

技術資料

UDC 543 : 65.011.5 : 669.15-194

鉄鋼化学分析の自動化*

松本 龍太郎**

Automation of Chemical Analysis of Iron and Steel

Ryutaro MATSUMOTO

1. 緒論

この十数年における分析化学の進歩はめざましいものがあり、新分析法、新分析機器の開発がつぎつぎに行なわれ、鉄鋼業においてもいちはやくこれらの方法および装置の導入を行なつて、日常の工程管理分析あるいは研究分析に有効に活用している。たとえば、発光分光分析装置、螢光X線分析装置、原子吸光分析装置などがこの代表的なものであろう。またこれら新分析装置の開発とは別に、エレクトロニクスの進歩、電子計算機の普及とともになつてこれら機器分析のデーター処理および操作を自動化して、省力化ならびに迅速化を計ろうとする試みが行なわれ工程管理に大なる効果をあげている。

しかしながら化学分析においては、各元素ごとに分析法が異なり画一的な分析法がないこと、試料の秤量、溶解、分析など煩雑な操作の組合せが必要であるなど自動化の困難な要因も多く、鉄鋼化学分析の自動化は一部のものを除いてはあまり進んでいないのが現状である。最近においては医学関係、公害関係において多数の試料を能率的に処理するために、自動分析装置の開発ならびに導入が盛んに行なわれており、鉄鋼分析においても、今後自動分析装置の開発および導入が行なわれることは必ずと考えられる。

本稿においては諸種のタイプの自動分析方法および装置の紹介と、今後の鉄鋼化学分析の自動化の方向についての所見を述べる。

2. 化学分析の自動化の意義

鉄鋼技術の発展と分析化学の進歩は密接な関係にある。すなわち鉄鋼技術の発展にともなつて、より高度な分析技術の開発が要望され、分析技術者はこれに応じて、新技术、新装置の開発ならびに導入を行なつて、鉄鋼研究の推進に参画してきた。たとえば転炉製鋼法の実用化と発光分光分析装置の工程管理への導入、新鋼種、新熱処理方法の開発と析出物介在物分析法の開発などがこのよい例である。このように鉄鋼製造技術の発展にとって分析化学の進歩は欠くことのできない要因の一つと

考えられる。

現在の鉄鋼業における工程管理分析、研究分析において、発光分光分析、螢光X線分析のような大型機器が大いに威力を發揮していることはさきに述べたが化学分析の占める位置も重要である。すなわち試料形状に制限がないこと、熱履歴などによるマトリックス効果がないこと、標準試料を必要としないこと、精度、正確度および定量下限の面で優れていること、応用範囲の広いことなど多くの優れた特徴をもつており、機器分析では処理困難な試料を分析することが可能であり、機器分析はつねにこの化学分析値と対応づけて管理されている。したがつて現場分析室においてもかなりの要員が化学分析に従事しており、製品のチェック分析、原料の検収分析、機器分析でえられた値の監査などを実施している。一方研究所においては、依頼される分析試料の形状がまちまちである、多品種少數試料を取扱う、従来の実用鋼とは成分組成の異なる特殊なものが多いなど、機器分析で一率に取り扱うことが困難なことから、依頼試料の半数以上は化学分析で処理しているのが現状である。

このように鉄鋼分析においては大型機器の導入にもかかわらず、いまだにかなりの要員を化学分析に従事させているが、化学分析技術者の養成には長い年月を要し、その技術の巧拙により得られた結果の精度、信頼性が異なり、また個人差、日間変動など属人的要素の多いことが化学分析の大きな問題点である。また最近鉄鋼技術の進歩にともない分析に関する要求も漸次きびしくなり、微量元素の定量、分析精度の向上などますます高度な分析技術を必要とするようになり、限られた要員でこれ以上に処理件数をあげるのはきわめて困難な状態になつている。このような化学分析の問題点を解決するため種々の分析法、分析装置が開発されている。たとえば原子吸光光度法、溶液発光分光分析法のような簡単な操作で、妨害成分が少なく、同一方法で多元素の分析が可能な分析法が鉄鋼分析に導入されている。化学分析の自動化も

* 昭和47年11月19日受付（依頼技術資料）

** 新日本製鐵(株)基礎研究所

上に述べたような問題点を解決するための一つの方法であり、これを導入する意義は、簡易化、省力化、迅速化、質的向上などが主要なものである。すなわち化学分析は技術の巧拙、個人誤差など属人的要素が多いという短所をもつているが、自動化することによって、単純な操作の繰返しを機械的に行なわせることができ精度の向上をも期待できる。したがつて分析未経験者でも熟練者と同じスピード、精度で分析することが可能となる。いわゆる fool proof といわれる操作の簡易化による誰にでもできる分析法を開発することが自動化の最も大きな意義である。もちろん自動化による省力も見落すことのできない大きなメリットである。迅速化、質的向上については現状ではどの程度メリットを發揮できるかわからないが、自動化が進むにつれて当然迅速化もはかられるであろうし、精度、正確度の向上、定量下限の引き下げも当然期待されるであろう。

3. 自動化学分析装置の概観

自動化学分析装置には種々のタイプのものが開発市販されている。たとえば、溶液分取装置、溶液自動希釈装置、自動滴定装置などのような unit operation の自動化装置から、試料溶液のサンプリング、試薬の添加、加熱済過、抽出、蒸留吸光度測定、記録、洗浄など一連の

分析操作を組合せて、一つのシステムとしてまとめたものまで種々のものがあるが、ここでは unit operation の自動化装置にはふれないで、一連の分析操作を自動化した装置について述べることにする。これらの自動分析装置は連続式と回分式にわけられるが、これらの装置の代表的なものにつきカタログ^{1)~3)}からその概要を紹介することとする。

3.1 連続式自動分析装置

この形式の分析装置としてはアメリカの T 社製 auto analyser が有名である。この auto analyser は比例秤量ポンプによって、試料溶液ならびに試薬溶液を一本のチューブ内に送り込み、チューブ内で発色反応を行なわせて吸光度を連続的に測定する方式をとつており、その外観を写真 1 に、フローシートを図 1 に示した。

この装置はサンプラー、比例秤量ポンプ、透析器、加熱槽、比色計、記録計などの標準モジュールからなつており、これらのモジュールを分析対象元素によつて適宜組合させて分析システムを完成するものである。

サンプラーはターンテーブル方式で、プラスチックス製容器に入れられた試料溶液は自動的に順次反応系に吸込まれていく。比例秤量ポンプは試料溶液および試薬溶液をピンチローラーにはさんだ多数のタイゴンチューブをしごくことにより、定量的に送り出すもので、流量の

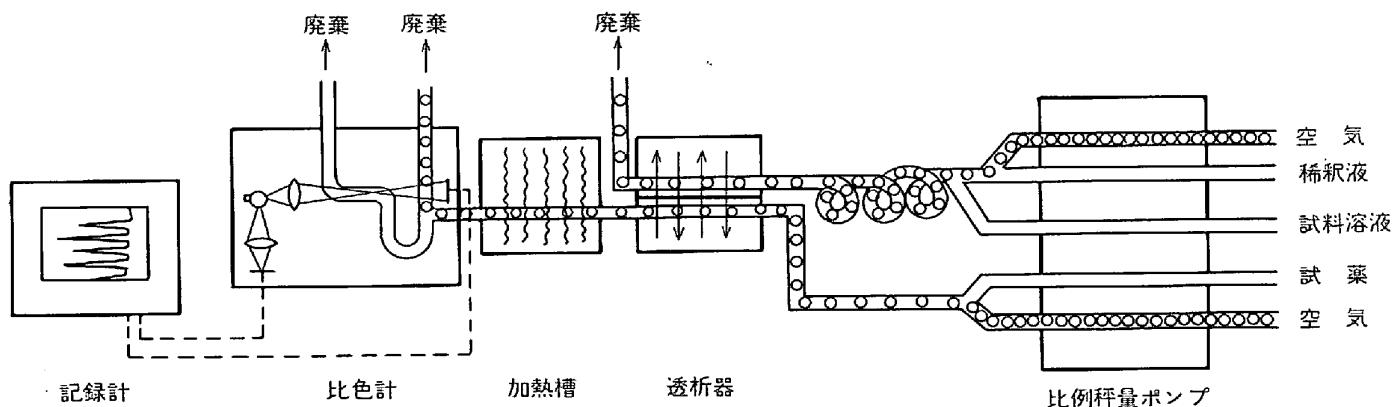


図 1 Auto analyser のフローシート

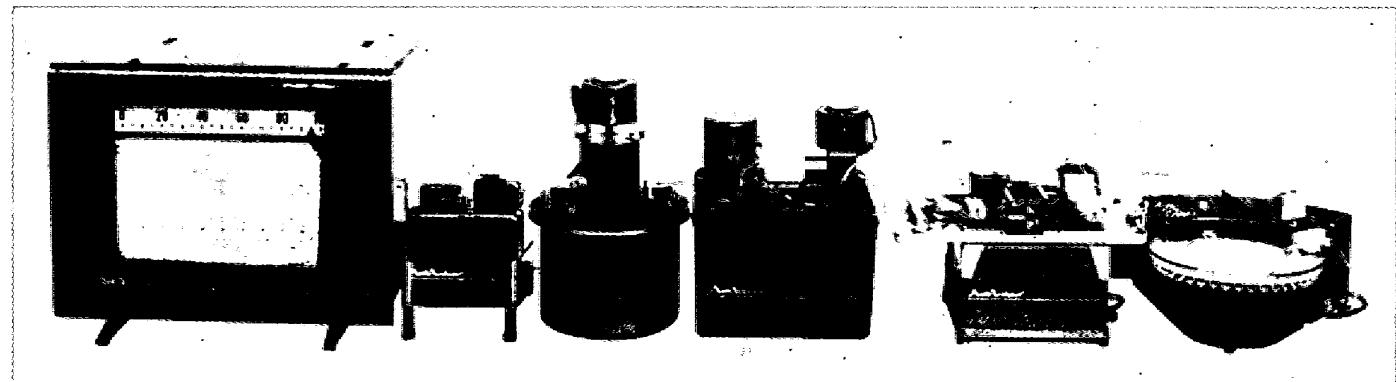


写真 1 T 社 Auto analyser

比はチューブ内径を選択して任意に変えることが可能である。この auto analyser の一つの特徴はこの比例秤量ポンプにある。すなわちタイゴンチューブの内径によつて溶液の流量比を一定に保つ方式をとつてゐるために、試料溶液の採取量を厳密に一定量に規定する必要がないことである。またもう一つの特徴として気泡を反応チューブ内に導入して次々に送られてくる溶液を分割していくことがあげられる。この気泡によつて溶液を分割することは、順次送られてくるロットの異なる試料溶液がチューブ内で混合することを防ぐとともに、チューブの壁を清浄に保ちかつ試薬溶液と試料溶液の混合にも役立つもので一石三鳥の役割を果たしている。

試料溶液はチューブ内を輸送されていく間に試薬溶液と反応して呈色していくが、試料溶液自身が着色している場合には吸光度測定の際妨害し、正確な分析値が得られない。したがつてこのような場合には定量成分と着色物質あるいは妨害物質を分離する必要がある。このために考案されたのが透析器である。透析器の使い方には種々の方法が考えられる。すなわちあらかじめ透析器によつて妨害物を除去しておいて発色試薬と混合する方法、あるいは発色試薬によつて発色させたのち発色した色素だけを透析器で抽出する方法などである。この透析器はらせん状に溝をつけた 2 枚のプラスチック板の間に半透過性のセロファンメンブランをはさみ込み、試料溶液と発色試薬溶液あるいは抽出液がこのメンブランを介して接触し、試料溶液中の拡散可能成分の一部がメンブランを通つて試薬溶液の流れに拡散していく方式をとつておる、100% の抽出は最初から念頭に入れていないのも一つの特徴である。すなわち抽出条件が一定であれば拡散量は濃度差に比例するので、試料溶液中の成分濃度と拡散量は比例関係を保つという考え方である。したがつて拡散の比例定数はメンブランの状態、液温などにも関係してくるが、標準溶液（あるいは濃度既知の試料）を用いて分析のつど検量線を求めて補正する方式をとつてゐる。

この透析器によつて妨害物質を除去された抽出液に発色試薬溶液を加えて発色させるが、反応の促進および発色条件を一定にするために、加熱槽に導かれる。この加熱槽は内部に長さ約 40 feet の硝子製コイルが入つておりこの中を通常 5 分かかつて溶液が通過するようになつてゐる。またこの加熱槽は反応温度を一定に保つように加熱装置および温度制御装置が取りつけられており、一定温度で一定時間の反応を行なわせることができる。

このように発色した溶液は特殊な形状をしたフローセルに入り、気泡を除去するとともに吸光度を連続的に測定し分析値求めることができる。

T 社の auto analyser は以上のような標準モジュールあるいは取り替え可能な交換モジュールをもつており、これらを種々組合せて吸光光度法のみならず、炎光光度

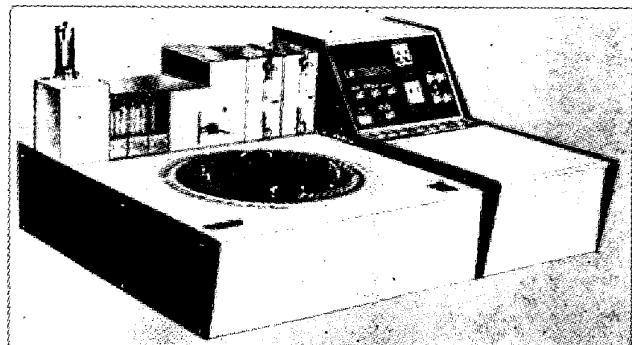


写真 2 D社 XM 100 型
自動化学分析装置

法、原子吸光法、螢光光度法など各種分析法を必要に応じて適用することができるようになっており、医学臨床検査用に最も多く使用されているが、公害分析、化学工業、金属工業などにおいても広く適用されている。分析法の Methodology も数多く所有しており、利用者に対しては Methodology の提供も行ない使用者の便宜をはかつてゐる。なお鉄鋼分析への適用例については第 4 章において述べる。

3.2 回分式自動分析装置

回分式自動分析装置には種々の方式のものがあるが、もつとも一般的なものは、試験管状の容器の中に一定量の試料溶液を順次はかりとり、この容器が移動していく間に発色試薬が添加され発色が終了してから吸光度を測定する方式のもので、H 社、D 社、U 社などの製品が市販されている。写真 2 に D 社製の XM100 型の外観を、図 2 に H 社製の 500 型のフローシートを示す。

反応容器は小型試験管状のものが多く、移動方式はターンテーブルあるいはベルトコンベア方式を採用している。試料溶液は自動ピペットにより一定量採取されて反応容器につぎつぎに注入される。この反応容器は恒温水槽中を移動してゆき一定時期に一定量の試薬溶液が添加される。恒温水槽は循環方式のものと静置式のものがあるが、医学臨床検査用においては 37°C で反応させることが多く、せいぜい 60°C 程度までの恒温装置となつてゐる。試薬溶液の添加は自動ピペット方式が多く、ピストンのストロークを調節して所定の添加量を定めることができる。反応溶液の攪拌はスターラーを用いる場合もあるが、試薬溶液の注入を勢いよく行なうことによつて混合が十分行なわれる所以、特別な攪拌機を用いない場合が多い。吸光度の測定は吸引によつてフローセルに送り込み測定する。吸光度測定後反応容器は洗浄ならびに乾燥させて循環使用される。

この形式の装置は医学臨床検査用を目的として開発されたものが多く、試料溶液量が少ない。抽出、蒸留などの複雑な操作を組み込むことが困難である。添加試薬の種類を多くできないなど鉄鋼分析に適用するにはまだ問題点が多いが、機構が簡単であり、化学分析で確立され

ている方法をそのまま適用しやすいなどの利点をもつて
おり、今後鉄鋼分析への適用例の開発が期待される。

4. 自動分析装置の鉄鋼への応用

前章において吸光光度法を主体とする汎用的な自動化
学分析装置について概説したが、本章においてはこれら

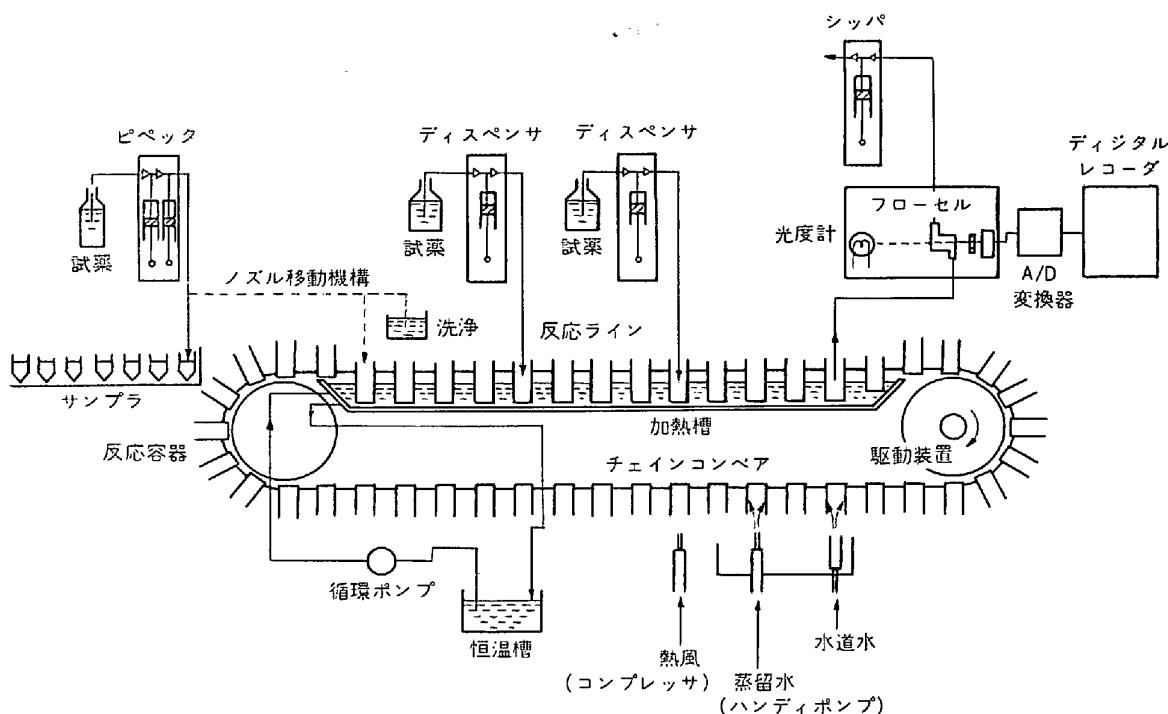


図2 H社 500型自動分析装置フローシート

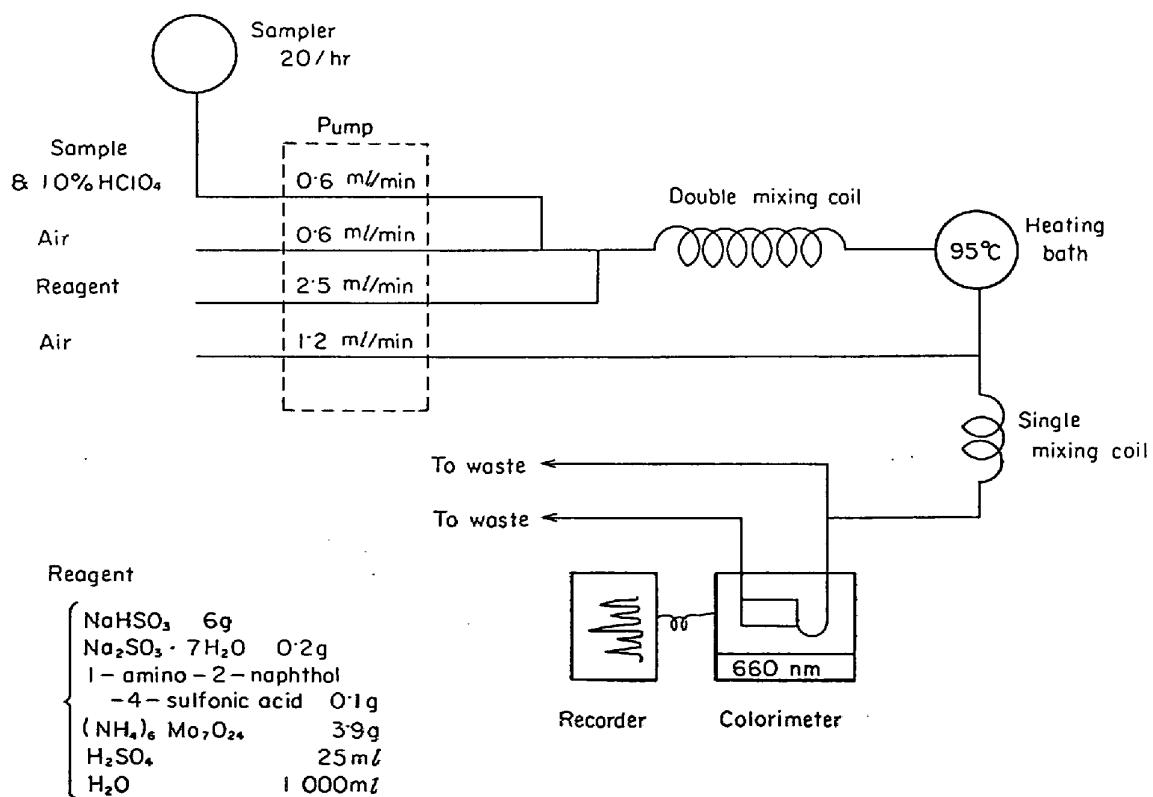


図3 鋼中P分析プロックダイアグラム (Auto analyser)

の装置の鉄鋼分析への適用例、ならびに鉄鋼分析を主目的として開発された自動化学分析装置について述べる。

4.1 auto analyser の鉄鋼分析への適用

前章で紹介した自動分析装置のうち T 社の auto analyser による鉄鋼分析の研究は BISRA において数多くの報告が行なわれているが、回分式自動分析装置を鉄鋼分析に適用した報告は見当たらない。

P. H. SCHOLES ら⁴⁾は鉄鋼中の P, Mn, Si を auto analyser で定量し良好な結果を得ている。すなわち試料 1 g を過塩素酸および硝酸で分解し、臭化水素酸を加えて加熱し過塩素酸白煙を 1 分間発生せしめた後冷却して 100 ml にうすめる。この溶液を用いて P および Mn を auto analyser により分析する。P はモリブデン青吸光度法、Mn は過よう素酸カリウム酸化—過マンガン酸吸光度法である。P の定量範囲は 0.1~0.001% で 1 hr に 20 試料を分析し、Mn の定量範囲は 0.005~1.0% で 1 hr 40 試料を分析することができる。P 分析の場合の試薬添加量およびモジュールの接続ダイアグラムを図 3 に示す。Si の分析は別に試料 0.5 g を塩酸および硝酸で分解し 250 ml にうすめた後沪過した液の一部を auto analyser にかける。定量法としてはけいモリブデン酸を硫酸第一鉄アンモニウムで還元し、生成したモリブデン青の吸光度を測定する方法で、定量範囲は 0.005~1.0% であり、1 hr に 40 試料分析できる。なおこの方法では透析器を用いていないため、Ni, Cr などの有色イオンの影響があり補正を行なうことが必要である。

R. R. WILLIS⁵⁾は炭素鋼の酸可溶性 Al を auto analyser によつて分析する方法を検討し、未熟練者でも士

0.002% (95% 信頼限界) の精度で分析することができると報告している。すなわち試料 0.5 g を塩酸および硝酸で溶解し加熱して酸化窒素を除き、冷却後 250 ml にうすめ、これを沪過し沪液の一部を auto analyser にかけ Al を分析した。分析法は試料溶液にアスコルビン酸を加えて鉄の影響をあらかじめ除去しておいて、クロムアズロール S を加え Al と反応せしめ、さらに酢酸ナトリウムを加えて pH を 5.3 付近に調整し発色反応を十分行なわせた後吸光度を測定して Al を定量するもので試薬添加量ならびにモジュールの結合は図 4 に示した。本法の定量下限は 0.002% であり、1 hr に 30 試料の分析ができる。

R. R. WILLIS⁶⁾は炭素鋼中の B を分析している。すなわち 0.5 g の試料を磷酸および硫酸にて分解し、冷却後 25 ml に希釈定容とする。この溶液を auto analyser によつて分析し B を定量するが、分析法はカーミン吸光度法を用いている。このカーミンは濃硫酸に溶解させるため比例秤量ポンプの調整に注意が必要である。また Ti を含有する場合著しく妨害するので Ti 含有率を求めて補正する必要がある。本分析法によれば 0~0.01% の B を 1 hr 20 試料分析することができ、分析精度は、熟練した分析技術者が手操作で行なう場合と同程度かややすぐれている。本法のプロックダイアグラムを図 5 に示す。

C. A. CALPHAM ら⁷⁾は鉄鋼中の微量窒素を auto analyser で分析している。すなわち試料 1 g を塩酸で分解し、ほとんど乾涸した後硫酸を加え加熱白煙処理を行なつて窒化物を十分分解させ、この液を蒸留装置にうつし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留を行ない

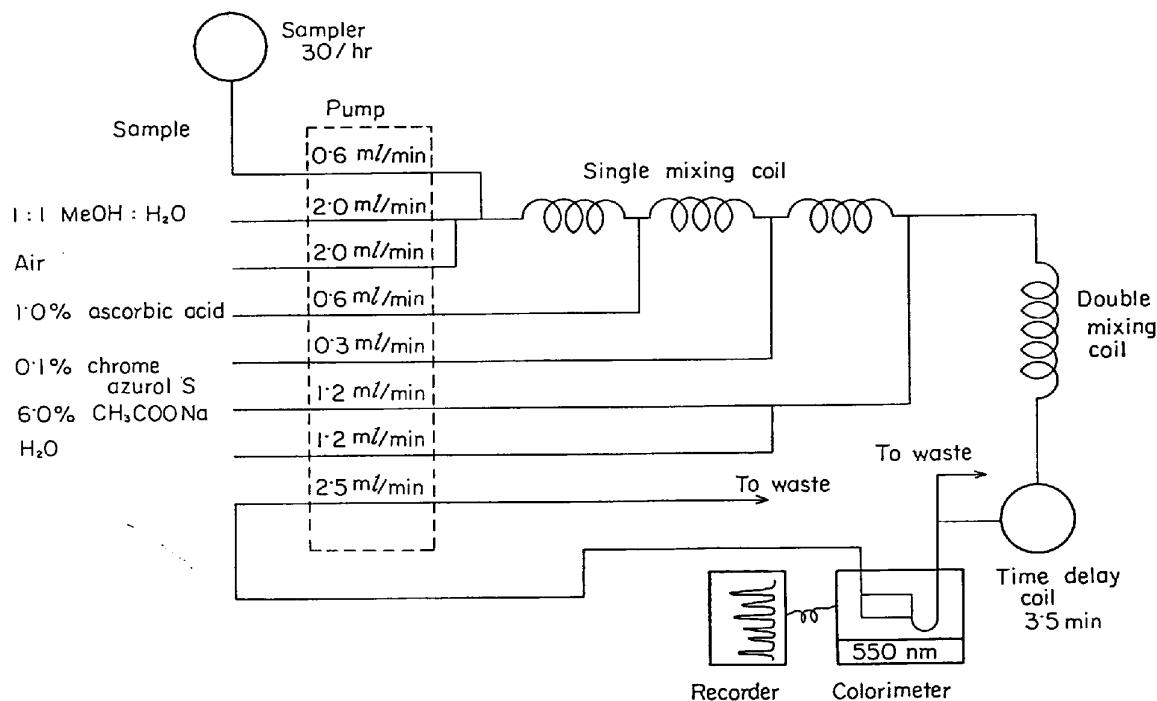


図 4 鋼中酸可溶性 Al 分析プロックダイアグラム (Auto analyser)

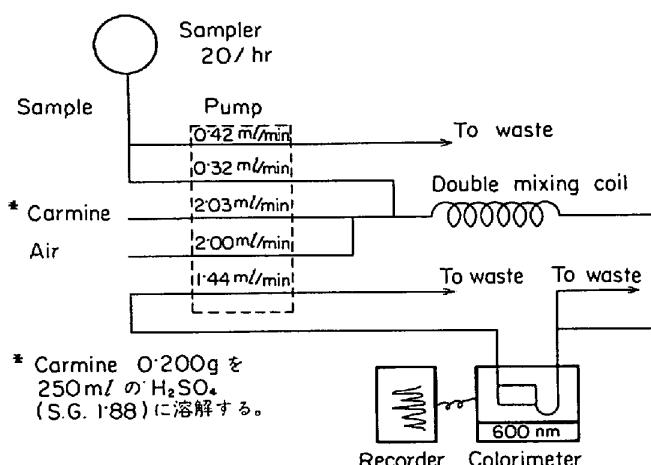


図5 鋼中B分析プロックダイアグラム
(Auto analyser)

留出したアンモニアを塩酸水溶液で捕集し、50 ml にした後 auto analyser によってNを定量する。分析方法としては、インドフェノール吸光光度法を用いており、5～30 ppm のN含有量の鉄を分析した場合の標準偏差は1 ppmであつた。水蒸気蒸留後の処理速度は1 hr 40試料である。本分析法のプロックダイアグラムを図6に示す。

その他の報告として鉄鉱石のPおよびCuを分析したもの⁸⁾、鉄鉱石中のMg、P、Ca、AlおよびT.Feを分析したもの⁹⁾、製銑、製鋼スラグ中のT.Fe、MnO、P₂O₅およびAl₂O₃の分析を行なつたもの¹⁰⁾など、数多

くの実施例がある。

4・2 鉄鋼専用に開発された自動分析装置

筆者らは数年前から鉄鋼分析室の自動化を目的として鉄鋼専用の自動分析装置の開発研究を進めてきた。まず化学分析で処理する量のもつとも多いPを対象として、吸光光度法による自動分析装置¹¹⁾の開発を行ない、受付分析に好成績を収めているので紹介する。

装置の外観を写真3に、ブロックダイアグラムを図7に示す。切削された分析鋼試料を一定量秤量し、王水を用いて加熱分解したのち、過塩素酸を加えて白煙処理を

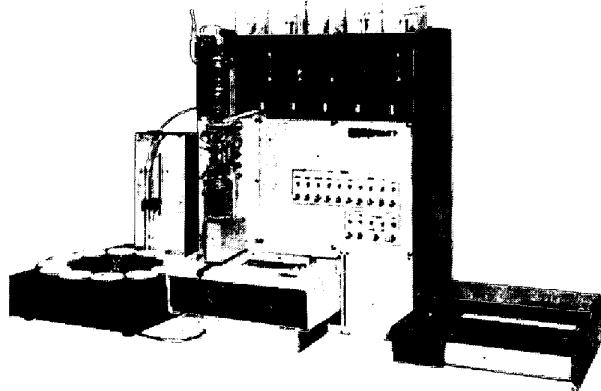


写真3 吸光光度自動分析装置

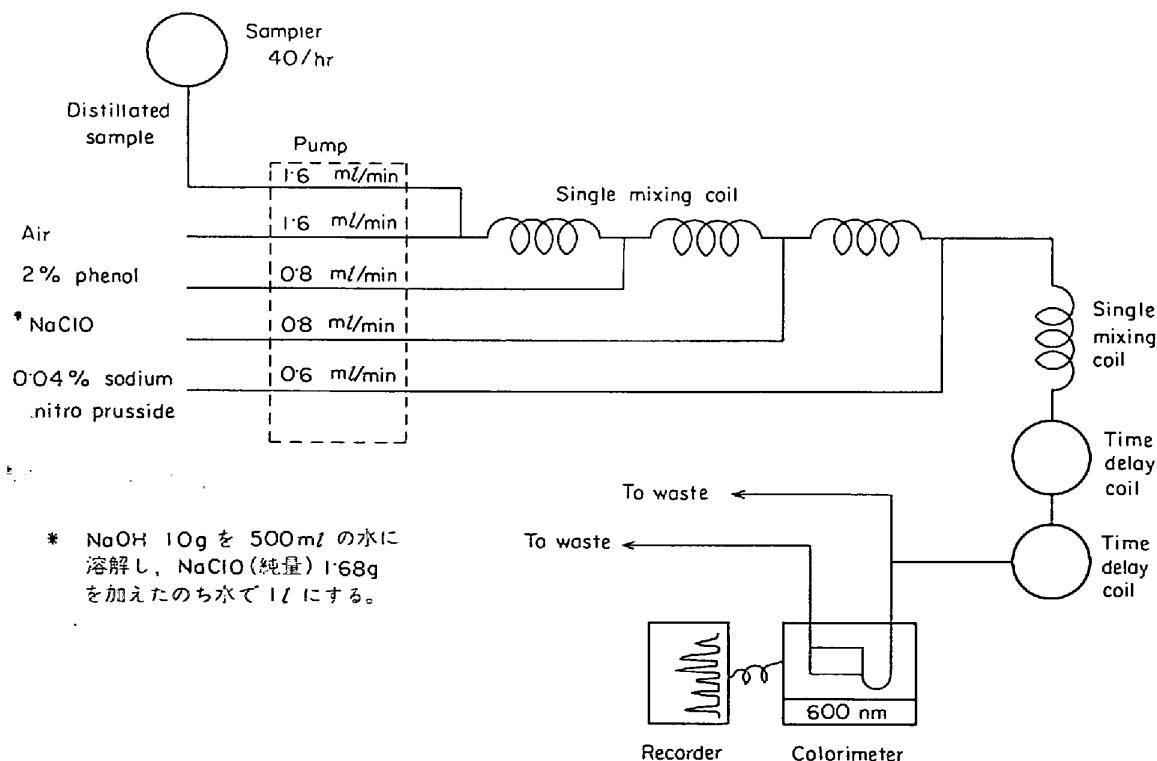


図6 鋼中N分析プロックダイアグラム (Auto analyser)

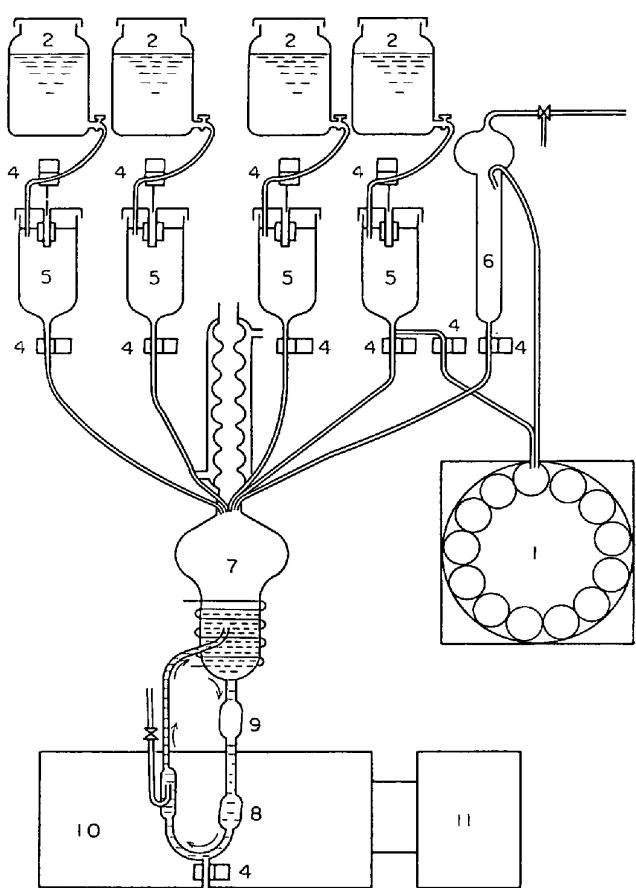


図7 吸光度自動分析装置のブロックダイアグラム
 1. ターンテーブル 2. 試薬貯槽 3. 純水貯槽 4. 電磁コック
 5. 液面制御器 6. 試料溶液供給装置 7. 反応槽 8. フローセル
 9. 循環管 10. 吸光度計 11. 記録計

図7 吸光度自動分析装置のブロックダイアグラム

行ない、放冷後液量を 25 ml に調整してターンテーブル上に並べれば、以後試料溶液の注入、試薬溶液の添加、加熱、反応溶液の攪拌ならびに循環、吸光度の測定、分析結果の記録、反応器の洗浄など一連の操作がすべて自動的に行なわれるもので、一試料の分析所要時間は 6 min である。また本装置を用いて分析を行なつた際の分析精度は、化学分析の熟練者が手操作で実施した場合とほぼ同程度あるいはややすぐれている。

本分析装置の操作をさらに詳細に紹介すると、ターンテーブル上に並べられた試料溶液は順次試料溶液注入部に吸引によって送られ、電磁コックを開くことにより反応器に注入される。試料溶液の入つていたビーカーには 50 ml の純水が送られ、試料溶液が通つた経路を同様に洗浄しながら反応器に送りこまれる。試薬溶液は試薬貯槽から液面制御器を経て、電磁コックを開くことによつて一定量が反応器に添加される。純水および試薬溶液は電磁コックを開く時間を調節することによつて、再現性よく一定量が添加されるようになつてゐる。反応器内の溶液は反応器外壁に巻きつけられたヒーターによつて沸騰状態にまで加熱され、さらに反応器に接続された循環

管を通つて循環する。この循環は循環管の途中に空気ノズルを取りつけ、空気を吹込むことによつて行なわれ、発色反応を迅速かつ均一に行なわせ、突沸を防ぐなどの役割もするが、最も重要な機能としては、循環管の途中に取り付けられたフローセルに反応溶液を連続的に流して吸光度を連続的に測定することである。このような分析操作が終了すると、循環管下部の電磁コックが開き、反応液の排出を行なうとともに、純水によつて反応器を洗浄し、つぎの試料の分析にとりかかる。

以上の一連の操作はあらかじめ実験的に定められたプログラムに従い、on-off コントロールシステムによつて自動的に行なわれる。図8はりん自動分析装置のシーケンスプログラムであり、図9に本装置によつて分析を行なつた際の吸光度の変化を示した。なおこのりん自動分析においては、硫酸ヒドラジン還元—モリブデン青吸光光度法を採用しているが、鉄を亜硫酸ナトリウムで還元した後の吸光度を測定してプランク値とし、発色後の吸光度から差し引いて P の分析値を求めるこによつて、Ni, Cr などの有色イオンの影響を除く方法をとつてゐるもの大きな特徴である。

本装置は鉄鋼化学分析でもつとも処理頻度の高い P を対象として開発されたものであるが、一般に吸光光度法の大部分は試料溶液にマスキング試薬、発色試薬などを添加し、被分析元素による発色反応を行なわせ、その吸光度を測定する操作からなりたつてゐるので、P 以外の元素についても適用可能であり、単に鉄鋼業だけでなく、化学工業、非鉄金属工業、公害関係分析などにも適用できる可能性を十分に有している。たとえば、過硫酸ナトリウム酸化—過マンガン酸吸光光度法による鋼中 Mn 定量法¹²⁾けいモリブデン青吸光光度法による鋼ならびに超合金中の Si 定量法¹³⁾、ネスラー吸光光度法による鋼中酸可溶性窒素定量法¹⁴⁾、エリオクロムシアニン吸光光度法による鋼および工業用水中の Al 定量法¹⁵⁾などが実用化されている。

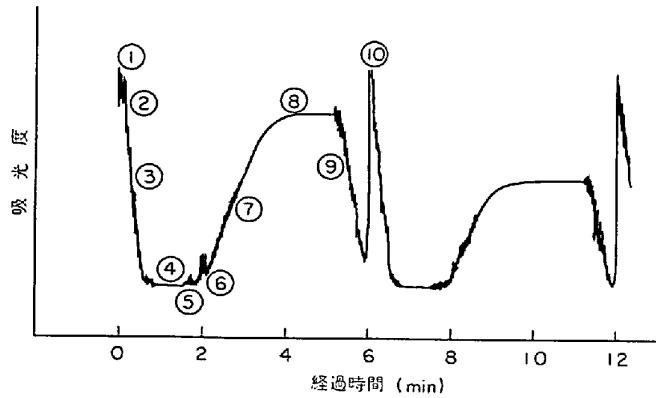
5. 鋼試料自動溶解装置

前章において紹介してきた鉄鋼を対象とする自動化学分析方法は、いずれも鉄鋼試料が溶液化されることを前提条件とするものである。したがつて鋼試料をこれらの装置によつて自動分析する場合でも、その溶液化は手操作で行なわなければならず、鉄鋼化学分析の省力化をはかるためには、鋼試料を溶液化する操作を自動化することが必要である。本章においては鋼試料自動溶解装置について紹介する。

S. BARABAS らは銅中の P を自動分析するために銅試料を陽極として電気分解を行ない、この液を auto analyser に導いてモリブデン青吸光光度法で定量しているが¹⁶⁾、さらにこの方法を鉄鋼分析へ適用している¹⁷⁾。彼等はこの自動溶解装置を anodic dissolution apparatus

制御項目	0 (min)	1	2	3	4	5	6
試料溶液注入弁開	■	■					
NaHSO ₃ 溶液注入弁開	■						
試料溶液洗滌液吸上弁開	■		■				
エアーポンプ作動		■	■	■	■	■	■
(NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ 溶液注入弁開			■	■			
硫酸ヒドラジン溶液注入弁開			■				
ターンテーブルエレベーター作動			■				
試料溶液溶器洗浄水弁開				■			
測定指示チャイム			■		■		
排水弁開					■	■	■
反応槽洗滌水弁開						■	■
ヒーター							
一工程終了ブザー							■

図8 鋼中りん自動分析用シーケンスプログラム



- | | |
|--|---------------------------|
| ① 試料溶液注入 | ② NaHSO ₃ 溶液添加 |
| ③ Fe ⁺⁺⁺ の還元 | ④ 吸光度(プランク)測定 |
| ⑤ (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ 溶液注入 | ⑥ 硫酸ヒドラジン溶液注入 |
| ⑦ 細色反応 | ⑧ 吸光度測定 |
| ⑨ 液体の排出、洗滌 | ⑩ No 2 試料溶液注入 |

図9 鋼中りん分析装置の吸光度チャート

と名づけている。この装置は図10に示すようなもので分析しようとする金属試料を直径1/4", 長さ3~4"の形状に切削して陽極に取り付け、陰極としては同じ形状の炭素棒を用いている。電解液は過硫酸アンモニウム水溶液、過塩素酸などを使用し、数アンペアの一定電流で電解を行ない、試料の溶解量は時間によって調整している。すなわち試料の溶解量はFaradayの法則に従うものとして計算により求めている。たとえばNBS分析標準試料No 408a (Fe含有量約97%の低合金鋼)を用い、2.0Aで120sec電解を行ない溶解する試料量は67.4mgと計算し、同時に電解液中のFeを重クロム酸

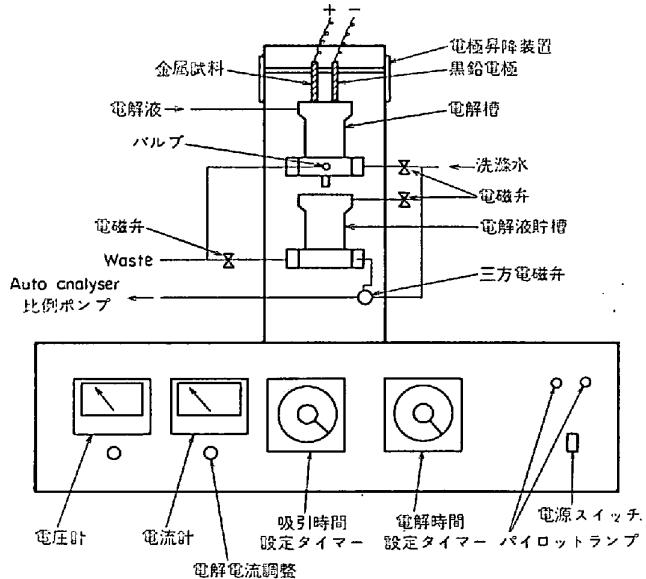
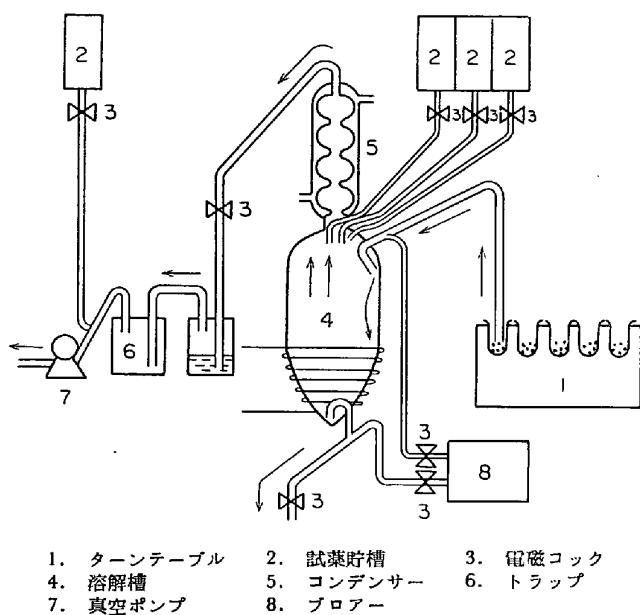


図10 Anodic dissolution apparatus.

カリウムで滴定して両者の比較をしているが、化学分析の結果が電気分解の計算によつて求めた値より1%程度高い値を得ているが、分析には影響のない程度であると結論している。彼らはこのanodic dissolution apparatusとauto analyserを組みつけて鋼中のP, Mn, Nを自動分析し良好な結果をえている。

筆者らは鉄鋼切削試料を酸によつて自動的に溶離する装置を開発し¹⁸⁾日常の受付分析に用いている。この装



らの装置が研究所あるいは現場の分析室に大幅に取り入れられ、分析の簡易化、省力化がはかられるようになる日も遠くないであろう。さらに自動秤量装置の開発、クーロン滴定法、液体クロマトグラフィー、イオン電極などの自動化しやすい分析法の発展、自動化装置の開発などにより、秤量から溶解、分析、計算、報告書の作成まで全自动化され、無人の分析室が実現するようになるのも夢ではないと思われる。

文 献

- 1) テクニコン社: オートアナライザー資料
- 2) 日立製作所(株): 自動分析装置資料
- 3) 電気化学計器(株): 自動分析装置資料
- 4) P. H. SCHOLES and C. THULBOURNE: Analyst, 89(1964), p. 466
- 5) R. R. WILLIS: Metallurgia, 78(1968), p. 213
- 6) R. R. WILLIS: Brit. Steel Corp. Res. Rep. GS/RO/TECH/78/1/71/C
- 7) C. A. CALPHAM, G. D. HALL, and P. H. SCHOLES: BISRA Open. Rep. MG/D/647/70
- 8) G. PATZAUER, S. ISRAELSSON, and Ö. G. LASÖ: Compendium of selected papers presented at the 2nd Scandinavian Technicon Symposium on Automation in Analytical Chemistry held in Copenhagen Oct. 15, 1965, TAB 619 C 44
- 9) P. E. KILSBY and W. CONAGHAN: Steel Time, (1970), p. 697
- 10) P. H. SCHOLES and C. THULBOURNE: Analyst, 88(1963), p. 702
- 11) 松本, 田口, 小野: 本会第82回講演大会に発表 (1971)
- 12) 松本, 田口, 小野: 本会第82回講演大会に発表 (1971)
- 13) 松本, 田口, 小野: 本会第83回講演大会に発表 (1972)
- 14) 未発表
- 15) 未発表
- 16) S. BARABAS and S. G. LEA: Anal. Chem. 37 (1965), p. 1132
- 17) S. BARABAS: Automation in Analytical Chemistry Vol. I. Mediad Inc. (1967)
- 18) 松本, 田口, 小野: 本会第84回講演大会に発表 (1972)

6. 結 言

以上紹介してきたように鉄鋼化学分析の自動化について種々研究が行なわれ、装置も開発されてはいるが、わが国の鉄鋼業においてはまだ特殊な場合を除いて、実際に用いられていないのが現状である。しかしながらこれ