

論 文

Ni-Zn 合金電気めつき浴濃度のオンライン分析計

藤野 允克*・松本 義朗*²・渋谷 敦義*²
 中原 秀翼*³・中瀬 郁夫*⁴・小泉 明宏*⁴

On-Line Analyzer for the Concentration of Ni-Zn Alloy Plating Bath

Nobukatsu FUJINO, Yoshiro MATSUMOTO, Atsuyoshi SHIBUYA,
 Hideyoku NAKAHARA, Ikuo NAKASE, and Akihiro KOIZUMI

Synopsis :

Ni-Zn electroplated steel shows good corrosion resistance. It is important in the production of the electroplated steel to control the concentration of Ni²⁺ and Zn²⁺ in plating bath. An on-line analysis instrument by fluorescent X-ray analysis was developed for the process control.

(1) The analyzer consists of sampling-line and X-ray analysis instrument. The plating solution is fed to the X-ray analysis instrument through sampling-line from plating trays. These operations are done fully automatically.

(2) Fluorescent X-ray analysis system with energy dispersive method is used. It is necessary to correct the concentration of SO₄²⁻ and Fe²⁺ in determination of the concentration of Ni²⁺ and Zn²⁺. Measuring of fluorescent X-ray of S is easy in the air by the analysis system.

(3) For X-ray source, W target is used for excitation of Ni, Zn, and Fe fluorescent X-ray, and Cr target for S fluorescent X-ray, respectively.

(4) The analytical accuracy in on-line analysis was 0.77 g/l and 0.48 g/l for Ni²⁺ and Zn²⁺, respectively. The time required for one cycle analysis is eight minutes.

(5) This analyzer has been running for about two years without any trouble.

1. 緒 言

Ni-Zn 合金電気めつき鋼板は、北米・北欧などの寒冷地で冬期道路の凍結防止のために散布される多量の岩塩により、自動車に発生する錆の防止対策として開発された高耐食性を有する鋼板である¹⁾。このめつき鋼板の製造は、ニッケルイオン (Ni²⁺) と亜鉛イオン (Zn²⁺) を含有しためつき液により行われ、品質 (めつき外観および耐食性) 安定の点からめつき液中の Ni²⁺ と Zn²⁺ の濃度が重要な管理規準となつている。

金属イオンを外部から供給する全不溶性陽極方式においては、めつきに消費された金属イオン相当量を絶えず自動供給する必要がある、めつき液組成自動制御システムを導入している。すなわち、めつき液組成、めつき被膜付着量およびめつき被膜組成の値とめつき電流値およ

び電流効率から、金属イオン供給量を算出し、自動的に金属イオンを供給するシステムである²⁾。このシステムにおいては、めつき液組成の連続的な自動分析が必要となる。

液体試料の連続自動分析はめつきラインでの浴管理用のオンライン分析、酸洗ラインでの連続分析など、2, 3 報告されている。クロメート処理浴中のクロム酸濃度の電導法による測定³⁾、硫酸亜鉛濃度の比重計による測定⁴⁾、紫外吸収法による酸洗排水中の硝酸イオン濃度の測定⁵⁾ などが開発されている。合金めつき液組成の蛍光 X 線分析についてもオフラインによるものが試みられている⁶⁾⁷⁾ が、オンライン分析による例は少ない。

著者らは、Ni-Zn 合金電気めつきのめつき液濃度管理用の蛍光 X 線分析法によるオンライン分析計を開発したので、その概要を述べる。

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 11 月 4 日受付 (Received Nov. 4. 1982)

* 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 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*³ 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (現: 住友金属工業(株)鹿島製鉄所) (Wakayama Steel Works, Now Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*⁴ 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

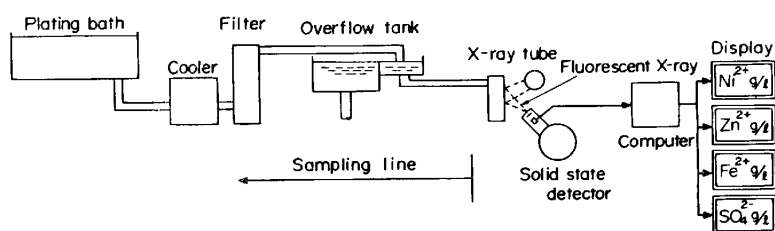


Fig. 1. Schematic diagram of on-line analyzer for the concentration in plating bath for electroplated Ni-Zn alloy sheet steel production.

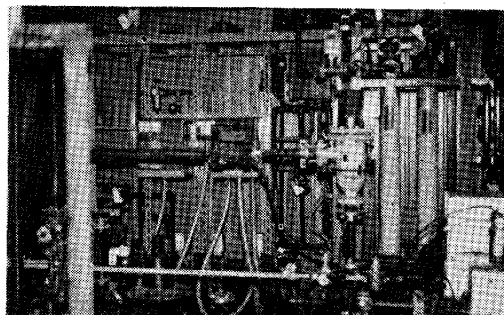


Photo. 1. Sampling-line.

2. 分析計の構成

オンライン分析計の系統図を Fig. 1 に示す。オンライン分析計は試料採取系と蛍光X線分析装置とから構成されている。めつき槽からめつき液を連続的に供給する試料採取系は蛍光X線分析に適するように、めつき液を冷却する冷却器、懸濁物をろ過するフィルター、気泡を除去するオーバーフロー槽から成っている。蛍光X線分析装置は励起源にX線管球、検出器に Si(Li) 半導体検出器を用いている。めつき液は硫酸塩によるものを対象にしている。Ni²⁺、Zn²⁺、SO₄²⁻ を主成分とし、他に Na⁺ および不純物として Fe²⁺ が含有されている。めつき液試料から発生する Ni, Zn, Fe および S の蛍光 X 線強度を測定し、測定した X 線強度から Ni²⁺、Zn²⁺ のイオン濃度を演算し、その値を表示する。Fe²⁺、SO₄²⁻ 濃度は Ni²⁺、Zn²⁺ イオン濃度定量の補正に用いている。Fe²⁺ の分析値については、めつき液中に Fe³⁺ も含有されているが、蛍光X線分析では、Fe²⁺ と Fe³⁺ の区別が困難であるため、Fe³⁺ も含めた鉄イオン濃度を Fe²⁺ として分析した。

2.1 試料採取系

液体試料の試料採取系の基本的なものは、2, 3 報告されているが^{9)~10)}、本オンライン分析計では次のことに重点をおいている。冷却器は工業用水により冷却する方式を採用しており、冷却後のめつき液温度は室温から 35°C の範囲を目標としている。めつき液が過度に冷却されると試料容器のマイラー膜（ポリエチレンテレフタレート膜）に結露が生じ、また、冷却不足で、めつき液の温度が高いとマイラー膜が膨張し、いずれも測定 X 線

強度の誤差要因となる¹¹⁾。フィルターの選択においては懸濁物を除去できること以外に使用条件（めつき液の性状、温度）に耐えること、洗浄が容易であることが規準となつた。オーバーフロー槽は気泡を除去することと試料容器のマイラー膜にかかる圧力を静的なものにすることを目的としている。これらから構成される試料採取系の写真を Photo. 1 に示す。分析時、分析装置の試料容器には 200 cc/min のめつき液が連続して流れている。また、めつき槽より試料容器にめつき液を供給するとき、一定の時間を要するが、本試料採取系では大量 (20 l/min) のめつき液を供給し、その一部 (200 cc/min) を分析装置に送り、工場めつきタンク中の真のめつき浴濃度との時間的な遅れを短くしている。

2.2 分析装置

分析装置の模式図を Fig. 2 に示す。分析装置は試料容器、X線管球、X線検出器、測定用電子回路および計算機から構成される。液体試料の連続分析用の試料容器としては、スラリー分析などに 2, 3 の形式のものが試みられているが⁹⁾¹²⁾¹³⁾、本分析計では Fig. 3 のサイド

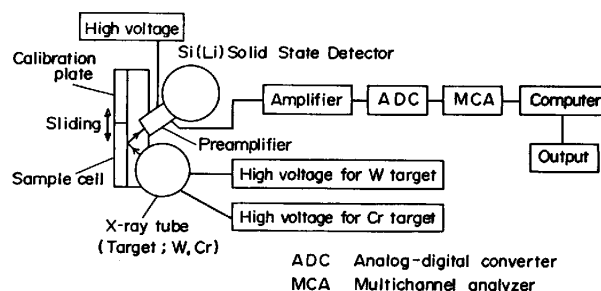


Fig. 2. Schematic diagram of fluorescent X-ray analyzer.

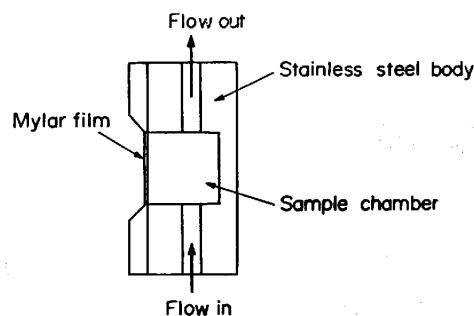


Fig. 3. Sample cell.

ウインド方式のものを用いた。めつき液を分析する試料容器とドリフトおよび空気によるX線の吸収を補正する基準板の2種類から構成され、それぞれを自動的に、交互にX線測定する。試料容器はX線照射面に、 6μ 厚さのマイラー膜を用い容量は約30ml、厚さは20mmで試料厚さの影響は無視できるようになる¹⁴⁾。ドリフト補正用の基準板にはS, Fe, Ni および Zn を含有する試薬を混合して作製したものを用いている。

X線管球には、励起効率の点から、Sの蛍光X線強度の測定には、Cr管球、Fe, Ni, Znの蛍光X線強度の測定には、W管球のものを用いている¹⁵⁾。この場合、Cr管球とW管球の両方が入った油浸式のX線発生装置を用い、機械的に管球を回転させ、CrとWの管球からのX線を交互に試料容器のX線照射面に照射し、測定を行っている。このときの励起条件はWで30kV-50 μ A, Crで15kV-400 μ Aであり、この程度の励起条件では、液体試料中に気泡は発生しない¹⁶⁾。

検出器にはORTEC社のSi(Li)半導体検出器 Model 7116-06215を用いた。また、液体窒素のデュワーは30l水平型クライオスタットである。検出器にはSi(Li)半導体検出器を用いているが、この検出器を用いることによる利点は

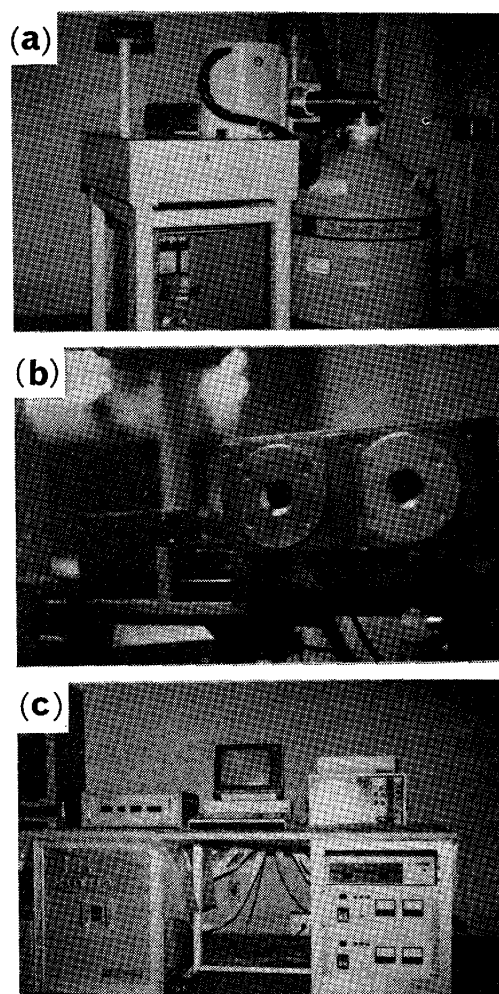
(1) 検出効率が高い

分光結晶による波長分散型に比較し、検出効率が高いため、X線電源およびX線管球が小型化できる。これにともなつて、大出力X線を用いた時に生じる障害〔X線の漏洩、構成材料および試料にあたる損傷(特に、液体試料では気泡が発生する)など〕をさけることができる。

(2) X線の通路を短くできる

波長分散型では、必然的にX線通路が長くなるが、半導体検出器では幾何学的にX線通路が短くなる。従つて、Sの蛍光X線の測定ではX線通路を真空あるいはHe置換にする必要がなくなる。などが挙げられる¹⁷⁾。リアアンプにORTEC Model 571, アナログデジタル変換器にORTEC ADC 800, マルチチャンネルアナライザーにNORLAND ino/tech IT 5400タイプを用い、10eV/Chにゲインを調整している。計算機にはNEC PC 8000シリーズのパーソナルコンピュータを用いている。この計算機では、定量補正計算以外に、自動的にフィルターの洗浄の指令が出され、自動洗浄が行える。

分析の測定頻度は1hに1~6回の回数を任意に選べ、本ラインでは通常20minに1回分析している。1回の分析では



(a) Fluorescent X-ray analyzer (b) Sample holder
(c) calculation system

Photo. 2. Fluorescent X-ray analysis system.

(i)W管球によるめつき液試料のFe, Ni, Znの蛍光X線強度の測定, (ii)W管球によるドリフト補正用基準板のFe, Ni, Znの蛍光X線強度の測定, (iii)Cr管球によるドリフト補正用基準板のSの蛍光X線強度の測定, (iv)Cr管球によるめつき液試料のSの蛍光X線強度の測定をそれぞれ100s行う。次にそれぞれのX線強度から定量補正計算を行い、分析値のCRT表示およびプリンターへの記録表示を行う。

Photo. 2に分析装置の写真を示す。(a)は分析装置の本体であり、Si(Li)半導体検出器の検出部、X線照射部および試料容器が一体となつて密閉されている。(b)は試料容器部であり、左側が測定用めつき液の容器、右側がドリフト補正用基準板である。(c)はデータ解析システムである。

3. 定量値におよぼす共存元素の影響

オンライン分析計の設計製作にあたり、定量値(蛍光X線強度)におよぼす共存元素の影響を予備的に調査し

た⁶⁾。まず、蛍光X線強度式を分析対象とするめつき液に適用した¹⁴⁾¹⁸⁾。照射X線は単色X線とし、一次蛍光X線のみを考え、次の式を用い概略計算を行った。

$$I_i = \frac{k \cdot I_0 \cdot W_i}{\sum_j (\mu_j \cdot W_j)} \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu_j = \mu_j^\lambda / \sin \phi + \mu_j^{1p} / \sin \phi$$

ここで、

I_i : 分析元素 (イオン) i の蛍光X線強度

I_0 : 照射X線の強度

W_i : 分析元素 (イオン) j の重量分比

W_j : 共存元素 (イオン) j の重量分比

μ_j^λ : j 元素 (イオン) による波長入のX線の質量吸収係数

μ_j^{1p} : j 元素 (イオン) による分析元素 i の蛍光X線の質量吸収係数

ϕ, ϕ : 照射X線および蛍光X線が試料表面となす角

k : 定数

(\sum の j には i も含む)

対象とするめつき液中の成分は Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} および H_2O である。 Ni^{2+} についての蛍光X線 NiK_α 線強度に(1)式を適用すると

$$I_{NiK_\alpha} = \frac{k \cdot I_0 \cdot W_{Ni^{2+}}}{\mu_{Ni^{2+}} \cdot W_{Ni^{2+}} + \mu_{Zn^{2+}} \cdot W_{Zn^{2+}} + \mu_{Fe^{2+}} \cdot W_{Fe^{2+}} + \mu_{Na^+} \cdot W_{Na^+} + \mu_{H^+} \cdot W_{H^+} + \mu_{SO_4^{2-}} \cdot W_{SO_4^{2-}} + \mu_{H_2O} \cdot W_{H_2O}} \dots\dots\dots (2)$$

すなわち、 NiK_α 線強度は Ni^{2+} 以外のめつき液中に共存する元素 (イオン) の影響をうけることがわかる。そこで NiK_α 線強度におよぼす他の成分の影響の程度を計算式に表した。各成分の重量分比の和は1に等しいという関係

$$W_{Ni^{2+}} + W_{Zn^{2+}} + W_{Fe^{2+}} + W_{Na^+} + W_{H^+} + W_{SO_4^{2-}} + W_{H_2O} = 1 \dots\dots\dots (3)$$

を用いて W_{H_2O} を消去し、めつき液中の成分の濃度を、通常用いられる容積当たりの重量、すなわち w_i (g/l) で表した。めつき液の密度を ρ (g/cm³) とすると、 $W_i = w_i / (1000 \times \rho)$ となる。めつき液の密度については標準液を作製し、浮き秤により測定し、 $w_{Ni^{2+}}$, $w_{Zn^{2+}}$, w_{Na^+} , $w_{SO_4^{2-}}$ との関係 (厳密には、 $w_{Fe^{2+}}$, w_{H^+} も ρ の関数になるが、対象としためつき液では含有量が少ないので除いた) を回帰式により求めたところ

$$\rho = 1.01 + 0.000945 \cdot w_{Ni^{2+}} + 0.000894 \cdot w_{Zn^{2+}} + 0.000761 \cdot w_{Na^+} + 0.000816 \cdot w_{SO_4^{2-}}$$

となつた。今、入射角および取り出し角を 45° 、入射X線の波長を 0.6 \AA (ほぼ管電圧 30 kV での連続X線の最大強度波長) とすると、質量吸収係数の値に $L. S. Birks$ のもの¹⁹⁾を用いた場合の NiK_α 線強度比の式は近似的に

$$\frac{I_{NiK_\alpha}}{kI_0} = \frac{w_{Ni^{2+}}}{86 \cdot w_{Ni^{2+}} + 105 \cdot w_{Zn^{2+}} + 35 \cdot w_{Na^+} + 47 \cdot w_{SO_4^{2-}} + 13450} \dots (5)$$

となる。 NiK_α 線強度に対しては、 Na^+ も影響するが、他のものより係数は小さく、めつき時の含有量の変動量も少ないため、その影響量は小さい。

次に、実験により、共存元素の影響を調査した。装置は理学電機工業製 IKF-4 型蛍光X線分析装置であり、Cr 管球を用い 30 kV - 5 mA の励起条件で測定した。めつき液の測定には上面照射型液体用試料容器を用いた。照射面には膜厚 6μ のマイラー膜を使用した。試料室雰囲気はめつき液の試料容器からの流出を防ぐため真空にせず大気のままにした。標準めつき液試料は、硫酸ニッケルおよび硫酸亜鉛の試薬を秤量し、原子吸光光度法により分析し、 Ni^{2+} および Zn^{2+} の濃度が既知のものを作製した。

Ni^{2+} についての結果を Fig. 4 に示す。 Ni^{2+} と Zn^{2+} が NiK_α 線強度におよぼす影響を調査したものである。 Zn^{2+} 濃度が一定で Ni^{2+} 濃度が変化した場合には、 NiK_α 線強度と Ni^{2+} 濃度との相関は一本の検量線となるが、 Zn^{2+} 濃度が変化すると NiK_α 強度が吸収効果により変化するため、検量線は異なつたものとなることがわかる。実際には、 Ni^{2+} および Zn^{2+} に結びつく

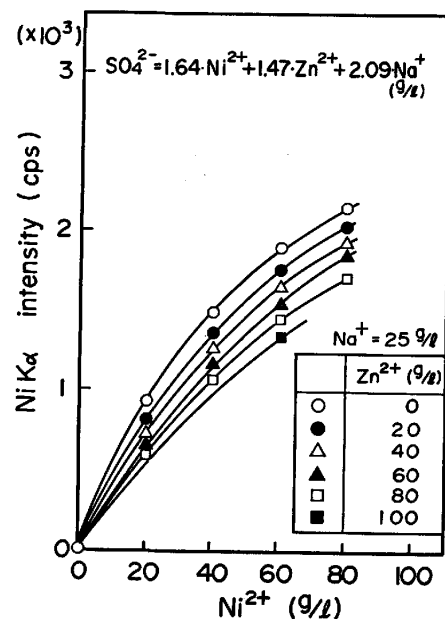


Fig. 4. Relation between NiK_α intensity and concentration of plating bath.

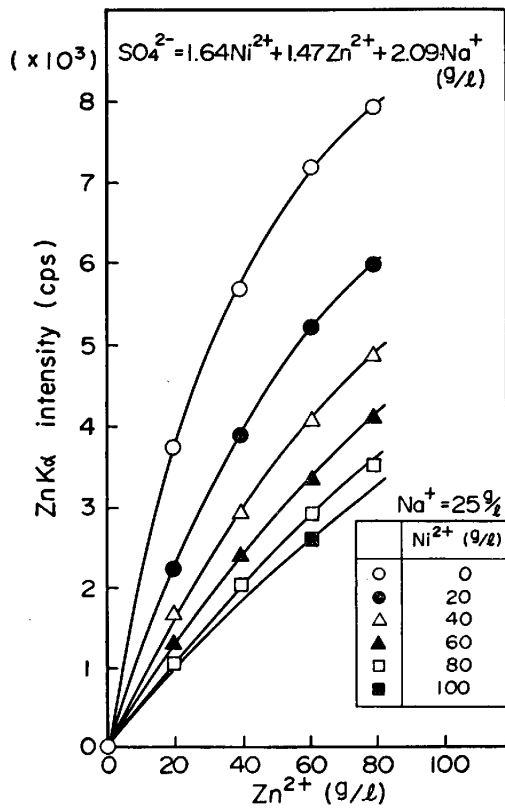


Fig. 5. Relation between ZnK α intensity and concentration of plating bath.

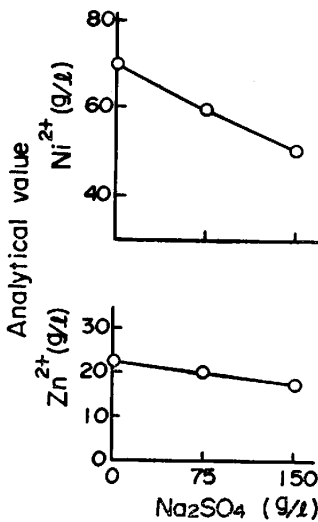


Fig. 6. Influence of Na₂SO₄ on the analytical value of the concentration Ni²⁺ and Zn²⁺.

SO₄²⁻ の影響も生じている。また、ZnK α 線強度についても NiK α 線の場合と同様して Ni²⁺ 濃度が変化すると ZnK α 線強度と Zn²⁺ 濃度との検量線は Fig. 5 のように異なつたものとなる。さらに、Ni²⁺ (NiSO₄), Zn²⁺ (ZnSO₄) 濃度一定で、Na₂SO₄ が添加された状態での NiK α 線、ZnK α 線強度を測定し、Fig. 4, Fig.

5 の関係を用いて、Ni²⁺, Zn²⁺ 濃度を定量した結果を Fig. 6 に示すが、いずれも Na₂SO₄ の影響をうけることがわかる。また Fe²⁺ の添加についての実験でも同様な結果が得られた。

これらの結果から、分析計の設計では、Ni²⁺, Zn²⁺ 以外に Na⁺, Fe²⁺, SO₄²⁻ などについても分析する必要があることがわかつたが、蛍光X線分析が容易で、かつ共存元素の影響の大きい、S, および Fe の蛍光X線強度を測定することにした。

4. 分析方法および分析結果

4.1 分析方法

(1) 補正定式

補正方法としては JIS に採用されている方法²⁰⁾など何種類²¹⁾²²⁾かが提案され、液体試料の補正についても 2, 3 試みられている⁷⁾¹⁴⁾が、本めつき液の補正では、分析元素も補正し、繰り返し演算する方法を採用した。

補正式は次式で表され、補正はマトリックス効果の影響が大きく、それらの蛍光X線強度の測定が容易な Ni²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, SO₄²⁻ について行つた。

$$w_i = R_i (1 + \sum_j M_{ij} \cdot w_j) \cdot I_i + \epsilon_i \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで、

w_i : 分析イオンの濃度 (g/l)

I_i : 分析イオンの蛍光X線強度

R_i : 係数

M_{ij} : 補正係数 (M_{ii} も含む)

ϵ_i : 誤差補正係数

w_j : イオンの濃度 (Ni²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, SO₄²⁻) (g/l)

R_i, M_{ij}, ϵ_i の値については標準試料を用い、それぞれの標準試料のイオン濃度と蛍光X線の測定強度とから多重回帰により算出した。

未知試料の分析は繰り返し計算により行つた。全イオン濃度について、

$$w_i^1 = R_i \cdot T_i + \epsilon_i$$

を求め (w_i¹ の 1 および以下の w_iⁿ, w_jⁿ の数字 n は計算回数を表す) 以下

$$w_i^2 = R_i \cdot (1 + \sum_j M_{ij} \cdot w_j^1) + \epsilon_i$$

$$\vdots$$

$$w_i^n = R_i (1 + \sum_j M_{ij} \cdot w_j^{n-1}) + \epsilon_i$$

と繰り返し計算を行い

$$\frac{w_i^n - w_i^{n-1}}{w_i^n} \geq 10^{-5}$$

になつたとき収束したとして計算を完了し、そのときの

w_i^* を分析値とした。

(2) 測定スペクトル線の分布およびバックグラウンド補正

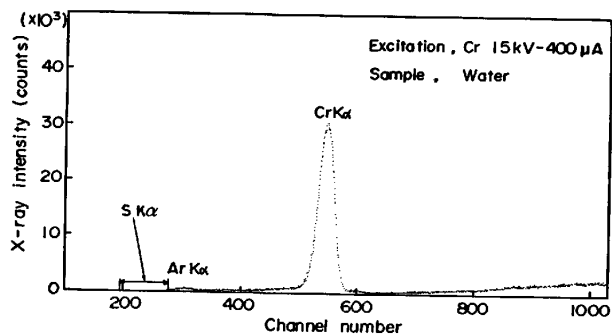


Fig. 7. Background X-ray spectrum by Cr target tube.

測定スペクトル線は S, Fe, Ni および Zn の蛍光 X 線であり、マルチチャンネルアナライザーにおけるそれぞれの蛍光 X 線測定の積分チャンネル範囲の決定およびバックグラウンド補正について調査した。

X 線管球からの散乱 X 線が測定スペクトルにおよぼす影響を試料に水を用いて調査した。Cr 管球の場合の SK_{α} (5.3730\AA , 2.31 keV) 測定におけるバックグラウンドは Fig. 7 に示すように空気中のアルゴン (0.93% 存在²³⁾) の蛍光 X 線 ArK_{α} (4.1928\AA , 2.96 keV) の影響が大きい。W 管球の場合のバックグラウンドは Fig. 8 に示すように WL_{α} ($\alpha_1: 1.4764\text{\AA}$, 8.40 keV , $\alpha_2: 1.4874\text{\AA}$, 8.34 keV), WL_{β} ($\beta_1: 1.2818\text{\AA}$, 9.67 keV , $\beta_2: 1.2446\text{\AA}$, 9.96 keV) の影響がそれぞれ、 ZnK_{α} (1.4365

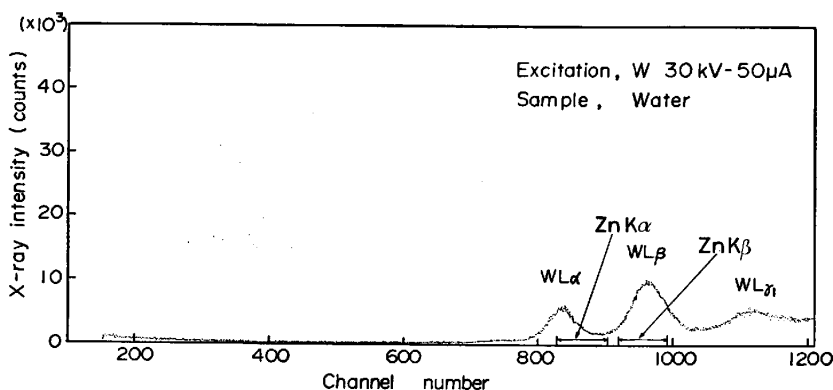


Fig. 8. Background X-ray spectrum by W target tube.

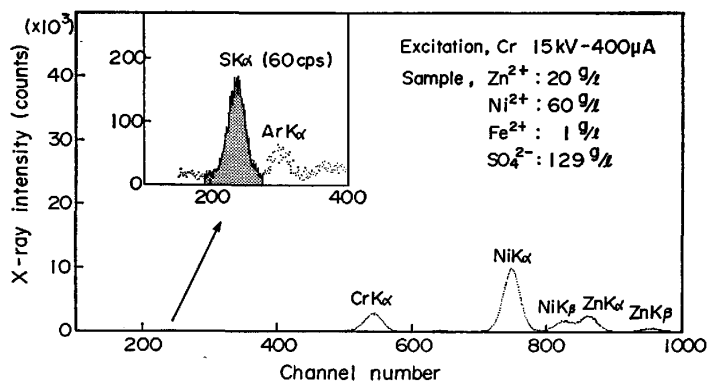


Fig. 9. X-ray spectrum by Cr target tube

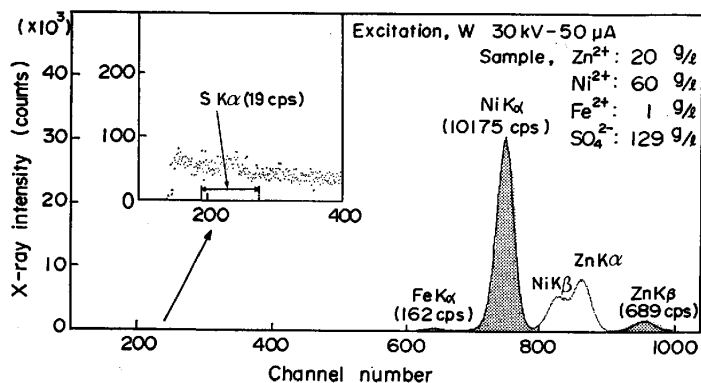


Fig. 10. X-ray spectrum by W target tube.

Å, 8.63 keV), ZnK β (1.2953Å, 9.57keV) に大きく現れている。

次に、めつき液のスペクトル分布を Cr 管球およびW管球について測定した結果を Fig. 9 および Fig. 10 にそれぞれ示す。これらの結果からも S の蛍光 X 線の励起には Cr 管球が有効であることがわかる。

S の蛍光 X 線強度 (I) としては、195~260 ch. の範囲の強度 (R) から 100~165 ch. の範囲の強度をバックグラウンド強度 (H) として引いた $I=R-H$ を用いた。Fe の蛍光 X 線強度は 610~675 ch., Ni の蛍光 X 線強度は 705~790 ch. の範囲を積分し、それぞれ K α 線を測定し、バックグラウンド補正は行っていない。Zn の蛍光 X 線強度については K α 線では NiK β 線の重なりの影響が大きいため、K β 線を用いた。920~1000 ch. の範囲の K β 線を測定し、その蛍光 X 線強度 (R) から WL β 線の重なりを引いた。WL β 線の重なりは、1050~1190 ch. の WL 線の強度 (H) を測定し、 $I=R-0.40 \times H$ の実験から求めた関係式から Zn の蛍光 X 線強度を算出した。

また、ドリフト補正法は次のように行つた。基準板の Fe, Ni, Zn および S の蛍光 X 線強度それぞれについて、検量線作成時に測定した強度 I_0^s と分析時の測定強度 I^s の比 k を求める。分析時のめつき液試料の測定強度 I と k の積 $kI (= I_0^s / I^s \cdot I)$ を補正強度として、ドリフト補正を行つた。

(3) 検量線の作成

検量線 (回帰式) の作成に用いためつき液の標準試料を Table 1 に、それらの試料のバックグラウンド補正後の測定強度を Table 2 に示す。めつき液標準試料の測定強度から (6) 式の繰り返し計算により分析値を求めた。 R_i , M_{ij} , ϵ_j のそれぞれの値を Table 3 に示す。また、の正確度 σ_d は Zn $^{2+}$, Ni $^{2+}$, SO $_4^{2-}$, Fe $^{2+}$ につ

Table 1. Standard sample (g/l).

Sample No.	Zn $^{2+}$	Ni $^{2+}$	SO $_4^{2-}$	Fe $^{2+}$	Na $^+$
1	25.0	0.0	36.8	0.0	0.0
2	0.0	5.0	8.2	0.0	0.0
3	0.0	20.0	32.7	0.0	0.0
4	0.0	40.0	65.4	0.0	0.0
5	0.0	80.0	130.9	0.0	0.0
6	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
7	0.0	0.0	105.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	200.0	0.0	0.0
9	10.0	20.0	62.5	1.0	6.4
10	20.0	40.0	125.0	2.0	12.8
11	40.0	80.0	250.0	4.0	25.6
12	0.0	0.0	0.9	0.5	0.0
13	0.0	0.0	3.4	2.0	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	10.0	10.0	32.4	0.8	0.0
16	20.0	20.0	64.7	1.5	0.0
17	40.0	40.0	129.4	3.0	0.0
18	2.0	20.0	36.8	0.3	0.0
19	5.0	40.0	73.7	0.5	0.0
20	10.0	80.0	147.3	1.0	0.0

Table 2. Fluorescent X-ray intensity (cps).

Sample No.	ZnK β	NiK α	SK α	FeK α
1	677.63	38.42	19.46	14.17
2	-0.49	368.06	2.92	13.52
3	2.12	1795.95	17.00	14.04
4	3.09	2846.35	34.69	15.23
5	2.62	4040.77	60.11	17.08
6	-0.12	15.53	54.95	10.90
7	-0.31	13.68	76.61	10.93
8	-0.03	12.78	94.01	9.90
9	183.86	1591.72	33.53	47.15
10	231.05	2316.67	58.58	67.32
11	265.66	3005.45	94.03	91.29
12	-0.97	18.60	-1.41	37.74
13	-0.63	25.47	0.76	114.09
14	-1.42	15.79	-2.49	13.07
15	247.71	982.47	18.47	49.52
16	341.26	1581.70	35.07	77.38
17	420.31	2273.64	59.24	110.95
18	54.92	1802.02	21.00	25.98
19	71.41	2782.97	39.73	36.39
20	84.74	3907.69	66.08	49.24

Note: Background correction is done in intensity of ZnK β and SK α fluorescent X-ray.

Table 3. Regression coefficient.

i \ j	M $_{ij}$				R $_i$	ϵ_i
	Zn $^{2+}$	Ni $^{2+}$	SO $_4^{2-}$	Fe $^{2+}$		
Zn $^{2+}$	0.0143	0.0363	0.0080	0.0654	5.98	-0.045
Ni $^{2+}$	0.0055	0.0024	0.0093	-0.1257	2.51	-0.260
SO $_4^{2-}$	0.0033	0.0021	0.0022	-0.0094	1.36	3.310
Fe $^{2+}$	-0.0092	-0.0102	0.0100	0.0414	1.76	-0.362

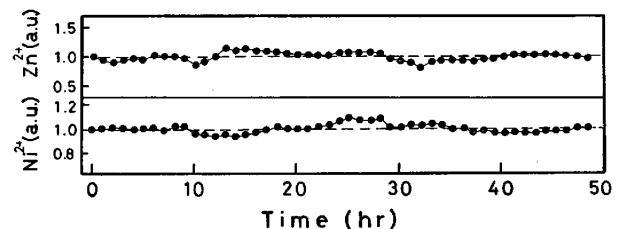


Fig. 11. Example of analysis result of the concentration of Ni $^{2+}$ and Zn $^{2+}$ at the production of Ni-Zn electroplated steel sheet. (a. u.) : arbitrary unit.

いて、それぞれ 0.12, 0.30, 1.24, 0.11 g/l であつた。

4.2 分析結果

めつき製造時、めつき槽からめつき液をオンライン分析計に連続的に供給した状態での分析例を Fig. 11 に示す。Ni-Zn 電気めつき鋼板の製造にあつては、Ni $^{2+}$ と Zn $^{2+}$ 濃度について金属イオンを供給し、制御しているが、目標濃度に良く制御されている。このときの正確さは Zn $^{2+}$, Ni $^{2+}$ について、それぞれ、0.48 g/l, 0.77 g/l と良好な結果であつた。

本オンライン分析計は純亜鉛めつきにも適用し、製造ラインで管理分析計として、完全無人化、24 時間連続

運転で稼動している。

5. 結 言

Ni-Zn 電気めつき鋼板の製造におけるめつき濃度の制御を目的とした蛍光X線分析方式によるオンラインの管理分析計を開発した。結果は次のとおりである。

(1) オンライン管理分析計は試料採取系と分析装置とから構成され、めつきラインのめつき槽からめつき液を分析装置に供給し、分析を行う。この一連の操作は、完全無人で24時間連続して行える。

(2) 測定方式は、エネルギー分散型の蛍光X線分析方式とした。 Mi^{2+} 、 Zn^{2+} の定量については、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 濃度の補正を行った。エネルギー分散型ではSの蛍光X線強度を容易に測定できる。

(3) 励起源としては、感度を上げる目的からNi、Zn、Feの蛍光X線強度はW管球、Sの蛍光X線強度はCr管球を用いた。このときのX線発生装置はW管球とCr管球の2種類から構成され、管球の自動切り換えが可能である。

(4) 本分析計は純亜鉛めつき液にも適用し、製造ラインで管理分析計として、順調に稼動している。

文 献

- 1) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 771
- 2) 保母芳彦, 中原秀翼, 柳川欽也, 芝下寿男, 渋谷敦義, 栗本樹夫: 鉄と鋼, 67 (1981), S975
- 3) 松本龍太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市, 川瀬平久: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1614
- 4) 松本龍太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1780

- 5) 松本龍太郎, 山口直治, 小野昭敏: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 539
- 6) 藤野允克, 松本義朗, 渋谷敦義: 鉄と鋼, 65 (1979), S991
- 7) 藤井昭明, 井内秀典: 東洋鋼板, 24 (1979), p. 53
- 8) 高橋 昭, 小西英文: 連続分析と計装, 機器分析実験法講座 (1963), p. 21 [オーム社]
- 9) 富田堅二, 岡田豊明, 阿部制彦: X線分析の進歩, 1 (1969), p. 9 [サイエンスプレス]
- 10) E.P. Bertin: Advances in X-ray Analysis, 11 (1968), p. 1
- 11) 渋谷陽子, 西山英輔, 柳ヶ瀬健次郎: 分析化学, 16 (1967), p. 173
- 12) W.R. KILEY and R.W. DEICHERT: Advances in X-ray Analysis, 6 (1962), p. 429
- 13) W.G. MOFFAT and R. CARSON: Advances in X-ray Analysis, 8 (1964), p. 204
- 14) 浅田栄一, 松田正治: 分析化学, 15 (1966), p. 1104
- 15) たとえば, 渡辺俊雄: 第61・62回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 47
- 16) 石島博史, 山崎邦夫: X線分析の進歩, 3 (1971), p. 233 [サイエンスプレス]
- 17) たとえば, W. C. CAMPBELL: Analyst, 104 (1979), p. 177
- 18) 長谷川恵之, 梶川正雄, 岡本伸和: 分析化学, 13 (1964), p. 93
- 19) L.S. BIRKS: Electron Probe Microanalysis (1963) [Interscience Publishers, New York]
- 20) 鉄鋼の工業けい光X線分析方法 (けい光X線分析分科会編) (1973) [日本鉄鋼協会]
- 21) R. JENKINS: Advances in X-ray Analysis, 19 (1976), p. 1
- 22) P. FRIGIER, F. ROSSI, and R. TRUCCO: Spectrochimica Acta, 35B (1980), p. 351
- 23) たとえば, 古賀逸策: 基礎工学必携 (1964), p. 287 [東京大学出版会]