

ケーブル用鉛地金中の不純物比色分析法 (第1報)

—銀, ビスマス及び砒素の定量法—

下山田富保* 橘 栄一** 古渡賢助***

Colorimetric Determination of Impurities in Commercial Lead of Cable (Part 1)

—The Quantitative Analysis of Ag, Bi and As—

By Tomiyasu Shimoyamada and Eiichi Tachibana
Hitachi Wire Works, Hitachi, Ltd.

Kensuke Kowatari
Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Abstract

The writers have devoted to the search for a rapid and accurate method for the determination of micro-quantities of Ag, Bi and As contained in commercial lead using Hitachi Photoelectric Filter and Spectro Photometers for analysis.

For the colouring of the above they had recourse to P-Dimethylaminobenzlidenerhodamine method, Thiourea method, and Hetropolymolybdenum Blue method respectively for Ag, Bi and As.

The stress was placed in their study on the effect of the following variables on the colouring or the stability of colour: Acidity, reagent concentration, temperature of colour developer, and interfering metal ions.

Based on the results obtained the writers have determined some procedures for the analysis which they assure provide a good agreement with the JIS method. The operation furthermore required 8 to 11 minutes for the analysis of Ag, 7 to 10 minutes for Bi and 33 to 37 minutes for As.

〔I〕 緒 言

ケーブル被覆用材料としての非金属材料に関する研究は現在種々の材料に就いて行われているが、現在のところ国内に於ては唯一といつて良い程に鉛が用いられ、適当な環境で使用することによつて著るしく寿命の長いことが知られている。しかし実際にはケーブル鉛被に種々の障害が発生し、その対策が重要問題となつてゐることは周知の通りである。

ケーブル鉛被中の異種金属すなわち不純物は結晶粒間に析出するが(特に適当な元素を含有させると結晶粒相互の接着が強まり、疲労破壊に対する抵抗が大きくなる)

鉛被が溶液に接触していると、この不純物が局部電池を形成し易くなり、穿孔性の侵蝕を生ずるようになるといわれている。

従つてある種の元素を添加して耐蝕性を高めようとする研究も従来から行われてはいるが未だ決定的な結論は得られず⁽¹⁾⁽²⁾、今のところ純鉛のケーブル被覆が最も耐蝕性が大であるという見解に傾いてゐるようである。

以上のように鉛被の化学成分はケーブルの寿命に深い関係がある日本標準規格(JIS H 2105, 1950)によれば鉛被に使用する鉛地金は第三種以上と規定されておるのでケーブルの製造に当つては、特に鉛地金の管理が重要であり、分析の迅速化に強い関心が払われなければならない。こゝに筆者等は現行のJIS法⁽³⁾によつては多量の試料を必要とし、時間と労力も実際作業に満足できないの

* ** 日立製作所日立電線工場

*** 日立製作所日立研究所

でこの不便を軽減し能率化するため日立製光電比色計を用い研究した結果、迅速且つ精度に於ても JIS 法に遜色のない分析方法を確立することができたので本報告にはまず銀、ビスマス、砒素の 3 元素の迅速分析法を報告して見たい。

〔II〕 装 置 と 試 薬

(1) 装 置

日立製フィルタ光電光度計 (EPO-B 型) 及び日立分光光電光度計 (EPB-U 型) を使用した。装置の説明に就いては今迄にもかなり多くの報告⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾があるので省略する。

(2) 鉛地金中の不純分

ケーブル鉛被に使用する鉛地金は JIS H 2105 (1950) の第 3 種以上で許容される不純分は第 1 表に示すように 7 元素を規定されている。

[備考] 地金純分の百分率は不純分の総計を 100 から差引いて求め小数点以下第 2 位迄とし第 3 位以下を切り捨てる。

(3) 標準液及び試薬の調整

(A) 標準液の調整

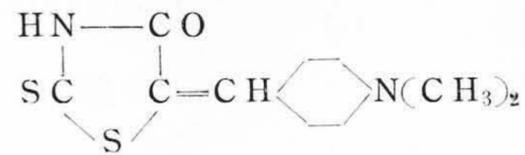
Ag, Bi, As 等の標準液の作り方は各項に於ても説明するが、こゝには共存イオンの影響を検定するため使用する標準液の調整法を一括して第 2 表に示す。

(B) 発色試薬の調整

a. 銀 試 薬

パラチメチルアミノベンザルロダニン (以下ロダニン

と略す) 20 mg を 100 cc のアルコールに溶解する。これは長く保存しても差支えない。



b. ビスマス試薬

チオ尿素 CS (NH₂)₂ 12.5 g を H₂O 200 cc に溶解し、濾過後定容 250 cc にうすめる。本液は新鮮なものを使用する⁽⁵⁾。

c. 砒素試薬

(i) モリブデン酸アンモニウム (0.01%)

モリブデン酸アンモニウム (NH₄)₆MO₇O₂₄·4H₂O の 1 g を水に溶解し 1 l にうすめる。

(ii) 硫酸ヒドラジン (0.0015%)

硫酸ヒドラジン 0.15 g を水に溶解し 1 l にうすめる。

〔III〕 銀 の 定 量

Ag の発色試薬には Sandell⁽⁷⁾ 及び Snell⁽⁸⁾ 等が述べておるようにヂチゾンとロダニン等がある。ヂチゾン法は、Pb, Bi, Cu, Sn, Zn 等に干渉されるため鉛地金の比色には応用できないと考えられたので、ロダニン—銀による比色が応用できるかどうかを検討することにした。このロダニンに就いては最初に Feigl⁽⁹⁾ が定性分析に用い、ついで Schocnover が定量分析に応用し、最近では Sandell—Nevemayer⁽¹¹⁾ が硫化物及び植物灰分中の銀の比色定量に応用発表されたもので、銀塩の硝酸性液にて発色させて比色定量する方法である。

第 1 表 鉛 地 金 成 分 (JIS)

Table 1. Chemical Composition of Commercial Lead

種 別	化 学 成 分 (%)							
	Pb	Ag	Cu	As	Sb+Sn	Zn	Fe	Bi
特 種	99.99 以上	0.002 以下	0.005 以下					
1 種	99.97 以上	0.002 以下	0.003 以下	0.002 以下	0.002 以下	0.002 以下	0.004 以下	0.010 以下
2 種	99.95 以上	0.002 以下	0.005 以下	0.005 以下	0.002 以下	0.002 以下	0.005 以下	0.050 以下
3 種	99.90 以上	0.004 以下	0.010 以下	0.010 以下	0.015 以下	0.015 以下	0.010 以下	0.100 以下

第 2 表 標 準 溶 液 の 調 製

Table 2. Preparation of Standard Solutions

種 別	調 製 法	相 当 量
Ag	AgNO ₃ 1.5 g を溶かして 1 l にうすめる。	1 mgAg
Bi	金属ビスマス 0.1 g を HNO ₃ (1:1) 10 cc に分解し 10 cc にうすめる。	1 mgBi
As	AS ₂ O ₃ の 1.32 g を 10% NaOH 10 cc で分解しうすめて稀硫酸にて中性としてのち 1 l にうすめる。	0.1 mgAS
Cu	電解銅 0.1 g を HNO ₃ (1:1) 10 cc に分解し 1 l にうすめる。	0.1 mgCu
Sb	SbCl ₃ 0.19 g を HCl (1:18) 10 cc に溶解し 100 cc にうすめる。	1 mgSb
Sn	金属錫 1 g を HCl (1:1) 300 cc に分解し KClO ₃ 0.05~0.19 g を添加して 1 l にうすめる。	1 mgSn
Zn	金属亜鉛 0.1 g を HNO ₃ (1:1) 10 cc に分解し 100 cc にうすめる。	1 mgZn
Fe	電解鉄 0.1 g を HCl (1:1) 10 cc に分解し 100 cc にうすめる。	1 mgFe

(1) 分析操作

試料 1g をコニカルビーカー (容量 300 cc) にはかりとり、 HNO_3 (1:3) 15cc に分解硝酸鉛の析出する迄加熱する。冷却後析出した塩類に H_2O を加えて溶解し、メスフラスコ (容量 100 cc) に移し、 H_2O で約 70 cc にうすめる。つぎにロダニン (200 mg/100 cc アルコール) 10 cc を加えて H_2O で定容とし、 $15^\circ\sim 20^\circ\text{C}$ に於て対照液に H_2O を用いて光電比色 (フィルタ No. 50 液槽 1cm) しメータの読みから検量線によつて Ag の百分率を算出する。

(2) 検量線の作成

Ag 標準液(*)を 1.0~6.0 cc はかりとり、メルク製金属鉛 1g と HNO_3 (1:3) 15cc を加えて加熱分解し、以下本文に従つて操作し、この結果は第1図に示す通りである。

(3) 分析操作諸条件の決定

(A) 硝酸濃度の影響

Ag 標準液 2cc (0.04 mgAg) と試薬 10 cc をメスフラスコ (容量 100 cc) にはかりとり、最終液量にて酸濃度が 0.1~0.5 N になるように酸濃度を調節し、つぎに H_2O に対する吸光度 (フィルタ No. 50 液槽 1cm) を測定した。この結果は第2図に示すように HNO_3 濃度によつて呈色が異なるが、0.25 N~0.35 N で同一呈色であり、約 0.3 N に於てベールの法則に従っている。これらのことから酸の濃度は 0.3 N 附近に決定した。Sandell⁽¹¹⁾ などの採用している 0.05 N では赤色沈澱を生ずるので適当でない。

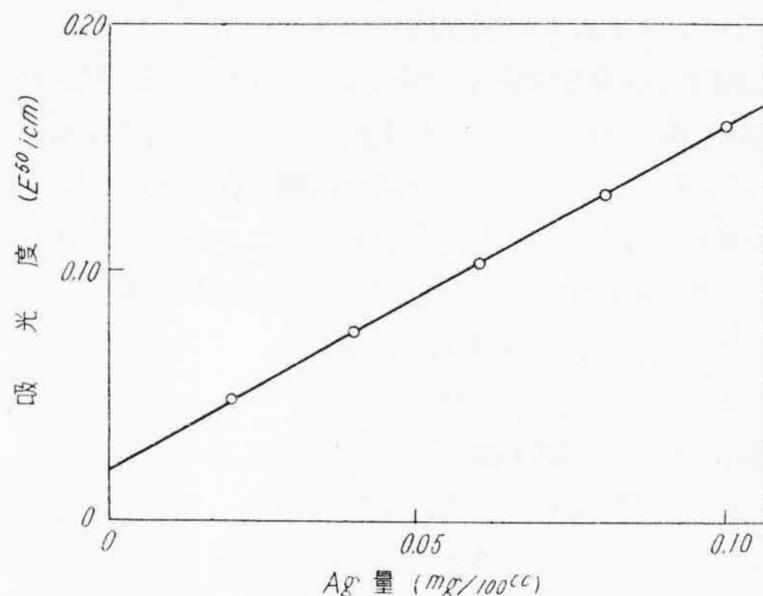
(B) 試薬添加量の影響

酸濃度を 0.3 N に一定としてロダニン 20 mg にアルコール 100 cc に溶かした試薬の添加量を変え、0.04 mg~0.10 mgAg (標準液 2~5 cc) の各濃度に就いて吸光度を測定し、試薬量の影響を調べた。その結果はいずれの場合も試薬の増加にともない呈色が漸次濃厚となり 10 cc 以上で一定した値を示した。以上の結果から試薬添加量は 0.02% 溶液を最適とした。

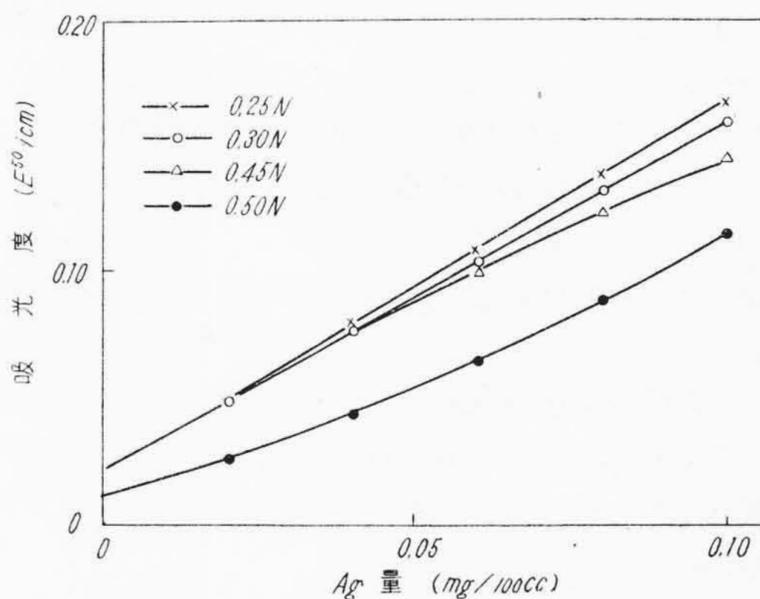
(C) 測定温度の影響

Ag 標準液一定量とり、分析操作と同様に処理し、液温 $10\sim 25^\circ\text{C}$ に於て吸光度を測定してロダニンの Ag に対する発色が温度によつて影響される程度を確めた。その結果 $15\sim 20^\circ\text{C}$ で一定の発色を示し、これより低くてもまた高い場合も呈色は不安定であつた。このことから測定液温は $15\sim 20^\circ\text{C}$ に保たなければならない。なおこの温度は Sandell⁽⁷⁾ と同様である。

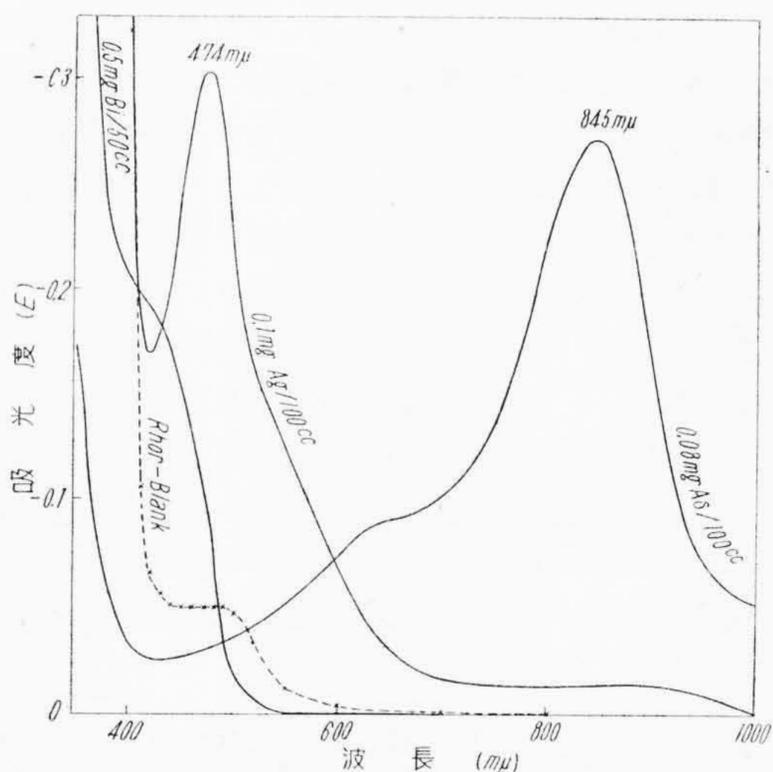
* Ag 標準液は AgNO_3 0.032g を H_2O により溶解して 1 l にうすめる。1 cc \equiv 0.02 mgAg



第1図 銀定量の検量線
Fig. 1. Calibration Curve for Ag Determination



第2図 硝酸濃度の及ぼす呈色の強さ
Fig. 2. Effect of Acidity (HNO_3) on Color Intensity of Ag-P-Dimethylaminobenzylidenerhodamine



第3図 Ag, Bi 及び As の吸収曲線
Fig. 3. Absorption Curves of Ag, Bi and As Observed with Hitachi Photo-Electric Spectrophotometer

(D) フィルタの選び出し

酸濃度, 試薬添加量が決定し定量呈色が定まつたので, 2 種の Ag 濃度に就いて分光特性を求め使用フィルタを選定することにした。その結果は第 3 図に示すように 475 m μ 附近に最高吸光度を示すので, 使用フィルタは No. 50 (505 m μ) が適当である。なお Sandell⁽⁷⁾ などは 495 m μ の波長を選んでいる。

(E) 共存元素の影響

JIS 成分規格第 1 表に示す共存 7 元素が銀-ロダニンの呈色に影響するかどうかを知るため, これ等元素の一定量を含んだ溶液に Ag 標準液の一定量を加え分析操作と同様に処理して発色させ, その吸光度と Ag 標準液だけの吸光度と比較した。その結果 Bi は 5 mg/100 cc まで, As, Zn, Sn, Sb, Fe, Cu などは 0.5 mg/100 cc 迄の共存では影響されないことを知った。したがって鉛地金中の不純分として共存するすべての元素の干渉はないものといえる。また Pb の影響はメルク製純鉛を用いて実験したが, もちろんその影響を認めなかつた。

(F) 呈色の安定性

銀-ロダニンの呈色反応は試薬添加後ただちに現われるが安定時間が比較的短かいようなので, 発色後の着色状態を 5 種の Ag 濃度に就いて実験しその限界を確かめた。その結果, 発色後 15 分以内に測定すれば一定の吸光度を示し, それ以上経過すると次第に着色することを明らかにした。

[IV] ビスマスの定量

ビスマスの比色法には, ヨード法, ギチゾン法, チオ尿素法その他十数種の方法が知られている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。これらのうち鉛地金に属する方法としてヨード法が JIS⁽³⁾ に新たに採用され, また ASTM 法に於てはチオ尿素⁽¹⁵⁾が臨時規格として載っている。このうちヨード法及びギチゾン法は, 試料 100 g を用い長時間で且つ煩雑な分離操作を経なければならぬが, チオ尿素法はこれを必要としないので鉛地金の分析法として優れているように思われる。しかしチオ尿素法に就いての基礎実験に関する報文は意外に少く Anal chem 紙にも見出せない位なので, 筆者等は, ビスマス-チオ尿素の黄色呈色条件に就いて研究した結果, 発色試薬, 添加量, 発色温度などいづれにも左右され一定値を得る範囲がきわめて狭いが, 定量条件を適確におさえることにより所要時間も 10 分以内に短縮し得ることを見出した。

* 試料採取量は Bi 含量によつて 0.5 または 2 g をはかる。この場合には分解 HNO₃(1:9) は 20 cc または 35 cc を用いる。

** 試料分解後, 沈澱を生じたときは無機フィルタでこしわけ⁽¹²⁾。

*** Bi 含量が 0.01 mg 以下のときは 25 cc として測

(1) 分析操作

試料 1 g をコニカルビーカ (容量 300 cc) にはかりとり, これに HNO₃(1:9) 25 cc* に加熱分解し NO₂ ガスを追出し**冷却後メスフラスコ (容量 50 cc)*** に移して H₂O で 35 cc にうすめる。次にチオ尿素 (5%) 10 \pm 0.5 cc を加え H₂O で定容とし対照液に H₂O を用いて光電比色 (フィルタ No. 43 液槽 1 cm)**** し, メータの読みから検量線によつて Bi の百分率を算出する。

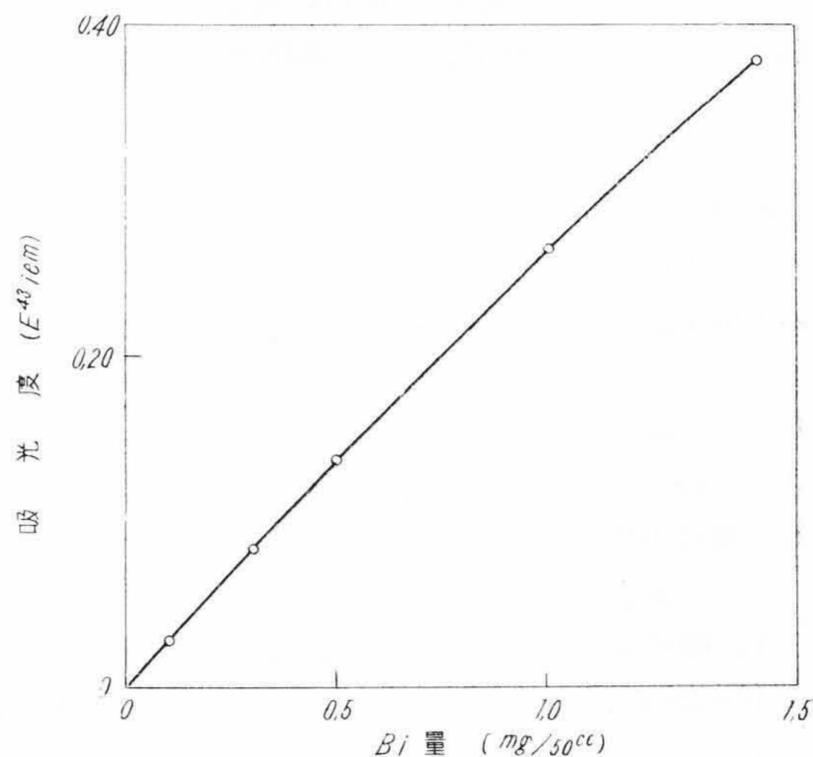
(2) 検量線の作成

コニカルビーカ (容量 300 cc) に Bi 標準液⁽¹⁶⁾ (1 cc \equiv 0.1 mg Bi) を 1.0~20.0 cc にはかりとり, 低温で分解しちようど蒸発乾固させた後, Pb 1 g と HNO₃(1:9) 25 cc とを加えて加熱分解し以下本文に従つて操作し光電比色 (フィルタ No. 43 液槽 1 cm) とした。その結果を第 4 図に示す。

(3) 分析操作諸条件の決定

(A) 硝酸濃度の影響

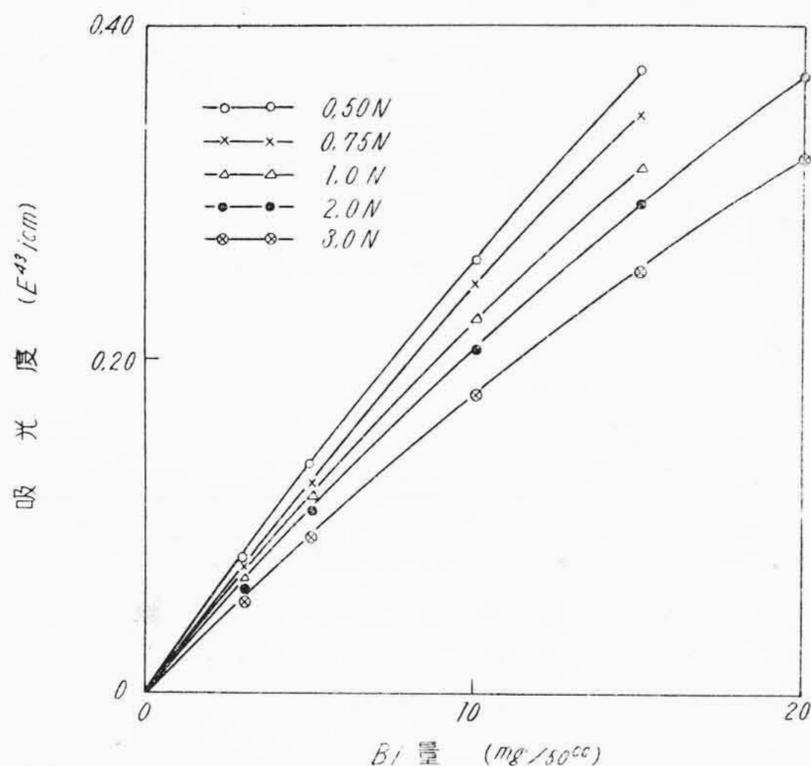
チオ尿素による発色は H₂SO₄ 酸性^{(17)~(19)} と HNO₃ 酸性⁽²⁰⁾ の場合とがあるが, 鉛を溶解するには稀 HNO₃ が適しているので HNO₃ を選び酸濃度の影響を実験した。すなわち Bi 標準液 0.1~2 mg 相当量をはかりとり, 最終 HNO₃ 濃度が 0.5~3 N になるようにして約 35 cc に希釈し, 試薬 10 cc を添加後定容 50 cc として H₂O に対する吸光度 (フィルタ No. 43 液槽 1 cm) を測定した。



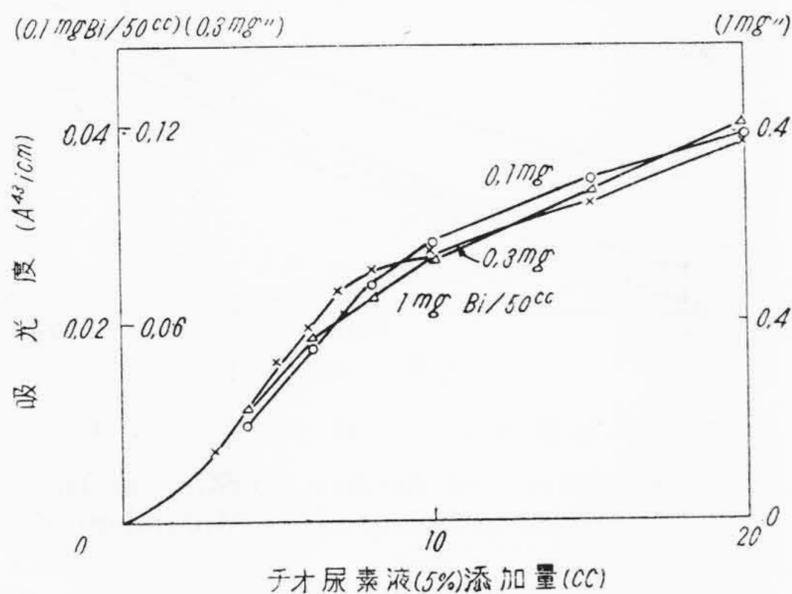
第 4 図 ビスマス定量の検量線
Fig. 4. Calibration Curve for Bi Determination

定するがよい。この場合にはチオ尿素液の添加量及び遊離 HNO₃ 濃度を調節することが必要である。

**** 発色温度は 15~30°C であつて, しかも検量曲線を作成した温度と $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内で測定しなければならない。



第5図 硝酸濃度の及ぼす呈色の強さ
Fig. 5. Effect of Acidity (HNO₃) on Color Intensity of Bi-Thiourea



第6図 チオ尿素添加量と呈色の変化
Fig. 6. Relation between the Quantity Thiourea and Extinction

結果は第5図のように HNO₃ 濃度を変えればその呈色も連続的に変化し HNO₃ 濃度が増すことがわかる。しかし Sb, Bi 等の加水分解を考慮して 0.5 N 前後が最適と決めた。

(B) 試薬添加量の影響

チオ尿素の添加量は実験者によつてまちまちで最終液量 50 cc 中に換算して 0.5~3 g の範囲⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾にあり、試薬濃度は 5~10% 液が用いられている。ASTM⁽¹⁵⁾には Bi の呈色はチオ尿素の量により変化することが記載されているので、この点を HNO₃ 濃度を 0.5 N に一定し、3 種の Bi 濃度に就いてチオ尿素添加量を変えて分析操作と同様に吸光度を測定した。チオ尿素の濃度は 10% 液にすると常温で飽和析出し易いので 5% 液とした。

結果は第6図に示すようにチオ尿素の量が増加するに伴い呈色は漸次濃厚になる。しかも Bi 量と関係なくその傾向が同一であることは一般金属の場合と異つており、Bi との化合物が一定の示性式で示されない理由もこの辺にあるようである。すなわちチオ尿素の濃度によつて呈色が決定されるので、実際の分析操作に当つて呈色させてから多量の H₂O でうすめて測定値を何倍かにする方法はとれないことに特に注意しなければならない。従つて試薬添加量の決定は

- (i) 前項(1)の実験で 5% 試薬 10 cc を用いて殆どベールの法則に従う結果を得たこと。
- (ii) 添加量約 8 cc 附近から勾配が 0.5 cc に対し約 2% の Bi 濃度の増加しか示さないことから ±0.5 cc 以内の正確さで 10 cc 以上添加すれば定量的であると解釈できること。

等の理由から以上の実験の範囲では、Bi 量にかゝらずチオ尿素をその 5% ±0.5 cc の正確さで添加することに定めた。

(C) 測定温度の影響

ASTM 法に於ては、温度を ±1°C で測定するだけでどの範囲か明らかでない。また Mahr⁽²⁰⁾ は 12~26°C、Groshein-Kroysko⁽¹⁸⁾ は 15~30°C で一定であると述べている。これらのことから温度の影響は少ないと思われる。筆者等の実験によると 15°C 以下ではやゝ不安定であり、15~30°C の範囲で一定した呈色が得られるが、この温度範囲でも幾分温度上昇と共に褪色する傾向が認められたので、この温度内でしかも ±3°C で測定することが望ましい。

(D) 共存イオンの影響

ASTM 法⁽¹⁵⁾には Se, Te にさえ注意して指定する波長で測定すれば妨害元素は皆無とされているが、7 元素(第1表)に就いて確めた結果、Ag, Cu, As, Sb, Sn, Zn 等は 10 mg/50 cc, Fe は 1 mg/50 cc の共存を無視することができる。ただ Sb は 10 mg 以上になると Bi と類似の呈色をするが、この妨害を防ぐには NaF 0.5 g 程度添加すればよい⁽¹²⁾。また Fe との反応は時間と共に褪色する不安定な反応であるが、試薬添加後、約 3 分以内なら 1 mg まで、約 10 分なら 5 mg まで無視出来る。特に Fe の妨害を防ぐ必要があれば硫酸ヒドラジン 0.1 g を添加して煮沸し Fe を還元すればよい⁽¹²⁾⁽²¹⁾。Pb の影響はカールバム製金属鉛に就いて実験したが妨害呈色は認めなかつた。

(E) 呈色の安定性

ビスマシューチオ尿素の呈色反応は試薬添加後、ただちに反応⁽¹²⁾し少くとも 1 時間安定である⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾といわれているが、3 種の Bi 濃度に就いて実験の結果、10 時間まで

なら 2% 以内の誤差であり無視して差支えない。20 時間を経過すると S を遊離する⁽¹²⁾ためか白濁を生じ、見掛上高値を示すようになるので 1 時間以内に測定しなければならない。

(F) フィルタの選び出し

Bi 濃度 (0.5 mgBi) に就いて分光特性を求めた結果、第 3 図に示すように短波長部に吸収があるので、フィルタ光度計 No. 43 (430 m μ) を用いればよい。

〔V〕砒素の定量

As 定量の一般的方法は蒸溜法で、鉛地金中の場合もこの方法が JIS 法に採用されている。しかし蒸溜法は迅速性が欠けているのでこれに代る比色法が種々検討されており、特にヘテロポリ青による比色法^{(22)~(29)}が研究されている。

この方法は As^{+5} がモリブデン酸塩と異性モリブデン砒酸をつくり、これを還元していわゆるモリブデン青に発色させることに基づくのであつて、Marris 等は⁽²⁴⁾、還元剤に硫酸ヒドラジンを用いて臨床的実験を行つている。

以下このモリブデン酸—硫酸ヒドラジンによる方法を鉛地金に応用した結果、精度において JIS 法に遜色なく、迅速度は従来の 3~4 日に対し 40 分以内に短縮できた。

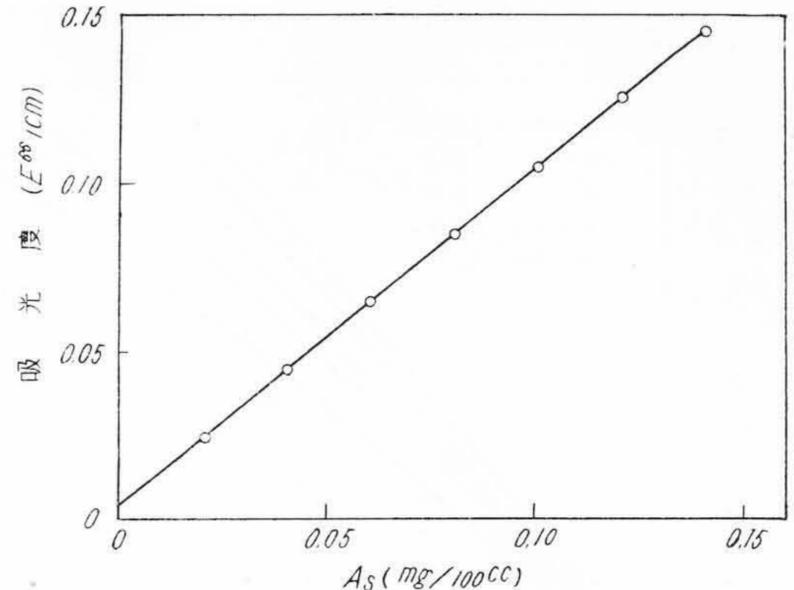
(1) 分析操作

試料 1 g をビーカー(容量 100 cc)にはかりとり、 H_2SO_4 (比重 1.84) 2 cc に加熱分解し、冷却後、注意しながら少量の H_2O でメスフラスコ(容量 100 cc)にこしわけ。不溶性の $PbSO_4$ は十分温水で洗浄した後定容 100 cc とする。これから 50 cc をビーカー(容量 100 cc)にわかちとり、Br 水 2~3 滴を加えて酸化し、余分の Br_2 を加熱して追出した後、メスフラスコ(容量 100 cc)に移す。つぎにモリブデン酸アンモニウム液 (0.01%) 25 cc と硫酸ヒドラジン液 (0.0015%) 15 cc を加え、約 90 cc にうすめ湯浴中に 15 分間加熱して発色させる。冷却後 H_2O で定容とし、対照液に H_2O を用いて比色(フィルタ No. 66 液槽 1 cm) しメータの読みから検量線によつて As 百分率を算出する。

(2) 検量線の作成

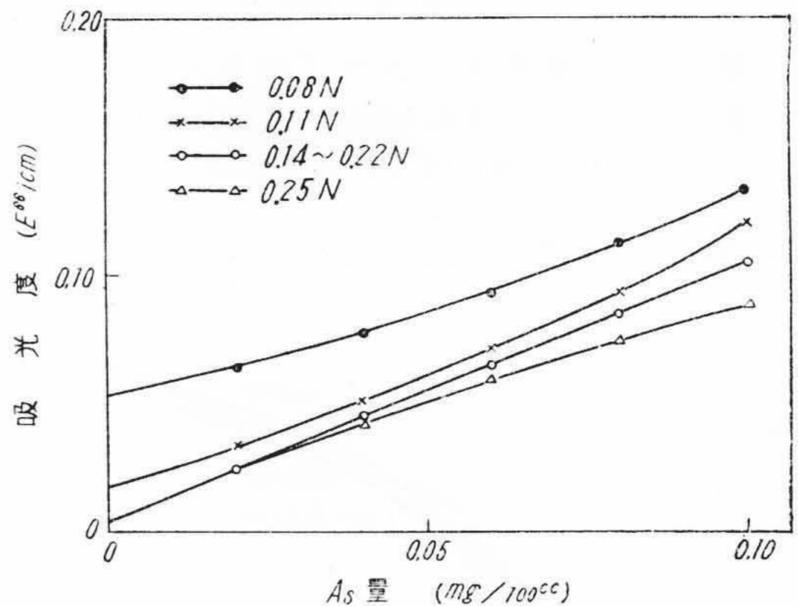
メスフラスコ(容量 100 cc)に 0.5 cc の H_2SO_4 と As 標準溶液*の 1.0~14.0 cc をはかりとり、モリブデン酸アンモニウム (0.01%) 25 cc と硫酸ヒドラジン (0.0015%) 15 cc を添加し以下本文に従つて操作し光電比色した。この結果を図示すると第 7 図のような検量線が得られる。

* As 標準液は As_2O_3 0.0132 g を 5% の NaOH 10 cc に溶かし 1 l にうすめる。1 cc \equiv 0.01 mgAs



第 7 図 砒素定量の検量線

Fig. 7. Calibration Curve for As Determination



第 8 図 硫酸濃度に及ぼす呈色の強さ

Fig. 8. Effect of Acidity (H_2SO_4) on the Color Intensity of As-Molybdenum Blue

(3) 分析操作諸条件の決定

(A) 硫酸濃度の影響

砒素モリブデン酸アンモニウムの発色が最も安定とされている硫酸を選び、硫酸濃度に就いて実験した。

As 標準液 0.01~0.10 mg 相当量をはかりとり、モリブデン酸アンモニウム (0.01%) 25 cc 及び硫酸ヒドラジン (0.0015%) 15 cc を加えこれに H_2SO_4 (比重 1.84) 0.1~1.0 cc (最終濃度 0.04~0.4 N) を加え全容 90 cc とし、以下本文に準じて操作した。結果は第 8 図に見るように硫酸濃度は極めて狭い範囲内に於てのみ安定であつた。すなわち 0.4~0.6 cc (0.14~0.22 N) でベールの法則が成立するが、0.3 cc (0.11 N) 以下になると呈色を増し、0.7 cc (0.25 N) 以上では減少することを知つた。従つて最適酸濃度として 0.5 cc (0.2 N) を選ばなければならない。

(B) 試薬添加量の影響

いわゆるモリブデン青の呈色はモリブデン酸アンモニ

ウムと還元剤である硫酸ヒドラジンの濃度及びその添加量によつて影響され、また試料中の As の含有量によつても濃度及び添加量も調節しなければならないといわれているが^{(9)~(13)}、ここでは鉛地金中の As 含有程度の場合の As 標準液 0.02~0.10 mg/100 cc の5種類に就いて硫酸濃度を 0.5 cc (0.2 N) とした場合、モリブデン酸アンモニウム、及び硫酸ヒドラジン試薬の添加量の影響を求めた。

この結果、モリブデン酸アンモニウム (0.01%) の添加量は 20 cc 附近から安定な呈色を示し、30 cc 以上になると空実験でも呈色するので 25 cc を最適とした。同様に硫酸ヒドラジン (0.0015%) は 10~20 cc で安定した呈色を示すので 15 cc を適量とした。

(C) 温度の影響

発色温度に就いて岡田氏⁽²⁸⁾は 70°C に 30 分、その他^{(23)(25)~(27)}は 80°C、沸騰水中に 10~15 分間加温することを最適としている。筆者等は 60~100°C に就いて実験して確めた結果、安定するのは 90°C 以上であつた。したがつて発色温度は操作上からも沸騰湯浴にて 15 分間を最適条件とした。

(D) フィルタの選び出し

Magnuson⁽²⁵⁾は 690 m μ 、Sultzaberger⁽²⁶⁾は 525~567 m μ Sandell は 700 m μ とそれぞれの波長を用いているが、分光特性を求めて見ると第 3 図のようで 845 m μ 附近に最高吸収があることがわかつた。このことから一般フィルタ光電光度計では赤色を使用すればよいことを知つた。

(E) 共存元素の影響

モリブデン酸化合物を還元する一連の比色法は、P 及び Si などの定量にも応用されているので、これらの元素の共存は避けねばならない。しかし鉛地金中の共存元素の含有量は、総て第 3 表に示す共存を許される実験結果より少ないので明らかに問題にならない。

(F) 呈色の安定性

この呈色は比較的安定とされているが、試薬添加後の安定性を測定して見た。結果は第 4 表のように 20 時間経過後も殆ど変化しないことを確めた。

第 3 表 共存イオンの許容範囲

Table 3. Ranges of Concentration of Metal Ions in Present

元 素	許 容 範 囲	干 渉 状 態
Bi	10 mg/100 cc	20 mg 以上より着色反応を示す
Fe	1 mg	3 mg より減色反応を示す
Cu	0.5 mg	1 mg より減色反応を示す
Zn	2.0 mg	25 mg より減色反応を示す
Ag	0.5 mg	1 mg より白濁を生ずる
Sb	1 mg	10 mg より白濁を生ずる
Sn	5 mg	10 mg より白色沈澱を生ずる

[VI] 定 量 結 果

(1) 実際試料の分析値

以上の実験によつて決定した分析操作に従い、数種の試料に就いて分析を行つた結果を JIS 法と比較すると第 5 表(次頁参照)のように精度に於ても JIS 法に遜色ないことを示している。

(2) 所要時間

各操作に分けて分析所要時間を第 6 表に示したが、JIS 法に較べて迅速な分析法であることを示す。

[VII] 結 言

日立フィルタ光電光度計 (EPO-B 型) 及び日立分光光電光度計を用い、鉛地金中の銀、ビスマス、砒素の迅速比色分析法に就いて実験し、分析操作の最適諸条件を見出した。要約すると次のようになる。

(1) 銀の定量

(A) 銀-パラジメチルアミノベンザルロダニンによる呈色は硝酸濃度によつて変化し、濃度は約 0.3 N が適している。

(B) 試薬添加量は 0.02% 溶液 10 cc が適している。

(C) 発色温度は 15~20°C で安定であり一定値が得られる。

(D) 放置時間による安定性は比較的小さく 15 分以内に測定することが必要である。

(E) 硝酸酸性液中において Sb, Cu, Fe は殆ど無視できる。

第 4 表 呈 色 安 定 度

Table 4. Stability of Color

砒 素 量 (mg)	呈 色 経 過 時 間 (hr)						
	0.25	0.5	1	2	3	10	20
0.02	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.024	0.025
0.04	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.046
0.06	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.064	0.066
0.08	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085
0.10	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.100	0.101
0.12	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.126

第 5 表 分 析 結 果 の 比 較
Table 5. Comparison of Analytical Data on Colorimetric and JIS Method

種 別	試 料 番 号	試 料 の 化 学 成 分 (%)								分 析 値 (%)			
		Ag	Cu	As	Sb	Sn	Zn	Fe	Bi	JIS 法	吸光度	定量値	誤 差
Ag	No. 1	—	0.005	tr	0.004	tr	tr	0.0025	0.004	tr	0	tr	0.0000
	No. 2	—	0.065	0.0008	0.002	0.001	0.0004	0.0033	0.011	0.0040	0.080	0.0041	+0.0001
	No. 3	—	0.001	0.001	0.001	tr	0.0005	0.0015	0.003	0.0018	0.045	0.0016	-0.0002
	No. 1+0.02 mgAg	—								(理論値) 0.0020	0.050	0.0020	±0.0000
	No. 1+0.05 mgAg	—								0.0050	0.090	0.0049	-0.0001
	No. 1+0.07 mgAg	—								0.0070	0.125	0.0075	+0.0005
Bi	鉛 管 A	tr	0.044	0.008	0.032	—	tr	0.006	—	0.026	0.069	0.025	-0.001
	鉛 管 B	tr	0.001	tr	0.001	tr	0.001	0.002	—	tr	0.001	tr	±0.000
	鉛 管 B+0.1 mgBi									(理論値) 0.010	0.030	0.011	+0.001
	鉛 管 B+0.3 mgBi									0.030	0.078	0.029	-0.001
	鉛 管 B+0.5 mgBi									0.050	0.129	0.048	-0.002
As	No. 1	tr	0.0053	—	0.0004	tr	tr	0.0002	0.0010	0.005	0.0275	0.0047	+0.0003
	No. 2	tr	0.0016	—	0.0230	tr	tr	0.0001	0.0074	0.0020	0.001	tr	+0.0020
	No. 1+0.06 mgAs									(理論値) 0.0110	0.085	0.0160	-0.0050
	No. 2+0.02 mgAs									0.0040	0.020	0.0030	+0.0010

(F) 使用フィルタは No. 50 (青緑色) が適当で測定範囲は 100 cc 中 0.01~0.10 mgAg である。

(2) ビスマスの定量

(A) ビスマス—チオ尿素による呈色は硝酸濃度約 0.5 N が適している。

(B) チオ尿素の添加量は呈色に影響する。しかしビスマス量と無関係な傾向にある。一定値を得る点がないので使用量を液量 50 cc 中その 5% 液を 10±0.5 cc 以内の正確さで添加することを規定した。

(C) 発色温度は 15~30°C の範囲で ±3°C で測定することが望ましい。

(D) アンチモン、鉄等は濃度によつて妨害作用を認めたと、一般鉛地金では殆ど無視して差支えない。

(E) 呈色は少くとも 10 時間安定でなるべく 1 時間以内に測定すべきである。

(F) フィルタは No. 43 (青紫色) が適し、測定範囲は 50 cc 中 0.05~1.5 mgBi である。

(3) 砒素の定量

(A) 砒素—モリブデン酸アンモニウムによる呈色は硫酸濃度液量 100 cc 中に 0.5 cc (約 0.2 N) が最適である。

(B) モリブデン酸アンモニウム及び硫酸ヒドラジンの添加量は、25 cc (0.01%) と 15 cc (0.0015%) である。

(C) 発色温度は 90°C 以上 15 分間保つことが必要である。

第 6 表 分 析 所 要 時 間

Table 6. Required Time for Analysis

操 作	所 要 時 間 (min)		
	Ag	Bi	As
試料のはかりとり	0.5	0.5	0.5
分 解	5~9	5~8	2~4
PbSO ₄ 分 離	—	—	4~5
分 液、酸 化	—	—	4~5
稀 釈 試 薬 添 加	1	1	1
加 温 冷 却	—	—	20~25
比 色 計 算	0.5	0.5	1
計	7~10	7~10	33~37
JIS 法	180~250	240~360	3~4日

(D) 共存イオンは殆ど微量の場合無視出来る。

(E) 呈色は比較的長く 30 時間まで変化しない。

(F) 最高吸光度は 845 mμ であるので No. 66 (赤色) を用いればよい。測定範囲は 100 cc 中 0.02~0.14 mg である。

終りに終始御指導御鞭撻を戴いた日立製作所日立電線工場試作課長久本博士に厚く感謝の意を表し、又御助言を戴いた試作課の方々にお礼申上げる。

参 考 文 献

- (1) A. Burkhardt: Metallwistsch 10, 181 (1931)
- (2) J. C. Chaston: Elektr. Nachrichtenwesen, 13, 41 (1934)
- (3) JIS, H 1121 (1952), 鉛地金分析方法

- (4) 佐藤, 古渡: 日立評論 33, 811~819 (1951)
- (5) 小林, 長岡, 松木: 日立評論 34, 993~997 (1952)
- (6) 篠田: 日立評論別冊第2号 33 (1953)
- (7) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Ed., 539~551 (1950)
- (8) F. D. Snell and C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, Vol. II 3rd. Ed., 59 (1951)
- (9) Feigl: Z. Anal. Chem. 74, 380-386 (1928)
- (10) I.C. Schoenover: J. Res. Natl. Bur. Std., 15, 377 (1935)
- (11) E.B. Sandell, J.J. Newmayer: Anal. Chem., 23, 1863 (1951)
- (12) F. D. Snell, C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis Vol. II, 3rd. Ed., 165~166 (1951)
- (13) E.B. Sandell: ibid., 222-223 (1950)
- (14) JES, K-226, S. 4. 2. (1933)
- (15) ASTM E 37-50 T S. 10-7, 24-31, (1950)
- (16) ASTM E 50-50 No. 2 (1950)
- (17) S.L. Tompsett: Analyst, 63, 250~252 (1938)
- (18) K.W. Grosheim-Krysko: Z. Anal. Chem., 121, 399~402 (1941)
- (19) 松井, 中瀬, 石橋: 分析化学の進歩 1, 126~129 (1932)
- (20) C. Mahr: Z. Anal. Chem., 94, 161~166 (1933)
- (21) C. Mahr: ibid., 97, 96~99 (1934)
- (22) G. Deniges: Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Science 171, 802 (1920)
- (23) E.B. Sandell: ibid., 175~195 (1950)
- (24) H.J. Morris, H.O. Calrery: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 447 (1937)
- (25) C.F. Harold, J. Magnuson, & E.B. Watson: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 339~341 (1937)
- (26) J.A. Sultzberger: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 408~410 (1943)
- (27) 柿田: 日金誌 8, 415 (1944)
- (28) 岡田: 分析化学 1, 30~33 (1952)
- (29) D.M. Hulbard: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 915~918 (1941)
- (30) M.B. Jalobs, J. Nagler: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 422 (1942)

Vol. 14 日立造船技報 No. 4

◇目次◇

舵とそれに伴う船体振動について	日立造船株式会社・桜島工場	湯口俊一
セメント砂鑄型に関する研究 (第1報)	日立造船株式会社・築港工場	{ 吉田豊 恵藤文二
歯車ポンプに関する研究	日立造船株式会社・技術研究所	伊藤義典
一酸化炭素転化炉の理論的解析と最適作業条件について..	日立造船株式会社・設計部	{ 和田秀夫 辰巳俊夫
鑄型砂の熱間性質およびその示性方式	日立造船株式会社・因島工場	岡林実
B&Wディーゼル機関のジャーナル超仕上と 摩耗ならびにホワイトメタル2種, 3種の比較	日立造船株式会社 { 技術研究部 桜島工場	{ 倉田忠雄 仁道一男

本誌につきましての御照会は下記発行所へ御願致します。

発行所

日立造船株式会社技術研究所

大阪市此花区桜島北之町60

日 立 製 品 ニ ュ ー ス

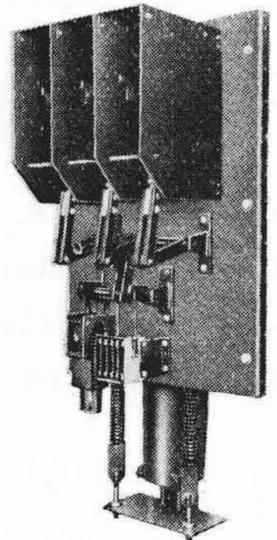
**押上機操作式刃型開閉器
Thrustor Operated Knife Switch**

国鉄では既設の回転変流機の起動方式を、従来の変圧器二次タップ切換による方式から、簡単確実な全電圧リアクター起動方式に漸次改善されているが、今回この装置の最も重要な部分を占める起動用リアクター短絡用刃型開閉器を日立製作所日立国分分工場で完成した。本器の定格は、A.C. 1,500V, 1,000A 三極単投型である。

本器は特に従来の接触器の代りに、安全確実な刃型開閉器としたもので、操作方式は電磁操作とせず、交流誘導電動機を使用する油圧押上操作とした。従つて操作に衝撃がなく、動作は極めて円滑である。又押上機は全密閉型で半永久的使用に耐えるもので本器は第1図に示す如く簡単な構造を採用したので、堅牢で然かも動作は確

第1図 押上機操作式刃型開閉器
型 3KB, 式 EA 1,500 V,
1,000 A 三相交流 200 V
操作

Fig.1. Thrustor Operated
Knife Switch
Type 3KB, Form EA.
1,500 V, 1,000 A, 3- ϕ ,
A.C. 200 V Operated



実である。既にこの型のものは国鉄芦屋、水上変電所その他に納入し、好成績で運転中である。

尙本器に就いては本誌 Vol. 36, No. 3 に詳報する。



実用新案 第 403439 号

小 沼 武 男

電 子 顕 微 鏡

一般に電子顕微鏡の陽極の絞りは、電子線が常に当たると汚れ易くこれが汚れると電子線の流れは不安定となり、鮮明な像が得られなくなる。本案は絞り1を陽極2の中央筒部3に嵌着せしめるようになし且つ絞りの軸線を直角方向に孔4を設けたものであるから、絞りを取り出して掃除する場合には、試料交換口5よりピンセットを上記孔4に差し込み、絞り1を筒部3より抜いて取出すようにしたものであり、絞りの取出し取付けに極めて便利なものである。

(田 中)

