

論 文

UDC 621.794.6 : 661.876.2 : 535.242.2 : 621.317.36

クロメート浴管理用 Cr⁶⁺ 及び Cr³⁺ 連続分析計の開発*

猪 熊 康 夫**・落 合 崇**
 遠 藤 丈**・西 原 実***

Development of the Cr⁶⁺ and Cr³⁺ Continuous Analyzer for the Process Control of the Chromate Treating Solution

Yasuo INOKUMA, Takashi OCHIAI,
 Jyo ENDO, and Minoru NISHIHARA

Synopsis:

The concentration of Cr⁶⁺ and Cr³⁺ in the chromate treating solution must be maintained exactly at the constant levels for getting the good coating.

We studied in detail about the absorption curves of Cr⁶⁺ and Cr³⁺ to develop the most suitable analyzer of Cr⁶⁺ and Cr³⁺ for the process control in the chromate treating plants. It was found out at the result of this study that the best method was to measure the absorbance at around 545nm and 620nm with the two wavelength spectrophotometer to determine Cr⁶⁺ and Cr³⁺. This colorimeter could be manufactured easily by the simple combination of the I.C. units.

0~20 000ppm of Cr⁶⁺ and 0~2 000 ppm of Cr³⁺ in the chromate treating solution could be determined continuously by using this analyzer with the standard deviation ($\hat{\sigma}_d$) of 105ppm (Cr⁶⁺) and 15 ppm(Cr³⁺) to the values of the chemical analyses. The stability of this analyzer in the running test of 12 hours was 110ppm (Cr⁶⁺ : 5 500ppm) and 17ppm(Cr³⁺ : 750ppm) in R (the difference between max. and min.).

This analyzer was freed from the interference with Fe³⁺, Zn²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, suspended sludge, and bubble in the case of Cr⁶⁺ and Fe³⁺, Zn²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, and CH₃COO⁻ in the case of Cr³⁺.

1. 緒 言

亜鉛めつき鋼板は白鏽防止のためめつき後クロメート処理を行うが、被膜を高品質に保持するには、クロメート処理浴中の Cr⁶⁺ とこの還元により生成した Cr³⁺ の濃度を連続分析計にて測定し、管理範囲内に入るように厳密にコントロールすることが必要である。

この管理分析計について種々調査^{1)~6)}を行つたが、適当な装置が見当たらなかつたので、我々でこれを開発することにした。管理分析計としての必要条件である、ハードウェアが単純堅牢、測定方式が単純、操作及び保守が容易、プロセスの要求精度を満足すること、さらに共存成分の影響を受けないことなどの条件を満たすことが必要である。

以上の点を考慮に入れ、Cr⁶⁺ と Cr³⁺ の示す吸収曲線を十分に吟味した結果、二波長での吸光度を測定することにより、クロメート処理液を希釀するというやつかいな操作を採用することなく、さらに測定波長域において、Cr³⁺ の吸収曲線がピークを有する点に着目し、Cr³⁺ の示す吸光度がほぼ等しい二波長を採用することにより、演算操作が極めて容易となり、高価なミニコンピュータあるいはマイクロコンピュータを採用することなく、I. C.(集積回路) の単純な組み合わせのみで実用化できることを発見した。以上の原理について実用化の可否を確認するため、基礎調査を行つた結果、十分可能であることを確認した。引き続き、分析計の開発を行い、実操作ラインに設置後、順調な稼動を見たので、開発における実験結果を以下に報告する。

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 6 月 11 日受付 (Received June 11, 1979)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
 1-3 Nishinagashondori Amagasaki 660)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

2. 装置

- (1) 日立パーキンエルマー 139 型分光光電光度計
 (2) 京都電子工業製クロム分析計 (KEM-MN04
 型)

3. 二波長吸光度測定方式の原理

同一溶液中に2種の呈色化学種が存在する場合、それぞれの吸収スペクトルに差があり、しかも相互作用がないときには、これらの化学種を単離することなく2箇所の波長で吸光度を測定し、ペールの法則式、(1)式と(2)式の連立方程式を解くことによって同時定量が可能である¹⁾。

(1)式と(2)式より

$$C_x = (a_{y_2}A_1 - a_{y_1}A_2) / (a_{x_1}a_{y_2} - a_{x_2}a_{y_1}) \dots\dots (3)$$

$$C_y = (a_{x_1}A_2 - a_{x_2}A_1) / (a_{x_1}a_{y_2} - a_{x_2}a_{y_1}) \quad \dots \dots (4)$$

ここで、 A_1 と A_2 は波長 λ_1 と λ_2 における吸光度、 C_x と C_y は成分 x と y の濃度、 a_{x_1} と a_{y_1} は λ_1 における x と y のそれぞれの吸光係数、 a_{x_2} と a_{y_2} は λ_2 における x と y のそれぞれの吸光係数を示しており、(3) 式と(4)式は C_x と C_y を求める式である。

4. 検討結果と考察

4.1 吸収特性の調査

Fig. 1 に Cr^{6+} と Cr^{3+} 及び Fe^{3+} の 370~675 nm における吸収曲線を示す。 Cr^{6+} は 7500 ppm ($\mu\text{g Cr}^{6+}/\text{ml}$) と高濃度のため、適用可能な波長域は 540 nm から 600 nm の範囲にあることがわかる。 Cr^{3+} は 420 nm と 585 nm 付近にピークのある特徴的な吸収特性を示すことがわかつた。また、 Fe^{3+} は 430 nm より長波長側

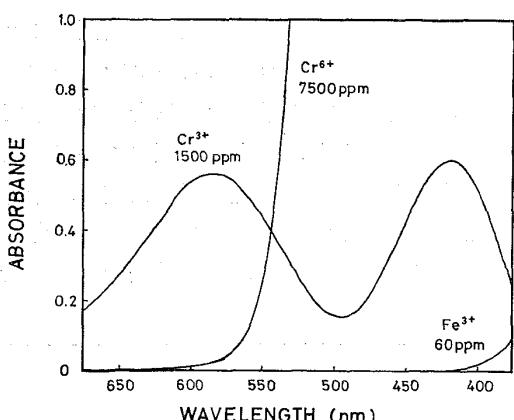


Fig. 1. Absorption curves of Cr^{6+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} .

では吸光を示さないこともわかつた。その他、クロメート浴中に共存すると考えられる Zn^{2+} , SO_4^{2-} 及び NO_3^- は、500~670 nm において吸光を示さないので妨害となるない。

なお Fig. 1において、550 nm 付近と 620 nm 付近で Cr^{3+} の吸光度が等しくなる二波長を選んでやれば、長波長側においては Cr^{6+} の吸光度は無視できるため、 $x = \text{Cr}^{6+}$ 及び $y = \text{Cr}^{3+}$ とすれば、(3)式と(4)式は(5)式と(6)式となる。

ここで、 $a_{\text{Cr}^{3+}} = a_{\text{Cr}^{3+}}$ 及び $a_{\text{Cr}^{6+}} = 0$ である。

(5)式の特徴は、いわゆる、 $C_{Cr^{6+}}$ を求める場合のブランク補正を行ったときの式であり、今回のブランクとは、 Cr^{3+} の示す吸光度、沈殿物及び気泡などに起因する散乱に基づく吸光度を示しており、スラッジ及び気泡発生の多い試料では、(5)式を使って $C_{Cr^{6+}}$ を求める二波長測光方式は非常に有効な手段といえる。この効果については後に示す。

4.2 吸光度と濃度の関係及び吸光度の加成性の証明

Cr^{6+} 及び Cr^{3+} の濃度と吸光度との関係及び吸光度の加成性を調査するため、540 nm と 630 nm における吸光度を求めた。この結果を Table 1 に示す。

540 nm では Cr^{6+} 及び Cr^{3+} とも濃度と吸光度との間に良好な直線関係が成り立ち、630 nm において Cr^{3+} は直線関係が認められたが、 Cr^{6+} は吸光度を示さなかつた。また、検量線の勾配は、540 nm の場合、 $2.60 \sim 2.67 \times 10^{-4}/\text{ppm} \cdot \text{Cr}^{3+}$ と $6.53 \sim 6.61 \times 10^{-5}/\text{ppm} \cdot \text{Cr}^{6+}$ であり、630 nm の場合、 $2.41 \sim 2.50 \times 10^{-4}/\text{ppm} \cdot \text{Cr}^{3+}$ と $0/\text{ppm} \cdot \text{Cr}^{6+}$ であり、それぞれの勾配の値はほとんど一定であり、このことは吸光度の加成性を示しており、結果として、(5)式と(6)式の適用が可能であることが確認できた。

4.3 硫酸、硝酸及び酢酸の影響

陰イオンの共存により、 Cr^{6+} 及び Cr^{3+} の吸収曲線のシフトが考えられるので、その代表例として、無機酸については硫酸と硝酸を、有機酸については酢酸を選び、Fig. 2 と Fig. 3 に示す検討を行つた。

硫酸及び酢酸は、それらの添加量に関係なく一定の吸光度を示し、これらの影響は認められなかつた。一方、硝酸については添加量の増加とともに吸光度が低下する傾向が認められたが、その程度はごくわずかであり、実用上全く問題にならないことがわかつた。

Table 1. Absorbance of 540 nm and 630 nm.

Wavelength	540 nm				630 nm					
	Cr^{3+}	0ppm	250ppm	500ppm	600ppm	Cr^{6+}	0ppm	250ppm	500ppm	600ppm
0ppm		0	0.065	0.131	0.156		0	0.062	0.123	0.146
4 000ppm		0.262	0.330	0.394	0.419		0	0.060	0.123	0.145
6 000ppm		0.398	0.465	0.530	0.558		0	0.062	0.127	0.151
7 500ppm		0.495	0.559	0.621	0.652		0	0.062	0.129	0.150

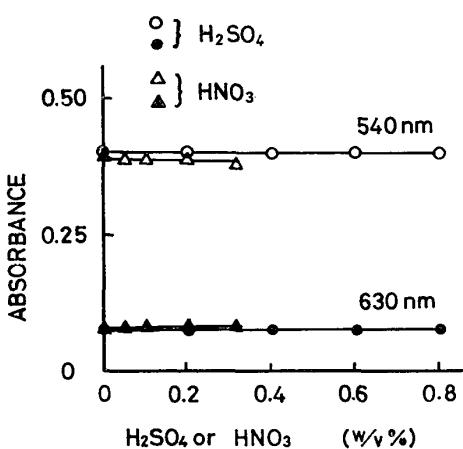


Fig. 2. Effect of H_2SO_4 or HNO_3
Sample solution was prepared by adding H_2SO_4 or HNO_3 solution and water into the chromate treating solution of process line.

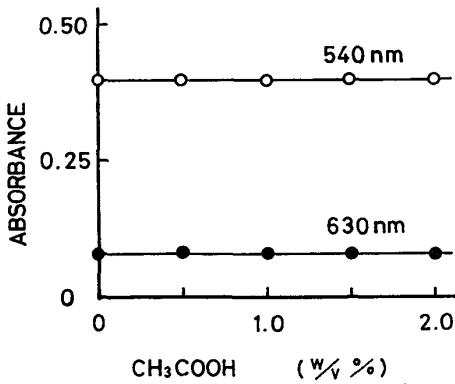
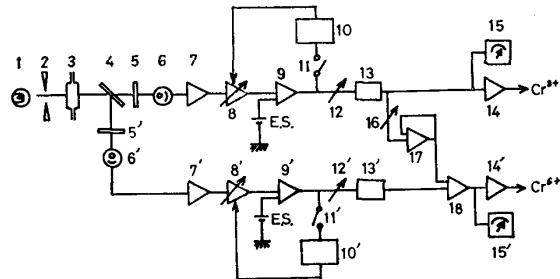


Fig. 3. Effect of CH_3COOH
Sample solution was prepared by adding CH_3COOH solution and water into the chromate treating solution of process line.

4.4 分析計の試作

以上の原理を基にして分析計の試作を行つた。その電子回路のブロック図を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 中の 1 の光源 (W ランプ) を出た光は 2 の集光レンズ、スリット及び熱線吸収フィルターを通過後、3 のフローセルを通り、 Cr^{6+} 及び Cr^{3+} の濃度に相当した光を減光した後、4 のハーフミラーに達する。ここで光束は 2 分割され、5 の干渉フィルターに入る光は Cr^{3+}



- 1 Light source
- 2 Condensing lens
- 3 Flowing cell
- 4 Half-reflection mirror
- 5, 5' Interference filter
- 6, 6' Phototube
- 7, 7' Pre-amplifier
- 8, 8' Gain controller
- 9, 9', 17 Amplifier
- 10, 10' Potentiometer
- 11, 11' Switch
- 12, 12' Gain-adjusting variometer
- 13, 13' Linearizer
- 14, 14' Interface for process control
- 15, 15' Indicator
- 18 Differential amplifier
- E.S. Standard potential

Fig. 4. Electronic circuit of analyzer.

測定用であり、630 nm 付近（今回は 621 nm）の光束のみを 6 の光電管に導き、光束強度に応じた電流に変換する。7 の増幅器で電圧に変換し、10 のポテンシオメータであらかじめ零点較正を行つてある増幅器 8 を通した後、9 で信号を増幅し、12 でゲイン調整を行つた後、13 のリニアライザーで濃度変換し、15 のメーターに指示すると同時に、14 で電流変換してレコーダーに記録し、さらにプロセスコントロール用のシグナルとしてアウトプットする。一方、 Cr^{6+} の信号処理も Cr^{3+} の場合と同じであるが、干渉フィルター 5' の波長（今回は 545 nm）には、 Cr^{3+} の吸光度も重複しているので、18 の差動増幅器によつてそのシグナル量を差し引くようになつてゐる。

次に分析計のフローダイヤグラムを Fig. 5 に示す。

試料溶液の導入はポンプで吸引して流量変化の減少をはかつた。またろ過フィルターについては、取り替え時、測定が停止しないように 2 系列を平行に接続した。

4.5 分析計によるテスト結果

4.5.1 レスポンス特性

合成液による Cr^{6+} 及び Cr^{3+} のレスポンス特性を

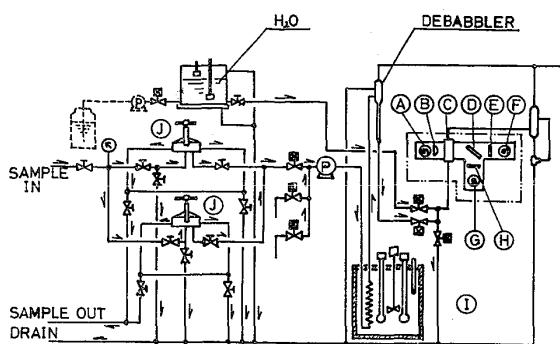


Fig. 5. Flow diagram of analyzer.

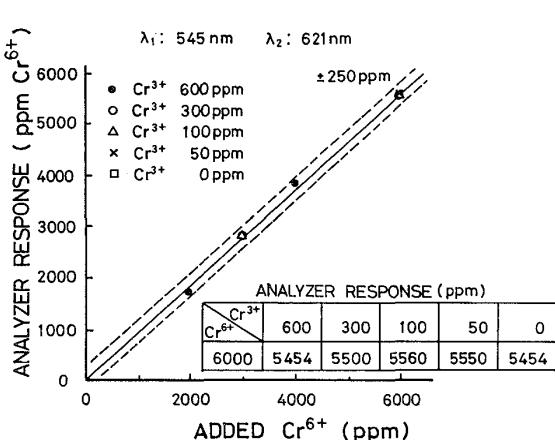


Fig. 6. Effect of Cr³⁺ to Cr⁶⁺.

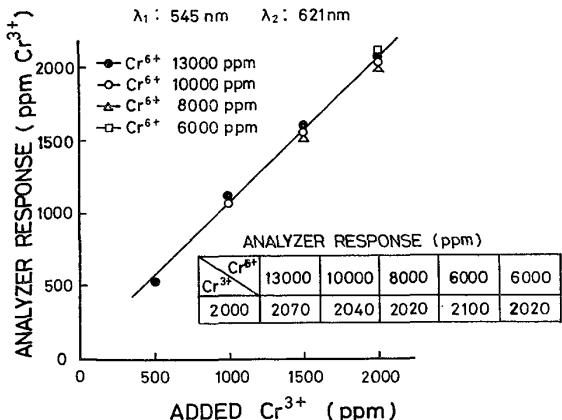


Fig. 7. Effect of Cr⁶⁺ to Cr³⁺.

Fig. 6 と Fig. 7 に示す。

Cr⁶⁺ 及び Cr³⁺ とも、縦軸の分析計指示値と横軸の濃度との間に非常に良好な直接関係が成立することがわかつた。なお、縦軸と横軸の値に若干の偏りを生じているのは、合成液の濃度確認及びスパン調整を厳密に行つていないことによる。またこれらの図から、Cr⁶⁺ に対する Cr³⁺ 及び Cr³⁺ に対する Cr⁶⁺ の影響は全く存在しないことも確認された。

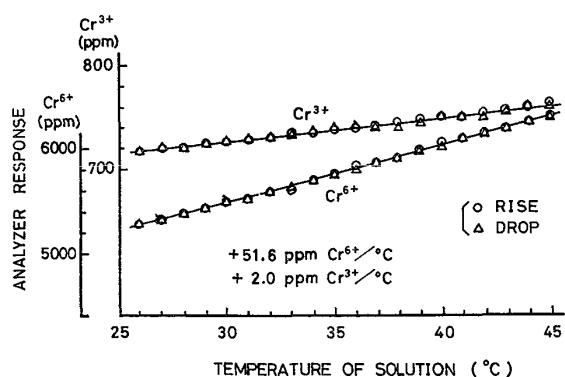


Fig. 8. Effect of solution temperature.

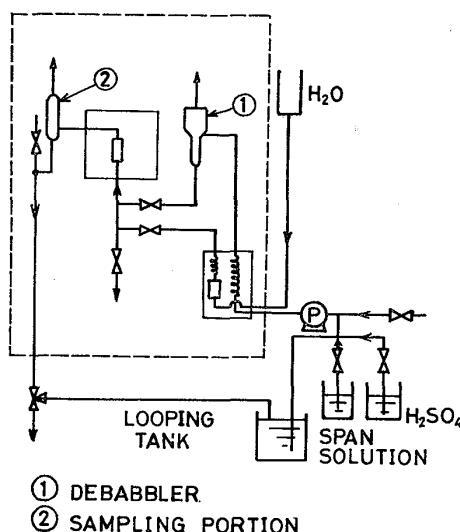


Fig. 9. Flow diagram in looping test.

4.5.2 液温の影響

液温は吸収曲線のシフト及び装置の熱特性などにより、測定値に影響を与えることが十分に考えられるので、その程度についても調べた結果を Fig. 8 に示す。

Cr⁶⁺ 及び Cr³⁺ とも分析計の指示値は温度の上昇とともに、26~45°C の範囲において、非常に良好な直線関係を示しながら増加していき、逆に温度低下に対しても、これらの指示値は同じ値をトレースしながら降下していくこともわかつた。またその温度勾配は、Cr⁶⁺ で 51.6 ppm/°C、Cr³⁺ で 2.0 ppm/°C であり、したがつて、Cr⁶⁺ のフルスケール (1000 ppm) に対して ±2.5 % の精度を保証するには、±1°C 以内に試料溶液を調整すれば十分であることがわかつた。そのため、シリコン油の恒温槽を用いて液温をコントロールすることにした。

4.5.3 ルーピングテスト

Fig. 9 に示すルーピング回路を組み、約 12 h 連続運

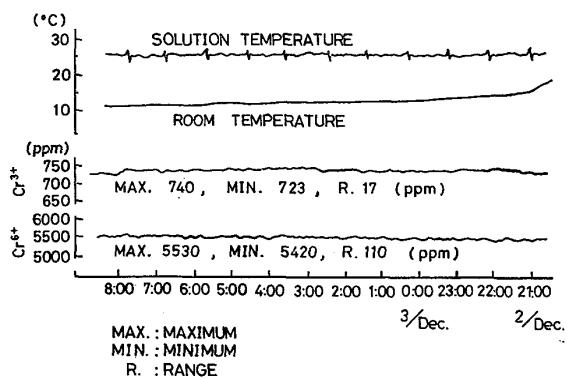


Fig. 10. Running test of 12h by looping soln.

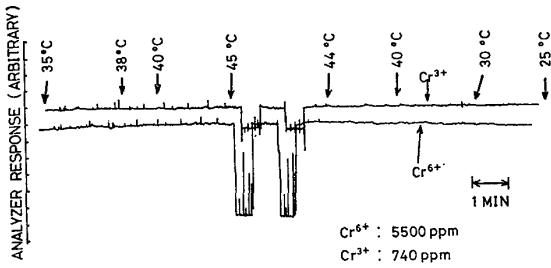


Fig. 11. Effect of bubble.

転させた。その結果を Fig. 10 に示す。

恒温槽の液温コントロールは①のデバブラーのサーミスターで行い、Fig. 10 に示す試料溶液の温度は、②の排液中にサーミスターを浸漬させて測定した。室温は約 10°C から 20°C へと変化しているのに対し、液温は ±0.5°C 以内にコントロールされていることが確認された。液温において、1 時間ピッチにショックノイズが入っているのは、零点較正時の液温変化を示したものである。以上の結果により、恒温槽の液温コントロールは①のサーミスターーシグナルで行うこととした。分析計の指示値については、R（最高値-最低値）で、 Cr^{6+} は 110 ppm、 Cr^{3+} は 17 ppm であり実用上十分満足できる結果の得られることがわかつた。

4.5.4 気泡の影響

Fig. 11 に気泡の影響についての検討結果を示す。なおこの場合、Fig. 4 の差動増幅器、17、を働かせていないので、 Cr^{6+} 及び Cr^{3+} とも同様に気泡の影響が現れるようしている。

液温は、25°C から 45°C まで上げ、逆に 25°C まで低下させた。その結果、42°C 以上で気泡が発生し始め、それに従つて小さなノイズが発生し、このノイズは気泡が大きくなればそれにつれて大きくなることもわかつた。温度上昇に対し、下降においてはいつたん出始めた気泡は 35°C 以下になつても消滅しないこともわかつた。なお、中間の大きなノイズは零点の自動較正を示し

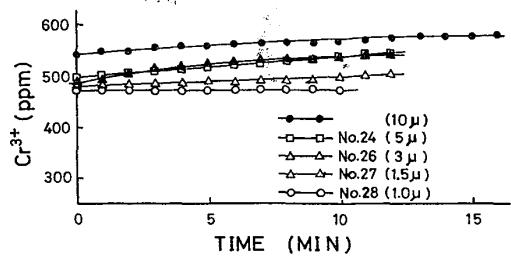


Fig. 12. Relation between analyzer response and pore-size of filter.

ている。Fig. 4 の差動増幅器、17、を働かせれば Cr^{6+} のノイズはほぼ完全に除去できることも同様に確認した。

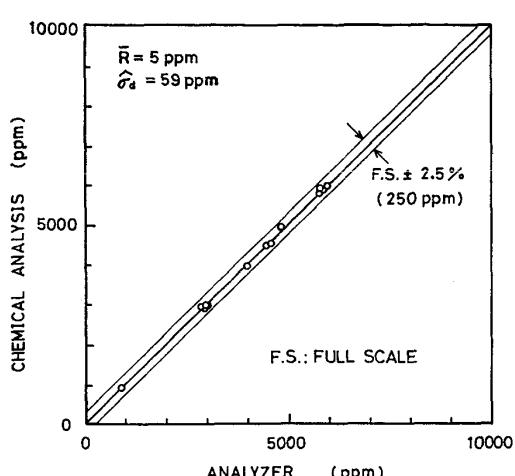
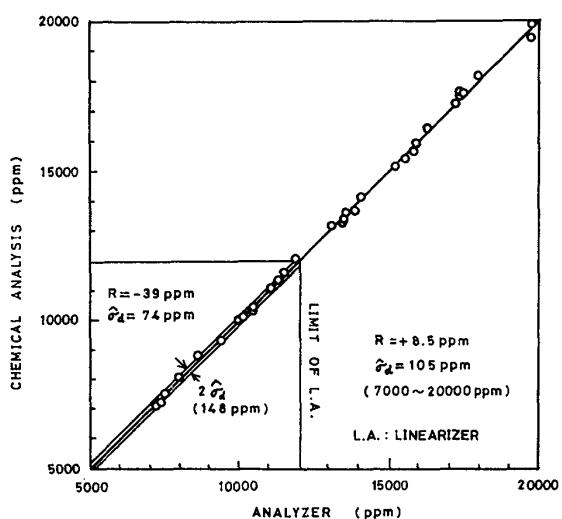
4.5.5 浮遊スラッジの影響

吸光度法による連続測定のオンライン分析計の最大の問題点は、微細な浮遊スラッジの影響をいかに除去するかである。この方法としては、ろ過が最も考えられやすい方法であるが、数 μ 以下の微細な沈殿物が共存する場合は、現時点では十分なろ過装置が開発されていないので適用困難である。そこで、今回は Cr^{6+} の測定に対し、浮遊スラッジの影響を最大限に緩和できる二波長測光方式を採用した。実験は、現場ラインの回収スラッジを Fig. 9 のルーピングタンクに投入し、十分に攪拌しながら 4.5.3 と同様に測定した。なお、Fig. 12 に示すフィルターのポアサイズは Fig. 3 のフィルター部のものを取り替えて行つた。しかし 10 μ の場合のみ、Fig. 3 の sample in のバルブの手前に 10 μ の円筒素焼フィルターを取り付けて測定した。検討結果を Fig. 12 に示す。

Fig. 12 には、 Cr^{6+} の測定結果は示していないが、フィルターのポアサイズが 10 μ の円筒素焼フィルターでも、浮遊スラッジの影響は全く現れないことは確認している。一方、 Cr^{3+} についてはスラッジの影響をまとめて受けるため、Fig. 12 に示したように、平均ポアサイズが 1.5 μ 以下において初めてこの影響は十分に除去できたが、それ以上のポアサイズでは、2~10% 程度の高値を示し、さらにポアサイズが大きくなるに従つて使用時間の経過とともに分析計の指示値が高値となる傾向も大となつていくことがわかつた。なお、1.5 μ 以下のポアサイズでは、約 30 min の使用で送液が不能となることも確認でき、このような浮遊スラッジ共存の場合は、十分な解決策とはならないことがわかつた。いずれにしても、微細浮遊スラッジの影響除去はオンライン分析計では重要な問題であるので、今後解決策については調査検討を行う必要がある。

4.5.6 化学分析値との比較

次に合成液にて化学分析値との比較を行つた。その結

Fig. 13. Accuracy of analyzer (Cr^{6+}).Fig. 14. Accuracy of Analyzer (Cr^{3+}).

果を Fig. 13 及び Fig. 14 に示す。なお、化学分析は過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法⁸⁾によつた。また、スパン及び γ [545 nm における Cr^{3+} の吸光度除去係数 ($A_{\text{Cr}_{545}^{3+}}/A_{\text{Cr}_{621}^{3+}}$) である。理想的には $A_{\text{Cr}_{545}^{3+}}=A_{\text{Cr}_{621}^{3+}}$ であるが、実際には、少し不等なので、これを電気的に $A_{\text{Cr}_{545}^{3+}}=A_{\text{Cr}_{621}^{3+}}$ としている調整器] のセッティングは、Fig. 4 に示した番号のボリウムを使って以下の順序で行つた。

- 純水で両方の零をボリウム⑧及び⑧'で調整した後、自動校正機構を ON にする。
- スパン液 I (Cr^{6+} 6000 ppm, Cr^{3+} 0 ppm) で Cr^{6+} の感度ボリウム⑫'でメーター⑯'の指示を 6000 に合わせる。
- スパン液 II (Cr^{6+} 6000 ppm, Cr^{3+} 750 ppm) で Cr^{3+} の感度ボリウム⑫でメーター⑯の指示を 750 に合わせる。

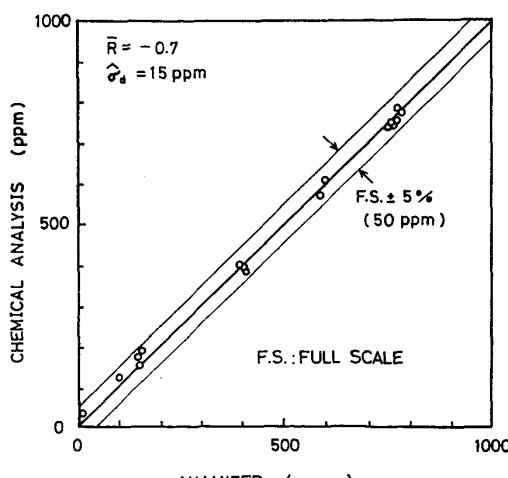
iv. 続いてスパン液 II にて Cr^{6+} の消去ボリウム⑯' (γ のセッティングボリウム) で Cr^{6+} のメーター⑯'の指示を 6000 に合わせる。

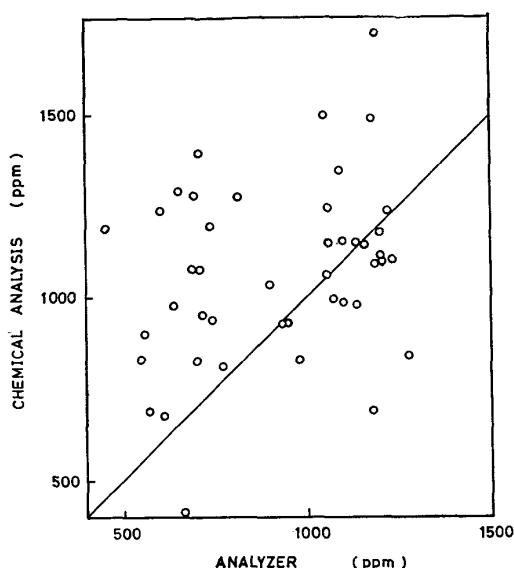
化学分析値との差の標準偏差 ($\hat{\sigma}_d$) はそれぞれ 59 ppm (Cr^{6+}) 及び 15 ppm (Cr^{3+}) であり、 Cr^{6+} 及び Cr^{3+} ともフルスケールに対し $\pm 2.5\%$ 以内に収まつており、初期目標を十分に満足していることが確認できた。

4.5.7 浮遊スラッジ共存時での正確度

4.5.5 で述べたように、 Cr^{3+} の測定値は浮遊スラッジの影響をまともに受けるが、 Cr^{6+} の場合は、ポアサイズ 10μ の円筒素焼フィルターを通すことにより、浮遊スラッジの影響をほとんど完全に除去できることが確認できたので、次にフィルターとしてはこの円筒素焼フィルターのみを使用し、浮遊スラッジ共存時の正確度の検討を行つた。実験方法は、現場ラインのクロメート液と回収スラッジを混合し、さらに水あるいは CrO_3 及び $\text{CrSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を添加して十分に攪拌した後測定を行つた。化学分析用の試料溶液の採取は、 Cr^{6+} のメーターの指示値が安定した後、フローセル通過直後にサンプリングし、 Cr^{6+} 及び Cr^{3+} の化学分析値を求めて分析計指示値との比較を行つた。なお、試料溶液採取後は上記のように、水、 CrO_3 あるいは $\text{CrSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び回収スラッジを添加し、ルーピング液の濃度を変化させて次の測定を行つた。実験結果を Fig. 15 及び Fig. 16 に示す。

リニアライザー (Fig. 4 の ⑬') の公称稼動域である Cr^{6+} 10000 ppm 以下であれば、化学分析値との比較精度は $\hat{\sigma}_d=74$ ppm であり、フルスケールの $\pm 2.5\%$ の目標値よりはるかに良好なことが確認できた。さらに、今回のテスト範囲全域りカバーする 7000~20000 ppm においても、 $\hat{\sigma}_d=105$ ppm であり、これも初期目標の

Fig. 15. Accuracy of analyzer (Cr^{6+}).

Fig. 16. Accuracy of analyzer (Cr^{3+}).

精度を十分に満足することもわかつた。次に Cr^{3+} の結果は、スラッジの影響のため、Fig. 16 に示したように満足のいく結果が得られなかつた。しかし実ラインでは、生成する Zn^{2+} , Cr^{3+} 及び Fe^{3+} などの金属陽イオンはイオン交換樹脂で除去し、その除去度合は電気伝導度で連続測定して浴組成を制御しているので、測定の妨害となるほど存在してこない。

以上の基礎検討の結果、本クロメート分析計はプロセスコントロール用として十分実用できることがわかつたので、上記検討結果を設置基準の基本として現場実操業ラインに 2 台設置し、現在順調に稼動している。

5. 結 言

(1) 自動濃度管理分析計としては、吸光光度法と酸化還元滴定法が考えられたが、測定ピッチ、応答速度、スラッジ対策及び装置の堅牢簡素化の点で実用に供される機器の導入が困難であつた。そこで、 Cr^{6+} と Cr^{3+} の吸収曲線を詳細に調査した結果、二波長吸光測定方式が最適であり、さらに Cr^{6+} と Cr^{3+} の吸光特性により、545 nm 付近と 620 nm 付近の吸光度を測定すれば、 Cr^{3+} の吸光度が両波長においてほぼ同じとなり、マイクロコンピュータなどを導入することなく簡単な I.C. の組み合わせのみで、 Cr^{6+} と Cr^{3+} の定量が可能であることを確認した。

(2) 上記二波長の組み合わせであれば、測定濃度範囲は Cr^{6+} で 0 ~ 20 000 ppm, Cr^{3+} で 0 ~ 2 000 ppm が十分にカバーでき、しかも化学分析値との比較精度 ($\hat{\sigma}_d$) も、59 ~ 105 ppm (Cr^{6+}) 及び 15 ppm (Cr^{3+}) と非常に良好であつた。また、12 時間連続運転においても、

Cr^{6+} は 5 500 ppm の水準にて R で 110 ppm, Cr^{3+} は 750 ppm の水準にて R で 17 ppm 程度の変動であり、実用的には十分満足できることを確認した。さらに、 Cr^{6+} と Cr^{3+} は互いに干渉せず吸光度に加成則が適用できることも認められた。

(3) 共存イオンについては、クロメート液中で存在が考えられる、 Fe^{3+} , Zn^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- 及び CH_3COO^- は妨害にはならなかつた。 Cr^{6+} の場合、二波長吸光測定の効果により、スラッジの影響はポアサイズ 10 μ のフィルターでろ過することにより抑制できた。また気泡に関しても同上効果により全く妨害とはならなかつた。一方、 Cr^{3+} の場合は二波長吸光測定方式でないので、スラッジ及び気泡の影響をまともに受けた。このうち、気泡発生については、恒温槽での液温調整を入側液温に対して +10°C 以内に調節することにより解決できた。

(4) 干渉フィルター方式を採用することにより、今回のように波長変化に対して吸光度が大きく変化する領域でも十分に利用できることはわかつた。しかしこの場合、液温の影響を大きく受けるため、実用化に際しては液温を一定に保持することが重要である。今回の場合、この温度係数は 51.6 ppm Cr^{6+} /°C 及び 2.0 ppm Cr^{3+} /°C であつた。

このように、波長によって吸光度が大きく変化する領域でも利用できることは、測定波長を適当に選択することにより、適用濃度範囲が極めて大幅に拡大されるため、吸光光度法はプロセスコントロール用計測機器としての有用性が大きく増してきた。

(5) 今回採用した二波長吸光測定法は、スラッジ、気泡及び有色イオンなどによるブランク変動の影響を抑制するのに、非常に有効な手段であることが今回の検討実験によつて明らかにされた。さらに本方式は原理的に装置を堅牢簡素に作成することも可能なので、プロセス用機器として極めて有効な手段であるといえる。したがつて、今後、新ろ過システム及び新希釈システムと組み合わせることにより、他のプロセス分野へと適用拡大していく予定である。

終わりに、本研究の発表を許可された住友金属工業(株)取締役中央技術研究所所長小田尚輝博士、副所長西岡邦夫博士及び研究所次長野路功二氏ならびに邦武立郎博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 川村和郎, 大坪孝至, 古川 洗: 鉄と鋼, 59 (1973), S 622
- 2) 松本龍太郎, 田口 勇, 小野昭絵: 鉄と鋼, 59

(1973), S 222

- 3) 小野昭絵, 松本龍太郎, 山口直治: 鉄と鋼, 62
(1976), S 266
- 4) 松本龍太郎: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1843
- 5) 小野昭絵, 山口直治, 松本龍太郎: 鉄と鋼, 63
(1977), S 787

- 6) 鳥居賢治: 自動分析機器要覧(臨床検査自動化研究会編)(1973), p. 1 [近代出版]
- 7) 岡好良: 実験化学講座 15(上) (日本化学会編)
(1957), p. 60 [丸善]
- 8) JIS G 1217-1969, p. 3