

# ボイラ水中のシリカ分析上の諸問題

## Problems in Silica Analysis of Boiler Water

酒 井 馨\* 佐 藤 信 次\*  
Kaoru Sakai Shinji Satō

### 内 容 梗 概

火力発電所ボイラ水中のシリカは硬質スケール生成事故の主因となる成分で、この量を運転中に常時監視するため自動記録式日立シリカ分析計を開発しているが、本報ではその裏づけとなる分析法の中、特に、リン酸イオンの妨害除去の検討では JIS 原案改訂のための実験経過を述べ、また、イオン状シリカとコロイド状シリカの分布の検討では最近のボイラ水中にはコロイド状シリカがほとんどないことを立証するとともに、関連する諸問題について行った考察を記す。

### 1. 緒 言

最近の火力発電設備は著しく高温高压大容量化してきたが、高温高压になるにつれ、ボイラ水は微量の不純物の存在下でも、Foaming, Priming などの現象を生じ、不純物の Carry Over 現象を生じやすくなり、用水の厳重なる精製管理を要することは既に広く周知のことである。特にシリカはいわゆる Selective Silica Carry Over 現象を生じ硬質スケール生成事故の主因となる物質であるから、超臨界圧プラント用水では第1表のように各地で 20 ppb 以下という厳重な制限値で事故防止の対策がとられている。

ことに、わが国の用水の水質は一般に外国のそれに比較して、全固形分や硬度は低いケイ酸含量は高い場合が多いので、イオン交換精製の際やプラント運転中に、シリカ量を常時監視する必要がある。日立製作所ではこの点に注目し、ボイラ用水監視用シリカ分析計を製作したが、これに関しボイラ水中のシリカ定量法につき種々の検討を行ったので、その結果とそれに付随する問題をここに記録する。

### 2. 分析条件の検討

一般にシリカの定量には高濃度ではモリブデン黄法、低濃度ではモリブデン青法が用いられるが、当社の分析計は後者によっている。いずれの分析法を用いるにせよ、通常ボイラ水には pH 調節や沈殿物生成防止のため大量のリン酸塩が投入され、JIS 原案のままではその妨害除去が不十分であった。すなわち黄法、青法のいずれでも、リン酸イオンが少量共存する場合はシリカ分析値が異常に大となり、大量に共存する場合はかえって低い値となるのでその検討を必要とした。

いま一つの問題は水中には各種の形態のシリカが溶存しており<sup>(2),(3)</sup>、未処理のまま分析したのでは全シリカ値をうるることができない場合があるといわれる。しかるに火力発電所ボイラ水に関しては全シリカ値を分析することが必要なのであるから、ボイラ水中の各種シリカ分布状態を検討して目的にそった分析値を求めねばならぬ。ここでは主としてこの二点について検討し、分析法の改良を試みた。

#### 2.1 試薬調製法および装置

次の試薬を JIS 法に基づいて調整し使用した。

酸性モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)

酒石酸溶液(10%)

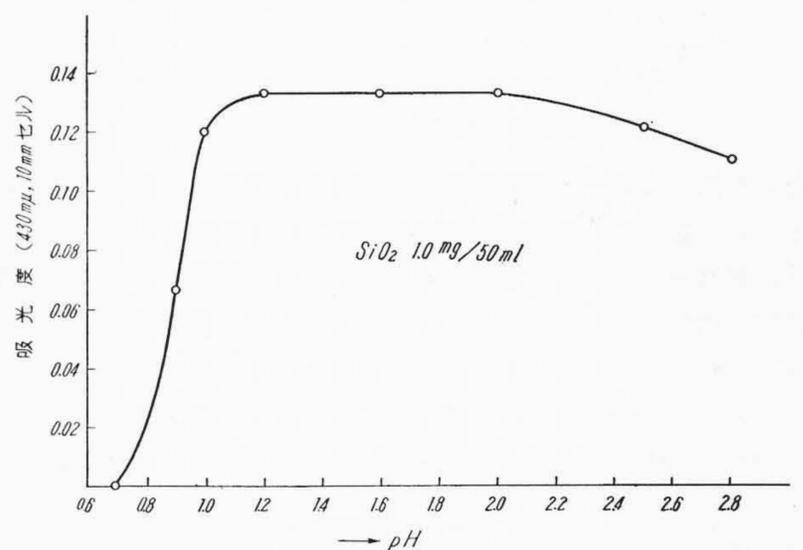
シュウ酸溶液(10%)

1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液

\* 日立製作所日立研究所

第1表 火力発電所のボイラ給水制限値

ボイラの種類 成 分	重 臨 界 圧	超 臨 界 圧		
		Philo	Avon No.8	Hüls
SiO <sub>2</sub> (ppb)	—	<20	<20	<15
Fe (ppb)	—	<10	<10	<10
Cu (ppb)	—	<10	<10	<1
O <sub>2</sub> (ppb)	<7	<5	<7	<7
全固形分 (ppm)	<0.5	<0.5	<0.05	<0.15
pH	8.8~9.2	9.5~9.6	9.0~9.5	9.2
電導度 (μS/cm)	—	—	1.0~1.5	0.1~0.15



第1図 モリブデン黄の発色に及ぼす pH の影響

#### シリカ標準溶液

次の装置を実験に使用した。

日立FPW-3形フィルタ式光電光度計

日立EPU-2A形分光光電光度計

日立EHM-1形 pH 計

#### 2.2 モリブデン黄法

ケイモリブデン酸を発色させるためのモリブデン酸アンモニウム添加量の検討は数多く発表されているが、それらはいずれも SiO<sub>2</sub>: MoO<sub>3</sub> < 1: 20 の範囲ではモリブデン黄の発色強度とシリカ量とはほぼ比例関係にあり、シリカ量はその範囲を越すとともに比例しなくなる傾向にあることを示している。岩崎氏<sup>(4)</sup>はこれを考慮してシリカ含有量 50 ppm の試料水 50 ml まではモリブデン酸アンモニウム溶液(10%)を 2 ml 使用することにして、われわれも 30 ppm前後の試料水について同一の条件で発色させたところ、常温での発色は5分以内で最大となり、色調は30分安定であった。

最適の pH 範囲および酸の種類についての検討もまた数多く発表されているが、最新の岩崎氏<sup>(3)</sup>の発表によれば pH 範囲 1.1~1.6 であれば、硫酸でも塩酸でも最高発色を示した。第1図はわれわれ

第2表 シリカ比色分析におけるリンモリブデン酸分解剤の添加量

(a) 酒石酸添加量				
著 者	発色法	モリブデン酸塩添加量 (ml)	酒石酸添加量 (ml)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> /MoO <sub>3</sub>
Bunting <sup>(7)</sup>	青	1 (7.5%)	4 (10%)	6
Desesa <sup>(8)</sup>	黄	2.5(7.5%)	4 (20%)	4
青 木 <sup>(5)</sup>	黄	1 (10%)	2 (10%)	2
JIS 原 案	青	2 (10%)	1 (10%)	0.5
筆 者 ら	青	2 (10%)	6 (10%)	3.2
(b) シュウ酸添加量				
著 者	発色法	モリブデン酸塩添加量 (ml)	シュウ酸添加量 (ml)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MoO <sub>3</sub>
Schwartz <sup>(9)</sup>	黄	4 (10%)	3 (10%)	1.0
Crits <sup>(10)</sup>	青	3(7.5%)	1 (10%)	0.6
ASTM <sup>(11)</sup>	青	2 (10%)	1.5(10%)	1.0
JIS 原 案	青	2 (10%)	1.5(10%)	1.2
筆 者 ら	青	2 (10%)	1.5(10%)	1.3

第3表 ケイモリブデン酸発色における酒石酸\*の効果

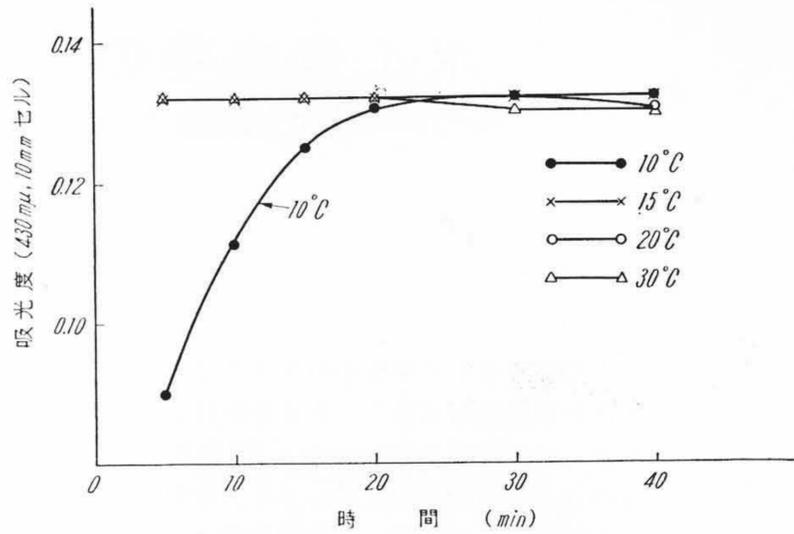
シリカ添加量 (mg)	リン酸根添加量 (mg)	シリカ測定値 (mg)
0.25	1	0.25
0.25	3	0.25
0.25	5	0.25
0.25	10	0.05
0.55	1	0.55
0.55	3	0.55
0.55	5	0.50
0.55	10	0.10
3.0	0.5	2.95
3.0	1	2.90
3.0	3	1.50
3.0	5	0.30

\* 10%酒石酸6mlとす。

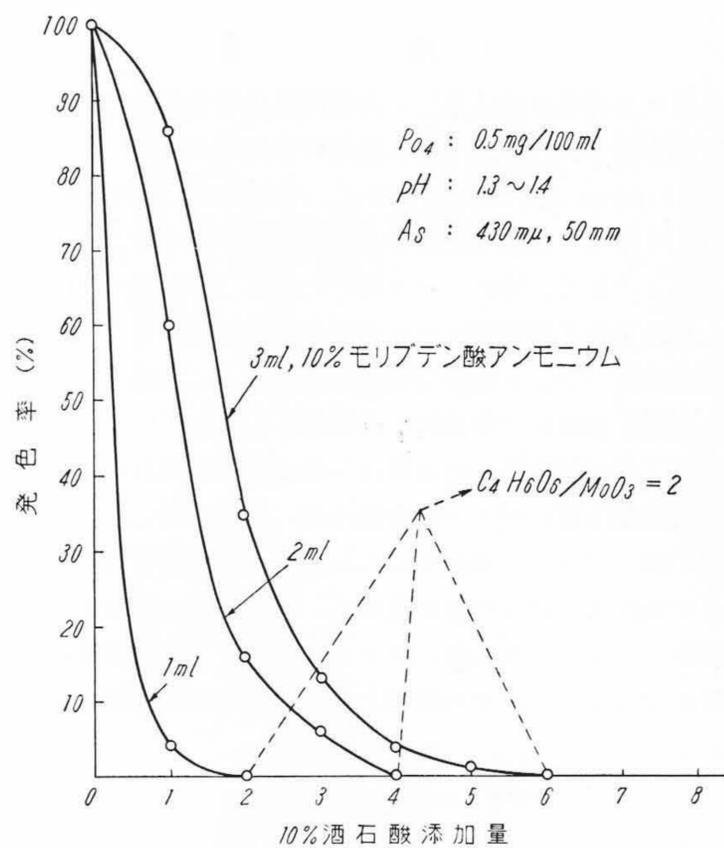
の行った追試結果で、硫酸を用いて pH 1.2~2.0 で一定の最高発色を示した。数多くのデータをみても pH 1.2~1.5 付近が最も多い。

次に最高発色度に達する時間に及ぼす温度の影響については、青木氏<sup>(5)</sup>、樽谷氏<sup>(6)</sup>らの研究のように、モリブデン試薬が一定量であれば、温度が高くなるほど、最高発色度を示すまでの時間は短くなる。われわれの実験データは pH 1.2 で行って第2図のような結果を得た。15°C以下の場合には加温して実験せねばならないことが知られる。

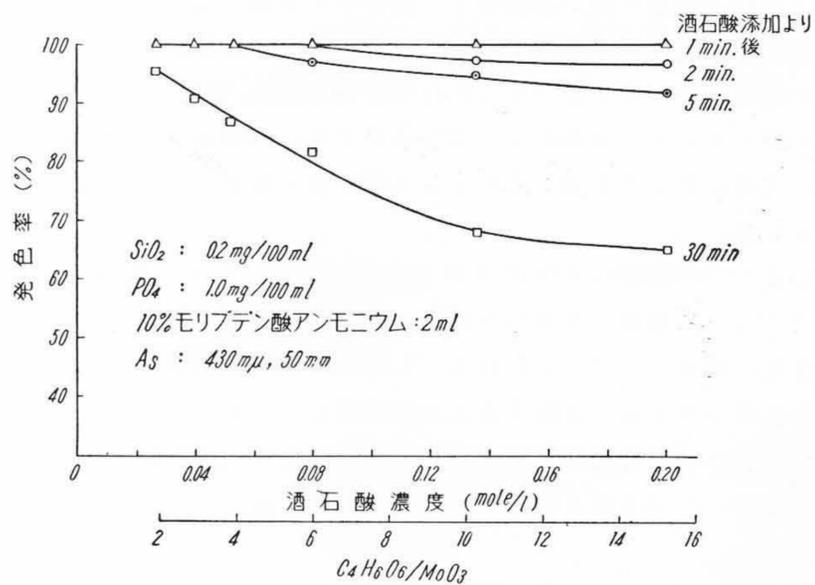
リン酸イオンが共存するとシリカと同様に黄色に発色するので、リンモリブデン酸を分解してその黄色を消して吸光度を測定する必要がある。リンモリブデン酸の分解剤として用いられる酒石酸、シュウ酸の添加量については第2表のように各種データがあるが、酒石酸では JIS 原案が、シュウ酸では Crits 法が他に比較してあまりに少ない。リン酸イオンをほとんど含まない一般天然水の分析にはこれでも許されるが、大量にリン酸イオンを含有するボイラ水に適用することは問題である。第3, 4図は酒石酸添加量についての検討データである。すなわち、第3図はリンモリブデン酸の分解に及ぼす酒石酸使用量とモリブデン酸アンモニウム量との関係を示すもので、リンモリブデン酸による発色を防ぐためには両者のモル比 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>/MoO<sub>3</sub> を2以上にすることが知られる。第4図は酒石酸濃度とその添加後の経過時間がケイモリブデン酸褪色に及ぼす影響を示している。酒石酸濃度が 0.05 mol/l 以内であれば、酒石酸添加後5分以内に測定すればよいことが知られる。なお、酒石酸の効果は第3表に示すように、シリカ量によって異なり、試料 100 ml 採取のときはシリカ量 2.5 ppm まではリン酸イオンの妨害除去限度は 50 ppm までであるが、シリカ量 30 ppm では、リン酸イオンの妨害除去限度は 10 ppm までとなる。青木氏<sup>(5)</sup>によれば、リン酸イオン濃度がモリブデン酸量に対して一定量を越すと、組成の異なった無色のリンモリブデン酸化合物が優先的にできて、ケイモリブデン酸



第2図 発色に及ぼす温度の影響



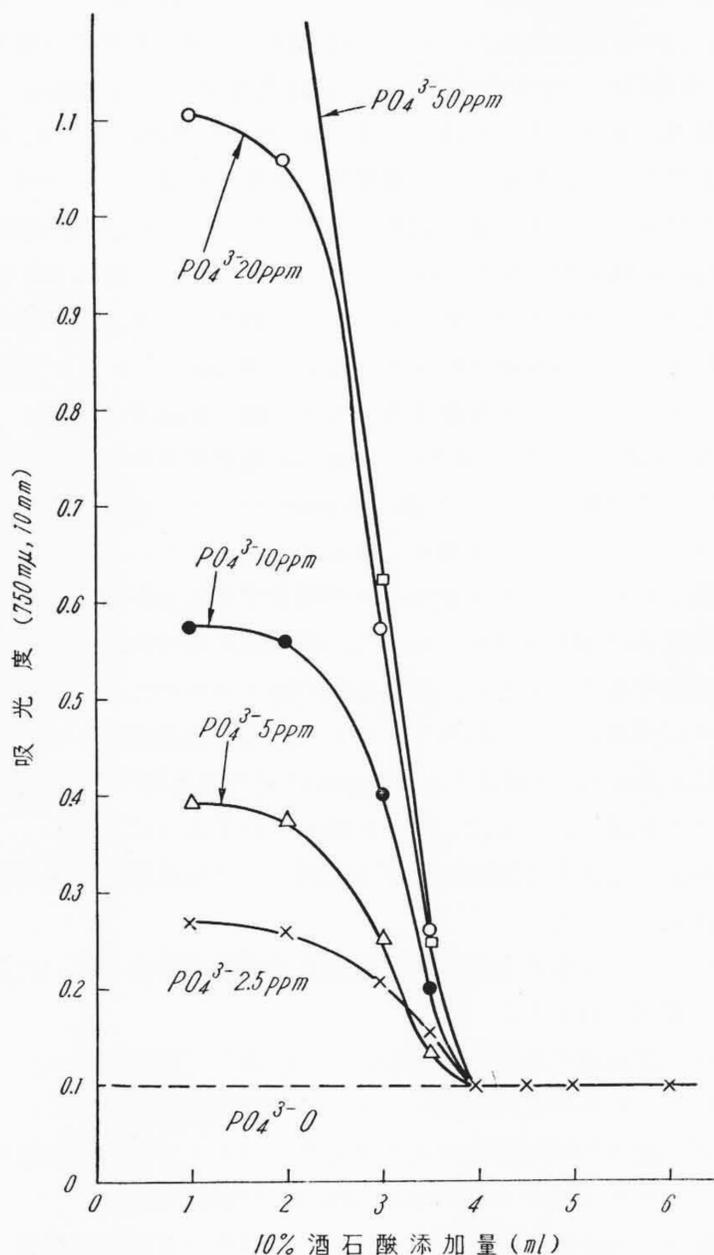
第3図 リンモリブデン酸の分解と酒石酸量との関係



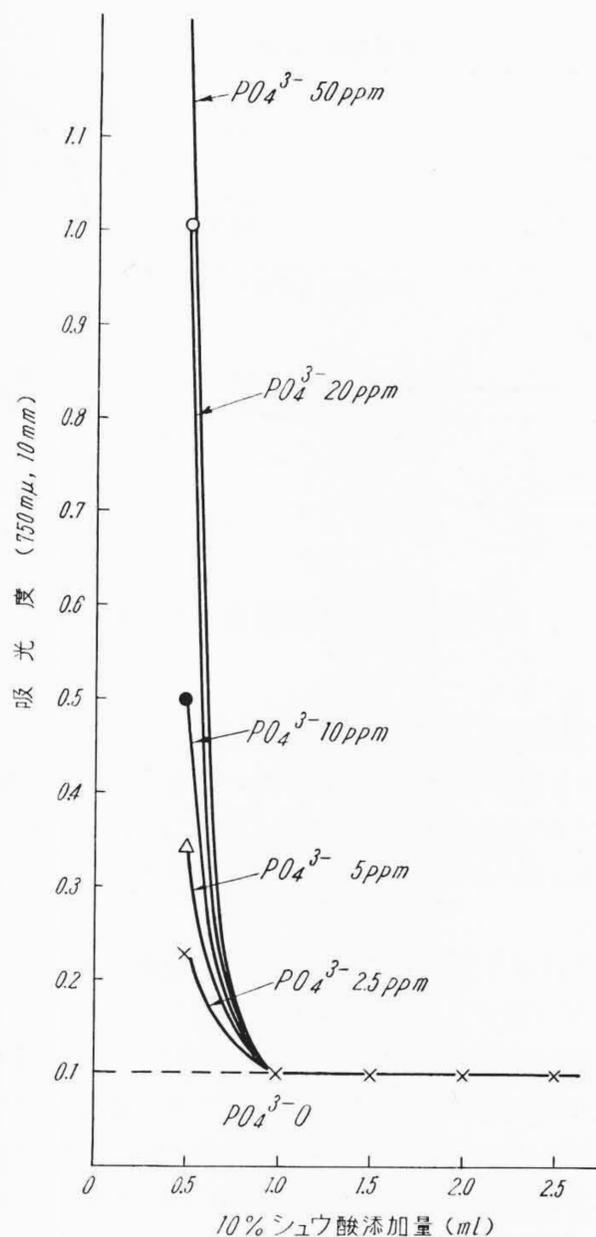
第4図 ケイモリブデン酸の褪色に及ぼす酒石酸濃度の影響

の生成を妨害し測定値を低下させることが知られ、第3表もそれを裏づけている。

以上の検討の結果、モリブデン黄法はシリカ含有量 10~35 ppm リン酸イオン数+ppmまでの範囲で次の操作を行えばよい。



第5図 酒石酸のリン酸イオン妨害除去効果



第6図 シュウ酸のリン酸イオン妨害除去効果

「検水 42 ml を 50 ml メスフラスコにとり、酸性モリブデン酸アンモニウム (10%) 2 ml を加えて pH 1.2~1.6 とにし、5 分間放置したのち、酒石酸 (10%) 6 ml を加え、5 分以内にブランクを対照液として吸光度を測定し、検量線からシリカ量を求める。」

### 2.3 モリブデン青法

モリブデン青法はモリブデン黄法により生成した黄色のケイモリブデン酸を還元し青色にすることにより吸光度を著しく増大する方法で、リン酸イオンの妨害も黄法と同様に起る。青木氏<sup>(5)</sup>は通常のモリブデン青分析操作ではリン酸イオン量 160 ppm をこえると、無色のリンモリブデン化合物が生成し分析値を低くするが、100ppm 以下では高い値となることを確めた。通常のボイラ水は 100ppm 以下であるので、リンモリブデン酸の青色発色を除去する点のみを検討することとした。

第 5, 6 図は 2.5~50 ppm のリン酸イオンを含有する疑似ボイラ水を用い、モリブデン青発色させたときの吸光度と酒石酸およびシュウ酸量との関係を示す。この際、10% モリブデン酸塩の添加量は JIS 法と同じく正確に 2 ml とした。これらの結果から、リン酸イオン 2.5~50ppm までは、生成したリンモリブデン錯塩の分解に 10% シュウ酸溶液 1.0 ml 以上、または 10% 酒石酸溶液 4 ml 以上が必要であり、モル比で MoO<sub>3</sub> に対し、無水シュウ酸は当量以上、酒石酸は 2.2 倍以上なければならないことが知られたので、安全性を考慮して第 2 表のように定めた。今回 JIS 改訂の機会にあたり、従来の JIS 法で「…10% 酒石酸溶液 2 ml…」とあるのを「…10% 酒石酸溶液 4~6 ml…」と訂正されることになり、また、シュウ酸は毒性もあり冬期寒い時には水溶液から晶出することもあるので改訂案では使用しないことに定められた。

共存物質として分析値に影響を与えるものに還元性物質(亜硫酸、ヒドラジン、アミン、第一鉄など)、第二鉄イオンが通常あげられる。前者は少量では問題にならないが、大量共存するときは試薬添加前に酸性にして煮沸通気し、妨害を除去する必要がある。後者は酸性溶液で黄色を呈し、また試薬の相互作用により着色して吸光度を増加させるが、10 ppm までの共存は妨害にならない。それ以上混在するときは陽イオン交換樹脂またはフッ化ナトリウム溶液 (2%) 4 ml の添加で除去するとよい<sup>(4)(6)</sup>。

超臨界圧ボイラ水のシリカ制限値は通常 20 ppb であり、このような低濃度に専用の分析法は上記とは別個に考えなければならないが、それは別の機会に述べたい。

## 3. ボイラ水中の各種シリカの分布状態と平衡移動

### 3.1 各種シリカの分布状態

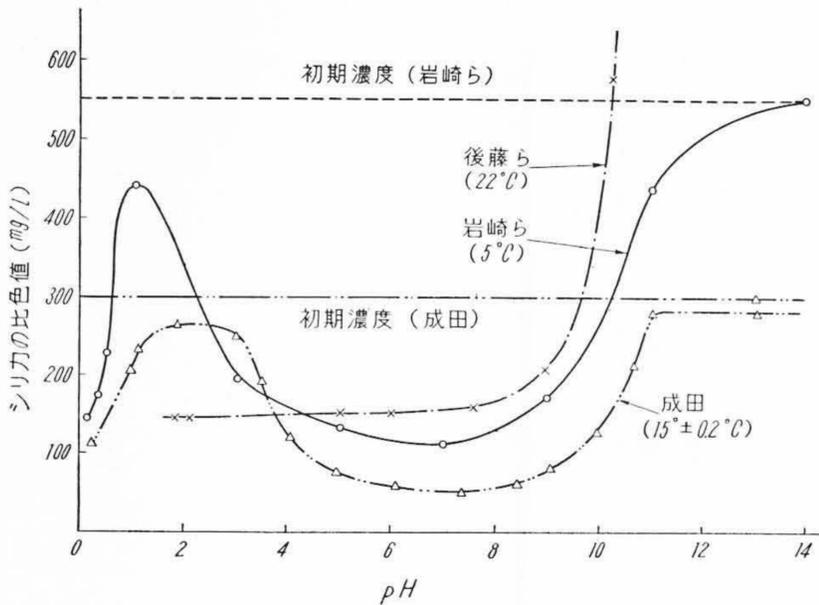
大蔵氏ら<sup>(2)(17)</sup>によれば、水中のシリカには次のような状態のものが知られている。

- (a) イオン状または分子状シリカ
- (b) コロイドミセル状または吸着状シリカ
- (c) 酸に可溶性微粒子状シリカ
- (d) 比較的安定な微粒子状シリカまたはシリケート

ここに (a) は直接モリブデン黄または青法で定量可能。(b) はうすめるか、うすめて煮沸して (a) とすることが可能。(c) は希酸で煮沸して (a) とすることが可能。(d) はアルカリ煮沸または融解してはじめて (a) とすることが可能。

一方岩崎氏ら<sup>(3)</sup>は次のように分けている。

- (a) 比色ケイ酸



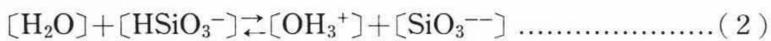
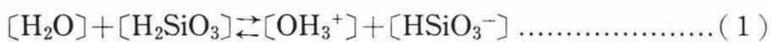
第7図 シリカの溶解度の pH 変化

(b) ケイ酸コロイド

ここに(a)は大蔵氏の(a)と(b)の一部を含むことになり、(b)が大蔵氏の(b)の一部と(c), (d)とを含むことになる。以上のように、水中にはいくつかの性質の異なるシリカが存在していることが知られる。

大蔵氏<sup>(17)</sup>はボイラ水で20~230 ppmの範囲におけるイオン状シリカとコロイド状シリカの分布状態を検討したところ、全シリカ200 ppm前後では約70 ppmのコロイド状シリカを、全シリカ20 ppm前後では約5 ppmのコロイド状シリカを確認している。最新の火力発電所のボイラ水中の全シリカは数 ppmの濃度であるが、このような低濃度におけるシリカの形態に関する研究はまだなされておらず、大蔵氏の研究から推して、コロイド状シリカがわずかながら存在する可能性がある。もし存在するとすれば、日立シリカ分析計に前処理装置を付属させねばならないので、検討した。

ところで、ここにイオン状シリカとかコロイド状シリカといっても便宜上の表現にすぎず、その構造については次のようないくつかの研究がある。すなわち Harman ら<sup>(12)(16)</sup>は次のように水と平衡にあるケイ酸を提案した。



(1), (2)から求めた平衡定数は測定法により多少相違し、

$$K_1 = 1.6 \times 10^{-10} \text{ または } 4.2 \times 10^{-10}$$

$$K_2 = 0.51 \times 10^{-16}$$

であるから、大部分のシリカは  $H_2SiO_3$  なる形のケイ酸として存在し、少量の  $HSiO_3^-$ 、さらにごく微量の  $SiO_3^{--}$  がこれに混在していると考えられる。Carman<sup>(13)</sup>は  $HnSiO_4^{(4-n)-}$  なる形のケイ酸を報告しているが  $n$  の数とシリカの形態との関係は明らかにされていない。Harman 説は大蔵氏の分類(a)を、Carman 説は(a), (b), (c)の一部を構造的に説明するに思われる。(d)の説明として、Mattson<sup>(14)</sup>の提案する  $Al(OH)(HSiO)^+$  や  $Al(HSiO_3)^{++}$  という Al と共存する陽イオンの形態のケイ素化合物をあげることができる。Mattson のような形のシリカが存在するとすれば、鉄のほか各種金属イオンと共存するシリカも予想され、それらの微量の混在が  $SiO_2$  で表現される単純なシリカの性質に大きな影響力を与えることも想像される。それらは今後の研究にまつとして、ここではイオン状シリカとコロイド状シリカの分布のみを分析の立場で考察しよう。

第7図は後藤氏ら<sup>(15)</sup>、岩崎氏ら<sup>(18)</sup>、成田氏<sup>(19)</sup>の測定によるシリカの溶解度の pH 変化をまとめたものである。これらは初期濃度、平衡に至るまでの経過時間、温度、分析条件などが少しずつ相違し

ているため、結果もかなり大きく違っている。特に pH 7 より小なるときに、岩崎、成田両氏のデータでは pH 2 前後に溶解度の増大をみるが、後藤氏ではみうけられない点は興味深い。なお高温になるほど溶解度が大きくなることはいうまでもない。いずれにしても、通常の物質と異なり、pH 値により溶解度が大きく相違することはシリカの大特長といえる。また岩崎氏ら<sup>(18)</sup>は 100 ppm 以下、成田氏<sup>(19)</sup>は 48 ppm 以下のシリカが溶存しているときはいかなる pH 値においても全シリカがイオン状であることを認めている。この点は、大蔵氏らのいう、高温高压のボイラ水中の 20 ppm 全シリカで数 ppm のコロイド状シリカが存在するとする実験と相違する。

一方、岩崎氏ら<sup>(16)</sup>によれば、別府白池地獄源水中のシリカを採取後ただちに定量したところ、約 600 ppm のイオン状シリカが検出され、コロイド状シリカは殆んど検出されなかった。ところが、時間の経過とともにコロイド状シリカの増大することが認められた。白池地獄源水の pH は 7.6 であって、第7図からすれば溶解度の最低部に相当するのであるが、高温高压の地下条件のため、溶解度がこのように増加したのであろう。ボイラ内部も高温高压という物理的条件にあるから、大蔵氏らが 20 ppm 付近の低濃度でもなお数 ppm のシリカを認めたことはこれと矛盾しているように思う。

このような大きな相違を生ずる原因として分析操作自体の微妙な相違は別としても、

(a) ボイラ水の分析が地下高温水や実験室の水と同一に論じ得ない要因を有するか。

(b) 北海道の水質が内地のに比べて著しく相違するか。

ということが考えられるが、それは今後慎重に検討したい。

以下は我々が国内最新の火力発電所でのボイラ水(数 ppm のシリカ)でコロイド状シリカの存否を検討した結果である。

実験データを第4表に示す。採取した試料はA発電所#3B, #4B, #5BおよびB発電所#1Bである。全シリカの定量に際し、A処理というのは大蔵氏ら<sup>(2)</sup>の行った塩酸添加煮沸処理、B処理というのは Desesa ら<sup>(8)</sup>の行ったアンモニア水添加処理、C処理とは岩崎氏ら<sup>(3)</sup>大蔵氏ら<sup>(2)</sup>の行った炭酸ナトリウム融解処理を指している。これらのデータのみからすれば、東京地区、八戸地区の水を使用したボイラ水ではシリカは定量誤差の範囲内でほとんどまったくイオン状シリカとして溶解していることが明らかとなった。過熱器管部のボイラ水中のシリカ定量はまだ行わないが、上記のボイラ水での結論から推して、最近の火力発電所のボイラ水は前処理をせずに、ただちにモリブデン青法により比色定量して差つかえないと思う。

3.2 シリカの平衡移動

ボイラ水内は高温高压であるが、採取して定量するときは常温常圧となるから、イオン状シリカがコロイド状シリカへ平衡移動することが予想される。しかも定量時 pH 調節をするから、pH 変化に伴う平衡移動も考慮する必要がある。このようなシリカのゲル化現象に及ぼす pH や放置時間の影響については、低濃度で行われた後藤氏<sup>(15)</sup>の研究が注目される。氏によればシリカの平衡移動速度は pH により著しく異なり、第8図のように pH 2~3 と 10 以上で移動速度が急激に減少し、pH 6.5~9 ではほとんど瞬間的に進行しており、溶解度曲線と類似の結果となる。ボイラ水の pH は 10 前後であるので、わずかにアルカリ性を大にすれば移動速度が大きく減少し、逆にすれば移動速度は急激に増大することがわかる。

我々はA発電所 #3B, #4Bについて、採取後のイオン状シリカがコロイド状シリカへ平衡移動する際の濃度変化を常法にて測定した。第5表はその結果を示す。pH はいずれも 10.8 であって、第8図から推して平衡移動速度のやや遅いところである。この結果から知られるとおり、1~3 ppm 程度の全シリカを分析する際には、実験誤差の範囲内で平衡移動はほとんど観測されないことが知られた。

第4表 ボイラ水中のイオン状ならびにコロイド状シリカの濃度分析

試料	測定回数	SiO <sub>2</sub> (ppm)				備考
		未処理	A 処理	B 処理	C 処理	
A発電所 # 3B (75MW) S.34-7-21 採取	1	0.74	0.74	0.76	0.76	pH 10.8 9/1 分析
	2	0.74	0.74	0.76	0.70	
	3	0.74	0.76	0.76		
	4	0.70	0.74	0.76		
	5	0.72	0.72	0.76		
平均		0.73	0.74	0.76	0.73	
A発電所 # 4B (75MW) S.34-7-21 採取	1	2.50	2.52	2.50	2.48	pH 10.8 9/5 分析
	2	2.52	2.52	2.48	2.44	
	3	2.52	2.52	2.50		
	4	2.50	2.52	2.52		
	5	2.52	2.50	2.52		
平均		2.51	2.52	2.50	2.46	
A発電所 # 5B (75MW) S.34-4-23 採取	1	0.98	0.98	1.00	1.04	pH 10.8 9/8 分析
	2	0.98	0.96	0.98	0.96	
	3	0.96	0.96	0.98		
	4	0.96	0.94	0.98		
	5	0.98	0.98	0.96		
平均		0.97	0.96	0.98	1.00	
B発電所 # 1B (55MW) S.34-6-26 採取	1	0.56	0.52	0.56	0.52	pH 10.6 9/10分析
	2	0.56	0.56	0.52	0.54	
	3	0.58	0.54	0.52		
	4	0.58	0.54	0.60		
	5	0.56	0.56	0.52		
平均		0.57	0.54	0.54	0.53	

したがって、この濃度範囲では試料採取から定量操作完了までの時間をそれほど短縮しなくてもよいことが明らかとなった。しかし、超臨界圧プラントでは第1表のように pH が 9.0~9.5 となり、かなり中性側に移行している。この pH 範囲は平衡移動速度が著しく大きいところであるから、この領域でイオン状シリカとコロイド状シリカの分布状態を追求することはきわめて困難である。この問題は別の機会に検討したい。

4. 結 言

火力発電所ボイラ水中のシリカ分析法について、次の点を明らかにしそれに関連する問題を考察した。

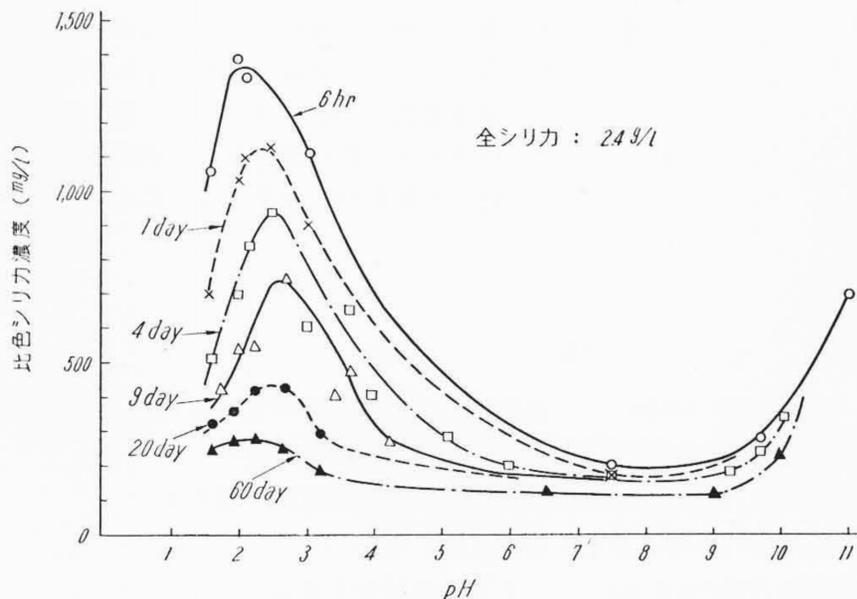
- (1) シリカと共存するリン酸イオンの妨害除去には従来の JIS 原案の酒石酸添加量を 2 倍以上にする必要があることを見出し、なおこれに関連する分析諸条件も検討し、この改良案が JIS に採択されるに至った。
- (2) 数 ppm のシリカ含有ボイラ水にはコロイド状シリカはほとんどなく、前処理なしで全シリカの定量が可能であること、試料採取後イオン状シリカのコロイド状シリカへの平衡移動を分析操作で考慮する必要はないことを明らかにした。

以上の研究に、ご便宜を賜った東京電力株式会社、東北電力株式会社の関係各位、ご指導を賜った北海道大学大蔵教授、東京工

第5表 イオン状シリカ量の時間変化 (pH 10.8)

S.34-10-11, pm 1.00 より

放置時間 (l)	3号ボイラ水	4号ボイラ水
0	1.16	2.80
3 (min)	1.12	2.82
1	1.12	2.84
2	1.10	2.78
3	1.15	2.76
4	1.12	2.80
14	1.12	2.80



第8図 pH と放置時間の比色シリカ(濃度)に及ぼす影響

業大学岩崎教授、当所高橋部長、多賀工場牧野部長に深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 桜井, 黒羽, 谷島: 日立評論 41, 1301 (1959)
- (2) 大蔵: 日化 75, 915, 918 (1954)
- (3) 岩崎: 分析化学 9, 184 (1960); 岩崎, 樽谷, 桂, 下島: 分析化学 2, 210 (1953)
- (4) 岩崎, 樽谷: 工業用水 3, 57 (1957)
- (5) 青木: 日化 71, 634 (1950); 72, 15 (1951)
- (6) 樽谷: 日化 77, 743 (1956)
- (7) W.E. Bunting: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 612 (1944)
- (8) M. A. Desesa, L. B. Rogers: Anal. Chem. 26, 1278 (1954)
- (9) M. C. Schwartz: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 893 (1942)
- (10) G. J. Crits: Combustion 23, 56 (1952)
- (11) ASTM: Standards, Part 10, 988 (1958)
- (12) R. W. Harman: J. Phys. Chem. 31, 616 (1927)
- (13) P. C. Carman: Trans. Farad. Soc. 36, 964 (1940)
- (14) S. Mattson: Soil Science 36, 149 (1633)
- (15) 後藤: 日化 76, 1364 (1955)
- (16) 岩崎, 樽谷, 桂, 立花: 日化 74, 857 (1953)
- (17) 大蔵, 後藤: 分析化学 4, 173 (1955); 大蔵: 用水と廃水 1, No. 4, 1 (1959)
- (18) 岩崎, 樽谷, 桂, 有野: 日化 75, 857 (1954)
- (19) 成田: 日化 76, 460 (1955)

日立評論 車両特集号 第2集 別冊第40号

- ◎わが国における最近の鉄道車両
- ◎ED71 形交流電気機関車の性能について
- ◎インド国鉄納直流 1,500V 3,020 kW (4,050AP) 回生ブレーキ付電気機関車
- ◎台湾鉄路局納 1,560 PS ディーゼル電気機関車
- ◎1,100 PS 液体式ディーゼル機関車
- ◎最近の産業用電気機関車について
- ◎交流および交直両用電車用電気品

- ◎車両用主変圧器および高圧タップ切換器
- ◎電 車 用 主 電 動 機 の 進 歩
- ◎最近の高速電车用制御装置
- ◎最近の車両用発動発電装置
- ◎列車自動制御装置
- ◎車両用冷房装置
- ◎車両用速度記録計

発行所 日立評論社 東京都千代田区丸の内1丁目4番地 振替口座 東京 71824 番  
 取次店 株式会社 オーム社書店 東京都千代田区神田錦町3丁目番1地 振替口座 東京 20018 番