

日立光電光度計によるタングステン中の微量 モリブデンの定量

小林 馨* 長岡 爲行** 松本 健一***

Determination of Small Quantity Mo in W by the Hitachi Electric Photometer

By Kaoru Kobayashi, Tameyuki Nagaoka and Ken'ichi Matsuki
Mobara Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

This paper deals with the results of test carried out at the Mobara Works, Hitachi, Ltd. with the purpose in view to see the applicability of the Hitachi Electric Photometer method to small quantitative analysis of Mo in tungsten filament wire.

From the result of the test, it was ascertained that this method could be used successfully for the purpose.

The Hitachi Electric Photometer (EPO A type) is so designed as to combine easy operation and compactness.

【I】 緒 言

日立製作所茂原工場は早くより品質管理を実行し、電球或いは真空管の生産に着々実績をあげている。

品質管理を概念的に標準化作業の完全実施と、標準材料の使用とに二分して考えることが出来よう。標準作業化の問題はここでは考えず標準材料の問題について考えることとする。即ち、当工場が電球或いは真空管製作に使用する材料は種々あり、工場外から購入されたり、当工場で製造されたりしている。

それ等の品位の検査には、材料の種類及び使用目的に従つて検査方法も種々異なるが比較的多く利用されるのは化学分析であろう。従つて分析室が現在取扱っている仕事の主流をなすものは、材料検収のための化学分析であるといつても過言ではない。

品質管理が励行され、その効果が現われ、更に管理水準が向上して行くと、益々、製造現場より高品位の材料が要求されて来る結果となり、微量の不純物の存在が、製品の品質に大きく影響して来ることが判明した場合（材料の粗悪のものを使用したりすると工場の生産を大きく阻害することとなる。）材料の検査を握る化学分析の

方法も、種々改良工夫されて要求せられる精度をあげるよう日夜不斷の努力が払われていることは、製造現場に劣らぬものがある。縁の下の力持ち的存在としてなかなか表面に出て来ない。ここにその一端を発表する機会を得たことは、筆者の最も喜とする所である。

昨年、夏の頃、購入した電球用タングステンフィラメントの品位が低く、タングステンメーカーを調査した所、製造元の製品検査の化学分析法に若干の手違いを発見し、当工場で行われている分析方法を教示指導して、購入品の品位を安定させた事があつた。今それを上述の諸点に思いを致しながらすこし記してみたいと考える次第である。

ここに述べようとする電球用タングステンフィラメントには、精練工程に於ては、T. King⁽¹⁾の報文により不純物はすでに粗タングステン酸中に含まれていて、H₂ガスにより還元され得る金属、即ち、Fe, Cu, Snのようなものは、Mn, Si, Al, Ta及びアルカリ金属の酸化物塩類などと共に普通の化学的純化方法で簡単に分離し得るし、或いは無害な最小限度の量に減じ得る。

そのわけは化学的純化方法に加えて、タングステンは還元後、純タングステンの融点より約150~200°C, 下の高温で処理されるから金属及び、非金属の大抵の不純物

* ** *** 日立製作所茂原工場

は、その蒸気圧の順に蒸発して最も低い蒸気圧を有する Mo や ThO_2 が結局、この場合残溜することになる。

従つて電球用タングステンフィラメント中には Mo は 0.01% 以上含むであろうことが考えられ、かつこの含有率が 0.05% 以上となれば熱フィラメントより蒸発し電球のガラス壁に黒くつき、効率を低下する傾向が大となる。このため Mo の量を測定し、0.05% 以上のフィラメントは不良として日立製作所茂原工場では使用してはいけないことになつている。

Mo の化学分析法としては、Braun⁽¹⁾ が Mo に対する敏感な血赤色を Mo の精密試験に応用するまでは H_2S ガスで Mo を MoS_3 とし沈澱を作つたり、或いは PbMoO_4 なる沈澱を作つたりする重量法が使用されていた。

この重量法では Mo の含有量が 0.01%~0.05% という微量分析には、操作の不便と同時に多量の試料を必要とし、又誤差も大きい結果となる。

硫シアン塩による比色分析法は、微量分析法としては重量法に数段まさつている。しかしその後の研究により Braun 法の Mo の比色定量法が今日まで種々改良されて、今では J. I. S. 法、或いは V. M. S. 法等にまで規定されるに至つた。

筆者等はタングステンフィラメント中の微量 Mo の定量に於て上述の観点から、また工業分析に於ては同一物質を多数回繰返し試料の量を少くして精度を上げ、しかも出来るだけの短時間に分析しなければならないことが多いので、分析の連続化又は自動化、更に小数点以下 2 桁目の数字を問題とする微量分析の要求に答えて日立光電光度計を使用して Mo の比色による定量を行うこととした。

〔II〕 モリブデン比色分析の概要^{(1),(2),(3),(4)}

多量のタングステンの存在に於て、微量のモリブデンの定量法の概要を述べてみよう。

タングステンフィラメントはこれをアルカリ塩として溶解し、タングステンの発色を酒石酸で押え（出来るだけ減殺する目的で）、塩酸の適当量を加えて酸性とし次に硫シアン塩で Mo の 6 価の青い発色を出し、塩化第一錫で還元し、血赤色にするのであつて、この発色をエーテル中に振出し、標準モリブデン溶液の発色とを比較定量するのが、従来 J. I. S. 等に規定してある分析法である。

筆者はこの方法を心におき、光電光度計での分析の方法として標準モリブデン溶液と標準タングステン溶液により、検量線を作成する方法をとり、毎回の分析にはこれらの標準液を使用しないこととした。

検量線を作る目的で次の標準溶液を作つた。

(1) 標準三酸化タングステン溶液の作り方⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾

市販 1 級品のタングステン酸ソーダの結晶を 10g とり 200cc の蒸溜水に溶解する。沸騰まで加熱後、50 cc の濃硝酸を加え、タングステン酸の黄色の沈澱を作る。

この沈澱を遠心分離器を使用して 2,600cc の硝酸含有蒸溜水で傾瀉する。沈澱は 120°C で乾燥する。もし沈澱が深緑色になるときはアルカリの残留であるからさらに傾瀉を繰り返す。かくして出来た沈澱を濃アンモニヤ水に溶解し、完全に溶解するまで加温する。その溶液を濾過した後 1.6 l に稀釈して、硝酸にて再びタングステン酸の黄色沈澱を作り、沈澱を遠心分離器で分け、硝酸含有蒸溜水で 1 回洗滌する。洗滌された沈澱は 120°C で乾燥し、更に残留したアンモニウム塩を飛ばせば黄色の三酸化タングステンが得られる。

この 0.5g を白金るつぼ中に精秤し溶融合剤(Na_2CO_3 : $\text{K}_2\text{CO}_3=1:1$) 4g と硝酸カリ 0.5g を混和し、加熱溶解する。完全に溶解後、冷却、熱蒸溜水で白金るつぼの内容物を 100cc のビーカー中に移し、加温溶解させ冷後 100cc 迄メスフラスコを使用して稀釈する。

(2) 標準三酸化モリブデン溶液の作り方⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾

市販 1 級品パラモリブデン酸アンモン 10g を磁製るつぼに入れ、メッカバーナーで加熱しアンモニアが完全に飛散してから、灼熱すると MoO_3 が蒸発する。この昇華した MoO_3 を 0.04g 精秤し、10% の苛性ソーダ少量で溶解し、稀塩酸を加えてアルカリ度を減殺し僅かにアルカリ度を保つ程度にし、水を加えて全容を 1,000cc とする。

即ちこの 1cc は Mo を 0.0267 mg を含有する。

(3) 比色用試薬の作り方

これは J. I. S. の通りであるが一応述べてみよう。

(A) 酒石酸

日本薬局方酒石酸 100g を蒸溜水 160cc に溶解し濾過する。

(B) 純塩酸

比重 1.18 のものを使用する。

(C) 硫シアン化カリ

市販 1 級品硫シアン化カリ 150g を 350cc の蒸溜水に溶解し、濾過する。

(D) 塩化第一錫

市販 1 級品 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 150g を濃塩酸 100cc, と温蒸溜水 250cc に溶解し、金属錫を 2~3 粒添加した。

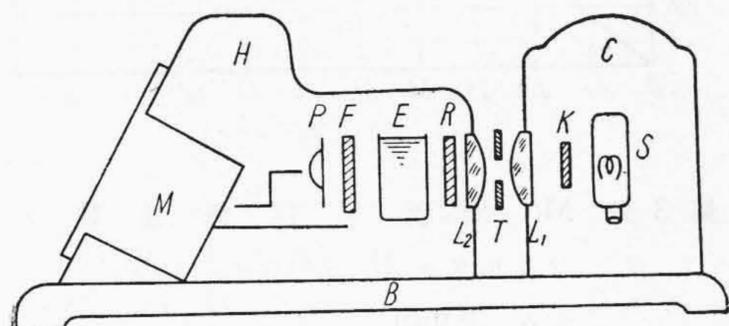
この試薬は毎回調製する⁽²⁾。

(E) 純エーテル

市販エチルエーテルを使用直前、その容積の 1/10 量の硫シアン化カリ及び塩化第一錫を加えて振盪したもの



第1図 日立光電光度計
Fig. 1. The Hitachi Electric Photometer



S: ランプ
T: 絞り
F: フィルター
K: 拡散板
R: 熱線遮断フィルター
P: 光電池
L₁, L₂: レンズ
E: 吸収セル
M: メーター
H:ハウジング
C: チャンバー
B: ベース

第2図 日立光電光度計構造図
Fig. 2. Formation of the Hitachi Electric Photometer

を用いる⁽²⁾。

【Ⅲ】装置の説明^{(8), (9)}

本報告で述べられる絶対比色法とは、あらかじめ標準溶液によつてある波長に対する吸光度 (Extinction) を測定し、濃度と読みとの関係、即ち検量線を求めておくことにより、以後の測定には標準溶液を用いずに測定する方法である。これに使用した装置を光電光度計という。

筆者等が使用した日立光電光度計 EPO-A 型を第1図に示し、その説明図を第2図に示した。

本装置の特長及び性能は次の様である。

(1) 特長

(A) 総合的な特長

1. 作動が正確であつて、高度の精度を有している。
2. 再現性に富み、信頼性が大である。
3. 迅速に測定が出来、試験溶液が少量ですむ。
4. 取扱いが簡単で、熟練を要しない。
5. 測定範囲が大きく、特に微量成分の定量が出来る

(B) 測定上の特長

1. 標準溶液を必要とせず、濃度に相当する目盛即ち吸光度、及び光の通過する割合即ち透過率が直読出来る。従つて眼の疲労がなく、又個人差がない。

2. 暗室を必要とせず、又昼夜の別或いは天候等による室内光線の変化の影響をうけない。
3. 色度を異にする他の着色物質にあまり影響されずに測定出来る。
4. 吸収セル以外の洗滌個所がなく、迅速に試験溶液の交換が出来る。
5. ベールの法則の成立しない場合、或いは時間的にやや着色の変化の激しいものも測定出来る。
6. 定電圧装置により室内燈 A. C. 100 V を電源として使用出来る。

(C) 構造上の特長

1. 吸収セルは無機的に接着されているから、化学的にも機械的にも強じんでありその取扱いが便利なように工夫されている。又出来るだけ少い試験溶液 (2 cc) でも測定出来るようにしてある。
2. 光電池の劣化及び疲労による性能の低下を少なくするようになつている。
3. 吸収セルの前に熱線を遮断するために特殊なフィルターが取り付けられていて、試料液の温度上昇を防止している。
4. メーターの振切れ防止がしてある。
5. 光量の調整 (溶媒とフィルターによる零点調整) には光電池回路の抵抗によらず可変絞りの方式を採用し、光電池の外部負荷抵抗による特性の変化の無いようにしてある。
6. 定電圧装置は入力 ± 10 V の変動に対しメーターの指示は $\pm 1\%$ 未満の性能を有している。

(2) 性能

- 1 定電圧装置
入力 50~60~100 V
出力 10 V, 50 W 電圧変動率 0.3% (入力 ± 10 V)
- 2 光源
10 V 50 W エキサイターランプ
- 3 フィルター
主波長 420 m μ , 520 m μ , 600 m μ , 660 m μ
(最近の型は更に 460 m μ , 500 m μ , 570 m μ が加わり7枚フィルターとなつている)
- 4 吸収セル
層厚 25 mm (容量 15 cc)
10 mm (容量 6 cc)
3.5 mm (容量 2 cc)
- 5 メーター目盛
i. 吸光度 ($-\log T$)
最小 0 最大 ∞ 目盛1分割 0.01
ii. 透過率 (T%)
最小 0% 最大 100% 目盛1分割 1%

[IV] 検量線の作り方^{(8),(9),(10)}

フィルターは B (420 m μ) を使用し、セルは層厚 10 mm を使用する。

2 本のすり合せ栓付き 100 cc の分液漏斗の 1 本に酒石酸 7 cc, 純塩酸 3 cc, 硫シアン化カリ溶液 2 cc, 塩化第一錫溶液 2 cc をビューレットより取り、純エーテル 15 cc を加えてよく振盪する。発生する炭酸ガスを放出し、炭酸ガスの発生がなくなる迄振盪を繰り返し、垂直に保持して分液する。他方の分液漏斗にはホールピペットにより標準タングステン溶液 5 cc 及び標準モリブデン溶液をマイクロビューレットにより一定量とり、前と同じ順序で同量の試薬を入れ、エーテルに Mo の発色を振出す。

2 つのセルの一方に無色のエーテル、他方に Mo の着色したエーテルを入れ、光電光度計のキャリアに入れる。最初、無色のエーテル (即ち溶媒) で絞りを加減して、目盛を $-\log T$ の零点に合わせる。これは光が溶媒を通過してより約 3 分間後に調節した方がよい。

そのまま、次に Mo の発色した着色エーテル (即ち溶液) の $-\log T$ (吸光度) をメーターにより読み、記録する。上述の方法で Mo の標準液を漸次増加して濃度を大にするときは、第 3 図の様な検量線が得られる。

この方法によればメーターの読みの誤差は第 1 表に示すように ± 0.2 目盛の範囲である。即ち同一試料で 1 分間おきに 7 回の測定での最大と最小の読みの差は 0.4 目盛であり、検量線により Mo に換算して 0.0000009 g/cc に当る。

第 1 表 Mo 発色後経過時間と吸光度との関係

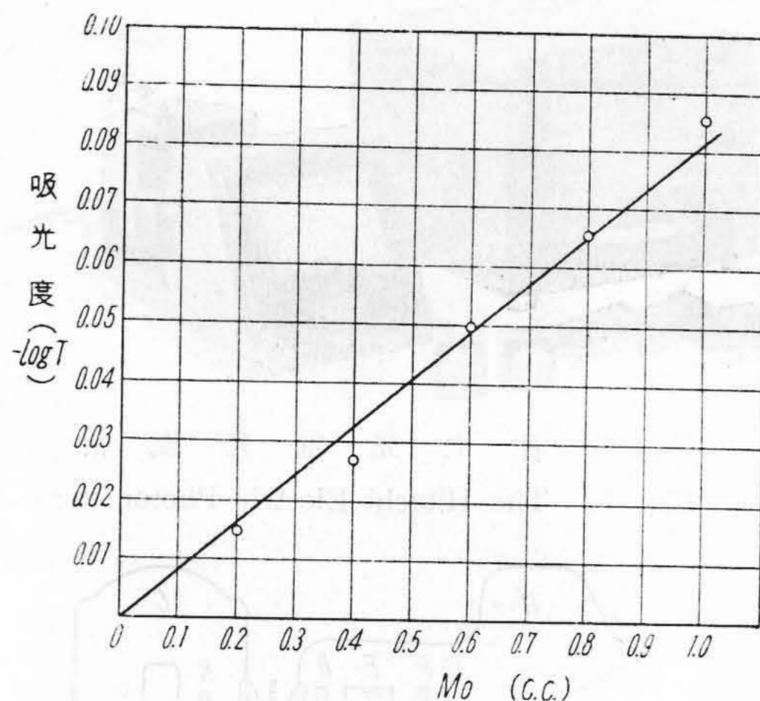
Table 1. Relation between Progress of the Time at Mo Color and Extinction

Mo 発色後の時間 (min)	4	5	6	7	8	9	10
メーターの読み ($-\log T$)	0.016	0.018	0.018	0.020	0.017	0.018	0.018

試料を 0.5 g とするならば、0.01% から 0.05% の Mo 含有の場合に試料中の Mo の量は 0.00005 g から 0.00025 g であり、比色用エーテル 1 cc 中には 0.0000333 g から 0.0001666 g となる。含有量に対する誤差の百分率は 2.7% から 0.5% となり (殆ど問題にするに当らない数字)、十分本分析に使用出来る確信を得た。

[V] 分析操作

電球用タングステンフィラメントを約 0.5 g 小さく捲取り、20% 苛性ソーダ溶液で 5 分間煮沸する。後水道水でよくもみ洗つて、表面の黒鉛を除き、蒸溜水で洗滌



第 3 図 Mo—吸光度関係曲線
フィルター B (420 m μ)
セル 10 mm

Fig. 3. Relation Curve of Mo and Extinction filter B (420 m μ)
cell 10 mm

後アルコール及びエーテルで洗滌、風乾する。

この試料を精秤し別に白金るつぽに溶融合剤 (K_2CO_3 : $Na_2CO_3=1:1$) 約 4g 及び硝酸カリ 0.5g を順に入れ、メッカバーナーで溶融合剤を溶解する。溶融合剤の上に入れた硝酸カリが溶解し始める状態まで行つたら火を取り去り、試料を投入すばやく白金るつぽの蓋をする。

発泡溶解が終つた時、再びガスバーナーで加熱、完全に試料を溶解する。冷後、熱蒸溜水で 100cc のビーカー中に試料を溶かし出し、暫時加熱溶解後、放冷し 100cc に稀釈して試料溶液とする。

2 つのすり合せ栓付分液漏斗の一方に試料溶液 5cc を入れ、両方の分液漏斗にそれぞれ酒石酸 7cc, 純塩酸 3 cc, 硫シアン化カリ 2 cc, 塩化第一錫 2 cc を加え、発生する炭酸ガスを放出する。振盪して出なくなるまで繰返す。後、純エーテル 15cc を両方に加えて振盪し、放置分液後エーテル層を層厚 10mm の 2 つのセルにそれぞれ入れる。

最初、溶媒でメーターの読みを零に合せ、後溶液の吸光度 $-\log T$ をメーターで読み、次式の計算により Mo の含有率を算出する。

計算式

$$\text{Mo}\% = 0.0000267(\text{g}) \times \text{グラフの読み}(\text{cc 数}) \\ \times \frac{100}{5} \times \frac{100}{\text{試料}(\text{g})}$$

分析例

上述の方法で行われた分析中のの一つを第 2 表に示

第2表 分析例

Table 2. Examples of Determination

試料番号	メーターの読み ($-\log T$)	平均との差の絶対値	Mo (%)
1	0.062	0.000	0.08 ₃
2	0.067	0.005	0.08 ₉
3	0.063	0.001	0.08 ₄
4	0.062	0.000	0.08 ₃
5	0.060	0.002	0.07 ₉
6	0.063	0.001	0.08 ₄
7	0.060	0.002	0.07 ₉
平均	0.062	0.002	0.08 ₃

第3表 分析所要時間

Table 3. Required Time for Analysis

分析操作	所要時間 (min)
試料秤量 (上皿天秤)	2~3
洗滌	7~8
風乾	3~4
試整秤量 (化学天秤)	1
溶融	15
溶解	10
試薬添加	5
比色計算	5
Total	48~51

す。同一 100 cc 中の試料液より 5cc 宛取つて行われた 7 回の結果では

Mo 含有率 0.083% ± 0.003%

この結果からも我々の所望する 0.01% より 0.05% という小数点以下 2 桁までの分析値は十分測定出来ることがわかる。尙本分析に要した時間を第3表に示す。

本分析法で特に注意した点を次に述べることとする。

- 100 cc の分液漏斗のすり合せ栓部とストップコックのすり合せ部の洗滌を十分行い、出来るならば温湯を使用すること。筆者は蒸溜器より出る温湯を使用した。
- 光電光度計のセルには溶媒、溶液共に一杯入れ、すり合せガラス板で強く指で圧してエーテルの蒸発を防ぐこと。又セルよりあふれた液は清潔な布又は

濾紙でよく拭き取ること。

- 測定は同一試料⁽¹¹⁾については 3 回行い、3 回の読みの平均をとること。
- 光電光度計の零点を合せる場合は溶媒を標準とし 2~3 分後針が安定してから行うこと。

[V] 結 言

多量のタングステンの存在に於ける微量モリブデンの定量に光電光度計を使用する分析方法を述べた。

工業分析で要求される精度、再現性は問題なく、エーテルの蒸発を筆者が行つた範囲では殆ど無視することが出来た。従来のネスラー比色管やデュボスク比色計に於けるような個人誤差もなく、光電光度計の操作も簡単である。

最近とみに高まりつつある品質管理の一環に化学分析がどのような仕事を行つているかを述べたが、これはその一部分にしかすぎない。

終りに臨み、懇篤なる指導と校閲の労をとられた宮城博士、橋本博士に衷心より拝謝する。なお実験に際し多大の便宜を与えられた分析室各位、描画出版に際し沢田良嘉氏の寄せられた御好意、貴重な文献の貸与、その他の援助を賜つた東京工業大学森谷教授、本社谷口栄二氏に対してここに敬意を表する。

参 考 文 献

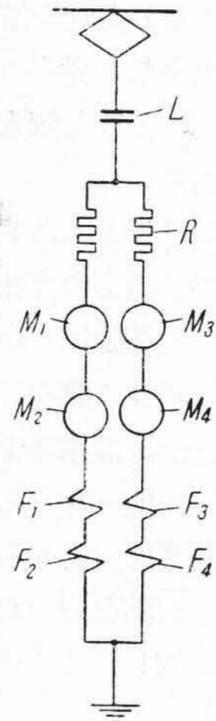
- (1) T. King : J. Fud., Eng., Chem., 15, 350 (1923)
- (2) 黒田和夫 : 特殊試薬による化学分析 112(昭23)
- (3) J. I. S. (H 1401) : 日本工業規格 (案) 金属タングステン分析法 (1950)
- (4) V. M. S. 19(5-12) : 真空管材料規格、金属タングステン分析法
- (5) 森元七 : 高等化学深論 III. (B), 783~784(昭15)
- (6) 電化誌 18 154 (昭 25-3)
- (7) Archibald : Pseparation of pure inorganic substances 288 (1932)
- (8) 日立光電光度計、取扱説明書
- (9) 日立光電光度計、金属分析編
- (10) 日立製作所 : 光電光度計による金属の絶対比色法
- (11) Rune Hedin: Handlingar No. 8 Colorimetric methods for Rapid Analysis 15

特許第 194110 号

平 田 憲 一

電 氣 車 保 護 方 式

カム軸制御器を備えた二輛以上の電動車を連結して総括制御する電動列車に於いて、或る電動車のカム軸駆動装置が何等かの原因により動作不能に陥りカム軸が並列ノッチに於いて停止することがある。この場合、**第1図**に示す主回路つなぎに於いて、 M_1, M_2, M_3, M_4 の残留磁気による発生電圧をそれぞれ er_1, er_2, er_3, er_4 とすれば、これらは必ずしも同一でないから、若し $er_1+er_2 > er_3+er_4$ と仮定し、並列回路の抵抗を R とし、故障電動車の逆転器を転換することなく、他の電動車で逆方向に牽引したとすれば、 M_1, M_2 の残留磁気による発生電圧は M_3, M_4 のそれに



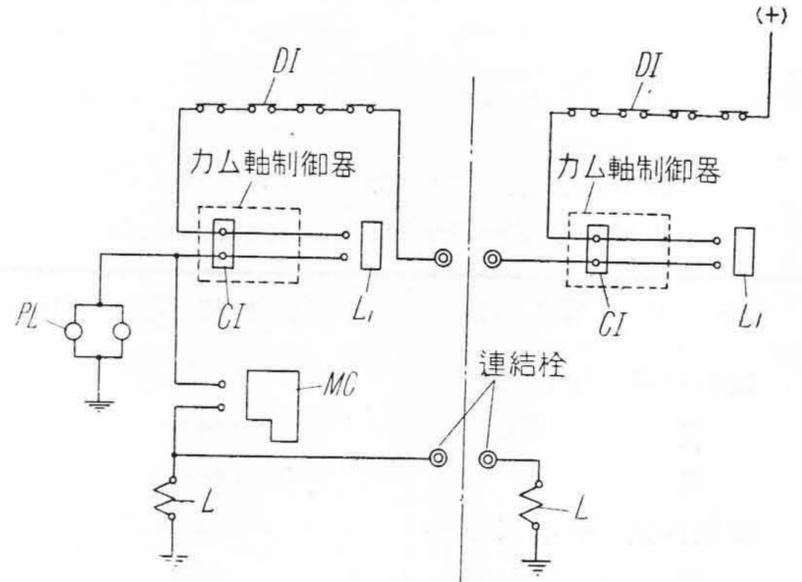
第 1 図

に打勝ち $I = \frac{(er_1+er_2)-(er_3+er_4)}{R}$ なる横流が並列回路に流れることになる。然るときは er_1+er_2 は増強されると共に、 er_3+er_4 の極性は転換して

$$I = \frac{(er_1+er_2)+(er_3+er_4)}{R}$$

となり、横流 I は急激

に増大して主回路の機器を焼損する虞れがある。なお $er_1+er_2 < er_3+er_4$ のときは横流の方向が逆となり上記と同様の虞れがある。本発明は制御回路の連結線を増加することなく簡単に前記不都合を防止したもので**第2図**に示すように、戸閉装置連動 DI に直列にカム軸制御器連動 CI を設け、全電動車の扉が全閉し、且全電動車の



第 2 図

カム軸が全部切位置又は直列ノッチにあるときのみ、主幹制御器 MC の起動操作を有効にしたことを特徴とするものである。即ち同図に於て全電動車の扉が全閉し、カム軸が全部切位置又は直列ノッチにあれば、 DI, CI が閉路し、運転手知らせ灯 PL が点灯し、発車して差支えないことを表示すると共に MC の電源が生じる。若し何等かの原因により何れかの電動車のカム軸が並列ノッチに停止しているときは、その電動車の CI が閉じないから MC の電源が開いており発車不能となる。かくて運転手は故障電動車のあることを知ることができるから、その電動車の主電動機開放その他の処置を取り得る。故に故障電動車の存在を知らないで、これを逆方向に牽引し横流発生により機器を焼損する不都合を未然に防止できる。(滑川)

