カントバックの使用経験

朝 井 博 一*

(昭和37年11月12日受理)

Experience with the Quantovac

Hirokazu ASAI

(Amagasaki Iron & Steel Mfg. Co., Ltd.)

Experience obtained from two years' operation of a quantovac which was installed in the Amagasaki Iron & Steel Mfg Co. for improvement of routine analysis of iron and steel is told. It was found that the motor generator, vacuum pump and many other equipments should be carefully looked after. Especially the grating must be well attended for precise analysis of phosphorus in steel.

1. 緒 言

当社ではカントバックを設置し、稼動を始めてすでに満2カ年を経た。

現在では転炉の炉前分析・成品分析に応用し、また平炉の炉前分析・成品分析にも用いて、多大の効果をあげている。

しかしながら、当社のカントバックはリンの分析に関して、設置当初から ARL 社保証の精度が得られず、数回分析を繰り返して、その平均値を測定値とする期間がつづいた。

カントバックの特徴は、従来不可能または困難であった炭素、リン、イオウなどの元素が容易に精度よく、定量できることで、そのうちの一つであるリンの分析精度が悪いことは、カントバック本来の価値を半減している。

そのためわれわれは取り扱い商社を通じ ARL 社技師による機器の調整を督促するとともに、大阪府立工業奨励館および島津製作所の指導を得て、次の検討を行なった。

- (1) 集光レンズの透過率の測定
- (2) 分光器の真空度の検定
- (3) スパークスタンドの最良位置の検討
- (4) スペクトル線の写真撮影による分光器のビントの検討
- (5) Photo tube の位置および二次鏡の調整
- (6) 入口スリットの調整

以上の6項目について、検討を繰り返したが、思わしい効果は得られなかった。

結局最後の問題である Grating²⁾ の清浄という手段に踏み切ったが Grating の諸問題を解決するのは、機器の製作者の領域でわれわれが手を出すべきものではないので ARL 社に依頼した。

ARL 社で製作した135台のカントバックのうち Grating の清浄などを、行なったのは5台あり、日本ではもちろん初めてのケースで、清浄後の結果に不安はあった。

しかしながら、リンの分析精度をよくするためには、当社としてはやむを得なかった。

Grating の清浄後は、リンの分析精度は見違えるほど向上し同時に他の元素の分析精度も著しくよくなった。

以下に分析精度向上の経過について、その概略とあわせてカントバック使用時に経験した二、三の事柄を報告する。

2. 機器の調整

(1) 集光レンズの透過率の測定

装置の概要はすでに報告¹⁾されている。

集光レンズは純粋な石英製である。

光の透過率は、2000 Å より長い波長のところでは、透過率が少々悪くても大きな支障とはならないが、2000 Å 以下の短波長になるにしたがつて、障害が加速度的

1) 浜口：分光研究，10，1 (1961)。

2) 坂柳：分析化学討論会資料，p. 1 (1962) 於水戸。渋谷：同上 p. 125。

* 尼崎製鉄株式会社技術部検査課

に増加し、分析上の難点となる。

リンの波長1782.8 Å では、その傾向が顕著にあらわれる。

当社カントバックのレンズの透過率の調査を島津製作所に依頼したが、差はほとんど認められなかった。

このうち透過率のよいものを装着した。

(2) 真空度の検定

一般に用いられている真空計は、油の蒸気によつて敏感に影響され、その指示に若干の不安があるため、マクロード形の真空計によつて、分光器の真空度を検定したが 3 micron/Hg の好条件であつた。

なお、ARL 社カントバックに装備されている真空計は、サーモカップルが用いられている。

(3) スパークスタンドの最良位置の検討

試料を放電したときには、試料面の近くに大きく、強い鉄のスペクトル線が出て、それがリンのスペクトル線に影響し、EMI photo tube にはいり分析上の大きな誤差となる。したがつて、スパークスタンドを上下に移動し、鉄のスペクトル線を遮蔽して、リンのスペクトル線だけを導入する最良位置にセットする必要がある。

Standardization を行なつて、スパークスタンドの最良位置を検討してみたが、島津製作所から呈示された Data のごとき良好なグラフは得られなかった。

Fig. 1 Standardization of each element by upward and downward moving of spark stand.

Fig. 2 Profile curve by upward and downward moving of spark stand.

(4) スペクトル線の写真撮影による分光器のピントの検討

スリットを固定したローランドを取りはずし、スリットの前面にフィルムを装着して、ローランドを元の位置に戻し、純鉄を用いて放電を行なつた。

フィルムに撮影された鉄のスペクトル線の状態は、非常に鮮明で、ピントはきわめて良好であつた。

(5) Photo tube の位置および二次鏡の調整

二次スリットを出たスペクトル線が、二次鏡に当たつて反射し photo tube の受光部に正しく入射するように photo tube の位置を調整し設置した。

二次鏡の角度を正しく設置するために、次のごとく調整を行なつた。

- 分光器および記録装置をプロフィールの位置にセットする。
- Grating lamp の光を photo tube に受けながら。
- 記録計の読みが最大となるよう、二次鏡の角度を調整する。
- Grating lamp を grating の前面で左右に移動させながら、記録計の読みの差が 5 % をこえない位置になるよう、二次鏡の角度を再度調整した。

リンの二次鏡を後方から豆電球で照らし、アルミニウム蒸着の状態を点検したところ、他の鏡と比べて悪くなくつており、これでは反射率も悪く、分析精度に影響して

いると思えたので、新しい二次鏡と取り換えた。

(6) 入口スリットの調整

入口スリットを取りはずして、スリットの幅を測定したところ約 10μ であった。

ARL で公表されているのは 30μ であるので、正しく 30μ に調整した。

入口スリット調整のとき発見したバッフル板の位置の不良は、これを修正して、バッフル板によるスペクトル線の「ケラレ」をなくした。

Fig. 3 Adjustment of baffle plate.

(7) 強度と Background による分光器の状況判断
これまで述べた 6 項目の検討と調整を行なつたが、リンの精度は依然として良くなかなかつた。

そこでさらに、次の 3 項目について検討を行なつた。

(a) 装置の Dark current が多すぎるのではないだろうか。

(b) Optical system が悪いのではないか。

(c) Grating そのものに問題はないだろうか。

結果は、Dark current は非常に少なく良好であり、Optical system も豆電球等で調²⁾べたが異状なく、写真のピントから判断しても悪いとは考えられない。

残るは Grating であり、その表面が油の蒸気などで汚染され、分散反射を妨害して、一番波長の短いリンに対し、その影響が顕著にあらわれているのであろうとの結論に達した。

Fig. 4 は ARL 社技師の説明によるものである。

(8) Grating 清浄前後のプロファイルカーブの状態
Grating を清浄したその前後のプロファイルカーブを検討した。

清浄前のリンのスペクトル線のプロファイルカーブは、background が多くリンのピークの位置がわからなくなつた。

清浄後のリンのプロファイルカーブは、炭素や鉄と同じようなピークのよくわかるものが得られた。

- (B) Caused by Dirty primary lens or cover lens. (C) Caused by a. Excess dark Current. b. Bad optical system. c. Unprofit grating.

Fig. 4 Condition of spectrometer by intensity and background.

Fig. 5 Profile of before and after cleaning on the grating.

これを Fig. 5 に示す。

(9) Grating 清浄前後の検量線の状態

Grating を清浄し、清浄前後の検量線の状態をグラフに画いた。これを Fig. 6~Fig. 11 に示す。

このグラフは日常分析に用いるものではなく、カントバックの精度等を点検するときに用いるもので、ゼロ補償はしないものである。

標準試料として NBS 1100 シリーズ 8 個を用い次の条件によつて検量線の作製を行なつた。

定量条件 低圧整流蓄電火花法

C $10\mu\text{F}$ GAP 4 mm
R 5Ω Counter electrode
L $50\mu\text{H}$ Ag 90° cone

電圧 1000V

アルゴン流量フラッシュ 40 c.u.FT/H 10sec
予備放電 " 13sec
積分時間 " 約20sec

Fig. 6 Effect of cleaning condition of the primary lens & cover lens on working curve for phosphorus.

Fig. 8 Working curves for sulfur.

Fig. 7 Working curves for carbon.

Fig. 9 Working curves for manganese.

Fig. 10 Working curves for silicon.

Fig. 11 Working curves for copper.

(10) リンの分析精度について

Grating を清浄し調整してからの、リンの分析精度は、Fig. 12 のごとくである。

試料 No. 1, No. 2, No. 3, はそれぞれ 0.049, 0.0235, 0.013 でその標準値はいずれも化学分析による値であ

Fig. 12 Analysis precision of phosphorus.

る。

グラフは日常分析の間に、ランダムにそう入して得た 30 日間の記録をまとめたもので、分析精度は良好である。

3. モレキュラーシーブの使用結果

Grating の汚染を防ぐためには、器内に油の蒸気の侵入するのを防止することが、最良と考えられたので、次の検討を行なった。

(1) モレキュラーシーブ〔油ガス吸着用13×〕を分光器の内部三カ所に封入し、油ガスの吸着をはかった。

(2) プースターポンプの設置により排気速度をはやめ、真空到達時間を短縮して、不純物質の早期排出をはかり Grating および二次鏡の汚染を防ぐようにはかった。

(3) カントバックに設置されていた真空用電磁弁は、その機能が悪く Leak の原因となっていたので、手動式真空バルブと取り換えた。

(4) 分光器各部の真空漏れ〔Leak detector で検知する〕を点検したが Leak はなく、きわめて優秀であった。

現在は真空ポンプを8時間に1回、約30分の運転で 3 micron/Hg 以下の真空状態を保っている。

モレキュラーシーブを封入し、プースターポンプを設置した効果であろうか、従来は約3週間ごとに行なっていた一次レンズの cleaning を、5週間ごとに行なっても十分満足すべき結果を得ている。

このような状態から判断して、油ガスによる Grating 等の汚染を相当大きく防ぎ得ているものと考えられる。

Fig. 13 は社内標準試料3種を用い、Zero point を一定として毎日一回分析を行なったものであり、リン%の標準値はそれぞれ 0.048, 0.024, 0.011 で、いずれも化学分析による値である。

Fig. 13 Variation of phosphorus percent with constant zero point.

日数の経過とともに高濃度のもののカーブは下降するが、低濃度のものについてはほとんど影響がない。

日常分析実施の場合は Standardization によつて Zero point を決定し常に補正の簡素化を図っている。

Fig. 13 は一次レンズ cleaning の時期を知るために行なっているもので、現在ではその値がそれぞれ 0.042%, 0.022% となつたときに、cleaning を行なうようにしている。

4. Quantovac の故障およびその対策

当社における設置当初から現在までのおもな事故は、次のとおりである。

1. Rotary gap condenser のバンク	4 回
2. Push button switch	10回
3. Recording console C-27 condenser バンク	1回
4. Recording console 切換スイッチ	7回
5. Channel control (Relay およびポ
テンショメーター)	10回
6. Vacuum pump	3回
7. Vacuum meter	3回
8. Electrometer condenser C-4 C-7バンク	2回
9. Emission console power relay その他	3回
10. バランシングモーターの故障	1回
11. 真空管 Emission 低下による取り換え	15個
12. Relay 電源用セレン整流器のバンク	1回

13. 回転断続器の高電圧の Leak

1 回

この結果から考えると Relay, Switch など毎回機械的に単調な運動をくりかえしている部分が、材料的に限界点に達して破損する場合が多いようである。

また、真空管類は断線あるいは Emission 低下をきたすので、これらは予測して取り換えを行なうことによつて事故は未然に防ぎうる。すなわち使用何時間で取り換えるという規定を設け、事故の防止を図るべきである。なお、真空管類はできる限り国内市販品を使用すればよいと思われる。

予備品は必ず一箇づつ常備して、いついかなるときにも取り換えうようにし、カントバックの休止時間をできるかぎり短縮することが必要である。

発生事故のうちで、事故原因の発見に一番時間を要したのは、回転断続器の高電圧の Leak であった。

原因は、回転断続器のタングステン電極から飛散したタングステン微粉末の除去が不完全であつたため、Leak をするとときと、しないときがあり、したがつて放電をしたり、しなかつたり、まことに不可解な現象であつた。

これは再度清浄することによつて回復した。

恒温恒湿装置用の冷凍機が故障し、その修理のため36時間カントバックを停止したことがあつた。

現在では2台の冷凍機を設置し、交互に運転して、その保全に万全を期している。

カントバック用電源 M.G. の直流部分のブラシの状態が悪く、周波数・電圧の変動が多く、手入れに神経質になつたこともあるが、定期的に手入れと取り換えを行なうことによつて現在では好調である。

M.G. の交流取出し用スリップリングに火花を發して電圧・周波数に大きな変動をきたしたことがあつた。

調査したところ工場から発生する塵埃によつて、スリップリングが傷ついていたためであつた。

このような状況からして、M.G. 室には空気清浄機を取りつける必要があり、できれば M.G. の予備機を設置することが望ましい。

5. 結 言

当社カントバックは稼動当初から、リンに関する分析精度が悪かつたので、いかにしてその精度を向上するか、これが重要な課題であり、作業上絶対必要なことであつた。Grating の清浄を実施し、一応懸案の問題は解決した。モレキュラーシーブを内装し、そのほか改造を行なつて Grating の汚染することを防止して、その効