—平衡電動機に依つて自動平衡せしめる、Glass 電極の内部抵抗は使用温度範囲に於て数 MΩ—500MΩ 位であつてこの端子電圧を測定する直流増巾器の入力抵抗は電極内部抵抗の 100 倍以上なければならぬし又安定でなければならぬ。この入力抵抗の許容範囲を決めるものは直流増巾器のグリッド電流で  $i$  を使用条件に於て最小にすることが望ましい、又直流増巾器の増巾度の変化は単に検出感度の変化となるのであつて直接誤測の原因とならない。この直流増巾器は二つの双三極管より成つており外側の二つの三極管は共通のカリード抵抗  $R_{k1}$  を与えた高増巾率三極管であつてそのプレート電圧を  $R_1, R_2 (R_1^{-1}, R_2^{-1})$  によつて分圧して内側の二つの三極管に加えてある。

この分圧比は中の二つの三極管に対するバイアスを適当にするよう選ばれている。内側の二つの三極管はカリードオオローア—として動作しその出力電圧  $R_{k1}, i_{p2}$  は全部入力に負饋還される ( $R_{k2}, i_{p3}$ ) も同様) 故に普通のカリードフオローア—に比べその饋還ループに含まれる利得だけ出力インピーダンスを低く入力インピーダンスが高くなる、入力抵抗に関してはグリッドに例へば正の電

圧が加えられると負饋還されて第 2 球の  $V_2$  のカリード電位が入力電圧に従つて低下し第 1 球に関してはグリッドカソード間の電位はほとんど変化しない、つまりグリッド電流は殆んど流れ得ない、第一球のグリッドバイアスは余り深いと格子電流が流れ浅いときは正規格子電流が流れるが  $V_1$  に 12A×7 を用いた場合約 -1.5V、附近でグリッド電流を極めて小さくすることが出来グリッドリーク 100MΩ を接続しても出力の変化はない状態にし得る。 $V_1, V_2$  に 12A×7、 $V_3, V_4$  に 12AU7 を用いた場合出力抵抗 60Ω、出力電流  $0.55 \times 10^{-3}$ V での球の交換によつて真空管定数が多少異なつて (±10%) も出力 ±1% 位しか影響しない。其の他の B 電圧及ヒラメントの安定装置が付され電源変動 ±10% 内に於て安定化されている。然して直流増巾器入力抵抗は人力真空管のバイアスを約 -1.5V に選ぶときは  $10^{-13}$ Ω 以上となる。しかし実際にグリッドアース間及びプレートグリッド間の絶縁抵抗は饋還回路に含まれないので  $10^{-11}$ Ω 程度と考えると 0.1PH 精度を補償するためには、電極内部抵抗を 500MΩ で用いるべきである。

#### 4・5・1 A.Pの補正

Glass 電極は前式による電位差を有し A.P が必ずあるため水素イオンに対する電極電位 0mV に於ても最小 A.P 電位だけは電位差をもつこととなる。故に電極の規正を緩衝液に依つて行う場合 PH7 を用いて PH7 を示すよう Buffer 規正を行うのであるがこの A.P を消去し電極規正を行うために直流増巾器  $R_{k2}$  の値を一部可変にしておいて行う様にしている。これには電極を Buffer Solution に浸漬せしめ直流増巾器の内部に手を触れることなく記録計指示を見ながら記録計内部の Adyister をもつて調整出来る、之は遠方検出を行う場合効力をもつ又 PH の実測定に入る前にこの Buffer 規正を行うため PH4 及 7 の Buffer Solution が用意されている。電極の内部抵抗は温度と抵抗の関係は log に比例し電極の使用温度範囲に於いてその内部抵抗は数百分の一になるから低温域に於て大きな温度変化のある時は直流増巾器入力抵抗の変動は大きくなり安定が得られない危険がある、

故に試料温度は常温以上にある方が測定誤測を少なくし低温域の場合は成可べく温度変化の少ないことが望ましい、又電極端子は高抵抗下にあるためその電位差測定には測定端子迄の接地間の絶縁低下は極力少なくする必要がある。故に当社に於いては電極から直流増巾器までを10ft (3m) とし直流増巾器から記録計の間に於て50m位までの間に於て遠方記録を行つているのでもし電極一直流増巾器間で10ft以上を必要とする時は電極リードの延長を接続函によつて行わねばならぬが之は実測に種々の条件から誤測の原因を大きくする結果になる。其の他カロメル電極には kcl 溶液の補充等ある程度の保守を必要とすることは勿論である。

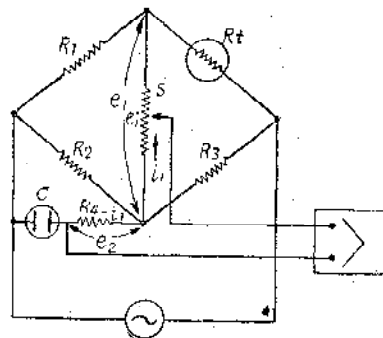
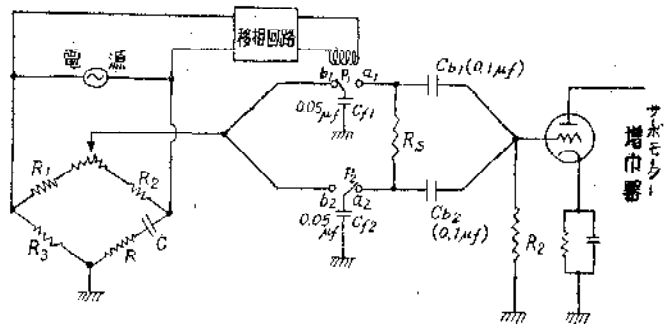
本器の特徴の主なものは次の通りである。

- a) 指示が極めて安定で精度は 0.1PH である。
- b) 感度は高く 0.02PH の僅かな変化でも敏感に動作する。
- c) 電極は強酸化剤、強還元剤の混入に於いても安定した再現性を有し PH の変化に追隨して忠実な記録ができる。なお指示が全目盛を移動する所要時間は約 8 秒である。
- d) PH 変化を遠方記録及指示ができる。
- e) 目盛は平等目盛であるから読取が容易である。なお標準目盛は 0~10PH、0~14PH である。
- f) 測定液温度変化は電極の使用範囲において自動的に補償するようになっている。
- g) 記録紙は自動折たみみ式で 100mm 毎にミシンが入つており随時に切取ることができるから記録の点検、保存等も容易で便利である (他の ER と同様)。
- h) 記録紙速度は毎時 25mm であるが十二種速度切換装置 (MJ) 機構を取付けることによつて化学反応の PH 変化等を刻明に記録出来る。
- i) 電源変動は 90V~110V の範囲で補償されており精度は変らない。
- j) 電極の取付方法は Flow Type, B Immersion Type 及実験室型も何れにも設計されている。
- k) 所要電力は記録計 40watts, 直流増巾 45watts である。

### 5. 液体濃度計

電氣的に液体濃度を測定するには、先ず第一に其の電気伝導度を測定する方法がある。しかし溶液の電氣的特性は其の分極作用のために単純な抗抵ではなく、当面的に静電容量と見なされる要素を持つて居るので電子管自動平衡計器とブリツヂとを組合せるときにはブリツヂの出力に存在する、直角成分の電圧を消去しなければなら

ない。ブリツヂ対辺にキャパシテーターを入れて補償することは広い範囲の抵抗測定には適當でない。そこで液体濃度計の場合には一般に直角成分により生ずる誤差を消去する回路が取付けられている。即ち静電容量に基く直角成分は増巾器を飽和させるので自動平衡器の精度は甚しく削減されるから此の様な無用な電圧を消去して充分な感度と精度を得るために通常の増巾器の前後回路に次のような回路をおいている。即ち第 5.1 図に其の一例を示す<sup>(18)</sup>。第 5.1 図の R と C の直列回路は溶液の等価回路であるが、此のブリツヂの出力を電流と同期した二素子チヨツパーによつて  $C_{b1}C_{b2}$  を交互に充放電する。 $P_1-d_1$  及  $P_2-d_2$  が希望の成分の正及負のピークのとときに切れるので、増巾器には静電容量 C に基く直角成分は入らない。 $C_{b1}, C_{b2}, R_3$ , 適当なダンピングを与えるように選ぶ、此のよにして自動平衡計器の動特性を甚しく改善できる。



第 5.1 図 第 5.2 図

今一つの例<sup>(19)</sup>は、溶液抵抗の抵抗変化による電流変化を A B 端子の電圧降下で測定する。始め A B 端子に電圧がないときに R-1 を調節して C D 端子の電圧が零になるように選べば、A B 端子の電圧に比例して  $V_1, V_2$  を流れる電流が不平衡になり C D 端子に溶液抵抗の変化に比例した電圧が得られる。 $V_1, V_2$  及溶液抵抗に加える電流は全て共通であるから静電容量或は電源変動の影響は僅少である。

一般に液体の抵抗は 0.02~0.025 の温度係数を持つて居るので、温度に対する自動補償を考える必要はある。Nacl の稀薄溶液については Hohbraush の詳細な実験式



ばある。即

$$Kt = K_{18} [1 + 0.0226(t - 18) + 0.000084(t - 18)^2]$$

$Kt = t^{\circ}C$ に於ける電導度

$K_{18} = 18^{\circ}C$ に於ける電導度

$t =$ 被検液の温度

此のような温度係数を自動的に補正する方法に第 5・2 図の如きものがある<sup>(20)</sup>。電極 C はブリツチの二辺  $R_2$  に並列に接続され電極に流れる電流  $i_2$  は電導度に比例し電極に直列の抵抗  $R_4$  の電圧降下は電導度に比例する。 $R_t$  は测温抵抗体で、被検液の温度によつて変化する。従つて  $e_1$  と  $e_2$  を比較するとスライド S の土で平衡のとれる点が、濃度だけの函数として得られる。此の濃度計はボイラー等の塩分測定に使用されて居る。

## 6. 濁度計、比色計

濁度の定義はやゝ明瞭をかくが、入射光に対する透過光の強さの比で定義される。現在では光電池を使用して入射光と透過光の強さの比を測定する方法が一般に使われてゐる。此の方法では原理的には比色計と全く同じであるが、測定すべきものの色濃度によつて、セルの厚さを変える必要がある。此所に示す例は、水に混入して居る土砂その他の浮遊物による濁りを測定するものである<sup>(21)</sup>。

## 7. 結 語

以上現在迄にプロセスに應用されて居る分析機器の中で、特に電子管に関係深いものについてだけ述べた。分析機器の中には純機械式のものも少なくないが電子管工学の進歩に伴い分析機器は更に電子管化される傾向にある。リレー動作も應用した Beckman 社の自動滴定装置或は、計数回路を應用したカントメーター等電子管應用の興味ある回路も多いが、此れ等は別の参考書を参考として頂くこととして割愛した。最近に於ける工業計測の分野は益しく拡大され工場の操業には必要欠くべからざるものとなつた。温度及び流量の自動調節は現在では常識的なものとなつたが、化学反応プロセスに関する限り温度及流量の自動調節だけは其のプロセスの質を決定的なものにすることは不可能である。

筆者は一日も早く優秀な自動分析機器が出現して化学工場の操業に役立つことを念願してやまないと同時に工場現場に於ては特にサンプリングの問題について沢山のデータを發表して頂くよう切望する次第である。

(文 献)

- (1) Consolidated Bolletin No. 1801 1824
- (2) Instrumental method of analysis; Ewing, G. W. 機器による化学分析 日本分析化学会編
- (3) New Instrumental Methods In Electrochemistry; Rolahay, P.
- (4) Process Instrumentation Ind. & Eng. chemistry 1954gP1371~1435
- (5) Continuous Recording Elestronic Titrometer I. S. A. Proceeding 1951. 85
- (6) Analysis Instrumentation I. S. A. Proceeding 1953. P40~52 etr
- (7) R. H. müller Experimental Electromics 電子管工学実験誌 岡村総吾外訳
- (8) Hand book of Industrial Electronic Circuits B by Tokm Narkus & Vinzeluff
- (9) 横河電機 型録ER-61
- (10) Ein Eauersloffnesser aut magnetischerGrundel-lage Siemens Yeituhrit.t 1952 April Keft
- (11) Koys Pulletin 52-829-56
- (12) Arnold O, Beckman Bulletin 105A
- (13) 横河型録 ER-71
- (14) 横河型録 POL-1
- (15) 横河型録 ER-121
- (16) Beckman Bulletin
- (17) 横河型録 ER-151
- (18) Rampbd A. C. Recorder with Auadratare Suppresion A. J. williams. TR TFRayne AIEE Now. 1953 Vol 72. p 1004
- (19) Automatic Recording of Co<sub>2</sub> by Conductometry Anuly Chem Vol 25 No.2 1953
- (20) 横河型録 ER-171
- (21) 横河型録 ER-191