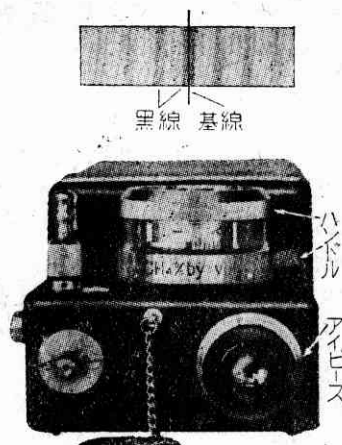


# 連続式濃度計

——特に干渉計について——

河添邦太朗

化学工場の合理化は計測にはじまるといつても過言ではないがまたこれ程疎かにされているものも少い。これは厄介さにその原因の一半があつて簡易なことが是非とも必要であらう。工場計測の一つとして連続的な濃度の測定或は組成分析ということは、しばしば起る問題である。それに對し精度高くかつ簡易に使用できる計器特に干渉計について詳しく述べて見た。計測がさらに自動制御をうむ日を待望しているのは筆者一人のみであらうか。



理研ガス検定器

第1表 各法の比較 (数字の優劣の順位)

比較条件	熱傳導法	干渉計	比重法	化学的分離及容量分析
感 度	1	2	4	3
一般的適用性	3	2	4	1
補正の必要度合	4	3	2	1
分析所要時間	1	2	3	4
熟練の難易	1	4	3	2
個人的測定誤差	1	4	2	3
時間の遅れ	1	2	3	4
装置の價額	3	4	2	1

## は し が き

緩気ガス反応ガス原料ガス等の連続的測定は装置の操作条件の調節に資すること大である。ことに組成の變動の大きい場合は過渡的な変化を知りそれに對處するために必要である。溶液についてもむろん同様なことがいえる。ガス分析といえただちにヘンベル乃至はオルザットの装置を連想しがちであるが物理的分析もいろいろある。化学的分析は元來靜的に連続測定には向かないが、もちろん原理は應用できるのであつて、ただ装置が複雑高價となりかつ時間の遅れが大きく過渡的な変化に對しては有効でない。したがつてこういう計器を連続式濃度計とよぶことにすれば迅速に測定できるものでなくてはならないから、各成分の物理恒數例えば密度、屈折率、熱傳導率といったものの差異を利用して混合ガスのそれ等の値から各成分の割合を出す物理的方法にかぎられてくるわけである。どの物理恒數が適當であるかは精度その他で定まつてくるもので普通は前述三者のどれかが採られている。密度によるガス分析では直接秤量する以外にガス天秤、音響速度、流出法、細管法等の方法があるが連続的に使用できるのは、ガス天秤及密度そのものではなく  $\eta^2/d$  [ $\eta$ =粘度,  $d$ =密度] なる量を測る流出法であらう。後者は殊に有機蒸気の濃度測定には好適である。氣體の屈折率は通常干渉計によつて測定せられ、熱傳導率による場合は熱線に組成の異つたガスが接觸する際には異つた冷却効果を與えるという原理を應用している。

物理的方法を Weaver 及 Palmer<sup>1)</sup> は化学的分析と比較して次のような表を與えている。この表では熱傳導度法がもつともよいことになるが兩氏の各法に對する經驗の差異、測定計器等にも原因があるから各法の比較と

してそのままは受取りがたい。各法それぞれ特長がありガスの種類状態によつて適當に選擇すべきである。筆者の干渉計を使用して見た經驗では個人的測定誤差は僅かでありまた熟練を要せず熱傳導度法に比べてほとんど遜色ないように思われる。ただ物理的方法では取扱う上に或程度知識を必要とし、また實際の値を出す上には外界条件、ガスの状態等によつて補正する必要がある。また物理的方法ではガスをそのままの状態に物理恒數を測定するので例えば空氣に何か一種のガスが混じているというような場合はただちに値を得て非常に有効であるが、同時に幾種類もの濃度組成を出す譯には行かない。

その場合は一種類を吸収等で取除いて測定値の變化から濃度を出すようにする。連続的に測定する場合は第8圖を参照されたい。干渉計を使う場合も同様である。なお干渉計では混合ガスの屈折率が各成分の分壓と屈折率から計算できるが熱傳導度法ではそう簡単ではない。しかし熱傳導度法では遠隔測定及び管理ができる點で干渉計に勝っている。以下簡単のため空氣に一種類の氣體が混じているガスを測定するものとして稿を進める。(口繪参照)

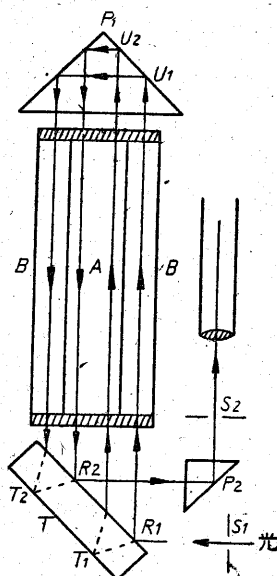
溶液の濃度測定には電気電導度、屈折率、光の吸収率等が利用できるが筆者の使った光電比色法について簡単に述べてみる。

### 干 渉 計

1) 構造その他 干渉計は元來光の干渉を用いて氣體の屈折率或は屈折率の微小の變化を測定するものであり、前述のように濃度計にも使用できる。これには Janim, Rayleigh, 土井式及び Rayleigh 式を改良した Haber-Lowe 型等の型式があるが Janim 式はガス分析用にむかず、米國歐洲ではもつぱら Haber-Lowe 型が用いられる。いずれの型もおのおの標準氣體と試料氣體を満す室があり同一光源の光を分けて兩室に通じ、その経路差によつて生じる干涉縞を望遠鏡を通してのぞく仕組となつてゐる。筆者の使用している理研瓦斯檢定器(メタンガス用)は高さ約 20cm 重量 2kg 程度の携帯用で土井式干渉計に屬し、その構造は第1圖の通りである。(外觀は口繪参照)  $p_1$ ,  $p_2$  等脚直角プリズム,  $T$ ; 平行硝子板,  $A$ ; 空氣室,

$B$ ; 試料ガス室,  $S_1$ ,  $S_2$ ; スリット, スリット  $S_1$  を通り  $R_1$  點に入射した光はこの點で2つに分れ、反射した光線は  $R_1 U_1 T_2$  なる経路を通り、屈折した光線は  $R_1 T_1 U_2$  なる経路を通り、 $R_2$  で會してたがいに干涉し干涉縞をつくる。

光源として通常の豆ランプが用いてあり白色光なので光経路が等しい方向に白色縞(零次干涉線)を生じその左右に着色した縞が並んで見える。ハンドル(カット寫眞下)



第1圖

を廻せば  $P_2$  なるプリズムは微動装置により僅か傾き、それによつて視野の干涉縞は移動する。 $B$  室に  $A$  室と同じ空氣を入れた時カット寫眞上のように基線に白色縞、の右側の黑色縞を合わせそのハンドルの位置を零點とする。一方に試料ガスを入れた場合零次干涉線の位置がずれるからこの距離(縞の数)を読むことによつて屈折率はわかるのであるが、基線の位置迄黑色縞を動かしその場合のハンドルの廻轉角でもつて屈折率を出してもよいわけである。このメタンガス用檢定器では廻轉角の代りに相當するメタンの濃度が vol% で目盛つてあるのでメタンの場合はただちに濃度が出る。

零次干涉線が容易に求められるように工夫されている

のが土井式の特徴でありしたがつてガス分析に適している。最近東科ガス檢定器(東京科學計器製)というのが出てゐるがこれも原理は同じで唯視野の中に目盛があり直接距離で濃度がでるようになってゐる。精度は劣るが取扱ひが簡単である。

2) 測定法 兩方に空氣を入れハンドルを廻して右側の黒い縞を基線に合わせ(カット寫眞上) アヂヤスターによつてハンドルの目盛が0を指すようにする。その後でガスの流路に挿入もしくわスプレーで吸込んで試料室を測定ガスで置換すると、干涉縞が移動するから再びハンドルを廻して黑色縞を基線に合せハンドルの目盛を読む。混入ガスがメタン以外であれば第2圖によつて換算したガスの状態の補正をする。測定所要時間は30秒程度である。

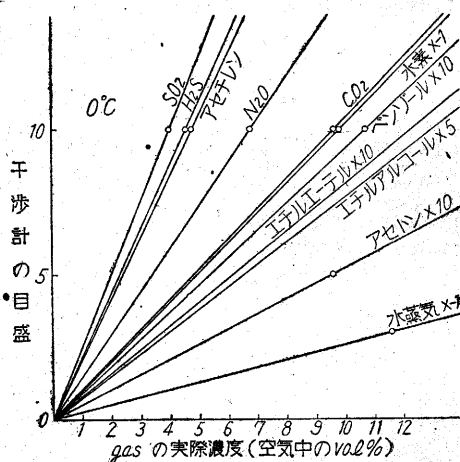
3) 換算 混合氣體の屈折率  $n_{AB}$  は、

$$pB/\pi = n_{AB} - n_A/n_B - n_A$$

$\pi$ =全壓,  $pB$ =空氣中の  $B$  ガスの壓,  $pB/\pi=B$  ガスの分壓,  $n_A$ =空氣の屈折率,  $n_B=B$  ガスの屈折率, で與えられるからメタン以外のガスが空氣に混じてゐる時には、その濃度(vol=press%=mol%)はメタンガス計の讀みを  $m$  とすれば、

$$(pB/\pi)/m = n_M - n_A/n_B - n_A \quad n_M = \text{メタンの屈折率}$$

でもつて換算し得る。幾つかのガスについて  $N_a$  の  $D$  線に對する屈折率から換算線を出して見ると第2圖のようになる。



第2圖 各種ガスの換算法

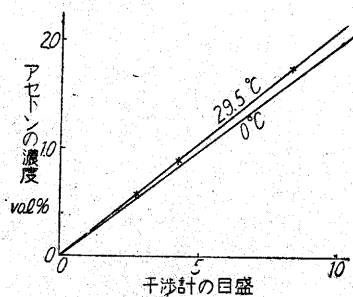
4) 精度 後に述べるように湿度其他の不純ガス

第2表 干渉計の精度

ガ ス 名	測定 範圍	精度	ガ ス 名	測定 範圍	精度
アセチレン	0~5%	0.02%	一酸化炭素	0~30	0.1 %
エチルエーテル	0~1.3	0.01	炭酸ガス	0~13	0.05
エチルアルコール	0~1.3	0.01	メ タ ン	0~13	0.05
ベンゾール	0~1.3	0.005	市 中 ガ ス	0~10	0.05

の混入によつてその精度は違つてくるし光源の明さによつても縞の幅が變つて精度が異つてくる。

5) 検定 第3圖は屈折率に基いて出したものであるから實際の濃度と換算濃度を一度検定して見る必要がある。筆者は流れている乾燥空氣中にアセトン定常的に蒸發させ一定濃度のアセトン—空氣混合ガスをつくり干涉計の試料室に通じた。アセトンの蒸發量を秤量して濃度を出し干涉計の讀みに對し圖示すれば第3圖の各



第3圖

點となり、溫度補正 (29.5°C) を行つた換算線 (直線) 上にきてよい一致を與える。わずかな誤差はむしろ空氣量をオリフィス流量計によつて測定したための誤差と推察される。

#### 6) 補正, 諸注意

a. 湿度 わが國では大氣中の關係湿度は通常 70~100%で干涉計を使用する時にこの影響は無視できない。

例えば標準空氣が湿度をふくむ場合とふくまぬ場合とは同じ試料ガスに對し 25°Cで約 0.8 目盛 (メタン vol%) 異なる。この場合の補正では第2圖参照。

b. 溫度及壓力 氣體の屈折率は

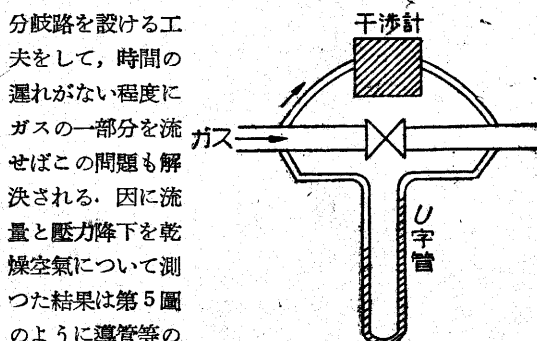
$$n_t^p - 1 = (n_0 - 1) \frac{p}{760} \frac{1}{1 + \frac{t}{273}}$$

$n_t^p = p$  mm Hg.  $t^\circ\text{C}$  における屈折率,  $n_0 = \text{N.T.P}$  における屈折率。

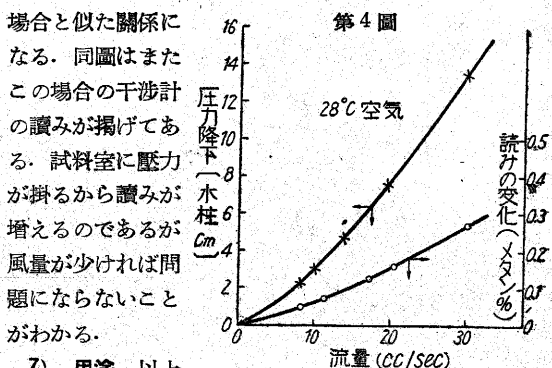
で示されすなわち密度に比例するものである。そこで溫度及壓力の干涉計の讀みに對する影響を考えて見る。實際問題として起るのは空氣と試料がともに 1 氣壓  $t^\circ\text{C}$  の場合が多い。もし兩者がともに  $0^\circ\text{C}$  から  $t^\circ\text{C}$  に變つたとすると経路差は  $273/(273+t)$  倍となり、経路差と干涉縞の位置とは比例するものであるから  $0^\circ\text{C}$  の時に干涉計の讀みが  $m$  とすると  $t^\circ\text{C}$  における讀み  $m'$  は  $m' = m \times 273/(273+t)$  である。どちらも同じ vol% であるから  $t^\circ\text{C}$  において眞の濃度を得るには讀み  $m'$  に對し  $(1+t/273)$  なる因子を掛けねばならぬ。同様兩者が  $p$  mm Hg の時は  $m' \times 760/p$  が眞の値である。壓力による影響よりも溫度のそれは大きく必ず行ふべきである。

c. 連續測定法 連續測定の場合は流路に干涉計を

挿入する。この場合内部試料室の容積はわずか 4cc 程度であるから時間の遅れは左程問題ではない。むしろ大きな風量のため壓力降下が非常に大きくなるという場合が少なくないであろう。風量が多い場合は第4圖のように分岐路を設ける工夫をして、時間の遅れがない程度に



第4圖



第5圖

#### 7) 用途 以上

成分が空氣に混入している場合を例にとつて述べてきたが標準氣體は空氣以外であつてもよいし、同伴ガスが空氣でなくてもよい。空氣に2種のガスが混じている場合は兩者の割合或は分壓の和等が知れていれれば各成分の濃度を算出し得る。この型の干涉計は携行できるのでそれだけ用途が廣くなるが今までの應用例を拾つて見ると、

工場の運轉條件調整: アンモニア合成 ( $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2$ )

溶剤回収 (有機)

工場の運轉條件調整: アンモニア合成 ( $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2$ )

溶剤回収 (有機溶剤) 爐 ( $\text{CO}_2$ )

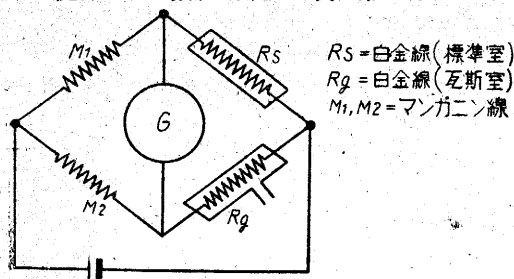
危險防止: 熔接工場 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) 炭坑 ( $\text{CH}_4$ )

衛生上: 人絹工場 ( $\text{CS}_2$ ) 人混み, 室内 ( $\text{CO}_2$ )

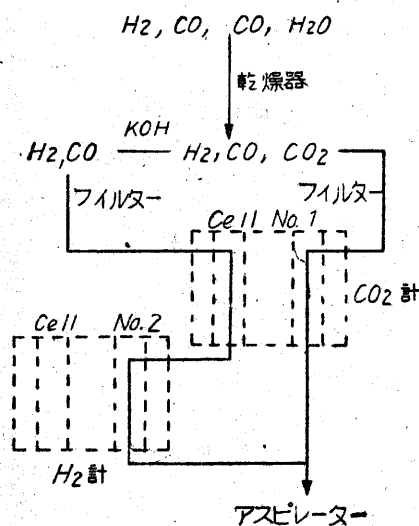
#### 熱傳導法 (2) (3)

熱線が周圍の氣體からうける冷却効果は組成によつて異なるので逆にこれを分析に利用できる。その主要部分は内部に熱線が穿じてある氣室であつてこの氣室を主料ガスの一部が流れる流通型と流路壁の細孔から試料ガスが氣室に擴散して行く擴散型とがある。流通型は時間の遅れが小さい代りに流速の影響を受けその變動がはげしい場合には熱線流速計と化してしまふ。熱線としては白金線の 0.025~0.05mm 位のものが使用される。空氣中の

熱線と試料ガス中の熱線とは第6圖のようにブリッジに組まれその不平衡を検流計によつて讀むようにできている。口繪のものは擴散型であり検流計が濃度で目盛つてある。混合ガスの場合の配置の一例は第7圖に示されて



第6圖 熱線ガス分析法



第7圖

ある。この方法では計器は使用される条件によつて實驗的に目盛を較正する必要がある。またどの場合でも同一計器が流用できるわけではない。わが國で製られているものはみな大型の定置式で携帯はできない。米國では精度は落るけれども 5kg 位の重量で携行できるものがあり、炭坑内のメタンガス測定等にはもつぱら用いられているようである。

用途例をあげると

製造關係：石炭液化工業 ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) 硫安工業 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) 電解ソーダ ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ )

瓦斯關係：發生爐ガス、水性ガス ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) 石炭ガス

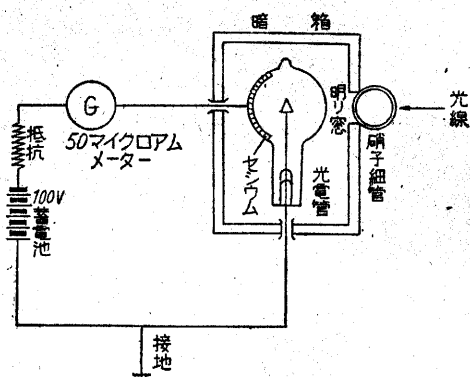
熱經濟の見地から：煙道ガス ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ )

危險防止：炭坑 ( $\text{CH}_4$ ) 電解室、蓄電室

### 光電比色法

着色溶液の濃度と光の吸収率とは或關係にあり一般に稀薄溶液の間は比例するものであるから濃度計に利用できる。從來比色計として存しているが兩方の光度が等し

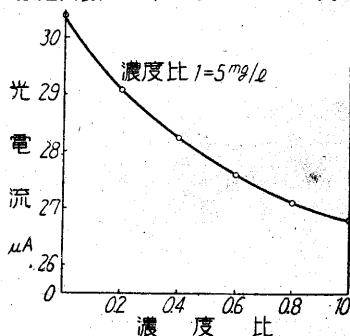
い點を目でもつて判定するので相當の誤差はまぬかれな。光電比色法は此の目の代りに光電管を使おうというのである。筆者は第8圖のようなつとも簡単な方法で



第8圖 光電比色法

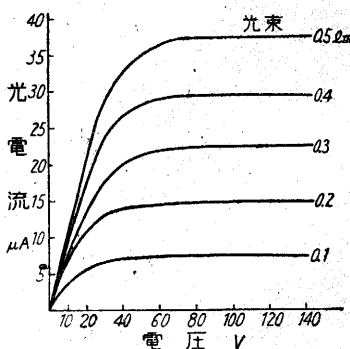
硝子管中を流れるメチレン青水溶液の濃度を求めた。濃度は光電流を讀んで檢定曲線から求めるのでその一例を第9圖に示した。

光電管は PG 50-V (東芝製) で第10圖のような感度曲線を有するから管電壓 70V 位光源に 6V, 1Amp の豆電球を使用した。このさいもつとも注意すべき事



第9圖 檢定曲線

は濕度によつて絶縁度が變り光電流が違つてくることである。もう一つは管の中を液が一様に流れず管壁附近に前の液が滯留して測定値に影響を與えることである。急激に濃度が變る場合はその變動が幾分小さく出



第10圖 PG-50-V の感度曲線てくる。最近精度の高い光電比色計が現われているが多少の改造で連續測定に使用できる。

### むすび

以上筆者の研究室で使用しているものを中心として述べて見たがいささかでも此方面への關心を高めることができれば望外の幸と思う。



## 文 献

- (1) Weaver & Palmer: J. Ind. Eng. Chem. 12 894, (1920)  
 (2) 森武保: 化学工業に使用する電氣的瓦斯分析装置. 燃料會誌  
 四 13. 3.

- (3) H. A Daynes: Gas Analysis by Measurement of Thermal Conductivity, Cambridge Univ. Press. 1933  
 全般. 松井明夫: 瓦斯分析法 丸善 昭 21.

## 生 研 ニ ュ ー ス



## りゆうをえがいて

△ 第2回生産技術研究所協議會は半歳ぶりに7月1日の午後2時から生産技術研究所で開かれた。展示研究事項の參觀が午後5時過ぎまでかかったことは、案内者たる研究所員の熱心さもさることながら協議員の方々の興味と造詣の深さにもよるものであろう。讀者の方々にも當時これらの研究をお目にかけられるように常設展示場を早く設けたいという計畫もある。



△ 瀬藤所長の現状報告の中に、現研究者の任務發明の場合の補償制度として毎年國の得た利益の40%を發明

者に支拂う旨の要項案が、文部省における會議でまとまったとの報告があつた。研究者の乏しいふところをうるおす取りきめは結構なことである。この実績補償が俸給の倍額を超えることを禁止する1項については一般に不評判であるそうで、やがてこの1項はまつ殺されることになるようである。

△ 研究所に助成機關の必要なことは言をまたない。財團法人組織とか特定の會社組織で作られることは望ましい。基金については各協議員からいろいろ助言があつた。單に寄附を受けるのではなく、受託研究の代償として委託者側の好意の下に受取することは多數賛成されたところであつた。研究助成機關については井口協議員からも學術會議でこれを話題として同會議が財團法人等設立の先達となつていっているというニュースを話された。また同會議では委託經理のむづかしいのは會計法に原因するというところから、同法の改正が望ましいという結論を出しているそうである。會計經理が一定の枠にしばられて窮屈すぎることにについては十分考慮の必要がある旨、石川會長も認められた。

△ 新谷協議員は米國の遠隔管理について注目すべき點のあることを強調された。これらは許されて見學する機會の來ることが待たれる。生研では自働制御については研究協議員の方々はすべて専門技術者であるから、専門別に協議員の方々と専門部會の持たれることが望まれる。

△ 石川會長は委託の振興も歸する所信額が本であると衝かれている。人的接觸がまず必要なゆえんである。すなわち街頭進出是非! これは今の生研にとつて頂門の一針といえよう。

△ 生研はいまや龍を描きつつある。龍とは街頭進出や施設の擴充であらう。さいわい人的には恵まれていると自負する。これにひとみを點ずる日も遠くはあるまい。しかしその時は生研所員残らずが産業技術者と四つに取組んで、もつともつとめざましい反應の渦中に觀智のまなざしをかがやかせているときであらう。

## 次 號 發 告 (第2巻 第10號 10月1日發行)

## “工業美”特集増大號

論說	感情と技術世界	小池 新二
	工業美の發見	星野 昌一
特集	船 舶 美	南波松太郎
		平山 了也
	都 市 美	石川 榮耀
	橋 梁 美	岸田日出刀
	工場的美化	星野 昌一

染 色 美	永井 芳男
	關 戸 實
塑性加工製品のきれいさ	福井 伸二
精密加工面のうつくしさ	竹中 規雄
自動車美を語る(座談會)	佐藤 敬
	森本眞佐男
	平 尾 收