

鉄鋼分析の自動化*

松本龍太郎**

Automation of analysis of Iron and Steel

Ryūtarō MATSUMOTO

1. 緒言

近年合理化および省力化の目的で分析の自動化が積極的に推進されるようになってきた。鉄鋼分析においては昭和30年代に発光分光分析およびけい光X線分析が導入され、現場の管理分析に一大変革をもたらされ、迅速化ならびに省力化が推進されるとともに、鉄鋼製造プロセスの管理面に大なる貢献をしてきたことはよく知られている。しかしながら鉄鋼製造技術の進歩にともなう鉄鋼の高品質化がはかられ、従来より広範囲な分析を要求されるようになってきた。とくに状態別分析、微量成分元素の定量、極微量の炭素、いおう、窒素、水素などの精度の高い分析が必要となつてきており、単一の分析装置ですべての元素を高精度に定量することは不可能である。また研究所においては、依頼される分析は少量多品種で、成分元素や含有率もまちまちで発光分光分析装置あるいはけい光X線分析装置などの大型機器による処理が困難な状況にある。このような分析の現状においては、依頼者の要望を満足させるために、それぞれの分析装置や分析方法の特徴を最大限に發揮して、データの提供を行なっているが、このためには化学分析の比率も必然的に高くなり、省力化を進めていくうえでの隘路となつている。

著者はさきに吸光光度法および分析試料の溶解方法の自動化に関して本誌で紹介したが、本稿においては鋼中ガス分析法、計算機を利用した分析の自動化システム鉄鋼製造プロセスにおける分析の自動化および環境分析装置について紹介する。

2. 鋼中ガス分析の自動化

鉄鋼の研究あるいは製造工程において、分析依頼の多い元素はC, Si, Mn, P, Sのいわゆる5元素とO, Nなどであり、この他に原料関係ではT, Fe, SiO₂, Al₂O₃, CaO, ステンレス関係ではCr, Niなどそれぞれ

れ製鉄所の製造品種によつて異なつてくるが、5元素とO, Nは分析頻度が高く、とくにO, Nは発光分光分析およびけい光X線分析では定量できない元素であり、O, Nを管理するために炉前にそれぞれの専用分析装置を設置して対処しているのが現状である。

上述の分析頻度の高い元素のうちC, S, OおよびNについては前回紹介しなかつたので、本章においてはこの4元素の自動分析法について紹介する。

2.1 炭素分析の自動化

鋼中のC定量については種々の装置が市販されているが、一般に酸素気流中で試料を燃焼し、発生したCO₂を定量して鋼中C量を求めている。CO₂の定量方法としては、適当な吸収液に吸収させてガスの減少量を測定する方法、電気伝導度の変化を測定する方法、電量滴定を行なう方法あるいはガス状で赤外線吸収量を測る方法などそれぞれ特徴のある装置が実用化されている。これらの装置の計測部の自動化は進んでおり、ボタン操作1つで記録計あるいはデジタルプリンターに分析結果が記録されるようになってきている。このために分析者は一定量の試料をるつぼあるいは燃焼ポートにはかり取る操作と燃焼管にるつぼあるいは燃焼ポートを出し入れする単純な操作を繰り返すことになる。したがつてC分析を自動化するためにはるつぼあるいは燃焼ポートの交換を自動化すればその大半の目的は達成されるわけである。

現在市販されている燃焼ポートの自動交換機はM社製のものがある。これはベルトコンベア状の試料交換機でベルトコンベアの上に並べられた燃焼ポートを挿入棒で燃焼管内に挿入あるいは引き出して順次交換していく方式のもので、横型の環状炉を使用する場合に用いられる。

最近では高周波電気炉が簡易性、昇温の迅速性、耐久性等の点から多く用いられるようになってきているが、著者

* 昭和49年2月27日受付 (依頼技術資料)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所

らはターンテーブル型のるつぼ交換機を試作し、K社製の電量滴定法のC分析装置に取りつけ好結果をえているのでこれについて紹介する。

ターンテーブル型のるつぼ交換機は図1に示すように直径約40cmの試料台にるつぼ24個を並べられ、このターンテーブルが前方に移動して挿入棒の位置までくると、下方から挿入棒が上昇するつぼを持ちあげ燃焼管内に挿入し始める。同時に試料台は後退して元の位置にかえる。るつぼの挿入が終わると高周波電気炉に電流が流れて酸素気流中で試料の燃焼が行なわれ、燃焼ガスは吸収槽に送られ以後電量滴定法によってC分析が行なわれるが、C分析が終了すると再び試料台が前方に移動し、同時にるつぼを乗せた挿入棒が下降してきて、試料台に分析済みのるつぼを乗せる。つぎに試料台が15°回転し

新しい分析試料の入つたるつぼが挿入棒の上に設定され挿入棒の上昇が始まる。このように試料装入—分析—試料取り出し—試料装入と自動的に30回繰り返すわけであるが、分析済みの試料を取り除いて新しい試料の入つたるつぼを並べれば、別に分析試料を24箇に限定する必要はない。1試料の分析時間は約7minであり、24箇の試料では約3hrでこの間分析者は装置を離れて別の仕事をする事ができる。

またこのC自動分析装置は電子計算機と結びつけ、ブランクの測定および補正、試料重量で割った分析値の計算、分析結果のプリントなどを行なわせるとともに、ブランクが一定になつたという判断やCO₂の吸収が一定になつたという分析終了点の判断を行なつて次の操作に移る指令を出すようなプログラムが組まれている。

2.2 いおう分析の自動化

鋼中Sの分析も原理的にはCの分析と同様であり、酸素気流中で試料を燃焼させて発生するSO₂を適当な吸収液に吸収させた後、電気伝導度の変化、中和滴定、酸化還元滴定、電量滴定などでS量を求める方法と、ガス状で赤外線吸収量を測定する方法などが実用化されている。

滴定部の自動化方式としてはマイクロビュレットで酸化還元滴定を行ない、終点を光の透過率の変化で検知して滴定量を読み取るL社製の自動滴定装置が以前はよく用いられたが、最近では電量滴定法が一層簡単で、滴定量の読み取りや標準溶液の補給などの人為的操作が少ないために多く用いられている。しかしながらこれらの装置も完全自動化をはかるためには試料自動交換機、ブランク補正、データプリンターなどを結合する必要がある。

当研究所においてはC分析に用いたるつぼ自動交換機と、試作した自動滴定装置と電子計算機を結合した燃焼—中和滴定法による全自動鋼中S分析装置²⁾を日常分析に実用化し大きな効果をあげているので紹介する。

装置の概略は図2に示す。試料を一定量るつぼに秤量してC分析の項で説明したるつぼ自動交換機の上に並べ電算機に試料重量、試料個数などをinputしてスタートボタンを押せば、以後自動的にS分析を行ない、分析値をプリントする。一試料の分析時間は6minで、分析中はまったく無人運転が可能で、全試料の分析が終了すればチャイムで分析終了を担当者に知らせるようになっていたが、電磁弁等を取りつけて酸素供給を止めるようにすれば自動停止も簡単にでき、夜間の無人運転も可能である。この装置の作動の詳細はつぎのようである。るつぼの交換はさきに述べたC分析とまったく同様で、試料が燃焼管に設置されると高周波電気炉の電源が入り、

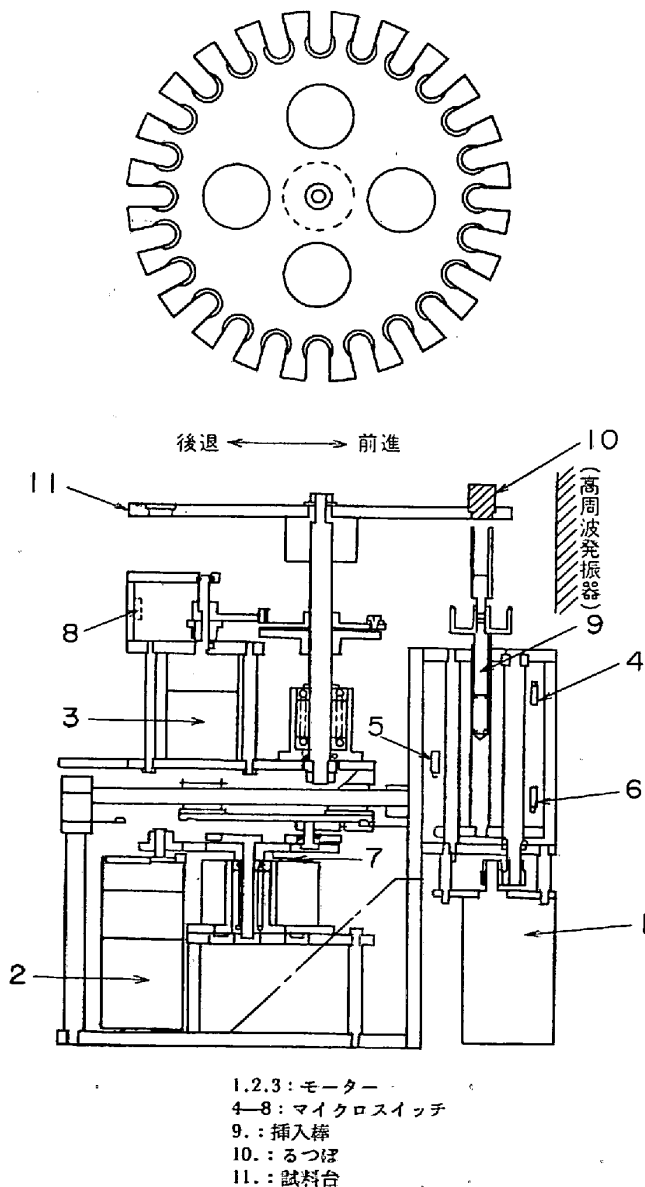


図1 るつぼ自動交換機

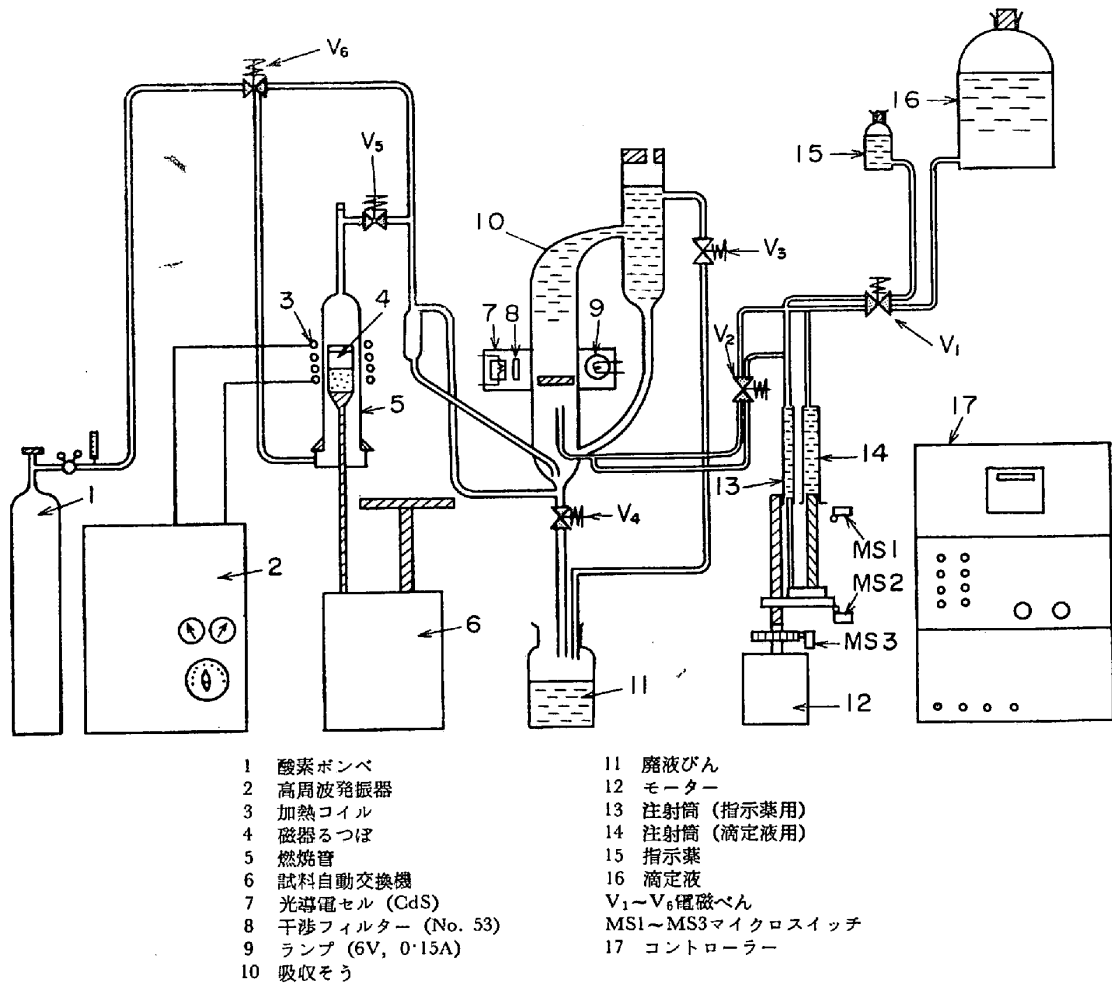


図2 鋼中いおう自動分析装置

燃焼が開始され、燃焼ガスは酸素とともに吸収槽に送られる。この吸収槽において燃焼ガスは吸収液を噴霧するようになっており、薄い液膜とガスの接触により、 SO_2 の吸収は極めて迅速に効率よく行なわれる。また吸収液が循環されるために均一な液性状を保つことができ、吸収および滴定を均一に行なうことができる。この吸収液には H_2O_2 水溶液を用いており、燃焼ガス中の SO_2 は H_2SO_4 となりこれを NaOH 標準溶液で自動滴定する。標準溶液は貯蔵びんからピストンによってシリコンゴムの細管を経て送られるが、このピストンの移動量が滴定量になるわけで、移動量はこのピストンを押し上げる回転シャフトの回転数によって知ることができる。この回転シャフト1回転あたり30パルスの電気信号が発生するようになっており、1パルス当たり送られる NaOH の容量は約 0.001 ml である。したがって $\text{N}/40 \text{ NaOH}$ を用いた場合1パルスが $0.4 \mu\text{gS}$ に相当する。滴定の終点は吸収槽に光源とフィルターおよび光電池を取りつけ、光電池の受ける光量の変化によって知り、回転シャフトの回転を停止させるようになっていいる。また指示薬

を標準溶液とともに吸収槽へ送ったり、滴定終点近くなると滴定速度を遅くして滴定が行き過ぎないようにするなど種々の工夫がこらしてある。これらの自動化プログラムはリレー、タイマーおよびマイクロスイッチなどを用いたシーケンスプログラムによって組み立てられている。

2.3 炭素-いおう同時定量装置

鋼中のCおよびSは上に述べたように、同様な原理で分析されており、その装置も共通部分が多い。したがってCS同時定量の試みがなされてきた。たとえばV社製の同時定量装置は1個の分析試料を酸素気流中で燃焼させ、燃焼ガスを二等分して、CおよびSをそれぞれ分析するものである。しかしながら最近L社において、赤外吸収法によるCS同時定量装置が市販され、各所で急速に使用されるようになってきた³⁾。

このCS同時定量装置は、試料を酸素気流中で燃焼させ、燃焼ガスを非分散型の赤外吸収セルに流し、 CO_2 および SO_2 の赤外吸収をそれぞれ測定して、CおよびSの定量値をデジタルプリンターに打ち出すようになって

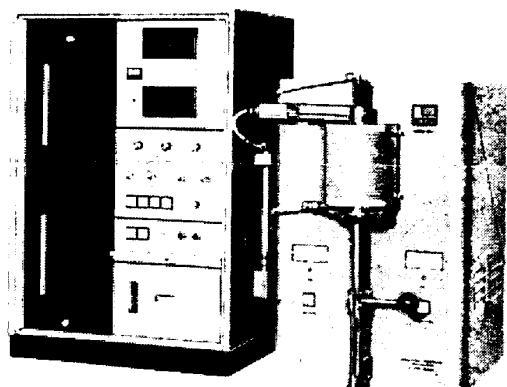


写真1 CS同時定量装置

いる。本装置の外観は写真1に示すが、C専用装置あるいはS専用装置も市販されている。この装置は種々工夫されており0.5gの試料の場合分析時間は60sec程度である。本装置の特徴としては、助燃剤にタンゲステン粉末を用いて燃焼状態がよくなっていること。酸素供給を2個所に分け、1つは下方より、1つは上方から試料に吹きつけるような状態で吹き込んでいるため燃焼が迅速でかつ完全に行なわれること。試料重量を自動天秤ではかりボタンを押せば、重量が本体分析装置に記憶されて、分析値の重量補正が自動的に行なわれることなどであるが、最も大きい特徴は燃焼開始から分析値のプリントまで1min程度であつてCおよびSが同時に分析できることである。したがつてこの装置を能力一杯使用すれば1日に400~500の試料のCおよびSを分析することは可能ではあるが、分析担当者は試料の秤量とつぼの交換を1minごとに行なわなければならない、映画“モダンタイムズ”のように機械に追いまくられる状態になると考えられ、定常的にこの装置を1人が操作する場合には1日150~200試料の処理が限度であろう。しかしながら炉前分析などで正確な分析結果を早く知りたい場合とか、特別な事情で大量のCS分析を必要とする場合には極めて適した装置であり、さらに試料の秤量およびつぼの交換を自動化してこれと組み合わせた場合はかなりの省力化、能率化がはかれると思われる。

2.4 酸素および窒素分析の自動化

鋼中Oの分析は一般にはアルゴン、ヘリウムなどの不活性気流中で黒鉛るつぼ内の試料を加熱熔融させ、発生したCO₂を吸収液に吸収させて電気伝導度、電量滴定法などで測定する方法、燃焼ガスをガスクロマトグラフで分離して熱伝導の変化で定量するなどの方法があり、

いずれも測定部は自動化されているが、試料の装入およびつぼの交換の自動化が必要である。著者らはK社製電量滴定法のO分析装置に試料自動投入機およびつぼ自動交換機を取りつけ実用化している。試料自動投入機は溝の深いスクリーフィーダー型式になつており、試料1個ずつが各スクリーの間に入挿されており、このスクリーを1回転ずつさせて、1個ずつ試料を燃焼管中のるつぼの中に投入する方式をとつている。またるつぼ自動交換器は電動シリンダーを2個組み合わせたもので、主電動シリンダーはるつぼを燃焼炉の所定位置に設置あるいは取り除くためのもので、他の副電動シリンダーはるつぼ補給装置から主電動シリンダーの前までるつぼを送り出す役目をしている。この試料自動投入機およびつぼ自動交換機を製作するにはかなり高度な工作技術が必要として数回にわたる改善改良と半年近い歳月を費して完成したものであるが、今後本装置の活用による省力化が大いに期待される。またこの自動交換機は同じ形式の窒素分析装置にも当然設置することが可能である。

鋼中N分析はヘリウム気流中で試料を溶解し発生するN₂をガスクロマトグラフで分離定量する方法が主として用いられており、これも計測部は自動化されているので試料およびつぼ交換の自動化が必要であるが、O分析と同様な自動交換装置を使用することによつて完全自動化が可能である。

最近L社で開発市販しているON同時分析装置はヘリウム気流中で黒鉛るつぼ中の試料をインパルス炉によつて2700°Cで溶解し、発生するN₂およびCO₂をガスクロマトグラフによつて分離定量するものである。装置はさきに述べたCS同時定量装置と同様な形式になつており、試料重量の自動補正、デジタルプリンターによる結果表示などの機能を付属しており、1試料2.5minで分析できる極めて能率的な装置であるが、これもCS同時定量装置と同時に試料の秤量およびつぼの交換は人手を必要とする。

3. 電子計算機を用いた分析自動化システム

著者の所属する新日本製鉄(株)基礎研究所においてIBM-1800と各種研究機器をTime Sharing Systemで結びつけたコンピューターシステムを開発し実用化している。

このシステムの紹介は数多くなされている^{4)~6)}ので、詳細は個々の報文を参照されたいが、このシステムは、FLANC-I(Fundamental Laboratories of Nippon Steel Corporation, Computer Systemの第1号)と呼ばれて

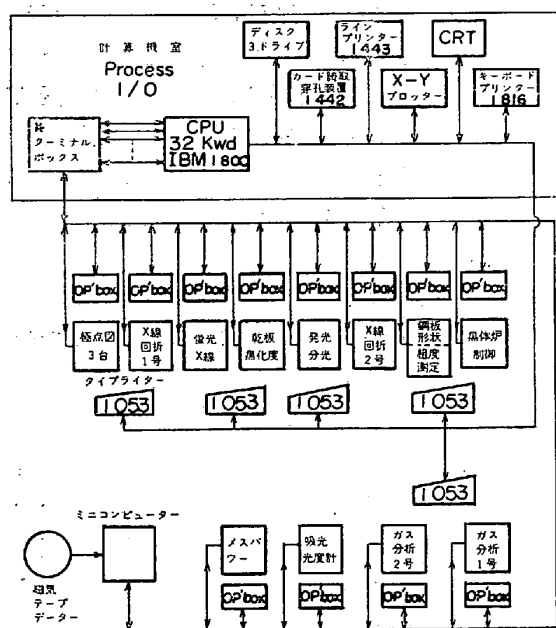


図3 FLANC-Iの構成概念図

おり、その構成の概要を図3に示す。各装置は並列に電算機に接続されており、各装置からの信号は個々の装置に付属した interface を経て電算機室の terminal box に送られさらに電算機に input される。電算機からの信号はこの経路の逆を通つて各装置に送られることになるが、各装置によつてそれぞれ異なるレベルの信号をこの interface および terminal box で電圧変換、A/D 変換 D/A 変換などを行ない、一元化された信号となつて電算機と信号を受授する。また、各装置には OP-Box (Operator's Box) と称する端末機が配置されており、この OP-Box によつて実験者は電算機に対し、仕事の種類、試料重量等の必要項目を input しかつ実験開始、停止などの信号を送ることができる。

このように分析者はそれぞれの装置の運転条件を設定した後、OP-Box から電算機に仕事の種類、試料数、試料重量などの必要項目を input して、スタートボタンを押せば電算機は組み込まれたプログラムに従つて分析装置に指令信号を出したり、分析装置からの信号やデータを受け取つて計算を行ない、その結果をタイプライターや XY プロッターに打ち出す。これらのプログラムは各装置の実験担当者になるべく簡単に書けるように、FLANC-I の基本的な約束と、FORTRAN の知識さえあれば自由に組めるようになっており、プログラムの変更も随時可能である。

この FLANC-I に組み込まれている分析装置は発光分光分析装置、けい光 X 線分析装置、回折 X 線分析装置、マイクロフォトメーター、自動吸光光度分析装置 (P, Si,

Mn, N 用)、自動 C 分析装置、自動 S 分析装置、自動 O 分析装置の 11 種類にのぼつているが、自動吸光光度分析装置は interface および OP-Box を共用して切り換えて使用している関係で、同時運転することはできない。

上に述べた 11 種類の分析装置がどのような仕事を電算機に行なわせているかを以下説明する。

3.1 発光分光分析装置およびけい光 X 線分析装置

鉄鋼製造の管理分析においても発光分光分析装置およびけい光 X 線分析装置専用あるいは共用のミニコンプユーターを設置して、スペクトル強度をコンピューターに入力し、検量線との照合、補正計算などを行なわせて分析値を求め、報告書の作成および分析値の製造現場への電送を行なつているが、本システムもほぼこれと同様に検量線との照合、共存元素の補正計算、分析値のプリントなどを行なわせている。

3.2 回折 X 線分析装置

ゴニオメーターをパルスモーターによつて駆動し、 $1/100^\circ$ ごとに X 線強度を読み取り電算機に記憶させる。データを取り終わつてから off-line でデータの解析を行なわせる。電算機に行なわせる計算内容は次のとおりである。

- (1) FFT (Fast Fourier Transformation) によつてデータの平滑化を行なつてノイズを除去する。
- (2) 2θ より面間隔を計算する。
- (3) ピーク面積を計算する。
- (4) 面積強度比を求める。
- (5) 面間隔、面積強度、面積強度比を表にする。
- (6) X-Y プロッターにより X 線回折チャートを書かせる。

なおこの結果と ASTM カードを照合して物質同定を行なう off-line のプログラムも実用化している。

3.3 ミクロフォトメーター⁹⁾

固体質量分析スペクトルの写真乾板の黒化度を測定する操作を自動的に行なわせるもので、マイクロフォトメーターに乾板自動送り装置を自作して取り付け、分析元素を指定することにより乾板自動送り装置の移動順序、移動距離を電算機が判定し、最小時間で走査するように乾板送りのプログラムを計算し、パルスモーターに指令を出して自動送り装置を動かし、所定位置において乾板の黒化度を読み取る。指定された全元素の黒化度を読み取つた後、荷重平均法によるデータの平滑化を行ない、ピーク面積、強度比、検量線の作成、検量線との照合、二重ピークの判定、分析値の計算および分析結果のプリントを行なう。

なお、この作業を手で行なうと乾板1枚につき熟練者で5~6hrを必要としかつピーク高さのみで黒化度を測定するために精度も悪くなるが、本システムで実施すれば、乾板1枚を装置に設定し、電算機に指令を与えるのに5~10minであり、以後は無人で2hr程度の短時間で全解析を終了する。

3.4 自動吸光度分析装置¹⁾ (P, Si¹⁰⁾, Mn¹¹⁾, N)

自動吸光度分析装置については本誌で以前紹介したので装置の説明は省略するが、鋼試料を酸に溶解して一定量に調整し、本装置のターンテーブルに並べておけば以後自動的に試薬の添加、溶液の攪拌、加熱、吸光度測定、反応器の洗浄などが行なわれ、6minごとに順次分析値がプリントされる。本装置で現在実用化されている分析元素は、P, Si, Mn, Al¹²⁾およびNである。

電算機に分析元素、試料数、試料重量などをinputしておけば、発色試薬添加前の吸光度(空試験値に相当する)、および発色反応終了後の吸光度を測定し、対数変換、空試験値の補正、試薬添加前と添加後の容量変化による吸光度の補正、検量線の勾配および試料重量の乗除による分析値の計算、分析報告書のプリントなどを行なう。

3.5 ガス自動分析装置 (C, S, O)

ガス自動分析装置については本稿2において詳しく述べたので省略するが、それぞれの装置から電算機に入る信号はパルス電流の数であり、これを読み取って空試験

値の補正、分析値の計算、分析結果のプリントを行なう。

以上が当分析研究室において、電算機を用いたラボラトリオートメーションの概要であるが、この他緊急時の遮断、分析終了時の処置、警報の発生など使用者に便利なように担当者自身がプログラムを組むことができ、かつ必要に応じて改善改良を加えるなど順応性の高いシステムである。

3.6 分析自動化システム

現在当所において電算機を活用した分析の自動化システムとしては以上述べた状況であるが、今後実施したいと考えているものあるいは将来の形を画くと図4のようである。すなわちCu, Ti, Vなどの特殊成分を自動的に分析するためには原子吸光度法や溶液発光分光分析装置などの自動化を進め、さらに秤量の自動化を開発して自動試料溶解装置¹³⁾と組み合わせ、秤量から分析値の報告までを全自動化するのが理想的であろう。すなわち秤量→溶解(ガス成分は溶解は不要)→分析→計算→報告がすべて自動化されれば、分析者は試料びんを天秤の前に並べて置くだけで分析結果が報告されるということも決して夢ではないと考えられる。さらに分析データのファイリングを行なつて分析報告書を作成させるとか、依頼者自身が必要ときに自分の必要な報告書を電算機から呼び出すことも可能である。またこのデータファイルは分析処理状況のチェック、作業命令書の作成、分析能率

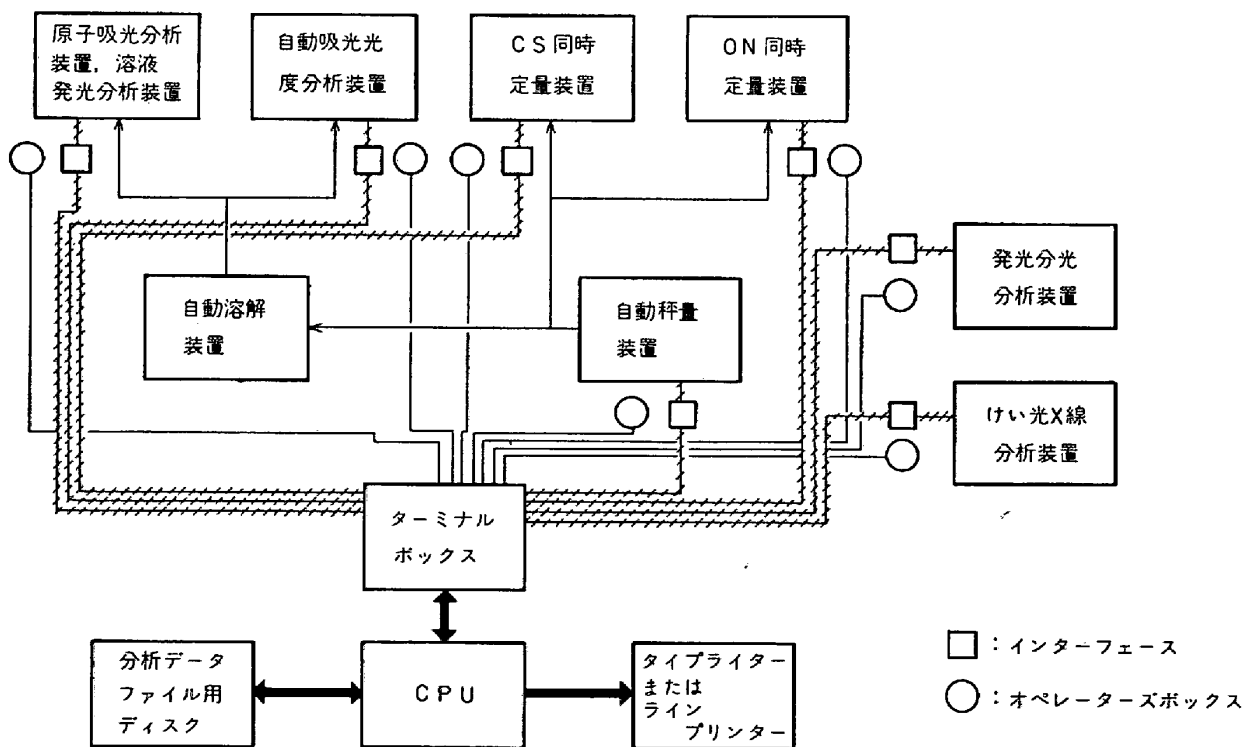


図4 分析自動化システム概要

の統計、分析予想値と分析報告値のクロスチェックなどに用いることもでき、分析事務の省力化、合理化にも果す役割りは大きいと考えられる。

4. 現場分析の自動化

分析の自動化は Laboratory automation と On-line analysis に大別される。前者は主として実験室の自動化であり、後者は現場分析の自動化と考えてよい。製造現場における分析の自動化は、省力化もさることながら迅速性に重点が置かれる場合が多く、on-line, real-time に分析できることが望ましく、さらに連続分析できれば申し分ないものといえよう。すなわち分析装置あるいは検出端を用いて製造工程の流れの中で試料を採取することなく対象物の組成を連続的に測定し、この結果を直ちに製造工程に feed back して工管理理、品質管理に結びつけるための分析法が on-line analysis あるいは in stream analysis と呼ばれるものである。

化学工業や石油工業などではこの on-line analysis が発達しているが、鉄鋼業においては表面処理工程に主として採用されている程度で、鉄鋼製造の中心となる製鉄および製鋼工程には on-line analysis はほとんど採用されていない。この理由としては化学工業や石油工業では、分析する対象が比較的温度の低い気体や液体であり、また固体の場合でも容易に水や溶剤に溶解させることのできる場合が多く、on-line analysis が実施しやすい条件にあるのに対し、鉄鋼業の場合はその主たる対象である鉄鉱石、溶銑、溶鋼、鋼塊、製品などいずれも常温では固体であり、液体の場合は非常に高温の状態にあるため、試料の採取、均一化、測定環境などいずれも on-line analysis には不向きな状態にあることがあげられる。したがって、現場分析の自動化として理想的な形である on-line analysis は鉄鋼業においては将来の課題であり、現状では laboratory automation 的な手法によって現場分析の自動化が進められている。しかしながらこの on-line analysis は将来連続製鋼法などが実用化されるためには是非解決されなければならない大きな課題である。

以上述べたように鉄鋼業においては理想的な現場分析の自動化はこれからの問題であるが、迅速化および省力化のための努力は絶え間なく続けられており、着実にその効果はあがっている。以下工程別にその現況の概要を紹介する。

4.1 焼結工程の分析の自動化

焼結製造工程においては、塩基度、コークス配合量、水分、鉄分などを管理する必要があるが、従来はホッパ

ーからの切り出し量で調整していたが、焼結鉱の塩基度、強度などをもつと厳格に管理するためには焼結原料の成分組成をなるべく短時間に頻度を高く知る必要がある。このために連続的に試料採取および調整を行ない、けい光X線で分析する自動化システムがR社、S社などで開発されている。小野寺ら¹⁴⁾は焼結 feed のベルトコンベアから連続的に試料を切り出し、乾燥、粉砕および縮分して分析室に送り、これをジェットミルで微粉砕したものを一定量アルミニウムの皿にはかりとり、一次成型および二次成型を行なつてディスク状の分析試料を調整し、けい光X線分析装置に挿入して、T、Fe、SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃ など必要な元素を定量するまですべて自動的に行なうシステムを実用化し大きな効果をあげている。また水分量の連続測定には中性子水分計が実用されている。

4.2 製鉄工程の分析の自動化

高炉関係では炉頂ガスの分析を自動化している程度である。すなわち炉頂ガス中の H₂、CO、CO₂などをガスクロマトグラフ、非分散型赤外分析計、熱伝導度式水素分析装置などにより連続的あるいは間欠的に分析し炉況監視に利用しているが、これの問題点としてはサンプリング装置による除塵および除湿を効率よく行なう方法の開発があげられる。

4.3 製鋼工程の分析の自動化

転炉関係では出鋼時の溶鋼成分の分析は、転炉を傾け鑄込み法で分析試料を採取し、気送管で分析室に送つて切断、研磨した後発光分光分析によつて定量を行ない、即時転炉工場へ分析結果を電送するシステムをとつていますが、試料が分析室に到着してから 2~2.5 min を必要としている。最近では直径 10~15 mm のピン試料を直接採取して気送管で分析室に送り、以後の切断、研磨、発光分光分析装置への脱着などをすべて自動化した方法も採用され、さらにS社では 1 min に 400 回の発光を行なう高速発光装置を開発し、これによれば従来 30~35 sec 必要とした発光時間を 10 sec 程度に短縮することが可能になつた。このように分秒を争つて分析時間を短縮しようと努力するのは、30~40 min の転炉操業時間に対して、分析時間を 1 min 短縮することは 2.5~3% の生産性の向上につながるという現実的な効果があるためである。

溶鋼の直接的な連続分析法として種々検討はされているが、その 2, 3 の例をあげると、溶鋼をアルゴン気流によつて噴霧して微粉末とし、そのままパイプ中を輸送しプラズマ焰中に吹き込み発光分光分析しようとする BISRA の試み¹⁵⁾¹⁶⁾、また溶鋼表面にジャイアントパール

スレーザを照射して発光分光分析しようとする郡司ら¹⁹⁾の試みなどが報告されているが、まだ実用化はされていない。

また溶鋼中のCを迅速に測定するために凝固温度とC含有量との関係を利用した arrest point method^{18~20)}も発表されサブランスによつて分析試料を採取すると同時にC量を測定しようとする試みも行なわれているが、精度的にもまだ信頼性が低く、鑄込試料による発光分光分析に頼らざるをえない状態である。

脱酸剤の投入量決定、脱ガス状態の監視などの目的で溶鋼中の酸素量を迅速に知ることも大きな needs であるが、酸素濃淡電池²¹⁾による酸素分析装置もL社(カナダ)、N社等で市販されている。これはZrO-CaOの焼結体を隔膜として用い、基準電極としては空気あるいはCr₂O₃中にPtを挿入したものが用いられており隔膜両面間の電位差を測定してO量を求めるものであるが詳細は多くの報文があるので参照されたい。

4.4 表面処理工程の分析の自動化

表面処理工程においては表面処理浴および表面皮膜の分析が要求されるが、この工程は鉄鋼製造プロセスの中でも最も化学工業的色彩の強い工程であり、分析の自動化も実施しやすい状況にある。しかしながら表面処理浴は非常に種類が多く、またその組成も明らかにされていない場合が多く詳細は不明である。

一般に表面処理浴の分析を目的とした特別の検出端あるいは分析装置が開発されることはほとんどなく、市販されている装置の適用をはかるケースが非常に多い。たとえば溶液の導電率と組成の関係、比重と組成の関係などを実験的に求めて所要の測定精度が得られればその装置を設置するといった状況で自動化が進められている。このような装置として多く用いられるものとしてはpH計、オートアナライザー、イオン電極、自動滴定装置などが代表的なものである。

表面皮膜の分析に関してはけい光X線法がよく用いられるが線源の取り扱いの簡便さからRIを用いたけい光X線装置が多く用いられている。

5. 環境分析の自動化

環境分析は対象成分が非常に微量であること、対象とする試料の範囲が広く多種多様の妨害成分があること、またその分析結果の及ぼす影響が大きいことなど種々の問題があり、分析するにあたっては試料の採取方法、試料の履歴、試料の性状などを十分に考慮した上で細心の注意を払つて分析しなければならない。しかしながら最近の環境分析に対する要請は分析試料および分析成分と

もますます多くなつていく傾向にあり、人手による分析では間に合わない状態となつている。また環境管理を確実に行なつていくためにも連続かつ即時に分析結果を知ることが必要であり、このために環境分析の各種装置が続々と開発されていることは誠に喜ばしいことではあるが、あまりにも早急すぎて現場機器として必要な耐久性、安定性、保守の簡易性などに対して十分なる考慮のなされていない装置があることに注意する必要がある。また油分のようにn-ヘキサン抽出法で得られた値を油分として定義されているものもあり、これ以外の方法で測定しても公的なデータとして認められず自動化によるモニターを行なつても、そのデータが公的に生かされない場合もある。

大気関係と水質関係を比較すると、大気関係は対象成分も少なく自動分析装置も数多く開発されJIS化されているが、水質関係の自動化は開発されたものも少なくJIS化もほとんどされていない。

5.1 大気(排煙)の自動分析装置²²⁾

鉄鋼業において必要とする大気関係の分析は主としてSO₂とNO_xであり、以下これについて紹介する。

5.1.1 SO₂分析装置²³⁾²⁴⁾

環境濃度測定用としては溶液導電率法とパラロザニン吸光度法があるが、日本では溶液導電率法で測定することを環境庁で指定している。排煙濃度測定用としては赤外線分析法が多く用いられている。その他電量分析法、イオン電極法、FPD法など多くの分析装置が市販されているが、ここでは溶液導電率法と赤外線分析法について紹介し、他については文献を参照されたい。

a. 溶液導電率法

吸収液として硫酸酸性過酸化水素水を用い、それに試料ガスを導入してSO₂を吸収せしめ硫酸を生成させ、吸収液の導電率の変化からSO₂量を求めるものである。この装置は使用する吸収液の濃度、量および接触せしめる試料ガスの量を変えることによつて測定範囲を変更することが可能であるが、環境濃度用は0~1ppm、排煙用は0~5000ppmを数段階に切り換えて測定できる。

この装置は溶液導電率の変化を測定しているため、SO₂以外の成分でも吸収液に吸収されてイオンとなれば当然導電率に変化を与え、分析誤差となるが、HCl、NH₃、HFなどの影響が大きいようである。この方法は主として環境濃度測定用に用いられ、高濃度の排出源監視用にはもつぱら次に述べる赤外線分析法が用いられている。

b. 赤外線分析法

試料ガスを一定流量で測定セル中を流し、赤外線を光

源から照射し比較セルを通る赤外線的光量との差を検出して SO_2 の量を求めるものである。この方法は吸収セルの長さを適切に選ぶことによつて測定範囲を変えることができるが、一般には高濃度に適している。また本装置で測定する場合水蒸気の影響があるので、吸収セルに流す試料ガスの水分を常に一定にすることが必要である。

5.1.2 NO_x 分析装置^{25)~27)}

NO_x の環境濃度測定用装置としてはザルツマン法による自動分析装置があり、排出源監視用としては、化学発光法、赤外分析法、紫外分析法、酸化還元電位法などが実用されている。

a. ザルツマン吸光光度分析装置

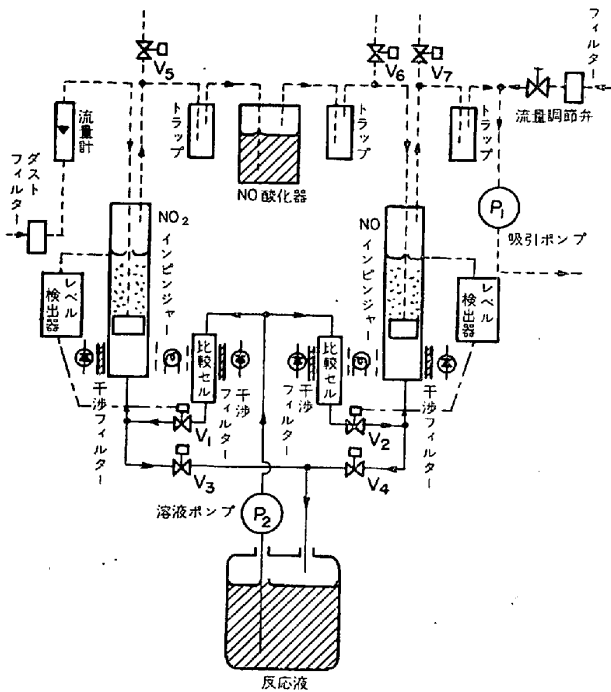


図5 ザルツマン吸光光度分析装置

装置の構成は図5のようである。一定流量に調整された試料ガスは NO_2 インピッチャーによつて NO_2 を吸収されついで硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液の中を通過する際に NO が酸化されて NO_2 になり、さらにこのガスが NO インピッチャーに導入されて NO_2 が吸収される。それぞれのインピッチャーの中には同量のザルツマン試薬（スルファニル酸と N (1-ナフチル) エチレンジアミンの混合水溶液）が入っており、 NO_2 と反応して赤紫色を呈する。このインピッチャーの下部は吸収セルになつており、呈色した液の吸光度が測定され、 NO_2 インピッチャーの吸光度から NO_2 量を NO インピッチャーの吸光度から NO 量を求める。環境 NO_x 濃度は極めて低いため 30 min あるいは 1 hr 試料ガスを流してこの間の積分値を定量して環境濃度を求める。

b. 化学発光分析装置

この原理は NO と O_3 の反応によつて NO_2 が生成する際に発生する化学発光を測定するもので、装置の概略を図6に示す。本装置は原理的には NO を測定するものであるが、 NO_2 を測定する場合には触媒の入ったコンバーターを通して NO_2 を NO に還元した後に O_3 と反応させる。しかしながら現状ではこのコンバーターによる還元がガス組成によつては十分に行なわれない場合があり、実際の排ガスに対しては十分に検討してから使用することが望ましい。

その他赤外線法、酸化還元電位法などについては省略する。

5.2 水質分析装置²⁸⁾²⁹⁾

水質分析装置で現在専用機器として開発されているものは COD, BOD, TOC, TOD, 油分など有機物あるいは酸素要求量に関するものが多く、重金属、シアン、フェノールなどについては、T社の auto analyser を適用した報告³⁰⁾がある程度で一般には JIS の吸光光度法あ

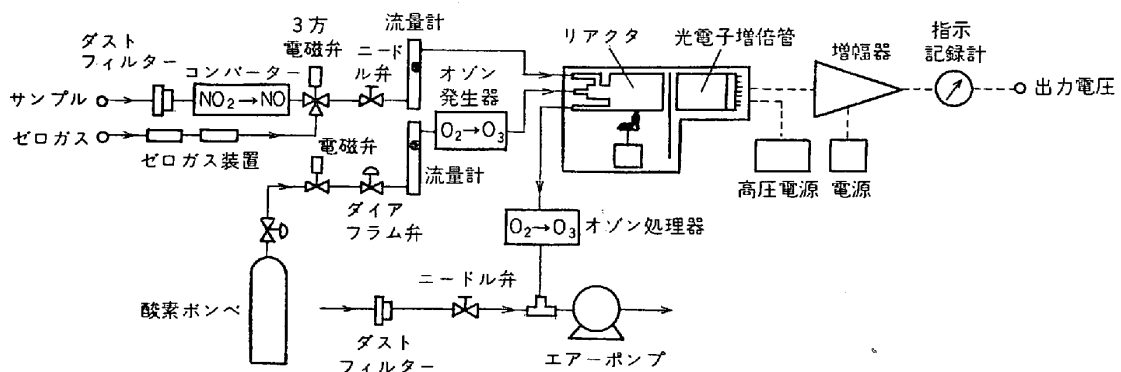


図6 化学発光法による NO 分析装置

るいは原子吸光法に従って手操作で分析を行なっているのが実情である。

5.2.1 COD 分析装置³¹⁾³²⁾

COD の測定は検水に一定量の酸化剤（硫酸酸性過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム等）の標準溶液を加え 30 min 100°C に加熱し、この間に消費された酸化剤の量を定量することによって求めている。化学分析ではこの定量は酸化還元滴定で行なっているが、専用装置では吸光度測定法、電量滴定法、電位差滴定法などが用いられている。この方法は化学分析で行なえば比較的簡単な操作であるが、自動化するとすると種々の問題点があり、JIS の方法を変更したり省略して機器化をはかっている。また鉄鋼業における排水のように海水が混入する場合には硫酸銀の粉末を投入して塩素イオンを固定する必要があり、この操作が入ると結果がばらつきやすい。

5.2.2 BOD 分析装置³¹⁾³²⁾

BOD の測定は検水を 20°C の恒温槽に 5 日間保持しその前後における溶存酸素の差を求めるものであるが、環境分析の中でも処理能率の悪い分析に属するものである。これを短期間に測定するための便法として一定時間ごとに酸素消費量を求め 5 日間での酸素消費量を推定する方法が自動化されている。この方法には 3 種類あり、

(1) メチレンブルー法 一定量のメチレンブルーを加えこの脱色に要する時間を測定し BOD を求める方法で、653 nm 付近の光の透過光の強さがある限界点に達するまでの時間をホトトランジスタキープリレーおよびカウンターで自動的に測定する。

(2) 溶存酸素電極法 試料を一定温度に保ち、曝気、溶存酸素の測定、培養、溶存酸素の測定の一連の操作を一定の時間間隔で行なう。この間の酸素消費量を積算して BOD 値を推定する方法で、溶存酸素の測定は隔膜式酸素測定電極で行なう。

(3) 気圧法 一定温度に保持した密閉容器中で検水を培養し、微生物が酸素を消費する際に放出する CO₂ を吸収剤で除去し、圧力減少分の酸素を定電流電解で補給し、この酸素供給停止を繰り返して行ない酸素供給のために消費した電氣量から BOD 値を求める方法である。

5.2.3 油分分析装置³³⁾³⁴⁾

油分の分析装置としては検水に界面活性剤を加えて超音波振動をかけ、油分を乳化せしめその散乱光強度を測定して油分を定量する方法と、検水中の油分を CCl₄ で抽出し CCl₄ 層を非分散型赤外分析装置に送り、C-H の吸収によって油分を定量する方法が実用化されている。

これらの方法はいずれも油の種類によって検量線が多

少ずれる欠点をもっており、排出される油の種類が一定していない場合には注意を要するが、いずれにしても JIS の n-ヘキサン抽出定量法とよく摺り合せを行なつて採用の適否を定める必要がある。

油分とほぼ対応すると考えられる測定方法に TOC (全有機炭素) があるが、これは酸化コバルトを触媒として充填した燃焼管内に検水を注入して 950°C で燃焼させ発生する CO₂ を非分散型赤外分析装置で定量するものである。この方法は検水量が非常に少ないために、検水の代表性に十分注意をする必要があると同時に、全有機物炭素を測定する方法であるから油分以外の有機物も測定され、油分との対応づけがむずかしいが、簡便な方法なので今後の発展が期待される。

6. 結 言

以上鉄鋼分析の自動化と環境分析装置について紹介したが、鉄鋼分析の自動化はまだ緒についたばかりでありとくに on-line 分析に関しては未開拓の分野が多く今後の研究成果を注目することが必要である。

文 献

- 1) 松本: 鉄と鋼, 59 (1973) 7, p. 979
- 2) 山口: 日本分析化学会第21年会講演 (1972)
- 3) 遠藤, 大島, 坂尾: 分析機器, 11 (1973) 7, p. 449
- 4) 草鹿: 日本金属学会会報, 12 (1973) 5, p. 303
- 5) 新日本製鉄電算機システム開発班: IBM Review 34 (1971) p. 60
- 6) 釜: オートメーション, 16 (1971) p. 51
- 7) 曾我: 第16回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会)
- 8) 須貝: 情報処理, 13 (1972) p. 12
- 9) 松本, 鈴木, 佐藤, 山口: 質量分析, 20 (1972) 1, p. 63
- 10) 松本, 田口, 小野: 分析化学, 23 (1974) 9, p. 1042
- 11) 松本, 田口, 小野: 分析化学, 23 (1974) 6, p. 631
- 12) 小野, 田口, 松本: 分析化学, 23 (1974) 1, p. 57
- 13) 小野, 田口, 松本: 分析化学, 23 (1974) 1, p. 52
- 14) M. ONODERA, M. SAEKI, and M. YASUNAGA: Instrumentation in the Metals Industries, 22 (1972) 3.2.1
- 15) E. A. du Bois: BISRA Open Report MG/D/ Conf. Proc/688/68
- 16) B. P. 1, 116, 052
- 17) 郡司, 須藤, 高橋, 東: 日本鉄鋼協会第81回大会 (1971)
- 18) E. A. KELZER: J. Metals, 19 (1967) 8, p. 50
- 19) W. L. KIRKER: J. Metals, 19 (1967) 8, p. 53

- 20) E. B. WILLIAMS: J. Metals, 19 (1967) 8, p. 55
 21) 井樋田, 河井: 鉄と鋼, 58 (1972) 10, p. 1477
 22) 田中, 松垣, 富田: 分析機器, 10 (1972) 5, p. 303
 23) 紀本: PPM, 3 (1972) 11, p. 16
 24) 藤沢: ケミカルエンジニアリング, 18 (1973) 1, p. 55
 25) 清水: 分析機器, 9 (1971) 8, p. 517
 26) 江口: PPM, 3 (1972) 11, p. 33
 27) 菊池, 森: ケミカルエンジニアリング, 18 (1973) 1, p. 69
 28) 山崎: 分析機器, 9 (1971) 8, p. 497
 29) 東原: PPM, 3 (1972) 10, p. 54
 30) 鳥居: 分析機器, 9 (1971) 8, p. 504
 31) 園, 久新: PPM, 3 (1972) 10, p. 28
 32) 三谷, 河西: ケミカルエンジニアリング, 18 (1973) 1, p. 92
 33) 山本: 分析機器, 9 (1971) 8, p. 527
 34) 近藤: PPM, 3 (1972) 10, p. 46

「特殊分析の精度向上と分析作業の自動化を望む」

カントバック, 螢光X線など分析機器の発達と利用技術の開発により, 一般鉄鋼分析における通常成分の分析については, 精度および迅速性についても略々満足できるようになったが, 特殊成分, 微量成分となると, 熟練した化学分析の技術が必要となつたり, 検出感度が不足であつたりして, 今一つ満足のゆかぬ感がある。又, 鋼中の微量元素を精度高く分析することができても, サンプリング誤差によつて全体としての分析値に誤りを生ずることが懸念されるので, サンプリングを含めた分析システムの確立が必要ではなからうか。特に溶鋼分析については作業環境上の問題もあり, 自動サンプリング・分析システムは是非確立して欲しい技術である。更に, 自動分析システムは省力化の上からも重要で, 鉱石のような不均一な固型物, 粉粒体の受入れあるいは管理分析や, 表面処理, メッキラインにおける多成分系薬液の濃度管理などの分野で強く望まれている。

一方, 製造技術の基礎となる反応機構の解明あるいは材料の特性を知るために, 物質の形態別分析がますます重視されつつあり, 鋼中介在物の粒形サイズ, 化合形態, 結晶構造あるいは各種の鋼表面や表面処理被膜層の物理的, 化学的構造などを, 簡単にしかも正しく知りたいという研究者の願いは, ますます強くなりつつある。そこで, オージェ, IMA, ESCA など新しい機器ならびに利用技術の開発に対する期待は大きい。

又, 公害対策に関連して, 各種ガス, 排液, ダスト, 固型廃棄物などの中の特種成分, 微量成分の簡便迅速且つ正確な分析, 自動分析も強く望まれる問題である。

以上を要約すれば, 鉄鋼に関連する分析への注文としては, 分析の自動システム化, 特殊成分, 微量分析, 形態別分析に対する正確且つ迅速なデータの提供, 新しい分析機器および利用技術の開発ということができよう。

—日本鋼管(株)取締役技術研究所所長 堀川 一男—