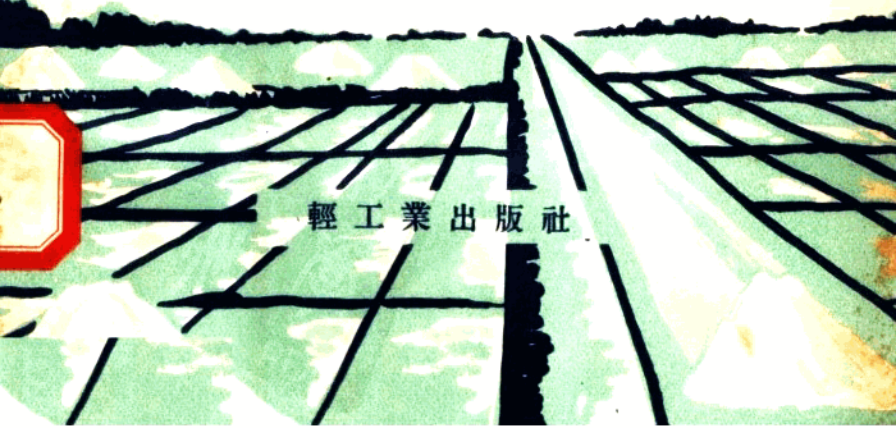


制 盐 译 丛

第 五 輯

輕工業出版社編輯室編



輕 工 業 出 版 社

制 鹽 譯 叢

第 五 輯

輕工業出版社編輯室編

輕工業出版社

1958年·北京

內 容 介 紹

本輯从日本鹽学会誌、工業化学雜誌及分析化学雜誌中選譯了有关海水的測定与鹽的分析的論文 9 篇。介紹了咸水粘度、海水濃縮率的測定、食鹽中鈣、鎂、硫磺根的快速定量, 以及利用光电光度計对 SO_4^{2-} 的定量, 利用蒸餾法对水分的定量等方法。此外, 还有一篇介紹了鹽田土壤的毛細管压力与滲透系数之間的关系。

本輯可供制鹽及鹽副产工業技術人員、科学研究人員、以及有关院校师生参考。

制 鹽 譯 叢

第 五 輯

輕工業出版社編輯室編

輕 工 業 出 版 社 出 版

(北京市广安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 099 号

北京市印刷二厂印刷

新 華 書 店 發 行

870×1468 全頁 1/32 · 5 ⁹¹/₁₀₀ 印張 · 64,000 字

1958 年 6 月 第 1 版

1958 年 6 月 北 京 第 1 次 印 刷

印數: 1—800 定 价: (10)0.67 元

統一書号: 15043·216

目 录

咸水粘度的測定 今津崇、中山秀夫 (4)

海水濃縮率的測定 今津崇、原田武夫、盧原恒夫 (20)

电解用食鹽水中鈣、鎂的快速定量法
..... 松井进作、上田忠雄、胜又茂 (42)

电解用食鹽水中硫酸根的快速定量法
..... 松井进作、上田忠雄、胜又茂 (51)

关于鹽的快速分析法的研究

利用容量法对鈣、鎂的快速定量
..... 岡宗次郎、武藤义一、永塚澄子 (56)

利用容量法对硫酸根的快速定量 岡宗次郎 (61)

鹽的快速分析法

用光电光度計測定 SO_4^{2-} 小川恒彦、船田周 (65)

用蒸餾法測定食鹽中的水分 岡宗次郎、清水和雄、山崎正雄 (73)

以玫瑰紅酸鈉为指示剂的硫酸根的容量分析法
..... 清水和雄、櫻井照夫 (85)

比重滴定法

硝酸銀-氯化鈉滴定法 高中順一 (100)

鹽田土壤的毛細管压力与滲透系数之間的关系 野口武 (102)

咸水粘度的測定

今津崇

中山秀夫

概 論

用 Ostwald 型的粘度計來測定咸水（海水濃縮液）的粘滯度。咸水的濃度是 $\text{Bé } 4.97^\circ$ 、 11.33° 、 17.83° 和 22.65° ，溫度範圍是 $20\sim 90^\circ\text{C}$ 。

其實驗公式是：

$$\phi = \frac{1}{\eta} = a + bt + ct^2$$

上項公式被證明在利用內插法和外插法時，適于測定一些較高溫度的咸水的粘度，根據這個事實，特用內插法和外插法作成了適用于溫度 $20\sim 120^\circ\text{C}$ 、濃度由 $\text{Bé } 1^\circ$ 到 24° 的粘度 η 和相對粘度 η/η_w 的技術圖表。

在此溫度範圍內，相對粘滯度的變化，僅止于 $2\sim 3\%$ 程度。

I 測定的目的

蒸發罐的傳熱抵抗，是由凝結水膜、加熱管的金屬、鍋垢與咸水側境膜的傳熱抵抗等因素構成的。但是如將鍋垢的因素剔除另行試驗，則咸水側境膜的抵抗，將在其中佔絕大的比重。因此，為期提高總括傳熱係數，對於咸水側境膜係數的研究是完全必要的。

對於咸水側境膜係數的實驗公式是：

$$\frac{hD}{k} = 0.023 \left(\frac{Dpu}{\eta} \right)^{0.8} \left(\frac{C_p \eta}{k} \right)^{0.4} \dots\dots\dots (1)$$

其中：

h — 境膜傳熱係數；

D = 加热管内徑;

k = 咸水的傳热导率;

ρ = 咸水的密度;

u = 流速;

η = 咸水的粘度;

C_p = 咸水的定压比热。

在上項公式所列的关于咸水的物理参变数中, 仅粘度一項將随温度与濃度的不同而有較大的变化。因此, 若按上列公式計算傳热系数, 必須首先具备有关粘度的数据。但是对于咸水与苦滿的粘度問題, 截至目前为止, 虽然已經發表了二、三种的測定資料, 如 (1)、(2)、(3) 等文献, 然而在內容上, 仅限于一般的概括性的介紹, 並不包括在温度与濃度上的較为广泛范围的資料。

針對这种情况, 为弥补上列各种資料的不足, 特着手进行必要的測定。至于饱和以后的資料, 留待日后再行研究。

II 目前已有的几种数据

藤貫等人的測定資料⁽¹⁾, 在濃度范围上, 虽然是較为广泛, 然而所用的温度只限于 30°C 以下, 所以对于煎熬上的实际应用, 效果不大。原田氏的測定資料⁽²⁾, 又是局限于 $\text{Bé } 11^{\circ}$ 以下的低濃度咸水, 温度也只是选取了 25°C 和 40°C 兩点, 因此, 測定的范围仍嫌狹小。堺氏等人所測定的咸水⁽³⁾, 在濃度上虽然仅仅是 $\text{Bé } 17.5^{\circ}$ 一点, 但其温度范围却是由 15°C 到 90°C 。因此, 对于煎熬的实际操作, 所能够应用的数据, 目前只此一种。

为了对于上列的三种数据进行比較, 特將咸水的粘度用同一温度的水的粘滯度相除, 再以所得的值 (即相对粘度) 对 $\text{Bé } (15^{\circ}\text{C})$ 的关系, 繪制成圖 1 来进行研究。

当然, 按照电解液的通則来推論, 相对粘滯度 η/η_w 將随

溫度的變化而有若干的增加。但在 25°C 與 26.6°C 之間幾無差異。所以可將藤貫氏的測定資料在 26.6°C 時的 η/η_w 的值，和原田氏資料在 25°C 的值進行比較。

如圖 1 所示，藤貫氏的測定值比原田氏的測定值大得多。推其原因，恐系藤貫氏採用比較困難的絕對測定法而產生較大的誤差所致。不過藤貫氏的測定值卻與堺氏的測定值相接近。

由此看來，目前已經發表的一些數據，在測定範圍上，不僅是狹小的，而且在測定值上，彼此之

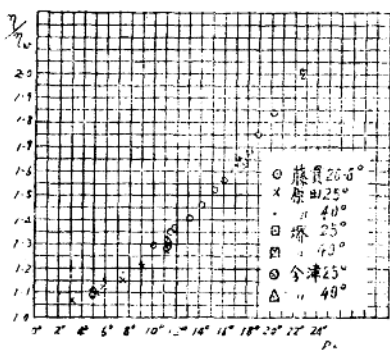


圖 1

間也有某種程度上的差異。因此，在實際應用上即將無所適從。

III 測 定

用 Ostwald 型粘度計進行測定，並且利用水的粘度來確定粘度計的常數，水的粘度是根據最近發表的計量局 (Bureau of Standards) 的測定值，如表 1 所示。

表 1 水的粘度

溫度 $^{\circ}\text{C}$	η_w 泊	溫度 $^{\circ}\text{C}$	η_w 泊	溫度 $^{\circ}\text{C}$	η_w 泊
0	0.01770 ₂	35	0.00719 ₀	70	0.00405 ₀
5	0.01510 ₈	40	0.00552 ₈	75	0.00379 ₂
10	0.01303 ₉	45	0.00597 ₂	80	0.00356 ₀
15	0.01137 ₅	50	0.00546 ₇	85	0.00335 ₂
20	0.01001 ₉	55	0.00504 ₁	90	0.00316 ₅
25	0.00890 ₅	60	0.00466 ₉	95	0.00299 ₄
30	0.00797 ₃	65	0.00434 ₁	100	0.00284 ₅

馬錶的誤差系統按“報時台”的時刻標準而訂正的。在指定的溫度下，測取液量 10 毫升注入粘度計。恆溫槽在 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 的範圍內保持安定。

表 2 水的降下時間 t 的測定結果

溫 度	η	ρ	t
30°C	0.00797 ₃	0.99568	127.6 sec
50°	0.00546 ₇	0.9881	89.0
70°	0.00405 ₀	0.9778	67.6
90°	0.00316 ₃	0.9653	54.5

溫度計採用二重管式的水銀標準溫度計。在使用以前，還經過“中央計量檢定所”的誤差校正。可是當溫度達到 100°C 以後，玻璃管經然冷卻，在短時間內，還是很難收縮到固有的數值（如要达到原有數值，需要數月的時間）。因此，在溫度測定上所產生的誤差，將達到 0.2°C 程度。

由此看來。所用的玻璃制品的溫度計，儘管是標準的溫度計，尚且是如此地不安定，因此對於要求精度為 0.01°C 程度的測定，是不適用的。然而若從實際的操作着想，現場的溫度測定不會要求如此程度的精度，所以具有上述誤差程度的技術數據，尚能符合實用，因而未再改用电阻溫度計或熱電計來為提高溫度測定的精度而對測定值作更進一步的校正。

表 2 的數據，不適用於下列公式：

$$r_i = A \rho t$$

而是以
$$r_i = A \rho t - \frac{B \rho}{t} \dots \dots \dots (2)$$

為基礎，並且按照水在 30°C 、 70°C 時的測定值來確定常數 A 、 B 。

$$A = 0.000063335$$

$$B = 0.00943 \dots \dots \dots (3)$$

如將此值代入 (2) 式，並計算溫度在 30°、50°、70°、90°C 時的 η ，則其計算值與表 1 中所列的前四位數值完全一致。

IV Bé 17.83° 的咸水的粘度

以 Bé 17.83° 的咸水為典型進行詳細的研究，分析結果：

Cl 98.3% SO₄ 1.320% Ca 0.065% Mg 0.702%

如果利用 (2) 式計算粘度，必須知道咸水的比重，因此，用比重瓶測定了比重。當測定重量時，對於測定所用的砝碼，應該測定其誤差加以校正，並應進行空氣浮力的校正。此外，對於蒸餾水的重量測定，是在煮沸以後，即行急速冷卻，注入比重瓶內，以防止在比重瓶的瓶壁上，附着氣泡。在一般情況下，咸水是不易產生汽泡的，因此，在溫度 70°C 以下時，

表 3 測 定 結 果

溫 度	比 重	降 下 時 間	η
20°C	1.1378	226.2 sec	0.01625
30°	1.1332	181.8	0.01299
40°	1.1283	150.1	0.01066
50°	1.1233	127.5	0.00898 ₈
60°	1.1178	110.3	0.00771 ₆
70°	1.1120	96.8	0.00670 ₉
80°	1.1050	85.9	0.00590 ₀
90°	1.0999	77.2	0.00524 ₀

可用未經處理的咸水。但應注意，當溫度為 80°C 與 90°C 時，如用未經處理的咸水，則汽泡必將附着於比重瓶的瓶壁，因此，須將咸水注入燒瓶進行適當的處理。為了促使咸水內所含的空氣迅速的逸出，可將玻璃管切成 15~20 個短管，置於咸水瓶內，而後加栓，並加熱至 90°C 以上，時時攪拌。如此保持 1 小時左右，待稍冷以後，急速地注入比重瓶內，而後加

封，則在測定過程中，即可防止發生汽泡。

當進行上述操作時，在燒瓶中有類似硫酸鈣的結晶少量析出。這種現象對於測定進行並無影響；對於 Cl 的濃度沒有發生任何變化。

從這個測定值所計算的 $\frac{1}{\eta}$ 的二階差看來，並無系統的增減現象。因此得知 $\frac{1}{\eta}$ 可從用溫度的二次式表示，而且可用最小二乘法確定它的係數。

(1) 用 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ 的全部數據計算，則：

$$\frac{1}{\eta} = 33.17 + 1.322t + 0.004777t^2$$

(2) 用 30° 、 50° 、 70° 、 90°C 的數據計算，則：

$$\frac{1}{\eta} = 33.18 + 1.319t + 0.004819t^2$$

(3) 用 60° 、 70° 、 80° 、 90°C 的數據計算，則：

$$\frac{1}{\eta} = 32.75 + 1.329t + 0.004750t^2$$

測定值與利用上列三式的 η 的計算值的比較，如表 4 所示：

表 4

溫度	測定值	計算值(1)	偏差 $\times 10^6$	計算值(2)	偏差 $\times 10^6$	計算值(3)	偏差 $\times 10^6$
20°	0.01625	0.016255	-5	0.016263	-13	0.016332	-82
30°	0.01299	0.012965	+25	0.012972	+18	0.013004	-14
40°	0.01066	0.010673	-13	0.010678	-18	0.010694	-34
50°	0.00398 ₈	0.008992	-4	0.003994	-6	0.009003	-15
60°	0.00771 ₆	0.007711	+5	0.007712	+4	0.007717	-1
70°	0.00670 ₉	0.006706	+3	0.006706	+3	0.006709	0
80°	0.00590 ₀	0.005900	0	0.005898	+2	0.005901	-1
90°	0.00524 ₀	0.005240	0	0.005234	+6	0.005240	0
100°	—	0.004692	—	0.004689	—	0.004692	—
110°	—	0.004230	—	0.004227	—	0.004230	—
120°	—	0.003837	—	0.003834	—	0.003837	—
130°	—	0.003499	—	0.003495	—	0.003499	—

从表 4 可以看出 (1) 式与测定值最为一致。(2) 式则接近测定值, 其偏差均在 0.1% 的程度。(3) 式在 60~90°C 的范围内, 虽然偏差极小, 但是当利用外插法计算低温时的数据, 则精度不高。然而当利用外插法求高温时的数据, 则上列三式的结果却完全一致。由此可知, 二次式对于高温侧的外插法具有较好的精度。

但为慎重起见, 特按 20~60°C 的技术数据求出二次式, 而后再据此计算至 90°C, 其计算值与测定值的比较情况如表 5。

表 5

温 度	计 算 值	偏 差	温 度	计 算 值	偏 差
20°	0.016268	-18	60°	0.007714	+ 2
30°	0.012963	+27	70°	0.006713	- 4
40°	0.010670	-10	80°	0.005910	-10
50°	0.008991	- 3	90°	0.005253	-13

$$\frac{1}{\eta} = 32.90 + 1.337t + 0.004586t^2$$

如表 5 所示, 利用外插法计算至 90°C 时的误差仅为 0.2%。

纯水的二次式与咸水的情况相同, 向低温侧外插时的精度不良, 但向高温侧外插时精度很佳。

根据以上的结果, 可以看出, 今后只测定 30°、50°、70°、90°C 四点即可决定二次式; 而且可以由此推算至 120°C, 以省略操作困难的沸点以上的测定。

计算值 (1) 是剔除了个别的跳动的数值而采用了测定中的较为正确的数字。

在计算 η/η_{100} 时所必要的有关 100°C 以上高温的水的粘度的技术数据, 目前在数量上虽然有多种类, 可是其中有关 100°C 以下的的数据, 却与表 1 所列的数值不大相同。因此, 目

前所用的 100°C 以上高温的粘度, 是根据表 1 的数值, 並用下列方法求出的。

从表 1 所求的 $\frac{1}{\eta_{100}}$ 的二阶差上可以看出, 已有系統的减少的傾向, 因此, 增加了三次項, 即:

$$\phi = \frac{1}{\eta_{100}} = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3$$

並且以 50°、60°、...100°C 的技术数据为基础, 用最小二乘法确定出它的系数:

$$\phi = 246.921 + 33.450 \left(\frac{t-70}{10} \right) + 0.6249 \left(\frac{t-70}{10} \right)^2 - 0.0514 \left(\frac{t-70}{10} \right)^3$$

利用此式, 則:

$$t = 110^\circ\text{C} \quad \eta_{110} = 0.002581$$

$$t = 120^\circ\text{C} \quad \eta_{120} = 0.002362$$

表 6 Bé 17. 83° 咸水的粘度

温 度	η	η/η_{100}	温 度	η	η/η_{100}
20°	0.01625 ₅	1.622	80°	0.00590 ₀	1.657
30°	0.01296 ₅	1.626	90°	0.00524 ₀	1.656
40°	0.01067 ₃	1.635	100°	0.00469 ₂	1.649
50°	0.00899 ₂	1.645	110°	0.00423 ₀	1.639
60°	0.00771 ₁	1.652	120°	0.00383 ₇	1.624
70°	0.00670 ₆	1.656			

从表 6 可以看出, η/η_{100} 值仅有 2% 左右的变化, η/η_{100} 值在开始时随温度而增大, 至 80°C 时其值最大, 从此以后就逐渐减少。但是其他浓度的咸水, 是否与此具有同样傾向, 尚待研究。

V Bē 4.97° 咸水的粘度

測定方法同前，但鑑于按照上述方法进行比重測定时，將从比重瓶的瓶口与瓶栓的間隙（而不是从小孔）引起蒸發。而且不論使用任何比重瓶或重新改磨瓶口与瓶栓，每小时亦須發生 1~2 mg 的重量減量。因此，当比重瓶从恒温槽中取出以后，直到衡量其重量时止，对于这一阶段內的蒸發減量，必須推算出来加以适当的校正。但今后的測定，是將比重瓶从恒温槽內取出，洗去油垢以后，立刻放入磨口良好的称量瓶中，防止了蒸發。

表 7 測定結果

溫 度	比 重	降 下 时 間	η
30°C	1.0302	135.8 ₄ sec	0.00879 ₂
50°	1.0218	96.2 ₀	0.00612 ₅
70°	1.0114	73.2 ₀	0.00455 ₉
90°	0.9993	59.1 ₃	0.00358 ₃

根据表 7 的四种測定数值，利用最小二乘法來确定實驗式的系数。

为簡化計算起見，

$$\text{設: } \frac{t-50}{20} = \theta$$

$$\text{則: } \phi = \frac{1}{\eta} = x_1 + \theta x_2 + \theta^2 x_3$$

求出 x_1, x_2, x_3 以后，則:

$$\phi = 163.702 + 52.661\theta + 2.555\theta^2$$

利用此式所求出的計算值与測定值的比較情况如表 8。

若將变数改为 t ，上式可变形为:

$$\phi = \frac{1}{\eta} = 48.018 + 1.9943t + 0.0063875t^2$$

表 8

t	θ	ϕ cal	ϕ obs - ϕ cal	η cal	η obs - η cal
30°	-1	113.596	+0.144	0.008803	-11
50°	0	163.702	-0.432	0.006109	+16
70°	1	218.918	+0.432	0.004568	-9
90°	2	279.244	-0.144	0.003581	+2

利用上式在 20~120°C 的温度范围内所求出的 η 的数值如表 9。

表 9 Be 4.97% 咸水的粘度

温 度	η	η/η_0	温 度	η	η/η_0
20°	0.01105 ₅	1.103	80°	0.00402 ₅	1.131
30°	0.00880 ₈	1.104	90°	0.00358 ₁	1.131
40°	0.00724 ₆	1.110	100°	0.00321 ₂	1.129
50°	0.00610 ₉	1.117	110°	0.00290 ₁	1.124
60°	0.00524 ₅	1.123	120°	0.00262 ₈	1.116
70°	0.00456 ₈	1.128			

VI Be 11.33% 咸水的粘度

分析结果:

Cl 6.13% SO₄ 0.830%

Mg 0.399% Ca 0.229%

K 0.036%

$$\phi = \frac{1}{\eta} = x_1 + \theta x_2 + \theta^2 x_3$$

$$\theta = \frac{t - 50}{20}$$

表 10

測 定 結 果

溫 度	比 重	降 下 時 間	η
30°	1.0785	152.6 sec	0.01035 ₇
50°	1.0693	107.8	0.00720 ₇
70°	1.0587	82.2	0.00539 ₀
90°	1.0464	66.0	0.00422 ₄

根据表 10 的測定值，並利用最小二乘法求出 x_1 、 x_2 、 x_3 的数值，代入上式，則：

$$\phi = 138.77 + 44.48\theta + 2.255\theta^2$$

表 11

t	θ	ϕ cal	ϕ obs— ϕ cal	η cal	η obs— η cal
30°	-1	96.545	+0.005	0.010358	-1
50°	0	138.77	-0.02	0.007206	+1
70°	1	185.505	+0.025	0.005391	-1
90°	2	236.75	-0.01	0.004224	0

此式所得的計算值与測定值的比較情况，如表 11。

若將变数改为 t ，則上式变形为：

$$\frac{1}{\eta} = 41.664 + 1.66025t + 0.0056375t^2$$

利用上式，求出在 20~120°C 温度范围内的 η 的数值如表 12。

表 12

Bé 11.33° 咸水的粘度

溫 度	η	η/η_{120}	溫 度	η	η/η_{120}
20°	0.01296 ₆	1.294	80°	0.00474 ₉	1.334
30°	0.01035 ₈	1.299	90°	0.00422 ₄	1.335
40°	0.00854 ₀	1.309	100°	0.00378 ₇	1.331
50°	0.00720 ₆	1.318	110°	0.00341 ₉	1.325
60°	0.00618 ₉	1.326	120°	0.00310 ₅	1.315
70°	0.00539 ₁	1.331			

VII Bè 22.65° 咸水的粘度

分析結果:

Cl 12.87% SO₄ 1.713% Mg 1.027%
Ca 0.214% K 0.0466%

表 13 測 定 結 果

溫 度	比 重	降 下 時 間	η
30°C	1.1776	214.7 ₄ sec	0.01596 ₄
50°	1.1672	148.5 ₇	0.01090 ₉
70°	1.1560	111.4 ₆	0.00806 ₅
90°	1.1439	88.2 ₈	0.00627 ₄

利用最小二乘法求出的實驗式是:

$$\phi = 91.715 + 30.675\theta + 1.585\theta^2$$

$$\theta = \frac{t - 50}{20}$$

按上式所求出的計算值与測定值的比較情况如表 14。

表 14

t	θ	ϕ cal	ϕ obs - ϕ cal	η cal	η obs - η cal
30°	-1	62.625	+0.015	0.015968	-4
50°	0	91.715	-0.045	0.010903	+6
70°	1	123.975	+0.045	0.008066	-3
90°	2	159.405	-0.015	0.006273	+1

若將变数改为 t , 則:

$$\phi = \frac{1}{\eta} = 24.934 + 1.1375t + 0.0039625t^2$$

利用上式, 在 20~120°C 温度範圍內所求出的 η 的結果如表 15。

表 15

Bé 22.65° 咸水的粘度

温 度	η	η/η_w	温 度	η	η/η_w
20°	0.02029 ₇	2.026	80°	0.00707 ₇	1.988
30°	0.01596 ₈	2.003	90°	0.00627 ₈	1.982
40°	0.01302 ₅	1.996	100°	0.00560 ₈	1.971
50°	0.01090 ₈	1.994	110°	0.00505 ₀	1.957
60°	0.00930 ₇	1.993	120°	0.00457 ₇	1.938
70°	0.00806 ₆	1.992			

应该说明，当咸水浓度在 Bé 17.83° 以下时， η/η_w 的值起初是随温度的变化而增大，到 80~90°C 时其值最大，逾此限界即逐渐减少。然而此次测定却于最初阶段发现减少现象，这是异乎寻常的。其原因是否与浓度较高有关，尚待进一步的研究。

VIII 粘 度 圖 表

在 20~120°C 的温度范围内，对每隔 10°C 的各个温度，可以把 η/η_w 的值用浓度 Bé 的四次式来表示。同时根据表 6、

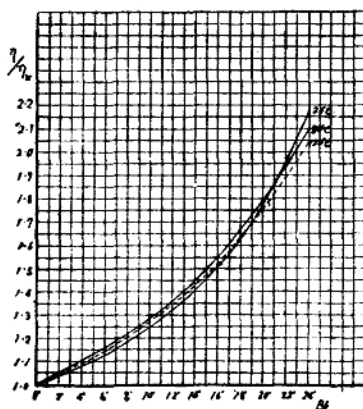


圖 2 咸水的相对粘度