

全自動発光分光分析装置の開発

藤野允克*・松本義朗*²・吉原正任*³・樽井基二*³
 福井 勲*⁴・今村直樹*⁴・平野隆英*⁴

Development of Fully Automatic Emission Spectrochemical Analyzer

Nobukatsu FUJINO, Yoshiro MATSUMOTO, Masato YOSHIHARA, Motoji TARUI
 Isao FUKUI, Naoki IMAMURA, and Takahide HIRANO

Optical emission spectrometry is superior to other analytical methods in its rapidity. Therefore, it plays important role in the field of elemental analysis of the steel making plant. However, further speedup and labor saving of the analysis by automation are required for progress of continuous steel making process. An apparatus has been developed to meet this, and the following results were obtained. (1) Analytical procedure was fully automated, from the reception of samples being analyzed at the laboratory to the transmission of analytical results. The time required for the analysis of a sample was 50 seconds. (2) Automatic standardization and automatic selection of working curves were also provided. (3) Better precision was obtained than conventional integration method in the analysis of routine samples from a converter by employing the pulse height distribution analysis method.

1. 緒 言

発光分光分析法は高感度、高精度、同時定量性、迅速性などの特長を有し¹⁾、鉄鋼の工程管理分析、製品分析に多く用いられている²⁾。鉄鋼の発光分光分析におけるこの十数年間の進歩としては、高速発光励起電源装置の開発、電子計算機の導入³⁾などを挙げることができる⁴⁾。これらの発達により、発光分析時間の著しい短縮が可能になった。

しかし、工程管理分析では、鉄鋼製造プロセスの連続化に対応するため、分析時間の一層の短縮および自動化による省力化などが要望されている⁵⁾。

本報告では、この要望に対応するため、転炉操業を対象とし、試料の分析室への到着以降、無人自動分析ができる装置を開発したので、その結果を述べる。本装置により、分析試料の調整、取り付け及び発光分光分析の工程の自動化ならびに分析装置のドリフト修正のための標準化分析の自動化が可能となった。また、分析時間は、1試料の5元素について1回50sである。

2. 装置の構成

装置の構成を Fig. 1 に示す。装置は試料調製装着装

置と分析装置に大別することができる。

(1) 試料調製装着装置

試料調製装着装置は、試料処理装置、試料取り付け装置(ロボット)および標準化試料自動研磨機とから構成される。分析試料が到着すると、試料処理装置により切

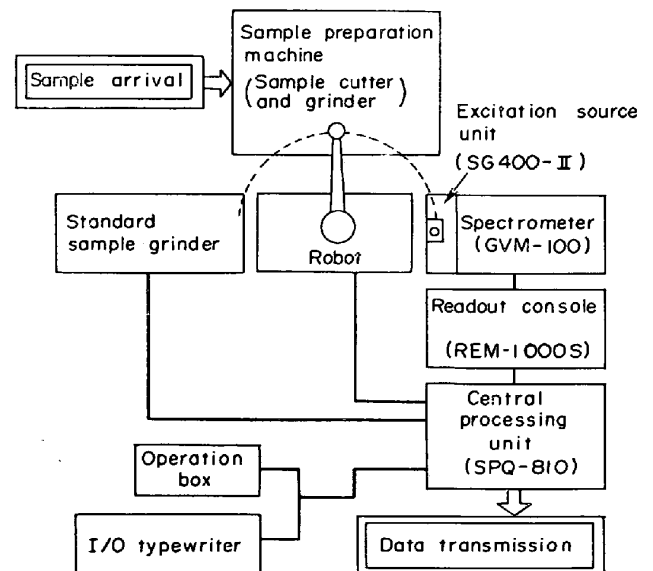


Fig. 1. Configuration of fully automatic emission spectro-chemical analyzer.

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 10 月 28 日受付 (Received Oct. 28, 1981)

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

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuhondori Amagasaki 660)

*³ 住友金属工業(株)小倉製鉄所 (Kokura Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*⁴ (株)島津製作所 (Shimadzu Corporation)

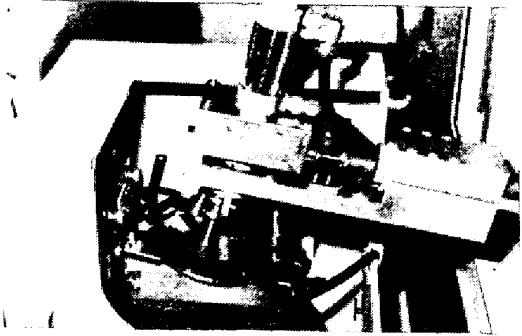


Photo. 1. Sample setting on excitation stand.

断およびエンドレス・サンドベルトによる研磨が行われる。研磨された試料は試料調製装置の旋回アームおよびロボットにより、発光装置の発光スタンドにセットされる。この時のセッティング状況を Photo. 1 に示す。ロボットの試料のつかみ部は、90°ピッチで回転するようになっており、1試料で最高4回の分析ができ、分析終了後の試料の廃棄も自動的にできる。

標準化は標準化試料自動研磨機により研磨された標準化試料をロボットが発光スタンドにセットすることにより行われる。標準化の指令は演算処理装置 (SPQ-810) から定期的に出され、Photo. 2 のとおり実行される。標準化試料自動研磨機のターンテーブルが回転し、目的の標準化試料が、アームの位置に来たときに止まる。アームは標準化試料をつかみ (Photo. 2(a))、エンドレス・サンドベルトにて研磨 (Photo. 2(b)) した後、ターンテーブルにもどす。ターンテーブルが回転し、標準化試料をロボットがつかむ (Photo. 2(c))。ロボットは標準化試料を発光スタンドにセットする。発光分析が行われ、ドリフト修正定数の計算⁶⁾により標準化を完了する。2点法の場合には、上記の処理を2試料について行う。

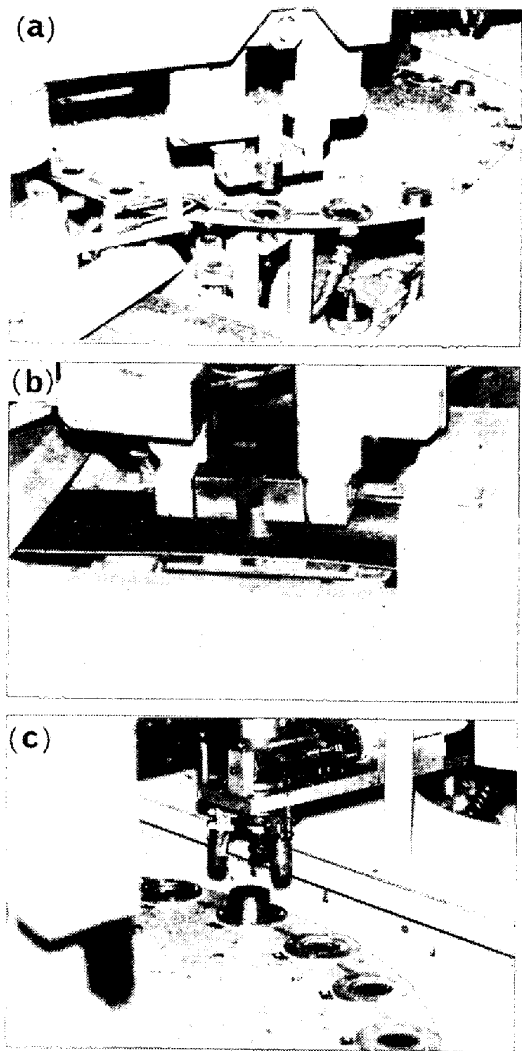
(2) 分析装置

分光器には真空カントレコーダー GVM-100, 発光装置には直流低圧スパークの高速発光装置 SG-400 II, 測光装置には発光状態の判別を行い試料表面にピンホー

Table 1. Analytical lines.

Elements	Wavelength (Å)
C	{ Low 1658.2 (I)
	{ High 1930.9 (I)
Si	{ Low 2124.2 (I)
	{ High 2516.1 (I)
Mn	2933.1 (II)
P	1782.9 (I)
S	1807.3 (I)
Al	{ Low 3961.5 (I)
	{ High 3082.2 (I)
Fe	2875.3 (I II)

Note, Low : low content range
High : high content range



(a) Sample chacking by arm of standard sample grinder.
(b) Sample surface grinding by standard sample grinder.
(c) Before sample holding by analytical robot .

Photo. 2. Automatic preparation of standard sample.

Table 2. Analytical conditions.

Excitation	{ Secondary voltage 400 V C-L-R 7 μF-3μH-1.5Ω
Discharge frequency	670 Hz
Counter electrode	Ag φ6.2 mm, Cone 60° gap 5.5 mm
Ar gas flow rate	10 l/min
Exposure	Preburn 1 000 pulses Analysis 1 000 pulses
PDA (Pulse height distribution analysis)	Fe level, 70% Ratio method

ルなどの欠陥がある場合でもある程度正確な分析が可能⁷⁾なパルス分布測光方式 (Pulse Height Distribution Analyzer : PDA 法) の REM-1000S を用いた。分析線は一般に用いられている Table 1 のもの⁸⁾を採用した。内部標準用の Fe 分析線については精度の点で、

Table 3. Group of working curves.

Analytical lines			C		Si		Mn	P	S	Al		
			Low	High	Low	High				Low	High	
Sample group			1658.2Å	1930.9Å	2124.2Å	2516.1Å	2933.1Å	1782.9Å	1807.3Å	3961.5Å	3082.2Å	
			1	Converter	Low C	① C-1	—	Si-1	—	Mn-1	P-1	S-1
		② ≤500	—		≤100	—	≤500	≤1000	≤1000	—	≥200	
2		High C	① —	C-2	Si-1	—	Mn-1	P-1	S-1	—	Al-3	
			② —	≥150	≤100	—	≤500	≤1000	≤1000	—	≥200	
3	Ladle	Low C	① C-1	—	Si-1	—	Mn-1	P-1	S-2	Al-1	—	
			② ≤500	—	≥111	—	≥10	≤800	≤400	≤1000	—	
4			High C	① —	C-2	Si-1	—	Mn-1	P-1	S-2	Al-1	—
				② —	≥150	≥111	—	≥10	≤800	≤400	≤1000	—
5			Low C	① C-1	—	—	Si-2	Mn-1	P-1	S-2	Al-1	—
				② ≤500	—	—	≤500	≥10	≤800	≤400	≤1000	—
6		High C	① —	C-2	—	Si-2	Mn-2	P-1	S-3	Al-2	—	
			② —	≥150	—	≥500	≤700	≤800	≤400	≤1000	—	

Note : ① working curve number ② readout value
 Low : low content range High : high content range

FeII 2714.4Å より良い結果が得られた FeI II 2875.3 Å (FeI 2875.304Å と FeII 2875.346Å の複合線)⁹⁾ を用いた。Cについては2種類の分析線を用いた。0.1%以下の低濃度域では、この濃度域で感度が良く、妨害元素のない CI 1658.2 Å¹⁰⁾, 0.1%以上の高濃度域では CI 1930.9Åを用いた。Si, Alについても、低濃度域、高濃度域で異なる分析線を用いた。分析条件は Table 2 に示す条件によつた。

検量線グループの選択も自動で行えるようにした。発光分光分析で用いられる検量線は、鋼種および試料の履歴により異なる。また、分析元素の濃度範囲により適正な分析線が用いられる。いわゆる検量線グループの選択が行われる²⁾。本発光分光分析装置では、この選択を演算処理装置 (SPQ-810) で自動的に行えるようにした。その例を Table 3 に示す。未知試料の各分析線の強度から、その強度に相当する試料群を選択し、その試料群の検量線を用いて分析する。例えば、Cについては、Fig. 2 のように CI 1658.2Å の強度が ≤500 のときは C-1 の検量線を、CI 1930.9Å の強度が ≥150 のときは C-2 の検量線を用いる。

3. 装置の性能および実験

3.1 分析時間

ロボットによる試料の搬送、分析および伝送の各時間の短縮について検討し、Fig. 3 のサイクルで分析を行えるようにした。また、Fig. 1 に示す試料の分析室への到着から分析値伝送完了までの時間は5元素の1回分析で 50s(試料調製 32s, 試料セッティング 8s, 分析 5s, データ処理 3s, 分析値伝送 2s) である。このと

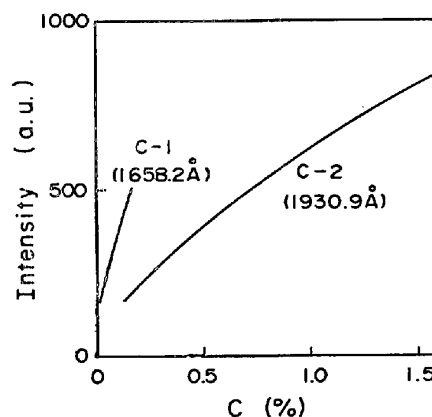


Fig. 2. Working curve for C. (a.u.) : arbitrary unit.

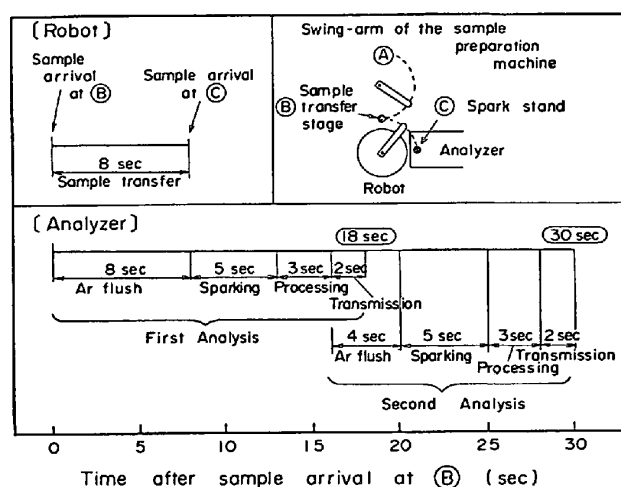


Fig. 3. Cycletime of analysis.

き、分析時間を短縮する目的から、分析装置は次の作動を行うようにした。(a) 試料が到着したとき、ロボットのアームは前の試料の発光分析が終わつたままの状

態, すなわち発光スタンドの位置, Fig. 3 の◎にあるが, 試料の調製完了後, 試料調製機の旋回アームが試料を①から②に搬送中にロボットのアームは◎から③への作動を開始する. このとき, ロボットは◎から③に動く途中で前回分析した試料を廃却する. (b) Ar フラッシュを試料が搬送台③に到着した時点で開始し, ロボットのアームにより試料が発光スタンドにセッティングされると同時に発光分析を行う. (c) 2回の分析を行うときは, 第1回目の分析が終了すると, 直ちに, ロボットの試料つかみ部は, 試料を持ち上げ, 90° 回転させ, 1回目のデータ処理完了までに, 新しい分析点を発光スタンドにセッティングして次の分析を行う. 以下, 1試料で最高4回まで分析できる. 伝送する分析値は, 演算処理装置にプログラムを設定することにより, 1回の分析のみの値, あるいは2回分析の平均値などの分析値の採用が可能となる.

3.2 分析精度

分析時間の短縮は一般に分析精度の低下につながる傾向がある. 例えば, PDA 法の発光状態の判別基準を緩めると分析時間は短縮されるが分析精度は低下する. PDA 法では, 安定した発光状態のときのみ分析元素

のスペクトル強度をサンプリングする内部標準法を取り入れている⁷⁾. Fig. 4 に示すように内部標準元素のパルス分布を測定しておき, 光強度の中央値 I_M (M: median の頭文字) に比率 K を乗じ, 上下限基準値 I_H と I_L を求め, 測定中にこの基準値と内部標準元素のスペクトル強度 i とをスパーク放電ごとに比較判別し, $I_L \leq i \leq I_H$ になるときのみ同時に得られる分析元素のスペクトル強度を有効データとしてサンプリングする.

このとき, I_H, I_L をディスクリミネーターレベルと称し, この数値がいずれも 0% ($I_H, I_L = 0\%$) のときはスパーク放電におけるスペクトル強度をすべてサンプリングすることになり, 100% ($I_H = +100\%, I_L = -100\%$) のときはスペクトル強度をまったくサンプリングしないことになる. このディスクリミネーターレベルのレベル値が低くなりサンプリング数が多くなると, すなわち判別基準を緩めると Fig. 5 に示したように分析時間は短縮されるが, 再現精度は Fig. 6 のように低下する. そ

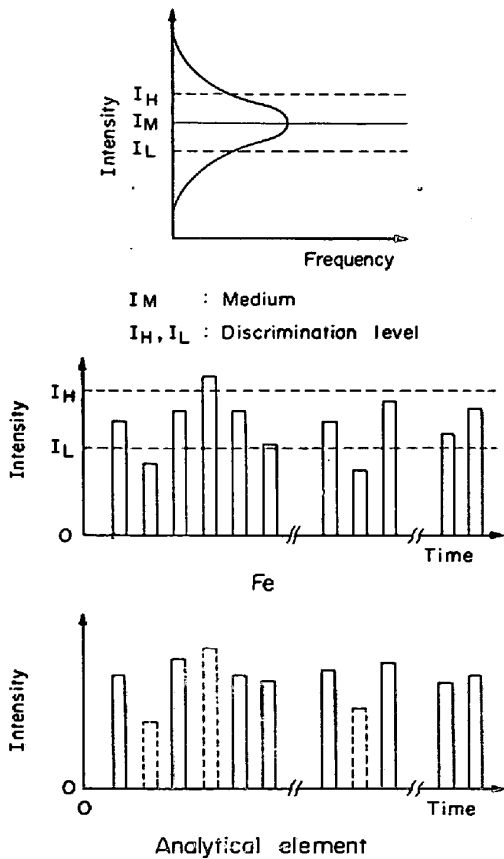


Fig. 4. Illustration of internal standard method in PDA method.

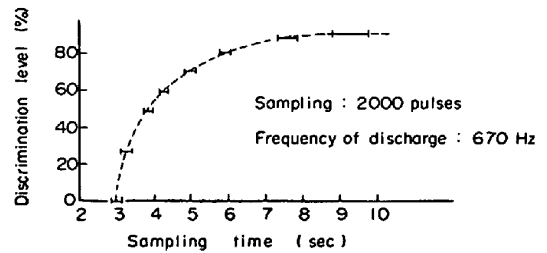


Fig. 5. Relation between discrimination level and sampling time.

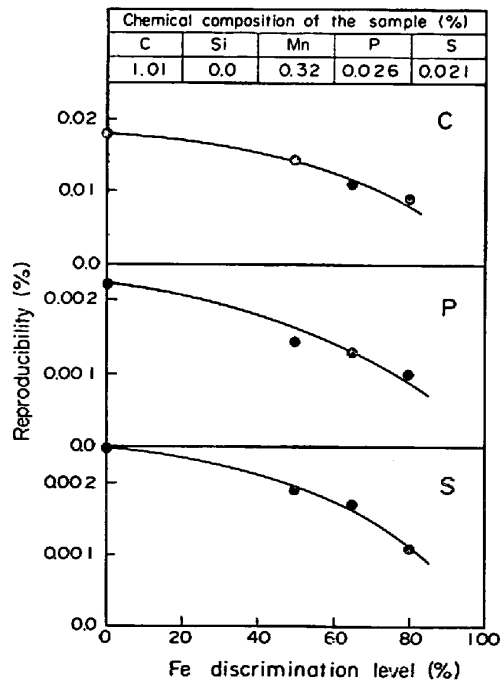
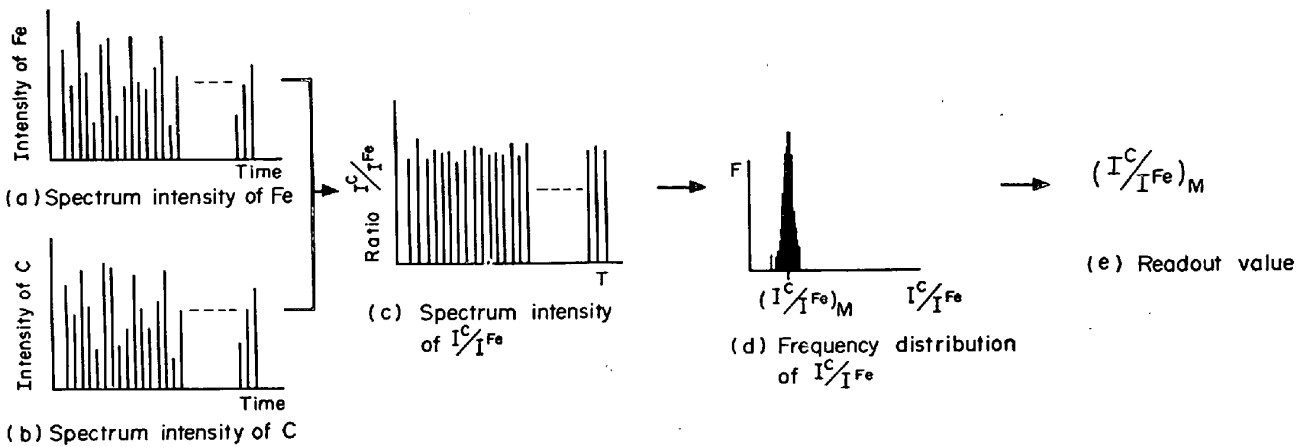


Fig. 6. Relation between reproducibility and Fe discrimination level ($n=5$ times.)

(A) R method



(B) I method

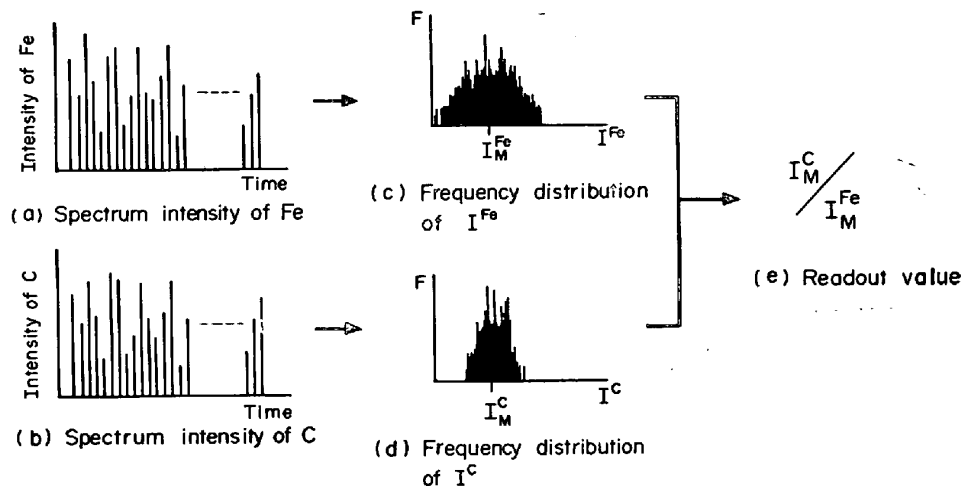


Fig. 7. Comparison of R method and I method for frequency distribution patterns. R method: Ratio method for each spark pulse, I method: Absolute intensity method.

その他、放電サイクル、予備放電数及びサンプリング放電数の条件の内、分析時間が短縮される条件、すなわち、放電サイクルを増し、放電数を減少すると再現精度は一般に低下する（ただし、放電数が逆に多過ぎても低下する場合がある）⁷⁾¹¹⁾。

以上、時間短縮可能な、(i)放電サイクル (ii)予備放電数およびサンプリング放電数 (iii)Fe ディスクリミネーターレベルの3条件を時間短縮となる方向に変更し、かつ、通常の分析精度が維持できるように、上記3条件とともに時間短縮には直接影響しないが、(iv)放電回路定数、(v)分析間隙 (vi)判別及び内標準に用いるFe分析線の種類、(vii)測光法の4条件を加えて計7条件について検討し、Table 2の条件を選択した。

(vii)項の条件すなわち判別に用いる測光法の差をR法(Ratio method; 1 放電毎に分析線の強度と内部標準線の強度の比を求め、そのパルス分布の中央値を測光強度

とする方法)とI法(Intensity method; サンプリングの全放電終了後に、分析線の強度と内部標準線の強度、それぞれについてパルス分布を求め、それぞれの中央値の強度の比を測光強度とする方法)で比較したが、R法の条件による分析精度がI法の条件によるものより概して良好である理由は、分析元素の度数分布が、Fig. 7に示す模式図のようにR法のものがI法のものより横軸のばらつきが少なく、かつ、鋭くなっているため中央値の変動が少ないことによる。

また、転炉炉前試料を用いての5回繰り返し分析による再現精度をTable 4の分析条件の積分法によるものと比較調査した。Fig. 8に代表例として、Cのものを示す。PDA法による本装置の再現精度は、積分法によるものと比較して良好である。

試料表面にピンホール、ひびわれなどの欠陥がある場合、放電中に試料から発生する酸素がスパーク柱付近の

Table 4. Analytical condition of integration method.

Apparatus	Excitation source Vacuum spectrometer Measuring unit	Shimadzu SG-400 GVM-100 241000
Secondary voltage C-L-R		400 V 5 μ F-5 μ H-1 Ω
Discharge frequency		400 Hz
Counter electrode		W ϕ 6.2, Cone 45° gap 5 mm
Ar gas flow rate		10 l/min
Exposure		Preburn 4 s Integration 3 s
Analytical lines		C I 1930.9 \AA Fe II 2714.4 \AA

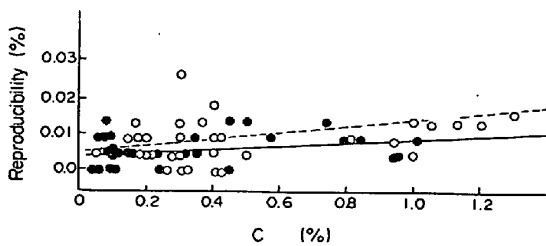


Fig. 8. Comparison of reproducibility for PDA and integration methods ($n=5$ times, sample temperature: room temperature). Closed and open circles are experimental results for PDA and integration methods respectively. Solid and broken lines are regression lines for PDA and integration methods respectively.

アルゴンガスの純度を低下させ、拡散放電になるため試料からの蒸発量にばらつきが生じ再現精度の低下の原因になる¹²⁾。積分法ではこの現象による再現精度の低下は大きい、PDA法では安定した発光状態のときのみ分析元素のスペクトル強度をサンプリングする内部標準法を取り入れているため、再現精度が積分法のものより優れていると考えられる。

3.3 分析値におよぼす試料温度の影響

分析値におよぼす試料温度の影響についてはこれまでにいくつかの報告がなされている^{12)~15)}。鹿島ら¹²⁾は試料の温度が高い程、一般には消耗量が増し、放電コラム内の原子濃度が増大し、スペクトル線強度は上昇するとしている。また、分析線の強度と試料温度の関係は分析線の種類によつて差が生じ、例えば、Feの分析線では試料温度の上昇とともにFe 2714.4 \AA の強度は低下し¹⁵⁾、Fe 2518 \AA 、Fe 2926 \AA の強度は上昇する¹²⁾。C、Si、Mnなどの分析線については、一般に試料温度の上昇とともに強度は上昇するようであるが、一部、逆に強度が低下する分析線もある¹³⁾。

室温の試料を用いて作成した検量線により、160~180 $^{\circ}$ C程度の試料のスペクトル線強度 (i 元素と内部標準

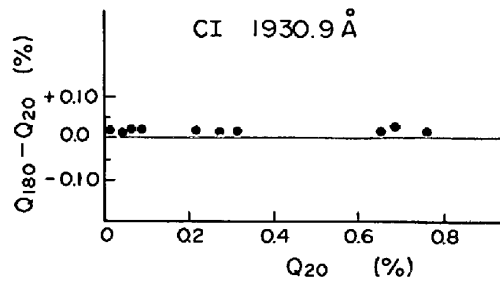


Fig. 9. Influence of sample temperature on spectroscopic analytical result. Q_{180} and Q_{20} are spectroscopic analytical results at the temperature of 180 $^{\circ}$ C and 20 $^{\circ}$ C, respectively.

Table 5. Accuracy for real samples.

	C	Mn	P	S
σ_d (%)	0.012	0.011	0.0022	0.0020
Concentration range (%)	0.04 1.78	0.06 0.42	0.009 0.090	0.008 0.038

(Samples, $n=52$)

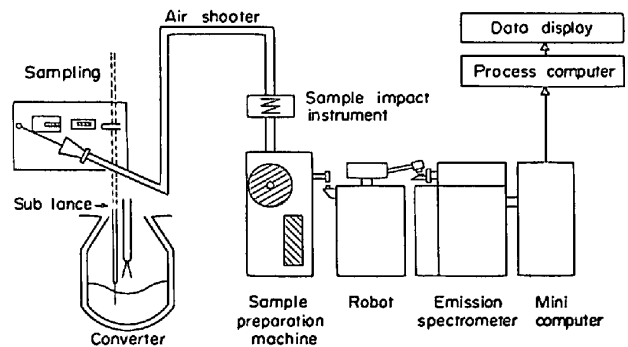


Fig. 10. Analytical system for converter operation.

用 Fe のスペクトル線強度の比) 中央値から分析値を求めたのでは、真の値から外れたものになる可能性が生じる。

このため、転炉前試料を用いて、試料温度と分析値の関係进行调查した。代表例として、Cの結果を Fig. 9 に示す。室温および 180 $^{\circ}$ C におけるスペクトル線強度比の中央値について、室温試料で作成した検量線から分析値を算出したもので、180 $^{\circ}$ C における分析値 Q_{180} は室温における分析値 Q_{20} に比較すると +0.02% 程度高値になつている。また、Mn および S については、それぞれ、+0.01% および +0.002% 程度高値になつており、P については大きな差はなかつた。転炉前試料の分析においてはこの値を補正した。

3.4 正確さ

転炉前試料についての正確さを調査した。1 試料 2 回の分析を行い、その平均値と化学分析値との差 d から算出した正確さ $\sigma_d = \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$ (n = 試料数) を Table 5 に示すが、良好な結果が得られた。

4. 応 用

本分析装置は鉄鋼製造プロセスの連続化に対応するため、分析時間の短縮および分析の自動化を目的として、試料の搬送から分析値の伝送までを無人で行えるように開発した装置である。

一方、転炉の操業においてはサブランスによるサンプリング技術の向上により無傾動出鋼の開発が行われており¹⁶⁾¹⁷⁾、この技術を本分析装置の前段階に設置することにより、Fig. 10 に示すように、サンプリングから分析までの自動化が可能となる。

5. 結 論

全自動発光分光分析装置を開発し、次の結果が得られた。

(1) 試料の分析室への到着から分析値の伝送まで、無人自動分析が行える。分析時間は1試料について5元素の1回分析で50sである。

(2) 標準化についても演算処理装置から定期的に指令を出し、標準化試料の研磨も含め、全自動で行える。

(3) 検量線グループの選択も演算処理装置により自動的に行える。

(4) PDA 法の採用により、転炉前試料について、積分法のものより良い分析精度が得られた。

(5) 本分析装置により転炉操業におけるサンプリングから分析までの自動化が可能となる。

文 献

- 1) 小田仲彬, 井戸原満: 日本金属学会報, 9(1970), p. 65
- 2) 川村和郎, 森田矩夫: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1795
- 3) 鈴木孝範, 浅川秀夫, 西山昇三: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1560
- 4) 井樋田陸: 第 61, 62 回西山記念技術講座「鉄鋼分析における最近の進歩・発光分光分析」(1979) p. 71 [日本鉄鋼協会]
- 5) 松本龍太郎: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1843
- 6) 湯村修治, 梶川鉄夫, 大場克彦, 山本幸雄, 松浦俊夫, 田代牧彦, 喜利元貞: 島津評論, 35 (1978), p. 49
- 7) 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 島津評論, 35 (1978), p. 15
- 8) 日本工業規格 JIS G1253 (1973)
- 9) A. Z. ZAIDEL, V. K. PROKFEV, S. M. RAISKII, and E. YA. SHREIDER: Tables of Spectral Lines IFI/Plenum Data Corporation (1970)
- 10) 福井 勲, 小野準一: 島津評論, 35 (1978), p. 25
- 11) 成田貴一, 松村哲夫, 徳田利幸, 諸岡鍊平, 野々村英造: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1879
- 12) 鹿島次郎, 久保田正明: 分光研究, 17 (1968), p. 102
- 13) 根本 弘, 倉田 栄: 分光研究, 12 (1963), p. 236
- 14) 朝井博一: 分光研究, 25 (1976), p. 25
- 15) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第31回鉄鋼分析部会発光分光分析分科会 (1977) (私信)
- 16) 成田 進, 海保信悪, 古崎 宜, 増尾 久: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 247
- 17) T. R. LINDE: Applied Spectroscopy, 34 (1980), p. 447

コ ラ ム

「鉄と鋼」は見られている

昨年 U. S スチール社の有名なモンロービル研究所を久し振りで訪問する機会を得た。討論室に入り見慣れた和文誌の「鉄と鋼」が机の上に置かれているのに気付いたが、時差ぼけの故かあまり気にもとめずディスカッションに入った。ディスカッション終了後、U. S. スチールの研究者が、改めて鉄と鋼を持ち出し、討論会は一転して日本語の解説会になつてしまつた。彼らは鉄と鋼の内容を英文要旨と図表により推察しているのであるがたまたま、技術解説で図表が和文で記述されているものに興味を感じての質問であつた。

欧米では一般に相当の日本通であつても日本語の論文を読解できる人は極めてまれである。外部に委託しての翻訳はもちろん可能であるが日本語は彼らにとつ

て特殊な言語であり翻訳料は高く、かつ時間がかかる。そこで研究者がまず英文要旨、図表等より内容の概略を把握し、重要なもののみ翻訳を依頼しているようである。

私の所にベルリン工科大学に留学して帰つた人がいるが、西独でもしばしば同様な経験をして来たとの事である。

鉄と鋼の和文誌は各国の研究者から注目されているが、読まれているのではなくまずは見られていると言ふべきであろう。すでに当会誌はそれを意識して、英文タイトル、英文要旨、図表の英文表示を規定化しているが、日本語の読めない人からも見られているということを知りて、執筆の際考慮していただいたらよいのではなからうか。

(日本鋼管(株)技術研究所 原 富啓)