1. 嘉村祐一：高周波分析（第10報*） Coil に依る濃度曲線の解析

Yuichi Kamura: High Frequency Analysis. X. Analysis of Concentration Curve by Coil.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo**)

高周波滴定はこれ迄濃度希薄な溶液に於いて良好な感度を持つものとされ、若し高濃度で行わざるを得ない場合は、コンデンサーを電極とすれば、 $R = \frac{1}{\omega C}$ の式より明らかな如く周波数を高めるか又は有効電気容量を大ならしめなければならなかつた。然るに最近行われた実験¹⁻³⁾ に依るとコイルに依る滴定は濃度の高い領域にも感度を持つ事が明らかになつた。我々もこれを認めていた為、数式より此の性質を究明し注目すべき結果を得た。即ちコイルはコンデンサーとは逆に周波数の比較的低い所で高濃度に対する感度を持つ事、又コイルはその構造上コンデンサーの性質を同時に有し濃度の低い所にも感度を持つ事が明らかになつた。唯残念な事にはこの濃度曲線は必ずしも単調ではなく屈曲した線を描く。本文はこの曲線を以上の計算式に依つて解析し単調化する方法を提案する。

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1 (a) の如くビーカーを心とするコイルは (b) の如く導体の近傍に置かれたコイルと考える事が出来る。従つてこのコイルに交番電流が流れた場合当然相手方に渦流 (eddy current) を流し、その電流はコイルに反作用として返つて来る。これを式で表わせば Fig. 2 の等価回路より、

$$E = r_1 I_1 + j\omega L_1 I_1 + j\omega M I_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$0 = r_2 I_2 + j\omega L_2 I_2 + j\omega M I_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

但し、 E , r_1 , L_1 及び I_1 は一次側の電圧、オームの抵抗、自己誘導及び電流であり、 r_2 , L_2 及び I_2 は二次側のオームの抵抗、自己誘導、電流であり、 M は相互誘導である。

上式を計算し、電源側から見たインピーダンスを Z_0 とすれば、

$$Z_0 = \left(r_1 + r_2 \frac{\omega^2 M^2}{r_2^2 + \omega^2 L_2^2} \right) + j \left(\omega L_1 - \omega L_2 \frac{\omega^2 M^2}{r_2^2 + \omega^2 L_2^2} \right)$$

これを実数部分と虚数部分に分けて夫々 R , X とおけば、

$$R = r_1 + r_2 \frac{\omega^2 M^2}{r_2^2 + \omega^2 L_2^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$X = \omega L_1 - \omega L_2 \frac{\omega^2 M^2}{r_2^2 + \omega^2 L_2^2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

一般にパーミヤビリティ (誘磁率) は Fe, Co 及び Ni 以外は 1 に近い。故に (3), (4) は r_2 の函数となる。従つて r_2 を変数とする (3), (4) の変化を考察する。

$$\lim_{r_2 \rightarrow 0} R = r_1 \quad \text{及び} \quad \lim_{r_2 \rightarrow \infty} R = r_1 + \frac{\omega^2 M^2}{r_2} = r_1$$

r_1 は小なる値を持つている為 R は中間に極大値 1 つ以上を有する曲線となる。従つて R を r_2 に関し微分

* 第9報：本誌 73, 1011 (1953).

** Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) 藤原鎮男：昭和 27 年 10 月分析学会講演。

2) 本田雅健：日化 74, 5 号。

3) 一条文二郎：昭和 27 年 11 月 15 日電気三学会連合東海支部大会。

して 0 とおけば,

$$\frac{dR}{dr_2} = \frac{\omega^2 M^2 (\omega^2 L_2^2 - r_2^2)}{(r_2^2 + \omega^2 L_2^2)^2}$$

$$\frac{dR}{dr_2} = 0 \quad \therefore r_2^2 = \omega^2 L_2^2, \quad r_2 = \omega L_2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

即ち r_2 の等価抵抗が ωL_2 に等しくなつた時極大に達する. これはコンデンサーの場合の

$$r = \frac{1}{\omega C} \quad \dots\dots\dots (6)$$

と面白い対照をなしている. さて一般に渦流の L_2 は甚だ少なる故に r_2 も極めて小さく, 而も ω の小なる程 r_2 は小なる方向に移動する傾向を有しその極大値は $r_2 = \omega L_2$ の点に於いて生ずる. 換言すれば溶液の抵抗がイオンの濃度と逆比例する範囲にあつては周波数の低い程度の高い方に max が移動する. これはコンデンサーの式 (6) と全く逆の関係でこれが実験に依つて示された低周波に依る高濃度溶液の曲線の極大位置の決定条件である.

一方 (4) 式よりインダクタンス X は

$$X = \omega L_1 - \omega L_2 \frac{\omega^2 M^2}{r_2^2 + \omega^2 L_2^2} \quad \text{なる故} \quad \lim_{r_2 \rightarrow 0} X = \omega L_1 - \omega \frac{M^2}{L_2}$$

今 $M = K\sqrt{L_1 L_2}$ (K は結合係数) とすれば,

$$\lim_{r_2 \rightarrow 0} X = \omega L_1 - \omega K^2 L_1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

即ち本来の (溶液のない場合すなわち等価回路の M がない場合の) インダクタンス ωL_1 より減少し, その減少の度合は結合係数と共に増加する事となる. 又 $\lim_{r_2 \rightarrow \infty} X = \omega L_1$

即ち希薄溶液の場合はあまり変化なく, 濃度の増加するに従つてインダクタンスを減少する結果になる.

さて実験によると (7) 式で示される曲線以外に依然として濃度の希薄な領域にも感度を持ち Fig. 3 を得る.

Fig. 3

然しながら (a) 曲線は (6) 式 (即ちコンデンサーとしての計算式) による計算値に一致し (b) 曲線は (5) 式 (即ちコイルの計算式) と考えられる. コイルは構造上純粋にインダクタンスのみを有する事は出来ない. Fig. 4 の如く線間に電気容量を有し, 特に水溶液の場合は透電恒数が大なる為インダクタンスと相当量のキャパシタンスを持つ様になる. これが (a) 曲線の生ずる原因になる.

従つて (5) 式 (6) 式の両式より周波数 ω を大ならしめる事に依り a, b (Fig. 3) 両曲線は接近すべきであるが, これも実験に依り確められた (Fig. 5). 又木田²⁾, 一条³⁾ の実験結果もよくこれを証明している.

(b) 曲線は極大を示さないのは ωL_2 の値は小さい為溶液の等価抵抗がこれに到達出来ない為と思われる.

インダクタンスの変化は非常に小さく実験では明瞭に捕え得

Fig. 4

Fig. 5

4) 長岡氏の式 $L = 39.48 \times 10^{-6} K \frac{r^2 n^2}{l} \times 10^{-3} H$

K は長岡氏の係数. 此の式から考えても極めて小さい値である事が判る.

なかつた。又キャパシタンスとインダクタンスの区別が実験に於いては困難なる為（7）式の実験的証明は後に譲る。

Fig. 5 の曲線を出来るだけ単調化したい場合（c）の影響を除く様にする。例えばコイルの直径に比しビーカーの直径を少ならしめる場合（a）は減殺され、Fig. 6 に近づいて来る。或いはコイルの中心上に離してビーカーを取付ける事も一方法である。

Fig. 6

Fig. 7

以上の研究は東大薬学科石館教授、立教大学本田雅健氏の御指導に依り行われた。又東大薬学科井雅一郎氏の御援助を受けた。深甚の謝意を表して止まない。

東京大学医学部薬学科

Summary

High frequency analyzer with a coil of under 10 megacycles, which is easy to handle, as an electrode possesses excellent properties at a high concentration. Theoretical observations were made on this apparatus and it was found that the center of sensitivity was at $R = \omega L$, i. e. higher the concentration of the solution, sensitivity transits to the lower frequency range. Calculation of the above equation and experimental evidences are described.

(Received September 14, 1953)