

ケーブル用鉛地金中の不純物比色分析法 (第2報)

—銅 および 鉄 の 定 量 法—

下山田 富保* 橋 栄 **

Colorimetric Determination of Impurities in Commercial
Lead for Cable (Part 2)

—The Quantitative Analysis of Cu and Fe—

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

Abstract

Urged by the need for such a method as enabling a rapid and accurate determination of micro-quantities of Cu and Fe contained in commercial lead, the writers conducted this research work with the aid of Hitachi Photoelectric Filter and Spectrophotometers for analysis.

To mention the basic procedures completed by the writers as a result of their experimental study;

(1) The quantitative analysis of Cu:

A specimen is dissolved in sulphuric acid and filtered into messflask. The filtrate is neutralized with NH_4OH . Then acetic acid, gum arabic solution and rubeanic acid are added to the solution. The resulting coloration which is measured for its absorbency at $610\text{ m}\mu$, or by the so-called No. 43 filter.

(2) The quantitative analysis of Fe:

The procedure goes the same until the filtrate is neutralized with NH_4OH . After the addition of acetic acid, Hydroxylamine Hydrochloride, and *O*-Phenanthroline, the absorbency of resulting reddish orange coloration is measured at $510\text{ m}\mu$.

Every coloration remains stable at the room temperature for 30 minutes after reaction and does not interfered by other metal ions in lead. The operation requires 9 to 10 minutes for either of the above two analyses.

〔I〕 緒 言

ケーブル被覆材料としての鉛地金の品質管理を迅速かつ正確に行う手段の一つとして、銀、ビスマス、砒素などの日立光電光度計を用いた迅速比色分析法についてはすでに報告した⁽¹⁾。本報においては銅と鉄の迅速比色分

析法について述べる。

本法で行った比色法は JIS 法のように多量の試料を取扱う必要がないため、鉛を分離するにしても簡単に短時間で分離できる。またルベアン水素酸—銅およびオルソフェナントロリン—鉄の呈色反応は、時間および温度の影響、干渉イオンの妨害などに対しても安定であることは、現場分析に応用する場合きわめて有利であると思

* ** 日立製作所日立電線工場

第 1 表 試 薬 の 調 製

Table 1. Preparation of Reagent Solution

試薬溶液	調 製 方 法
ルベアン水素酸 (0.1%)	ルベアン水素酸 (Rubeanic Acid 鹿印 G.R.) 0.5 g にアルコール (95%) を加え湯煎中で加温し溶解後冷却しアルコールで 500 cc にうすめる。
アラビヤゴム (1%)	アラビヤゴム (Gum Arabic Powder 鹿印 E.P.) 5 g を 300 cc のコニカルビーカにとり、約 150 cc の水を加え加温し、90°C 位の温度で 30 分間加温する。溶解後冷却して 500 cc のメスフラスコに移し標線までうすめる。
醋酸緩衝液	醋酸アンモニウム (鹿印 E.P.) 250 g を氷醋酸 100 cc を蒸溜水にとり 500 cc にうすめる。
オルソヘナントロリン (0.1%)	オルソヘナントロリン (C-Phenanthroline 鹿印 G.R.) の 1 g を 80°C の蒸溜水で溶解し、冷却後 1 l とする。
塩酸ヒドロキシルアミン (10%)	塩酸ヒドロキシルアミン (Hydroxylamine Hydrochloride 鹿印 G.R.) の 10 g を蒸溜水 100 cc にとかす。

われる。特に鉛中の銅の迅速分析は、耐クリープ性を向上する意味で 0.04~0.08% 鉛銅合金圧力ケーブルの鉛被⁽²⁾の作業管理に便宜を与えている。

〔II〕 装 置 と 試 薬

(1) 装 置

第 1 報⁽¹⁾と同様に、日立分光光度計 (EPB-U 型)^{(3)~(5)}および日立フィルタ光度計 (EPO-B 型)^{(3)~(5)}を使用した。

(2) 鉛 中 の 不 純 物

一般のケーブル鉛被に使用する鉛地金は、JIS 2105 (1950)による第 3 種以上の規定があり、また低ガス圧紙ケーブル用鉛被成分は銅が 0.04~0.08% で、それ以外の成分で許容される不純物は第 3 種以下と規定されている。鉛地金成分については第 1 報⁽¹⁾に詳細に説明してあるので省略する。

(3) 標準溶液の調整

(A) 標準溶液

標準溶液の調整法の詳細は第 1 報⁽¹⁾と同じなので省略する。

(B) 発色試薬

発色試薬は一括して第 1 表に示す。

〔III〕 銅 比 色 定 量 法

銅の発色試薬としてはヂチゾン、 α -ベンゾルオキシム、ヂフェニルカルバミン酸ソーダおよびその他の試薬があるが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、この試薬は銅に対して妨害元素が少く、発色操作が簡単で迅速性に富むものを選択することが必要である。一般に鉛中の共存イオンは銅の発色試薬と類似反応を示すものが多く、定量にあたって各イオンの分離を必要とするので、そのまま応用できないことが多い。し

かしルベアン水素酸は以上の条件にかなう試薬であると認められたので検討してみた。

ルベアン水素酸は Wohler が銅、銀、水銀に対する呈色反応を確めてから、1925 年に P. Ray が銅の分析試薬として報告し、F. Feigl と H.J. Kapulitzas⁽⁸⁾などが弱醋酸性で銅と定量的に反応することを報告した。その後 N. T. Allpart と G. H. Skrimskire, H. H. Willard⁽⁹⁾ およびその他の研究者^{(10)~(13)}が生物体、水、Mg 合金および鉄鋼などの銅定量に応用している。いずれも PH 調整に醋酸緩衝溶液を用い、また安定剤にアラビヤゴムを用いて分析操作を簡単に行っているの、鉛中の銅量が 0.01~0.14% 範囲の場合に応用する比色条件を検討した。

(1) 定 量 方 法

(A) 分析操作

試料 1g を 100cc のグリヒン型ビーカにとり、 H_2SO_4 (比重 1.84) 5cc を加え時計皿で覆い加熱分解する。完全に分解した後で冷却し、 H_2O 30 cc を加え 100 cc のメスフラスコにこしわける (東洋濾紙 5 A)。これを 2~3 回水で洗い液量を大体 50 cc とし、フェノールフタレン (0.1%) の 2 滴を加え NH_4OH (1:1) で中和する。つぎに醋酸緩衝溶液 5cc を添加して PH を一定とし、アラビヤゴム溶液 (1%) 5cc を添加する。液量を H_2O で 90 cc とし、ルベアン水素酸溶液 10 cc を加え発色させ、 H_2O で定容とする。これを 1 cm のセルにとり H_2O を対照液として温度 18~23°C で波長 610 m μ 、または光度計の場合は、附属フィルタ No. 43 で測定する。この吸光度から検量線により銅の百分率を求める。

(B) 検量線の作成

100 cc のメスフラスコに銅標準液 (1 cc \equiv 0.1 mg Cu) の 2~8 cc (0.2~0.8 mg Cu) をそれぞれとり、以下分析操作に準じて発色させ、 H_2O を対照液として 1 cm セルにより、610 m μ またはフィルタ No. 43 で測定する。銅量と吸光度の関係を第 1 図に示す。この場合光度計附属フィルタを用いたものは、銅量 1.4 mg/100 cc まで定量できる。

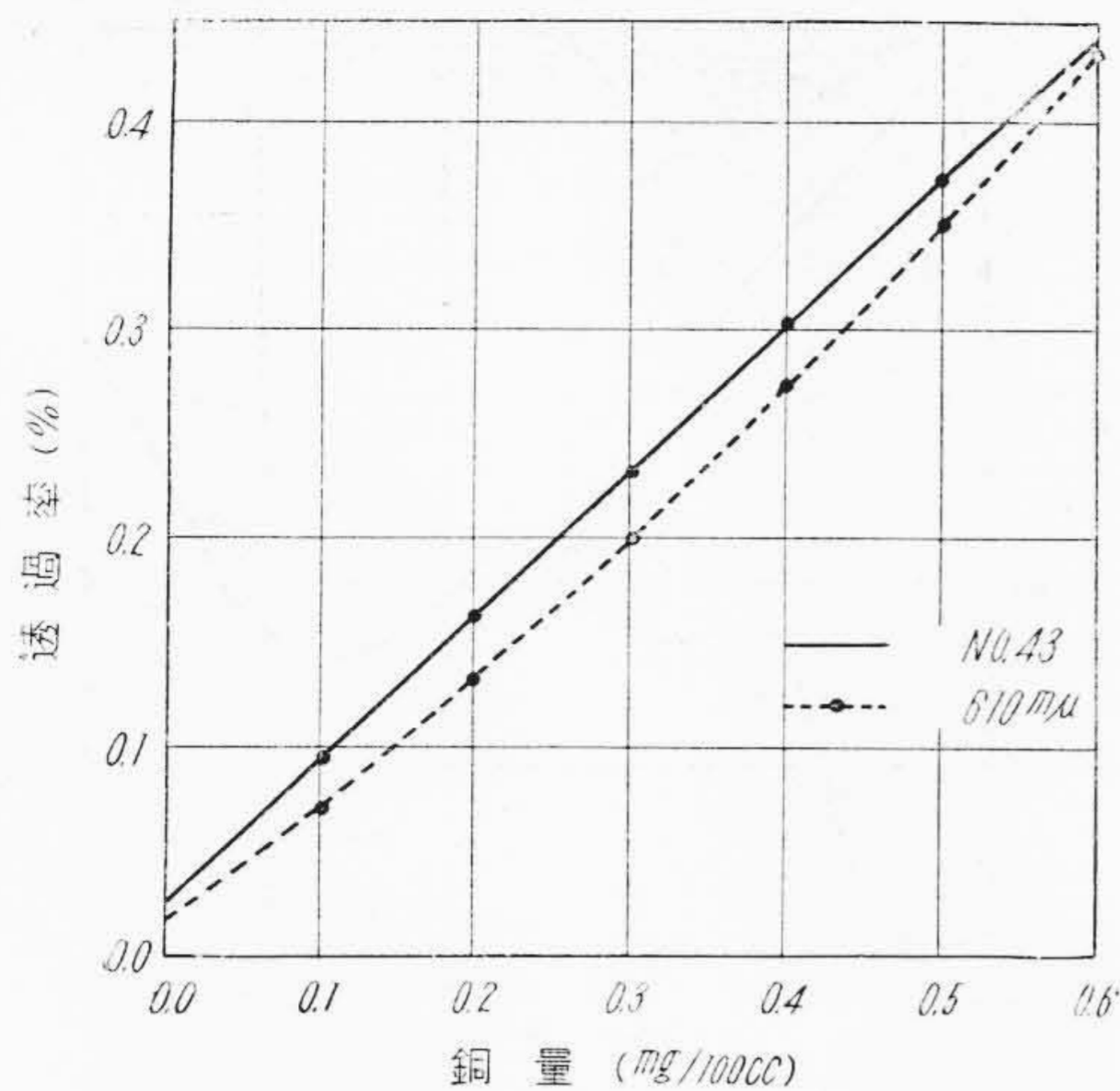
(2) 分析操作諸条件の決定

(A) 酸濃度の調整

呈色は PH により変化するので、PH を一定に保つ必要がある。このために醋酸緩衝溶液を用いて操作すれば、発色操作が非常に簡単で迅速となるので、醋酸緩衝溶液 4 cc を加え酸濃度を約 PH 4 に調整した。

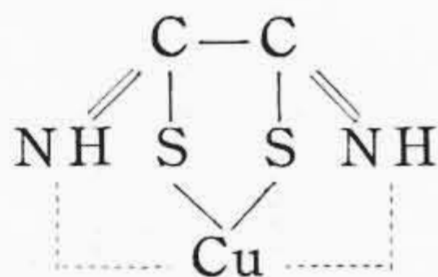
(B) 試薬添加量による影響

ルベアン水素酸による呈色は、溶液中でヂチオオキサール酸 (Dithiooxalsäure) のヂアミド (Diamid) の一部



第1図 銅量と吸光度の関係
Fig. 1. Calibration Curve for Cu Determination

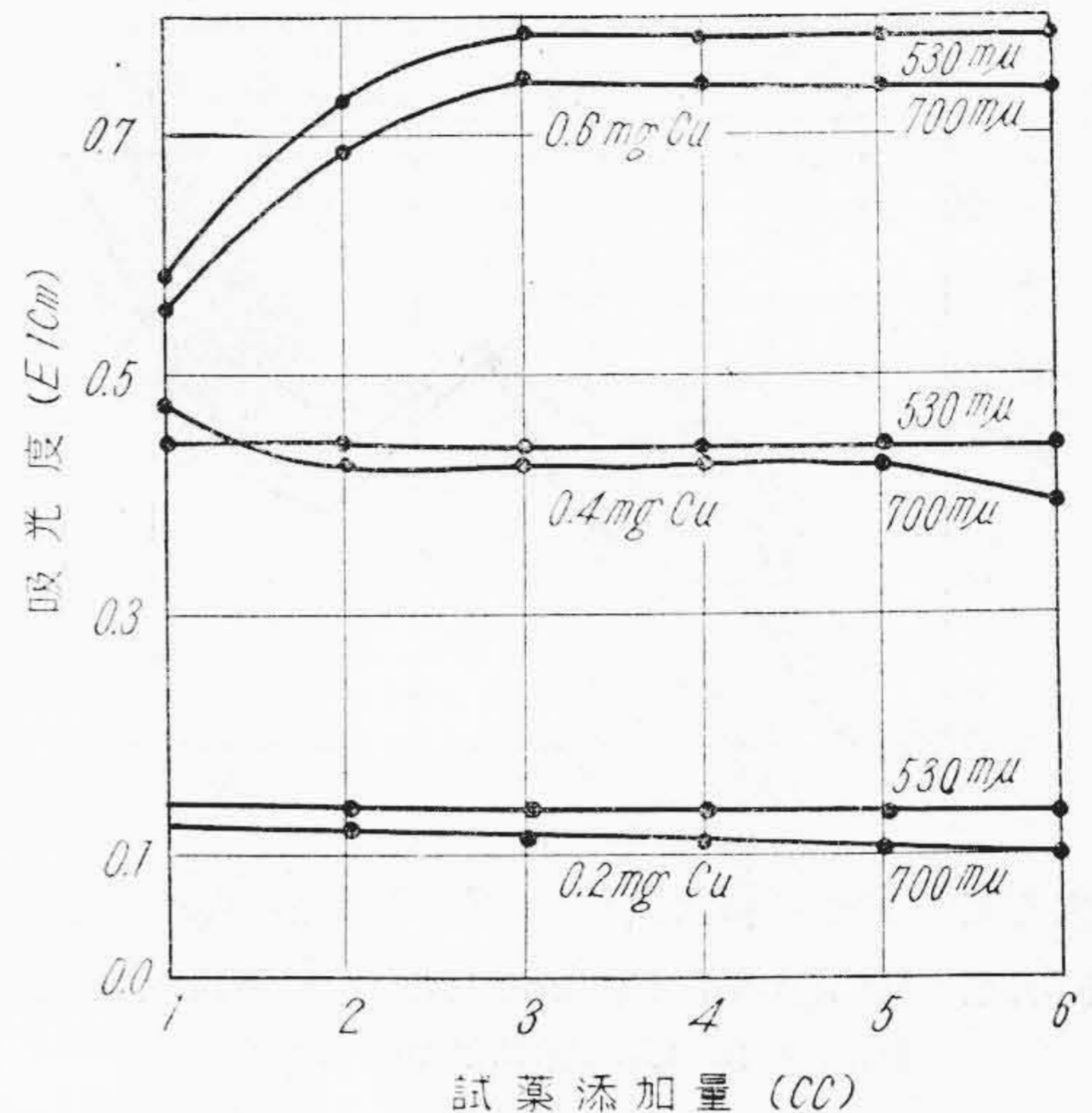
であるアシダイミノ型 (Acid-diimino-form) をなし、これが銅により濃緑色の有色不溶性錯塩を作りつぎのような分子錯塩となる⁽¹⁴⁾。



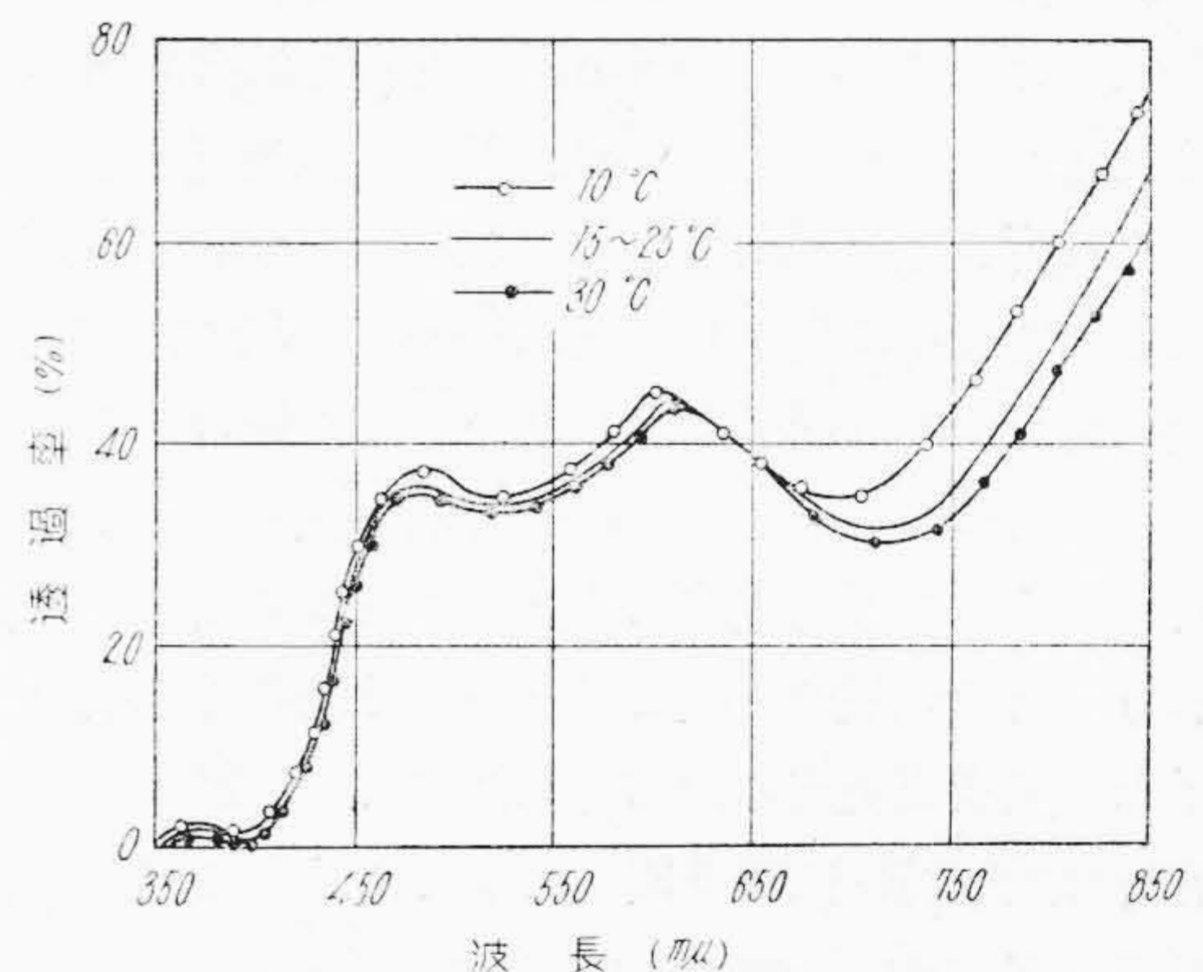
文献によると^{(8)~(13)} 試薬添加量は試薬濃度および添加量が一定していないため、各銅含有量について検討した。すなわち 100cc のメスフラスコに銅量 0.2~0.6 mg (標準液 2~6 cc) とり、醋酸緩衝溶液の 4cc とアラビヤゴム液 5cc を加え、試薬添加量を 1~6 cc まで変えて、波長 480, 530, 610, 700 mμ について測定した。この結果から銅量が増加すれば添加量を増さなければならないが、過剰の添加もさげなければならないことがわかる。これらの傾向は各波長についても同様であるので、銅量が 0.1~1.0 mg の範囲ではルベアン水素酸の添加量は 5cc が適当である。

(C) 測定温度による影響

測定温度についてあきらかに示された文献はないので、常温と解せられるが、しばしば定量結果にばらつきがあるのは温度によるものと考えられたので、つぎのようにして実験した。すなわち 100cc のメスフラスコに銅量 0.2~0.6 mg (標準液 2~6 cc) をそれぞれとり、分析操作に準じて温度を 5~30°C に変えて発色させ、波長 610 mμ, 1 cm セルで測定した。また同様に銅量 0.3 mg の場合について波長 400~700 mμ で測定し、その呈色状態を確かめた。その結果の一部を第3図に示したが、低温では褪色を示し、また高温においても不安定な値を示すので、測定温度は 18~23°C が望ましい。



第2図 ルベアン水素酸添加量と呈色の変化
Fig. 2. Relation between the Quantity Rubeanic Acid and Extinction



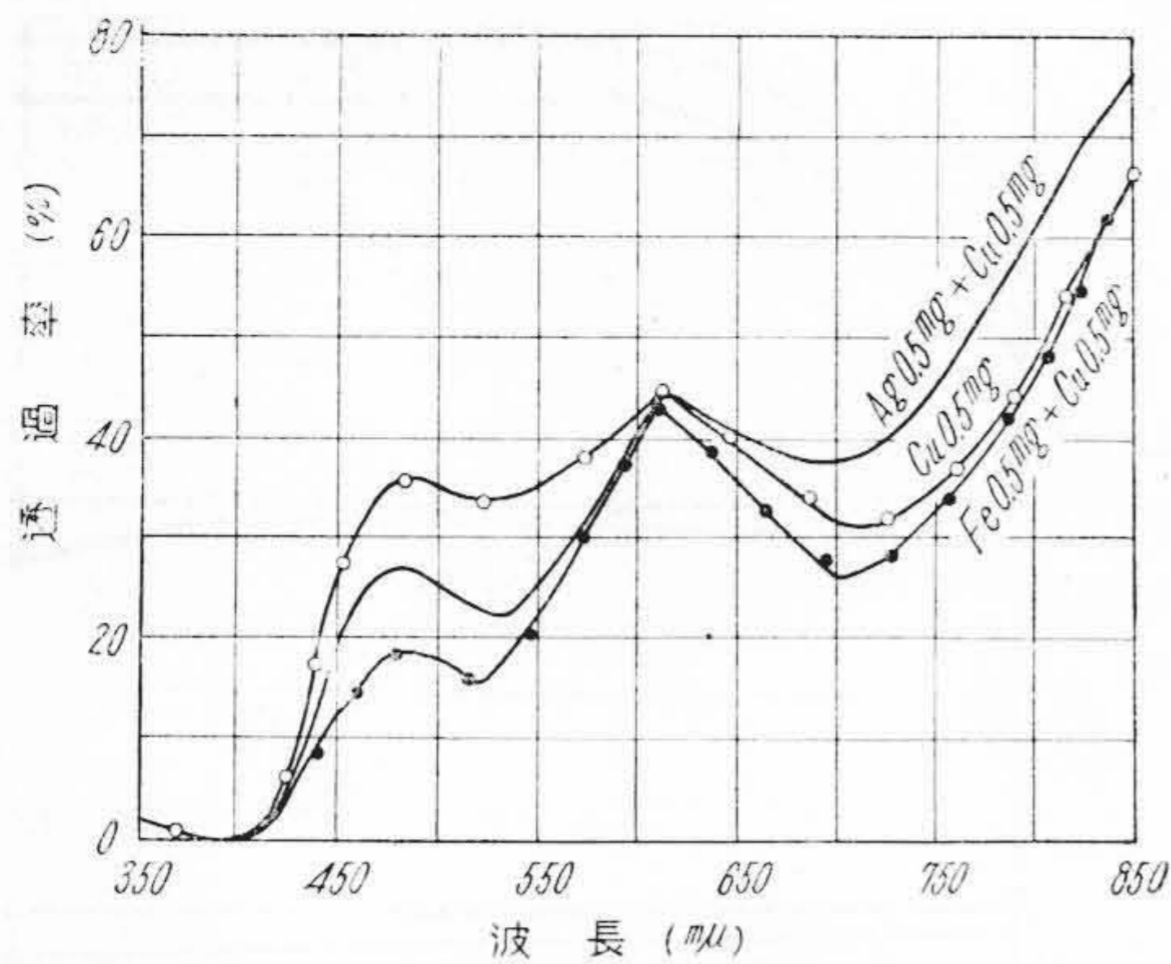
第3図 測定温度による影響
Fig. 3. Effect of Temperature on Color Intensity

(D) 呈色安定時間

試薬添加後直ちに発色し、かつ呈色は比較的安定とされている。しかし銅量の変化、醋酸濃度およびアラビヤゴム濃度などにより変化すると考えられたが、実験の結果、発色後 30 分以内でほとんどこれらの影響によつて呈色の変化はみられなかつた。

(D) 共存イオンの影響

Wohler が Ag, Hg に対するルベアン水素酸の呈色反応について述べているのでこれらのイオンに注意しなければならないが、Mg, Mo, Ti, Al, V, Co, W その他の微量金属イオンの存在は比較的の影響がない。ただし Mo は干渉が大きいとされている。鉛地金中の共存 7 元素⁽¹⁾ について影響の程度を確かめるため、これらの一定量を加えて分析操作と同様に発色させた場合と、銅標準溶液の



第 4 図 銅の呈色に対する Fe および Ag の影響
Fig. 4. Effect of Fe and Ag on Absorbency Index of Cu-Rubeanic Acid

みを発色させた場合を比較対照した。その結果 Bi, Zn, Sn, Sb, As などは 5 mg/100 cc まで無視できるが, Ag, Fe の妨害は大きい。第 4 図には銅標準溶液 0.5 mg/100 cc に Ag, Fe の 0.5 mg が共存するときの干渉状態を示した。これによると 0.5 mg の含有では吸収特性も大きく変化し, Ag は減色反応, Fe は着色反応を示すため, それぞれ 0.1 mg/100 cc 以下に保たねばならない。ただし鉛地金中に含まれる量は 0.002% 以下であるので, 定量にあたっては問題にならない。また鉛自身の呈色に対する妨害はないが, 醋酸緩衝溶液を使用するため, 沈澱を生ずるので鉛を除去して発色させる必要がある。

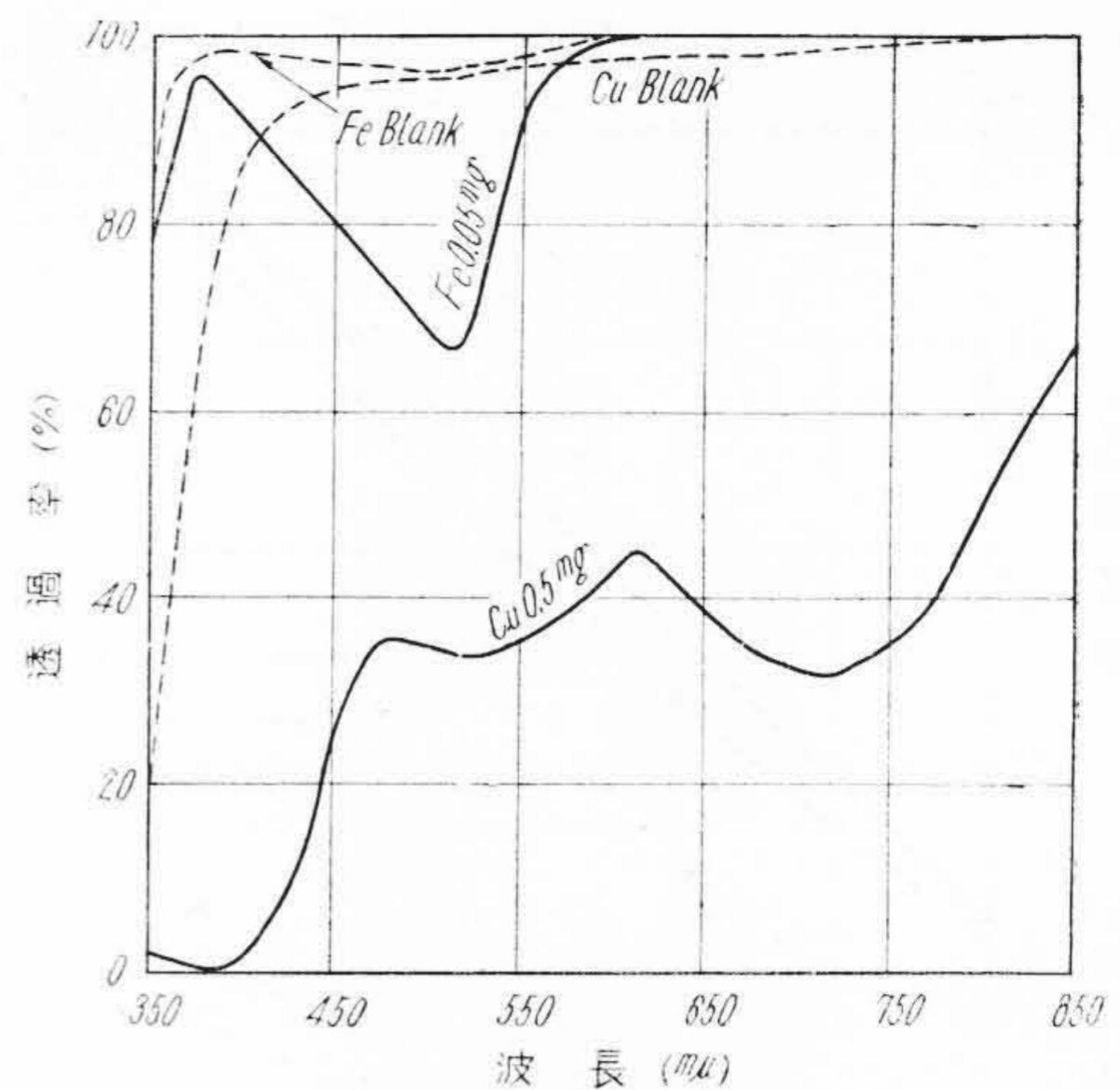
(F) 測定波長の選択とベールの法測の適応性

以上の実験で決定した比色条件により, 銅 0.5 mg の含有時の吸収特性は第 5 図のようである。この吸収特性から波長が 480, 530, 610, 700 mμ で銅量を変化した場合, ベールの法則は厳密には成立してはいない (第 6 図参照)。しかし定量的関係にあるので十分応用しうると考える。

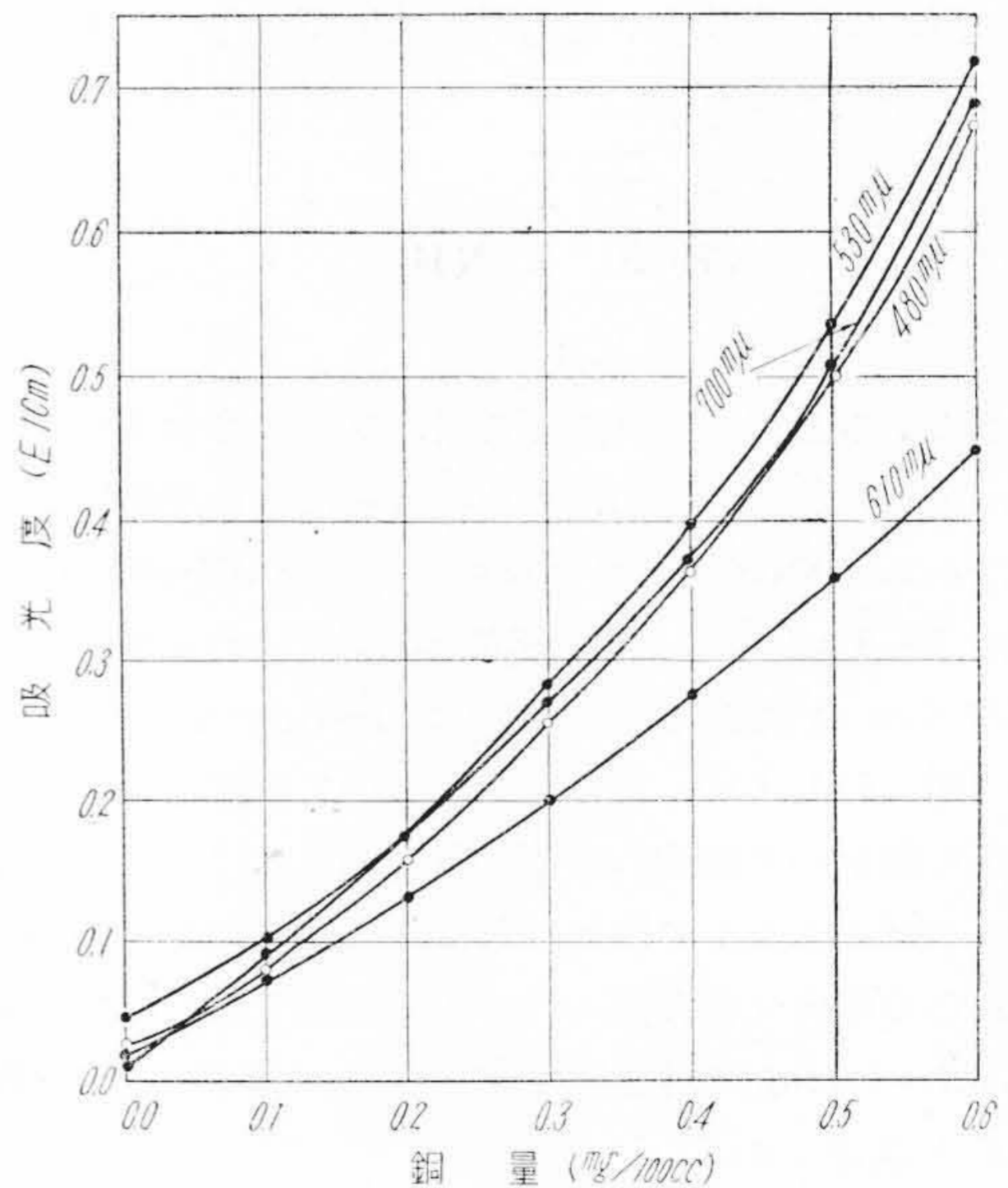
[IV] 鉄比色定量法

鉄の比色法にはロダン塩, スルホサルチル酸, O-Phenanthroline やその他の発色試薬を用いる方法がある⁽²⁾⁽⁷⁾。ロダン塩法は ASTM⁽¹⁵⁾ に採用されているが, 呈色安定時間に難点があり, その他の方法にも発色方法, 妨害イオンおよび鋭敏度などに不便があるので, O-Phenanthroline による方法を行った。

この方法は酸性溶液において, 第 1 鉄と [(C₁₂H₈N₃)Fe]⁺⁺ の赤橙色を示すもので, 最初 Blau 氏が酸化還元滴定法の指示薬として用いた。その後 L.G. Saywell と B.B. Cunningham⁽¹⁶⁾ やその他の人々により^{(17)~(21)} 食物, 水および Al 合金中の鉄定量に応用された。かれらは鉄の還元剤におもに塩酸ヒドロキシノアミンを使用



第 5 図 銅 および 鉄 の 吸 収 曲 線
Fig. 5. Absorption Curve of Cu and Fe Observed with Hitachi Photoelectric Spectrophotometer



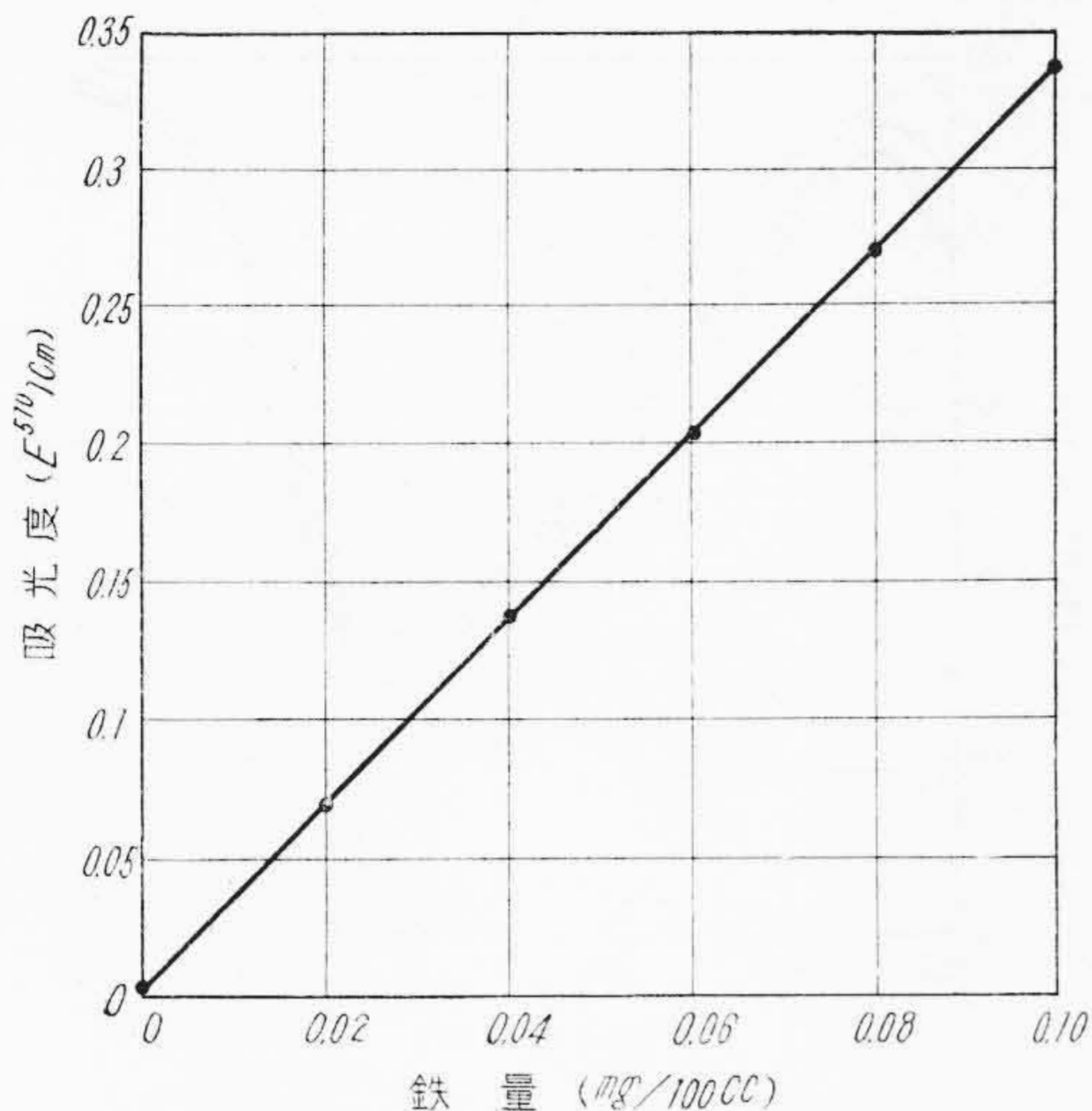
第 6 図 各波長による銅量と吸光度の関係
Fig. 6. Absorbency of Cu-Rubeanic Acid at 480, 510, 610 and 700 mμ

し, PH の調節—緩衝液はクエン酸および醋酸—が発色条件の中で重要なことを指摘している。以下筆者などの鉛地金中の鉄の定量に応用するため検討した比色条件を述べる。

(1) 定量方法

(A) 分析操作

試料 1g をグリヒン型ピーカにとり, H₂SO₄ (比重 1.84) 5 cc を加え時計皿で覆い加熱分解する。冷却後



第7図 鉄定量の検量線

Fig. 7. Calibration Curve for Fe Determination

H₂O 30cc を加えメスフラスコにこしおける (東洋濾紙 5 A)。これに NH₄OH (1:1) を加え中和し醋酸緩衝溶液の 4cc を加え、つぎに鉄を還元するため塩酸ヒドロキシルアミン 2cc を加える。H₂O により 90cc までうすめ、O-Phenanthroline (0.1%) 2cc を加え発色させて H₂O で定容とする。この溶液の一部を 1cm セルにとり、H₂O を対照液として波長 510m μ で測定する。この吸光度から検量線により鉄の百分率を求める。

(B) 検量線の作成

100cc のメスフラスコに鉄標準溶液 (1cc \equiv 0.01 mg Fe) 1~10cc (0.01~0.1mg Fe) をそれぞれとり、醋酸緩衝溶液 5cc を加え、これに塩酸ヒドロキシルアミン 2cc を添加し、H₂O により定容とし、H₂O を対照液として 1cm セルにより 510m μ で測定する。鉄量と吸光度の関係は第7図に示した。

(2) 分析操作諸条件の決定

(A) 酸濃度の調整

文献により酸濃度は、PH を 2~9 の範囲において定量しているが、鉛地金に応用する場合も操作を簡単にするため、醋酸緩衝溶液 4cc を加えて PH が約 4 になるよう調整した。

(B) 試薬添加量による影響

この錯塩は第1鉄 1mol に対し試薬 3mol を必要とするので、従来の研究者も鉄量に対する添加量を規定している。しかし共存イオンによる妨害が試薬の過剰によつて防止できることもあるので一定されないが、鉄量 0.01~0.1mg 範囲の場合について試薬添加量を実験的に確めた。すなわち 100cc のメスフラスコに標準鉄溶液 1~10cc (0.01~0.1mg Fe) をとり、醋酸緩衝液 4cc を

加え、塩酸ヒドロキシルアミン 2cc を加え、H₂O により 80cc までうすめる。これに O-Phenanthroline (0.1%) を 1~10cc まで変え、510m μ , 1cm セルで測定した。この場合添加量の増加による発色速度も考慮したが、その結果、鉄量 0.01~0.1mg の間では O-Phenanthroline の量によりあまり影響されず 1cc で完全発色を示す。しかし添加量の増加にしたがつて発色速度も遅くなる傾向があるので、添加量は 2cc が適当と考えた。試薬添加量を増すことにより妨害をなくすることができるといわれている Cd は微量なため考慮しなかつた。

(C) 温度による影響

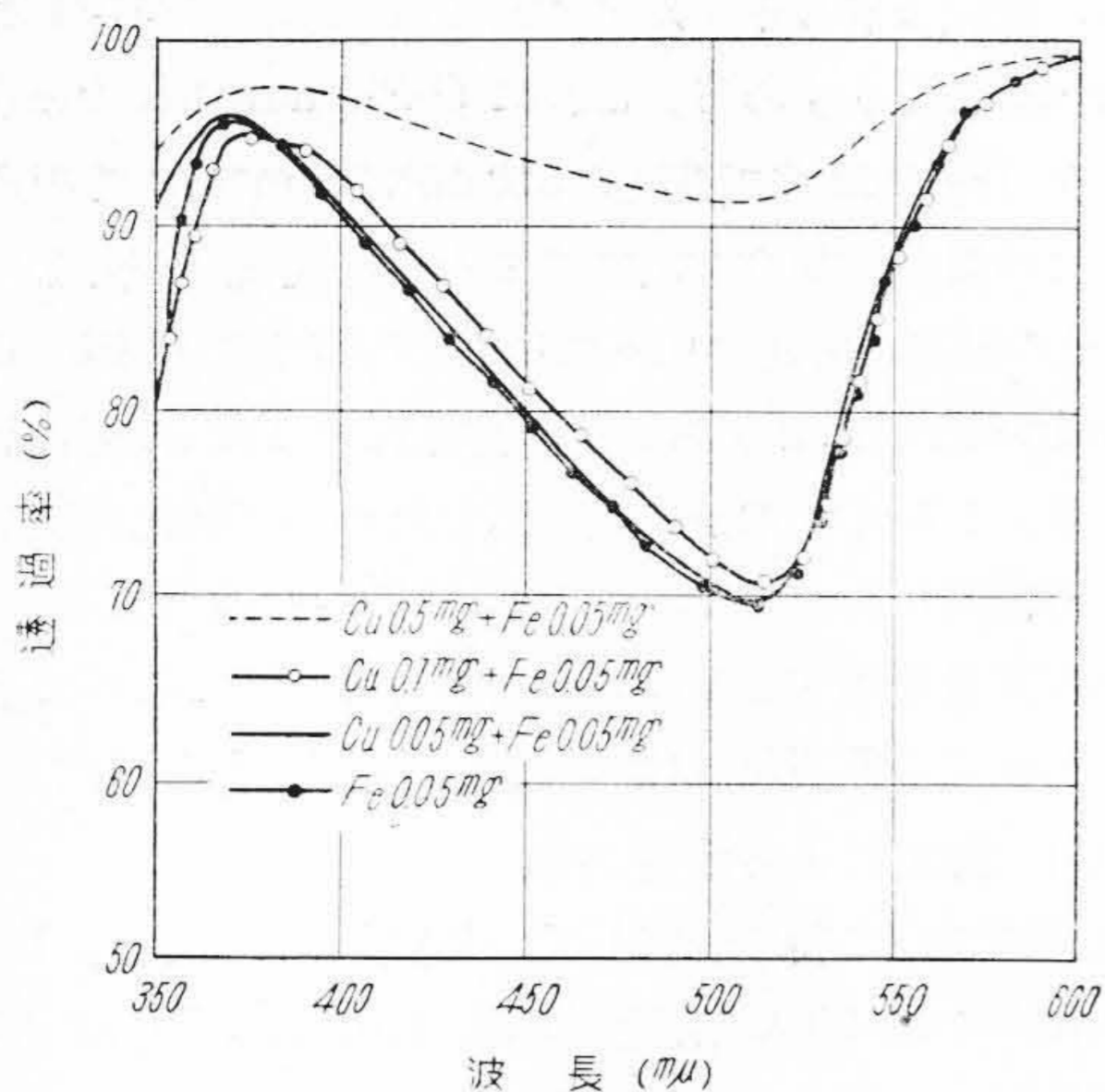
温度について特に規定している文献は少なく、E. B. Sandell⁽⁶⁾ は 20°C 附近、I. M. Kolthoff⁽²²⁾ は 25°C で実験しているなど一定でないが、鉄量 0.02~0.06 mg (標準液 2~6cc) をそれぞれメスフラスコにとり、分析操作にしたがつて発色させ、測定温度を 10~30°C に変えた場合の呈色状態を確めた。その結果、温度により呈色は変化しないことを再確認した。したがつて測定は常温において操作しても影響を受けない。

(D) 呈色安定時間

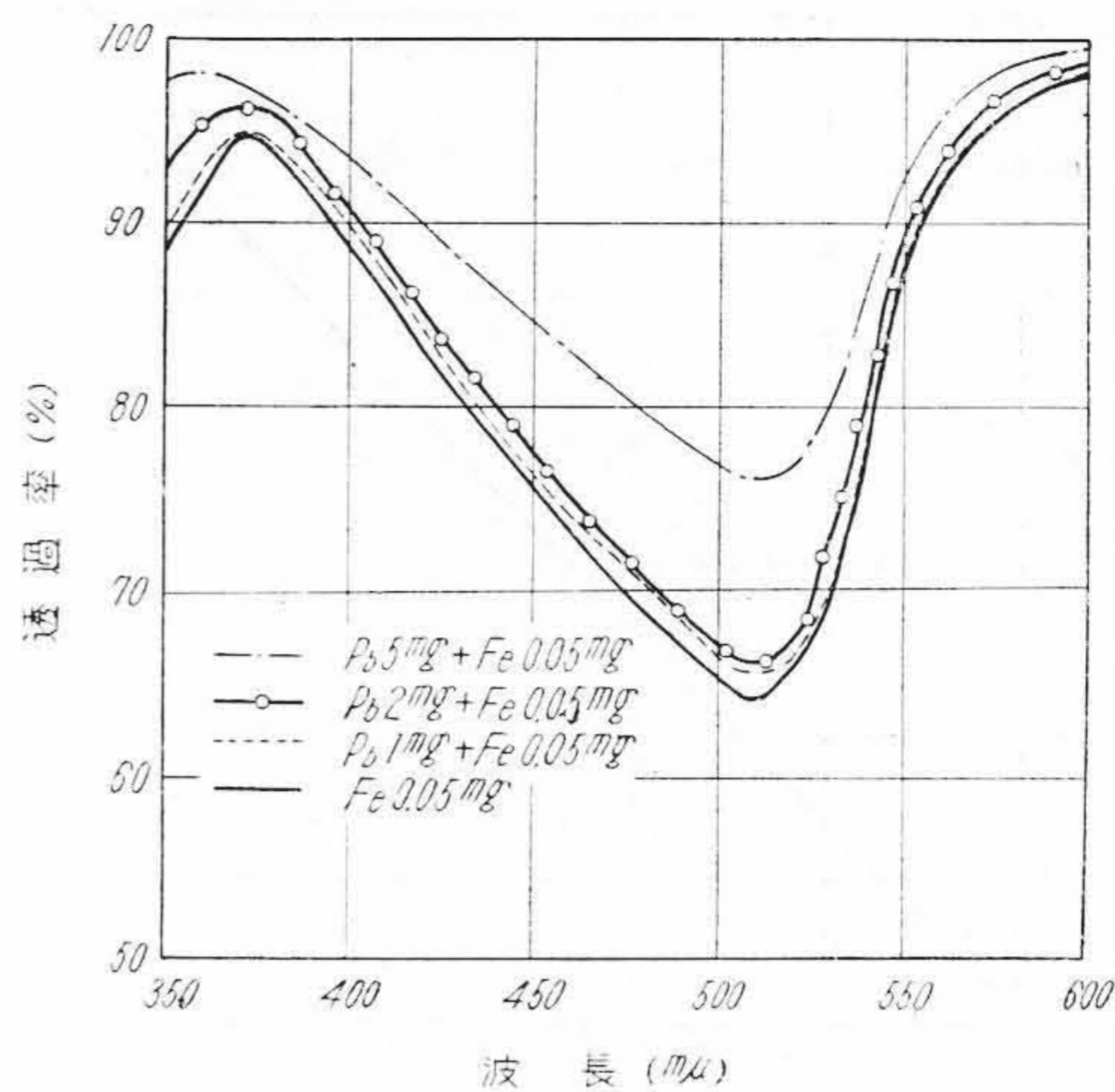
O-Phenanthroline の鉄錯塩の呈色は、発色試薬を添加してから、かなりの時間を要するとされ、E. B. Sandell などは 30 分以上静置している。放置時間は PH により変わるが、醋酸酸性で 30 分以上を要すると迅速性の点に不便を与えるので、鉄量 0.01~0.07 mg (標準液 1~7 cc) の呈色時間について確めた。すなわち 100cc のメスフラスコに鉄標準液をそれぞれとり、分析操作にしたがつて発色させ、時間の経過による呈色変化をみた。その結果試薬添加後たゞちに発色し、30 分以内ではほとんど呈色の変化はみられなかつたので、一定時間放置の必要はなく測定できることを知つた。

(E) 共存イオンの影響

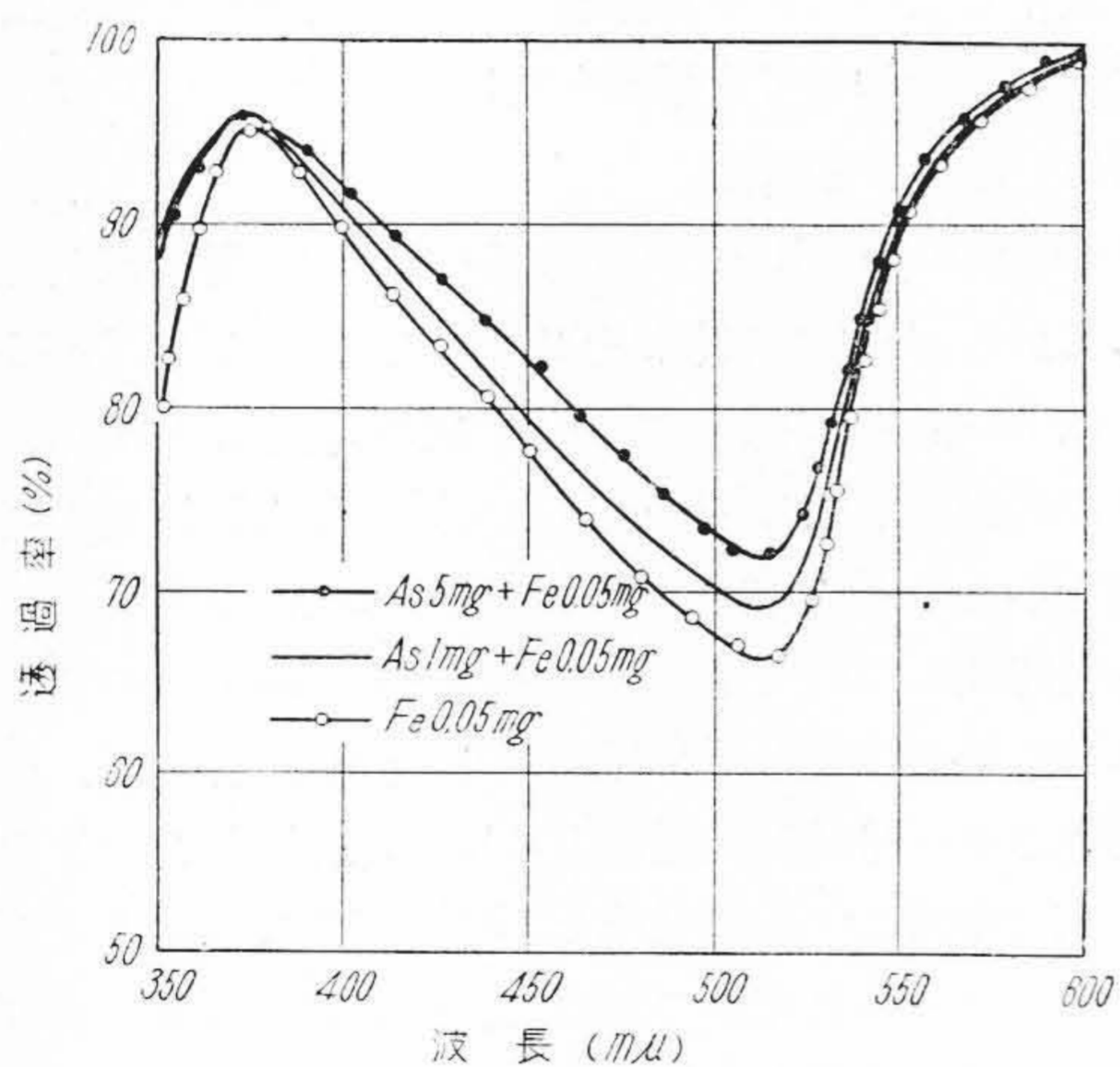
O-Phenanthroline による発色は Ag, Bi は沈澱を生じ、Cd, Hg, Zn はある量以上になると影響する。また PH が異つてくると妨害イオンが多くなる。鉛地金中の共存イオンに対する O-Phenanthroline による干渉を、一定含有量のときの吸収特性を測定して、干渉状態をあきらかにした。すなわち 100cc のメスフラスコに鉄標準液 5cc (0.05mg Fe) をとり、共存イオンの一定量を加え、以下分析操作にしたがつて操作し、波長 350~600 m μ , 1cm セルで測定した。第8図 (次頁参照) は Cu イオンの共存するときの吸収曲線を示すが、Cu 量は 0.1mg 以下では影響なく、0.5mg 以上では吸収特性も大きく変り減色反応を示すので、0.1mg 以上の含有は許されない。As の干渉状態は第9図 (次頁参照) に示すように 1mg より減色反応を示し、As の増加に



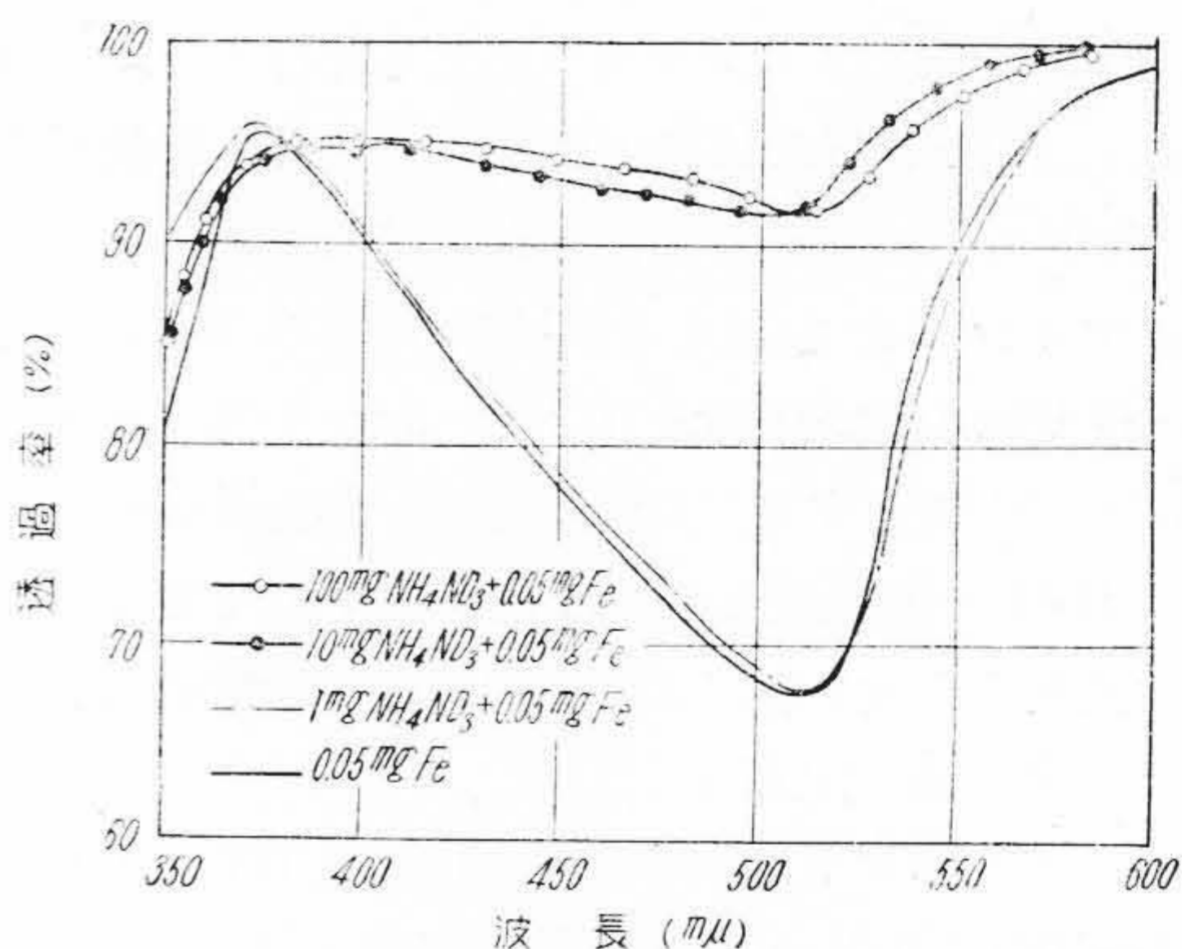
第8図 鉄の呈色に対する Cu の影響
Fig.8. Effect of Cu upon Absorbency Index of Fe-O-Phenanthroline



第10図 鉄の呈色に対する Pb の影響
Fig.10. Effect of Pb upon Absorbency Index of Fe-O-Phenanthroline



第9図 鉄の呈色に対する As の影響
Fig.9. Effect of As upon Absorbency Index of Fe-O-Phenanthroline



第11図 鉄の呈色に対する NH₄NO₃ の影響
Fig.11. Effect of NH₄NO₃ upon Absorbency Index of Fe-O-Phenanthroline

したがって妨害も増してくる。また Zn もある一定量から沈澱を生じ、時間の経過につれて濃呈色となる。その他は Bi は 5 mg, Sb, Sn は 1 mg 以下, Ag は 0.05 mg 以下でなければならないことを知った。Pb の影響については第10図に示すように 5 mg の共存では大きな減色反応を示すので、発色前に Pb を除去しなければならない。以上の鉛中に含まれている不純物⁽¹⁾は大体 0.02 mg 以下であるので十分応用できる。つぎに NH₄NO₃ の干渉状態を調べたが、第11図のように 10 mg 以上では呈色が妨害されるので、試料の溶解には HNO₃ は使用できない。(NH₄)₂SO₄ は影響しないので鉛の分解には、H₂SO₄ を用い NH₄OH で中和する方法がよい。

(F) 測定波長の選択
Fe(0.05 mg) について分光特性を測定した結果、第5図からわかるように 510 mμ 附近に吸収があるので測定は 510 mμ を使用した。文献によると波長は大体 500~520 mμ を採用している。

[V] 定 量 結 果

- (1) 実際試料の分析値
以上の実験により決定した分析法にしたがい、数種の試料について分析した結果を第2表に示したが、従来法(JIS)に比較して精度においても遜色のないことを示している。
- (2) 所要時間
第3表に各操作にわけて分析所要時間の比較を示したが、JIS 法より試料も少く、迅速な分析法である。

第2表 分析結果の比較

Table 2. 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	As	Sb	Sn	Zn	Fe	Bi	Cu	従来法	本法	誤差
Cu	No. 1	0.0008	0.0012	tr	0.002	0.0018	0.001	0.013	—	0.056	0.054	-0.002
	No. 2	0.0005	0.0013	0.0018	0.001	0.0008	0.0004	0.016	—	0.065	0.064	-0.001
	No. 3	tr	tr	0.0009	0.0099	0.0010	0.0018	0.008	—	0.042	0.045	+0.003
	No. 3+0.2 mg Cu									0.062	0.064	+0.002
	No. 3+0.1 mg Cu									0.052	0.050	-0.002
	No. 1+0.2 mg Cu									0.076	0.078	-0.002
Fe	No. 1	0.001	0.0015	0.0018	0.0020	0.0004	—	0.13	0.001	0.0019	0.0017	-0.0002
	No. 2	0.0011	0.0008	0.0008	tr	0.051	—	0.12	0.0008	0.0021	0.0018	-0.0003
	No. 3	tr	0.0011	0.0016	0.0019	tr	—	0.11	0.002	0.0011	0.0010	-0.0001
	No. 3+0.02mg Fe									0.0031	0.0030	-0.0001
	No. 3+0.04mg Fe									0.0051	0.0049	-0.0002
	No. 3+0.06mg Fe									0.0071	0.0069	-0.0002

第3表 分析所要時間

Table 3. Required Time for Analysis

操 作	所要時間 (mn)	
	Cu	Fe
試料のはかりとり	0.5	0.5
硫酸添加および分解	3~4	3~4
こしわけ	3~4	3~4
試薬添加および発色	1	1
比色計算	1	1
計	9~10	9~10
J I S	2~3日	2~3日

〔VI〕 結 言

日立分光光電光度計および日立光電光度計を使用し、鉛地金中の銅、鉄の迅速比色分析法について実験し、分析操作の最適条件を見出した。

(1) 銅の定量

- (A) 銅—ルベアン水素酸による呈色は PH により変化するが、醋酸緩衝溶液を用いてよい結果がえられた。
- (B) 試薬添加量は 0.1% 溶液 5cc が適している。
- (C) 発色温度は 18~23°C が安定で一定値がえられる。
- (D) 放置時間による安定性は、発色後 30 分以内では変わらない。
- (E) 鉛中に含まれる共存元素は微量 (鉛地金第3種以下) である場合無視できる。
- (F) 銅量 0.0~0.6% の範囲では、波長 610 mμ でベールの法則が近似的に成立し、一般光電光度計の附属フィルタ No. 43 では、0.05~1.4 mg までベールの法則が完全に成立し、定量できる。

(2) 鉄の定量

- (A) 第1鉄と O-Phenanthroline の発色は醋酸緩衝液を用いるのが便利である。
- (B) O-Phenanthroline (0.1%) の添加量は 2cc でよい。
- (C) 発色、測定温度は常温 (15~25°C) でよい。
- (D) 発色後たゞちに測定でき、30 分以内は安定である。
- (E) 鉛中に含まれる共存イオンは微量なため、無視できる。
- (F) 使用波長は 510 mμ が最適で、定量範囲は 100 cc 中 0.01~0.1 mg である。

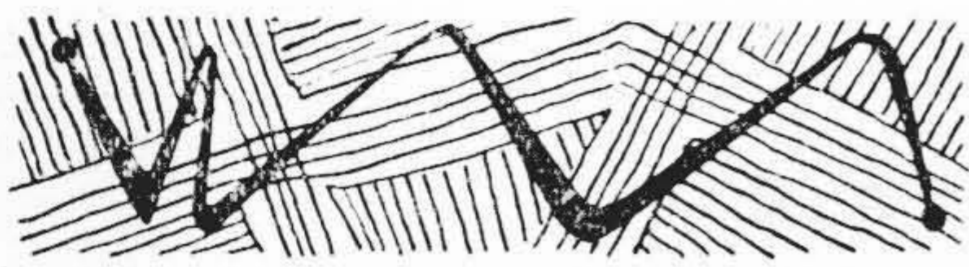
終りに終始御指導御鞭撻を戴いた日立製作所日立電線工場試作課長久本博士ならびに日立研究所古渡氏に厚く感謝の意を表し、御助言を戴いた試作課の方々にお礼申上げる。

参 考 文 献

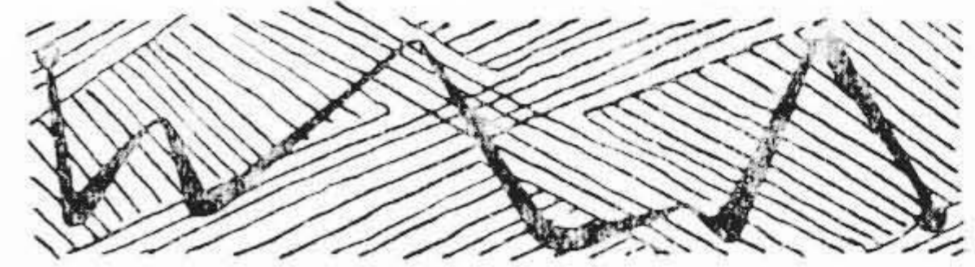
- (1) 下山田, 橘, 古渡: 日立評論 36 529-537 (昭 29)
- (2) 国鉄 20 kV 低ガス圧紙ケーブル仕様書
- (3) 佐藤, 古渡: 日立評論 33 811-819 (昭 26)
- (4) 篠田: 日立評論別冊 No. 2 33 (昭 28)
- (5) 小林, 長岡, 松木: 日立評論 34 993-887 (昭 27)
- (6) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Trace of Metals 295-312 (1950)
- (7) F. D. Snell and C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis Vol. II 112-139, 314-337 (1950)
- (8) F. Feigl and H. J. Kapulitzas: Mikrochemie 8 239 (1930)
- (9) Willard and H. H. Diehl: Advanced Quantitative Analysis. New York D. Van Nostrand Co. (1943)

(10) P. W. West: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17 740-741 (1945)
 (11) P.W. West: Ibid 21 628-629 (1949)
 (12) E. J. Center, and R. M. Mac Intosh: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17 239 (1945)
 (13) W. L. Millor, I. Gold and M. Quatinetz: Anal. Chem. 22 1572-1573 (1950)
 (14) 内藤: 有機試薬による分析法 314-316(広川書店 1950)
 (15) ASTM. 243 (1950)
 (16) L.G. Saywell and B.B. Cunningham: Ind.

Eng. Chem. Anal. Ed. 9 67 (1937)
 (17) M.S. Pepi: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18 111-112 (1946)
 (18) J.A. Ryan and G.H. Bothom: Anal. Chem. 21 1521-1524 (1944)
 (19) W.A. Fortune and M.G. Mellon: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15 60-64 (1938)
 (20) H.H. Willard: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15 13-15 (1938)
 (21) J. P. Mehlig and H. R. Hulatt: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15 869 (1942)



新 案 の 紹 介



新 案 第 404288 号

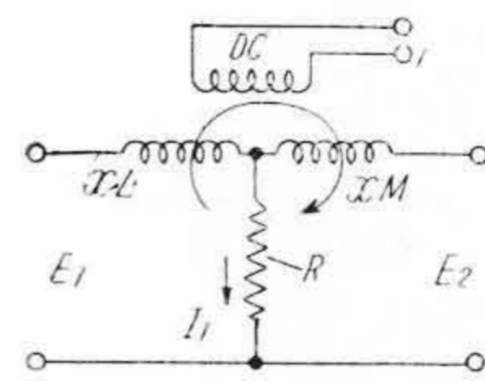
上 川 年 男

磁 気 飽 和 型 静 止 移 相 器

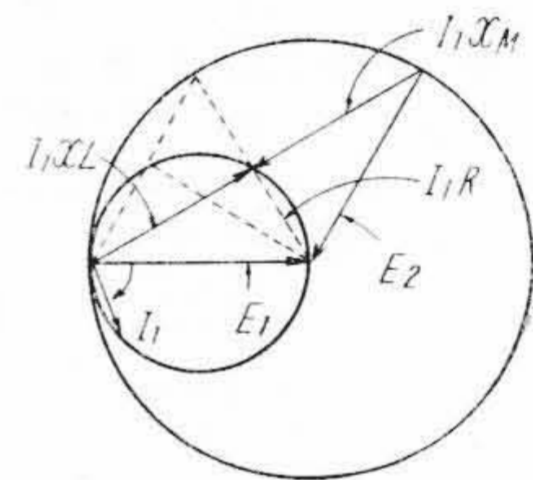
水銀整流器，インバータなどの格子制御に用いられる移相器または接触整流機の開閉位相制御などに用いられるものは自動制御の円滑迅速化のために静止型が求められる。

本案位相器はその要望に答えたもので自動制御の広汎なる面に実用されて効果を上げている。

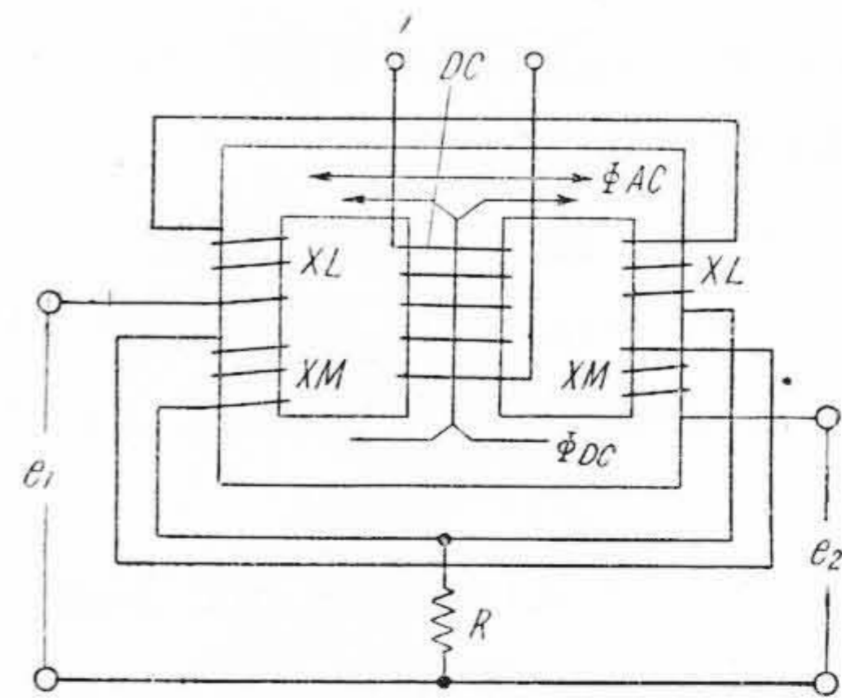
図において I は可飽和三脚鉄心でその中央脚には直流制御線輪 DC を巻き，両外脚には線輪 XL および XM を相互誘導的に巻装する。 e_1 は入力端子 e_2 は出力端子 R は無誘導抵抗を示し R の一端は XL と XM との接続点にまた他端は線路の他線に接続されて XL および XM をそれぞれ入力側および出力側に振り分けする分路を形成する。 Φ_{AC} および Φ_{DC} はそれぞれ交流磁束および直流磁束を示す。第 1 図は以上を結線図にしたもので x_L および x_M は XL および XM の相互インダクタンス E_1 および E_2 は e_1 および e_2 の電圧 I_1 は交流電流， i は直流電流を示す。第 2 図はベクトル図で電圧 E_1 は $I_1 X_L$ と $I_1 R$ とのベクトル和で示され，電圧 E_2 は $I_1 R$ と $I_1 x_M$ とのベクトル差によつて示される。このような関係においては I_1 の力率が変れば E_2 はその大きさを変えずに E_1 に対して 0 から 180° の間移相される。本案は E_2 の 0 から 180° までの移相を DC 線輪の附勢電流 i の変化によつて円滑かつ鋭敏に行いうるものである。すなわち i の変化は Φ_{DC} の変化となり，これが Φ_{AC} による鉄心の飽和度に変化を与え結局鉄心の磁束密度が変化されるので XL および XM の x_L および x_M 値が変



第 1 図



第 2 図



第 3 図

化し $I_1 X_L$ および $I_1 x_M$ の変化となり，かくして E_2 は位相変化を余儀なくされそれは I_1 の力率変化の結果と同様である。本案のほかの特長は鉄心が可飽和性のものであることに関係があり，公知の磁気増幅器的な作用によつて i の少変化を大なる位相の変化として再現し，もつて感度の増進を顕著ならしめることができる。

(宮崎)