

技術報告

UDC 543.423 : 669.14-404 : 681.322

発光分光分析への電子計算機の応用*

鈴木 孝範**・浅川 秀夫***・西山 昇三***

Application of Digital Computer to Emission Spectroscopic Analysis

Takanori SUZUKI, Hideo ASAKAWA, and Syozo NISHIYAMA

Synopsis:

Recently, there are the following demands for the analysis work with the intensification of the quality assurance and the cost down.

1. Improvement of analytical precision, from the quality assurance point of view.
2. Time reduction for analysis.
3. Cost down for analysis.

To satisfy these requirements, the utilization of computer was planned for the treatment of emission spectrochemical analysis data, and TOSFAC (T-40C) was set up. After improvements, the practical and highly efficient equipment was developed. Analysis of the data from emission spectrometer, reproduction, evaluation, transmission, registration of the result, and formation of the daily report were made by this equipment.

1. 緒 言

近年、分析の分野への電子計算機の応用が盛んに試みられ、特に鉄鋼精錬における迅速管理分析には、発光分光分析装置、あるいは蛍光 X 線分析装置と組合わせた電子計算機により、オンライン・リアルタイムのデータ処理を行なうことを、多くの鉄鋼会社が実施している。

このような傾向に至った背景には生産方式の大形化、生産コストの低減、品質保証の強化などによって分析業務に対して次のような要求が強められている。

- (1) 品質の管理、保証の面から正確度の高い分析値を要求している
- (2) 分析所要時間を短縮して処理能力を増大する
- (3) 分析費用の節減のために分析業務の合理化ならびに省力化を進める

このような情勢にあつて、たまたま製鋼部で電気炉デマンド制御用として設置される TOSFAC(東芝 T-40C)による発光分光分析データの処理を計画し導入したが、幾度かの改良を重ねた結果比較的低廉な費用で実用的に高性能な装置が完成した。

以下にその電子計算機によるデータ処理のためのシステム、およびプログラムその他について簡単に紹介する。

2. システムの概要

発光分光分析装置と結合したときのブロック図を Fig. 1 に示すが、既設の分析装置を手動または自動回路に切換えて用いる。図において、発光装置は試料を放電発光させるための電源であり、分光器によつて元素固有の輝線スペクトルに分光し、その強度は光電流に変換されて測光装置によつて積分される。設定順序に従つて測光信号としての増幅器出力が計算機に導かれ、アナログ・デジタル変換器を経て演算回路に送られる。一方記憶回路には計算処理の方法を示した計算プログラム、およびそれに必要な多くの諸定数が組込まれているが、分析操作盤の操作によつて制御回路は計算プログラムによる指令を演算回路に送り、測光信号をもとに含有量計算が行なわれる。計算結果は出力回路を経てインパクトプリンター、そして炉前表示器 (CRT) に送られ、また記憶回路に収容して分析日報の作成に用いられる。

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 2 月 16 日受付 (Received Feb. 16, 1976)

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 理博 (Research Laboratory, Muroran Works, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatu Muroran 051)

*** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 (Research Laboratory, Muroran works, The Japan Steel Works Ltd.)

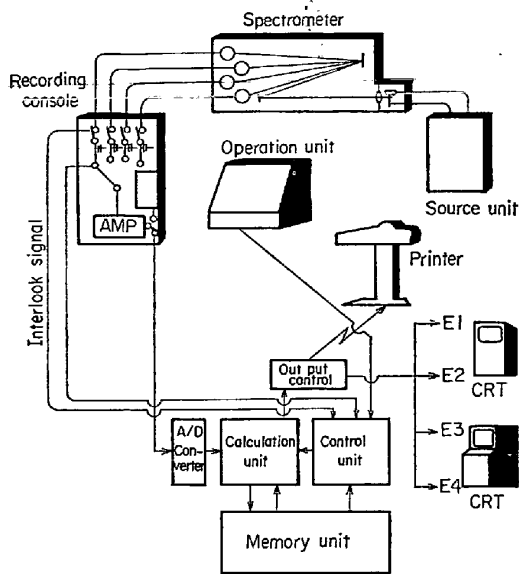


Fig. 1. Block diagram of the system consisting of a computer and an emission spectrometer.

3. 計算システム

3.1 含有量計算および共存元素による補正

本システムにおける分析対象の鋼種および分析元素と、その濃度範囲は表に示すようなものである。これらの元素の定量のためには、各鋼種ごとに標準試料を用意して検量線を作成しているが、数式化すると通常2次曲線で近似する。しかし、曲線の形状によっては3~5次式で近似するものもある。この検量線は定量元素に対して70本、共存効果補正に関して32本、鉄量補正に関

して12本計114本であり、テーブルとして組込んである。

定量元素に対する検量線は、一般にスペクトル強度を光電流として積分した読み A/D を変換器によつて、デジタル化する。変換された数値は下記に示す多項式により数式化される。

$$y = A_0 + A_1X^1 + A_2X^2 \dots A_5X^5 \dots \dots \dots (1)$$

ここでは y = 定量値 (%)

X = 積分された光電流量の読み (mV)

A_i ($i=0, 1, 2, \dots, 5$) = 各次数に対応する係数

次に妨害共存元素がある場合は、出力される読みそのものに誤差があるため、読みの補正をしなければならない。この場合、補正式の性質によつて、1~3次が通常用いられる次数である。

すなわち

$$X_i = B_0i + B_1iy^1 + B_2iy^2 + B_3iy^3 \dots \dots \dots (2)$$

ここで X_i = 定量される元素の補正読み (mV)

y = 既に算出された妨害共存元素の定量値

B_i ($i=0, 1, 2, 3$) = 各次数に対応する係数

i = 定量元素に対する妨害共存元素の数

真の定量値は(1)式の X から補正值 X_i を引いて求める。更に最終的に鉄量補正は、仮に得られた定量値を用いて、該当する元素の固有補正式によつて自動的に行なわれる。

3.2 測光値の修正

未知試料を分析する際、分光器の真空度およびレンズの曇りなどによる検量線のドリフトがあり、定量値に影

Table 1. Applied steels and analytical range.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
Carbon and Low alloy steel	0.01~2.8	0.03~1.0	0.05~1.8	0.005~0.080	0.005~0.080	0.01~6.0	0.01~6.0	0.01~0.70
13% Cr steel	0.01~1.0	0.03~1.0	0.05~1.1	0.005~0.080	0.005~0.080	0.01~1.5	0.01~15.0	0.01~0.50
18-8 Stainless steel	0.005~0.15	0.03~1.0	0.05~1.7	0.005~0.060	0.005~0.050	4.0~18.0	4.0~22.0	0.01~0.50
High Mn steel	0.01~1.2	0.03~1.0	2.0~25.0	0.005~0.060	0.005~0.050	0.01~0.90	1.0~7.0	0.01~0.50
Cast iron	2.0~5.0	0.03~2.6	0.05~1.5	0.005~0.20	0.005~0.20	0.01~2.0	0.01~2.5	0.01~0.50
	Mo	V	Al	As	Sn	Nb	Ti	W
Carbon and Low alloy steel	0.01~1.5	0.01~0.60	0.002~0.080	0.002~0.050	0.002~0.050	0.001~0.09	0.001~0.15	0.10~4.5
13% Cr steel	0.01~1.3	0.01~1.0	0.002~0.30	—	—	—	—	—
18-8 Stainless steel	0.01~2.2	—	0.002~0.040	—	—	0.01~1.20	0.01~0.70	—
High Mn steel	0.01~1.0	0.01~0.60	0.002~0.050	—	—	—	—	—
Cast iron	0.01~0.50	—	—	—	—	—	—	—

響を与える。これを補正するためには、適宜標準試料によつてチェックをして、ずれた量を補正しなければならない。補正の方法としては“検量線定数”の補正と“測光値”の修正とがある。原理的には同じで、実用上簡単でドリフトの確認が容易な後者を採用した。

標準化試料の上・下の基準値を X_{01} , X_{02} とし、この試料を実際に発光して得た測光値を X_1 , X_2 とすると、

$$X_{01} = \alpha X_1 + \beta \dots\dots\dots (3)$$

$$X_{02} = \alpha X_2 + \beta \dots\dots\dots (4)$$

(3), (4)式の α , β はドリフトの量を示し、 α は勾配の変化量、 β はバックグラウンドの変化量を表わす。

$$\alpha = (X_{01} - X_{02}) / (X_1 - X_2) \dots\dots\dots (5)$$

$$\beta = X_{01} - \alpha X_1 \dots\dots\dots (6)$$

この α , β を各鋼種検量線別の元素ごとに算出し計算機に記憶させ、未知試料から得られた測光値 X_0 を(7)式

$$X = \alpha X_0 + \beta \dots\dots\dots (7)$$

により修正したのち、含有量を算出する。

3.3 鉄量補正

高合金鋼の場合、たまたま内標準元素となる鉄量によつて起こる誤差を、標準試料の鉄量と比較して補正する。

3.4 分析値偏差検定

定量は、より信頼性をもたせるために取鍋および試験試料は2~3回行なうが、分析値の偏差検定はJIS G 1201の解説にある化学分析における所間許容差によつて行なうこととした。

3.5 標準化

検量線のドリフト補正は標準化によつて行なうが、各鋼種ごとに各元素の定量範囲の上限と下限付近を含有する標準化試料2個一組を準備する。なお、特定元素に対しては単独の標準化試料を選定することもある。標準化は原則として2時間ごとに行なうこととしたが、鋼種ごとに予め指定するチェック試料にて適宜定量値を求め、その結果が許容誤差を逸脱している時は直ちに標準化を行なう。

また $\alpha \cdot \beta$ の値が30%以上異なつた場合は、その旨コメントがあるので直ちに検量線を更新するか、分光器の再調整を行なわなければならない。

4. 分析プログラム

分析プログラムのフローチャートを Fig. 2 に示すが、先づ試料の到着により、分析操作盤により試料の種別(新規、継続の別)、材番、材質を登記し、検量線(グループ別)、分析元素を指定したのち発光をスタートする。積分終了後 A/D 変換器によりデジタル量とした数値が

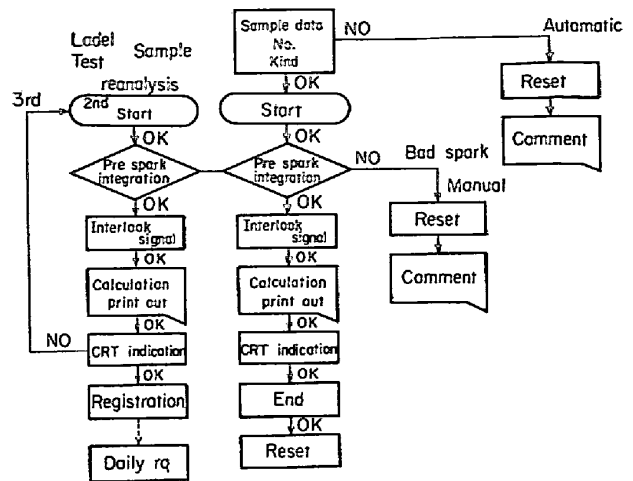


Fig. 2. Flow chart of a program for analysis.

一元素 0.3 sec ごとに Γ -40C 伝送され、直ちにそれらの分析結果が分析室のプリンターにプリントアウトされる。

この分析値を確認したのち、精錬中の試料ならば炉前の CRT ディスプレイ装置に伝送する。取鍋、または試験試料ならば再分析後、分析値に異状がなければ日報作成のために登録する。

なお、本プログラムの特長を次に示す。

4.1 対称鋼種ならびに分析元素

鋼種は、炭素鋼、低合金鋼、13%Cr 鋼、18-8 ステンレス鋼、高マンガン鋼、および鋳鉄を対称とし、定量元素は炭素、珪素、マンガン、燐、硫黄、ニッケル、クロム、銅、モリブデン、アルミニウム、ひ素、すず、チタン、ニオブ、バナジウム、およびタングステンなど 16 元素である。

4.2 分析結果の表示

精錬過程中的分析結果は、分析室の操作盤によつて任意の炉前に伝送できる。また、この結果はその炉で次の精錬が始まり分析試料のコードが登記されるまで自由に再生できる。

4.3 分析値の偏差検定

取鍋、または試験試料は2回分析してその平均値が報告、または登録するが、2回目の分析値が1回目の結果と比較して許容差を越える時は、*印を付して警告する。3回目の分析の後、異状値が棄却されて近似する分析値の平均値が算出される。

4.4 日報作成

分析日報の作成は、2~3回の分析による平均値をその都度逐次登録し、任意の時機に日報作成は何枚でもプリントアウトできる。日報作成の終つた分析値は、日報

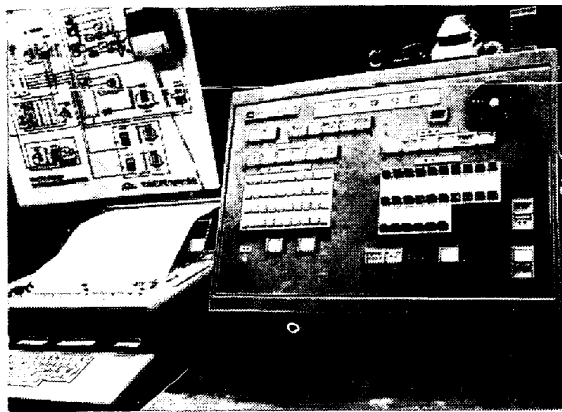


Photo. 1. Analysis operator console.

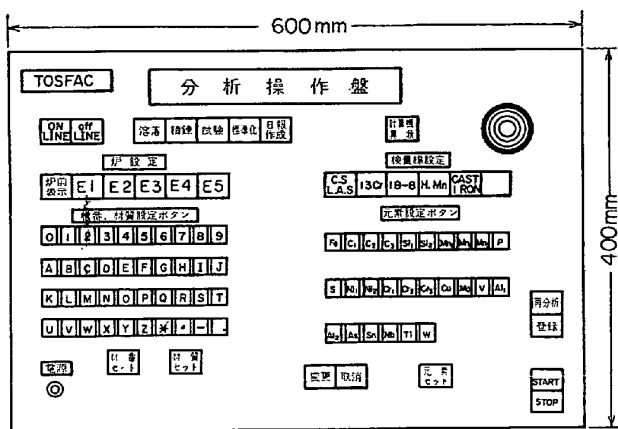


Fig. 3. Operator console.

作成後新たに分析値を登録した時点で自動的に消去される。

4.5 標準化

標準化は、原則として 2 hr を越えない範囲で行なうことにしているが、レンズの清掃、対電極の交換など検量線に影響をおよぼす事が明らかな場合は、その都度実施するものとする。また、通常標準化は試料を 2 回放電してその平均値によつて α , β の値を求めるが、高合金鋼のような場合は、3 回の放電による平均値によることも可能である。

4.6 データの投入

溶落(新規)の場合は、材番、材質、検量線グループ、定量元素などすべて指定しなければならないが、精錬(継続)の場合は、精錬(継続)と炉号の指定のみで、材番、材質、検量線グループ、定量元素など全部が自動的にセットされる。また、操作手順の間違ひは分析値の異常につながるので、すべてコメントの後セットすることによつて再度操作できるようにしてある。

4.7 計算機の異状

計算機が異状の場合は、ブザーおよびランプによつて

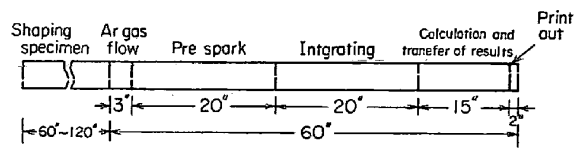


Fig. 4. Time required for spot analysis.

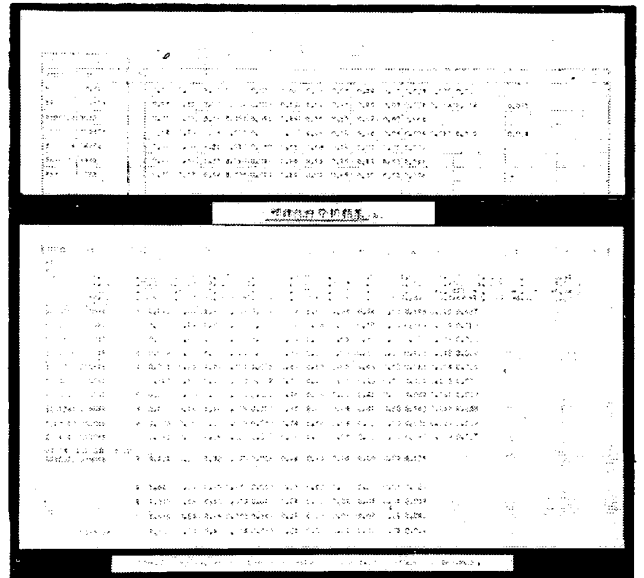


Photo. 2. Daily report of analysis(upper) and real time print-out in refining process(Lower).

TIME	PTN	T.WT	WT	ACCH.WT	MNH	KNH/T	KAKUWIN
12 53	42	110.2	16.5	110.2	40.90	443	16.5
ZAIBAN * 76D0054		* ZAIHITSU * 862		* ROGOU * E4 *			
C		0.646		0.304		0.224	
SI		0.00		0.00		0.00	
MN		0.13		0.18		0.15	
P		0.003		0.005		0.003	
S		0.024		0.020		0.017	
NI		0.17		0.17		0.17	
CR		0.08		0.11		0.10	
CU		0.19		0.18		0.18	
MO		0.05		0.05		0.05	
V		0.00		0.00		0.00	
AL		0.167		0.167		0.167	
AS							
SN							
NB		0.007		0.007		0.007	
TI							
H							

Photo 3. An example of analytical results (CRT).

警報を發し、直ちに手動操作に切替えることができる。したがつて検量線、共存元素の補正などは手動に切替えても直ちに分析可能なように予め設定しておかなければならない。

5. 分析操作盤

本装置の最も特長とするものは分析操作盤である。この装置と付属するインパクトプリンター(東芝 RT-30)の外観を Photo. 1 に、そして操作盤の正面図を Fig. 3 に示す。これらは次のような機能を有する。

(1) 溶落(新規)、精錬(継続)の指定、解除および再生を押ボタンランプで表示

Table 2. Constants number and factor of calibration curve. (Carbon and Low alloy steel)

Factor		Constants number	Factor of 1st	Factor of 2nd	Factor of 3rd
Elements					
C	Low	-0.2172×10^{-2}	0.5764×10^{-2}	0.3070×10^{-4}	—
	High	0.5832×10^0	0.9180×10^{-3}	0.5919×10^{-4}	—
Si		0.2988×10^{-1}	0.3579×10^{-2}	0.5301×10^{-4}	0.1798×10^{-5}
Mn		0.4853×10^{-1}	0.5117×10^{-2}	0.1924×10^{-4}	—
P	$C \geq 1.35\%$	0.3285×10^{-2}	0.5838×10^{-3}	0.6238×10^{-5}	-0.3157×10^{-7}
	$C < 1.35\%$	0.4222×10^{-2}	0.7232×10^{-3}	0.3657×10^{-5}	—
S	$2.0 \leq C$	—	0.7930×10^{-3}	—	—
	$1.5 \leq C < 1.5$	—	0.9610×10^{-3}	—	—
	$1.0 \leq C < 1.0$	—	0.1162×10^{-3}	—	—
	$0.1 \leq C < 1.0$	—	0.1333×10^{-3}	—	—
	$0 \leq C < 0.1$	—	0.1538×10^{-3}	—	—
Ni	Low	0.1839×10^{-1}	0.6052×10^{-2}	0.2136×10^{-4}	0.1065×10^{-6}
	High	0.2236×10^{-1}	0.2080×10^{-1}	—	—
Cr	Low	-0.3664×10^{-1}	0.6467×10^{-2}	-0.9212×10^{-6}	0.2141×10^{-6}
	High	0.2163×10^{-1}	0.1825×10^{-1}	—	—
Cu		0.5128×10^{-4}	0.3865×10^{-2}	-0.2224×10^{-4}	0.1798×10^{-5}
Mo		0.1115×10^{-1}	0.5461×10^{-2}	0.5970×10^{-4}	-0.7982×10^{-8}
V		0.9668×10^{-3}	0.7130×10^{-2}	0.5342×10^{-4}	—
As		-0.1414×10^{-3}	0.5923×10^{-3}	0.4784×10^{-5}	—
Al		—	0.1000×10^{-2}	—	—
Sn		—	0.1000×10^{-2}	—	—
Nb		—	0.9900×10^{-8}	—	—
Ti		0.3658×10^{-2}	0.9750×10^{-8}	—	—
W		-0.1652×10^{-8}	0.2315×10^{-1}	0.1391×10^{-4}	0.2283×10^{-6}

- (2) 材番, 材質の登記, 再生
 (3) 検量線の指定
 (4) 定量成分の指定と成分範囲の指示
 (5) 各炉ごとの炉前表示器への分析結果の伝送表示, および再生
 (6) 標準化の指示
 (7) 分析実施後の材番, 材質の変更
 (8) 分析の開始と停止の指示
 (9) 再分析の指示

- (10) 分析データの取消し
 (11) 分析値の登録
 (12) 日報の作成
 (13) 計算機の異状通報
 (14) 手動切替え

6. 実 施 例

当所では現在, 電気炉4基, 高周波誘導炉2基その他小型溶解炉2基などが稼動しており, 月間の分析件数と

Table 3. Correct coefficient of calibration curve. (Carbon and low alloy steel)

Elements	Interfere elements	Constants number	Factor of 1st	Factor of 2nd	Factor of 3rd
Si	Cr	-0.5867×10^1	0.6872×10^1	-0.7457×10^0	—
	Mn	-0.2625×10^{-1}	0.375×10^1	—	—
	Mo	-0.3908×10^1	0.5747×10^1	—	—
P	Cu	-0.3000×10^1	0.3000×10^2	—	—
	Nb	—	0.4902×10^1	—	—
V	Cr	0.1126×10^0	0.1002×10^1	-0.5480×10^{-1}	-0.4820×10^{-2}
As	Mn	-0.8889×10^1	0.8889×10^1	—	—
	Mo	-0.2826×10^1	0.1488×10^2	—	—
	V	-0.1912×10^1	0.6593×10^1	—	—
	Cr	-0.3262×10^1	0.4558×10^1	-0.3820×10^0	—
Al	Mn	-0.3077×10^1	0.4615×10^1	—	—
	Mo	-0.1110×10^1	0.1111×10^2	—	—
	V	-0.8809×10^0	0.1762×10^2	—	—
Nb	Ni	—	0.6667×10^0	—	—
	Cr	—	0.1333×10^1	—	—
	V	—	0.4000×10^1	—	—
	Mo	—	0.3846×10^1	—	—
Ni	Cr	—	0.1750×10^1	—	—

しては、精錬および取鍋試料など製鋼関係の試料数 3 500 ~ 4 500 個、所内の各部門からのチェック、試験、研究などの試料 2 000 ~ 2 500 個、1 日平均にすると 180 ~ 230 個の試料を処理している。

6.1 分析所要時間

分析成分 (2 グループ 52 チャンネル)

C(3), Si(2), Mn(3), P, S, Ni(2), Cr(3), Cu, Mo, V, Al(2), As, Sn, Nb, Ti, W.

注): () 内チャンネル数

6.2 結果の印字、日報および炉前表示

精錬過程の即時分析結果印字と、分析日報の一例を Photo. 2 に、また炉前表示器に伝送された分析結果の表示状態を Photo. 3 に示す。なお、Photo. 2 の即時分析の結果と、分析日報は、東芝の高速度インパクトプリンター (RT-30 30 字/sec) によつて印写したものである。

7. 検量線および補正線の係数

炭素鋼、低合金鋼、18-8 ステンレス鋼、13%Cr 鋼、高マンガン鋼、および鋳鉄の各元素定量用の検量線そして共存元素の補正線については、JSS, NBS, BCS および所内標準試料などを用いて作成し、それぞれの回帰式を求めて計算機に組入れた。その一例を Table 2, 3 に示す。

8. 結 言

高速度、高信頼度の分析結果を得る目的で設置した、TOSFAC (T-40C) による分析データの解析と、結果の伝送、記録、そして日報作成までのシステムを紹介したが、分析精度の向上と分析時間の短縮が容易に達成され省力化の務めを果たすことができた。

企画当初、多鋼種を対象とするために、検量線が多い

ばかりでなく、共存元素の補正の問題や、実用面では分析値の取舍選択、分析実施後の材番、材質の変更、成分による術数の変更、日報の再生などがあつたが、種々改善を重ね十分に期待できる装置となつた。

今後の課題としては、分析装置では分析精度を維持しながら予備放電、積分時間を短縮して更に迅速分析に徹する一方、自動サンプラーによる試料調整の省力化の推

進が重要なことである。

なお、本システム開発に当たり終始協力をいただいた東京芝浦電気(株)工業電熱部の関係各位に感謝の意を表します。

終りに本稿の発表を許可された(株)日本製鋼所室蘭製作所所長取締役櫻原昌夫氏に深い謝意を表します。