

NaCl 水 溶 液 中 の 音 速 の 測 定

高 島 信 也 ・ 小 林 武

Measurement of Sound Velocity in Aqueous Solution of NaCl

Nobuya TAKABATAKE and Takeshi KOBAYASHI

Abstract

The sound velocity in aqueous solutions of NaCl has been measured from 0.1 to 1.0 molal ionic strength and 20 to 45°C at 1 atm..

The result has been fitted to polynomial equations of concentration with standard deviation of about 1.3 m/sec, $U_s = a_0 + a_1m + a_2m^2 + a_3m^3 + a_4m^4$, where U_s is the sound velocity in solution, m is molality and a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 are temperature dependent parameters.

In the low concentration range (0.1–0.3 molal), our results agree with the works of Chen and Weissler, Del Grosso within the estimated error ± 1.3 m/sec, but in the high concentration range (0.4–1.0 molal) they deviate 3–5 m/sec from the Chen's data.

1. 序 文

海水の物理的性質の1つである状態方程式を得るためには、直接に断熱圧縮率と密度とを測定して得る方法と、音速と密度から断熱圧縮率を求める方法とがあるが、後者の方法が精度が良いという報告がある¹⁾。

海水中の音速を測定する場合、海水中には電解質、非電解質、動植物プラントン等、数多くの物質が存在する。その中で電解質が大部分を占めている。電解質の存在は、一般的に音速を増大させるが、海水全体として増大は、個々の電解質による増大分の和となることから、Weissler, Del Grosso によって報告されている²⁾。

海水の主要成分の1つである、NaCl 水溶液について、Weissler, Del Grosso²⁾ と Chen³⁾ らの測定結果を比較してみると、必ずしも、一致しているとはかぎらない。

本文は、NaCl 水溶液について、温度 20~45°C、濃度 0.1~1.0 molal の範囲における音速 (約 2MHz) の測定である。報告されているデータと比較検討した結果、Chen らのデータと高濃度領域で有意の差が認められた。

2. 実 験

2-1 試料の作成

試料に用いた純水は、次の様にして作成した。

一般の水通水をイオン交換器で脱イオン (比抵抗率

500 kΩ cm 以上) を行ったのち、パイレックスガラス製の蒸留器を用いて蒸留水を作り、蒸留水中に含まれる空気を脱気するために、メスフラスコに入れて真空槽の中で、ロータリーポンプで、15 分間の脱気をしてこれ純水とした。

この純水を、20°C でメスフラスコを使って 1000cc の純水を得た。

NaCl は、特級の試薬 (和光純薬製、純度、99.9% 以上) を真空槽の中で 1 昼夜以上の脱気を行い、天秤 (分銅精度 ± 0.02 mg 以下) で秤量した。これを 1000cc の純水に溶して NaCl 水溶液とした。

濃度は、20°C における純水の密度⁴⁾と秤量した NaCl の量から求めた。

2-2 測定装置

[1] 音速測定セル

音速測定に使ったセルは、Fig. 1 のようになっている

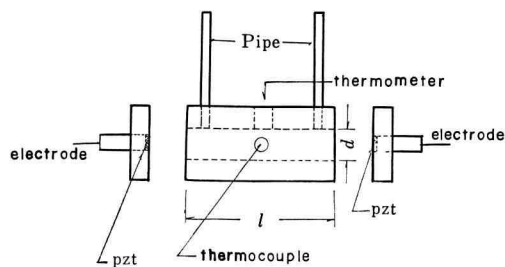


Fig. 1. Structure of the Cell.

る。

円筒形の伝播路の場合、断面の直径を伝播する音波の波長の50倍以上とすると、管壁からの音波の反射による影響が無視できる⁴⁾ので、内径 d は、約 40 mm とした。セルの長さは、約 100 mm で上部に溶液注入および空気抜きのためのパイプと、内部の温度測定のための温度計挿入口、側部に温度安定検出のための熱電対 (CC) の挿入口を設けた。

セルを 20°C で、 l および平行度を測定した結果は、それぞれ $99.963 \pm 1 \times 10^{-3}$ mm, 1×10^{-3} mm 以下である。膨張は、温度変化させて、ブロックゲージとの比較測定ではほぼ同じとなったので、ブロックゲージの膨張係数 $(11.5 \pm 1) \times 10^{-6}$ を用いて、各測定温度のセルの長さを求めた。

温度は、水晶温度計を基準温度計で補正を行い用いた。

[2] 測定方法

本実験の測定系のブロック図を Fig. 2 に示す。

用いた測定器は、シングア라운드音速測定器と日本標準電波 (JJY) で校正したユニバーサルカウンターで

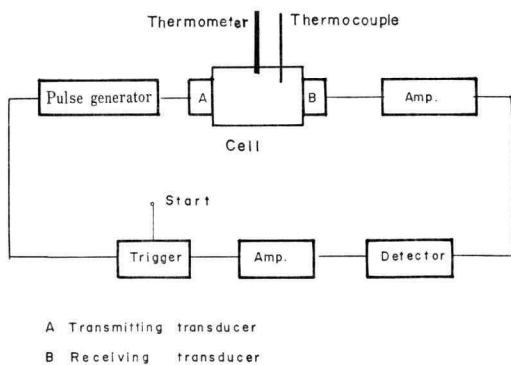


Fig. 2. Block diagram of sing around method.

ある。

今送波器から、音波パルスが送出され、水溶液中を伝播して受波器で受波されたとする。この受波された信号を増幅してトリガーパルスを作って、送波器を再トリガーして、音波を再び送出するくり返しの過程 (シングア라운드) を考える。くり返しのトリガーパルスの周期とセルの長さより、音速は、(1) 式で与えられる。

$$U = l / (T - \tau) \quad (1)$$

ここで、 l はセルの長さ、 T はトリガーパルスの繰返し同期で τ は、装置内の電氣的な信号の遅れである。

今 NaCl 水溶液および純水中の音速を、それぞれ、 U_s , U_0 とし、それぞれのトリガーパルスの繰返し同期を T_s および T_0 とすれば、 τ は一定と考えられるので、(1) 式より

$$1/U_s - 1/U_0 = \{ (T_s - \tau) - (T_0 - \tau) \} / l$$

である。

これより NaCl 水溶液中の音速は

$$U_s = \{ (T_s - T_0) / l + 1/u_0 \}^{-1} \quad (2)$$

となる。

一般的に、シングア라운드法では、電氣的な信号の遅れ τ を測定することが、長さ固定のセルでは困難なため、(2) 式で、 U_0 を Del Grosso and Mader⁵⁾ の純水中の音速を用いることにより、 U_s を決定することができ

3. 結 果

測定によって求められた音速を、作成した水溶液の濃度範囲で、濃度との関係を (3) 式の 4 次の多項式で、各係数を最小自乗法を用いて決定した。

$$U_s = a_0 + a_1 m + a_2 m^2 + a_3 m^3 + a_4 m^4 \quad (3)$$

m : 濃度 (molal)

決定された $a_0 \sim a_4$ の各係数を Table 1 に示す。

誤差評価を Table 2 に示す。

Table 1. Coefficients for Eq. (3)

| Temp (°C) | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 |
|-----------|------------|----------|----------|-----------|----------|
| 20 | 1484.51514 | 30.11143 | 143.1474 | -207.2907 | 99.42283 |
| 25 | 1498.65263 | 31.31263 | 130.1612 | -189.4427 | 91.09277 |
| 30 | 1510.96594 | 31.57338 | 120.4650 | -174.9240 | 83.73812 |
| 35 | 1521.42578 | 31.91202 | 113.2283 | -165.7298 | 79.50917 |
| 40 | 1530.21231 | 31.68893 | 110.8221 | -165.0131 | 79.87524 |
| 45 | 1537.70734 | 28.92690 | 117.4715 | -175.7981 | 85.34530 |

Table 2 Error estimation

| Temp. (°C) | Uncertainties (m/sec) | | | Total error (m/s) |
|---------------|-----------------------|--------|-----------------|-------------------------|
| | Temp. | Length | Cuve fitting | |
| 20 | 0.18 | 0.0 | 1.3 | 1.3 |
| 30 | 0.06 | 0.3 | 1.0 | 1.0 |
| 40 | 0.04 | 0.3 | 1.1 | 1.1 |

誤差評価の Table 2 の中で、温度による項で 20°C の誤差が、他の温度と比較して大きな値となっているが、これは、20°C が室温付近のため、温度の安定が十分になされないためと考えられる。長さによる項で 20°C は、セルの長さ測定のととき同じ温度のため、0.0 であるが他の温度においては、膨張係数の不確定要素による誤差である。誤差のほとんどは、最小自乗近似の誤差である。

本実験と、Chen らによって測定された結果³⁾との差を Fig. 2, Fig. 3 に示す。

また、Weissler, Del Grosso との測定結果との比較で、結果が実験式の形で表わされていないため、その結果にある濃度で、本実験と Weissler, Del Grosso 並びに Chen らの結果を Table 3 に示す。

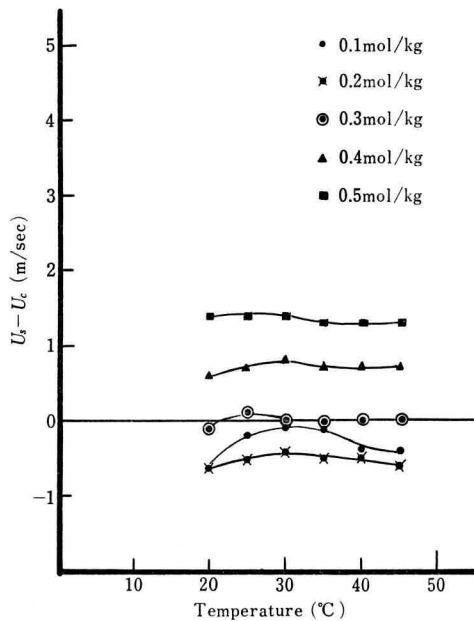


Fig. 3.

Table 3 Comparison of the sound velocity of aqueous NaCl solution at 30°C

| Molarity (mol/l) | Present work (m/sec) | Weissler (m/sec) | Chen (m/sec) |
|---------------------|-------------------------|---------------------|-----------------|
| 0.1 | 1515.1 | 1515.5 | 1515.2 |
| 0.2 | 1520.7 | 1521.9 | 1521.1 |
| 0.4 | 1533.3 | 1533.5 | 1532.5 |
| 0.8 | 1556.0 | 1557.1 | 1553.9 |
| 1.0 | 1567.6 | 1569.1 | 1564.1 |

上に示す Table 3 において、本実験と、Chen らの実験結果で、濃度は重量モル濃度での測定のため、音速の値は体積モル濃度を、NaCl の粉体の密度⁴⁾で重量モル濃度に変換して求めた。また Weissler, Del Grosso の結果は、空気飽和した状態の NaCl 水溶液での音速のため、本実験と Chen らのそれとを(脱気した状態)比較するため、Weissen, Del Grosso の報告書にある空気飽和による音速の増加分 (1 m/sec) の補正を行ってある。

同じ Weissler, Del Grosso の報告書にある、NaCl 水溶液濃度 26.510 g/kg における音速の測定から、音速の

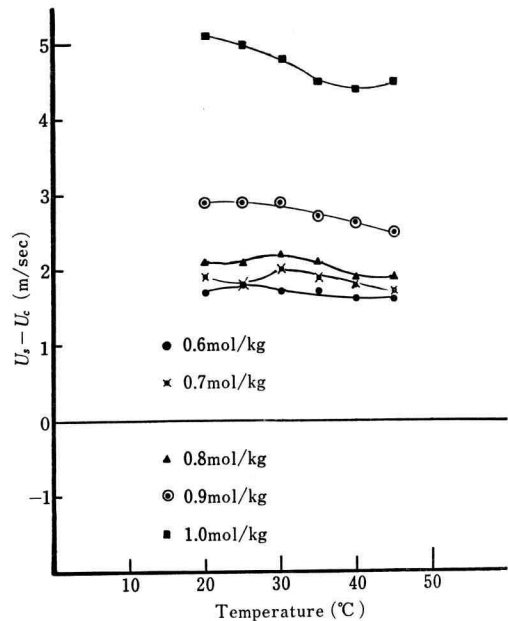


Fig. 4. Comparison of the relative sound velocities in aqueous NaCl solution obtained in this study and Chen *et al.*

U_s this study U_c Chen *et al.*

増大分は 28.2 m/sec であり、同じ濃度における本実験および Chen らの結果は、それぞれ 28.2 m/sec, 25.1 m/sec となる。

これらの結果から、低濃度領域 (0.1~0.3 molal) では、本実験の誤差範囲では、3つのデータは、よい一致をみるが、高濃度領域 (0.4~1.0 molal) では、本実験と Weissler, Del Grosso の結果が、本実験の誤差内で一致したが、Chen らの結果とは、明らかな差がある。

謝 辞

セルの製作をして下さった機械工学科 横井技術職員ならびに、よき助言を与えて下さった三浦、宮地両助手および実験を手伝って下さった本学卒研究生、浅岡、下

條、鈴田、長島、岩野の各君に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Chen-Tung Chen, R.A. Fine. and F.J. Millero J. Chemical Physics, Am. 5. 2142 (1977)
- 2) A. Weissler and V.A. Del Grosso J. Acoust. Soc. Am **23**(2) 219 (1950)
- 3) Chen-Tung Chen, Lee-Sea Chen and F.J. Millero J. Acoust. Soc. Am. **63**(6) 1795 (1978)
- 4) 東京天文台編, 理科年表, 丸善 (1980)
- 5) V.A. Del Grosso and C.W. Hader J. Acoust. Soc. Am. **52** 1442 (1972)