


Selected Article
一般論文

固体中炭素・硫黄分析装置 EMIA-V シリーズ
The EMIA-V Series Carbon and Sulfur Analyzers

駒谷 慎太郎

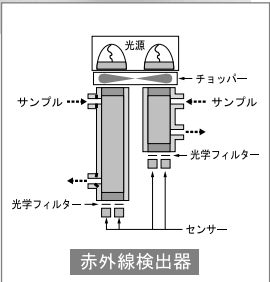


EMIA-920V

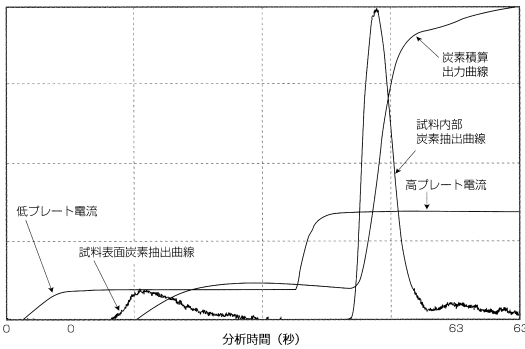
分析フロー

```

    graph LR
      A[酸素ポンベ] --> B[ガス精製器  
ボンベ中の不純物(H2O)除去  
(オプション)]
      B --> C[高周波焼却炉]
      C --> D[ダストフィルタ]
      D --> E[脱水剤  
燃焼ガス中の水分を除去]
      E --> F[CO2, CO, SO2 赤外線検出器]
    
```



赤外線検出器



炭素積算出力曲線
試料内部炭素抽出曲線
高プレート電流
試料表面炭素抽出曲線
低プレート電流
分析時間 (秒)

鉄鋼試料の炭素形態分析例

要旨

「高精度・迅速・使い易い」を基本コンセプトとした固体中炭素・硫黄分析装置EMIA-Vシリーズをラインアップした。鉄鋼をはじめとする様々な材料分野において、極微量から高濃度の領域にわたり効率よく分析したいとの要望がますます強まっている。本稿では、EMIA-Vシリーズが、どのような技術でこれらのニーズにお応えしようとしているのかを、本機の特長的機能を中心に紹介する。

Abstract

Horiba's EMIA-V series of carbon and sulfur analyzers were inspired by the basic concepts of "high precision" and "speed and ease of use." Workers in various materials fields (especially iron and steel) need instruments to efficiently analyze their materials for amounts of carbon and sulfur ranging from minute traces to high concentrations. The author describes the technology used by the EMIA-V series analyzers and focuses on the characteristic functions of these versatile machines.

1. はじめに

鉄鋼・非鉄金属・非金属材料は、品質を高め、維持するために材料中の炭素(C)や硫黄(S)の含有量を厳密に管理することが必要不可欠である。例えば、鉄鋼中のCは、硬さや強さを決める重要元素であり、所定の特性を持った鋼を作るためには含有量を厳密にコントロールする必要がある。特に高級鋼の一種である自動車用の鋼板では、高い延性を得るために炭素濃度を10ppm(m/m)程度の極微量にコントロールすることが要求されている。また、鉄鋼中のSは、薄い板材や細い線材に加工した時に硫化物として結晶粒界を形成し、割れや折れの原因となるため極力少なくする必要がある。表1に各種材料分野における炭素・硫黄含有量を示す。材料により、分析すべき対象が極微量から高濃度まで非常に幅広くなっている。

表1 各種材料中の炭素・硫黄の含有量
Carbon and Sulfur Content of Various Materials

Material		Carbon	Sulfur
Iron and Steel	Ultra trace	~ 10ppm	
	Trace	~ 100ppm	
	General	~ 4%	~ 1%
Nonferrous metal		~ 6%	~ 1%
Nonmetal	Coal	~ 80%	~ 20%
	Organic material	~ 80%	~ 20%
	Ceramics	~ 30%	-

一方、厳しい経済環境が続く中、経費の削減に直接つながる分析装置が強く求められている。分析時間の短縮はもちろん、高度な分析技術を持つ専門のオペレータではなく、だれもが容易に取り扱うことができる操作性、保守性、保全性の優れた分析装置が求められている。

ホリバは、これら市場からの多種多様なニーズに対応するため、JISの分析規格をはじめ、ISOの分析規格に適合し、かつ高精度、迅速、また使い易い固体中炭素・硫黄分析装置EMIA-Vシリーズをラインアップした。

2. 分析原理

EMIA-Vシリーズの分析原理を図1に示す。

試料を高周波誘導加熱炉にて酸素(O₂)を流しながら加熱・燃焼すると、試料中の炭素(C)は主に二酸化炭素(CO₂)と一部が一酸化炭素(CO)に、硫黄(S)は二酸化硫黄(SO₂)に、水素(H)は水蒸気(H₂O)に変換される。測定上の妨害成分であるH₂Oを脱水剤(過塩素酸マグネシウム)により除去し、残ったCO₂、CO、SO₂ガスを非分散型赤外線ガス分析計へと導入する。分析計では、ガスの赤外線吸収特性により、ガス濃度に応じた信号変化が生じる。この信号変化を、ガス流量およびガス温度と共に逐次マイクロコンピュータ(CPU)に取り込み、演算処理して瞬時のガスの質量を求める。こうして測定した瞬時ガスの質量を燃焼完了まで積算することにより試料中の炭素、硫黄の含有総量を求めることができる。さらに、この値をあらかじめ秤量しておいた試料質量で除算すると含有率が求められる。

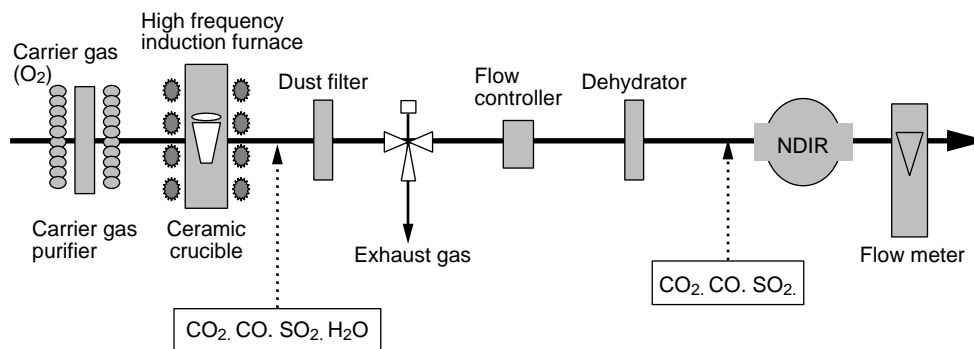


図1 EMIA-V シリーズの分析原理
Analysis Principle of the EMIA-V Series Analyzers

3. 装置の構成

EMIA-V シリーズは、分析計本体、データ処理部 (Windows®をインストールしたパソコン、モニター、プリンター) および天秤から構成される。さらに、お客様の用途に合わせて選んでいただけるよう、性能や機能が異なる機種をラインアップしている。

(1) EMIA-920V

本機種は、極微量 (10ppm 程度) から高濃度までの広い範囲を高精度に分析できる最高級機種である。高い分析精度を維持するため、燃焼時に発生するダストの燃焼炉内への蓄積を除去するオートクリーナーや、キャリアガス中の不純物 (主に炭化水素) を除去する精製器を標準装備している。

(2) EMIA-320V

本機種は、微量から高濃度まで幅広い用途に使用していただくことを目的としている。試料の種類や分析頻度に応じて、オートクリーナー、精製器はオプションとしている。

(3) EMIA-220V

本機種は、中濃度から高濃度までを手軽に分析できるようにユーザビリティを追求したもので、できる限りシンプルで使いやすい構成と使いやすさに重点をおいている。

EMIA-V シリーズの主な仕様を表2に示す。

表2 EMIA-V シリーズの主な仕様
General Specifications for the EMIA-V Series

Specifications		EMIA920V	EMIA320V	EMIA220V	
Accuracy	Analysis range	C	0-6.0%	0-6.0%	
		S	0-1.0%	0-1.0%	
	Standard deviation(σ_{n-1})	C	0.3ppm	2ppm	5ppm
		S	0.3ppm	2ppm	5ppm
Coefficient of Variatio(CV)	C	0.5%	1.0%	1.0%	
	S	0.75%	1.5%	1.5%	
Functions	Automatical cleaning	○	(Option)	-	
	Carrier gas purifier	○	(Option)	-	
	Plate current controller	○	○	○	
	Self-diagnosable system	○	○	○	
	Operational aid	○	○	○	
	Automatic saving of extraction graph	○	○	Manual saving	
	Data processing of extraction graph	○	○	-	
	Remote maintenance	○	○	○	
Sample	Iron and Steel Ultra-trace	↑			
	Trace		↑		
	General			↑	
	Non-ferrous metal				
	Non-metal				

4. 高性能化

EMIA-Vシリーズでは、ガス濃度測定を行うために非分散型赤外線吸収法¹⁾を用いている。本測定法は、ホリバが最も得意とする分析技術の一つであるが、より高感度で安定な測定を行うために新たな技術を開発した。

(1)高感度赤外線センサ

心臓部となる赤外線検出器として、低濃度CO₂、高濃度

CO₂、CO、SO₂の4種類のガスにおいて、赤外線吸収波長を選択できる光学フィルターとパイロセンサーを用いた。高感度測定を行うため、分析部・検出器の周囲温度の安定化には特に配慮している。

(2)広いダイナミックレンジ

極微量から高濃度までの幅広い範囲の試料を分析するために、測定するガス濃度に応じて分析計の濃度範囲を自動的に切替えるようにして、ダイナミックレンジを広くしている。

(3)高速演算

本装置は、抽出したガスの濃度値を積算することにより試料中の炭素硫黄の含有総量を求めている。試料の組成、質量、形状などにより燃焼状態が変わるため、ガスの抽出パターンも異なる。瞬時のガス濃度を正確に高速演算しないと抽出ガスの積算値に誤差を与えてしまう。このため、ガス濃度検出専用のマイクロコンピュータを搭載し、高分解能でしかも高速に検出器からの信号を採取し、赤外線吸収量・ガス流量・ガス温度などの補正を行って瞬時ガス濃度の算出を行っている。

(4)大気の巻き込み防止

極微量のCやSを分析しようとする時、大気中のCO₂やH₂O水分の影響が無視できなくなる。試料をセットしたり交換するとき、大気が抽出炉内に混入し(大気の巻き込み)、CO₂はCの分析値にプラスの誤差を、H₂OはSO₂を溶解しSの分析値にマイナスの誤差を生じさせる。

EMIA-Vシリーズは、燃焼炉や配管系の構造やパージガスの循環方法を工夫し、大気の巻き込みや水分の付着を排除し、誤差の少ない安定で再現性の高い分析を可能とした。

鉄鋼試料中の極微量域のCおよびSをEMIA-920Vで分析した結果を図2に示す。いずれも高い精度で分析されていることが分かる。

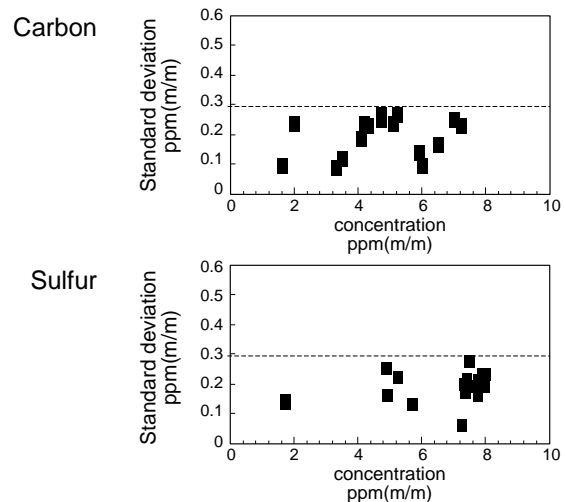


図2 鉄鋼中の極微量炭素・硫黄の分析結果
Analysis Results for Ultra-Trace Carbon and Sulfur in Steel

5. 分析操作

EMIA-V シリーズの操作はWindows®系のGUI(Graphic User Interface)を搭載したパソコンにより行う。これにより、だれもが簡単に操作でき、かつ精度の高い分析とデータ解析ができる。

5.1 操作画面

本機の操作画面は次の4種類の基本画面から構成されている。

操作画面：通常の分析時に使用する画面で、分析結果、抽出グラフ、試料名、分析モードなどが表示される(図3)。アラーム発生時の警報内容と対応方法も、この画面で見ることができる。

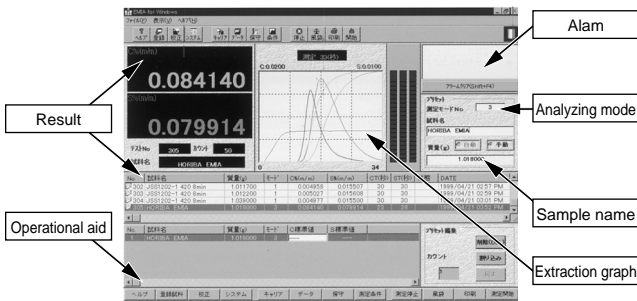


図3 EMIA-920V の操作画面
EMIA-920V operation screen

管理画面：試薬をはじめとする補用品の管理を行う画面で、部品交換時期などが表示される。保守作業の手順は、この画面上で見ることができる。

保守画面：保守に必要な情報を確認する画面で、温度や圧力などのモニタリング、電磁弁やシリンダーなどのメカチェック、ガスフローのリークチェックをこの画面で行う(図4)。

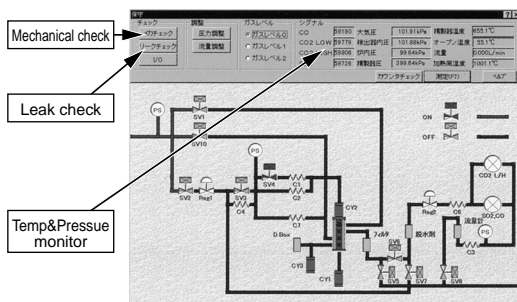


図4 EMIA-920V の保守画面
EMIA-920V Maintenance Screen

データ処理画面：分析結果の整理を行う画面で、分析のバリデーションに役立てるとともに分析結果の再計算、統計計算、抽出グラフの観察を行うことができる。

5.2 データ処理機能

EMIA-920Vと320Vは、分析毎の抽出カーブと分析結果を自動的に保存することができる。この機能を使うと、分析作業の再評価やデータの比較が容易にできる。例えば、製作条件の異なる幾つかの分析結果を照合したり、再計算・再統計処理することにより、材料製造プロセスの解析に役立つ。また、Windows®を使っているため、他のアプリケーションソフトとのデータの互換性も高く、より多面的なデータ活用が可能である。

6. 保守・点検

(1)自動クリーニング機構

試料や助燃剤を高温で燃焼すると微粉末状のダストが発生する。これが燃焼炉内に蓄積するとSO₂が吸着し、Sの分析値に誤差が生じる。本装置では、自動クリーニング機能により、ダストがフィルタや燃焼管に蓄積するのを防いでいる。

(2)自動リークチェック

抽出・配管系からのガスリークは分析値に大きな誤差を生じさせる。本装置では、ボタン一つで精製器部、抽出部、検出部を同時にリークチェックを行い、リーク発生箇所を短時間で容易に特定することができる。

(3)予防保全

試薬や補用品が交換時期に達した時や装置に異常が発生した場合には、アラームメッセージがモニターに表示される。ヘルプキーを押すと、その内容に応じた保守方法が表示される。また、アラームや保守作業の内容と日時が自動的に記録され、装置の状態管理に役立つ。

さらに、納入装置とサービスコントロールセンターとを電話回線で結び、サービスマンが故障の診断や的確な保守情報を提供する、いわゆるリモートメンテナンス・サービスを用意している。これら予防保全の強化により、稼働率が向上し、生産性の向上が期待される。

7. 実測例

EMIA-V シリーズでは、高周波炉のプレート電流をあらかじめ設定された設定条件に従って自動制御する「燃焼コントロール機能」を搭載し、分析目的に応じた適切な加熱・燃焼状態を作り出すことができる。この機能を使うことにより分析対象が広がった。

(1) 燃焼コントロールによる付着炭素の分離

高周波のプレート電流を2段階に設定し 試料を加熱・燃焼させると 抽出カーブの1段目に表面付着炭素によるピークが 2段目に試料中炭素によるピークが現れる。この機能を使うと 表面に付着した炭素の影響を完全に除去し 試料中の微量炭素だけを正確に分析することができる²⁾。EMIA-920Vにより鉄鋼試料の炭素を形態分析した結果を図5に示す。

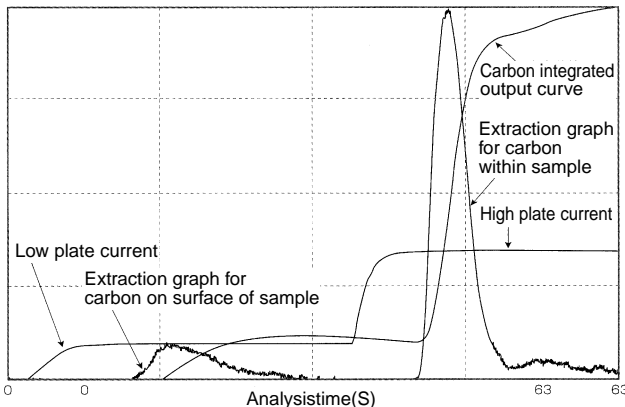


図5 EMIA-920Vによる鉄鋼試料の炭素の形態別分析
Classified Analysis of Carbon in Steel by the EMIA-920V

従来は、表面付着炭素の影響を除去するために、管状炉燃焼方式でピーク分離を行う(ピーク分離法)か、本装置と同じ高周波誘導加熱炉燃焼方式で試料表面を前処理した後、一気に燃焼させる(事前加熱法)かの二つの手法が用いられていた。「燃焼コントロール機能」を用いれば、管状炉タイプに比べ装置・試料の取り扱いが簡単で、試料の前処理を必要としない迅速な分析ができる。

(2) 有機物と無機物の分離分析

同様に加熱条件を制御すると、珪砂の有機物と無機物の分離分析が可能である。1段目で試料を加熱し有機炭素を抽出し、2段目で試料を燃焼させ無機炭素を抽出し、それぞれを分別定量することができる。

(3) 非金属分析

表3に各種の非金属材料のEMIA-220Vによる分析結果を示す。いずれも良好な結果が得られている。非金属試料を分析する上では、金属のように試料自身の発熱は期待できないので、適切な助燃剤の選択と適切な燃焼条件の設定(燃焼コントロール)が必要である。これらについては、ホリバの分析センターが各種のノウハウを蓄積している。

表3 EMIA-220Vによる各種の非金属材料の分析結果
Carbon and Sulfur Analysis of Various Nonmetallic Materials by the EMIA-920V

Carbon				
Sample	Typical	Measured	S.D	C.V.(%)
Graphite	99.99	99.37	0.52	0.524
Calcium carbonate	12.0	12.00	0.020	0.167
Titanium carbide	20	19.32	0.043	0.224
Coke	-	83.94	0.114	0.136
Rubber	-	87.12	0.294	0.337

Sulfur				
Sample	Typical	Measured	S.D	C.V.(%)
Coke	1.25	1.250	0.016	1.28
Rubber	-	4.391	0.021	0.479

8. おわりに

ホリバが固体中炭素・硫黄分析装置EMIA-1200を1979年に開発して以来20年経過した。この間、鉄鋼をはじめ様々な分野に導入していただき、その中からお客様のご意見、ご要望をもとにEMIAシリーズとして発展してきた。本稿で紹介したEMIA-Vシリーズは、まさにその集大成であると自負している。とは言え、我々メーカーサイドでは気づかない点多々あるものと思われる。これを機会に、忌憚のないご指摘、ご要望をお伺いし、さらなる顧客満足に向かって研鑽したいと考えている。

参考文献

- 1) 石田正彦：Readout No.1, p.47-56(1990)
- 2) 鞍掛，市岡，世羅，肥後，CAMP-ISIJ, Vol.12, 1428-1431(1999)



駒谷慎太郎
Shintaro KOMATANI
科学計測開発部