

## 討37 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析によるめっき液類のオンライン分析

川崎製鉄㈱ 千葉製鉄所 ○近藤 喜代太, 柴崎 豊作  
岩沼 克彦, 木村 篤光, 増野 豊彦, 斉敷 正晴, 関口 秀明

### 1. 緒 言

めっき液類の工程管理分析は、従来、物理的または化学的な測定方法が主として用いられていた。例えば、比重、導電率、イオン電極、イオンクロマトグラフ、吸光光度、中和・酸化還元・電位差滴定等のそれぞれの特長を生かした方法が活用されてきた。ところが近年、品質およびコスト面からのめっき液類の濃度の厳しい管理が必要となった。したがって、より迅速に効率よく分析しなければならなくなった。また、液類の組成構成や濃度の基準についても改変が早くなっており、これについても即応できることが必要である。

めっき液類の主要組成の分析に物理的、化学的手法を用いると、通常は最低5種類の装置を設置しなければ十分な対応ができない。これらの装置を用いて現在要求されている自動測定化と、さらにはラインコンピュータへ接続して、液類の組成自動制御システムを達成するには、幅広い技術を必要とする上に複雑なシステムになってしまう。したがって、単一機種で対処できるのが最も理想的であるが、そのオンライン分析の例は少なく、蛍光X線分析装置を用いた方法が1~2見られる。一例として「Ni-Zn電気めっき鋼板の製造における、めっき液濃度の制御を目的とした完全無人のオンラインコントロール」<sup>D</sup>が報告されている。

われわれは、めっき液類の測定対象物およびその濃度範囲から判断して、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP)をオンライン分析装置とすることが最も適切であると判断して、新設のラインへ導入した。特に製鉄所においては、高純度のArガスを工場配管のガスに依存できることが、本装置の価値を一層高める。

ICPは、ダイナミックな定量範囲を有し、特に微量域の定量には、他の装置と比較して1桁以上低い濃度が定量出来るとともに、共存元素の影響も著しく少ないことに特長がある。また、測定対象元素も多く、耐久性、安全性、作業性、処理能力およびランニングコスト等においても優れている。しかし、反面、設備費(専用の分析室も必要)が高く、各浴から液を分析室まで導入する配管を必要とする。第2の問題は、各浴とも液の濃度がICPの最適な定量濃度範囲の10~100倍もの高濃度溶液であり、これを直接定量できるICPを開発するか、溶液の自動希釈装置を開発しなければならない。前者の開発には、明確な目的がたたないために、後者の高精度で長期間安定な運転ができる希釈装置を開発することにした。第3の問題は、ネブライザーの構造上から、測定中に僅かの微細な固形物の混入も許されないが、現実の浴類の液には、多量の固形物が混入していることである。

後の2つの問題を解決した希釈装置を開発すれば、オンライン分析装置としての問題は、ほぼ解決したことになる。それには、この希釈装置に要求される希釈率の再現精度として、CV<1.9%を目標に設計する必要がある。即ち、ICP自身の精度は、<0.5%を十分にクリアーするために、総合システムとしての目標である<2.0%を達成することになる。

### 2. ICPの仕様

ICPの分光器は、モノクロメータ方式の方が価格および予測しなかった元素の定量等では有利であるが、要求されている測定頻度が高くて処理できない。もし、処理量を減らしても、耐久性や精度

の低下は明白であり、マルチチャンネル方式を導入した。その主な仕様を次に示す。

(1) 分光器 (JY-48P)

- a. 光学系 — パッシェルンゲ型, 焦点距離 1 m ポリクロメータ
- b. 分光器内 — 真空式, 器外のシールは  $N_2$  ガスフロー
- c. 回折格子 — マスターホログラフィック 2160本/mm, 逆分散  $0.46\text{nm/mm}$ , 波長測定範囲 175 ~ 492 nm
- d. 設定元素と測定波長

- ① C — 193.09nm    ② Si — 251.61nm    ③ S — 180.73nm    ④ Cr — 267.72nm
- ⑤ Fe — 259.94nm    ⑥ Ni — 231.60nm    ⑦ Sn — 189.98nm    ⑧ Y — 371.03nm
- ⑨ Na — 589.59nm (ツェルニ・ターナ型, 焦点距離 0.5 m, 波長走査式モノクロメータ)

(2) 高周波電源 (HFR-2500) 最大出力 2.5 kW, オートパワーコントロール

(3) 操作盤 工程のフロー表示と各液の測定間隔の設定

(4) 保護・安全・警報機能と計算機 (詳細は 4 項参照)

(5) ネブライザー 高耐圧クロスフロー型, 定流量溶液注入方式

3. オンライン分析計の構成とその機能

Fig.1 は、全システムの構成図であり、各部の機能についてその概要について述べる。図の左上部のラインバスと下方にあるサーキュレーションタンク間を液は常時循環している。このパイプより分岐した分析用のサーキュレーションパイプは、分析室経由でも大量に循環させている。 $V_{1s}$ ,  $V_{1s'}$  の液圧差では、希しゃく装置へ導入するに必要な圧力がないため、ポンプで昇圧して希しゃく装置へ注入している。注入された極一部の液がサンプリングバルブを経由して系外に排出されているが、残りの大部分の液は、再び元のラインへ戻している。そこへ測定信号が入るとサンプリングバルブが

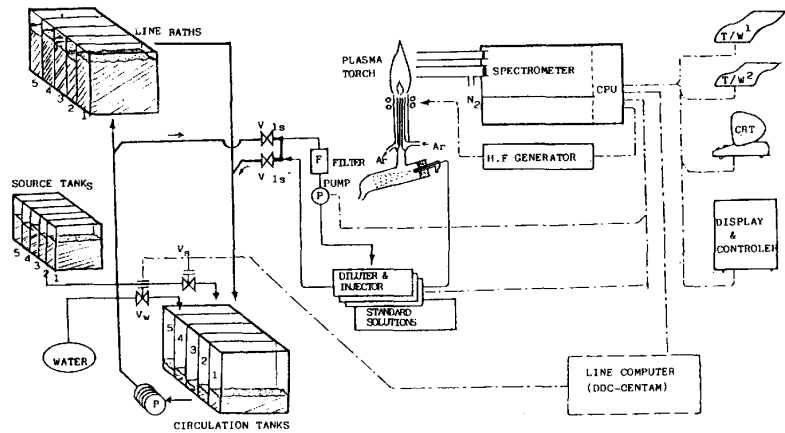


Fig.1 Schematic representation of the online analyzer for ICP

一回転してサンプルの一定量が分取される。分取されたサンプリングバルブは、予め動作回数が指定された精密ポンプにより送り出された定量の水で、混合セル内に完全に流し込まれる。混合セルには、更に一定量のイットリウム (Y) 標準溶液が追加されてからよく混合される。次に混合セル内の希しゃく液は、定流量ポンプにより ICP のネブライザーへ送られ、各元素の濃度が測定される。測定結果は、CRT およびタイプライターへアウトプットされるとともに、異常値でないことを計算機で判断後、ラインコンピュータへアナログ値として送られる。ラインコンピュータは、該当する原液タンクまたは水のバルブを開いて、液の各元素の濃度を自動的にコントロールする。なお、希しゃく装置には、10種類までの標準溶液がおかれていて、プログラムに従って、自動的に分析計の校正やチェック分析が行われる。

#### 4. 分析システムの構成と安全対策

Fig.2は、分析システムのダイアグラムであり、オンラインシステムとしては、規模の大きなシステムである。即ち、30余個におよぶ多段弁や動作回数の指定を必要とする10個の精密ポンプの制御、各液の分析時間の指令や、各種ステップ毎のタイミグ時間の管理、さらには、数十個におよぶ液面計、圧力計および弁類の動作位置を検知して、その対処をしなければならない。事故や安全対策についての主な項目を次に示す。

- a. ICPの冷却水不足
- b. Ar, Naの圧力異常
- c. 冷却ファンの機能低下
- d. 高電圧部の放電
- e. 高周波電源のオーバロード
- f. トーチ部の過熱
- g. 地震時の自動停止
- h. プラズマ消滅
- i. バルブおよびポンプ類の動作異常
- j. 高周波電源および計算機の異常

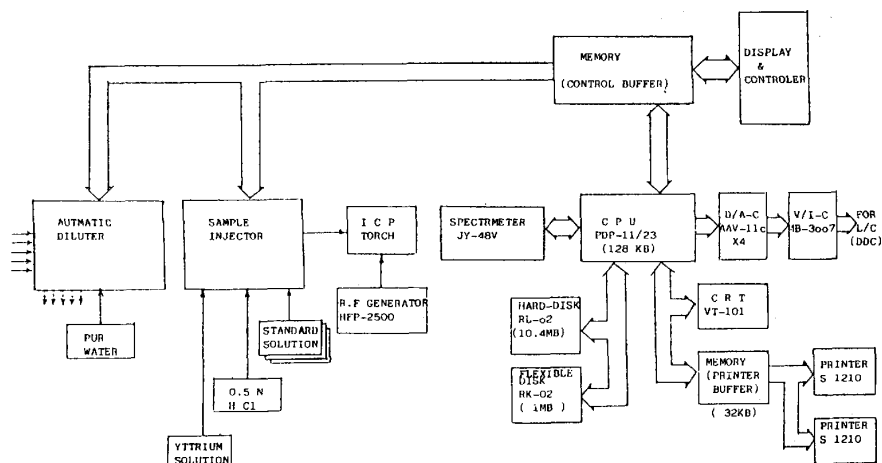


Fig.2 Block diagram of the computer system

以上の検知と、その対策と処置を行わせるとともに、ラインコンピューターへも異常情報を送る。

#### 5. 精度の調査

このシステムで測定精度を決めるのは、送液に使用しているレシプロ型の精密ポンプとその使用方法にある。ポンプは、各系統に共通するものが4個と、系統毎に3個(3×5系統)あるが、精度を決めるものは、共通に使用する3個と、系統別の各1個である。そこで、ポンプ単独でその吐出量の繰返し精度を調査したところ、CV<0.1%の精度であることを確認した。

次に、ICPへ液の導入する方法として、定流量の注入方法をとっており、一般的なネブライザー自身による自然吸入方式に比べて、精度上不利な設計となっているところがある。この部分について分析計を含めた精度を調べた結果、高濃度元素でCV<0.5%，低濃度元素で<1.0%であった。全システムとしての精度も<2.0%を十分クリアしていた。また、実工程のプレート液(CrO<sub>3</sub> 180g/ℓ)のCrについて、連続30時間にわたって30分毎に分析した結果もCV=1.8%の変動におさまっていた。

#### 6. その他

##### (1) 高圧型ネブライザー

ICPの供給液としては、<10 g/ℓを目標としているが、塩の析出と思われるネブライザーの詰りが時々おこる。希釈率を上げると、精度の低下や希釈時間が長くなるために、高圧型ネブライザー(クロスフロー式でPt-Rh製パイプ、テフロン、ステンレス鋼からなる)を使用したところ、ネブライザーの詰りは殆どなくなった。

##### (2) フィルター

加圧装置のフィルターは、約1ℓの容量があり、ラインの液を常時 300ml/min の速さで流しているが、アルカリ洗浄液とピッキング液は、固形分が非常に多くて、2日間でフィルターが詰り、ろ材の交換が必要であった。他の液と同様に、せめて7日間程度は使用できるように改善しなければならない。また、フィルターの容量が大きいため、前液の置換にどれ程の時間を必要とするか調査したところ、測定値に影響を及ぼさない(1.5%残存)置換時間は15分間であった。したがって、4回/時以上に測定頻度を上げて、ラインの液の管理精度向上にはつながらない。

### (3) 内部標準法

ICPの分析では、Yを内標準元素としてよく用いられているが、今回の調査では、分析精度の向上する元素と逆に精度を悪くする元素があるが、全般的に見ればやや向上している。また、内標準元素を添加しておけば、その測定強度が装置の異常を判断するときに大きく役立った。

## 7. 結 言

めっき液類のオンライン分析装置としてICPは、定量対象元素や、その定量濃度範囲が広く、最適な装置と言える。しかし、各液類ともにICPへそのままの状態では供給できないために10~30倍程度に希釈して供給しなければならない。したがって、ICPによるオンライン分析装置の良否の決め手となるのは、サンプリング装置と希釈装置にあると言える。

本装置は、当初予定していた内容よりも、遙かに複雑なものとなってしまった。今後は、総てのめっき液類等に共通する標準的な、サンプリングおよび希釈装置の研究を進めなければならない。特に固形分の簡便な除去方法についての開発が必要である。

その他の課題として、ICPでは、直接定量不能なF, Clやイオン価の異なる元素の分別定量を、特殊な自動前処理装置の研究で定量可能とすることが残されている。

## 文 献

- 1) 藤野允克, 松本義朗, 渋谷敦義, 中原秀翼, 中瀬郁夫, 小泉昭宏: 鉄と鋼, 69 (1983) P.1510