

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ 環境分析

March 1995 ■ No.10

---

## 微量炭素・硫黄分析装置 EMIA-800シリーズ

Trace Carbon/Sulfur Analyzer EMIA-800 Series

谷本正博

Masahiro TANIMOTO

(Pages 93-98)

---

株式会社 堀場製作所



# 微量炭素・硫黄分析装置 EMIA-800シリーズ

## Trace Carbon/Sulfur Analyzer EMIA-800 Series

谷本 正博  
Masahiro TANIMOTO

### 【要旨】

近年、工業技術の進歩は目覚ましく、鉄鋼をはじめとしてあらゆる分野で各種の材料特性に対する要求がますます複雑、かつ高度化してきている。また、それらを支えている分析・計測技術の進歩にも著しいものがある。

現在、鉄鋼中の炭素・硫黄分析には、燃焼-赤外吸収法が日常の管理分析に最も広く使われているが、最近、分析装置の高感度、高精度、高速応答に加えて分析データの解析技術や省力化に対しても新たな要求がでてきている。

今回、開発・製品化した炭素・硫黄分析装置EMIA-800シリーズは、これらの要求に対応できる各種の機能を新たに搭載し、さまざまな分析要求に対応できる。本稿では、EMIA-800の概要と装置の特長などについて紹介する。

### Abstract

Recent advances in technology have led to increasingly complex and higher demands being placed on the physical properties of steel and other materials. Considerable advances have also been made in the area of analytical and measurement technologies that support these technical fields. At present, the Combustion-NIR Absorption Method is most frequently used for the daily management and analysis of carbon and sulfur in steel. However, new demands are being placed on analyzers—higher sensitivity, higher precision, faster response, improved analysis of results and labor-saving. HORIBA has developed the EMIA-800 series of trace carbon/sulfur analyzer. The EMIA-800 series incorporates new features that respond to these demands, allowing analysis in a wider range of fields. This paper describes an outline of the EMIA-800 series and introduces the features of the analyzer.

## 1. はじめに

当社の炭素・硫黄分析装置は、1980年に発売したEMIA-1200が最初の製品であり、その後3000、500シリーズを経て、今回の800シリーズで第4世代目を迎える。この間、多くの分野で導入いただき、さまざまな要望やご指導の中から得られた貴重な情報をもとに各種の改良を重ねて現在に至っている。

本装置は、主に研究開発や品質管理の目的で使用されるため、当初より高感度化・高精度化を製品開発の基本ベースにしている。近年、鉄鋼業界の国際競争力の強化のために生産コストの低減化への課題がこれに加わり、分析装置についても高精度と同時に省力化への要求が高まった。当社では、これに応じて装置の自動化対応に積極的に取り組み、鉄鋼メーカー各社のオンライン分析の構築のお手伝いをしてきた。

一方、最近では素材の一層の高品質化のために、不純物の低減化や極微量成分のコントロールがより重要になってきた。このため材料特性の把握や品質管理の断面で、解析や改良に必要な分析技術に対する要求が急速に高まりつつある。とくに、さらなる分析精度の向上に加えて、試料成分の組成中の個別情報を得る、いわゆる形態別分析の充実化、さらにはこれらを活用した迅速分析への要求が高まっており、これらの傾向は鉄鋼分野以外にも広がりつつある。

EMIA-800シリーズでは、従来機種の基本性能のさらなる向上に加えて、今回、試料に応じた最適な燃焼条件を設定するため、新たに燃焼過程で有効な電力や温度を任意に変えられる燃焼コントロール機能を搭載した。この機能は、精度向上のほかに形態別分析にも応用できる。また、今回開発したグラフィックデータ処理機能(オプション)と組み合わせることによって各種の解析作業を支援できる。

以下に本装置の測定原理と主な機能について述べる。

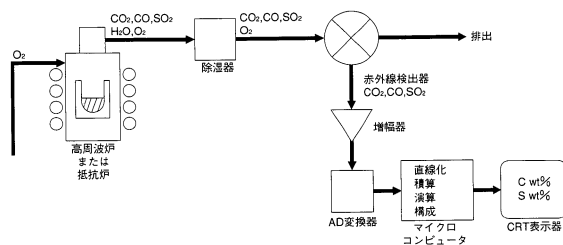


図1 EMIA-820のフローダイアグラム  
EMIA-820 flow diagram

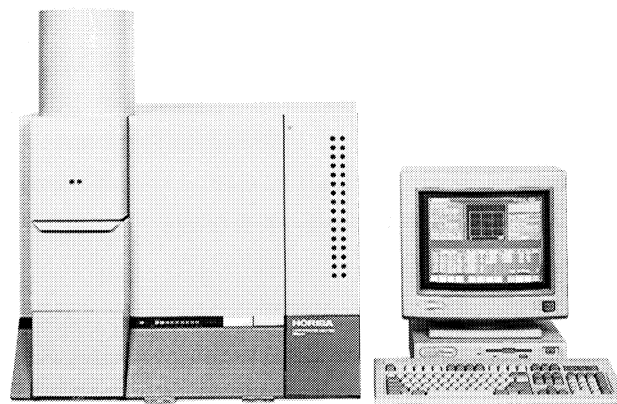


図2 EMIA-820  
EMIA-820

## 2. 測定原理

EMIA-800のフローダイアグラムの概要を図1に示した。酸素気流中で試料を高周波誘導または管状電気抵抗炉で加熱し酸化反応させると、試料中に含まれるCはCO<sub>2</sub>と一部COに、SはSO<sub>2</sub>に、HはH<sub>2</sub>Oに変換される。このうちH<sub>2</sub>Oは試薬(過塩素酸マグネシウム)により除湿し、酸素ガス中のCO<sub>2</sub>、CO、SO<sub>2</sub>は定流量に制御した後、赤外線検出器に導入する。ここで検出された出力は、CPUにより瞬時流量・濃度・積算値などを演算し試料重量にて割算し、WT PPMまたはWT%で最終結果として分析表示される。

### 3. 構成

装置の外観(EMIA-820)を(図2)に示す。分析部ユニットと専用パソコンを基本構成として、これに天秤とプリンターを組み合わせている。分析部ユニットは検出器と試料燃焼炉を一体化して装置の小型化と分析操作の容易化をはかり省スペースと保守性を高めている。

EMIA-800シリーズは、試料の燃焼方法により高周波誘導加熱方式(EMIA-820)と電気抵抗炉加熱方式(EMIA-810)の2機種をそろえており、分析対象や用途に応じて、それぞれの方式の特長を生かした機種の選択ができる。

一方、外部出力(RS-232C)を装備して周辺の関連機器との接続が可能でシステム製品としても対応できる。また、ガスフローにおいても可能な限りシンプル化をはかり、特に、日常保守に関わる試薬や部品は極力減らすように配慮した。このほかに、オートクリーニング機構(オプション)や各種の安全機構も充実させて実用面での性能向上を図った。表1にEMIA-820の主な仕様を示す。

測定原理	酸素気流中燃焼-赤外線吸収
測定範囲	炭素 0~6wt%, 硫黄 0~1wt% ※試料重量を基準重量より減らす事により、範囲拡大可能
焼却炉	高周波18MHz±2MHz、陽極出力2.3W、プレート電流任意可変(〜500mA)
精度	炭素 $\sigma_{rel} \leq 0.0001wt\%$ , または CV $\leq 0.5\%$ のうちいずれか大きい方 硫黄 $\sigma_{rel} \leq 0.0001wt\%$ , または CV $\leq 0.75\%$ のうちいずれか大きい方
読取感度	0.00001wt% (ただし0.000001~0.0001wt%選択可)
校正	・多点校正、1点校正可能 ・校正式5本メモリー ・分析データ転写機能
寸法	本体 W680×H570(最大778)×D670mm
電源	・電圧 AC200,220,230,240V(本体) AC100,115V(日本国内のみ) ・周波数 50,60Hz ・電力 5KVA(最大)
ガス	・O <sub>2</sub> 0.3MPa ・駆動ガス 0.35MPa

表1 EMIA-820の主な仕様  
EMIA-820 specifications

### 4. 特長

#### 4.1 操作性

EMIA-800シリーズは、32ビットCPUと240Mbのハードディスクを搭載し、高速演算とマルチタスク機能により、分析中に抽出カーブの表示処理や次の分析条件の入力作業が並行して実行できる。また表示機能として14インチのカラーCRTを採用して情報密度を高めた。

基本表示画面を図3に示す。画面を機能別に分割し、測定結果の表示、抽出カーブの表示、測定条件表示、測定終了サンプルデータ/測定予定サンプルの一覧表示の4つのエリアに分けて必要な情報を一目で確認できる。なお、これらの表示は日本語または英語での選択が可能である。

また、ハード面においては、普段使用頻度の高いスイッチ類を分析部ユニットに配置したほか、電気抵抗炉タイプの炉の開閉を、高周波タイプと同様に自動化させるなど、操作性の向上を図った。

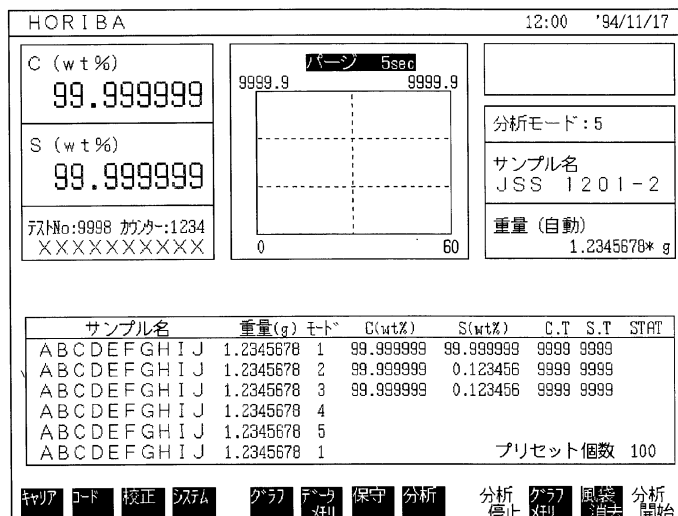


図3 EMIA-820の表示画面例  
Example of EMIA-820 display

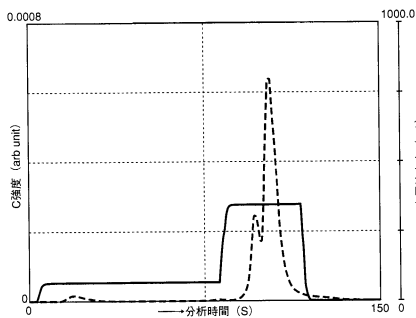


図4 鉄鋼標準サンプルの測定例  
Measurement example of standard steel sample

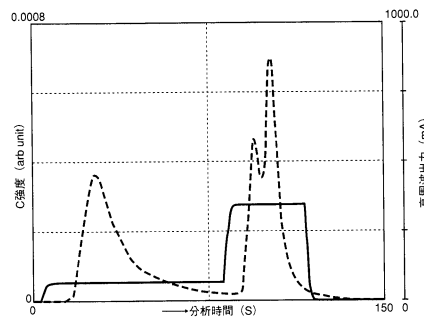


図5 表面汚染したサンプルの測定例  
Measurement example of surface-contaminated sample

## 4.2 燃焼コントロール

高周波燃焼炉と電気抵抗炉の燃焼方式にはそれぞれ特徴があり、一般的には前者は、高い燃焼温度が得られるため様々な組成の試料が分析対象になる。一方、比較的低温でゆっくり燃焼させたい試料に対しては、穏やかな燃焼が可能でダストの発生量も少ない後者の方式が推奨されてきた。新製品では、これらの特長をベースとして、さらに新しい機能を追加した。以下にその概要について述べる。

高周波方式の燃焼状態は、助燃剤の種類や分析試料の組成に左右されやすいが、従来は、燃焼状態を積極的に制御する機能は十分ではなかった。今回、各種試料毎の最適な燃焼条件や、燃焼時のダスト発生を低減化など、目的に応じた燃焼条件を事前にプログラムすることが可能になった。これにより高周波パワーを連続的(50~500mA)にコントロールすることができ、最適な燃焼条件が設定できる。

図4に鉄鋼標準サンプル(JSS-200-11)のEMIA-820での測定例を示す。これは、燃焼条件を2段階で設定したものであるが、最初の設定(60mA)領域で付着炭素と思われる前ピークが検出され、2段階目(350mA)で内部炭素のピークが検出されている。

図5ではこれを顕著に表すため、表面を故意に汚染させた試料を測定した例であり、初段のピーク(表面汚染分)が大きく現れ表面成分と内部の成分が確実に分離されていることが分かる。この機能は、従来から難しいとされていた高周波方式での形態別分析に応用できる可能性を示している。

表2に本機能を使った分析例を示す。従来、高周波燃焼方式では硫黄の0.1%付近のサンプルでは、ダストの発生が多く、燃焼によって発生するSO<sub>2</sub>ガスを吸着する現象によりCV=1%程度の精度であった。しかし、EMIA-820に搭載した高周波出力コントロールを用いることにより、ダスト発生量を極力減少させた。この結果、表にあるようにCV=0.4%以下を達成することができた。

一方、精度に関わる要因としては他に試料取り扱い、標準試料のばらつき、装置使用環境等に左右されることもある。高精度分析を行うためには、これらの諸点にも十分な配慮が必要である。

電気抵抗炉についても、従来の単純な温度設定から今回、昇温プログラム機能を付加しその応用範囲をさらに広げた。この機能の特長は、昇温機能が実行中であっても外部から任意にその温度を維持できることである。これは、抽出状態を確認しながら測定する時に有効な機能である。なお、一回の分析サイクルが終了すると昇温も自動的に解除され初期の設定に戻るが、本来、電気抵抗炉は断熱効果が高く炉の冷却には時間を要するので、ガスによる強制冷却キット(オプション)を使用することによって冷却時間の短縮が図れる。

	C % (m/m)	$\sigma_{n-1}/CV$	S % (m/m)	$\sigma_{n-1}/CV$
JSS 003-3	0.001146	0.000032	.....	.....
JSS 155-11	0.04572	0.1294	0.005965	0.000063
JSS 153-8	0.21978	0.4726	.....	.....
JSS 066-3	0.83664	0.4828	0.009975	0.000078
HSS 7	0.81142	0.2223	.....	CV 0.3665
HSS 9	.....	.....	0.090901	.....
HSS 245-3	.....	.....	0.005089	0.000079

表2 EMIA-820による鉄鋼試料分析結果  
Analysis results of steel sample by EMIA-800

## 4.3 データ処理

一般に、分析中のデータは時事刻々と変化しており、最終結果だけでは不十分で、途中経過をみながら最適条件の判断をする場合が少なくない。EMIA-800シリーズでは新製品は、分析中の瞬時データである抽出波形をリアルタイムでカラーCRTに表示して、分析者に確実な情報をより速く提供することができる。

以下に主要な機能を述べる。

### (1) 区間処理機能

分析の結果、得られたデータは、任意の区間ごとに処理しそれぞれの値を求めることができる。これは燃焼温度の差による組成の分離定量を行う場合に有効な機能となる。

## (2) コンペアー機能

2つのデータを重ね合わせてその差分を処理する。これは同一の分析条件で測定した2つの異なる試料のデータを比べ、その違いを比較検討したり、その差を求めたい場合に効果が高い。これらの機能は、単独でも十分な効果を発揮してデータの解析を支援できるが、4.2項の燃焼コントロール機能と組み合わせて使用することで、より効果の高い解析が期待できる。

## 4.4 検出器

燃焼ガス中に含まれる各ガス成分は、赤外線検出器に導入される。図6に非分散形赤外線検出器の原理図を示す。光源から放射された赤外線は、一定周期で光を断続する回転チョッパーを通過し両端を窓板で封じられたガスセルを経た後に、光学フィルタを通りセンサに到達する。センサは光の到達量に応じたアナログ信号を出力し、プリアンプで増幅され、AD変換されてCPUに送られ演算処理される。

セル内にキャリアガス(O<sub>2</sub>)のみが流入した場合には、ガスセルを通過する赤外線は吸収されないが、目的成分ガス(SO<sub>2</sub>,CO,CO<sub>2</sub>)が流入した場合には、その量に応じて赤外線の吸収が起こり、結果的にガスセルを通過する赤外線の量が減少する。通過した赤外線は目的成分の特定吸収波長を選択的に通過させる光学フィルタを通して検出器に到達するため、目的成分のみが検出されることになる。

EMIA-800では、CO,CO<sub>2</sub>,SO<sub>2</sub>の各成分ガスを直接測定する3成分の赤外センサを内蔵させた専用ベンチを搭載している。なお、ベンチやアンプなどの主要部品は、周囲の外乱影響から保護するため、精密に制御された恒温槽に収納している。また、流量や温度などの変動要因を常時モニタして、リアルタイムでのフィードバック処理を行い、分析値の安定化を図っている。

## 4.5 各種規制・PLへの対応

近年、世界的に環境問題と人に優しい製品への関心が高まるなかで、電磁波障害や製造物責任(PL)の問題が大きくクローズアップされはじめている。

EMIA-820は高周波電源を搭載しており、国内においては電波管理局への届出が義務付けられている。本装置では設計段階から十分な漏洩防止対策を盛り込んでおり、米国連邦通信委員会(FCC)レベルの規制もクリアしている。

一方機器の使用に際しても、安全性は十分配慮されなければならない。現状では、分析機器は一定の取り扱い教育を受けた人によって操作される場合が多いが、近い将来、誰もが気軽にこれらの装置に触れる機会が多くなるものと思われる。EMIA-820では、可動部である炉の昇降部分にセンサを設けて、一定以上の負荷がかかった場合には、直ちに炉の上昇を止めて指詰めなどの事故を未然に防ぐなど安全には十分な配慮をしている。

## 5. おわりに

炭素・硫黄分析装置は、これまで主に鉄鋼関連を中心に広く普及してきたが、最近では、非鉄・新素材・セラミックスなどのさまざまな分野で普及しはじめている。また、現場の品質管理から研究開発用途まで幅広く使われており、製品に対する要求も高度でかつ多様化している。

EMIA-800シリーズは、性能面と機能面の両方の向上を行い、これらの要求に

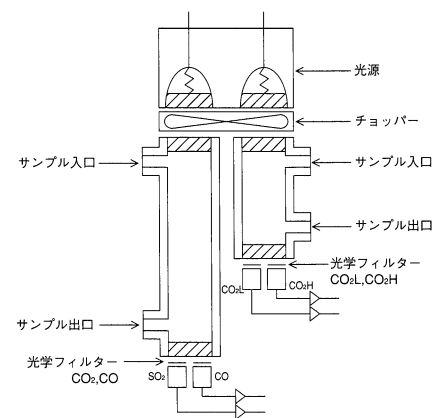


図6 非分散形赤外線検出器の測定原理  
Principle of measurement of non-dispersive infra-red detector

お応えできるものと考えている。今後は、お客様からのご指導をいただきながら、より多くの分野に応用、展開を図っていきたい。

参考文献

- 1) 山田 毅, 金属, 臨時増刊号, p.108 (1988).
- 2) 製品カタログ HRA-8724A (1994).



谷本 正博

Masahiro TANIMOTO

理化学開発部 課長

1972年入社

素材分析関連の製品開発に従事





