

論 文

UDC 543.422 : 65.011.56 : 669.779 : 669.782 : 669.74 : 669.71

自動吸光光度分析装置の開発*

田口 勇**・小野昭紘***・松本龍太郎***

Development of an Automatic Photometric Analyzer

Isamu TAGUCHI, Akihiro ONO, and Ryūtarō MATSUMOTO

Synopsis:

A new automatic photometric analyzer has been developed as a series of studies on automation of wet chemical analysis of iron and steel samples. The developed analyzer (Photo. 1, Fig. 1) performs automatically and continuously all the photometric procedures after preparation of sample solution usually by acid dissolution method. The above procedures were previously carried out by complicated and time-consuming manual operation.

The analyzer is mainly composed of the injecting device for sample solution, the adding device for reagent solutions and water, the device for developing color and measuring the absorbancy, the controlling device and the recording device. The third device is most characteristic and is composed of the reaction vessel and the solution circulating pipe with a gas blowing tube, a bubble eliminator, an absorbancy measuring cell and a drain cock.

The analyzer was applied to determination of phosphorus, silicon, manganese and acid soluble aluminum in steel samples. From 0.0005% to 0.1% of phosphorus was determined in 6 min for one determination on principle of molybdenum blue spectrophotometry. From 0.002% to 1% of silicon was determined in 6 min on principle of molybdenum blue spectrophotometry. From 0.001% to 1% of manganese was determined in 5 min on principle of sodium periodate oxidation spectrophotometry. From 0.0005% to 0.01% of acid soluble aluminum was determined in 6 min on principle of eriochrome cyanine R spectrophotometry.

(Received Mar. 14, 1974)

1. 序 言

現在、鉄鋼分析においては、発光分光分析装置や蛍光X線分析装置などの大型機器を利用した分析法が多用されているが、原料、成品などの検定分析、研究開発に関連して必要とされる研究分析あるいは上述の機器分析のバックアップなど、湿式化学分析法は依然として重要視され、多用されている。鉄鋼業関係分析所における湿式化学分析法は、現在全分析依頼件数の約2割強の処理に用いられているにすぎないが、上述からその内容は多岐にわたり、高度の熟練を必要とするので、担当者数では大型機器担当者数より上まわる。とくに最近では鉄鋼業全般の量から質への転換に関連し、鉄鋼分析への要求も厳格になつてきており、湿式化学分析への負担が増大している。

大型機器分析法に対して湿式化学分析法の有利な点は(1)定量精度、確度、感度が高く、標準値を出しうること、(2)対象鋼種、形状を問うことが非常に少ないこ

と、(3)方法に普偏性があり、共通法、統一法となりうること、(4)技術の累積があることなどである。そこで著者らは、湿式化学分析法の熟練者が減少しつつあることも考慮し、上述の同法の特徴を生かしながら、これまで湿式化学分析法とは不可分の関係にあつた手操作を自動化することを企画した。本報においては、上述の研究の1つとして、鉄鋼湿式化学分析法において現在もつとも多用されている吸光光度分析法の自動化方法および装置の開発について述べる。

2. 自動化方法

現在、湿式化学分析法の自動化については医学関係分析において、比較的進展している¹⁾が鉄鋼関係分析にお

* 昭和46年10月、昭和47年4月本会講演大会にて発表

昭和49年3月14日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所

いてはほとんど試みられていなかった。著者らの予備的検討結果によれば医学関係分析での自動化システムの単なる導入は、分析目的がまったく異なるところから好結果が期待できなかつた。すなわち、著者らの鉄鋼湿式化学分析の自動化の目的は序言に述べた同分析法の特徴を保持しながら自動化することにあつたので、医学関係分析より高精度、高感度の定量を必要とし、共存成分の多い鉄鋼関係分析においては独自の自動化方法が必要であるとの結論に至つた。

吸光光度分析方法は試料溶液中の目的物量を求めるに当たつて、目的物のみ起因する発色を行なわせ、特定波長における発色の程度を測定して求める方法である。

この方法の実際操作の構成を、鉄鋼分析で日常数多く実施されているりん、けい素、マンガン、アルミニウムなどの方法を例にして解析すると、それぞれは複雑には構成されているが、つぎの5つの基本操作から成立っている。

- (1) 試料溶液予備処理操作
- (2) 発色試薬溶液添加操作
- (3) 発色操作
- (4) 吸光度測定操作
- (5) 空試験値測定操作

これらの基本操作の一部は省略される場合もあり、抽出吸光光度分析方法のように発色物を抽出する操作が入る場合もあるが基本的には上記の順で実施され、あらかじめ作成してある検量線から目的物量が求められる。

以上の吸光光度分析方法を自動化するには、目的元素に着目して特異的に実施する方法も考えられたが、著者らは上述の(1)~(5)の基本操作をそれぞれ自動化し、一体として装置化し、この自動化装置を前提として、これまでの手操作による鉄鋼分析操作を見なおし、分析化学的な詳細な検討を実施して実用化することを考えた。

(1)~(5)の基本操作の自動化にあつては、上述から装置として一体化することを前提とするとともに、手操作を単に機械的な自動操作とするのではなく、後の分析化学的検討に期待して中間の単位操作を省略して単純化すること、前後操作と組み合わせることを行なうことにした。以上から自動化装置としては単バッチ方式を採用することにした。

3. 自動化装置

2に述べた自動化方法に従つて開発した自動吸光光度分析装置を Photo. 1に、その詳細を Fig. 1に示す。本装置は多数個の容器の中に入つた試料溶液を逐次反応槽に移送し、発色用試薬溶液などを一定量、一定時期に添加

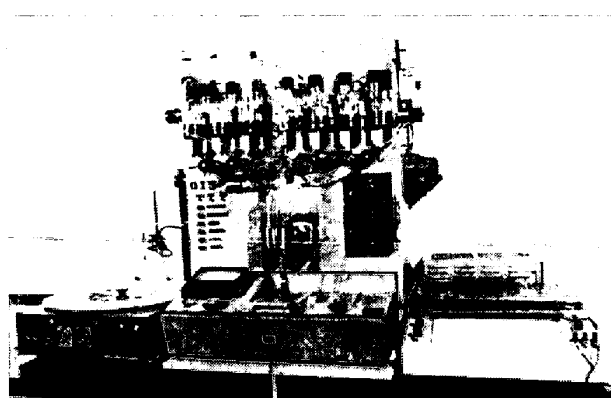
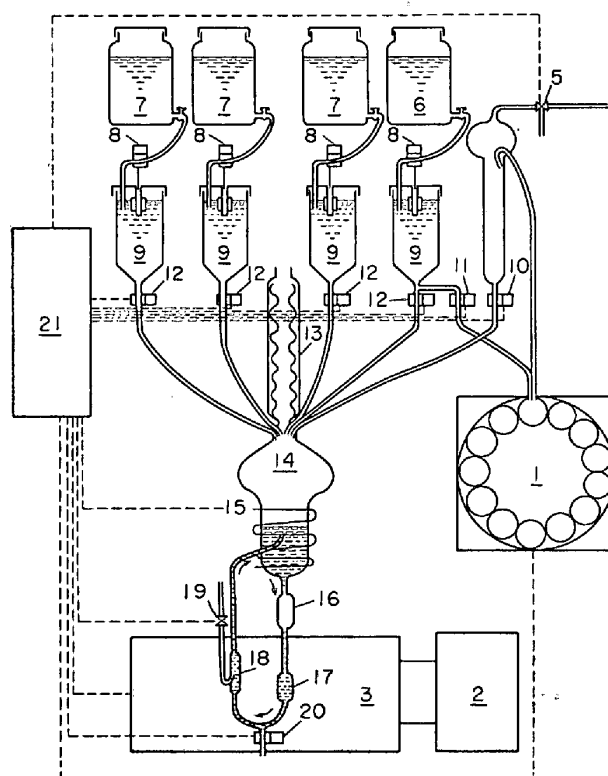


Photo. 1. The developed automatic photometric analyzer.



1. Sample changer, 2. Recorder, 3. Spectrophotometer, 4. Sample solution injecting tube, 5. Solenoid valve, 6. Water tank, 7. Reagent solution tank 8, 10, 11, 12. Electric cook, 9. Level regulator, 13. Condenser, 14. Reaction vessel, 15. Heater, 16. Bubble eliminator, 17. Cell, 18. Air blowing tube, 19. Solenoid valve, 20. Electric cock, 21. Program timer

Fig. 1. Schematic diagram of the developed analyzer.

し、反応槽および槽下部の循環管内で発色反応を行なわせ、循環管の一部に設置した吸収セルで、発色あるいは発色中の溶液の吸光度を連続的に測定し、つづいてこの工程を繰り返すことを基本とする自動化装置である。本装置は鉛試料溶液供給機構、発色用試薬溶液定量添加機構、発色吸光度測定機構、自動制御機構、記録機構にわ

けられる。

3.1 鋼試料溶液供給機構

調製した鋼試料溶液を逐次反応槽に定量的に供給する機構である。容器（ビーカー 50 ml を標準とする）はターンテーブル型自動試料交換器（平沼産業製自動サイクル滴定記録装置用 CII 型を改造）上に並べる。減圧吸引によつて、溶液は試料溶液注入容器（Fig. 1 の 4）に移送される。注入容器中の溶液は同容器下部の電磁コックを開にして反応槽に移送する。当初の容器内の試料溶液は、確実に全量反応槽に移送しなければならないので、容器に純水を添加して洗浄し、まえもつて入っている試料溶液を注入容器から反応槽に移送したのちに、上述の洗浄した純水を注入容器に移し、その純水で注入容器内部も洗浄しながら反応槽に入れるようにした。洗浄に使用する純水の添加量は一定とし、純水は次項の添加機構で添加した。

3.2 発色用試薬溶液定量添加機構

試料溶液の予備処理や発色に必要な試薬溶液などを一定量、一定時期に添加するための機構である。溶液を簡単な装置で、短時間に比較的多量の溶液を正確に一定量添加する必要上、Photo. 1, Fig. 1 に示すような液面制御添加方式を採用した。本機構はポリエチレンびん（容量 1~3 l）、フロートスイッチ型液面制御器（自作、溶液と接する部分はガラス製）と電磁コック²⁾（自作、常時閉型）からなり、溶液は一定液面に制御され、電磁コックの開時間に比例した量添加される。電磁コック²⁾は合成樹脂製チューブ（通常はシリコンチューブ、タイゴンチューブを使用）を、常時は圧着して閉とし、通電時はその圧着を開放して開とする原理のもので、溶液はコックの内部構造と直接的に接触せず、従つて耐蝕性にすぐれている。本添加機構による溶液添加の再現性を調べて Table 1 に示した。すなわち、本添加機構を 4 組作製し、それぞれのびん（1 l）に水を入れ、液面制御器下部の電磁コックを 30 sec 開とし、流出する水量をメスシリンダーで計量した。Table 1 によれば 30 sec に添加された水量は、1 つの添加機構による場合、再現性は良好で、本自動化装置用として十分実用的であることがわかつた。なお、添加機構としては著者らがその後、同一原理ではあるが簡易化した機構³⁾を採用することもできる。

3.3 発色吸光度測定機構

試料溶液と発色用溶液などを必要に応じて加熱し、反応させ、発色させるとともに吸光度を測定する機構で、本自動化装置の主要機構である。本機構は気泡ぬき管（Fig. 1 の 16）、吸光度測定用セル（Fig. 1 の 17）、排出

Table 1. Repeatability of the amount of water added by the developed solution adding device in 30 sec.

Run	Device No 1 (ml)	Device No 2 (ml)	Device No 3 (ml)	Device No 4 (ml)
1	32.1	28.0	33.0	29.5
2	32.0	28.1	33.1	29.5
3	32.0	28.0	32.9	29.5
4	32.0	28.2	33.0	29.7
5	32.2	28.1	33.0	29.6
Average	32.1	28.1	33.0	29.6

用電磁コック²⁾（Fig. 1 の 20）および空気吹き込み管（Fig. 1 の 18）を有する循環管をつけた反応槽（循環管とともに一体化されており、石英製、Fig. 1 の 14）、水冷凝縮管（ガラス製、Fig. 1 の 13）および光度計（平間理化研究所製微量用比色計 6B 型、Fig. 1 の 3）からなる。試料溶液、発色用溶液は上述の循環管内を Fig. 1 の矢印の方向に空気によつて循環され、ヒーター（Fig. 1 の 15）からの加熱および上述の循環による混合攪拌により、迅速に発色する。反応槽直下には気泡ぬき管、吸光度測定用セル、排出用電磁コックをこの順に垂直に配置した。気泡ぬき管は単に管をふくらましたものであるがここで気泡は細かいもので集合して大きくなり、上部に浮上していき、良好に除去され、その下部のセル中には移らない。吸光度測定用セルは光路長 20 mm、幅 10 mm、高さ 30 mm の石英製を使用して作製した。上述の循環は空気吹き込みによるが空気を必要に応じて他の不活性ガスなどに交えることは当然可能である。なお、空気は循環方向の上部に向けられたノズルから吹き込まれ、溶液は空気とともに搬送されて循環するが、この反応槽への空気吹き込みは加熱の場合の突沸防止ともなり、また攪拌の効果も有する。また、当初、循環管下部まで溶液が容易に充填されるように循環管の両足の径について、空気吹き込み管側の管径をわずかに小とし、不均衡とした。以上の本発色吸光度測定機構によれば発色反応が迅速であるのみならず、反応過程での吸光度も必要に応じて知ることができる。吸光度測定後の溶液は排出用電磁コックから迅速に排出され、その後反応槽および循環管内は洗浄される。

3.4 自動制御機構

本自動化装置は、鋼試料を溶液化して一定量とし、ビーカーなどの容器に入れて試料交換器上に並べて置けば、自動制御機構からの指示により、各分析操作は自動的に実施され、測定された吸光度は記録される。この機構にはドラム型プログラムタイマー（日本サーボ製 WM C 型）、ピンボード型プログラムタイマー（和泉電気製

PRG2018TE型)が最適で、Photo. 1の装置には後者のタイマーで条件を決定し、プログラム化し、前者のタイマーに設定した。なお、1工程の所要時間は装置の処理能力を勘案し、6 min 以内とすることにした。

3.5 記録機構

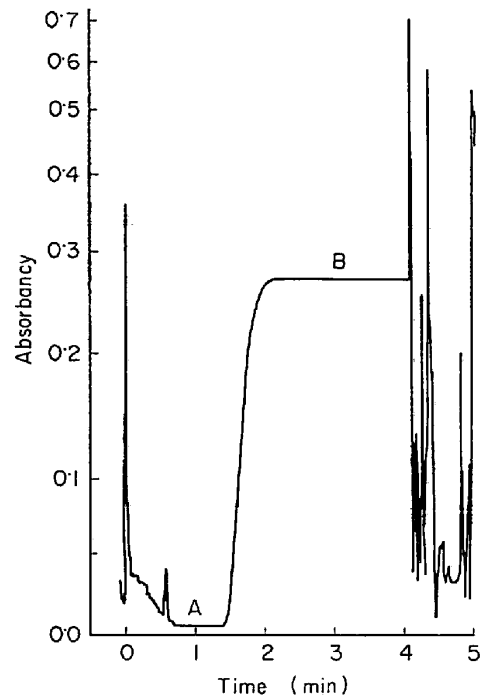
光度計で測定された吸光度は通常の記録計、プリンターで記録される。本装置では記録計として日立製作所製QPD54型を、デジタルプリンターとして東京原子工業製を使用した。しかし、本自動化装置は処理能力が大(10 試料/hr)なので、吸光度の単なる記録のみでは後の解析、算出に長時間を要することになる。そこで当所の日常作業分析処理においては電算機と結びつけ、検量線を記憶させることにより、直接的に鋼中含有率としてプリントアウトしている。

3.6 その他

以上から本装置によれば2の自動化方法で示した(1)~(4)の基本操作がその順に実施できることは明らかである。本装置によつて基本操作(5)の空試験値測定操作を実施する方法について説明する。一般に手操作法においてはこの空試験値(吸光度)測定操作は複雑な操作であり、同一母液から本操作と同様の一定量を採取し、まったく本操作同様に操作し、ただ最終的な発色溶液の添加だけは実施しない方法や発色させた溶液に特定試薬を添加し、目的物に起因する発色のみ選択的に消去して求める方法などが行なわれている。本装置では上述のように反応槽内の発色の程度は必要に応じて常時測定できるところから空の吸光度の測定は極めて容易にできる。吸光度の常時測定記録例として Fig. 2 に鉄鋼中のマンガン定量の場合の例を示した。Fig. 2 はマンガンを起因する発色は1分20秒付近からはじまり、2分10秒付近で完結することを示すものであるが1分付近の吸光度(A)は空の吸光度と見なし、2分10秒付近以降の吸光度(B)から引かれるべきものである。ただ、Bの吸光度からAの吸光度を引くにあつては溶液量に関する補正を実施する必要がある。なお、この方法では最終的に添加する発色用溶液(空の吸光度測定後に添加させる溶液)に起因する空試験値はさしひかれませんが、この値は同溶液が一定量添加されているかぎり一定で、検量線から補正される。

4. 適用例

3で開発した自動吸光度分析装置を鋼中りん、けい素、マンガンおよび酸可溶性アルミニウムの定量に適用した結果について述べる。適用にあつては2で述べたように、この装置を前提とした詳細な分析化学的検討を



Wavelength: 532mm, Cell: 20mm, Reference: water, Manganese: 0.41mg, Co-existing iron: 100mg, A: Blank absorbancy, B: Total absorbancy

Fig. 2. An example of recording charts of manganese determination.

必要とした。そのおもな点は手操作の定量法を再検討してこの装置に合った方法とし、操作時間を短縮する目的で単位操作の省略、組み合わせ、並列化などを行なつたことである。なお、以上の詳細な検討にあつては本装置が単バッチ方式であることが幸いし、定量条件を厳密に設定することができた。

4.1 鋼中りん定量

本装置による鋼中りん定量をモリブデン青吸光度分析方法⁵⁾を原理として検討し、実用化した。発色用溶液びんは3つとし、亜硫酸一ナトリウム溶液(20%)、硫酸ヒドラジン溶液(0.30%)、モリブデン酸アンモニウム溶液(モリブデン酸アンモニウム 25gを温水に溶解し、冷却後硫酸(1+1) 750 mlを加え、水で1000 mlにした)を検討結果に従つて入れた。定量条件の検討結果によれば鋼試料溶液量 25.0 ml およびピーカー洗浄水量 45.0 ml における最適条件はつぎのとおりであつた。溶液の硫酸濃度は 1.10N、亜硫酸一ナトリウム溶液添加量は 8.19 ml、硫酸ヒドラジン溶液添加量は 14.04 ml、モリブデン酸アンモニウム溶液添加量は 8.16 ml であつた。十分な発色に必要な反応時間は約 2 sec であつた。以上の検討結果などから鋼中りん定量用のプログラムを Fig. 3 のように決定した。

鋼試料の溶液化はつぎのように行なう。鋼試料 0.1 ま

Time (sec)	9	1	7	2	1	10	12	40	20	8	4	4	20	2	60	15	15	58	20	4	8	8	10	6	6	10	
Injection of sample solution	■							■	■																		
Suction of solutions			■	■												■											
Addition of NaHSO ₃ solution			■	■																							
Addition of (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ solution										■	■																
Addition of (NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ solution										■	■																
Air blowing		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Heating	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Rotation of sample changer														■													
Addition of washing water to vessel																							■	■	■	■	■
Addition of washing water to beaker																											
Draining																											
Measurement of blank absorbancy																											
Measurement of total absorbancy																											

Fig. 3. Program for determination of phosphorus in steel.

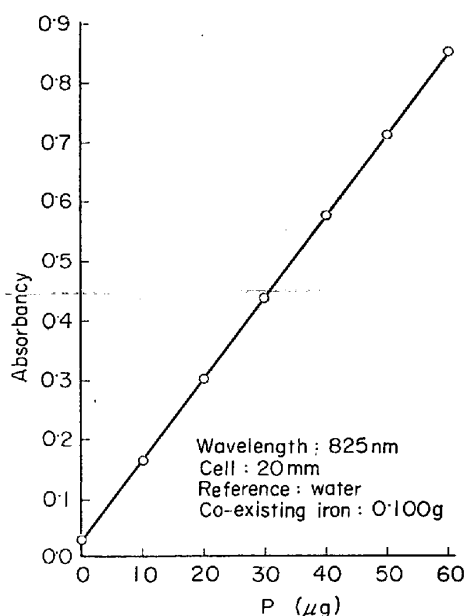


Fig. 4. Calibration curve for determination of phosphorus in steel.

たは 0.2 g を硝酸 (1+1) あるいは王水 10 ml を加えて加熱溶解し、過塩素酸 5 ml を加えて加熱をつづけ白煙処理し、過塩素酸残存量を約 1 ml とする。クロム含有量が多い試料については塩酸を滴加して揮散除去を行なう。放冷後、水を加えて塩類を溶解し、25.0 ml にうすめる。以上に従うりん定量においては 200mg (発色時、以下同じ) 以下の鉄、50mg 以下のニッケル、コバルト、10mg 以下のモリブデン、0.1mg 以下のひ素の共存の影響は無視できる。また 2 ml までの過塩素酸の共存の影響は無視できる。検量線の 1 例を Fig. 4 に示した。

本定量における定量範囲は 0.0005~0.1% であり、1

工程は 6 min で、手操作所要時間約 40 min に比較して迅速である。Fig. 3 のプログラムおよび Fig. 4 の検量線を用いて、本自動化装置で鉄鋼標準試料中のりんを定量し、正確度、精度を検討した結果を Table 2 に示した。Table 2 の結果によればりん定量値は標準値と良好に一致し、かつ精度も十分で実用的であることを確認した。

4.2 鋼中けい素定量

本装置による鋼中けい素定量をモリブデン青吸光光度分析方法⁶⁾を原理として検討し、実用化した。発色用溶液びんは 3 つとし、モリブデン酸アンモニウム溶液 (モリブデン酸アンモニウム 200 g を温水に溶解し、冷却後水でうすめて 1000 ml にした)、ふつ化水素酸溶液 (15%)、硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (硫酸第一鉄アンモニウム 300 g を水約 500 ml に溶解し、硫酸 (1+1) 200 ml と水を加えて 1000 ml にした) を検討結果に従って入れた。なお、反応槽洗浄びんを純水びん以外に設け硝酸 (0.14N) を入れた。反応槽内部の洗浄を単に純水で行なうと洗浄が不十分で還元剤が残存し、結果がばらつくので、硝酸 (0.14N) による洗浄とした。定量条件の検討結果によれば鋼試料溶液量 50.0 ml およびビーカー洗浄水量 25.0 ml における最適条件はつぎのとおりであった。溶液の塩酸濃度は 0.64N、モリブデン酸アンモニウム溶液添加量は 8.0 ml、ふつ化水素酸溶液添加量は 8.0 ml、硫酸第一鉄アンモニウム溶液添加量は 9.0 ml であった。けいモリブデン黄を形成するために必要な反応時間は常温約 2.5 min であった。以上の検討結果などから、鋼中けい素定量用のプログラムを Fig.

Table 2. Determination of phosphorus in standard steel samples.

Run	Steel sample JSS 420-1 (standard value (%): 0.013) (%)	Steel sample JSS 231-2 (standard value (%): 0.021) (%)	Steel sample JSS 232-2 (standard value (%): 0.037) (%)
1	0.0132	0.0206	0.0369
2	0.0132	0.0207	0.0369
3	0.0132	0.0210	0.0369
4	0.0133	0.0208	0.0374
5	0.0130	0.0206	0.0374
6	0.0130	0.0206	0.0375
7	0.0133	0.0207	0.0369
8	0.0130	0.0208	0.0370
9	0.0132	0.0208	0.0369
10	0.0130	0.0208	0.0370
\bar{X}	0.0131	0.0207	0.0371
\sqrt{V}	0.00012	0.00012	0.00024
CV (%)	0.91	0.58	0.64

Time (sec)	9	1	7	2	1	10	15	20	5	70	1	35	12	10	10	20	10	10	30	20	15	10	4	8	15	
Injection of sample solution	///					///																				
Suction of solutions			///	///									///													
Addition of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ solution									///																	
Addition of HF solution															///											
Addition of $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ solution																///										
Air blowing			///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///
Rotation of sample changer										///																
Addition of washing water to beaker															///											
Addition of washing HNO_3 solution to vessel																							///	///		
Draining																							///	///	///	///
Measurement of blank absorbancy									///																	
Measurement of total absorbancy																							///			

Fig. 5. Program for determination of silicon in steel.

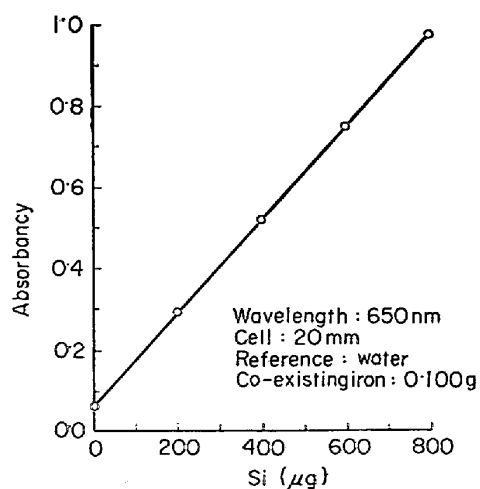


Fig. 6. Calibration curve for determination of silicon in steel.

5のように決定した。

鋼試料の溶液化はつぎのように行なう。鋼試料 0.1g

を塩酸 15 ml と過酸化水素水 (30%) 10 ml で溶解し、水約 40 ml を加えて約 3 min 加熱し、冷却する。全体を 250 ml に水でうすめ、このうちから 50.0 ml を分取する。以上に従うけい素定量においては 50mg 以下のニッケル、クロム、コバルト、モリブデン、1mg 以下のりん、0.5mg 以下のひ素の共存の影響は無視できる。共存鉄量は吸光度に影響し、同量が増加すると吸光度は低下する傾向が認められた。ただ発色時の共存鉄量が 15~20mg の範囲では上述の傾向は比較的緩慢であった。従って検量線は鉄共存で作成する必要がある。検量線の 1 例を Fig. 6 に示した。

本定量における定量範囲は 0.002~1% であり、1工程は 6 min で、手操作所要時間約 25 min に比較して迅速である。Fig. 5 のプログラムおよび Fig. 6 の検量線を用いて、本自動化装置で鉄鋼標準試料中のけい素を定量し、正確度、精度を検討した結果を Table 3 に示

Table 3. Determination of silicon in standard steel samples.

Run	Steel sample JSS 420-1 (standard value (%): 0.004) (%)	Steel sample JSS 150-1 (standard value (%): 0.36) (%)	Steel sample JSS 653-1 (standard value (%): 0.72) (%)
1	0.0044	0.358	0.724
2	0.0038	0.364	0.720
3	0.0040	0.362	0.722
4	0.0038	0.360	0.725
5	0.0042	0.360	0.713
6	0.0042	0.363	0.715
7	0.0040	0.362	0.724
8	0.0038	0.360	0.715
9	0.0040	0.358	0.720
10	0.0039	0.357	0.714
\bar{X}	0.0040	0.360	0.719
\sqrt{V}	0.0002	0.0023	0.0046
CV (%)	5.05	0.64	0.64

Time (sec)	15	1	8	10	20	1	20	5	15	8	2	1	120	1	20	15	8	15	8	10	
Injection of sample solution	///			///																	///
Suction of solutions			///							///	///										///
Addition of (NH ₂) ₂ CO-AgNO ₃ solution								///													
Addition of NaIO ₄ solution								///	///												
Air blowing			///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///
Heating	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///
Rotation of sample changer												///									
Addition of washing water to vessel																		///	///		
Addition of washing water to beaker										///											///
Draining																		///	///	///	///
Measurement of blank absorbancy					///	///															
Measurement of total absorbancy															///	///					

Fig. 7. Program for determination of manganese in steel.

した。Table 3の結果によればけい素定量値は標準値と良好に一致し、かつ精度も十分で、実用的であることを確認した。

4.3 鋼中マンガン定量

本装置による鋼中マンガン定量を過よう素酸ナトリウム酸化吸光光度分析方法⁶⁾を原理として検討し、実用化した。発色用溶液びんは2つとし、過よう素酸ナトリウム溶液(5%)、尿素(5%)–硝酸銀(2%)混合溶液(尿素50gを水約500mlに溶解し、硝酸銀20gおよび硝酸10mlを加えて溶解し、水で1000mlにうすめた)を検討結果に従って入れた。定量条件の検討結果によれば鋼試料溶液量50.0mlおよびピーカー洗浄水量28.0mlにおける最適条件はつぎのとおりであった。溶液の硫酸濃度は2.3N、尿素–硝酸銀混合溶液添加量は5.9ml、過よう素酸ナトリウム溶液添加量は25.5mlであった。十分な発色に必要な反応時間は約30secであった。以上の検討結果などから鋼中マンガン定量用のプロ

グラムを Fig. 7 のように決定した。

鋼試料の溶液化はつぎのように行なう。鋼試料0.1gまたは1gを混酸(硫酸7容、りん酸7容、硝酸6容、水30容の割合で混合する)50mlで静かに加熱溶解し煮沸をつづけた後放冷する。水を加えて50mlにうすめる。以上に従うマンガン定量においては100mg以下のクロム(3価)、ニッケル、50mg以下のコバルトの共存の影響は無視できる。また、1g以下の鉄の共存の影響も無視できる。検量線の1例を Fig. 8 に示した。

本定量における定量範囲は0.001~1%であり、1工程は5minで、手操作所要時間約25minに比較して迅速である。Fig. 7のプログラムおよびFig. 4の検量線を用いて、本自動化装置で鉄鋼標準試料11種(炭素鋼、クロム鋼、ステンレス鋼)中のマンガンを定量した。マンガン定量値は標準値と良好に一致し、実用的であることを確認した。

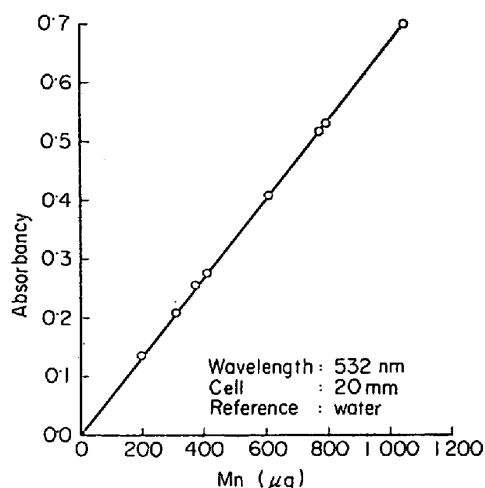


Fig. 8. Calibration curve for determination of manganese in steel.

4.4 鋼中酸可溶性アルミニウム定量⁸⁾

本装置による鋼中酸可溶性アルミニウム定量をエリオクロムシアニン R 吸光光度分析法⁹⁾を原理として検討し、実用化した。発色用溶液びんは 3 つとし、チオグリコール酸溶液 (3%)、エリオクロムシアニン R 溶液 (0.05%)、PCKA 溶液 (酢酸アンモニウム 20 g と無水亜硫酸ナトリウム 20 g を水で溶解し、水でうすめたのち、ポリサイクリックトアミン (以下、PCKA と略す) 3 ml を加え、水でうすめて 1000 ml にした) を検討結果に従って入れた。定量条件の検討結果によれば鋼試料溶液量 20.0 ml およびビーカー洗浄水量 40.7 ml における最適条件はつぎのとおりであった。チオグリコール酸溶液添加量は 13.2 ml、エリオクロムシアニン R

溶液添加量は 9.0 ml、PCKA 溶液添加量は 17.1 ml であった。なお、前項までの定量においては溶液の循環は空気吹き込みで行なつたが、アルミニウム定量時にはチオグリコール酸還元を迅速完全に行なうために窒素ガス吹き込みに変えた。また完全発色に必要な反応時間は約 1.5 min であった。以上の検討結果などから鋼中酸可溶性アルミニウム定量用のプログラムを Fig. 9 のように決定した。

鋼試料の溶液化はつぎのように行なう。鋼試料 2.5 g を硫酸 (1+5) 30 ml と過酸化水素水 (1+1) 10 ml で加熱溶解し、放冷後ろ別し、ろ液を 100 ml に水でうすめたのち、その 20 ml を分取する。本定量には鉄共存の影響が無視できないので、検量線は鉄共存で作成する。検量線の 1 例を Fig. 10 に示した。

本定量における定量範囲は 0.0005~0.01% であり、1 工程 6 min で、手操作所要時間約 40 min に比較して迅速である。Fig. 9 のプログラムおよび Fig. 10 の検量線を用いて、本自動化装置で実際試料 10 種 (炭素鋼) 中の酸可溶性アルミニウムを定量した。アルミニウム定量値は手操作定量値と良好に一致し、実用的であることを確認した。

4.5 その他

著者らは 3 で開発した自動吸光光度分析装置の適用範囲を拡大するために検討を実施中である。適用成分の拡大については鋼中酸可溶性窒素¹⁰⁾、鋼中微量ほう素¹¹⁾、鋼中バナジウム、排水中シアン、排水中 COD などを試みており、すでにその一部は報告した。また、本装置の前段階である鋼試料溶液化操作の自動化⁴⁾、鋼切削試料秤量操作の自動化も試みており、すでにその一部は報告

Time (sec)	9	7	4	12	12	5	30	3	7	10	2	10	15	50	15	98	25	4	8	8	10	5	4	2	4	
Injection of sample solution	■																									
Addition of thioglycollic acid solution		■	■	■																						
Suction of solutions			■																							
N ₂ gas blowing				■	■																					
Addition of ECR solution									■	■																
Addition of PCKA solution										■	■															
Rotation of sample changer											■															
Addition of washing water to vessel																										
Addition of washing water to beaker																										
Draining																										
Measurement of blank absorbancy																										
Measurement of total absorbancy																										

Fig. 9. Program for determination of acid soluble aluminum in steel.

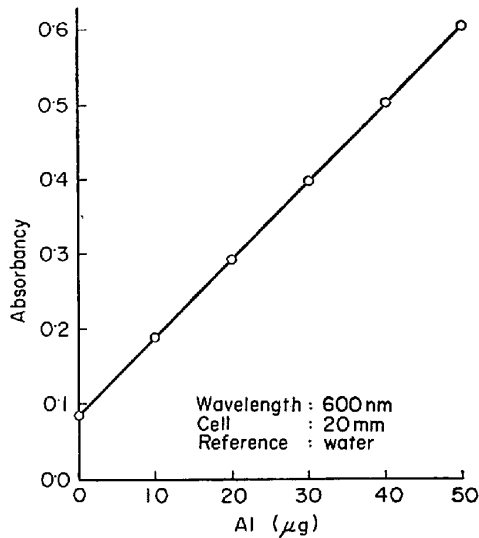


Fig. 10. Calibration curve for determination of acid soluble aluminum in steel.

した。また3に示した本装置の各機構の改良³⁾およびデータ処理の電算機化を実施している。2の自動化方法および3の自動化装置作製の技術は吸光光度分析方法以外で鉄鋼分析で必要とされる分析方法、たとえば容量分析方法、原子吸光分析方法、鋼中介在物抽出分離分析方法¹⁴⁾の自動化の場合に役立つ。

本自動化装置を、前項までに述べた元素を対象として日常作業分析に適用した結果について述べる。本装置は省力化の観点からは大いに役立つ。すなわち、本装置は吸光光度分析実際操作の鋼切削試料のはかりとり、溶解、吸光光度分析、計算の4つの大きな操作区分のわずか一区分の自動化ではあるが労力配分からは吸光光度分析の操作区分は3/4~2/3を占め、従って1/4~1/3に省力化ができた。簡易迅速化の観点からも大いに役立つ。すなわち、通常、鉄鋼湿式化学分析には2年以上の経験を要するが、本自動化装置で上述の4元素の日常作業分析を実施するには約1カ月の教育でも十分であった。従って熟練者をより高度の分析にふりむけ、上述の日常作業分析を非熟練者にまかせることも可能であった。迅速さについては前項までに述べたが、1試料単独分析所要時間と本装置の1工程時間で比較した。迅速化については1日の処理能力の観点からも比較されなければならない。本装置では1日8hr稼働として、ウォーミングアップ、標準試料チェック、発色用溶液補充などの1hrを別にして70~80試料の分析ができる。手操作の場合には多試料同時分析で実施しても、相当の熟練者でも同数の試料の分析は困難である。とくに本装置は60個などの多数個がけの試料交換器を接続して夜間分析することが可能である。本装置使用のメリットとしては

その他に、誤操作などによるミスが防止されることや、通常の湿式化学分析で必須のメスフラスコ、ピペット、メスシリンダーなどのガラス容器を使用しないので、これまで長時間を要した洗浄、保管が不要となること、分析室内で場所をとる分析をする必要がなく、分析者の歩行距離が短くなることなどが挙げられる。

分析化学的観点からさらに本装置の利点を述べる。4までにも述べたように、これまで不可分の関係にあつた手操作と湿式化学分析を切りはなし、自動的な時間制御化したことは1つにはこれまでの手操作分析においては直列的につなげられていた分析操作を並列的につなげることを可能にし、分析所要時間を短縮するメリットを生じさせたとともに手操作分析とは若干異質の分析形態をもたらした。さらに自動的時間制御化したことは手操作分析ではできないような短かい時間での制御を可能とし、より厳密な制御を湿式化学分析にもたらし、これも分析形態の異質化につながった。また上述の厳密な制御は本装置のように単バッチ方式の装置においては分析の操作を厳密に繰り返すことを意味し、従って高精度の分析を可能とした。すなわち、以上は本装置による湿式化学分析は従来の湿式化学分析の単なる延長線上には位置しないことを示す。本報告においては上述の4元素を対象として、従来の鉄鋼湿式化学分析の技術に立脚して方法を検討し、まず実用化したものであるが、本装置の特徴を生かし、新しい形態の実用的な分析方法が生まれる可能性は十分にある。たとえば、これまでの湿式化学分析は反応を完結させてから測定に移るという基本思想で成立っているが本装置のように単バッチ方式で厳密な時間制御を行えば、反応の完結をまたずに短時間で測定に移つても分析方法として成立しうる。

4. 結 言

鉄鋼湿式化学分析法の自動化の研究の1つとして、吸光光度分析方法を自動化する方法を考案し、装置を開発し、鋼中のりん、けい素、マンガンおよび酸可溶性アルミニウム定量に適用した。本装置は、あらかじめ溶液化した鋼試料を試料交換器上に設定すれば、吸光光度分析方法の5つの基本操作である試料溶液予備処理操作、発色試薬溶液添加操作、発色操作、吸光度測定操作および空試験値測定操作をすべて自動的に実施するものである。本装置は鋼試料溶液供給機構、発色用試薬溶液定量添加機構、発色吸光度測定機構、自動制御機構をもつた一体化した装置であり、いわゆる単バッチ方式で、中間に吸収セルをもつ循環管をその下部に設置した反応槽が特徴である。本自動吸光光度分析装置を、モリブデン青

法を原理として鋼中りん定量に、モリブデン青法を原理として鋼中けい素定量に、過よう素酸ナトリウム酸化法を原理として鋼中マンガン定量に、エリオクロムシアニンR法を原理として鋼中酸可溶性アルミニウム定量に適用することを検討し、実用化した。鋼中りん定量における定量範囲は 0.0005~0.1% で1工程 6 min であり鋼中けい素定量における定量範囲は 0.002~1% で1工程 6 min であり、鋼中マンガン定量における定量範囲は 0.001~1% で1工程 5 min であり、鋼中酸可溶性アルミニウム定量における定量範囲は 0.0005~0.01% で1工程 6 min であつた。定量結果はいずれの元素についても標準値または手操作定量値と一致し、定量精度も良好であつた。本装置は実用的には省力化、簡易迅速化などの効果が大であつたが、新しい形態の分析方法として分析化学的な寄与も認められた。

文 献

- 1) 松本龍太郎: 鉄と鋼, 59(1973), p. 979
- 2) 小野昭紘, 田口勇, 松本龍太郎: 分析化学, 22(1973), p. 927
- 3) 松本龍太郎, 田口勇, 小野昭紘: 鉄と鋼, 58(1972), S 176
- 4) 小野昭紘, 田口勇, 松本龍太郎: 分析化学, 23(1974), p. 52
- 5) 日本工業規格 JIS G 1214-1969
- 6) 日本工業規格 JIS G 1212-1969
- 7) 蔭山良一, 蔵田利彦, 森加由: 学振19委第1分科会提出資料 9253 (1972)
- 8) 小野昭紘, 田口勇, 松本龍太郎: 分析化学, 23(1974), p. 57
- 9) 渡辺省三: 学振19委第1分科会提出資料, 8992 (1969)
- 10) 松本龍太郎, 田口勇, 小野昭紘: 鉄と鋼, 59(1973), S 222
- 11) 松本龍太郎, 山口直治, 田口勇, 小野昭紘: 昭和48年11月, 日本分析化学会第22年会講演, 要旨集 B 381
- 12) 田口 勇, 滝本憲一, 松本龍太郎: 昭和48年10月 日本金属学会第73回大会講演要旨集 287