精密交流ブリッジの試作とその応用*

正 会 員 下 飯 坂 潤 三^{*1}
 正 会 員 臼 井 進 之 助^{*2}
 正 会 員 松 岡 功^{*3}
 池 上 恒 男^{*4}
 正 会 員 早 川 典 久^{*1}

Application of A. C. Bridge for High Impedance Samples

Junzo SHIMOIZAKA, Shinnosuke USUI, Isao MATSUOKA,
 Tsuneo IKENOUE and Norihisa HAYAKAWA

An a. c. bridge for high impedance samples is constructed, and measurements of the electrical conductivity and the dielectric constant are made on the specimens of limestones at the frequency of 30, 100, 300, 1000, 3000 c.p.s., respectively.

The electrical conductivity of the thermoluminescent limestone increases with the frequency more rapidly, in the range of $10^{-11} \sim 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, than that of the nonthermoluminescent limestone, while the dielectric constant doesn't depend particularly on the frequency.

The conductometric titration is also made on the dilute solution of potassium ethyl xanthate using silver nitrate solution as a titrant. It is possible to quantify the potassium ethyl xanthate in the concentration of $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

1. 緒 言

鉱物の電気伝導度、誘電率、誘電損失などの電気的性質を研究することは鉱物の物性論的研究の一手段として有用であるばかりでなく、応用地学あるいは選鉱学の研究分野においても重要な意義をもっている。このような電気的性質を測定する一つの方法として交流ブリッジ法を挙げることが出来るが、これまでの交流ブリッジでは以下に述べる理由から平衡点の検出精度が不十分のために、とくに試料のインピーダンスが高くなると、電導度分と容量分の分離が完全に行なわれないので十分な結果を得ることが出来なかつた。すなわち、1) これまでの交流ブリッジは多くの場合検出にトランスを用いておりそのインピーダンスを余り高くすることが出来ないために、高インピーダンス試料を測定しようとする場合はブリッジ辺の比を大きくとらなければならないが、このようにすると別の悪条件が生じて事実上高インピーダンス試料の測定は困難となってしまう。2) たとえこれらの

条件が解決されたとしてもトランス自体の周波数特性のために測定範囲は非常に狭く制限されてしまう。3) トランスから雑音をひろう。これはいわゆる外部雑音だけではなく、測定周波数自身の雑音もひろうので平衡点が不明瞭になったり誤差の原因になる。

以上述べたような事情から、交流ブリッジによる高インピーダンス試料の測定に関する実験はほとんど行なわれていなかった。しかしながら、研究の対象として高インピーダンス試料を取扱わなければならない場合がしばしばあるので、この目的にかなうような交流ブリッジの試作を行ない、試作装置の性能試験を兼ねて一、二の測定を行なつた結果、一応所期の目的を達したのでここに報告する次第である。

2. 試 作 の 概 要

試作における基本的な要点は“真空管のグリッド回路は高いインピーダンスを作ることが出来る”ということに着目して、従来用いられているトランスを用いて不平衡電圧を検出する代りに真空管平衡増幅回路を用いる点にある。真空管回路を用いると、トランスを使用した場合に問題になるマグネチックシールドが簡単に解決されるという利点の得られることも一つの特徴と考えられよ

* 昭和36年12月14日受理

*1 工博 東北大学助教授 工学部鉱山学教室

*2 東北大学助教授 選鉱製錬研究所

*3 東北大学助手 工学部鉱山学教室

*4 東北大学助教授 非水溶液化学研究所

第1図 交流ブリッジのブロックダイアグラム

う。第1図に装置のブロックダイアグラムを示す*。(A)はブリッジ部であるが、この製作にあたってはブリッジ辺を出来るだけ、左右対称に作ることで、配線、スイッチ類は十分絶縁の良いものを使用する等の点に注意しなければならない。抵抗類は残留インピーダンスの影響を考慮して、ホイートストンブリッジで校正されたカーボン抵抗を用いた。Cは12~430pFのラジオ用空気可変コンデンサである。発振器(B)は高調波を可及的に減ずるために、周波数それぞれ30, 100, 300, 1000, 3000サイクルに一定されたTwin T発振器を用いた。ブリッジ出力は(C)のカソードホロワーで受けられるので入力インピーダンスは非常に高くとることが出来、一方出力インピーダンスは低くすることが出来る。カソードホロワーの出力は(D)の平衡差動増幅器によってブリッジ両端の出力の差だけが増幅され、次段の狭帯域増幅器(E)に入る。ここでは再びTwin Tの負帰還によって基本波に対してだけ鋭い増幅特性を持たせることにより高調波および雑音を除きSN比を上げ、最後に対数特性検出器(F)で真空管の陽極電流の変化から平衡点の検出を行なう。対数特性検出器の特徴として、平衡点付近では非常に高い感度を有するが平衡点から離れると感度が落ちるためにメーターの振り切れがない。

回路構成は以上のようなものであるが、問題はこのような真空管回路を使用して何等の妨害もなしにその機能を発揮させることが出来るかという技術的な点に存在する。このために安定度 10^{-3} 程度の定電圧装置(G)が要求され、また高感度増幅器(検出感度は約 $0.6\mu\text{V}$)で問題となる雑音を出来るだけ減ずるためと、交流点火により

* 回路の詳細は池上により別に報告される予定である。

混入する交流電圧を除くために電源および発振器以外の回路の真空管はすべて直流点火にした。

3. 応 用 例

3.1 熱発光石灰岩の誘電率および電導度の周波数特性について

石灰岩の熱発光現象の物性論的ならびに鉱床学的研究については筆者らの1人(早川)によつてすでに報告されているが¹⁾、その研究において熱発光石灰岩の誘電率、電導度などの測定が要望されたのであるが、石灰岩の電導性が低いために、この目的を果し得ない状態にあつたので、本試作装置を用いて石灰岩試料の誘電率あるいは電導度を測定した場合どのような結果が得られるかについて検討を行なつた。

(A) 試料および測定方法：供試石灰岩は岩手県気仙郡矢作町産の古生代石灰岩4種で、このうち2種は熱発光性を有し他の2種はこれを有しない。試料は直径2cm厚さ0.1cmの円板に研磨整形し、ベンゾール次いでメタノールで良く洗浄し一旦デシケーター中に保存する。試料は測定に先立つて第2図に示すような装置によつてその両面に銀の真空蒸着を行なうが、蒸着銀電極の縁端効果のむらと表面電導をなくすために試料の一面は第2図(b)に示すような有孔ガラス板を型として用い直径約0.6cmの円形に、裏面は全面に蒸着を行なつた。試料はシールドケース内に収め支持電極は同軸ケーブルでブリッジ辺に連結した。第1図でもわかるように試料は右辺に挿入して置換法によつて測定を行なうが、結線にもとづく容量および電導度の温度変化などを補償するために、左辺にも右辺と対称に同軸ケーブルを結線する必要

第2図 真空蒸着装置

がある。

いまブリッジターミナルに試料を挿入しない状態でブリッジを平衡させた時の右辺の抵抗と容量の値をそれぞれ R_1, C_1 、試料を挿入した時のそれらを R_2, C_2 とすれば、試料の抵抗および容量 R_x, C_x はそれぞれ (1), (2) 式によつて求められ、試料の誘電率 ϵ は (3) 式から求められる。

$$R_x = \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} \dots\dots\dots (1)$$

$$C_x = C_1 - C_2 \dots\dots\dots (2)$$

$$\epsilon = C_x / C_0 \dots\dots\dots (3)$$

ここに C_0 は電極間が真空の場合の容量の値であるがこれはあらかじめ誘電率既知の試料の容量測定値から蒸着電極の有効面積を求めておけば (4) 式によつて求められる。

$$C_0 = \frac{S}{4\pi d} \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 S : 蒸着電極の有効面積、 d : 試料の厚さ。

本実験の場合、ブラジル産水晶を標準として ($\epsilon = 4.7$)²⁾ $S = 1.41 \text{ cm}^2$ を得た。測定にあつては、試料をまとめて準備し、出来る限り室内の条件を一定に保ちつつ一度に測定を行ない、日を改めて再び測定を行なつたが両度の測定値にほとんど差が認められなかつたので、とくに恒温恒湿槽を用いての測定は行なつていない。なお、測定にあつて従来のように試料に印加する交流電圧を高くすると、容量および電導度に誤差を生ずる懸念があるので、本実験においては試料に印加される電圧は常に 5mV 以下で測定出来るように装置の設計を行なつた。

(B) 実験結果：熱発光を示す石灰岩を (A), (B), 熱発光を示さないものを (C), (D) とし、それぞれの測定値を各周波数について示すと第 1 表のようになる。これらの結果から誘電率および体積抵抗を各周波数について計算して対数目盛で示したものが第 3 図、第 4 図である。第 4 図の結果を体積電導度に換算すれば第 5 図のようになる。石灰岩試料の熱発光性の有無と誘電率との関係については十分明らかではないが、電導度の周波数特性を示す第 5 図をみると、熱発光石灰岩と非熱発光石灰岩との間には相違が見られる。すなわち、いずれの試料もその電導度は周波数の増大に伴つて増加する傾向が見

第 1 表 交流ブリッジによる石灰岩の抵抗
および容量の実測値

周波数 c.p.s.	(A) $d = 0.0865 \text{ cm}$		(B) $d = 0.093 \text{ cm}$		(C) $d = 0.105 \text{ cm}$		(D) $d = 0.110 \text{ cm}$	
	$R_x \times 10^{-6} \Omega$	$C_x \times 10^{-12} \text{ F}$	$R_x \times 10^{-6} \Omega$	$C_x \times 10^{-12} \text{ F}$	$R_x \times 10^{-6} \Omega$	$C_x \times 10^{-12} \text{ F}$	$R_x \times 10^{-6} \Omega$	$C_x \times 10^{-12} \text{ F}$
30	88.0	77	—	31	38.0	27	232	21
100	47.5	36	2,900	20.5	47.5	20	132	21
300	38.1	24	242	15.5	32.9	16	88.0	17.5
1,000	23.0	17	107	14.5	30.8	13	66.0	14.5
3,000	13.6	15	66.0	13	52.9	10	47.5	13.5

第 3 図 石灰岩の誘電率と周波数との関係

第 4 図 石灰岩の体積抵抗と周波数との関係

第 5 図 石灰岩の体積電導度と周波数との関係

られるが、高周波側における電導度の増加の割合は熱発光石灰岩の方が熱発光を示さないものに比較してより急激であるように思われる。一般に固体の熱発光現象の原因は、結晶中の不純物ないしは格子欠陥にあるものと考え

えられているが、この考え方にしたがえば熱発光を示す試料の交流的電導度が周波数の増大にしたがつて増加することは妥当な結果を示しているのではないと思われる。

3.2 電導度滴定によるエチルキサンテン酸カリウムの微量分析について

浮遊選鉱において捕収剤として用いられるザンセートはその使用量が微量であるために、稀薄溶液におけるザンセートの分析を研究することは有意義なことと考えられる。この意味において筆者らはさきに高周波滴定装置を試作し沈殿滴定によつてエチルキサンテン酸カリウム (K Et X と略記する) の微量分析を検討したが³⁾、その時においても溶液濃度が 10^{-5} N になると分析は困難の状態にあつた。通常のコールラウシユ橋による電導度滴定ではこの濃度の分析が困難であることはいうまでもない。そこで本試作ブリッジを使用して K Et X の沈殿滴定による微量分析を行なつてみた。

被検液は 5×10^{-5} N, 1×10^{-5} N, 5×10^{-6} N の K Et X 溶液 100cc、滴定液は 1×10^{-3} N 硝酸銀溶液を用い、マイクロビュレットにより滴定を行なつた。結果を第6図に示す。同図において、それぞれの濃度の K Et X 溶液に対する横軸は 1×10^{-3} N 硝酸銀溶液の添加量を、縦軸

第6図 電導度滴定による K Et X 溶液の分析

は抵抗ダイヤル目盛をそのまま示してある。滴定の終点は2本の直線の交点によつて示されるが、図からわかるように各終点はほぼ検液濃度に比例した結果を与えており、 5×10^{-6} N 程度迄の K Et X 溶液の定量が可能であることがわかる。

以上、高インピーダンス用低周波交流ブリッジの試作の概要と、性能試験を兼ねて若干の応用測定を行なつた結果を述べ、従来の交流ブリッジで測定困難な場合にも比較的精度の良い結果の得られることが明らかにされた。しかしながら、まだ平衡差動増幅部、狭帯域増幅部などに改良の余地が残されており、さらにブリッジ辺のコンデンサーは標準コンデンサーを使用するなどの点を改めれば、現在よりも広範囲な周波数範囲において、さらに良い感度、精度あるいは確度で測定が行なわれることが期待されるものである。

4. 要 約

高インピーダンス用低周波交流ブリッジを試作し、試作装置の性能試験を兼ねて石灰岩の誘電率、電導度などの周波数特性 (30~3,000 サイクル)、電導度滴定による K Et X 溶液の微量分析を行なつた。

石灰岩は測定インピーダンス値 $10^{-9} \sim 10^{-10} \Omega$ の試料においても比較的精度良く測定を行なうことが出来、熱発光石灰岩は熱発光を示さないものに比較して周波数の増大に伴う電導度の増加がより急激であることが示された。K Et X は 1×10^{-5} N 硝酸銀溶液を滴定液とする沈殿滴定によつて 5×10^{-6} N 溶液の濃度まで定量可能であつた。

本実験を行なうにあたり、種々御援助を頂いた東北大学工学部鈴木廉三九教授に感謝の意を表す。また、実験に協力を頂いた牛田稔工学士、鈴木茂工学士に併せて感謝の意を表す次第である。

文 献

- 1) 早川典久: Tech. Rep. Tohoku Univ. Vol. XXII No. 2, 1958.
- 2) 水島三一郎: 電波と物質, 岩波 (昭21年) 附表1
- 3) 大山正・下飯坂潤三・白井進之助: 東北鉱山, 2巻2号15頁 (昭30)