

日立水電導度計

Hitachi Water Conductivity Meter

川 嶋 勲*

Isao Kawashima

内 容 梗 概

工業用水の管理に使用する水質管理用計器の一環として、水電導度計が完成した。

水電導度計は水の導電率の変化を検知する検出部と、導電率の温度係数に起因する指示変化を補正するための温度補償用感温部とを一つにまとめた電極と、電子管式記録計よりなり、測定方式はブリッジによる零位法を採用している。検出部は製造の際調整が容易にできるためと、使用中セル常数を変化する必要が生ずる場合を考え、セル常数を変化できる構造とし、感温部はサーミスタを使用し良好な温度補償を得ている。また本器の使用に際し、簡単な予備実験を行うことにより、測定した導電率から電解質の量を推定しうることを示唆した。

〔I〕 緒 言

最近の火力発電所は熱効率を高めるため次第に高温高圧のボイラが使用されるようになった。また化学工業、製紙工業などの分野においては、多量の水が使用されているが、かかる分野においては使用する水の品質が重要であることはいうまでもない。

従来はこれら工業用水の品質管理は、使用している水を一定時間ごとに採取して化学的に分析していたのであるが、これには多くの時間と費用を要し、そのうえ連続的に常時水質を管理することができなかつた。

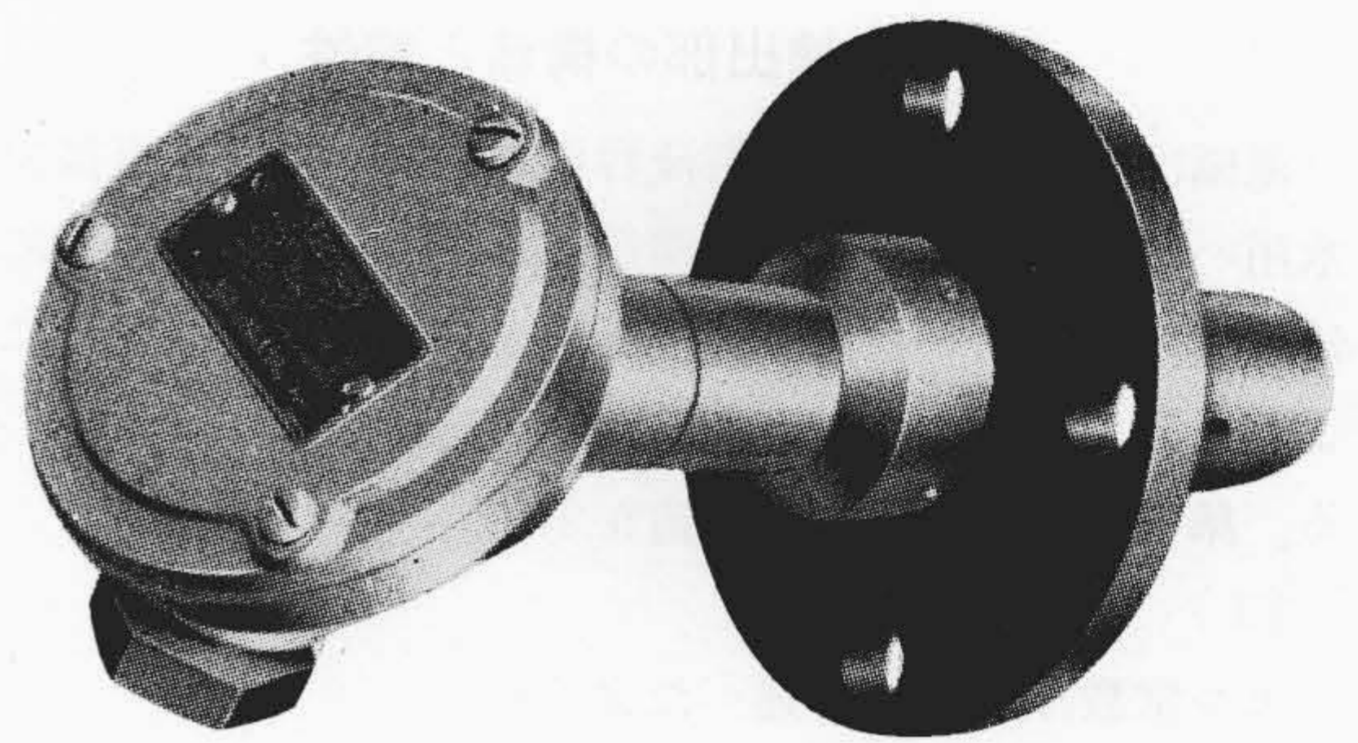
工業用水は河川、井戸、水道などより採取された水（原水）を浄化装置より浄化してつくられるが、このようにして浄化された水中の不純物は大部分が電解物質であり、水の導電率は電解物質の含有量と種類により定まる。また浄化装置は近年従来使用されていた蒸化器からイオン交換樹脂に変わりつつあり、水質を連続測定し、制御装置を動作させることにより、給水システムの自動運転が可能になる。このような見地から最近の水質を表現するのに従来の水中の固型物の量であらわす方式に代つて、水の導電率であらわす傾向にある。

水電導度計はかかる目的のために製作されたもので、以下水電導度計の構成、特性を述べて大方の批判、参考に供するものである。

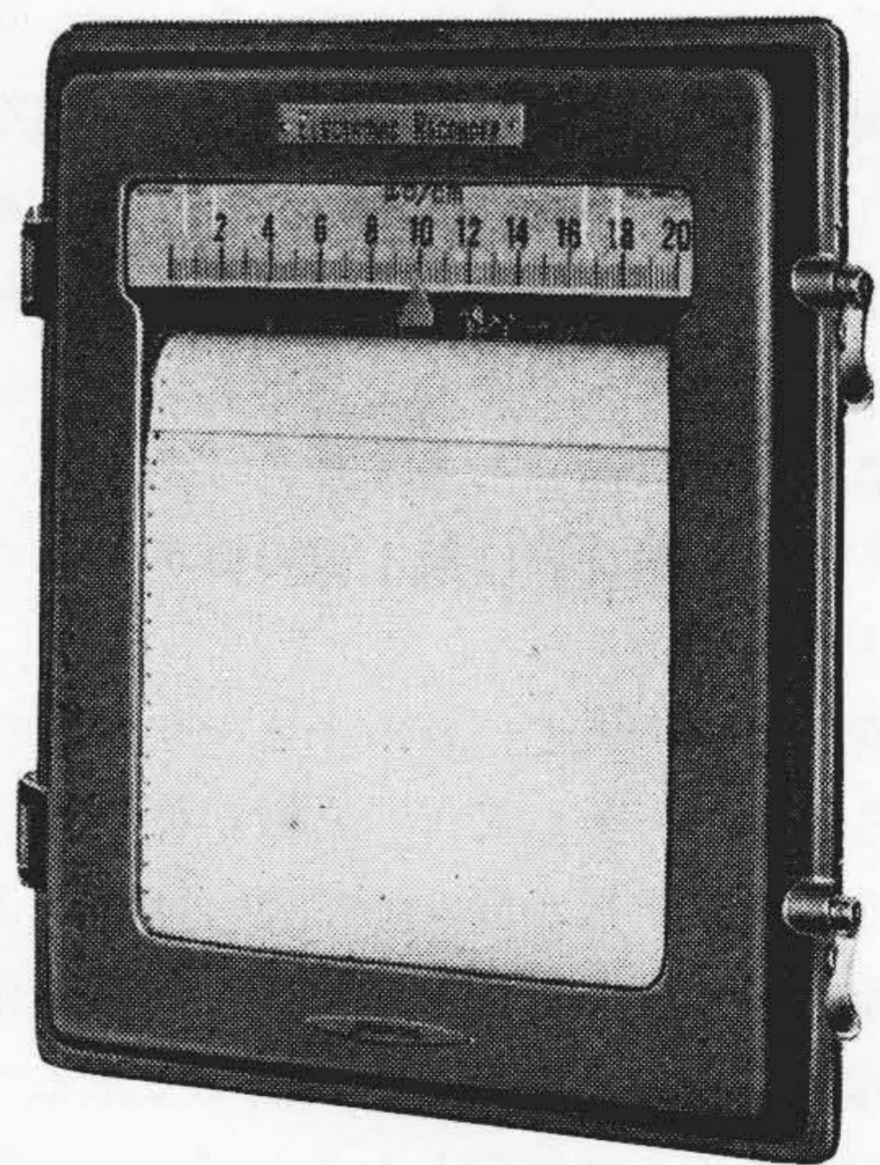
〔II〕 構成と動作原理

水電導度計は大別して被測定水中に挿入され導電率の変化を検知するための電極と、導電率の変化を測定記録する電子管式自動平衡計器よりなる。導電率の温度による変化を補正するための温度補償用感温部は電極の水中に挿入される部分に取付けられ、被測定水の温度変化に対して温度差や時間遅れがないように留意されている。計器内には指針と連動する調節（警報）接点が設けら

* 日立製作所多賀工場



第1図 AK-W 電極



第2図 TVK 型電子管式水電導度記録計

れ、純水製造装置の自動運転などに利用できるようになってきている。第1図に電極、第2、3図に記録計の外観を示す。

第4図は本器の動作原理を示したもので、各抵抗をあらわす記号をそのまま抵抗値を示すものとしてa、b端より温度補償用感温部側をみたときの等価抵抗を R_t と

すれば、測定ブリッジの平衡条件は、

$$\frac{R_x}{R_t} = \frac{R_1}{R_2 + S\theta} \dots\dots\dots(1)$$

となる。ここで比抵抗の逆数である導電率を σ とし、

$$R_x \sigma = C \dots\dots\dots(2)$$

とおくと

$$\sigma = \frac{C(R_2 + S\theta)}{R_1 + R_2} \dots\dots\dots(3)$$

をうる。(3) 式は θ に関して一次式であるから導電率 σ の目盛は等分目盛となる。 C はセル常数といわれるもので、実際に測定した電極間のコンダクタンスと導電率との比をあらわす定数で、電極の幾何学的形状により定まり、電極について固有な値である。

〔III〕 検出部の構造と特性

電極は特にバイパスや溢流容器を必要とせず、直接給水用パイプに取付けられる構造になっている。電極内には導電率の変化を検出する検出部と導電率の温度変化による影響を補償する温度補償用感温部が取付けられている。第 5 図に電極の内部構造を示す。

(1) セル 常 数

セル常数は、さきに述べたように

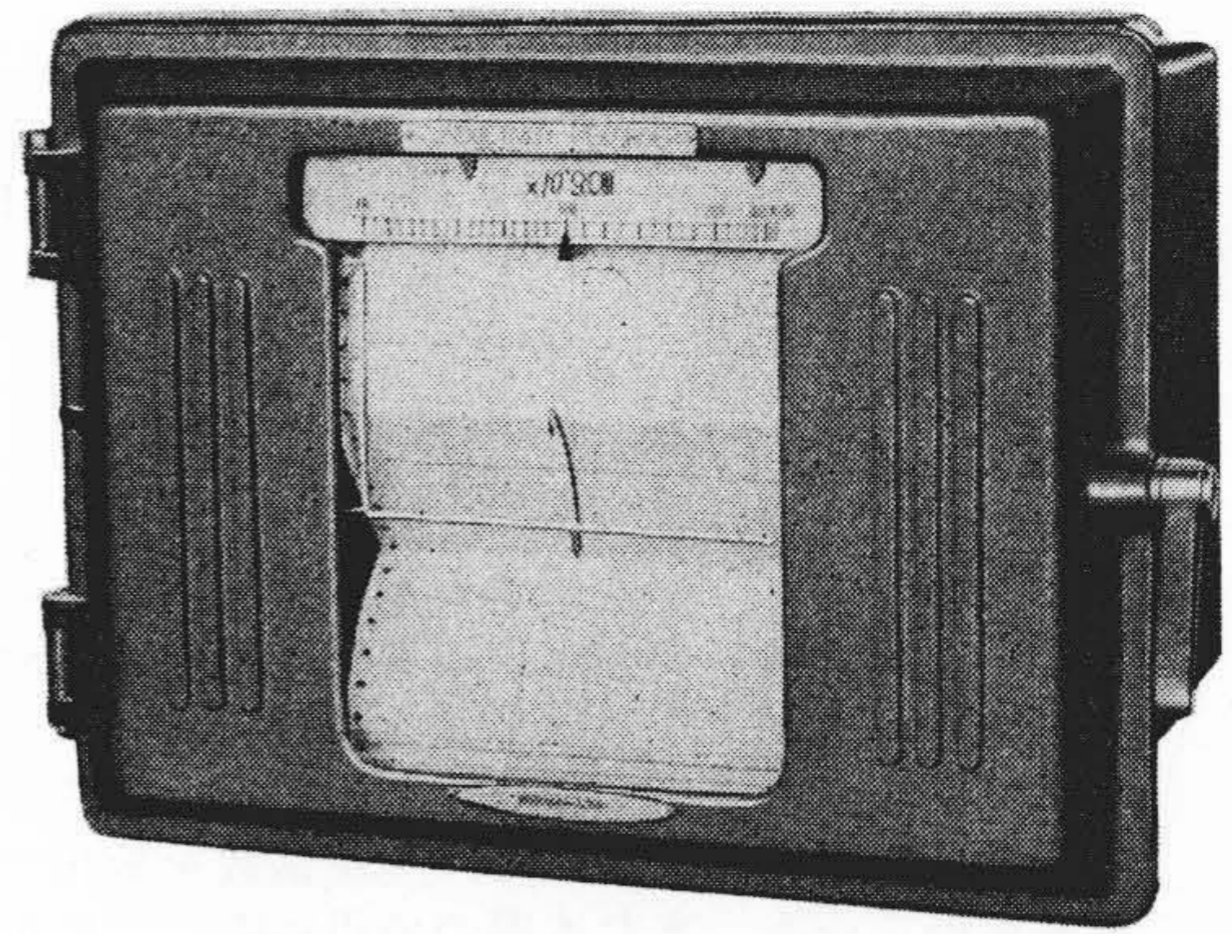
$$R_x \sigma = C = l/S \dots\dots\dots(4)$$

にて定まる。ここで l は電極間の等価的な距離であり、 S は測定電流の通る等価面積であつて、セル常数は $[L]^{-1}$ のデイメンションをもっている。セル常数は電極の形状が簡単の場合には幾何学的な寸法を測ることにより求められるが通常の場合は求められない。本電極のセル常数は正確に導電率のわかっている水溶液を標準溶液として使用し、これを電極にて測定して R_x を得、(4) 式により算出した。標準溶液としては第 1 表のものを使用した⁽¹⁾⁽²⁾。また第 2 表は第 1 表の標準溶液の温度係数を示した⁽¹⁾⁽²⁾。

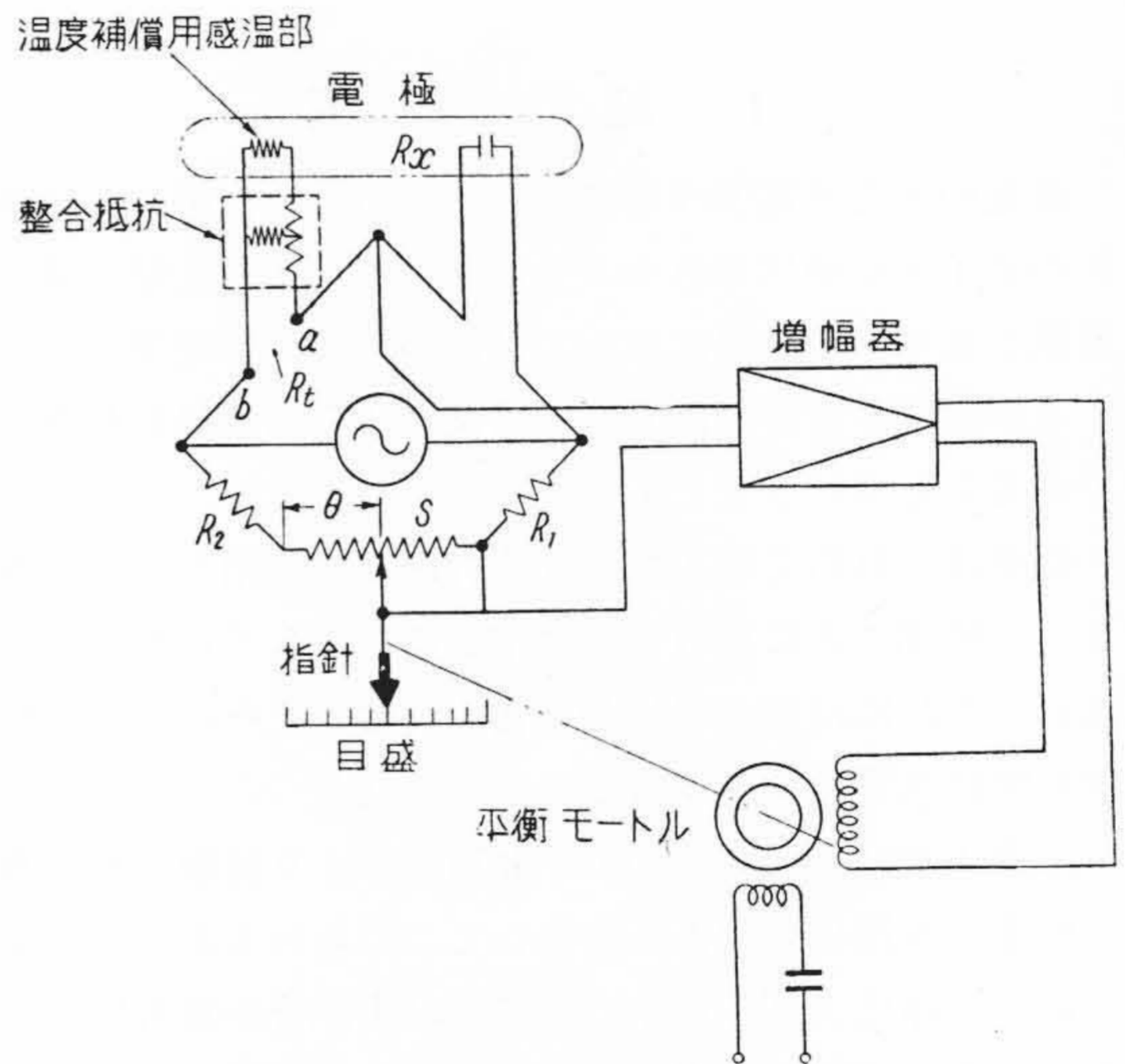
電極の構造は製作上のバラッキとセル常数を変更する必要がある場合を考慮してセル常数が変更できるようになっている。セル常数を変えるには、(4) 式よりわかるように、電極間距離 l を変えるか面積 S を変化すればよい。本電極ではセル常数の変更が簡単であること、いつたんセル常数を変えて固定したあとは、セル常数が自然に変化しないこと、工作が容易であることを考慮し、第 6 図に示すように絶縁物を貫通する軸の中心と電極の中心を偏心させ軸を回転させることにより電極間の距離 l を変化させるようにしたものである。第 7 図は電極中心間の距離を変えた場合のセル常数の変化を示す。

(2) 白金黒析出の効果

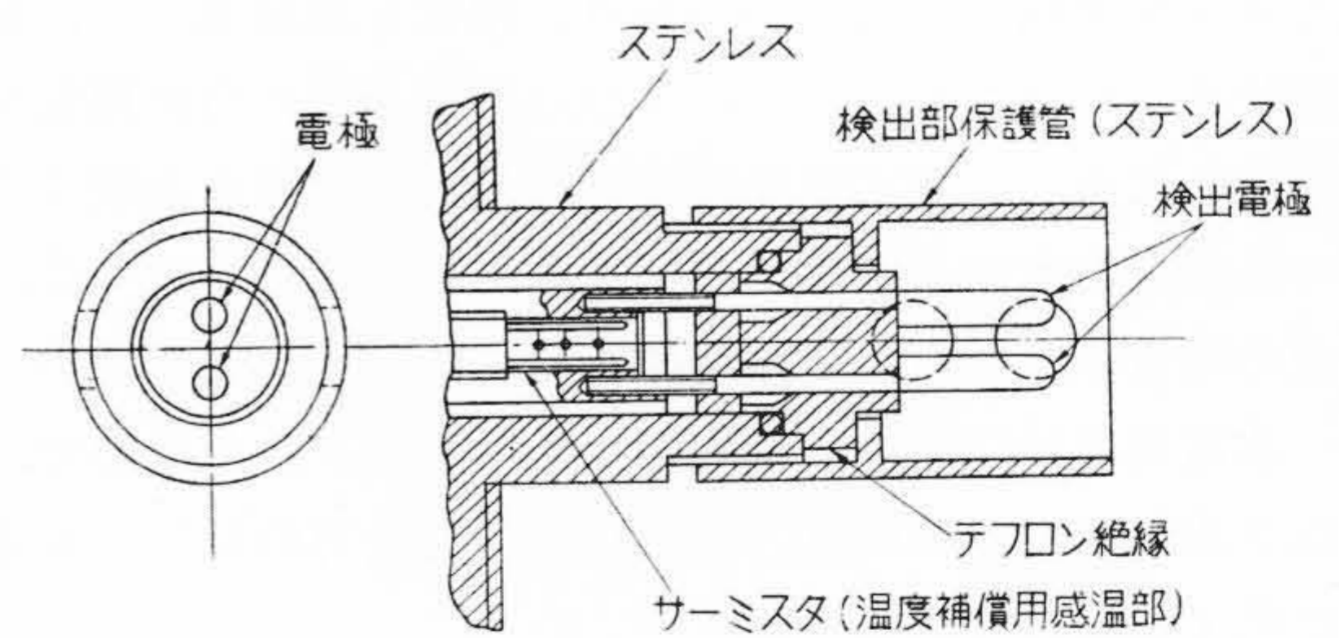
電極における分極作用は、電極間の抵抗と直列に静電容量が入つたような作用をする。第 8 図において分極作



第 3 図 Q₆ 型電子管式水電導度記録計



第 4 図 水電導度計動作説明図



第 5 図 AK-W 型電極の内部構造 (検出電極および温度補償用感温部)

用のない場合のスライド边上の摺動子の平衡時における位置を θ_0 、分極作用のある場合の平衡時における位置を θ とすれば、分極作用のある場合とない場合の偏差 δ は

$$\delta \equiv S(\theta - \theta_0) = S\theta_0 / \{1 + \omega^2 C^2 (R_x + R)^2\} \dots\dots(5)$$

ここに $\omega = 2\pi f$

となる。(5) 式よりわかるように、周波数、分極容量、電極間の抵抗 R_x および R が大きい程偏差 δ は小にな

第1表 標準溶液の導電率 (Parker 溶液)

温度 (°C)	溶 液 I	溶 液 II
0	0.0071 σ/cm	0.00077 σ/cm
5	0.0082 "	0.00089 "
10	0.0093 "	0.00101 "
15	0.0104 "	0.00114 "
18	0.0111 "	0.00122 "
20	0.0116 "	0.00127 "
25	0.0128 σ/cm	0.00140 σ/cm

注：溶液 I：溶液 1,000 g に KCl 7.419 g を含む
 溶液 II：溶液 1,000 g に KCl 0.745 g を含む

第2表 標準溶液の導電率の温度変化

係 数	溶 液 I	溶 液 II
a	7137.	773.6
b	208.3	23.04
c	0.991	0.110
d	-0.0069	-0.00064

ただし上記の係数 a, b, c, d, は標準溶液の導電率 σ を
 $\sigma \times 10^6 = a + bt + ct^2 + dt^3$
 と置いたときの数値を示す

第3表 平衡残留電圧の比較

電 極	指示 20 $\mu\sigma/cm$	50 $\mu\sigma/cm$	100 $\mu\sigma/cm$
平滑白金	1.5V	3.5V	6V
白金黒	0.3V	0.5V	1.1V

ただし測定電圧は 6 SJ 7-6 SN 7 の構成の増幅器にて増幅したのちの電圧を示す

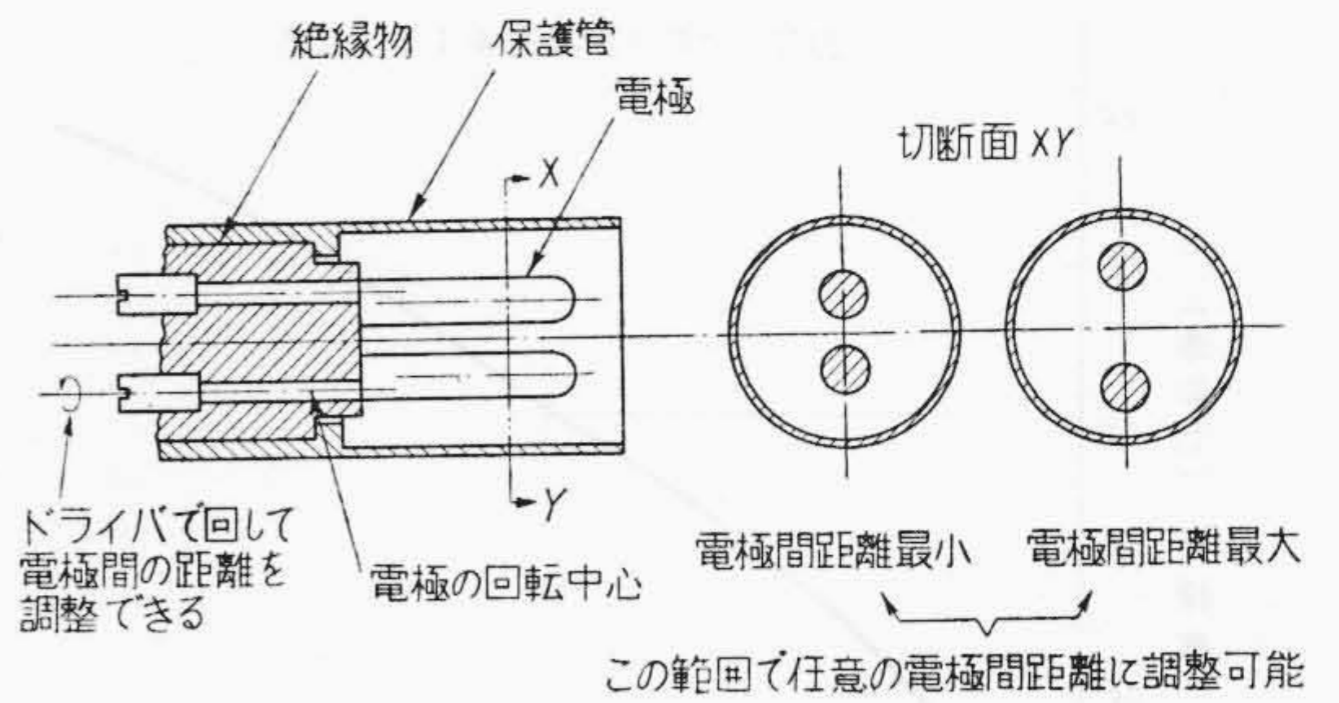
る。分極容量は平滑な白金面に比べて白金黒の方が非常に大きいことが知られている。第3表は平滑な白金を電極とした場合と白金黒を析出させた電極の場合のブリッジが平衡に達した後の残留電圧を比較したものである。すなわち電子管式自動平衡計器では測定ブリッジで生じた不平衡電圧のうち平衡モートルの制御巻線において主巻線の電圧と90度の位相差をもつ電圧成分はトルクとなつて不平衡電圧を0にする方向に平衡モートルを廻転させるが、これと直角な電圧成分はトルクを発生せず、ブリッジが平衡に達した場合は残留電圧となる。このことから残留電圧の大きさを比較することにより白金黒析出の効果を知ることができる。

[IV] 温度補償

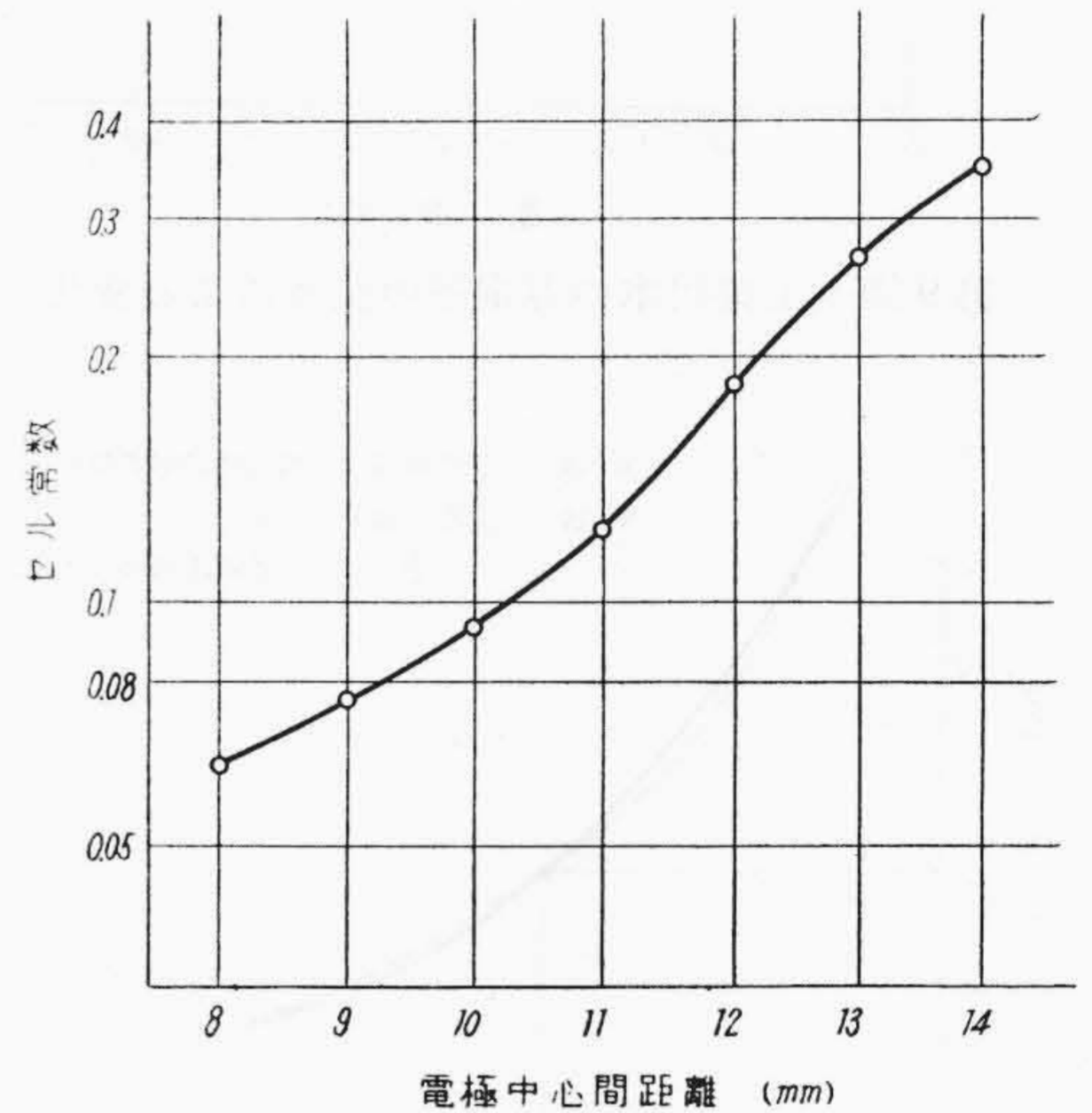
電解質の導電率は非常に大きな温度係数をもっておりまた温度係数が温度により異つている。このような場合は通常の Pt 線, Ni 線のような金属の感温抵抗線を使用しては十分な温度補償ができないので、温度補償用として自社で特別に製作したサーミスタを使用して良好な温度補償特性を得ている。

(1) 温度補償特性

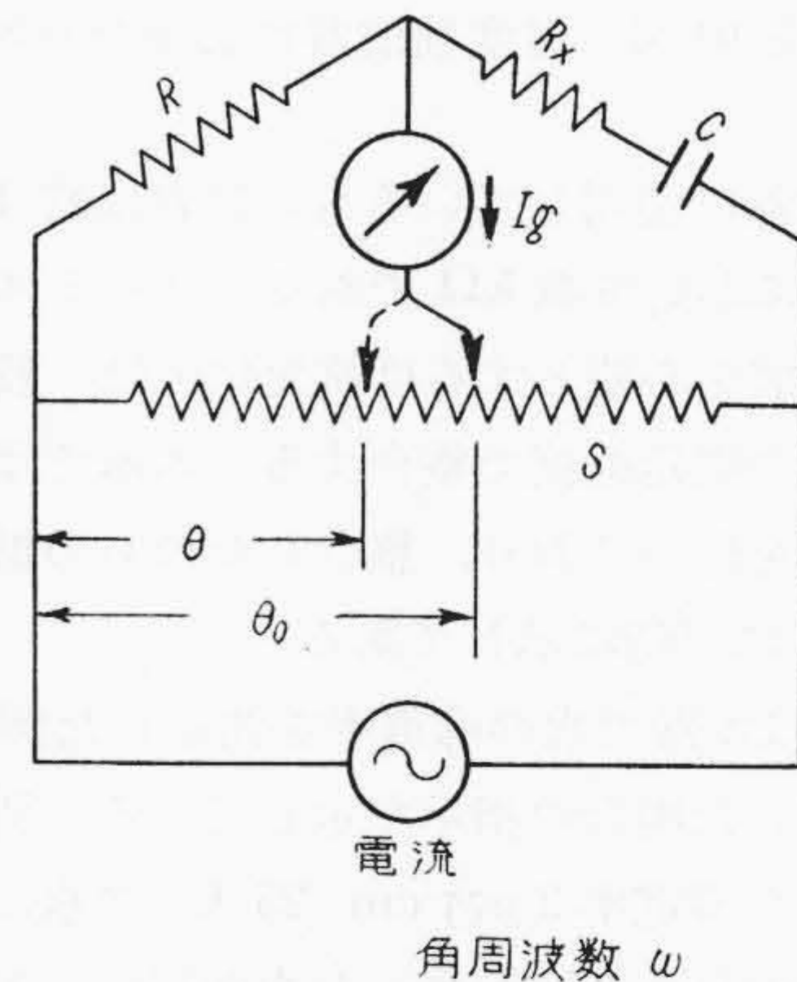
一般の工業用水の導電率の温度による変化を第9図に示す。このような温度に対する変化を第4図の回路で補償するためには、a b 端から温度補償回路を見た等価抵抗は第10図(a)のように変化しなければならない。



第6図 セル常数変化(調整)機構



第7図 電極間の中心距離の変化に対するセル常数の変化



第8図 電極の分極作用の影響

このため本器では温度補償用感温部としてサーミスタを使用している。サーミスタの温度抵抗特性は

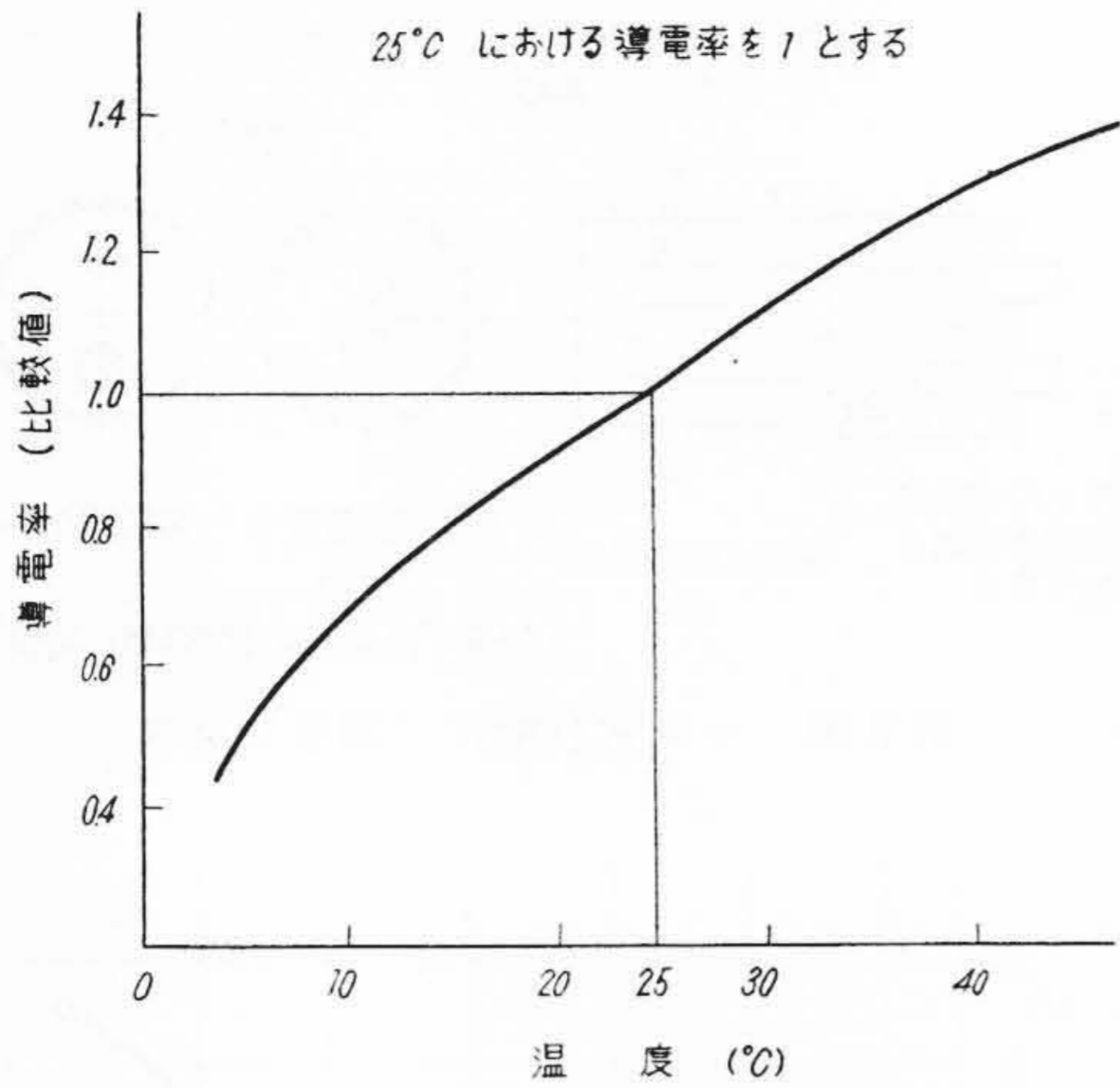
$$R_T = R_\infty e^{B/T} \dots \dots \dots (6)$$

ここに R_T : T^0 (絶対温度) の時の抵抗値

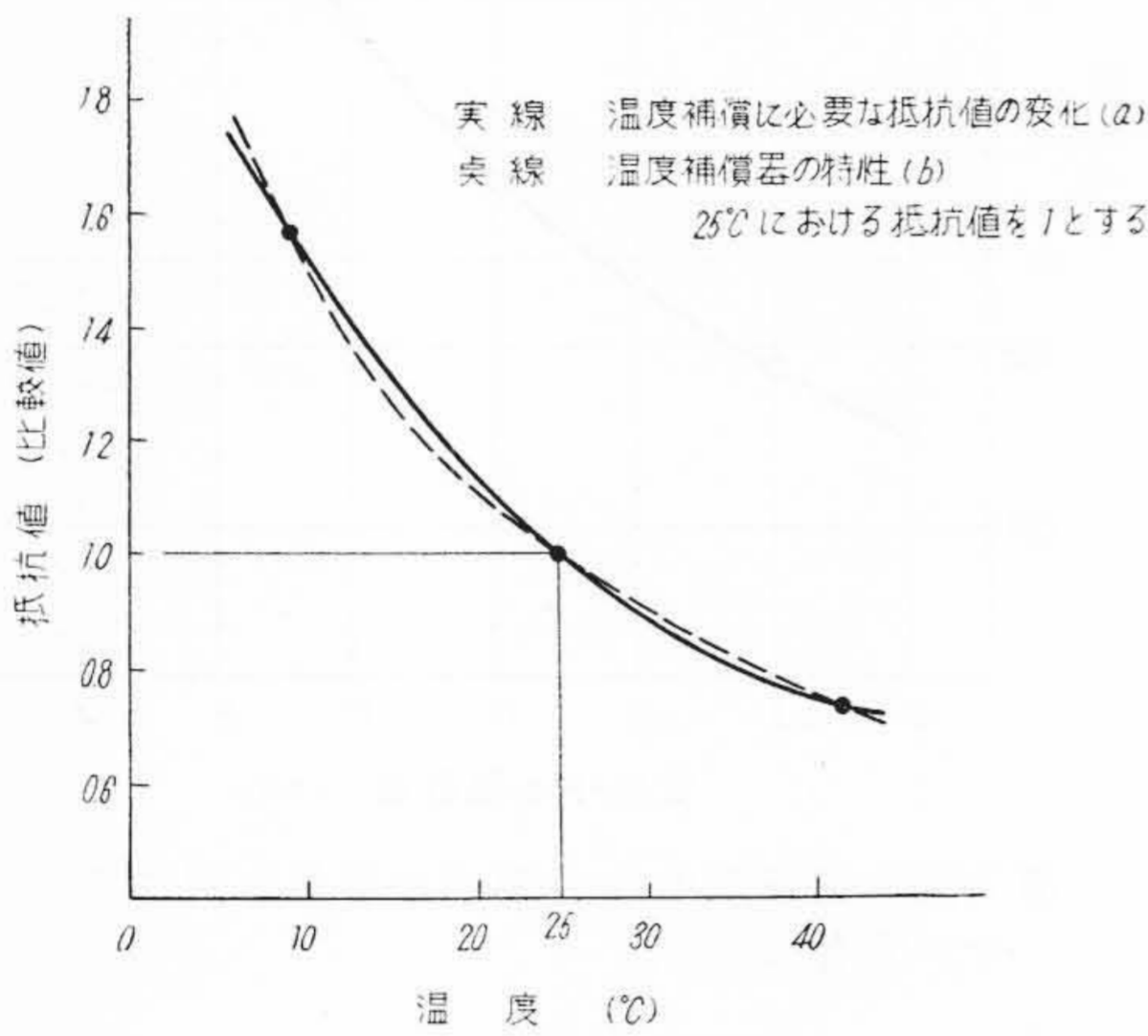
R_∞ : $T^0 \rightarrow \infty$ の場合の抵抗値

B : サーミスタによる定数

e : 自然数



第9図 工業用水の導電率の温度による変化



第10図 温度補償器に必要な特性

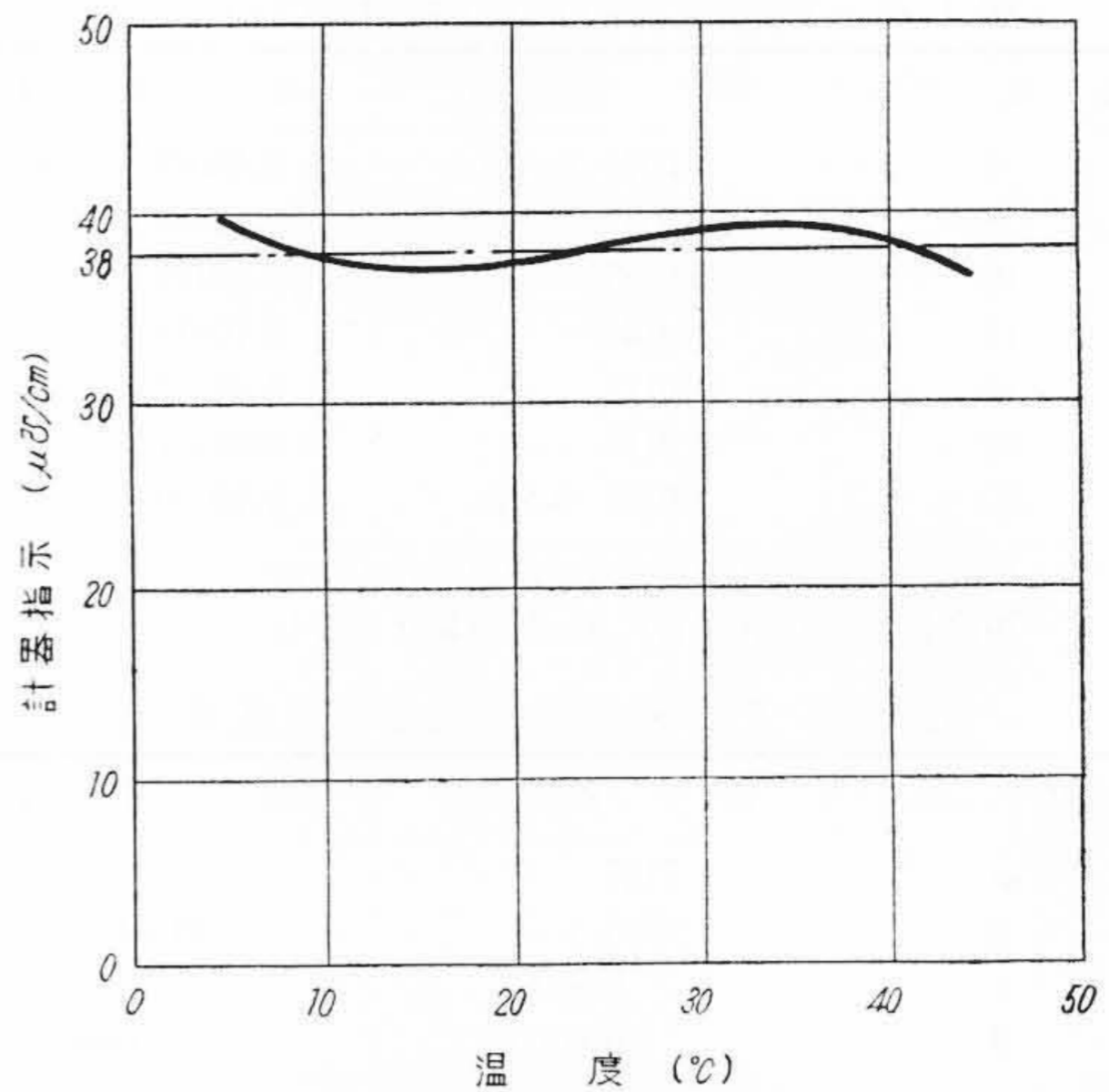
であり、本器に使用しているものは B は約 $4,000^\circ\text{K}$ 、抵抗値は 25°C において数 $\text{k}\Omega$ である。サーミスタの抵抗変化と温度補償を必要とする抵抗変化とは一般に一致しないため数個の固定抵抗で整合する。本器ではT型抵抗網により整合を行っており、整合したのちの抵抗変化を第10図(b)に同時に示してある。

第11図は本器で水の導電率を測定した例で、水温を徐々に変化した場合の指示を示している。測定した水は特に精製した導電率 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C)の水に工場用水を加えて $38\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C)にした水を用い、氷と温湯を使用して徐々に温度を変化したものである。

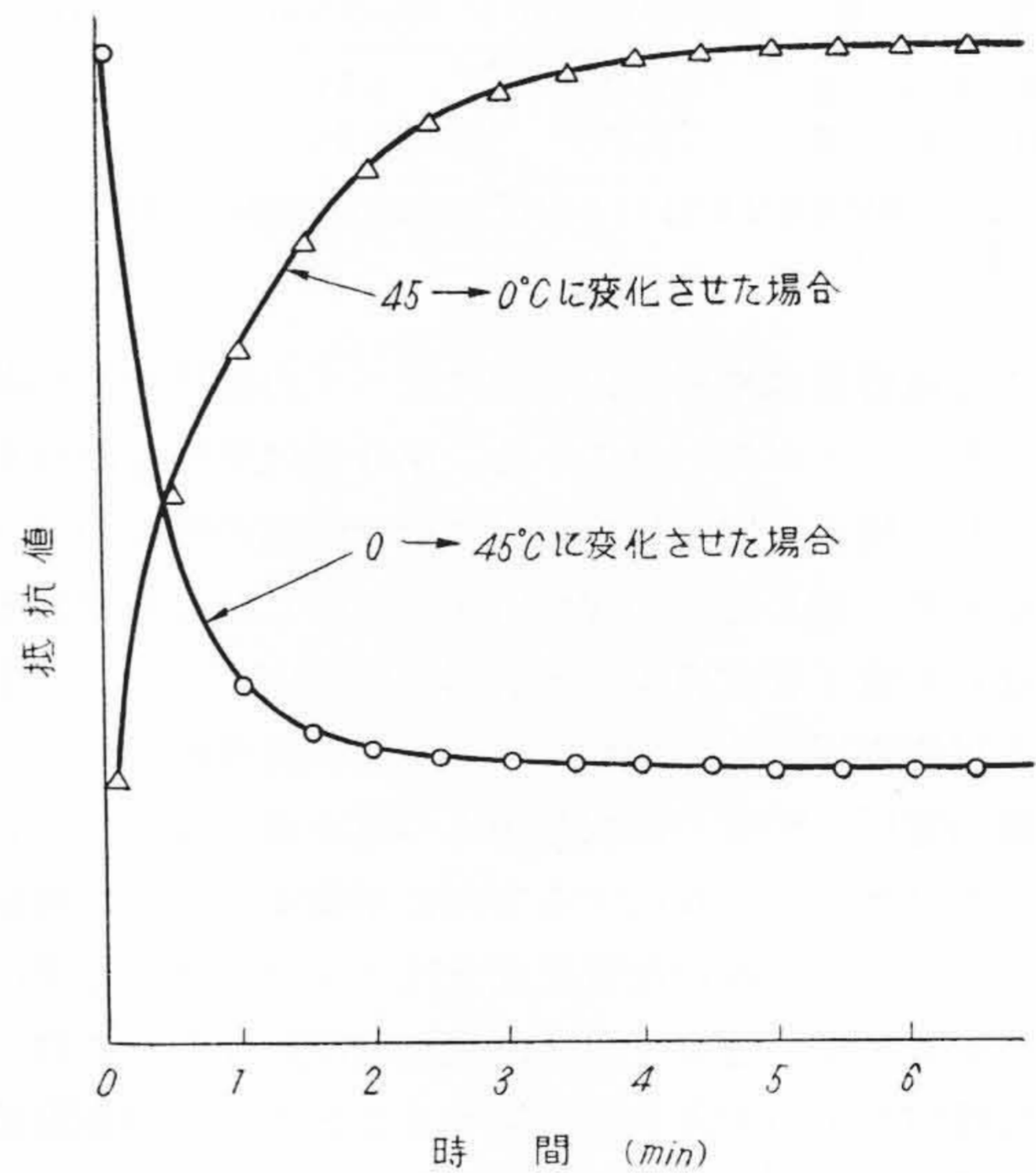
第12図は被測定水温を急激に変化した場合の温度補償用感温部の時間おくれを示したもので、時間おくれの時常数は約1分である。これは電導度計の電極の設置に際して注意すべきことで、温度の変動の急激な箇所は、さげなければならない。

(2) 温度補償用感温部の自己加熱の影響

導電率を測定する場合測定回路に電流が流れるわけで

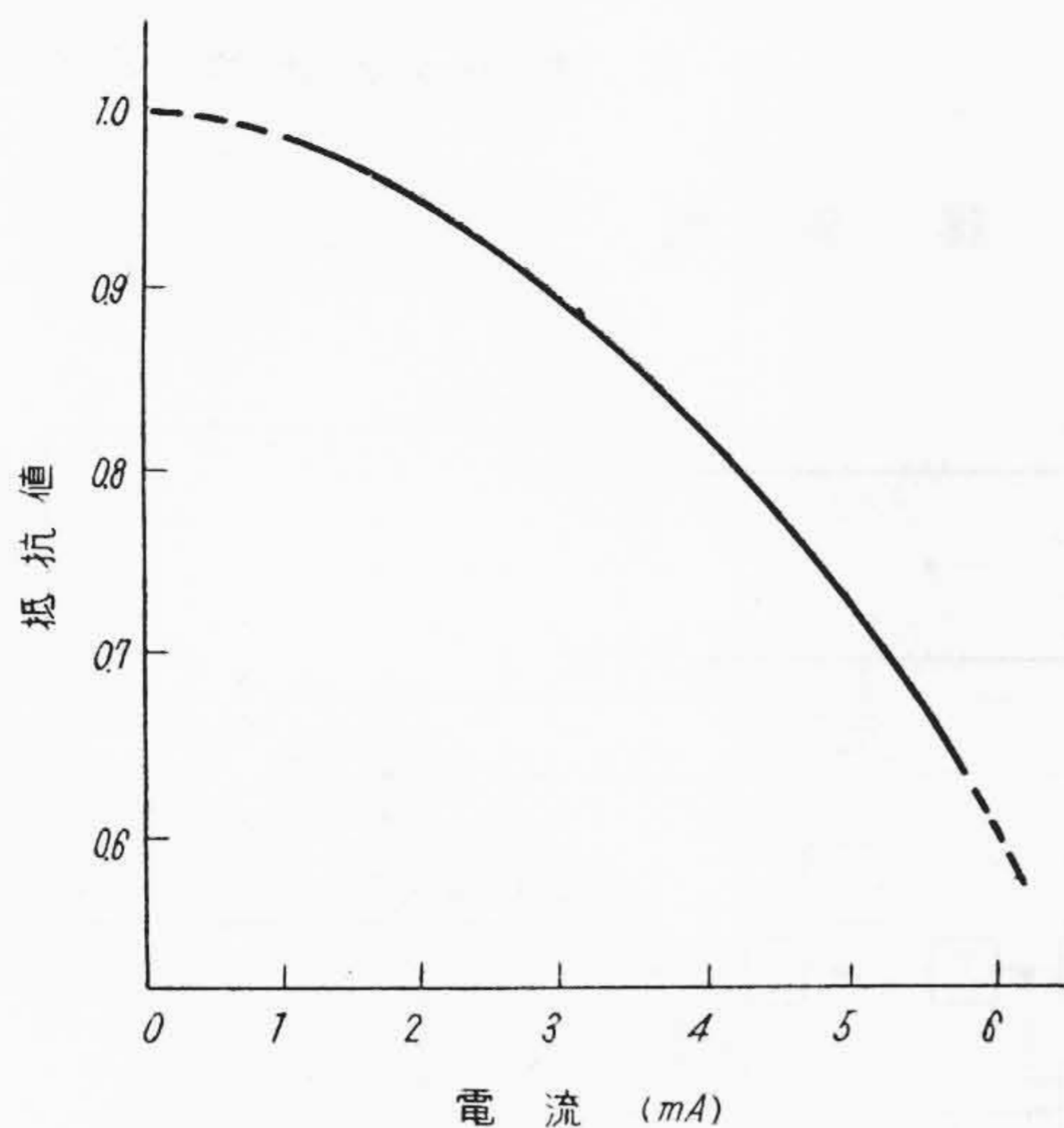


第11図 温度変化による指示誤差



第12図 温度補償用感温部の時間遅れ

あるが、この電流によつて温度補償感温部のサーミスタでは i^2R に相当する発熱がある。ここで i はサーミスタを流れる電流であり、 R はサーミスタの抵抗である。この発熱によつてサーミスタは温度が上り、実際の水温と異つた温度となり、このため抵抗が下つて誤差を生ずることが考えられるので、実際通している電流よりも大きい電流をサーミスタに流し、電流とサーミスタの抵抗との関係を測定したのが第13図である。この場合サーミスタは実際に測定するのと同様に電極内にとりつけて、 25°C の水中に挿入して実際に使用する場合と同一の条件になるようにした。第13図よりサーミスタの電流による抵抗変化がサーミスタの温度が 1°C 変化したとき



第 13 図 温度補償用感温部 (サーミスタ) の電流による自己加熱による抵抗変化

に示す抵抗変化に等しくなる電力は約 10 mW であることを求め得たので、温度上昇による温度補償の誤差が 0.1°C 以下になるよう実際に通す電流を選び、自己加熱の影響は実用上無視できるようにした。

[V] 測定例と電解物質の推定

第 4 表および第 5 表に本器を使用して測定した測定例を示す。資料水は 8 ~ 15 $\mu\Omega/\text{cm}$ の相当純度の高い水で火力発電所の給水を採取したものである。第 4 表と第 5 表の資料水はおのおの異つた地域のもので同一表のおのおの 5 個の資料水は同一の採取箇所から日時を異にして採取したものである。

第 4, 5 表の実測した導電率と化学分析により定量された電解質の量との間の関係を求めるために、 K なる数を導入して資料につき平均の K_m を算出してこれと、導電率から逆に電解質の量を算出して、化学分析による結果と比較して見たのである。わずか 2 例による結果から結論をうるのは早計であるが、同一地域においては、第 4, 5 表のような操作を行うことにより平均の K を算出して、導電率を測定することにより水中に含まれる電解質の量を推定することが可能であることを示していると思われる。

[VI] 結 言

以上で今回製作された水電導度計について述べたが、結果を要約すると、

第 4 表 測 定 例 [I]

資 料 No.	導 電 率 ρ ($\mu\Omega/\text{cm}$)	電 解 質 量 N (P.P.M)	$K = N/\rho$	$K_m \rho$	差 P.P.M
1	6.76	2.40	0.36	2.50	+0.1
2	10.2	3.78	0.37	3.78	0
3	10.8	4.01	0.37	4.01	0
4	9.8	3.9	0.40	3.62	-0.27
5	12.7	4.28	0.34	4.7	+0.42

平均の $K = 0.37 \equiv K_m$

第 5 表 測 定 例 [II]

資 料 No.	導 電 率 ρ ($\mu\Omega/\text{cm}$)	電 解 質 量 N (P.P.M)	$K = N/\rho$	$K_m \rho$	差 P.P.M
1	4.85	2.30	0.47	2.18	-0.12
2	13.2	6.10	0.46	5.95	-0.15
3	9.6	4.65	0.46	4.32	-0.33
4	14.5	6.45	0.44	6.53	+0.08
5	7.5	3.15	0.42	3.4	+0.25

平均の $K = 0.45 \equiv K_m$

- (1) セル常数の変化機構により製作の際のセル常数のバラッキは十分調整できる
- (2) 分極作用に対する白金黒析出の効果は良好である
- (3) 温度補償も良好で補償精度は全目盛幅に対し 2%以内を期待しうる

ことになり、水質管理用計器として好適のものであり、測定例は本器によつて水中の電解物質量を推定することの可能性を示唆している。

以上本器は原理上電解物質の水溶液の濃度計としても使用できるわけである。この場合

- (1) 濃度の大きい場合は温度係数は濃度によつても変化するので温度補償の検討
 - (2) 検出電極および電極保持用絶縁物の耐蝕材料の検討
 - (3) 分極作用を減ずるための周波数の検討
- などは今後の研究にまたねばならない。

終に本器の製作に当り資料を提供された日本オルガノ商会の方々および特殊なサーミスタを製作された日立製作所中央研究所の関係者に御礼申上げるとともに、製作、製作試験に尽力下さつた日立製作所多賀工場関係者に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 亀山直人：電気化学の理論及び応用 上巻
- (2) 山口，実戸：電気伝導度測定法 化学実験等物理学篇 I
- (3) Wien：Ann. Physik 42, 593 (1891)
- (4) Parker：J. Am. Chem. Soc. 45, 1361 (1923)

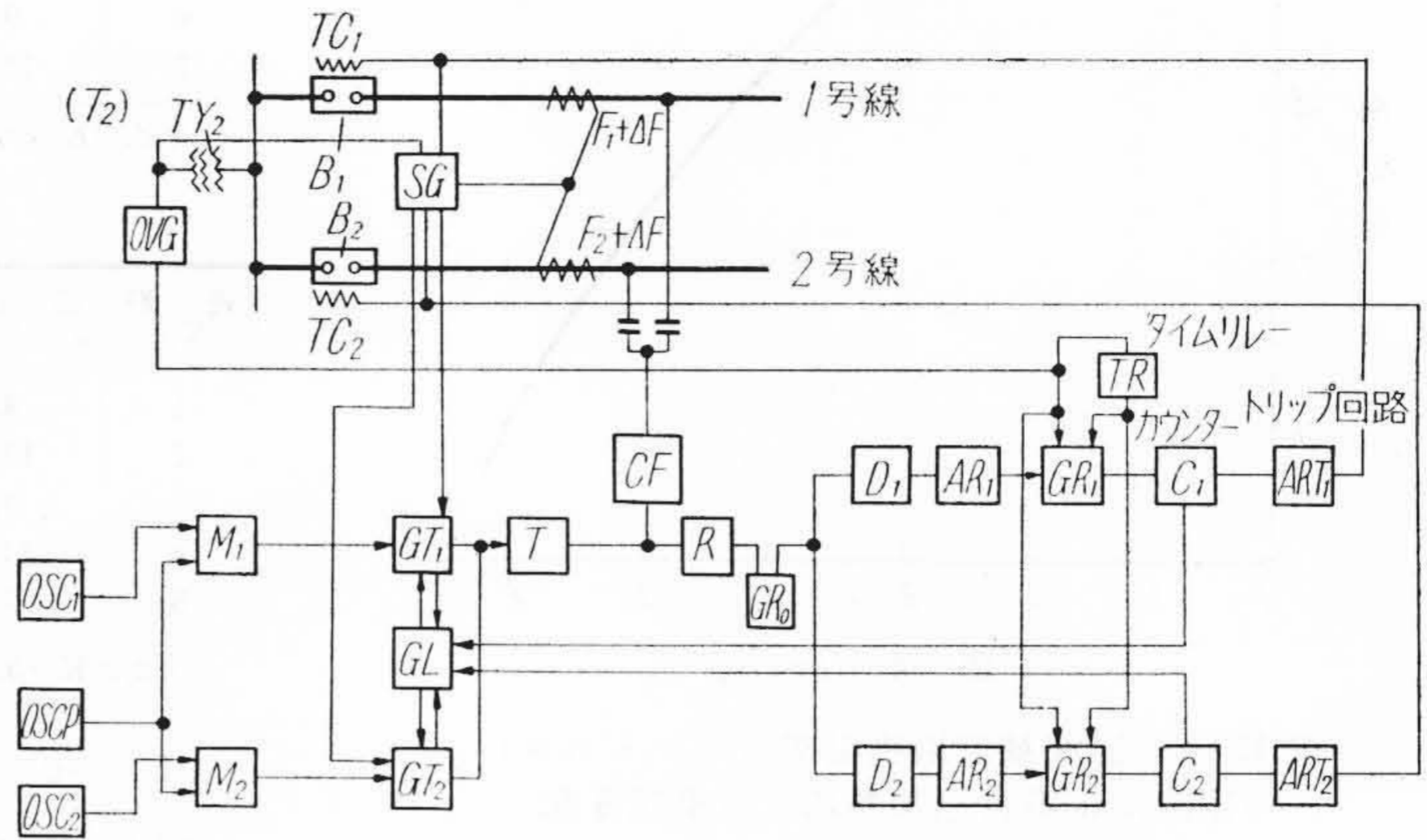


搬送式継電保護装置

この発明は随所指令式搬送保護継電装置である。この装置によれば複雑なる多端子連けいの並行送電網でも、定められた被保護区内任意箇所の故障に反応して各端の遮断器を確実に一斉遮断させることができるものである。本発明の要旨は大様次のごとくである。すなわち、多端子に連けいをもつ並行送電線被保護区間の各端子に近接してパルスによる周波数変調搬送波信号を発する送信器および同受信器を含む搬送波送受信セットを設け、そのパルス変調信号は並行回線故障選択継電器の動作によつて発動されるように組合わされ、このセットの受信器はパルスカウンタおよび並行送電線各自の遮断器引外制御回路を含んでおり、なおパルスカウンタは予定の一特定数計数の末に遮断器引外線回路を閉合するとともにほかの特定数計数したことに関連して自己に所属している送信器を不作動状態にすることを特長としている。

図中の符号はそれぞれつぎのごとき器具を示す。

- SG 接地選択継電器
- T 送信器
- R 受信器
- CF 結合濾波器
- CC 結合蓄電器
- OSC キャリヤ用発振器
- OSCP パルス用発振器
- M₁, M₂ 変調器



- GT₁, GT₂ ゲート
- GL ゲート(閉塞用)
- GR₀ 受信ゲート(常時開通)
- D₁, D₂ 検波器
- AR₁, AR₂ 前段増幅器
- GR₁, GR₂ カウンターゲート
- C₁, C₂ カウンタ(電子管式)
- ART₁, ART₂ 遮断器引外用回路
- TR 限時継電装置

なおこの発明の作用および効果に関する詳細説明については日立評論第38巻第4号、P.19~25を参照のこと。
(宮崎)

日 立
Vol. 19 No. 9

目 次

- ◎電気にゆかりあり 中沢不二雄
- ◎テレビの上手な見方
- ◎ミシンの常識
- ◎電化礼讃(冷蔵庫)
- ◎新しい照明施設
- ◎明日への道標
(原子炉をめぐる水、重水を造る装置)
- ◎ショールーム(テレビ)
- ◎日本間と掃除機
- ◎テレビ放送網一覧
- ◎農作物をまもるダスターモートル
- ◎日立だより
- ◎電気のメモ
- ◎ラジオ周波数一覧表

誌代 1冊 ¥60 (〒16)

発行所 日立評論社
東京都千代田区丸の内1丁目番地
振替口座 東京 71824 番
取次店 株式会社オーム社書店
東京都千代田区神田錦町3の1
振替口座 東京 20018 番

日 立 造 船 技 報

Vol. 18 No. 3

目 次

- ◎セルローズ繊維による、ろ過器の実用的研究
- ◎厚板高張力鋼の溶接性の研究
- ◎ボイラおよび機関の熱応力について
(その1 熱応力の基礎的一考察)
- ◎鏡板耳曲げ作業の研究
- ◎表面あらさと磨耗に関する研究
- ◎リバタイ型船の引伸工事について
- ◎運転時における方位測定機の誤差修正の簡易化について
- ◎工作機械修理による精度管理について

本誌につきましての御照会は下記発行所へ御願致します。

日立造船株式会社技術研究所
大阪市此花区桜島北之町60