

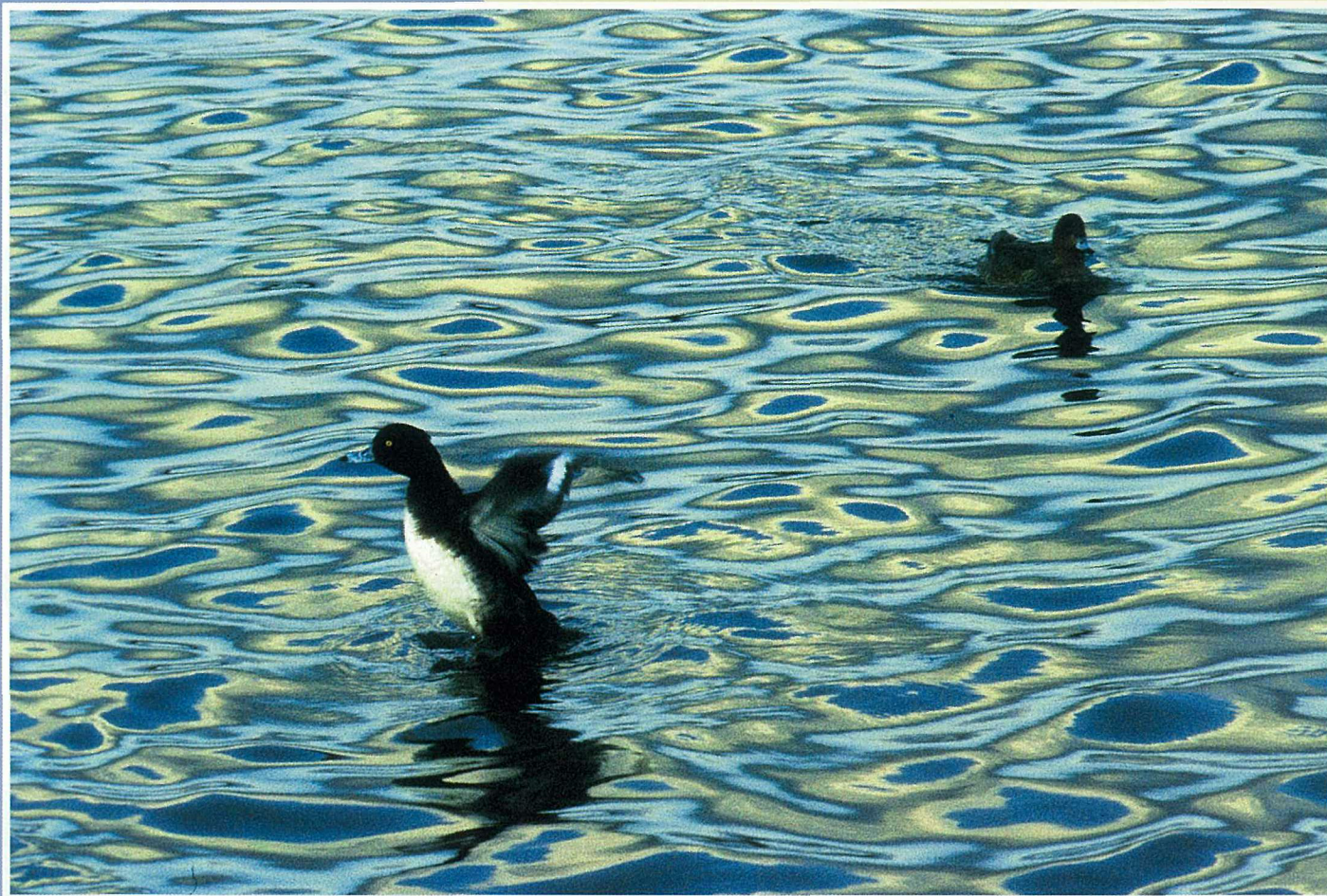
# Readout

HORIBA Technical Reports

創刊記念号

地球環境をはかる

July 1990 ■ No.1



**HORIBA**

コピー印刷

○タイトル

本誌は、「当社が創造・育成した技術を、広く世にお知らせし、読み取っていただきたい」との願いを込めて“Readout”と命名致しました。よろしくお願い致します。

○写真

作家：松井秀雄氏（二科会写真部関西支部，二科展 入選7回）  
水面に羽ばたく水鳥，母なる自然と飛躍・成長との調和を表しています。

---

**Readout No.1****特集●地球環境をはかる**

- 巻頭言 HORIBA の願い 堀場雅夫——2
- 特別寄稿 The Responsibility of Scientists and Engineers to the Stewardship of the Earth and Its Environment Gary S. Samuelsen——4
- 総説 地球環境問題とわが社の技術開発戦略 大浦政弘——8
- 
- 特集論文 水質計測器の現状と今後の技術課題 秋山重之——13
- 平面型電極を用いたコンパクトイオンメータとその応用  
富田勝彦・大川浩美・小島淳二——24
- 定点測定用 CO<sub>2</sub> 濃度観測システム 今木隆雄——33
- デュアルクロスモジュレーション方式を用いた  
ガス分析計と大気汚染監視用測定器への応用 嘉田教夫——40
- 一般論文 赤外線ガス分析計と赤外線多層膜干渉フィルタ 石田正彦——47
- 顕微専用フーリエ変換赤外線分光光度計(FT-530)  
池田昌彦・右近寿一郎・中田 靖——57
- エネルギー分散形 X 線マイクロアナライザ(EMAX-2700 シリーズ) 坂東 篤——66
- 研究施設紹介 自動車計測試験用ラボ 中村成男——75
- 一口メモ EMAX の定量精度を確保する 村瀬 潤——80
- 特許メモ ——81
- 社外技術発表リスト ——84
- 
- 創刊のご挨拶 ユーザーとのかけ橋を 石田耕三——86

---

**Readout No.1****Feature●Analyzing the Global Environment**

- Foreword Our Longterm Goals Masao Horiba——2
- Guest Forum The Responsibility of Scientists and Engineers to the Stewardship of the Earth and Its Environment Gary S. Samuelsen——4
- Horiba's R&D policy Global Environmental Problems and Horiba's R&D policy Masahiro Oura——8
- 
- Feature Articles Water Quality Monitors: State of the Art and Future Technical Problems Shigeyuki Akiyama——13
- Compact Ion Meter Using a Flat Electrode: Applications K.Tomita, H.Okawa, J.Kojima——24
- Monitoring System for Atmospheric CO<sub>2</sub> Takao Imaki——33
- Gas Analyzer for Monitoring Air Pollution Using Dual-Cross-Modulation Method Norio Kada——40
- Selected Topics Gas Analysis and Infrared Multilayer Interference Filter Masahiko Ishida——47
- An Innovative Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer Designed Especially for Use with Microscopes: Horiba FT-530 M.Ikeda, J.Ukon, Y.Nakata——57
- Horiba new EMAX-2700 Series: An Energy Dispersive Type X-ray Microanalyzers Atushi Bando——66
- New Facility Horiba Automotive Test Laboratory Shigeo Nakamura——75
- Short Notes Measurements with High-accuracy EMAX Jun Murase——80
- Patents ——81
- Technical Reports List ——84
- 
- A word from the editor A link with our customers Kozo Ishida——86

## HORIBA の願い Our Longterm Goals

ジェームス・ワットが蒸気機関を発明する事により、今迄の家内工業が工場型工業に移行し世にいう産業革命が起こり、その結果、資本・経営・労働の三つの機能が独立して近代資本主義が誕生したことは誰も認めるどころです。

最近の技術革新のトップバッターはなんといってもマイクロエレクトロニクスを源としたコンピュータテクノロジー・コミュニケーションシステム、そしてメカトロニクスであろう。それ等の技術は相互に助け合いながら第二次の産業革命の情報化社会を作り出した。

今や一国の先進度はこれ等の技術のハード・ソフト・アプリケーションの進捗度によって決定されるといっても過言ではありません。

折角鎖国をして自国の体制を守り続けていた社会主義国も世界的情報化の波をもろにかぶり、現体制を維持することは不可能となったボーダーレス時代の最大の被害者(?)といわざるを得ません。

純粹のハードの技術からスタートしたマイクロエレクトロニクスはコンピュータを生み、画期的な通信システムを生み出した。これ等のニューテクノロジーはハード技術と同様、あるいはそれ以上にソフトやアプリケーションの技術を必要とするようになり、産業も二次産業から三次、四次産業に大きく移行し、随所にニュービジネスが誕生し、新しい産業の活性化に大きな役割を果たしつつあります。

しかし、アメリカに代表されるように二次産業の軽視は基本的な国力の低下につながる重大な問題である。確かに二次産業を支え発展させることは本当に地味な仕事である。時には一生日の目を見ずに終わってしまうテーマも多くあり、最近の華々しい風潮からみると実につまらない仕事と見られても仕方がない。だが一次産業の人が土地を耕し、半年かかって米を作るその米がなければ日本人は生きて行けないのと同様、地味な二次産業がなければ三次、四次産業が単体で生きることは出来ません。

HORIBA の方向は、二次産業でも最も基礎的な分野の仕事をバックアップするシステムを提供したいと考えている。マーケットは決して大きくないが、何処かで誰かがやらなければならないと誇りを大きくもっています。

これからのニューテクノロジー、ニューインダストリー、ニュービジネスは人間社会に幸福をもたらすともいえるが、一寸あやまれば大変な不幸をもたらすことにもなる両刃の剣である。災を極小にして幸を最大にする。これが HORIBA の使命と考えている。

この役割を果たすため、HORIBA の技術を多くの方々に Readout して戴いてご指導を頂戴し、我々のささやかな願いをかなえていただければ有難いと思います。



代表取締役会長

**堀場 雅夫**

医学博士

**Masao Horiba, M.D.**  
Chairman

# The Responsibility of Scientists and Engineers to the Stewardship of the Earth and Its Environment

The advances of SCIENCE and ENGINEERING are a cornerstone for the technical advancement and economic productivity of society.

These advances are also responsible for the environmental impacts presented to the earth.

While the scientist and engineer contribute to the productivity of the earth, so must the scientist and engineer assume a responsibility of stewardship for the earth and its environment.

In our teachings, training, and daily professional practice, environmental impacts associated with advancements in technology are neither regularly addressed nor acknowledged. One needs only to examine undergraduate curricula in science and engineering. Courses in environmental impact and assessment are not offered. The accreditation guidelines for engineering programs in the United States, for example, do not require environment topics as either integral to, or peripheral to, the standard programs.

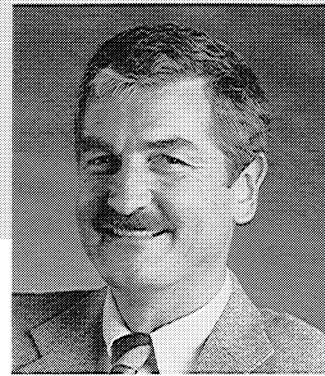
What is taught are the laws of energy conservation, and mass conservation. These are basic principles of thermodynamics that are routinely presented in undergraduate courses in physics, introductory courses in engineering, and graduate courses in both science and engineering. In addition, while students study, practitioners daily apply these principles in design and analysis.

In contrast, the law of environmental constraint is not embraced.

The world's energy serves as one example.

The provision of the world's energy provides the electricity, propulsion, and industrial processing essential to the economic health of society. This work of science and engineering is recognized as commendable and necessary. Yet, science and engineering have relied upon combustion as the source of energy. As a result, ninety (90) percent of the world's energy is today provided by combustion. However, combustion

# ***“Teaching and Practicing the Environmental Law of Thermodynamics: The Missing Boundary Condition”***



**Gary S. Samuelsen**

Professor of Mechanical and Engineering at the University of California Irvine (UCI)

Director, UCI Combustion Laboratory

Director, IRU in Combustion and Propulsion Science and Technology

#### **<Research Activities>**

*Dr. Samuelsen's research focuses on air quality and propulsion systems, with pioneering work in gas turbine and spray combustion, coal combustion, hazardous waste incineration, air quality assessment, and environment toxicology. His current emphasis encompasses the development and application of laser diagnostics to practical combustion systems, the development and use of model combustors with clean boundary conditions and optical access, and model liquid fuels. His work has been documented in over 150 journal articles and conference papers.*

produces over ninety percent of the contamination to the atmosphere. The result: urban smog, greenhouse gases, and stratospheric ozone depleting gases.

The reasons ? The mass associated with pollutant species is negligible and, as a result, is ignored in the conservation of mass. Similarly, the energy associated with the pollutant species is negligible compared to the reactants and major products of combustion. Hence, in the energy as well as the mass equations, pollutant species can be, and are, ignored.\*<sup>1</sup>

Mother nature is incredibly subtle and powerful. On the one hand, fossil fuel is provided to satisfy the energy thirst of society. On the other hand, mother nature assigns a toxicity to trace species that, through environmental impact, is a gentle reminder for restraint. Environmental impacts are today beginning to constrain (1) the quality of fossil fuels that can be used, (2) the extent to which fossil fuels can be used, and (3) the conditions under which fossil fuels can be used.

Clearly, environmental constraints invoke consideration of a boundary condition in addition to energy and mass:

*The earth and its environment is a closed mass of finite dimension.*

Boundary conditions are a necessary prescription in the definition of science and engineering problems. Ignored to date, mother nature is making it patently clear that the environmental boundary condition can no longer be ignored in teaching and practice.

Scientists and engineers are reacting.

For example, the current wave of public sensitivity to the environment is rooted in an evolving public awareness of environmental impacts. In a domino effect, the political arena is reacting to this public sensitivity, and the science and engineering community is reacting to the political and associated regulatory pressures.

Although significant, this response is reactive, not proactive.

A proactive response is needed with a vigor that mirrors the intensity with which the laws of energy and mass are taught and practiced.

Consider the model for environmental pollution\*2--

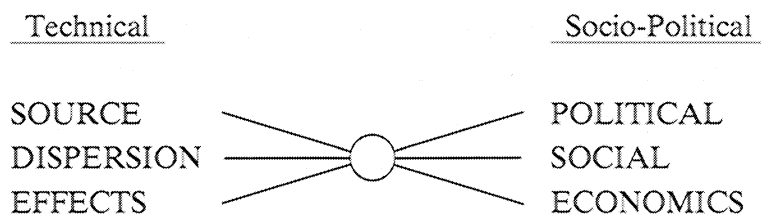
SOURCE → DISPERSION → EFFECTS

The model also aptly describes **the effect** of a proactive response. Consider yourself, for example, as a **source** for the training and teaching of the boundary condition imposed by the environment. By **the dispersion** of this basic principle, the practice of fellow scientists and engineers will be affected. If the sources for the introduction of environmental principles are undergraduate science and engineering curricula, then the dispersion will lead to a demonstrative effect on generations of future scientists and engineers.

Through this process, not only will scientists and engineers be affected, the socio-political process will, in time, be influenced as well.

How ?

As illustrated below\*2, in no other area of science and engineering is technology so interwoven with the socio-polical arena:



The natural interplay between the technical and socio-political assures that proactive leadership by scientists and engineers will impact the socio-political process. The difference between reactive and proactive is whether scientists and engineers take the lead, OR whether scientists and engineers are lead.



It is a basic responsibility of the scientist and engineer to define, teach, and apply the principles of nature. Can the boundary condition imposed by the environmental be ignored ?

\*1. Carbon dioxide (a major product of combustion that is negligible in neither energy nor mass, and plays a significant role as a greenhouse gas) is not yet defined as a pollutant, only a contaminant. The environmental effects of CO<sub>2</sub> are also ignored in today's curricula.

\*2. AIR QUALITY IMPACT ANALYSIS (1979).  
In J. Rau and D. Wooten (eds.), *Environmental Impact and Assessment Handbook*, 3-1 to 3-165, McGraw Hill

#### 〈要 旨〉

科学・工学の進歩は社会の技術的・経済的な発展の土台となっているが、それだけに、科学技術者は地球環境の管理に対しても責任を負わなければならない。現在アメリカの大学では、エネルギー保存の法則や、質量保存の法則などの熱力学の基本に関する教育は多くなされているが、環境の拘束力についての教育は軽視されている。

世界のエネルギーの90%が燃焼によって供給され、また大気汚染物質の90%以上が、燃焼によりもたらされているにも拘らず、従来、その量やエネルギーが熱力学的に非常に小さいからといって無視してきた。しかしながら、母なる地球は信じられないほど繊細、かつパワフルである。化石燃料はエネルギーを供給する一方で、環境に影響を与えることにより、「地球が有限の開ざされた系である」ことをさりげなく警告している。今や、環境の境界条件に関する教育が必須の課題となっている。

現在の環境問題への高まりは、一般大衆の環境問題

への関心が政治の場に作用し、そしてこの政治的圧力に作用されて科学技術者達が動くといういわばドミノ現象に起因している。いいかえれば、いずれも受身的に触発されているといえる。

環境汚染のしくみは、『Source→Dispersion→Effect』の流れとなるが、環境の境界条件を教育する場合も同様の手法が必要となる。まず、貴方自身が発生源となり同僚に波及させたり、学生の教育カリキュラムに入れることが次世代の科学技術者に影響を及ぼすことになる。また、このプロセスを通じて、科学技術者だけではなく社会・政治も同様に影響を受けることになる。科学技術者がこの流れに沿って指導力を発揮すれば、社会・政治を確実に動かすことはできる。科学技術者の責務は、自然の原理を定義し、教え、そして応用することである。

環境が課している境界条件を無視することができるだろうか？

(文責 編集部)

# 地球環境問題と わが社の技術開発戦略

Global Environmental Problems and Horiba's R & D policy

## 1. はじめに

最近、地球環境問題は、我々人類にとって早急に解決すべき大きな課題として提起されている。わが社の仕事である分析計測技術は、公害問題に対しては相当の役割を果たしてきた。地球環境問題に関しても、我々の技術開発が要になるといっても過言ではないと自負している。

ふり返って見るに、我々自身も、分析機器の開発に着手し始めたころは、開発の目的が環境問題であるとは思っていなかった。むしろ、化学プラントとか、鉄鋼の高炉など生産現場を対象とした分析計の開発が主な目的であった。ところが、アプリケーションの拡大をしているうちに、次第に環境用分析機器の開発にのめりこんでいったというのである。

今回、当社の技術報告誌『Readout』を創刊するに当たり、とくに、ガス分析技術を中心にわが社の技術開発戦略の歴史を辿り、今後の技術開発への基本的な取り組み方法について述べてみたい。

## 2. ガス分析を中心とした技術開発の経路

### 赤外線ガス分析計の方式の選択

我々がガス分析に着手しようとした、昭和20年代の後半は、産業界はやっと芽をだそうとしていた時期だった。多くの石油プラントや化学プラントでは量の拡大を目指し、各工程の制御のために種々の分析機器を積極的に導入しようとしていた。

当時、すでに赤外線ガス分析計は世の中に存在していたが、ガスクロ技術はまだ導入されてはいなかった。そのような時期に、両者のどちらを選択するかを決断をせまられた。

当時は、ガスクロ法の方が物を分離するという点で分析化学としては本流だといわれていた。しかし、私には分離する技術—いわゆるカラム技術—が、基本的にとらえどころのない技術だと思われて赤外線分析法を選択することにした。どちらを選んだとしても、結果的にはそれぞれの技術的な歴史を歩むことになったと考えられる。しかし、もしガスクロ法を選んでいたら、現在の我々の仕事の中心である自動車排気ガス測定の仕事はなかったであろう。

一方、赤外線ガス分析法には、色々な成分が混在する試料ガスの中から、目的とする成分だけを測定する方法として、ポジティブフィルター法とネガティブフィルター法とがある。当時、我々は発展性があるということで前者のポジティブフィルター法を選んだが、これは、今日でも十分に通用する先見性のある選択であったと思う。



代表取締役社長

大浦政弘

理学博士

Masahiro Oura, Dr. Sci.

President

一方、光学的な変化量を取り出す手法としては、光学的零位法と電氣的直偏法との二通りがある。開発当初は前者の光学的零位法を選んだ。しかし、この方法では、光学系がバランスをいったん崩すと分析計の調整が困難となり、しかも応答も速くできないなどの欠点があり、後により現実的な直偏法に変更した。

直偏法を採用するに当たっては、社内で大いに議論がたたかわされたが、最終的に「開発の基本は原理的に単純明快な方法をとることにある」ということで、直偏法への変更を決断した。

### キーコンポーネントの自社開発

つぎに、赤外線ガス分析計の基本的な性能を左右する光学部品、例えば、光学窓、赤外線センサ、光学フィルターなどをどのようにして入手するかが問題となった。結論的には、これらのキーコンポーネントは社内で調達することが不可欠であるということで、我々自身で開発し、何とか物にしていった。さらに、それぞれのデバイスは、部品単独でも社外で十分に通用するレベル迄改良を加えていった。

HORIBAの赤外線ガス分析計は、我々の教師であった欧米の製品と肩をならべ、ついには、これらを凌ぐ性能・品質をもつに至った。これは、基本的な構造に対する選択が正しかったことと、部品レベルに至る迄基本技術の全てを社内で開発して来たことがあげられる。

### 他のガス分析原理への技術拡大

「HORIBAの赤外線ガス分析計は、性能的にも品質的にも最も優れた方式だ」という評価は、赤外線ガス分析計により構成される分析装置全体への高い評価をいただくことになった。この評判が、わが社の自動車排気ガス分析装置が、国内外の市場で高いシェアを占める事ができたことへつながった。

赤外線ガス分析計に続いて、自動車排気ガス分析用として新たなハード技術の開発課題が市場から要求された。ガソリンなどを燃焼させた際に生成する窒素酸化物や炭化水素を正確かつ安定に測定することである。これには、国内で初めて化学発光分析法による窒素酸化物計を開発し、さらに、ガスクロ用検出器として使われていた炎イオン検出器を使った炭化水素計を開発することにより対応した。

この時みせた、すばやい技術開発は市場で高く評価された。このような市場指向型のハードの拡大は、技術開発戦略として理想的な型だと考えている。

### 用途の拡大と技術展開

これらの分析計は、大気汚染のもう一つの発生源である煙道用分析計としても拡大させてきた。この分野の仕事は、最も厳しいコストダウンが必要であった。生産

技術の徹底した改善を重ねていって、コスト競争に耐え得る機種をつくりあげ、現在では、国内はもちろん海外でも着実に実績を固めつつある。開発技術先行型から、生産技術先行型に移行しつつあるこれらの製品の場合は、コスト競争のためだけの技術開発戦略もまた一つの指向性を示すと言えよう。

これらの分析機器は、一層の高感度化や高い安定度を得るための技術改良を重ねることにより、大気環境用の分析・計測機器へと発展している。大気汚染監視用分析計は、日本では未だにウェットケミカルな方法が主流を占めているが、物理的な測定原理（ドライメソッド）を中心とする我々の製品は、海外においては相当強い立場にある。これまで発生源用分析機器で鍛えられたハードの基本技術が、ここでも相当生かされていると言えよう。

このように、いったん一つのハード開発を手掛けたならば、部品レベルから、分析システム全体としての機能はもちろん、製造コストに至るまで、常にだれよりも強い立場にまで徹底的にもっていく。さらに、このハードの応用分野の拡大もまたとことんまでやる。これがわが社のガス分析の技術開発戦略の基本であった。

### 3. 自動車計測システムへのアプローチ

業容の拡大とともに、我々の開発すべき課題を単なる分析計の開発だけではなく、周辺の技術開発へと拡大させてきた。一つは、分析対象と分析機器とを結ぶ試料採取系（サンプリング系）の開発であり、もう一つは、分析計から出たデータの処理システムの開発である。

例えば、自動車排気ガス分析装置の場合においては、試料採取系は大気汚染物質の濃度による指示を走行距離当たりの重量に換算出来る機能も要求された。この機能の開発は、分析計本体の開発と同様に重要な開発課題であった。

また、自動車が実際の市街地で走行した時、どの様な排気ガスの状態になるのかを知ることが必要になる。このために、自動車の路上での運動状態を実験室でシミュレーションが行えるシャシダイナモメーターの機能も、正確な分析を行う上で非常に重要課題である。我々は、このためにシャシダイナモメーターの開発も進めてきた。

さらに、車の運転操作そのものもまた排気ガスの挙動に大きく関係する。これには、自動運転システム（ロボット）の技術を導入し、わがものとする事で対応してきた。

一方、分析値のデータ処理もモデルマス法に対応するための演算処理など、段々と高次のデータ処理が必要となってきた。膨大なデータ量をリアルタイムに処理したいという要求は加速度的に増加している。高次の情報処理技術は、分析計自体の開発と同様に、分析・計測機器メーカーにとって不可欠の開発課題となっている。

このように、分析計を中心に分野は順々に拡大し、大きなシステムとなりつつあるが、我々が自動車排気ガス分析という領域で大きなシステムを構築できるようになったのは、この領域でそれだけの知識と経験を蓄積してきたからだといえる。

自動車以外の他の分野でもこのシステムの構築ができるだけの力をつけていくこと、これが今後のわが社の課題である。

#### 4. 今後の技術開発戦略

最後に、環境問題に対応するために、今後分析・計測機器の技術開発がもつべき課題について述べてみる。

一つは、環境汚染物質として新たに測定すべき濃度レベルが段々と下がってきていることだ。このためには、微量物質を取り扱うための試料採取系の開発や、分析計本体の高感度化、さらには高い選択性や高い分解能をもつ分析・計測機器を開発していくことが必要となる。このためには多大な金と力とを必要とするが、分析・計測の技術開発に関与する者としては、困難だが当然の基本である。さらに、我々分析機器メーカーとしては、一円でも安い商品を供給していくこともまた当然の責務である。

次に、環境問題のより高次な因子を提示できるシステムの開発を目指したい。たとえば、現在地球温暖化に対する影響があるとして問題視されているものとして二酸化炭素や、窒素酸化物などがある。現段階では、それらを個別に測定して濃度の指示値を出力している。将来はさらに一歩進み、これらの個別のガスの濃度や組成などの測定値を組み合わせ、総合的なパラメータ、例えば、温暖化指数のようなものとして出力することが考えられる。

以前、ある自動車メーカーから、排気ガス分析において光化学スモッグ形成指数のような指数値を出して欲しいとの要求があった。そこで、試料採取系のなかに光化学スモッグ形成チャンバーを組み入れ、この中で形成される硝酸ペルオキシアセチル (Peroxyacetyl Nitrate: PAN) を計ることによってこの値を出そうと試みた。残念ながらその実現には至らなかったが、重要な試みの一つであろう。

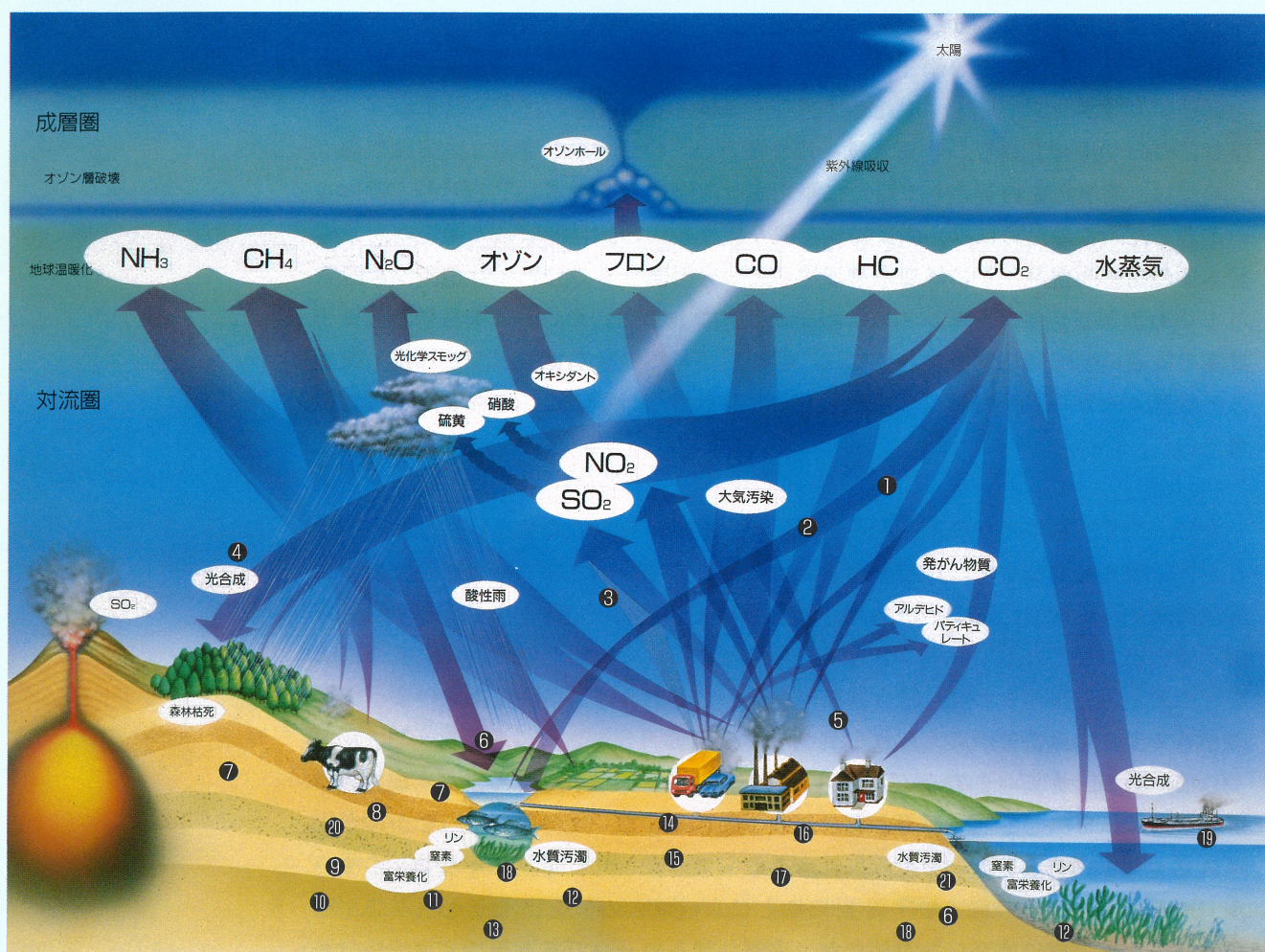
一方、水質測定においても化学的酸素要求量 (COD)、生物化学的酸素要求量 (BOD)、全有機性炭素量 (TOC) など全てをひっくるめた、汚染の発生に基本的に関与する汚染係数が求められないかという要求もある。

このように、環境問題をブレークダウンして、より高次のレベルで直接環境のキャラクターを示す測定システムのような分析・計測技術の開発が、地球環境問題の解決への有効な手段になると我々は考えている。

# 地球環境汚染のしくみと HORIBA の環境分析計

地球環境問題は人類の生産活動と自然が持つ再生能力との間のバランスが崩れることに起因しています。

HORIBA は、pH 電極や結晶技術をルーツとして、新しい分析・計測技術の開発、より信頼性の高い環境分析計の提供を通じて地球環境問題の解決に貢献して行きたいと願っています。



- |  |                 |               |
|--|-----------------|---------------|
| ① センサライズタワー  | ⑦ pH メータ        | ⑬ CO・HC アナライザ |
| ② 大気汚染測定装置<br>(CO, CO <sub>2</sub> , HC, O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , ダスト)               | ⑧ イオンメータ        | ⑭ 硫黄分析計       |
| ③ 微量ガス分析計  | ⑨ 導電率計          | ⑮ 燃焼器具排ガス測定装置 |
| ④ 植物同化作用測定装置   | ⑩ 全リン測定装置       | ⑯ COD 測定装置    |
| ⑤ 煙道排ガス分析装置<br>(CO, CO <sub>2</sub> , HC, O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> ) | ⑪ 全窒素測定装置       | ⑰ 油分濃度計       |
| ⑥ 水質モニタ、水質チェック   | ⑫ 有機汚濁物質測定装置    | ⑱ 濁度計         |
|  | ⑬ アンモニウムイオン測定装置 | ⑲ 溶存酸素計       |
|  | ⑭ 自動車排ガス分析装置    |               |

## 水質計測器の現状と今後の技術課題

Water Quality Monitors: State of the Art  
and Future Technical Problems秋山重之  
Shigeyuki Akiyama

## 要 旨

地球環境問題の一つとして水資源の急速な破壊が取り上げられている。本稿では、水質汚濁と水質測定の実況をレビューし、水質計測器を構成する要素技術を抽出する。当社が水質計測器を開発し、フィールドにおいて蓄積してきた技術の中から、ディスポーザブルなセンサ技術、セル長変調方式のUV計、自己診断機能を備えたpH計などを紹介する。最後に、快適な水資源を保全するための水質計測器の今後の技術課題を述べる。

## Abstract

The rapid destruction of water resources is being discussed as one of the planet's most serious environment problems. This paper reviews the present situation of world water pollution and the state of the art of water quality measurement; it also examines the fundamental technologies basic to water quality monitors. From the technology obtained through our development of water analyzers and accumulated in the field, we introduce (1) a technique using a disposable sensor, (2) a UV-photo meter using the cell-length-modulation method, and (3) a pH meter with a self-diagnostic capability. Finally, we discuss the problems with water analyzers that remain to be solved to maintain and conserve satisfactory water resources.

## 1. はじめに

我々人類は、生物の生存に欠くことのできない“水”を自然の恵みとして享受してきたが、水質汚濁が急激かつ広範囲に進み、おいしい水を飲むためには、水質分析計の助けを借りて確保しなければならない状況となっている。

我々はもう一度自然の営みに目を向け、その浄化能力の実態を知ると共に、その働きを助けるような生活スタイルを選択すべき時代を迎えたといえよう。今後は水質汚濁の予防保全の方法を科学技術の重要なテーマの一つに採用すべきであろう。水質保全を推進するためには、先ず日常使用する水の汚れや水質を知ることから始めなければならない。このためには、基本となる水質計測器の測定結果に高い信頼性がなければならない。

当社では、昭和20年代の早くから水質を計るpH計を開発し、各研究所や多くの工場などの市場に提供し、品質管理や水質分析の用途で高い評価を受けてきた。

ここでは、水質保全のための水質計測器の現状と今後の技術課題について述べる。

## 2. 水質汚濁の現状と水質保全対策

### 2.1 水質汚濁の現状

公共用水域の水質汚濁の現状を環境庁水質保全局が公表した昭和63年度公共用水域水質測定結果<sup>1)</sup>の一部を引用して概説する。

#### (1) 環境基準の達成率

水質汚濁に係わる環境基準について、人の健康保護に関する基準（健康項目）および生活環境の保全に関する基準（生活項目）を表1にそれぞれ示す。

(A) 健康項目の環境基準  
Health-related standards

項目	基準値
カドミウム	0.01mg/ℓ以下
シアン	検出されないこと
有機燐	検出されないこと
鉛	0.1mg/ℓ以下
クロム(六価)	0.05mg/ℓ以下
ヒ素	0.05mg/ℓ以下
総水銀	0.0005mg/ℓ以下
アルキル水銀	検出されないこと
P C B	検出されないこと

(B) 海域における生活項目の環境基準  
Standards concerning marine life

項目	種別			
	A	B	C	
利用目的の適性	水産1級水浴、自然環境保全及びB以下の欄に掲げるもの	水産2級工業用水及びCの欄に掲げるもの	環境保全	
基準	水素イオン濃度 (pH)	7.8以上 8.3以下	7.8以上 8.3以下	7.0以上 8.3以下
	化学的酸素要求量 (COD)	2mg/ℓ以下	3mg/ℓ以下	8mg/ℓ以下
基準	溶存酸素量 (DO)	7.5mg/ℓ以上	5mg/ℓ以上	2mg/ℓ以上
	大腸菌群数	1000 MPN/100mg/ℓ以下		
値	n-ヘキサン抽出物質 (油分等)	検出されないこと	検出されないこと	

A・B・Cは指定水域類型を示す。

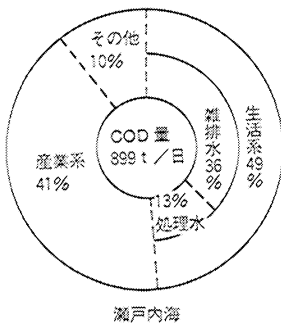
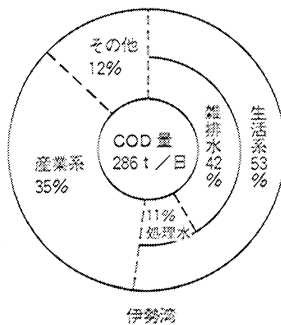
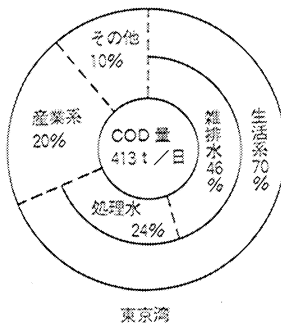


図1 3海域の発生源別汚濁負荷量の割合 (昭和62年度)<sup>1)</sup>  
Ratio of pollutant load levels per polluting source in 3 major Japanese coastal environments (1987)

表1 公共用水域の水質汚濁に係る環境基準の例  
Example of environmental quality standards for water pollution in water for public areas

健康項目については、基準値に対する不適合率はここ数年にわたり0.02%と横ばいではほぼ完全に環境基準を達成している。

一方生活項目については、BODまたはCODで代表して水域別に環境基準の達成率を見ると、湖沼は43%と最も悪く、海域全体は73%と高い達成率となっている。一方、広域的な閉鎖水域である東京湾、伊勢湾および瀬戸内海はそれぞれ63%、65%、81%となっており、東瀬戸内海に当たる大阪湾は67%でいずれも依然として低い数値となっている<sup>1)</sup>。

#### (2) 生活排水による水質の汚濁

昭和53年度からはCODに係わる水質総量規制が導入、実施され、現在第3次水質総量規制の検討が進められている。全体としては改善のあとが見られるが、局所的には一層の改善努力が必要とされている。図1<sup>1)</sup>は海域の発生源別汚濁負荷量の割合を表したものである。

産業系排水による汚濁負荷量は着実に減少傾向を示しているが、生活系排水の割合は大きく、特に生活雑排水の負荷量が無視できなくなっており、具体的な保全対策の実施が大きな課題となっている。

## 2.2 水質保全対策

### (1) 最近の重点施策



近年水質汚濁防止法の改正が行われるたびに、規制対象の範囲が拡大され、新規の規制項目が追加されている。水質保全対策のための投資も年々増大しており、よりグローバルな施策が必要となっている。表2に平成2年度の水質保全対策の要点をまとめた。

No	対策・項目分類	推進施策・検討内容
1	都市型・生活型公害	<ul style="list-style-type: none"> <li>生活雑排水対策</li> <li>都市内汚濁河川の水質保全</li> </ul>
2	総合的水質保全	<ul style="list-style-type: none"> <li>第3次総量規制の検討</li> <li>海域の富栄養化対策</li> </ul>
3	有害化学物質	<ul style="list-style-type: none"> <li>第2種特定化学物質(トリクロロエチレン)、有機スズ化合物などの環境汚染の現況把握及び監視</li> </ul>
4	監視体制の整備	監視測定機器の整備と助成

表2 平成1～2年度の水質保全対策の要旨  
Japanese water quality conservation activities in 1989 and 1990

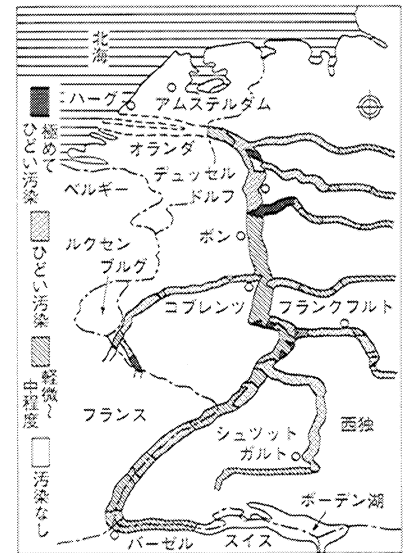


図2 ライン川の汚染状況<sup>(2)</sup>  
Water Pollution in the Rhine River

## (2) 海外における水質保全の例

ヨーロッパ大陸を流れるライン川は、スイス・アルプスを源流とし、ポードン湖を経て、オランダから北海に注いでいる。ライン川は、全長1320kmの流域に9か国約5千万人が生活し、飲料水の供給源としてだけではなく、農業、工業、水運など幅広い用途に利用されている。このために、化学物質を含んだ工場排水、生活排水などによる富栄養化など水質汚濁が急速に進んでいる。図2にその汚染状況を示す。とくに上流と下流の利害関係が水質保全対策を複雑化させている要因の一つとなっている。

ライン川の水質保全のために設立されたライン川汚染防止国際委員会 (IKSR) は、汚濁物質の削減を目標としたライン川回復作戦計画<sup>6)</sup>を進めている。流域に立地している企業では、環境保護対策もまた企業活動の一つであるという認識が高まっている。

## 3. 水質計測器による環境分析

環境分析における水質計測器を用途別に分類すると概ね次の3グループとなる。

- ①公共用水域の環境保全用水質自動モニタ
- ②CODに係る環境分析
- ③健康項目及び他の有害化学物質用分析機器

以下にフィールドで実績の多い主要な水質自動計測器を紹介する。

### 3.1 水質自動モニタ

#### (1) 湖沼の水質監視

湖沼の水質監視状況を、広域的に整備状況が充実している琵琶湖を例にとって説明する。

昔から琵琶湖は、近畿の水がめといわれるように、周辺の府県の貴重な飲料水の供給源の役目を果たしてきた。近年南湖周辺の都市化が進み、生活排水や工場排水のほか農業排水も流入し、閉鎖性水域に特有の富栄養化現象が進んでいる。



図3 滋賀県の水質自動測定局設置状況と項目別の稼働率<sup>(4)</sup>  
Operation of automatic water-quality monitoring station in Shiga Prefecture (Japan)

水温	pH	溶存酸素	濁度	NH4
94.4	92.9	92.5	91.8	93.0

COD	UV	COND	T-P	T-N
85.0	85.1	90.0	86.8	84.1

昭和63年度 10局の合計

$$\text{稼働率(\%)} = \frac{\text{測定時間}}{\text{稼働すべき時間}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{稼働すべき時間} &= \text{全時間} \\ \text{測定時間} &= \text{全時間} - \text{洗浄時間} - \text{保守点検時間} - \text{各種故障時間} \end{aligned}$$

滋賀県では“碧いびわ湖”を取り戻すため総合的な環境保全対策を実施している。その一環として主要河川と湖岸周辺の水質汚濁を連続監視している。

図3<sup>16)</sup>は滋賀県の水質観測施設網と、各水質自動計測器の稼動状況を示す。また最近、全窒素及び全りん自動分析計も設置された。

### (2) 都市型集水域の広域監視システム

臨海都市を貫流する河川の流入水は、閉鎖性海域である湾や内海に水質汚濁物質を堆積させ、COD汚濁負荷の増大、富栄養化現象などを起こす原因となっている。

東京都では図4<sup>16)</sup>に示す都内の河川に水質自動モニタを設置し、テレメータにより測定データを中央局に送信し、水質の連続監視と解析を行っている。測定項目は水温、pH、DO、濁度、電気伝導率、塩化物イオン、の6項目を基本とし、TOC、COD、シアン、水銀、フェノールを選択項目としている。

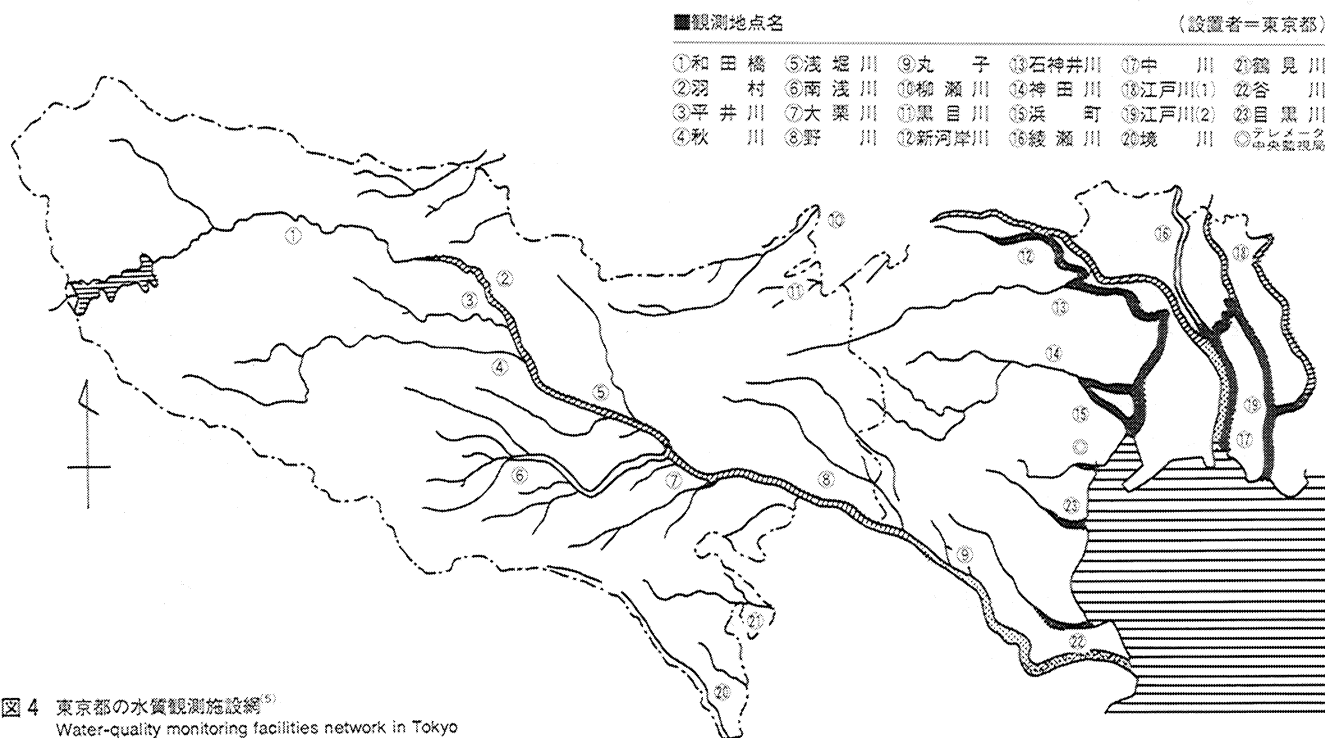


図4 東京都の水質観測施設網<sup>16)</sup>  
Water-quality monitoring facilities network in Tokyo

### (3) 閉鎖性海域の水質監視システム

閉鎖性海域であるアラビア湾は、湾岸諸国の石油と天然ガスの生産拠点からの油汚染に代表される水質汚濁の局所的な進行が懸念されている。

クエート政府から、1980年に本格的な海域水質監視システムの開発の要請があった。図5はクエートの工業地帯に当社が納入した水質自動モニタステーション6局(テレメータシステム1式を含む)を示す。

本海域水質監視システムは、厳しい気候や海域での環境条件下において、10年間安定に稼動しており、閉鎖性海域における水質監視システムの先例として今後の広がりが期待されている。

## 3.2 総量規制用自動計測器

水質総量規制は、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海などの閉鎖性海域の水質保全を計

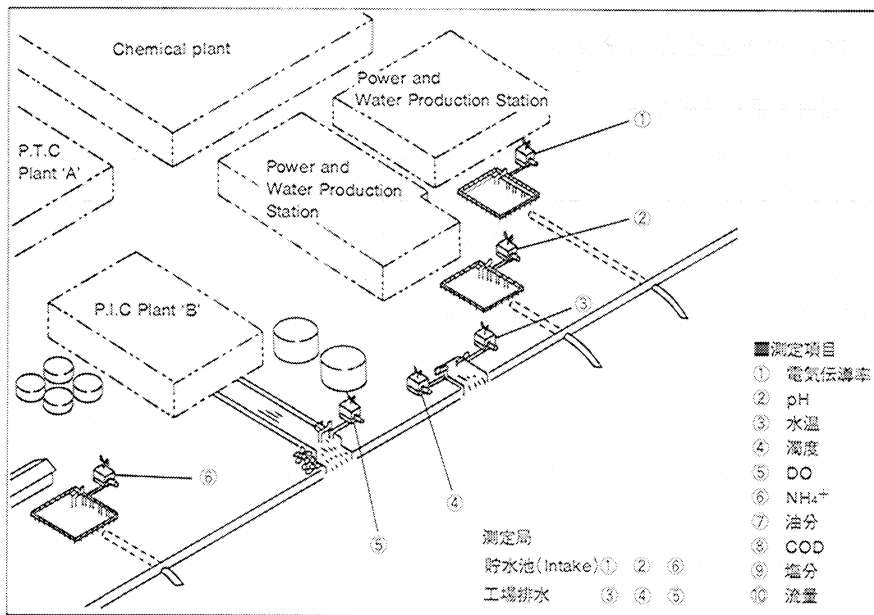


図5 クェートの水質監視システムの配置  
Sea-water-quality monitoring system in Kuwait

る目的で、CODによる流入負荷量の削減目標値を定めて、都道府県別、発生源別に割り当てる方式を採ったものである。これにより、各事業場はその排水量に基づいて、連続的なデータの測定・記録が義務付けられることになった。

環境基準に規定された測定方法(JIS K 0102)に準拠するCOD自動計測器は、価格、保守の容易さ、ランニングコストなどの点から、広く普及するためには問題的が少なくない。そこで、この測定法と相関性が得られることを前提として、COD自動計測器の他に、TOC自動計測器、TOD自動計測器および紫外線吸光度自動計測器(UV計)も指定測定法として認められた。

現在COD総量規制用自動計測器は、総計約3000台が稼働しており、機種別の設置の割合は、UV計(70%)>COD計(20%)>TOC計+TOD計の順となっている。

図6は、紫外線吸光度法を用いた当社の有機性汚濁物質測定装置OPSA-120である。

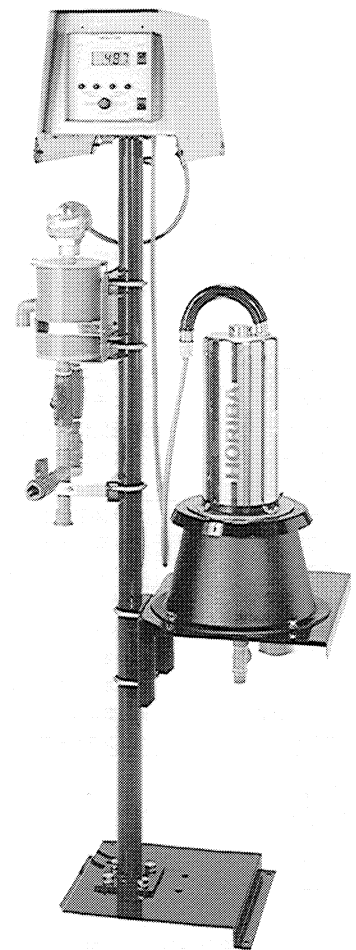


図6 水質総量規制用有機性汚濁物質測定装置(OPSA-120)  
Organic Pollutant Monitor for pollutant load control (OPSA-120)

### 3.3 その他の水質計測器

水質汚濁は沿岸海域の養殖場にまで広がっている。これは海底に堆積した有機性汚濁物質が、潮流や水温の変化により、養殖場の環境条件を変える一因となっている。

品質の良いのりを収穫するためには、養殖場のpHや水温管理が重要となる。図7は当社ののり養殖用に開発したpHメータである。また、真珠貝の養殖には溶存酸素量の監視が欠かせない作業となっている。

以上述べたように、水質計測器は、河川、湖沼、海域における水質汚濁の監視はもちろん、養殖場など水資源の管理用としても広く用いられている。

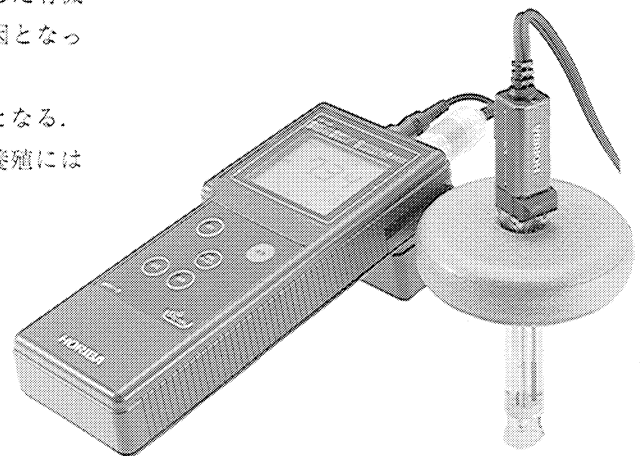


図7 海苔養殖用pHメータ  
pH meter for seaweed cultivation

## 4. 水質計測とその技術要素

### 4.1 監視項目と分析方法

現在の水質測定法は、環境基準に関する測定法、排水基準に係る測定法、および水質総量規制法に関する測定法の3つの公定分析法がある。これらの測定方法はいずれもJIS K 0102「工場排水試験方法」、および環境庁告示に基づく手分析法がベースとなっている。

表3<sup>(4)</sup>は公定分析法である手分析法と、それぞれに対応する自動計測器を示す。

項目	手 分 析	自 動 計 測 器
健康項目 カドミウム シアン 有機リン 鉛 六価クロム ひ素 総水銀 アルキル水銀 PCB	原子吸光法 前処理後ビリジンピラゾロン吸光光度法または4-ビリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法 ガスクロマトグラフ法ほか 原子吸光法 ジフェニルカルバジド吸光光度法または原子吸光法 ジエチルカルバミン酸吸光光度法または原子吸光法 還元酸化原子吸光法 ガスクロマトグラフ法及び薄層クロマトグラフ分離・原子吸光法 ガスクロマトグラフ法	電極法 電極法(遊離シアン,全シアン),吸光光度法  吸光光度法 原子吸光法 還元酸化原子吸光法
生活環境項目 pH BOD COD 浮遊物質 n-ヘキサン抽出物質 全窒素 全リン 大腸菌群数 DO	ガラス電極法 20℃、5日間放置後消費溶存酸素測定 過マンガン酸カリウム法(一部アルカリ性法) 濾過-重量法 n-ヘキサン抽出-重量法 ヘルオキシ二硫酸カリウム分解後紫外線吸光光度法、硫酸ヒドラジン還元法、銅カドミウムカラム還元法 ヘルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法 最確数による定量法 ウインクラアジ化ナトリウム変法、ミラー変法または銅膜電極法	ガラス電極法 検圧法ほか 電位差滴定法 重量測定法 赤外線吸光光度法、乳化濁度法ほか 紫外線吸光光度法、化学発光法ほか モリブデン青吸光光度法ほか  銅膜電極法
その他 導電率 濁度 塩素 TOC TOD UV		2極電極法 透過光法、散乱光法ほか 電極法 燃焼炭酸ガス検出法ほか 燃焼酸素検出法ほか 紫外線吸光法

表3 手分析と自動計測器の測定方法の比較  
Comparison of the water-quality measuring methods used in manual analysis and in automatic measuring instruments

### 4.2 水質計測器の要素技術

環境保全のための水質計測器の難しさは、季節や天候により様々に変化するサンプルを高い精度で測定しなければならない点にある。

図8には、水質汚濁自動計測器を構成する要素技術を示す。以下に要素技術をまとめる。

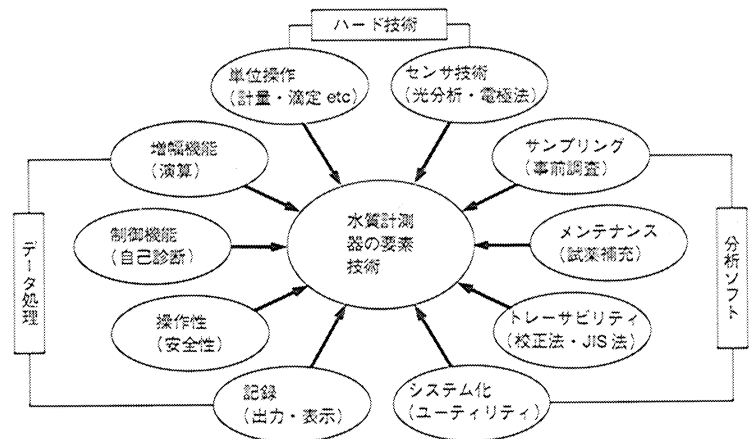


図8 水質自動計測器の要素技術  
Elemental technology of automatic water-quality monitor

### (1)分析ソフト

水質計測器の導入に当たっては、サンプルの採取点と採取方法の決定、測定原理の選択、得られたデータの処理・解析方法、計測器の維持・管理体制、さらには、他の分析方法とのデータの比較まで全てを総括したものが分析ソフトといえる。

これらの技術は決して計測機器メーカーだけで出来るものではなく、ユーザーとメーカーとの緊密な情報交換と協調によって完成する総合的な要素技術である。

### (2)ハード技術

サンプルの採取装置から分析部までの最も基本的な技術要素で、メーカーのノウハウが結集される場所でもある。とくに化学反応を利用する光分析法を利用した計測器は、サンプルや試薬の計量・添加・発色反応、滴定、洗浄などの単位操作それぞれに独自の技術の蓄積がある。一方、センサ技術は測定対象成分の検出感度の他、共存成分の妨害影響、汚れにくさなどに最も配慮がなされており、メーカー独自の考え方が重視されている。

### (3)データ処理

センサから得られた出力の平均化や演算処理などのデータ処理は、近年のマイクロエレクトロニクスの発展により目覚ましい進歩を遂げている。

最近の新しい動きとしては、他の測定データとの突合わせや、計測システムの故障診断の機能を持たせ信頼性と安定性の向上を計ろうとする試みが多い。

## 5. 水質計測器の技術展開

当社が今日までに種々の水質自動計測器を開発し、製品としてフィールドにおける稼働実績を積みながら多くの技術ノウハウを蓄積している。これらをベースとして、より安定で信頼性が高く、しかも保守が容易な計測器を目指して開発してきた技術のいくつかを紹介する。

### 5.1 センサチップのディスポーザブル化

#### (1)ED センサ (pH電極)

ディスポーザブル形 pH 電極の構造を図 9 に示す。

センサ本体は、プラスチックボディと、耐食性に富むシール材料で構成されている。電極であるセンサチップは消耗部品と考え、著しい汚れ、感度劣化、破損などが生じた場合は、積極的に交換する。メンテナンスの容易性、ランニングコストの良さなどが好評で多くの実績を持ち、水質計測用 pH 計の主流となっている。

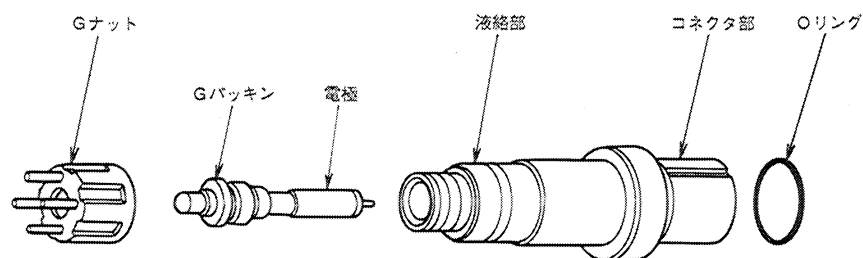


図 9 ディスポーザブル pH センサの構造  
Assembly drawing of the disposable pH sensor

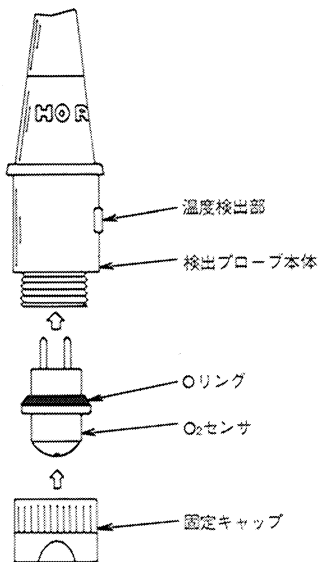


図10 ディスポーザブル DO センサの構造  
 Assembly drawing of the disposable  
 dissolved oxygen sensor

## (2) DO センサ (溶存酸素センサ)

ディスポーザブル形 DO センサの構造を図10に示す。

溶存酸素計は、下水処理場などの厳しい環境下で使用すると電極膜が汚れたり感度の劣化が生じ易く、定期的に新しい膜と交換する必要がある。

従来、膜の交換は酸素透過膜が非常に薄く、電解液の交換に熟練が必要であり、しかも膜の再生後感度が安定するまでに時間を要するなど改良の余地があった。そこで、本 DO センサはプラグイン方式を採用し、固定キャップをゆるめることによりセンサチップを容易に交換することができるようにした。

このようにセンサチップのディスポーザブル化は信頼性が高く、しかも保守が容易であるなどの利点があり、今後はフィールド用計測機器に定着していく技術の一つである。

## 5.2 汚濁に強いセル長変調方式の UV 計

UV 計は、総量規制用水質自動計測器の 1 機種で、現在 JIS 化が進められており、正式な呼称は「水質監視用紫外線吸光光度自動計測器」といい、一般には、UV 計と略称されている。UV 計は、工場排水や河川水の連続測定を行うものである。このために、測定セルの光透過窓が濁度成分、有機性汚濁物質、およびスライムなどの付着により汚れを生じ、指示誤差となるゼロドリフトを起こしやすい。

図 6 に示した UV 計 (OPSA-120) は、光学系にセル長変調方式を採用することによりこの欠点を解決している。

本 UV 計の測定原理を図11に示す。図11(A)は、相対する偏心した石英セルが

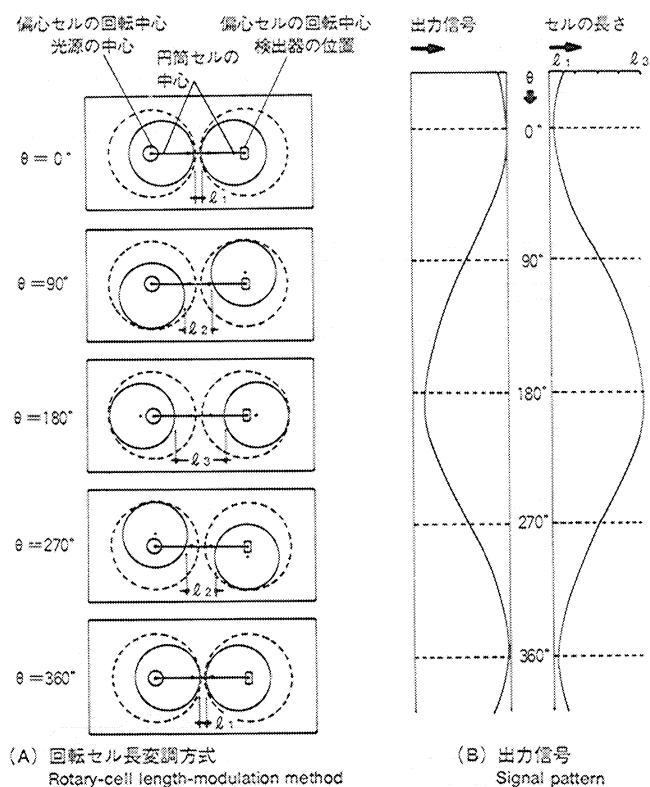


図11 OPSA-120の測定原理  
 Principle of measurement for OPSA-120

回転することによって円筒間の長さ $l$ 、つまりセル長が周期的に変化する様子を示す。また図11(B)は、両者が最も接近した時のセル長 $l_2$ と、最も離れた時のセル長 $l_1$ とに対応し、吸光度の変化が交流信号として得られる様子を示す。ゼロドリフトの要因となる光源の光量の低下、検出器の感度の劣化、セル窓の汚れなどによる信号の変化は、交流信号に含まれる直流成分を比較器からの基準信号と比較し、得られる補正信号を主増幅器に帰還して増幅度を制御する、いわゆるオートゲインコントロール方式を採用した。本方式を採用することにより、光学的に起因する誤差要因の補正が可能となり、安定した測定値が得られるようになった。さらに、連続運転によるセル窓の汚れの蓄積を防ぐために、ワイパー方式によるセル窓の洗浄機構を採用してゼロ点の安定性を確保なものとした。

### 5.3 センサ信号の解析による構成の簡略化

全りん、フェノール、6価クロムなどの測定に用いられる光分析法は、測定物質と試薬の発色反応を利用するために、選択性に優れ、検出感度が高い特長がある。反面、サンプルと発色試薬の計量、攪拌などの前処理操作が複雑になるために、故障時の原因調査や修理作業が複雑になる欠点もある。

図12(A)は発色試薬を用いる光分析法による水質自動計測器の構成の一例を示す。図示するように、サンプルの計量器、3コの試薬注入ノズル、攪拌用回転子が吸光度測定セルに組込まれている。図12(B)は発色操作の工程において得られる光検出器の出力パターンを解析することにより、サンプルの注入、各試薬の注入回数のカウントなどの各動作の確認や、サンプルの吸光度測定など、いくつかの異なる機能を同時に果たすことができるようにした。

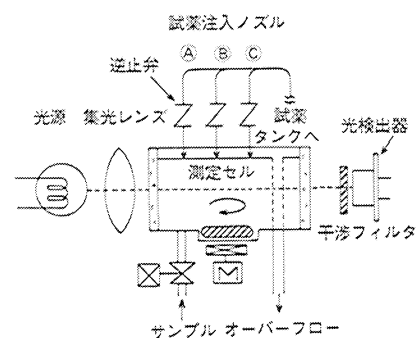
このように、複雑な操作や機構を単純化することにより、計測器の信頼性が高まり、同時に保守も容易にすることができる。

### 5.4 自己診断機能を備えたインテリジェント pH 計

フィールドで使われる分析機器は精度が高く、しかもだれもが容易に操作できるものでなければならない。

図13に、現場設置形の高機能 pH 計  $\alpha$ -900 を示す。この計器はダブルジャンクションタイプの電極と、DIN-96 サイズの操作部とから成り、コンパクトながらも凝縮した機能性と優れた操作性を備えている。以下に特長的な機能を紹介する。

(A) 光学系の構成  
Configuration of optical system



(B) 信号パターン  
Signal pattern

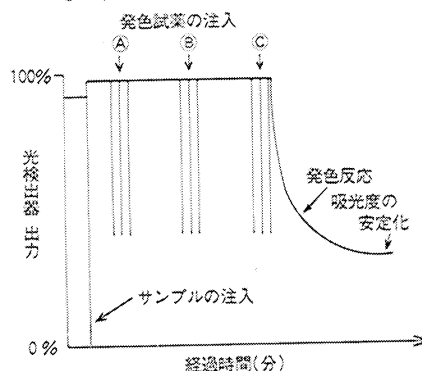


図12 光分析法水質計の構成例  
Sample configuration of a water-quality monitor using the optical analysis method



(信号処理・表示部)

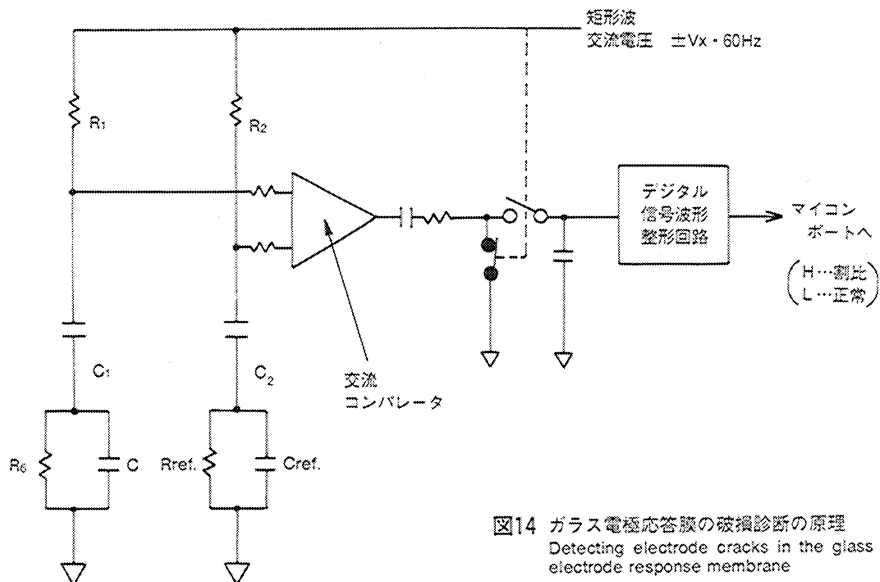


図13  $\alpha$ -900シリーズpH計  
 $\alpha$ -900 series pH meter

### (1) センサの破損診断機能

校正時の不斉電位、感度、応答時間からセンサの交換時期を判定したり、測定中の断線やセンサの破損を自動的に検知、警報する機能を備えている。

図14にガラス電極応答膜の破損診断の原理図を示す。<sup>6)</sup>



### (2) 使い易さを追求した機能

センサ自体の信頼性の向上と同時に、以下に示す機能を備え使い易さの配慮がなされている。

- ①ワンタッチ校正
- ②制御用比例デューティ出力
- ③pH/ORP計の共用、同時温度測定

## 6. 今後の技術課題

地球規模の環境保護という観点から予防保全がますます重要になっている。一方、環境用の分析機器、特に水質計測器は当社においても早くから手掛け、多く実績をあげてきたが、今後はこれらの社会的な要請を受け、より一層の技術革新を計っていかなければならない。

### (1) 既存技術の改良

水質計測器の普及のためには、不断のコストダウン努力と合わせ、自己診断機能を内蔵させてより信頼性の高いデータを提供するなど既存技術の改良の積み重ねが重要となる。

### (2) 新しい先行技術の導入

近い将来の水質計測器の核となるであろう技術としてはつぎのようなものが考えられる。

- ① BODの測定などバイオセンサによる短時間計測
- ② FIA法（フローインジェクション法）の自動化による微量サンプルのオンライン計測



③ GC-MS 法（ガスクロマトグラフ質量分析法）による極微量有害有機化合物の定性・定量分析の自動化

これらの技術は、実験室的には既に使用されているものもあるが、水質自動計測器としてフィールドで使えるものの開発が期待されている。

(3) 未来の水質計測技術

先端技術を中心として、水資源を利用する産業の規模がますます大きくなる中で、水質保全を前提とした水資源の高度利用を行う調和のとれた水利用が求められている。

未来の水質計測器は、安全性の確保の段階から一歩進んだ、『おいしい水センサ』などの快適さを評価できるようなものが求められるであろう。

また、これらのセンサから得られる情報は、例えば浄水場における前処理工程にフィードバックするなど、木目細い水処理技術の向上と合まって人間生活の快適性の追求に欠くことのできないものとなろう。

引用文献

- 1) 奥村知一、水質保全の現状と課題 環境技術 Vol. 19, No.1, p19~23 (1990)
- 2) 日本経済新聞 1990年(平成2年)5月17日、第2部(4)
- 3) 菅原正孝、山田健治編“広域汚染と環境対策”成文堂(水資源・環境学会叢書1)1989. p128
- 4) 平成元年度水質自動計測器高度利用事例発表会発表要旨集(1990年1月19日 東京日産港ビル)
- 5) 環境庁水質保全局水質規制課、水質モニタ及び水質テレメータ監視システム整備状況一覧 昭和61年8月 p34
- 6) 堀井良雄、山内進、吉岡伸樹、pH計から見た水質計測の技術動向 PPM, Vol.21, No.6, p72



秋山 重之

開発本部開発2部課長  
昭和15年11月17日生  
徳島大学工学部応用化学科

## 平面型電極を用いたコンパクトイオンメータとその応用

## Compact Ion Meter Using a Flat Electrode : Applications

富田勝彦・大川浩美・小島淳二  
Katsuhiko Tomita, Hiromi Okawa, Junji Kojima

## 要 旨

「化学屋のテスター」感覚の製品コンセプトを指向して開発されたカーディシリーズ pH 計、イオン計及び導電率計を、それらの応用例と共に紹介する。

すなわち、これらの製品の特長は新開発のシート型電極にあり、非常に微量のサンプルでも測定が可能となっている。この特性を活かした応用例として、(1) 酸性雨、(2) 生体分泌液、(3) 紙への適用について述べる。

併せて、従来の卓上型 pH 計のように電極をサンプルに浸して測定することも、微量サンプルで測定することも可能なツイン pH 計についても述べる。

## Abstract

This paper introduces the Cardy Series pH Meters, Ion Meters, and Conductivity Meter, and all of which have been developed for with a new line of compact testers for chemical analysis; examples of applications are discussed.

These products feature a newly developed sheet-type electrode, which allows measurements to be made with only a very small amount of sample. The discussion centers on possible applications taking advantage of this feature, including: (1) acid rain, (2) fluid secretions in living bodies, and (3) paper.

Also discussed is a Twin pH meter, which permits measurements to be carried out either by dipping the electrode in a sample (like conventional desk-top pH meters) or by using a very small amount of sample.

## 1. はじめに

計測機器は、21世紀に向かって、高機能システム化と、軽薄短小及び量産による低価格化との二極化の方向に進んでいる。当社が創業以来リーダー役を果たしてきた pH 計もその例に漏れず、モデルチェンジ毎に新しい機能が付加されてきた。これらの製品は、主に実験室で使われる理化学製品であった。一方、机の引出しにしまっておけるテスターや体温計のようにもっと簡便でしかも野外で測定することが出来る pH 計の開発が望まれていた。

そこで、我々は携帯可能な「化学屋のテスター」をイメージとして全く新しい pH 計の開発を始めた。量産が可能な方式として、シリコンウエハ上に集積回路を構築するようにイオン電極を構成することが考えられる。しかし、我々は信頼

性を重視し、フィルムやシート上にイオン電極を構成すること、すなわち卓上型 pH 計に使用されている従来の棒状電極と同じ原理に基づき、同等以上の性能でしかも長期間使用できるシート型複合電極を組み込んだ超小型 pH 計の開発を目標とした。その結果、カードタイプの pH 計『カーディ』(C-1)を開発した。<sup>(1)(2)</sup> また、その技術を応用して、シート型のナトリウムイオン計 (C-122)、カリウムイオン計 (C-131)、硝酸イオン計 (C-141) 及び塩分計 (C-121)、導電率計 (C-172、C-173) を開発した。さらに、従来の卓上型 pH 計のように電極をサンプルに浸して測定したり、カード型 pH 計のように微量サンプルで測定したりすることが出来る pH 計、『ツイン』(B-111、B-112) も開発した。

本稿では、カーディ及びツインについて説明し、生体分泌物、紙などへの応用測定例を紹介する。

また、本号の特集となっている環境問題にちなんで、酸性雨への応用について少し詳しく述べる。

## 2. 計器について

### 2.1 電極の構造

多数の特許・実用新案を出願済みのシート型 pH 複合電極の構造を図 1 に示す。

シート型 pH 電極は、図 1 (A) に示すように、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate: PET) のシートを 4 枚ラミネートした多層構造をとっている (①~④)。③の PET シートには銀電極が両面に印刷されており、それぞれ応答部に当たる部分が塩化処理され Ag/AgCl 内極となっている。この四層ラミネートの PET 基板内にゲル状内部液 (⑥) を充填し、両面を高温で熔融処理した pH 応答ガラス薄膜をシリコン系接着剤で張り合わせている。一方、比較電極部は、四層ラミネート PET 基板を図 1 (B) に示すように ABS 製のケースに組み込み、主として KCl 溶液からなるゲルを下部容器に充填して PET シート裏側の Ag/AgCl 内極に接触させることにより構成されている。液絡部の素材は高分子多孔質焼結体で、これを PET 基板に貫通させることにより pH 応答部と液絡部が同一面となるようにした。

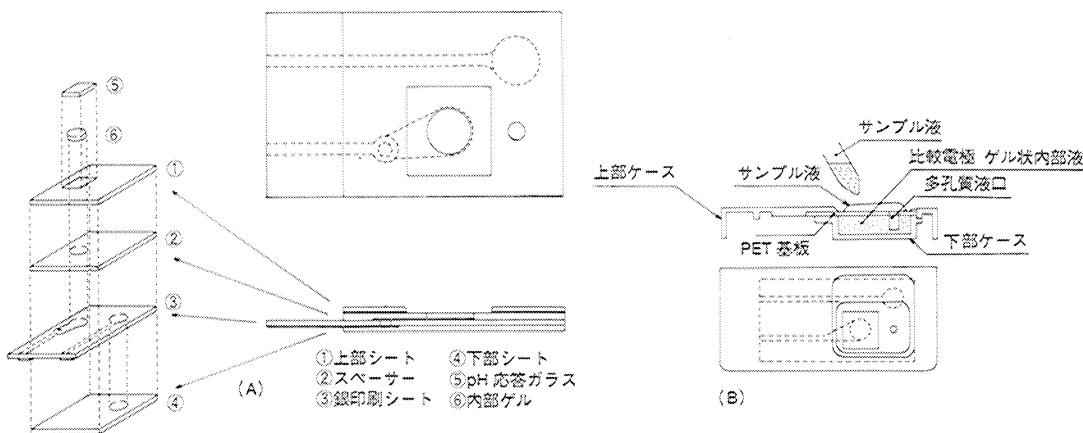


図 1 シート型 pH 複合電極の構造  
Structure of sheet-type pH combination electrodes

シート型 pH 電極の応用としてシート型イオン複合電極を開発した。製品化されたのは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、硝酸イオンの各濃度計及び塩分計である。これらのイオン電極の応答膜には、ポリ塩化ビニル (polyvinylchloride: PVC) をベースとしたプラスチック固体膜が使用されているため、四層 PET の内の一層 (図 1 (A) - ③) を PVC シートに置き換えている。

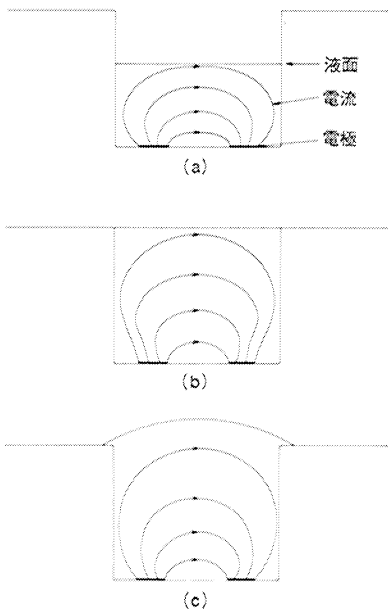


図3 導電率セル中の電流分布  
Current distribution in conductivity cell

さらにシート型導電率電極も開発した。測定方式は交流2電極法であり、図2に示すような構造となっている。シート型pH電極と同じくPETシートに銀電極が印刷されており、この上に電極の表面積を増大させ、また耐腐食性電極とするために白金黒めっきされている。導電率電極ではサンプル量が極端に少ないと液面の位置によって電流分布が変化する(図3)ので、微量サンプルとはいえず図2の導電率セルを完全に満たす量(>100 $\mu$ l)が必要である。

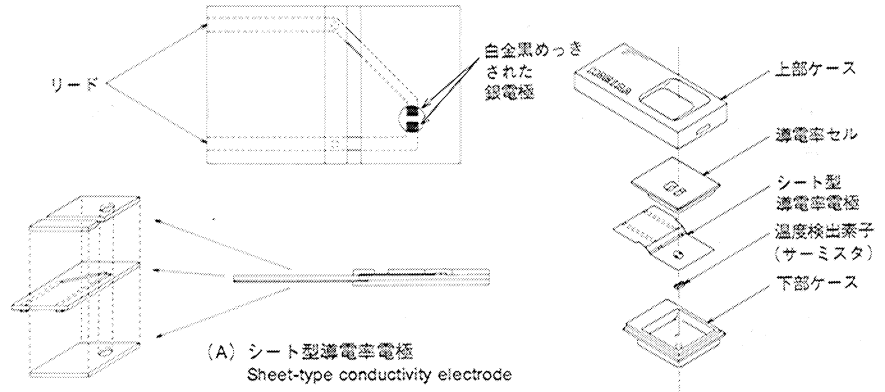


図2 シート型導電率電極の構造  
Structure of sheet-type conductivity electrode

(B)「カーディ」導電率センサ  
Cardy conductivity sensor

また、溶液の導電率は常温付近で通常1 $^{\circ}$ Cの温度上昇について約2%増加し、比較的温度係数が大きいので、PETシート裏面に温度検出素子を取り付けて温度補償している。温度に対する応答特性を図4に示す。

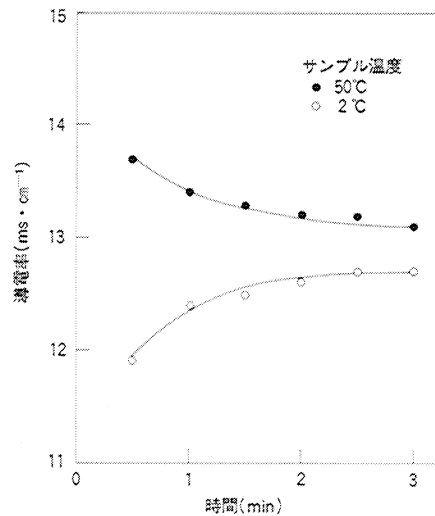


図4 サンプルの温度による導電率測定値の経時変化  
(周囲温度25 $^{\circ}$ C下において0.1molのKCL)  
(12.9 $\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$ )を100 $\mu$ l滴定  
Time-course changes of conductivity depending on the temperature of the sample  
(100  $\mu$ l of 0.1 mol KCL (12.9  $\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) was titrated at ambient temperature.)

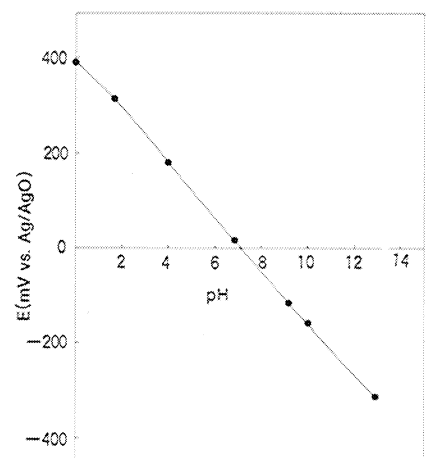


図5 シート型pH複合電極の起電力特性  
Electromotive force characteristics of sheet-type pH combination electrodes

## 2.2 シート型pH複合電極の基本特性

シート型pH複合電極の起電力特性を図5に示す。pH 2~12の範囲で電極の起電力は直線応答を示す。pH 2以下あるいはpH 12以上では直線から若干ずれを示しているが、これは後述の理由で比較電極部に密閉型を採用しているため液間電位差が多少生じやすくなっているためと思われる。図6にサンプル温度が異

なる場合の応答性を示す。これは3℃、25℃、60℃のほう酸塩標準液をカーディ pH 計 (C-1) のシート型 pH 複合電極上にそれぞれ滴下したときの C-1 の指示値の変化をプロットしたものである。このときの室温は25.5℃で、ほう酸塩標準液の25℃での pH は9.18である。いずれの場合も40秒後にはほぼ定常状態となり、指示値も9.2前後ではほぼ一致することがわかる。このことからサンプル量が微量であるとき、サンプルの温度が計器本体の温度 (室温) と異なる場合でもサンプルの温度が比較的早く本体の温度と一致し、正しい測定が行える事になる。したがって C-1 では計器本体の温度を基準にした温度補償回路を組み込んでいる。

カードタイプの最大の特長は微量サンプルで計測できることである。基本的には応答面が濡れて正常なイオン伝導が確保できる溶液厚さで計測が可能である。微量サンプル測定時に問題となるのは主として比較電極内部液の流出によるサンプルの汚染である。カーディの場合サンプル溶液は静止状態となり、また、比較電極内部液はゲル化されているため液絡部からの KCl の流出は非常に少ない。したがって、一般の比較電極に比べサンプルに対する汚染の度合は少ないと考えられる。

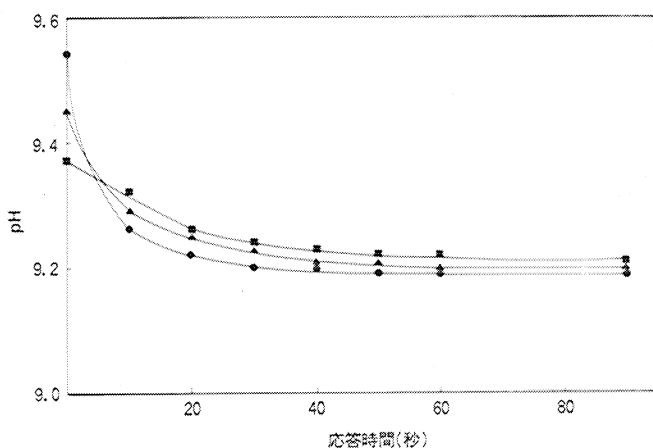


図6 サンプルの温度による pH 測定例  
Time-course changes of pH measurement values depending on the temperature of the sample

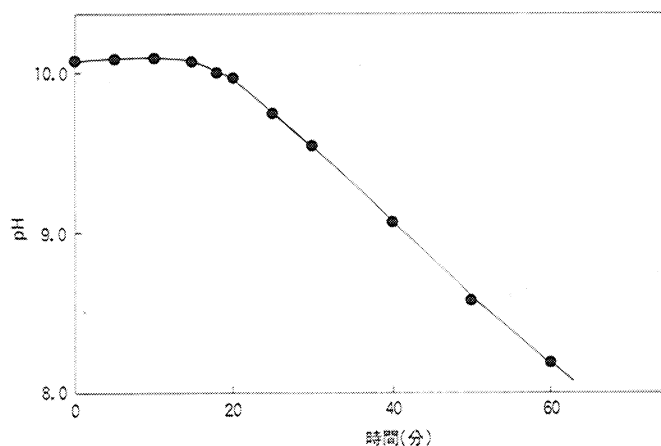


図7 高アルカリガラス表面の pH 測定例  
Measuring the pH of a high alkali glass surface

微量サンプル測定の例として図7に高アルカリガラス表面の pH を  $50\mu\text{l}$  の純水で測定した結果を示す。測定開始後、ガラス試料表面からアルカリ金属イオンが溶出し、これが水和することにより水酸化物となり pH 10 という高い値を示し、しばらくの間指示値は安定した。しかし、約15分後あたりから徐々に pH 値が低くなっていく現象が生じている。これは空気中の  $\text{CO}_2$  の影響等が考えられるが、このような微量サンプルの場合でも短時間に測定をすれば測定が可能であるといえる。微量サンプル計測法では目的とするサンプルイオン濃度、導電率、蒸発によるサンプル量の減量に対する配慮等、精密に測定するときには十分に条件設定する必要がある。しかし、簡易測定の場合、微量サンプルを滴下して測定することは非常に便利で、いままで測定が難しかった試料でも測定が容易となった。

微量測定と浸漬測定の両方が可能なツインタイプの場合には、従来のようにビーカーの中に差し込んでも使えるのでさらに適用範囲が広がったと言える。

### 2.3 仕様

カードタイプの特徴は、

- (1) 世界で最初のカード型、最小最軽量

(2) 低価格でパーソナルユース

(3) わずか数滴の液で測定ができる

ことなどにある。計器外観を図8(A)に示す。シート型 pH 複合電極は本体下部に組み込まれ交換可能な構造となっている。図8(B)には最近開発されたスティックタイプの pH 計 (ツイン) を示す。電極構造は基本的にはカードタイプと同じ構成であり、カードタイプの特長を生かしかつ従来のように浸漬しての測定も可能となっている。



図8 (A) カーディシリーズ  
The Cardy series

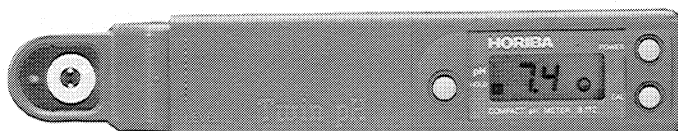


図8 (B) ツイン  
The Twin series

表1にカードタイプおよびスティックタイプの pH 計の製品仕様の比較を示す。また塩分計、ナトリウムイオン、カリウムイオン及び硝酸イオンの各濃度計の仕様を示す。これらのイオン濃度計はワンチップマイコンによる演算処理により wt % あるいは ppm 表示を可能にしている。また導電率計は対象測定濃度によりシリーズ化されているが、大きく分類すると河川の水質管理用と土壌や水耕栽培用に適しているものの2種類がある。仕様を表2に示す。

(A) カーディ pH 計  
Cardy pH meter

型式名称	C-1
測定方式	ガラス電極法 (IS Z-8802 III級相当)
表示方式	LCDによるデジタル表示
測定範囲	常用測定範囲 pH 2~12
表示分解能	0.01pH
再現性	±0.1pH
測定温度	室温(5~35℃)
電池	3V×2(リチウム電池CR-2025 2個)約1mW
本体重量	約40g(付属品を除く)
本体寸法	95mm×55mm×9mm
本体材質	ABS(AS)
保存温度	-10~50℃
保存湿度	<80%RH, 結露しないこと
電池寿命	連続使用 約500時間
付属品	標準液(2種類), 洗浄液(イオン交換水), サンプルシート, ピンセット, スポンジ, 電極保存用シール, 取扱説明書

(B) ツイン pH 計  
Twin pH meter

型式名称	B-111	B-112
測定方式	ガラス電極法	—
表示方式	LCDによるデジタル表示	—
測定範囲	pH 2~12	—
再現性	±0.1pH	—
測定温度	5~40℃	—
機能	自動1点校正(校正値バックアップ機能) 自動2点校正(校正値バックアップ機能) 自動2点校正(校正値バックアップ機能) 自動2点校正(校正値バックアップ機能)	自動2点校正(校正値バックアップ機能) 自動2点校正(校正値バックアップ機能)
本体寸法	150mm×27mm×16mm	—
電源	3V×2(リチウム電池CR-2032 2個)	—
本体材質	ABS樹脂	—
付属品	標準液(pH 7), チェック液, 電池, CR-2032 2個, 取扱説明書	標準液(pH 7, pH 4), 洗浄液(イオン交換水), 電池CR-2032 2個, サンプルシート, ピンセット, スポンジ, 取扱説明書, 収納ポーチ

(C) カーディ塩分計  
Cardy salt content meter

型式名称	C-121
測定方式	Naイオン電極法
表示方式	LCDによるデジタル表示
測定範囲	常用測定範囲 NaCl 0.1~10%(wt/wt)(水溶液)
表示分解能	0.01%(0.1~0.99%), 0.1%(1.0~9.9%), 1%(10~25%)
測定温度	室温(25℃)
電源	3V×2(リチウム電池CR-2025 2個)約1mW
本体重量	約40g(付属品を除く)
本体寸法	95mm×55mm×9mm
本体材質	ABS(AS)
電池寿命	連続使用 約500時間
付属品	標準液(2種類), 洗浄液(イオン交換水), サンプルシート, ピンセット, スポンジ, 取扱説明書

(D) カーディイオン計  
Cardy ion meter

型式名称	C-122(ナトリウム), C-131(カリウム), C-141(硝酸)
測定方式	イオン電極法
表示方式	LCDによるデジタル表示(2桁)
測定範囲	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-1</sup> mol/l(左記測定範囲外でも使用可能)
周囲温度条件	室温(5~35℃), 室温にて温度補償
表示範囲	0~99×100ppm
表示分解能	1ppm(0~99ppm), 10ppm(10~99×10ppm), 100ppm(10~99×100ppm)
電源	3V×2(リチウム電池CR-2025 2個)約1mW
本体重量	約40g(付属品を除く)
本体寸法	95mm×55mm×9mm
本体材質	ABS(AS)
電池寿命	連続使用 約500時間
付属品	標準液(2種類), 洗浄液(イオン交換水), サンプルシート, ピンセット, スポンジ, 電極保存用シール, 取扱説明書

表1 カーディシリーズおよびツインシリーズの仕様  
Specifications of Cardy series and Twin series

型式名称	C-172	C-173
測定範囲	0~199 0~1990(2レンジ切換)	0~1.99 , 0~19.9
表示分解能	1 10	0.01 , 0.1
測定単位	$\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{mS}/\text{cm}$
測定方式	交流2極法	—
精度	$\pm 2\% \text{FS}$ (10 $\text{mS}/\text{cm}$ 以上は $\pm 3\% \text{FS}$ ) $\pm 1 \text{ digit}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )	—
温度補償	自動2%/ $^{\circ}\text{C}$ (換算基準温度25 $^{\circ}\text{C}$ )	—
測定温度	室温	—
電源	3V $\times$ 2 (リチウム電池 CR-2025 2個)	—
本体重量	約40g (付属品を除く)	—
本体寸法	95mm $\times$ 55mm $\times$ 9mm	—
本体材質	ABS (AS)	—
電池寿命	連続使用 約200時間	—
付属品	標準液, 洗浄液 (イオン交換水), ドライバー, スポイド, 取扱説明書	—

表2 カーディ導電率計の仕様  
Specifications of Cardy conductivity meter

### 3. 酸性雨への応用

#### 3.1 酸性雨について

まず酸性雨について文献を参考にして概説する。

汚染物質を含まない水は、大気中に存在する二酸化炭素 (約340ppm) と平衡にあると考えられ、それが飽和した場合の pH は、約5.6である (0 $^{\circ}\text{C}$ , 1気圧)。従って pH 5.6より低い pH を示す雨水は酸性雨と言えるが、自然界より供給される酸性物質が恒常的に雨水に取り込まれるので、一般には pH 5より低い場合に酸性雨と言うことが多いようである。

酸性雨は、硫黄酸化物、窒素酸化物、塩化水素及び炭化水素等の大気汚染物質が溶け込むことによって生ずる。もともと大気汚染発生源としては、海、土壤及び火山等の自然源もあるが、近年は自動車及び工場等の人工発生源が問題となっている。

大気中に放出された硫黄酸化物及び窒素酸化物は、気相中、液相中 (霧水及び雨水の中) あるいはエアロゾルのような固体表面で反応して、最終的に硫酸及び硝酸となる。この反応において、OH ラジカル、オゾン、過酸化水素及び金属等が重要な役目を果たしている。霧滴、雨滴及び雪片は、上記の反応生成物を含むエアロゾル及び各種ガスを取り込み、やがて酸性雨として降ってくる。

以上が、酸性雨の生成機構の概略である。

#### 3.2 人工酸性雨による実験

雨水の pH 測定は、汚染が進んだ場合を除けば、一般的にはイオン強度および pH 緩衝能が低いため、計器ごとに指示差 (器差) があったり、指示値が不安定になりがちであるとの指摘があった<sup>2)</sup>。しかし、雨水の pH 測定に関して、測定上の注意等を含めた具体的な方法が決められていないのも事実である。

従来から、雨水の pH は、卓上型の pH 計で測定されることが多かった。そこで、器差及び指示値の安定性を確認するために、カーディあるいはツイン及び卓上型の計器を用いて、人工酸性雨のサンプルについて pH を測定し、比較した。

pH 計は、卓上型の F-16 とツインの B-112 を用いた。結果を表3に示す。両者の指示値はよく一致し、指示が安定するまでの時間も約2分であった。

なお、F-16 と組み合わせて使用した pH 電極は、導電率の低いサンプルにも

サンプル	pH 計指示値/pH	
	pH 計の種類	
	卓上型 F-16	ツイン B-112
イオン交換水	5.53	5.6
酸性雨 A	5.21	5.2
酸性雨 B	4.07	4.0
酸性雨 C	3.03	3.0
酸性雨 D	4.92	4.9

表 3 人工酸性雨の pH 測定結果  
pH measurement results of artificial acid rain

サンプル	導電率計指示値/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	
	導電率計の種類	
	卓上型 (ES-12)	カード型 (C-172)
イオン交換水	1.42	2
酸性雨 A	3.86	3
酸性雨 B	39.7	36
酸性雨 C	410	410
酸性雨 D	27.9	27

表 4 人工酸性雨の導電率測定結果  
Conductivity measurement results of artificial acid rain

適したスリーブ形の液絡部を有する 6367-10D である。F-16 による測定はビーカーで行い、B-112 による測定はサンプルを滴下して行った。イオン交換水は、空気飽和させたものである。酸性雨 A~C は、佐藤らの人工酸性雨<sup>9)</sup>を参考にして調製した。酸性雨 C の組成は、 $\text{H}_2\text{SO}_4: 5 \times 10^{-4}$ ,  $\text{HCl}: 3 \times 10^{-4}$ ,  $\text{HNO}_3: 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  である。酸性雨 A および B は、酸性雨 C をそれぞれ 100 倍および 10 倍希釈したものである。酸性雨 D の組成は、多成分であるため詳細を割愛するが、酸性雨データ解析グループによる各種イオン年平均濃度（昭和 61 年~62 年度）調査<sup>10)</sup>によるデータに基づいて調製したものである。

さらに pH の場合と同様に、導電率についても卓上型及びカード型を用いて比較試験を行った。その結果を表 4 に示す。両者の指示値はよく一致していることがわかる。

なお、用いた導電率計は卓上（ポータブル）型 ES-12 及びカード型 C-172 であった。

### 3.3 天然雨水の測定

前述の試験の結果、カーディあるいはツイン・シリーズは、酸性雨の測定に関して、性能的に卓上型計器と遜色の無いことが分かった。そこで、当社（京都市）において、天然雨水の測定を行った。

pH および導電率の測定は、それぞれ C-1 及び C-172 で行った。雨量の測定は、

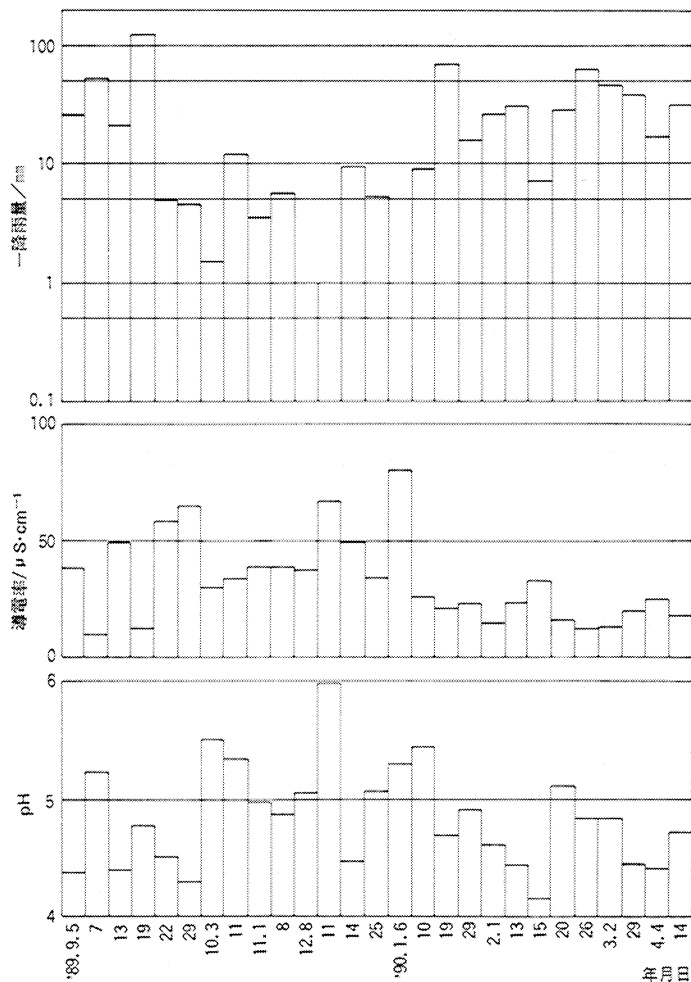


図 9 カーディ (C-1) による天然雨水の測定結果  
Measurement results of natural rain by Cardy (C-1)



(株) いすゞ製作所製の転倒ます型隔測自記式雨量計及び自記電接計数器 CE-1Dで行った。測定の手順は、次の通りである。予め屋外に市販の降雨検知器を設置しておき、降雨が検知されると、清浄な300mlビーカーを雨水採取場所に放置し、雨水を採取した。なお、ビーカーは、洗浄後イオン交換水ですすぎ、乾燥したものである。雨水の採取場所は、当社の二階建て建屋の屋上であり、しずく及び雨水の跳ね返りが入らない場所を選んだ。一降雨が終了した後、pH および導電率を測定した。

結果を図9に示すように、pH 5以下の酸性雨も見られることがわかった。

以上の結果、総て成分を分析するには至っていないが、酸性雨に関して最も重要な分析項目である pH 及び導電率について、大がかりな道具を使用せずに、しかも数滴のサンプルで測定できることがわかった。このことは、地域モニタリングによる酸性雨の調査研究に大きく寄与するものと考えられる。

ただし、雨水の採取方法は、国内外を問わず統一化されていない状況にあるので、今後調査研究の目的に応じて、例えば地域モニタリングのための採取方法など、統一化が必要と考えられる。

## 4. その他の応用例

### 4.1 生体分泌物、特に涙

動植物、特に我々の身体から分泌される液体の pH やナトリウムイオン、カリウムイオンの濃度を知ることは、非常に重要なことである。しかし、生体分泌液そのものの量がわずかであるため、今までは高価な測定器でしか測ることができなかった。また、個人差が大きく、平均値(標準値)そのものも血液中のナトリウムイオン、カリウムイオンのようには十分には把握されていないと言える。

図10にカーディの pH 計 C-1 を使って、健康者93例、155眼の涙の pH について、年齢差毎に測定した結果例を示す。その結果、涙液の pH は、最高8.23、最低7.23、平均 $7.75 \pm 0.19$ で、男性 $7.80 \pm 0.18$ 、女性 $7.72 \pm 0.19$ で性別の有意差は認められない。

その他、唾液、ちつ液及び乳液などにも適用が可能である。

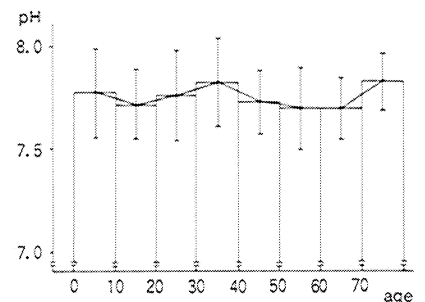


図10 カーディ(C-1)による涙のpH測定例  
pH measurement results of human tears by Cardy (C-1)

### 4.2 紙等

紙や布及び固体などの場合、直接 pH を測定することは困難である。従来は、50~100mlのイオン交換水にサンプルを浸したり、あるいはすりつぶしたりして、可溶性成分を抽出することによって pH の測定を行っていた。

シート型電極は、サンプルを載せて、そこをイオン交換水で湿らせることにより、イオン交換水中へ可溶性成分が溶出し、pH の相対的な測定が可能となる。図11に紙の pH 測定について、従来 JIS 法の冷水抽出方式との相関データを示す。但し、この方法は、色々な紙サンプルに対して常に同じ相関があるとはかぎらないようであり、あらかじめ確認が必要である。

### 4.3 イオン濃度計及び導電率計の応用

海岸近くの建物は、海からの風雨によって建物の表面が塩類によって生じたイオンにより汚染されており、塗装面が酸化されやすい。酸性雨などによる森林や農作物への被害もイオン汚染の一種と言える。また、人間の皮膚についても、肌の保護のために pH 測定が試みられている。このように種々の材料の表面のイオン汚染の状況を計測する必要性が大きくなってきた。

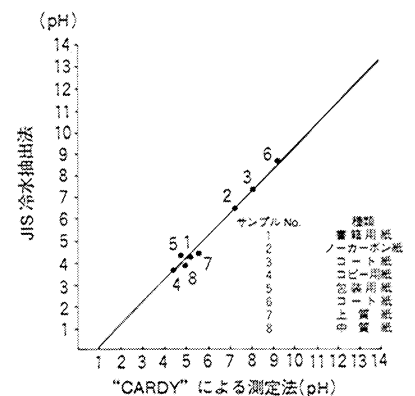


図11 カーディ(C-1)による各種の紙のpH測定値とJIS冷水抽出法による測定値との相関関係  
Correlations between pH measurement results of various types of sheets by Cardy (C-1) and measurement values obtained in the JIS cooled water extraction method

測定部分	塩分計
	(w/w%)
手の平	0.44
腕	0.13
ほほ	0.24
額	LL
腹	LL
太股	LL
すね	0.14
足の甲	LL
足の裏	0.11

表5 カーディ塩分計による皮膚表面の塩分測定例  
(LLは測定範囲(<0.1wt%)を示す)  
Measuring the salt content on the surface of human skin by Cardy Salt Meter  
(LL shows the measurement range(<0.1 wt%))

サンプル	導電率
水道水	100~200 $\mu$ S/cm
純水	0.1~2.0 $\mu$ S/cm
雨	5~100 $\mu$ S/cm
プールの水	100~500 $\mu$ S/cm
熱帯魚水槽の水	0.1~5.0 mS/cm
土壌	0.5~2.5 mS/cm
稲耕栽培の水	1.0~3.0 mS/cm
汗	10.0~20.0 mS/cm
コーヒー	0.2~2.0 mS/cm
紅茶	
日本茶	

表6 カーディ導電率計による種々のサンプル測定例  
Measurement examples of various samples by the Cardy Conductivity Meter

このような界面イオンの濃度を簡便に計測する手段としても、前述のpH測定の場合と同じ様な操作で測定ができる。材料表面をイオン交換水で湿らせたサンプリングシート(清浄な不織布)で何回かよく拭き取り、その表面を測定する方式である。一例として表5にカーディの塩分計C-121による皮膚表面の塩分濃度を測定した結果を示す。この場合測定は、測定部分にサンプリングシートをおき、イオン交換水を三滴滴下したのち、ピンセットを用いてサンプリングシートで測定部分を4~5回拭き取り、それをセンサ上に乗せて行った。

また、水溶液にとけ込んでいるイオンすべての汚染度を知らうとするときには電気伝導度測定は非常に便利な手法である。表6に参考として、カーディの導電率計C-172、C-173で種々のサンプルの測定結果を示す。

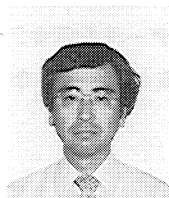
## 5. おわりに

pH計や各種のイオン濃度計はこれまで主に研究室や病院での臨床検査、工場のプラントの生産管理などに使われてきたが、カーディシリーズやツインのような手軽な計器によってさらに身近なところにも用途が広がるであろう。イオン濃度を知ること、特にpHやナトリウム、カリウムなどを知ることが我々の日常生活に、医用面に、健康管理に必要な事柄である認識が次第に広がってきている。塩分のとりすぎの問題はその先駆けである。しかしこれらが体温計のような日常身近な計器として受け入れられていないのは、計器のハード面と共に、ソフト面すなわちその使い方、方法にも改善すべき点があるためと思われる。今後我々もさらに幅広いセンサ群、計測器の開発を進めるとともに、ソフト面の充実にも力を入れて行きたいと考えている。

最後に、本稿の執筆に当り多大なご協力をいただいた、中根、矢田、中西、萩原、中島の各氏に深く感謝します。

## 引用文献

- 1) 富田、小谷他、イオン電極研究、イオン選択性シンポジウム特集号、Vol. 3, p.16 (1988)
- 2) 小谷、富田他、第49回分析化学討論会予稿集、p.485 (1988)
- 3) 神山他、第23回大気汚染学会講演要旨集、p.257 (1982)
- 4) 佐藤一男、大岸弘、環境科学会誌、Vol. 3, p.37 (1990)
- 5) 北村守次、加藤拓紀、第30回大気汚染学会講演要旨集、p.303 (1989)
- 6) 布出、小橋、松本、小島、東、眼科臨床医報、Vol.82, No. 4, p.648 (1988)
- 7) 紙パルプの技術、Vol.38, No. 2, p1 (1988)



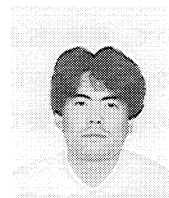
富田勝彦

開発本部ハード開発部課長  
昭和19年8月1日生  
立命館大学理工学部化学科



大川浩美

開発本部開発2部課長  
昭和22年8月22日生  
名古屋大学工学研究科化学工学専攻



小島淳二

開発本部ハード開発部  
昭和36年5月14日生  
大阪府立大学農学研究科農芸化学専攻

# 定点測定用 CO<sub>2</sub> 濃度観測システム

## Monitoring System for Atmospheric CO<sub>2</sub>

今木 隆雄  
Takao Imaki

### 要 旨

現在地球規模で議論されている温暖化現象は、大気中の CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、フロンなどのガスが深く関与しているといわれている。本稿では、気象庁の気象ロケット観測所向けに製作した差量測定式ダブルビーム形赤外線ガス分析計を基本とした定点測定用 CO<sub>2</sub>濃度観測システムを中心に大気中 CO<sub>2</sub>分析計について報告する。

### Abstract

The global warming phenomenon, which is currently being discussed on an international level, is closely related to CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, and freon gas. This paper reports on an analyzer for atmospheric CO<sub>2</sub>, mainly discussing the CO<sub>2</sub> concentration monitoring system for measurement manufactured for the Rocket Observation Station of the Japanese National Meteorological Agency. This system uses a double-beam infrared gas analyzer based on the known-concentration comparison method.

### 1. はじめに

地球環境問題の1つである地球の温暖化現象は、大気中に存在するある種のガス成分の増加が原因だといわれている。WMO (World Meteorological Organization) は、各ガスの増加が大気の温度上昇を引き起こす寄与度について、図1<sup>(1)</sup>に示すような推定を行っている。

とくに、CO<sub>2</sub>に関しては、その影響度が大きいことから、1960年代の前半からWMOを中心として世界各国で大気中濃度の定点測定が継続的に実施されている。この結果によると、CO<sub>2</sub>濃度が年々急ピッチで上昇する傾向を示しており、人類の生産活動に対し1つの警告を与えている。

日本においては、岩手県気仙郡三陸町綾里の気象庁の気象ロケット観測所で、1986年12月から測定が開始された。そこでは当社が製作した「定点測定用 CO<sub>2</sub>濃度観測システム」が活躍している。

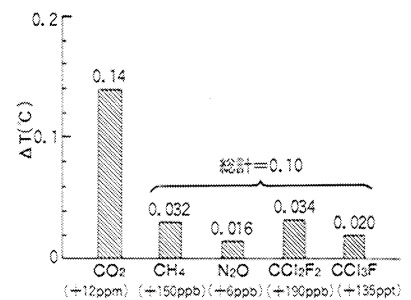


図1 1970~1980年間の微量気体の濃度の増加によって引き起こされる地球の大気の温度上昇の推定値(WMO,1985)<sup>(1)</sup>  
Estimated influence of trace gaseous components in the air on temperature increase

一方各国の試験研究機関においては、CO<sub>2</sub>濃度の測定精度の研究<sup>④</sup>など色々な角度からの研究が行われている。日本でも10数年前より、東北大学の田中研究室<sup>⑤</sup>を始めとする各研究機関から多くの成果が報告されており、それらでは、当社製のCO<sub>2</sub>計が多く使われている。

本稿では、『定点測定用CO<sub>2</sub>濃度観測システム』を中心に、大気中のCO<sub>2</sub>分析計について報告する。

## 2. 大気中CO<sub>2</sub>濃度の定点測定

CO<sub>2</sub>濃度の精密な定点測定は、1957年ハワイ島のマウナ・ロア観測所において、スクリップス海洋研究所のDr. Keelingにより初めて開始された。<sup>\*</sup>

現在では世界中の約40地点の観測所で連続あるいは定期的試料採取による測定が行なわれており、WMOからは測定システムについての指針<sup>⑥</sup>が出されている。本稿で報告する定点測定用CO<sub>2</sub>濃度測定システムもこの指針が参考にされている。

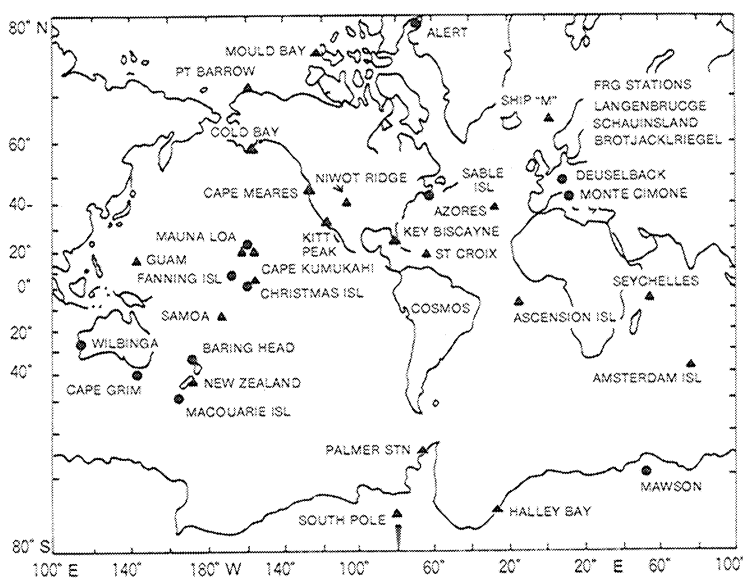


図2 世界のCO<sub>2</sub>基準観測所(1983)  
Atmospheric CO<sub>2</sub> monitoring stations throughout the world

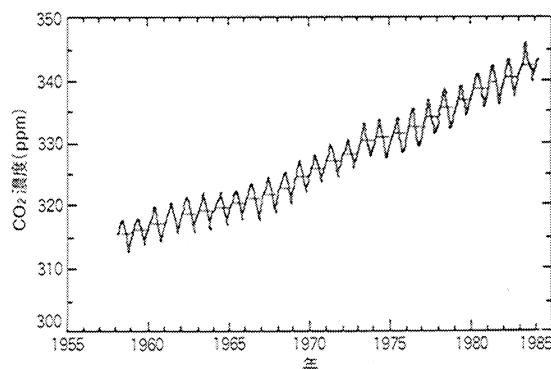


図3 マウナ・ロアにおけるCO<sub>2</sub>濃度の経年変化  
Measured increases in tropospheric CO<sub>2</sub> concentration at Mauna Loa (Hawaii)

## 3. 定点測定用CO<sub>2</sub>濃度観測システム

大気中のCO<sub>2</sub>濃度は、図3<sup>⑦</sup>に示すように、年間の変動幅は北半球では10~15ppm、南半球では数ppm、又増加量は約1.5ppmとなっており、このために、定点測定用の測定器としては精度の非常に高いものが必要となる。例えば、年間の平均濃度をCO<sub>2</sub> 350ppmとすると、測定システムとしては±0.1ppm以下の高い精度と安定性が要求されることになる。

次に、これらの要求に対する技術課題と対応策について述べる。

### 3.1 技術課題

(1) CO<sub>2</sub>分析計としては、測定濃度範囲(レンジ)の拡大が必要となる。つまり、ゼロガスと測定ガスとの赤外線吸収量の差を測る標準形のCO<sub>2</sub> 0~500ppm計ではなく、例えば、基準ガスをCO<sub>2</sub> 320ppmとし、この基準ガスとの比較による320~370ppmの0~50ppm計が必要となる。

そこで、本システムでは差量測定式ダブルビーム形赤外線ガス分析を適用し、その光学系の最適化により、外乱による測定精度への影響を低減するように改善を図っている。

\*測定開始当初の1957年12月7日に、雪の研究で著名な中谷宇吉郎博士が日本人として初めて同所を訪問されたことには深い感慨を覚える。

(2) ガス採取点から分析計までのガス導入路におけるダストやドレインの処理、つまりサンプリング系は、主として測定ガス中の水分の影響を無視できるレベルまでに水分分圧を低下させるために、多段除湿システムが採用されている。

(3) 測定値の信頼性の向上のためにはシステムの校正が必要であり、また基準ガスや校正ガスの濃度管理も高い精度で行うことも重要である。そこで定点測定装置と同じ精度をもつ測定システムにより標準ガス濃度検定装置が構成されている。

以上の要件を満たした上で、分析計出力の平均化による信頼性の向上および濃度換算などの演算処理や、これを保存するデータ処理装置と合わせた定点測定用CO<sub>2</sub>濃度観測システムとしてまとめられている。

表1に本システムの主な仕様を、図4に測定システムの外観を示す。

項目	仕様等
測定方式	差量測定式非分散形赤外線分析法
測定対象	大気中のCO <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> 標準ガス
測定範囲	0~50ppm (320~370ppm)
再現性	±0.1ppm
サンプリング方式	ドライサンプリング方式
サンプリング配管	ステンレス製BA管
電源	100V、50Hz
構成	① 装置本体 ② データ処理装置 ③ 保護室

表1 定点観測用CO<sub>2</sub>観測システムの主な仕様  
Main specifications of CO<sub>2</sub> monitoring system



図4 気象庁気象ロケット観測所に設置された大気中のCO<sub>2</sub>観測システム  
CO<sub>2</sub> Monitoring system installed at the Ryori Rocket Observation Station of the Japanese National Meteorological Agency

### 3.2 差量測定式ダブルビーム形赤外線ガス分析計

#### 3.2.1 分析計の構成

図5に示すように、光学系に設けられた2つのガスセルの一方（比較セル）に基準ガス（本システムではCO<sub>2</sub> 320ppm）を、他方（測定セル）に大気測定ガスをそれぞれを流す。光源から等しく出された赤外線は、各セル中のCO<sub>2</sub>により吸収され、両者の濃度の差に相当するエネルギー差を検知して測定を行う。

検出器としては、CO<sub>2</sub>ガスが一定の分圧で封入されたいわゆる Pneumatic Detector が用いられている。この形の検出器は、単一成分を測定する検出器としては最も S/N（信号雑音）比が高い点に特長がある。

一方、検出器の特性は、受光部の形状や封入ガスの濃度により左右されるため、実験的に最適な条件を選んでいる。図6は封入ガス濃度に対する検出感度、干渉影響の特性の一例を示す。

#### 3.2.2 レンジ拡大に伴う測定精度への影響

##### (1) ベースガス濃度による検出感度の変化

非分散形赤外線ガス分析計（Nondispersive Infrared Gas Analyzer : NDIR）は、測定ガス濃度に対する出力特性は Lambert-Beer の法則に近いために、ベースガス（基準ガス）の濃度変化により、検出感度は変化する。

図7に示すように、ベースガス濃度を300ppmから350ppmに変更すると、同じ0~50ppmであってもP点とQ点の差、つまり最大2.5ppmの誤差を生じることになる。

##### (2) ベースガス濃度による曲率の変化

一方、濃度対出力特性（校正曲線）の曲率はベースガス濃度により変化するが、

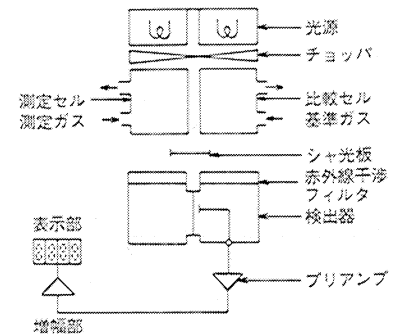


図5 差量測定式ダブルビーム形赤外線ガス分析計の基本構成  
Basic configuration of the double-beam infrared gas analyzer

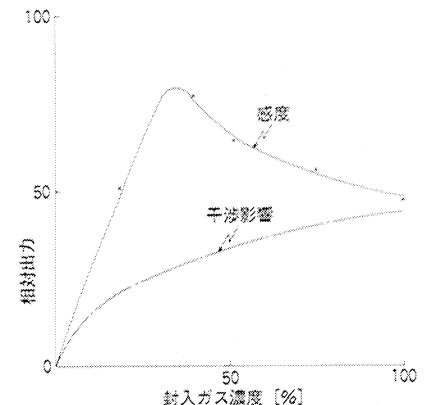


図6 封入ガス濃度に対する出力および干渉影響特性  
Sensitivity and interference as a function of the filler gas concentration in the detector

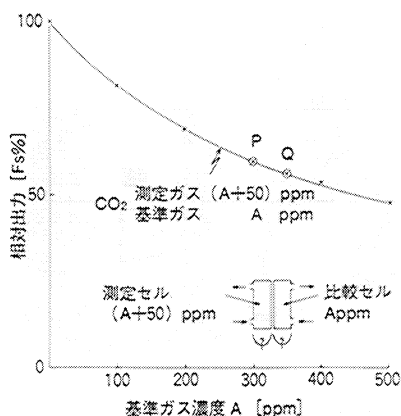


図7 ベースガス濃度に対する検出感度特性  
Sensitivity as a function of the base gas concentration in the reference cell

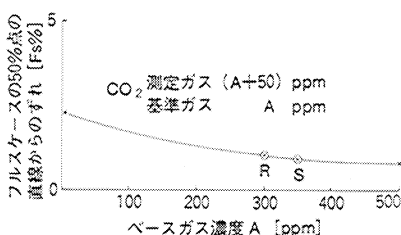


図8 ベースガス濃度に対する曲率の変化  
Curvature variation as a function of the base gas concentration in the reference cell

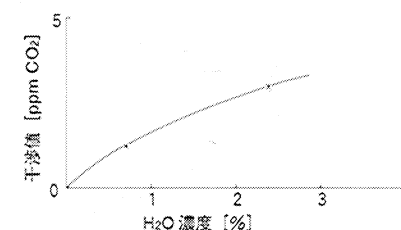


図9 CO<sub>2</sub>計のH<sub>2</sub>Oの干渉影響特性  
Water interference in CO<sub>2</sub> analyzer

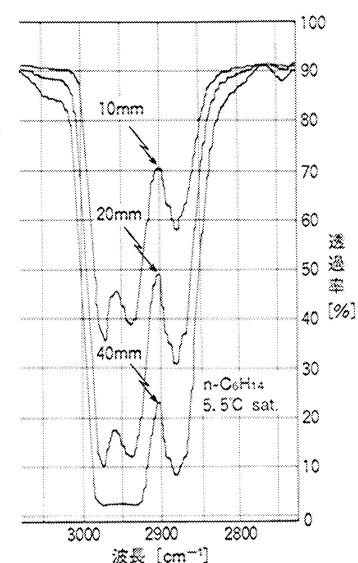


図10 測定セル長の増加によるn-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ガス吸収帯域の広がり  
Expansion of absorption range with cell length increase in n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

曲率の変化は小さく、誤差としては少ない。

基準ガス濃度が300ppmから350ppmへの変化に対しては、図8に示すように、R点とS点の差、つまり0.05ppm程度の誤差となる。

### 3.2.3 ドリフト

通常、光学系の変化要因としては、測定セルにおけるセルマド表面状態の変化や、セル管内壁の表面の反射率、経時変化などがある。また外乱としては、周囲温度の変化、供給電源の電圧や周波数の変動、さらには大気圧変動によるセル内のガス密度の変化などがある。これらの変化による指示誤差がドリフトの原因となる。

これらの指示誤差については、電源の安定化を行いつつ、短時間（例えば2時間）に数種類の校正ガスによる多点の定期校正を行うことにより測定精度の向上が図られている。

### 3.2.4 測定ガスの干渉影響

大気中に共存する成分でCO<sub>2</sub>と同じ波長領域で赤外吸収を有する物質としてはH<sub>2</sub>Oがある。その他の物質としては、例えばN<sub>2</sub>Oなどがあるが、これらは濃度が0.3ppm程度であり影響値は0.01ppm CO<sub>2</sub>以下で無視できる程度である。一方、H<sub>2</sub>Oの干渉影響は、図9の例に示すように、本件のような精密測定では無視できないレベルであり、より完全な除湿処理が必要となる。

### 3.2.5 測定ガスと校正ガスのベースの差

一般にガス状物質の赤外線吸収の特性としては、いわゆる Pressure Broadening Effectと呼ばれる現象がある。つまり、ガスの濃度、圧力、セル長を増加させた場合に、吸収量の増加と共に吸収波長帯域の広がりを生じる現象で、1例としてセル長による効果を図10に示す。

例えば、測定ガス中のCO<sub>2</sub>を除いたガスがN<sub>2</sub>の時とH<sub>2</sub>の時とでは、それぞれの分子のCO<sub>2</sub>分子に対する衝突の影響が異なり、その結果として赤外線吸収帯域の広がりに差が生じる現象である。つまり共存するベースガスの組成により検出感度が異なる場合がある。とくに拡大レンジにした場合はその影響度は大きくなる。また、測定ガスの種類によりその影響度は異なり、CO<sub>2</sub>は通常よく知られたガスの中では最も大きな影響を受ける。

図11には、ベースガスの種類により生じる分析計の出力変化の1例を示す。N<sub>2</sub>ガスをベースとしたときの吸光度を100とすると、Airをベースとしたときの吸光度は約100.5となり、このことは350ppm測定の場合の両者の間には約1.5~2 ppmの誤差が生じることになる。そこで校正ガスはAirベースが用いられる。

### 3.2.6 バックグラウンドCO<sub>2</sub>濃度の変動の影響

光学系のデッドスペース、すなわちチョッパ部や光量調整部のような小さな空間におけるCO<sub>2</sub>濃度の変化は、拡大レンジのような精度を必要とする場合には、無視できない誤差として影響する。

本器では、比較セルに流した基準ガスをデッドスペースにも流し、常に分析部のパージを行うことにより対応した。

これらの処置により繰り返し再現性の標準偏差として0.02~0.05ppmを確保できた。

### 3.3 サンプリング系

本測定システムのサンプリングフローは、基本的にWMOの指針に沿って、水分除去を主体に設計されている。

#### 3.3.1 水分影響

本システムでは、屋外のサンプル採取点から屋内の分析計までの間のガス導入管内で結露や氷結による閉塞等の問題が発生するのを防止すると同時に、水分分圧による影響を無視しうるレベルまで除湿する必要がある。

そこで、図12のような多段除湿式のサンプリング系が採用された。

この結果、350ppmのCO<sub>2</sub>を本システムで測定する場合には、-50℃飽和水分量では0.014ppm、-60℃飽和水分量では0.004ppmに相当する誤差となる。

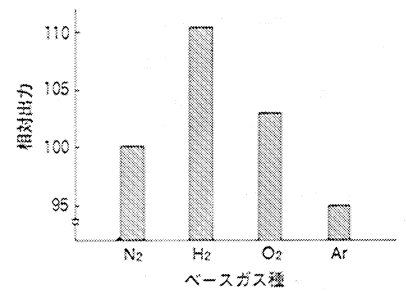


図11 ベースガスの種類が検出感度に及ぼす影響  
Example of base gas effect in CO<sub>2</sub> analyzer

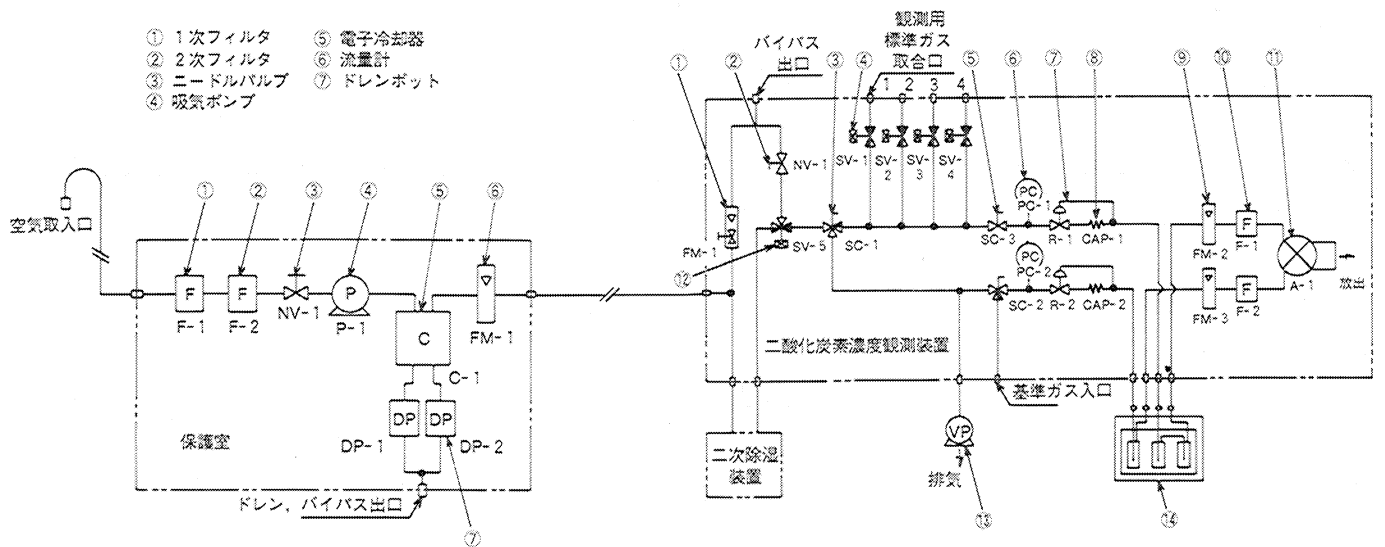


図12 大気中CO<sub>2</sub>濃度観測システム  
System for monitoring atmospheric CO<sub>2</sub> concentration

- ① バイパス流量計
- ② ニードルバルブ
- ③ 3方コック
- ④ 3方電磁弁
- ⑤ 2方コック
- ⑥ 圧力計
- ⑦ 差圧レギュレータ
- ⑧ キャピラリ
- ⑨ サンプル流量計
- ⑩ フィルタ
- ⑪ 分析計
- ⑫ 3方電磁弁
- ⑬ 真空ポンプ
- ⑭ フリーズアウト式除湿器

#### 3.3.2 多段除湿

##### (1) 保護室における1次処理

サンプル採取点から屋内までの導入管は、冬季の気温の逆転現象等への配慮から、サンプル採取点の直下に保護室を設けることにより長期の連続運転が可能となるようにしている。

本器ではドレインの自動排出法として、図13に示すように2℃に設定した電子冷却器で生じたドレインをポット内に設けたホットプレートで蒸発させる方式をとった。

##### (2) 測定室における2次除湿

続く測定室では、2つのチャンバーを持った電子除湿器を設け、一方を除湿用とし、同時に他方を加熱水解する自動再生式の除湿方式を採用した。図14に示すように-20~-30℃飽和水分量に除湿されたガスの一部を、他方の加熱したチャンバーへ導入してドライパージを行う。そして、一定周期でそれらのチャンバーの温度、流路を切り替えることにより、再生しながら約-30℃飽和水分量になるように除湿処理を行った。

##### (3) 最終除湿処理

2次除湿器から出たサンプルガスは、-50℃飽和水分量以下にまで除湿を行う必要から、最終除湿処理はアルコール冷媒槽内のトラップによるフリーズアウト式除湿装置が用いられている。

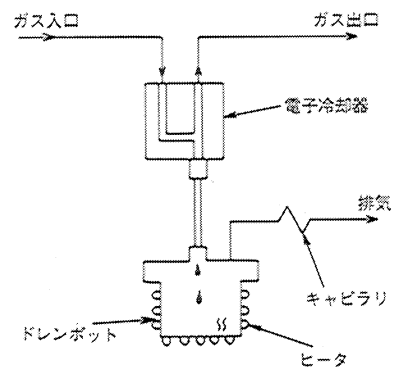


図13 ホットプレートを用いた自動ドレイン排出法  
Automatic drain purge method using a hot plate

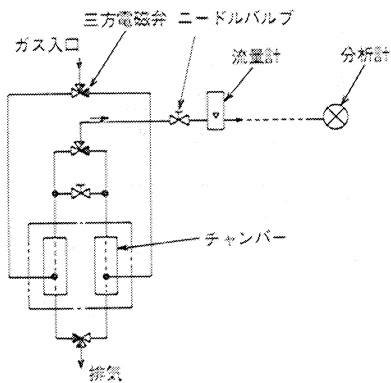


図14 2つのチャンバーをもった除湿器  
Dehumidifier with two chambers

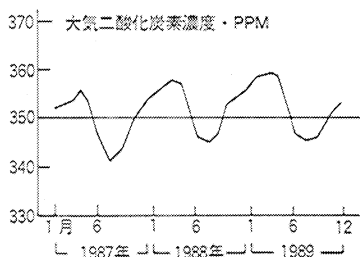


図16 岩手県綾里における大気中CO<sub>2</sub>濃度の経年変化  
Measured increases of atmospheric CO<sub>2</sub> concentration at Ryori, Iwate Prefecture (Japan)

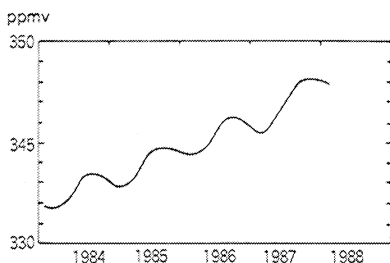


図17 昭和基地における大気中CO<sub>2</sub>濃度の経年変化  
Measured increases of atmospheric CO<sub>2</sub> concentration at Showa Station in the Antarctic

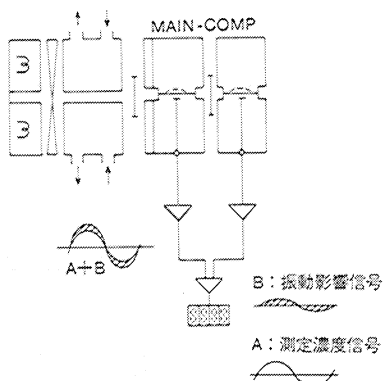


図18 耐振型非分散形赤外線ガス分析計 (AIA-AS) の原理  
Principle of measurement used in non-dispersive infrared gas analyzer with compensation detector for vibration influence

### 3.4 標準ガス濃度検定装置

測定装置の基準ガスおよび校正用ガスの濃度検定用として、標準ガス濃度検定装置も別途用意されている。

ガス濃度の校正方法は次のような方法によって行う。まず、1次標準ガス数本を図15に示す検定装置により測定し、分析計の出力と濃度との関係から2次曲線を求める。次に、2次標準ガスをこの装置で測定し、前に求めた2次曲線から絶対濃度を求める。以上の操作を一定回数繰り返して平均値と標準偏差とを求める。こうして2次標準ガスを数本用意し、内1本は比較セルを連続的に流す基準ガスとして、残りは多点校正用ガスとして観測装置に用いられる。

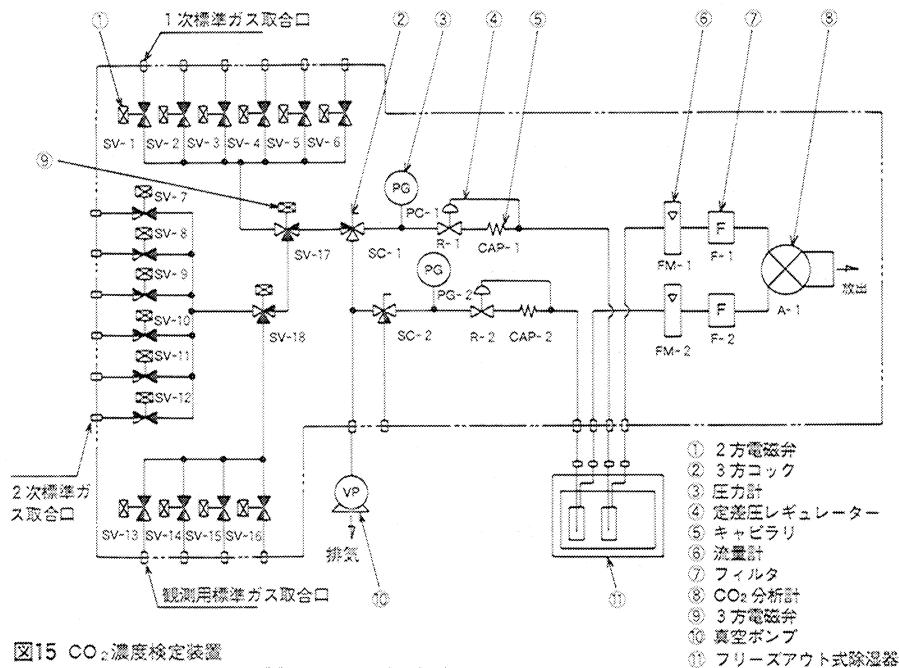


図15 CO<sub>2</sub>濃度検定装置  
Measurement system of CO<sub>2</sub> concentration for base gas and for calibration gas

### 4. 研究用 CO<sub>2</sub>測定装置

前に述べたように、CO<sub>2</sub>測定に関しては種々の研究が進められているが、その成果の中から1、2当社の計器に関する事例を紹介する。

#### 4.1 昭和基地でのCO<sub>2</sub>定地測定<sup>(5)</sup>

1983年1月より昭和基地においてフラスコサンプリング法を用いたCO<sub>2</sub>測定が開始されている。1984年2月からは連続測定に変更し、測定が続けられており、測定器として当社製のNDIR (VIA-500<R>)も用いられている。昭和基地でのデータ<sup>(6)</sup>(図17)と、綾里でのデータ(図16)<sup>(7)</sup>とを比較すると、北半球と南半球における年間の最高値と最低値の時期にずれが認められることや、年間の変動幅もそれぞれかなり異なるなど興味深いものがある。

#### 4.2 AIA-210<R>『しらせ』に乗船

第28次南極地域観測隊には当社製のNDIR (AIA-210<R>)も採用された。ここでは、日本沿岸や、南極往復の間の海面近くのCO<sub>2</sub>濃度や、航路各所での大気中のCO<sub>2</sub>濃度の測定に用いられた。

本分析計は、とくに船舶用として振動対策の必要があるため、図18に示すような多段検出器を用いた。図示するように、振動にのみ感じる同一構造の検出器か



らの信号を用い、ガス濃度測定用検出器に重なる振動影響成分を補正し、測定精度の向上を図った。

#### 4.3 その他の応用例

CO<sub>2</sub>濃度の測定は、定点測定による地表付近のみならず、航空機による対流圏の上空<sup>8)</sup>さらには気球による成層圏まで3次元的な広がり<sup>9)</sup>の研究も進められている。また、海水中の溶解CO<sub>2</sub>濃度の測定などにも利用されている。

#### 5. むすびに

今回は紙面の関係で言及しなかったが、固定排出源排ガス中のN<sub>2</sub>Oの測定にも本方式のNDIRが用いられている。大気中のN<sub>2</sub>Oの増加の研究は温暖化に対する影響が大きいことから、燃焼過程から発生するN<sub>2</sub>Oについても研究が始められており<sup>9)</sup>その成果が期待されている。

赤外線ガス分析計、とくにPneumatic Detectorを用いたNDIRは、40年近くの歴史を持つ優れたガス分析方法である。とくに、本測定システムのように分析計ハードウェアとサンプリング系とをうまくマッチングさせると、一層その長が生かされ、新たな応用展開が期待される。

#### 引用文献

- 1) 河村武：気候と人間シリーズ5 大気環境論(朝倉書店) p123~132 (1987)
- 2) BICHOF, W : The Interfluence of the Carrier Gas on The Infrared Gas Analysis of Atmospheric CO<sub>2</sub>; Tellus 27 p 59~61 (1975)
- 3) Y. KITANO, M. TANAKA : The Atmospheric Carbon Dioxide Problem; Oceanus Vol 30, No.1 p 78~82 (1987)
- 4) WMO : International Operations Handbook for Measurement of Background Atmospheric Pollution (1978)
- 5) M. TANAKA, T. NAKAZAWA, M. SHIOBARA, H. OHSHIMA, S. AOKI, S. KAWAGUCHI, T. YAMANOUCHI, W. MAKINO and H. MURAYAMA : Variations of Atmospheric Carbon Dioxide concentration at Syowa Station (69°00'S, 39°3'E) Antarctica; Tellus 39B, p 72~79 (1987)
- 6) 気象庁、気候問題懇談会温室効果検討部会：温室効果気体の増加に伴う気候変化 官公庁公害専門資料 vol 24, No. 2, p 5 (1989)
- 7) 日本経済新聞：平成2年2月15日
- 8) M. TANAKA, T. NAKAZAWA, S. AOKI : Time and Space Variation of Tropospheric Carbon Dioxide over Japan; Tellus 39B, p 3~12 (1987)
- 9) T. A. Montgomery, G. Samuelson, L. J. Muzio : Continuous Infrared Analysis of N<sub>2</sub>O in combustion Products; JAPCA Vol 39, No. 5, p 721~726 (1989)

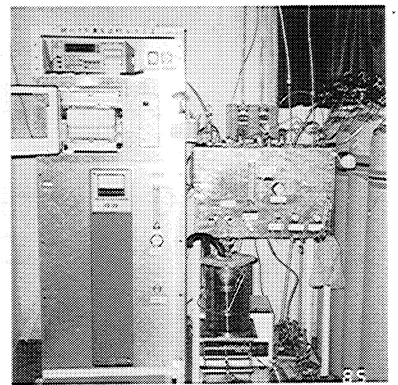


図19 南極・昭和基地内に設置された大気汚染観測用コンテナ  
Container for monitoring air pollution at Showa Station in the Antarctic



今木 隆雄

開発本部自動車計測部係長  
昭和24年7月13日生  
大阪大学基礎工学部化学工  
学科

デュアルクロスモジュレーション方式を用いた  
ガス分析計と大気汚染監視用測定器への応用Gas Analyzer for Monitoring Air Pollution Using  
Dual-Cross-Modulation Method嘉田 教夫  
Norio Kada

## 要 旨

大気中に微量に存在する炭化水素や窒素酸化物の濃度を測定することは、二酸化炭素やフロンガスの測定と同様に、地球環境の保護の面からますます重要となっている。欧米では、長期の連続測定に適した大気中の微量ガス分析技術としてCLD法やFID法などの乾式法が採用されており、当社では早くから乾式法による大気汚染監視用のガス分析計を開発・製品化してきた。今回、高精度かつ安定な測定方法として評価の高いクロスモジュレーション方式をさらに発展させたデュアルクロスモジュレーション方式のガス分析計を開発した。本方式は、多成分の同時測定が可能であり、とくに原理的にゼロドリフトフリーな測定方式であるなどの多くの特長を持っている。本稿では、大気汚染監視用炭化水素計（APHA-350E）および大気汚染監視用窒素酸化物計（APNA-350E）を中心として、デュアルクロスモジュレーション方式のガス分析計の動作原理と特長を述べる。

## Abstract

From the point of view of global environmental protection, the measurement of the minute amounts of atmospheric concentrations of hydrocarbons and nitrogen oxides has become as crucial as the measurement of carbon dioxide and freon gases. In Europe and America, dry methods, which are suited for continuous measurements over a long period (e.g. CLD and FID methods) are used as analysis techniques for minute amounts of gases in air.

Horiba has been developing and marketing gas analyzers for monitoring air pollution using these dry methods since our early involvement in this area. Now, we have developed new types of gas analyzers using the dual-cross-modulation method. This technique is an outgrowth of the cross-modulation method, a dry measurement method characterized by high stability and accuracy.

The dual-cross-modulation method allows the simultaneous measurement of several components. Its underlying principle affords many advantages, in particular the ability to conduct drift-free measurements. This paper discusses the underlying principle and futures of these new gas analyzers using the dual-cross-modulation method, with special reference to our Model APHA-350E hydrocarbon analyzer and our Model APNA-350E NOx analyzer for monitoring air pollution.

## 1. はじめに

窒素酸化物や炭化水素は、自然界からの発生以外に、固定発生源（燃料の燃焼、金属表面処理工程、無機および有機化学反応工程などを伴った工場やビル）や、移動発生源（ガソリン車やディーゼル車および航空機）からも放出されており、またその濃度は刻々と変化している。従って自然環境の保護の観点から、これらのガスの濃度を精度よくかつ連続して測定する必要がある。

そこで大気中の微量ガス分析技術として実績のあるクロスモジュレーション方式を発展させたデュアルクロスモジュレーション方式を開発した。本稿では開発したこのガス分析技術と今後の展開について述べる。

## 2. 従来の測定技術

### 2.1 窒素酸化物の測定

一般に窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) は  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  など各種のものが含まれるが、大気中には  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  が殆どである。

$\text{N}_2\text{O}$  は自然界からの発生以外に燃焼過程や脱硝過程からの生成が指摘されており、近年地球温暖化の要因の一つに上げられているが、大気中に存在する濃度でとくに人体に影響すると懸念されているものとしては  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  であり、現在環境基準として  $\text{NO}_2$  の1時間値の1日平均値が  $0.04 \sim 0.06 \text{ ppm}$  以下と定められている。

測定方式としては現在、国内ではザルツマン法<sup>3) 4) 5)</sup> と呼ばれる湿式吸収法が用いられているのに対し、海外では化学発光法 (Chemiluminescence 法)<sup>6)</sup> を基本とした乾式法が採用されている。湿式吸収法は基本的にはバッチ測定 (1時間平均) の間欠法であり、連続した瞬時値が得られない欠点がある。一方、乾式法は連続測定が可能であり、また測定装置の保守が容易であるなどの長所がある。

図1<sup>6)</sup> および図2<sup>7)</sup> に化学発光法による窒素酸化物自動計測器の基本的な構成例を示す。いずれの場合もまず  $\text{NO}_x$  ( $=\text{NO}+\text{NO}_2$ )、 $\text{NO}$  のそれぞれの濃度を測定し、両者の差量として  $\text{NO}_2$  を求めている。しかし、図1の方式では  $\text{NO}_x$  と  $\text{NO}$  を交互に測るために、サンプル中の  $\text{NO}_x$  や  $\text{NO}$  の濃度が急激に変化した場合には、 $\text{NO}_2$  の測定値が大きく変動し、結果的に測定誤差が生じることになる。一方、図2の方式では  $\text{NO}_x$ 、 $\text{NO}$  をそれぞれ個別の検出部で同時に測定するので、上で述べたような測定誤差は生じない。しかし、検出部が2つ必要となるために、検出部の感度差が生じたり、測定装置が割高になる欠点がある。

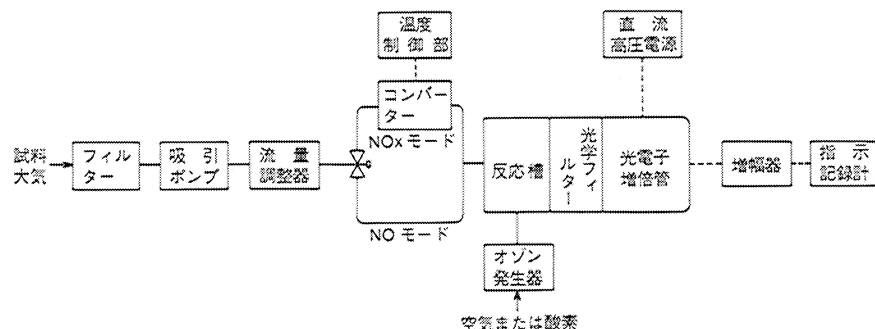


図1 窒素酸化物自動計測器 (化学発光法) 構成の一例  
Typical configuration of the automatic measuring system for the nitrogen oxides using the chemiluminescence method

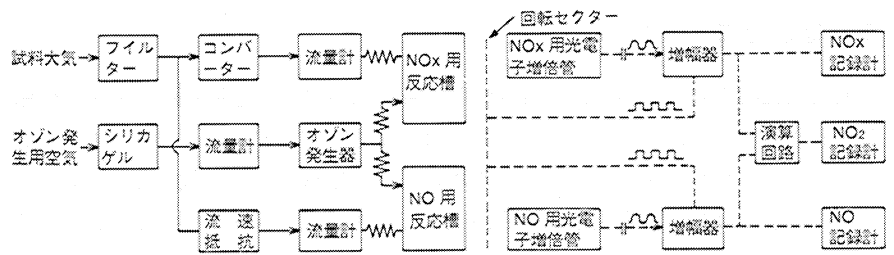


図2 窒素酸化物自動計測器（化学発光法）構成の他の例（NO、NO、NOxの3成分同時連続測定の場合）  
Another configuration of the automatic measuring system for nitrogen oxide using the chemiluminescence method (the simultaneous measurement of NO, NO<sub>2</sub>, and NO<sub>x</sub>)

## 2.2 炭化水素の測定

大気中に存在する炭化水素は非常に多くの種類があるが、測定の断面からはCH<sub>4</sub>とそれ以外の炭化水素(NMHC：非メタン炭化水素)とに分類され、これら両者を含めたものとして全炭化水素(THC)と呼んでいる。CH<sub>4</sub>はN<sub>2</sub>Oと同様に温暖化現象の一因に上げられているが、化学的には安定した物質である。またNMHCは反応性の高い物質を含んでいるが、環境基準は依然定められていない。

これらの炭化水素の測定方式<sup>8)9)</sup>は、検出器として水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector：FID)を用い、前処理にはガスクロマトグラフィーや選択燃焼法を用いている。これらの方式はバッチ測定であったり、差量としてNMHC(=THC-CH<sub>4</sub>)を求めているために、前に述べた窒素酸化物の測定の場合と同様の問題がある。

このような問題を解決するために、従来のクロスモジュレーション方式を発展させたデュアルクロスモジュレーション方式を開発したので、以下に述べる。

## 3. デュアルクロスモジュレーション方式

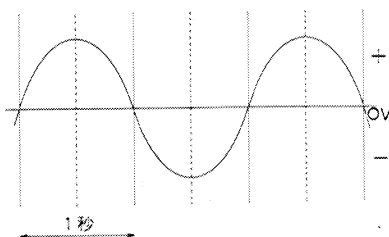
### 3.1 基本原理

クロスモジュレーション方式は、サンプルガスと被測定成分を含まないリファレンスガスを、ロータリーバルブを介して交互に検出部に導入する方式である。このロータリーバルブでのガスの切り替えは通常1 Hz程度の周期で行われる。

図3に示すように、サンプルガス中に被測定成分を含んでいる場合は、検出器からはその濃度に応じた信号が発生する。即ち、1 Hzでガスを切り換えた場合、1 Hz交流信号が得られ、さらにこの信号を整流することにより被測定成分に対応した直流信号が得られる。一方、サンプルガス中に被測定成分を含んでいない場合には交流信号はゼロとなる。このようにクロスモジュレーション方式は、サンプルガスとリファレンスガスとの物理量(吸収、発光、電流など)の差だけを交流信号として取り出し、それ以外の直流成分の信号は除かれるために、検出器の感度にドリフトがあっても結果的にはドリフトのない、非常に安定した信号が得られることになる。このことがクロスモジュレーション方式が原理的にゼロドリフトフリーと言われるゆえんである。

デュアルクロスモジュレーション方式は、複数の被測定成分を測定する場合、それぞれの成分を異なった周波数(例えば1 Hz、2 Hz、...)で切り換えて検出部に導入する。したがって得られる信号はその切り換えに同期して1 Hz、2 Hz、...となる。これらの信号を周波数分離し、それぞれを整流すると、複数の被測定成分に対応した信号が同時に得られ、しかもゼロドリフトフリーの特長も確保できることになる。

(A) サンプルガス中に目的とする測定成分を含んでいる場合  
When the component to be measured is found in the sample gas:



(B) サンプルガス中に目的とする測定成分を含んでいない場合  
When the component to be measured is not found in the sample gas:

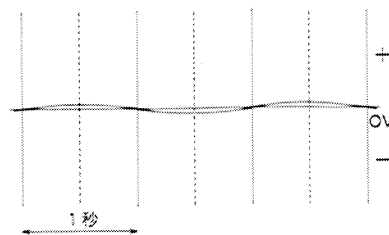


図3 クロスモジュレーション法における検出器の信号波形  
Signal waveforms from the detector in the cross-modulation method

以下に大気汚染監視用炭化水素計（APHA-350E）を例として、デュアルクロスモジュレーション方式を具体的に説明する。

(1) サンプルガスの分離

APHA-350Eは、THC、CH<sub>4</sub>の2成分を直接測定し、さらに両者の差からNMHCを求め、計3成分を同時に測定するデュアルクロスモジュレーション方式の大気汚染監視用炭化水素計である。

図4にサンプルガスを導入するところから、検出部へ導くまでのフローシートを示す。サンプルガスは、直接FIDに導かれてTHCを測定するラインと、選択燃焼方式の触媒（Non-Methane Cutter; NMC）を通過させた後FIDに導きCH<sub>4</sub>を測定するラインとに分離される。ここで使うNMCは、サンプルガスの中からCH<sub>4</sub>を除く総ての炭化水素を燃焼し、CH<sub>4</sub>のみを通過させるためのものである。

さらに、THCラインでのガスの置換速度の方がCH<sub>4</sub>ラインでの置換速度より速いため、応答速度の差が生じる。このためにサンプルガスの濃度が急激に変化した場合にはNMHCの指示に過渡応答が生じることになる。そこで、THCラインにバッファタンクを設け、THCとCH<sub>4</sub>の両ラインの応答差を無くし、過渡応答が生じるのを抑えている。このバッファタンクは炭化水素の吸着が少ない材質で、NMCとほぼ同じ程度の容量となっている。

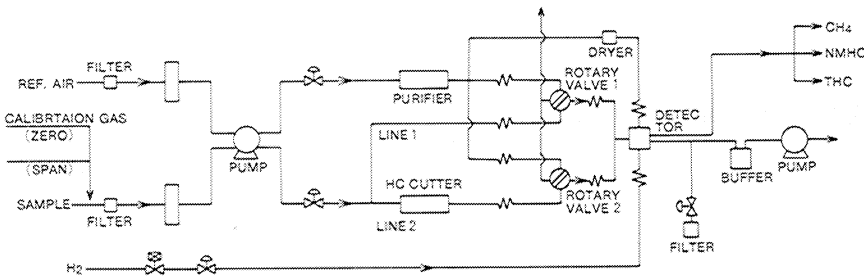


図4 APHA-350Eのフローシート  
Flow sheet for Model APHA-350E

(2) ガス流路の切換器（ロータリーバルブ）

つぎにTHCとCH<sub>4</sub>とを別々に測定するために、ロータリーバルブを介して、2つの異なる周波数（1 Hzと2 Hz）でガスを変調させる。

図5にその構造を示す。1つのモーター（回転数：60 RPM）を駆動源として、途中、ギヤーを介してもう1つの回転数（30 RPM）を作り出す。それぞれの回転軸に2室からなるローターを取り付けており、周波数比とローターの位置を決定するために一体型の構造となっている。

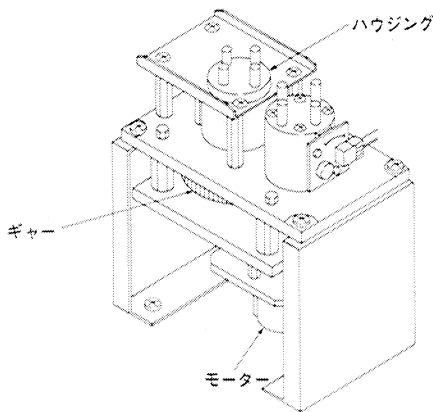


図5 デュアルクロスモジュレーション法に  
使われているロータリーバルブ  
Rotary valve used in the dual-cross-  
modulation method

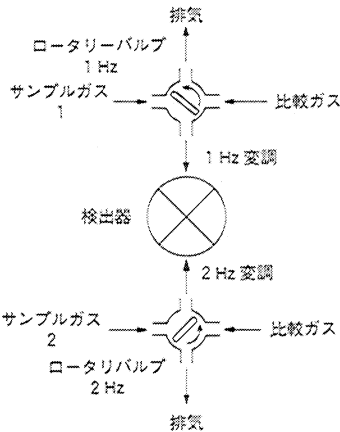


図6 ロータリーバルブによりガスの切り換え  
Gas-switching with the rotary valve

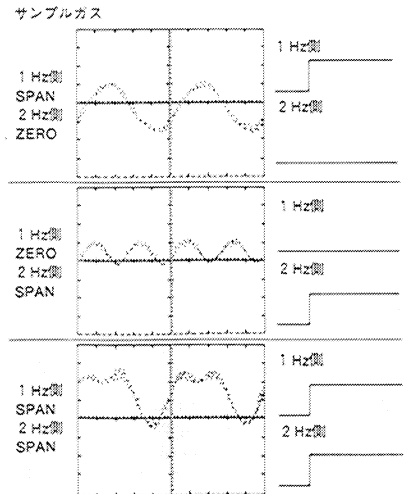


図7 スペクトルアナライザーによる信号の  
波形解析  
Spectral analysis of detector signals

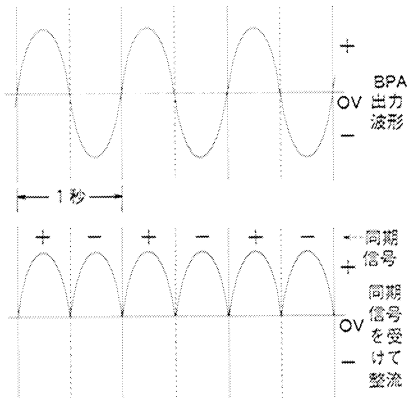


図9 PSDでの信号処理 (1 Hz)  
Signal processing with PSD (1 Hz)

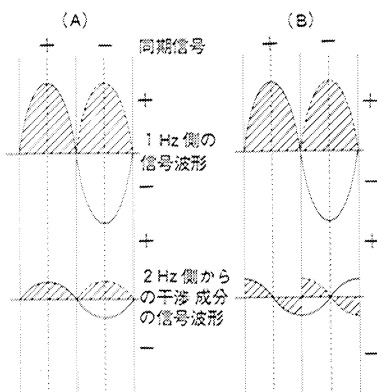


図10 位相調整による干渉影響の除去  
Eliminating interference by phase adjustment

- (A) 干渉成分がキャンセルされない場合  
When the interfering component is not canceled:
- (B) 干渉成分がキャンセルされる場合。図10(A)の干渉成分の信号出力の位相をシフトさせる  
When the interfering component is canceled:

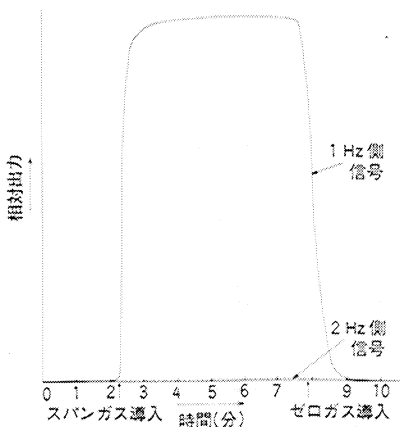


図11 一方の成分の濃度を急激に変化させたときに生じる他の成分への影響  
Influence on a component resulting from a rapid change in concentration of another component

一方、それぞれのローターには被測定成分ガスとリファレンスガスとが交互に流れる。その結果、30 RPMのローターからは1 Hzに変調されたガスが、60 RPMのローターからは2 Hzに変調されたガスがそれぞれ流れることになる。ロータリーバルブでのガスの切り換りを、模式的に図6に示す。

このようにして、リファレンスガスを含め3種類の変調されたガスが合流して1つの検出部に導入される。

### (3) 信号処理

図7にスペクトルアナライザーにより観察した検出器の出力信号波形を示す。1 Hzと2 Hzの信号が重なり合い、歪んだ波形を示していることがわかる。

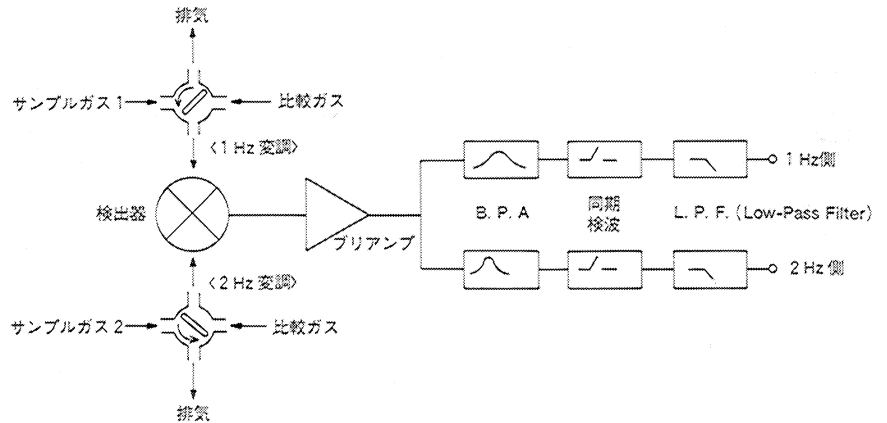


図8 APHA-350Eの信号処理のブロック図  
Block diagram of signal processing in APHA-350E

また、図8に信号処理のブロックダイアグラムを示す。図7に示した信号を1 Hz及び2 Hzの狭帯域増幅器 (Band-Pass Amplifier: BPA)に通すと、1 HzのBPAからは、1 Hzの信号が大きく増幅され、逆に2 Hzの信号は減衰されて出てくる。一方2 HzのBPAからは、2 Hzの信号が大きく増幅され、逆に1 Hzの信号は減衰されて出てくる。次に同期整流増幅器 (Phase-Sensitive Detector: PSD)<sup>10)</sup>により、ロータリーバルブからの同期信号を受けて、測定に影響する雑音はさらに減衰される。

次に PSDでの信号処理を図9に示す。

ここではBPA出力と同期信号とを掛け合わせる事により、BPA出力波形のマイナス部を反転させ、整流するものである。一方BPA出力の中に1 Hz以外の周波数成分が含まれていたとしても、同期信号と掛け合わされるため、他の周波数成分はほとんどゼロとなってしまう。したがって、BPA、PSDを通すことにより測定に必要な信号以外はほとんど取り除かれてしまうことになる。

しかしながら、現実にはロータリーバルブでガスの切換えを理想的に行うことは難しく、1 Hz成分に2 Hz成分が重複する場合がある。この場合は、分析計の干渉成分としてゼロドリフトや直線性が変動する原因ともなる。

そこで、図5に示したロータリーバルブのハウジング部を移動し、2つの信号成分の位相を調整することにより、この干渉影響を取り除けるようにした。図10に位相調整により干渉影響が取り除かれる様子を示す。図11には、1 Hz側にはスパンガス (5 ppmCのCH<sub>4</sub>)を、2 Hz側にはゼロガスを流したときの、各周波数成分の出力応答を示す。このように両者の位相関係を適正に調整することにより、2つの成分を互いに影響することなく安定に測定することが出来る。

#### 4. 他のガス分析計の実施例

これまでに説明したデュアルクロスモジュレーション方式の他にも、ロータリーバルブ以外の切換器を用いて測定が可能な手法についても開発した。次に他の実施例として大気汚染監視用窒素酸化物計 (APNA-350E) について述べる。

図12に本分析計のフローシートを示す。ロータリーバルブの代わりに、ここでは電磁弁を用いてガスの切り換えを行っている。

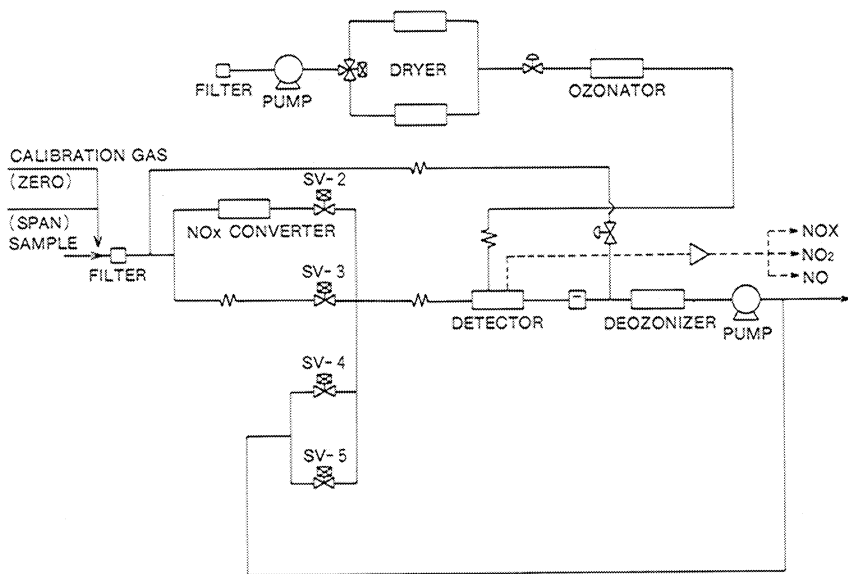


図12 APNA-350Eのフローシート  
Flow sheet for Model APNA-350E

検出部の出力信号と電磁弁の動作との関係を図13に示す。電磁弁 (SV-2 ~ SV-5) を SV-2 → SV-4 → SV-3 → SV-5 → SV-2 の順で、0.5秒毎に切り換えると、検出部からは NOx → ゼロガス → NO → ゼロガス → NOx の順に信号が出て来る。

この信号を 1 Hz と 0.5 Hz で同期整流すると、図14に模式的に示すように、1 Hz 側からは平均値として NOx + NO に対応した信号が、0.5 Hz 側からは平均値として NOx - NO に対応した信号がそれぞれ出力される。

これらの信号を加算すると NOx に対応した信号が、また減算すると NO に対応した信号が、さらに両者の差からは NO<sub>2</sub> に対応した信号が得られることになる。この信号処理のブロックダイアグラムを図15に示す。

このような測定方式を用いることによっても、デュアルクロスモジュレーション方式と同等な、ゼロドリフトフリーで信頼性の高い測定が可能となる。

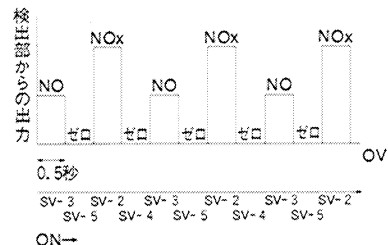


図13 検出部の信号と電磁弁の動作の関係  
Relation between the signals from the detector and the operation of the solenoid valve

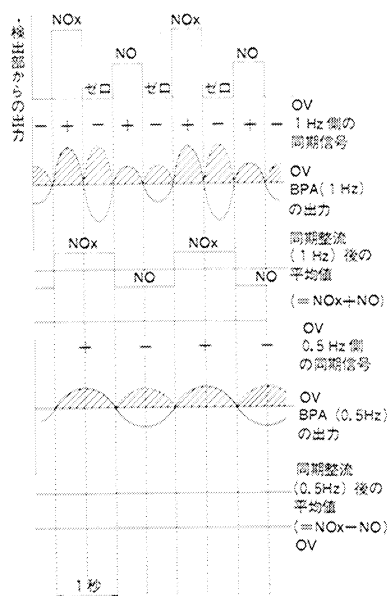


図14 演算処理の模式図  
Diagram of signal processing

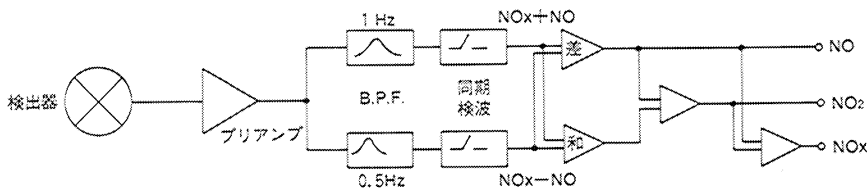


図15 APNA-350Eの信号処理のブロック図  
Block diagram of signal processing in APNA-350E

## 5. まとめ

複数のガス成分を精度良く測定し、従来技術の欠点を解決することのできる測定方式として、デュアルクロスモジュレーション方式を開発し、APHA-350EやAPNA-350Eなどの大気汚染監視用ガス分析計に適用した。

この結果、1つの検出部で2成分の同時測定が可能となり、かつ急激な濃度変化にも追従できるため、両者の差から求める第3の成分もまた安定に測定することが可能となった。またクロスモジュレーション方式の特長であるゼロドリフトフリーもそのまま活かされているため、安定した長期連続測定が可能となった。

今後はこの技術を更に発展させ、より多成分のガスの同時測定に展開できるよう努めて行きたい。

### 引用文献

- 1) JIS B7953 大気中の窒素酸化物自動計測器
- 2) B.E. Saltzman, Anal. Chem., 26, 1949 (1954)
- 3) B.E. Saltzman, Anal. Chem., 32, 135 (1960)
- 4) 窒素酸化物等に係わる環境基準に関する試料 大気汚染研究7,33 (1972)
- 5) A. Fontijn, et al., Anal. Chem., 42, 575 (1970)
- 6) 環境汚染物質シリーズ 窒素酸化物, 日本化学会, 丸善, 昭和52年, p148
- 7) 環境汚染物質シリーズ 窒素酸化物, 日本化学会, 丸善, 昭和52年, p150
- 8) 坂田衛 炭化水素の測定法 産業公害, Vol. 13, No.6, p9 (1977)
- 9) JIS B7956 大気中の炭化水素自動計測器
- 10) 内田照雄, 南茂夫 光の検出とデータ処理 第4講ロックイン増幅器とボックスカー積分器 分光研究 第23巻, 第4号 (1974) p196



嘉田 教夫

開発本部自動車計測部主任  
昭和29年11月8日生  
大阪府立大学工学研究科応  
用化学専攻



# 赤外線ガス分析計と赤外線多層膜干渉フィルタ

## Gas Analysis and Infrared Multilayer Interference Filter

石田正彦  
Masahiko Ishida

### 要 旨

最近の赤外線ガス分析計において、より微量、高い安定性、高い選択性、多成分同時分析を実現するために、干渉フィルタの果たす役割が益々重要となっている。本報告では、干渉フィルタの基本的な特性と最近の NDIR における干渉フィルタの役割を中心に述べ、新たな視点から MDIR を提唱するものである。

### Abstract

To realize simultaneous analysis for elements of smaller quantity with high stability, interference filters are becoming increasingly important in this field. This report describes the basic characteristics of the interference filter and its role in recent NDIR applications; from a new viewpoint a proposal is made for MDIR.

## 1. はじめに

工業用ガス分析計の中でも、赤外線吸収を利用した非分散型赤外線分析計 (Non Dispersive Infrared Analyzer, 以下 NDIR という) は、簡単な構造・堅牢性・高い選択性・連続分析可能などその優れた性能により、ガス分析の代表として広く用いられている。

NDIR の高い選択性を実現させている素子として、赤外線多層膜干渉フィルタ (以下干渉フィルタという) の存在がある。最近の干渉フィルタの幅広い使われ方について述べ、NDIR が非分散型から中分散型 (Moderate Dispersive IR : MDIR) へと変貌している姿を示す。

## 2. NDIR の原理と構造

ガス分子が赤外線の照射を受けると、その固有の振動及び回転スペクトルに相当する波長の赤外線によって励起され、図 1 に示す様にそれに対応した赤外線の吸収を起こす。入射赤外線強度と被測定ガスにより吸収されて弱くなった透過後の赤外線強度との関係は、以下の Lambert-Beer の式を満たす。

$$I = I_0 \exp(-\mu C l)$$

$I_0$  : 入射赤外線強度

$I$  : 透過赤外線強度

$\mu$  : ガス固有の吸収係数

$C$  : ガス濃度

$l$  : 透過光路長

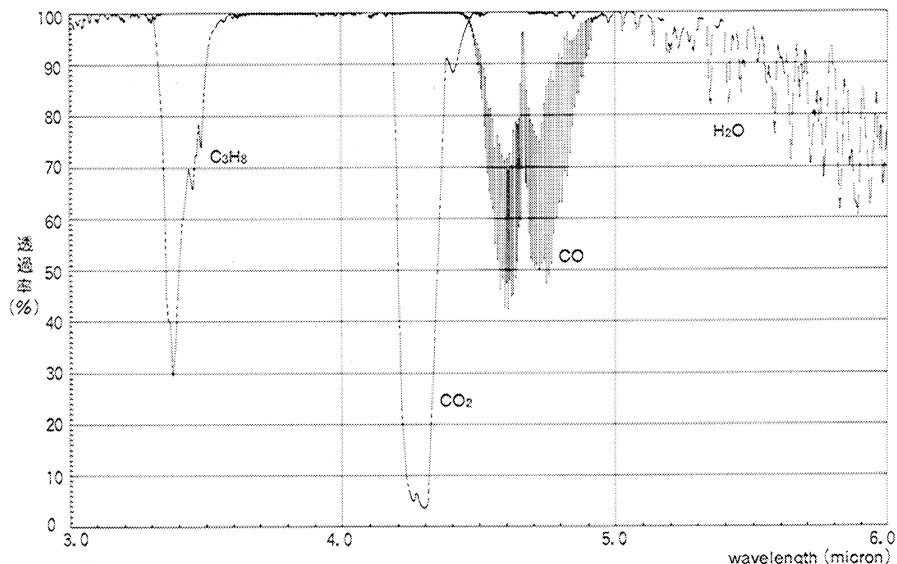


図1 各ガスの赤外線吸収スペクトル  
Absorption spectrum of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O

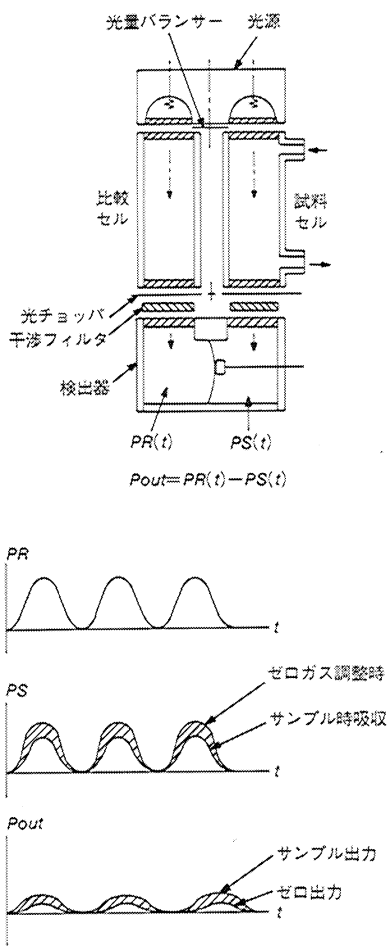


図2 赤外線分析計動作原理図  
Configuration of IR analyzer

ここで、 $I_0$ 、 $\mu$ 、 $l$ などの値は、測定ガス種や分析計の仕様によって決定される量であり、既知なので透過光強度  $I$  を知ることによりガス濃度  $C$  を求めることができる。即ち、各種パラメータを含めて校正曲線を作成すれば、濃度と出力の一对対応が得られるからである。

次に、正フィルタ型（赤外線吸収帯を正に利用している）複光路式 NDIR の基本構造と動作原理を図2に示す。光源から出た赤外線は、それぞれ測定セルと比較セルを通る。試料セルと比較セルに入射する赤外線は、光量バランスによりほぼ等しい量に調整されている。ここで、測定セル内の測定成分ガスの濃度が変化すると、それに対応した吸収が起こり検出器に到達する赤外線の量が変化する。一方比較セルには、N<sub>2</sub>などの不活性ガスが封入されているので赤外線は吸収されずに常に一定光量が検出器に到達する。従って、2つの入射赤外線量に差が生じ、この両赤外線は光チョッパーで断続されているので検出器内のコンデンサマイクロフォンが振動する。この振動による静電容量の変化を取り出せば、それを測定ガス濃度の信号として処理できるのである。

検出器には、通常測定対象成分と同種のガスを封入しているため妨害成分ガスによる吸収は起こらない。しかし、測定対象ガスと妨害成分ガスの吸収帯が重なっている場合（両者が完全に分離していることは稀である）や検出器内に妨害成分ガスが微量に残存する場合には、干渉影響として表れる。これらの影響を低減又は除去するために検出器の前に置かれた干渉フィルタの役割が重要となる。この干渉フィルタは、光の干渉作用（シャボン玉が七色に見えるのと同じ原理）を利用して、所望の波長帯域を透過させ且つそれ以外の波長領域（遮断領域）は反射させる様に設計（一部、基板や薄膜材料自身の自己吸収を利用して遮断領域を実現している）した多層膜より成っている。

### 3. 赤外線多層膜干渉フィルタの原理

この干渉フィルタは、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、石英、サファイアなどの赤外透過材料である基板の上に、高屈折率薄膜材料 (例えば Ge) と低屈折率薄膜材料 (例えば SiO) とを設計した膜構成通り交互多層膜として真空蒸着したものである。例えばバンドパスフィルタ (BPF) では、今問題としている波長  $\lambda_0$  の  $1/4$  の光学膜厚 ( $nd = \lambda_0/4$ ) を基本単位として、それらの整数倍の厚みで交互に重ねる (設計する) ことにより、基板の片側にバンドパス面を形成する。そして、その反対側の面にバンドパス面だけでは落とし切れなかった両サイドの光の洩れ (サイドバンド) を更に遮断するために数10層より成るショート・ロングカット (SLC) 面を形成する。この様に BPF は両面共多層膜により構成され、併せて100層近い膜構成のものもある。

図3に各層の光学膜厚が全て  $1/4$  波長に等しい多層膜干渉フィルタの概念図を示す。薄膜の各境界面で反射した入射光の各成分は、再び第一面 (空気) に位相が揃った状態で戻り、これらの各成分の光束は互いに強め合う様にして再結合する。即ち、この波長域の近傍 (高、低屈折率の比により決まる) では高い反射率が得られ、この波長域外では反射率が急激に減少する。従って、この基本構成を適切にいくつか組合せて設計すれば、所望の波長帯域は透過させ、それ以外の帯域は反射させる様にすることが可能なのである。

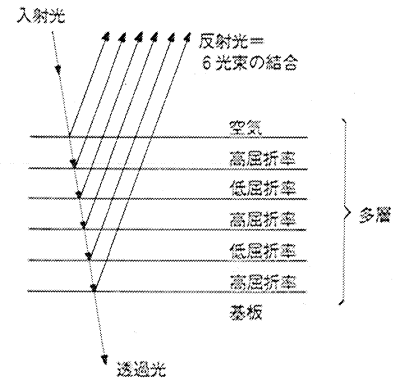


図3 多層膜干渉フィルタの概念図  
Concept of a multilayer

#### 3.1 薄膜の計算

赤外線は、もとより電磁波である。1つの薄膜は、電磁波の伝達関数として振舞う。薄膜の屈折率を  $n$ 、物理膜厚を  $d$ 、入射電磁波の波長を  $\lambda$  とし、垂直入射の場合、位相膜厚  $\delta$  を  $2\pi nd/\lambda$  と表せば、薄膜の伝達関数は次の様な2行2列の特性マトリックス [M] となる。

$$[M] = \begin{pmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta)/n \\ i n \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix}$$

入射側の電場と磁場を  $E, H$  と表し、出射側の電場と磁場を  $E', H'$  と表すと、これらは上記マトリックス [M] を用いて次の様に結び付けられる。

$$\begin{pmatrix} E \\ H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M \\ M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E' \\ H' \end{pmatrix}$$

$r$  層の多層膜は、 $r$  個のマトリックスのマトリックス積に等しい伝達関数として振舞う。この掛け合わされたマトリックスの各要素を用いて、エネルギー透過率やエネルギー反射率を計算することができる。

#### 3.2 干渉フィルタの製作

干渉フィルタは、図4に示す様な真空蒸着装置で製作される。通常2種類の蒸着材料 (この例では、Ge と ZnS) を、光学モニタを用いて、交互に所定の膜厚を温度調節された基板の上に蒸着していく。この場合に重要なのは、1) 蒸着レート 2) 基板の温度 3) 蒸発材料の量と供給機構 4) 光学膜厚監視モニタの精度 5) モニタガラスの収容数 などのパラメータである。

更に、図5に示す様な同じ半値幅の BPF が2種類設計できたとすれば、事前に膜厚誤差解析を行って、蒸着誤差に強い膜構成を選ぶことも重要である。実際の蒸着結果も、Aタイプの方が透過帯のリップルが少なかった。図6に別の設計例 (バンドパス面のみ) の計算値と実際の蒸着結果を示す。半値幅は、ほぼ計算

通りのものが得られている。サイドバンドのずれは、計算で薄膜の屈折率分散を考慮していない為と蒸着誤差による。

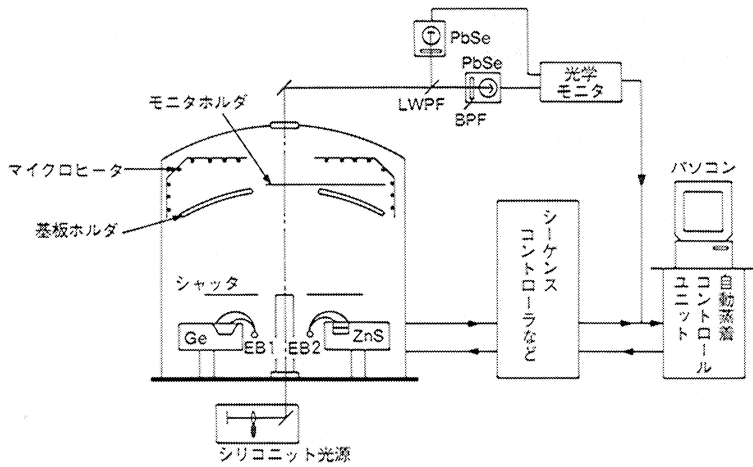


図4 真空蒸着装置の概要  
Configuration of vacuum deposition system

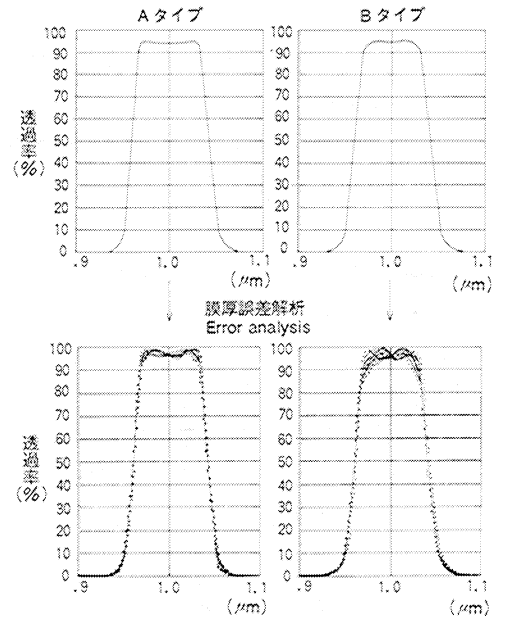


図5 膜厚誤差解析の比較  
Result of error analysis

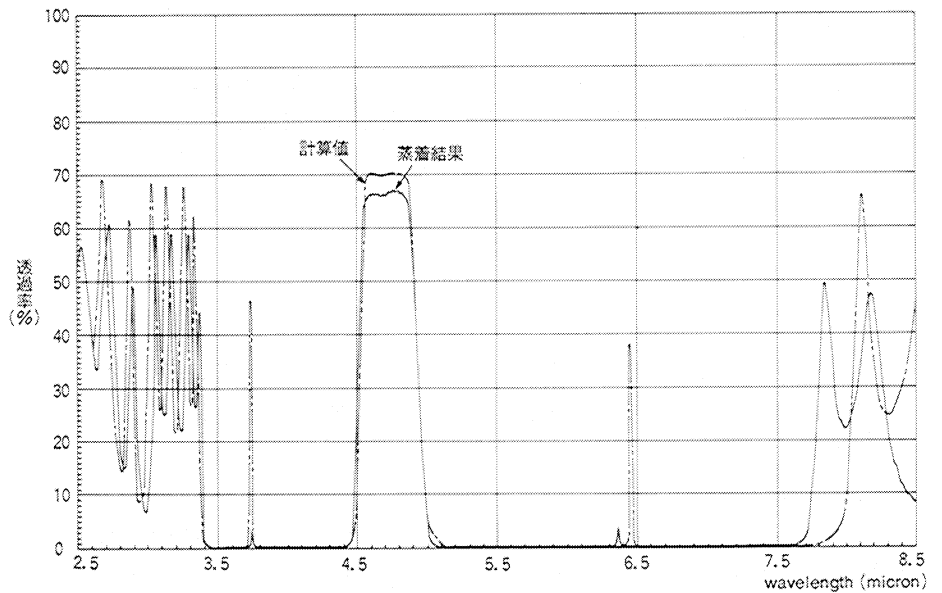


図6 バンドパス面のみの計算値と蒸着結果  
Calculation and coated data of BPF

## 4. 干渉フィルタの特性

干渉フィルタを使用する上で、知っておくべき2つの重要な事柄は、入射角と温度の影響による波長シフトの問題である。結論的には、入射角が増加するか又は温度が下がる（一部の例外は温度が上がる）と干渉フィルタは短波長側にシフトする。

### 4.1 斜入射効果

斜入射での薄膜の位相膜厚は、 $\delta = 2\pi nd \cos \theta / \lambda$  で与えられる。この式から光学膜厚  $nd \cos \theta$  は、入射角の変化に伴い、光学膜厚が薄くなると考えて良い。

屈折率（光学アドミッタンス）も傾きと共に変わるが、BPFでの主な効果は膜厚の変化であり、これにより透過帯は短波長側へシフトする。又図7に示す様に分析計のセル管内壁の反射率が変わると干渉フィルタへ入射する角度分布も変わってくるので注意が必要である。通常は、光量を稼ぐためにセル管内壁を金メッキ等で反射率を上げて使用するが、斜入射による悪影響を避けることを主目的に、セル管内壁を砂ブラスト処理等を施して使用することもある。光学ベンチの幾何学的ディメンジョンが同じでもセルの反射率等が異なる場合には、違った光学系になっているのだという認識が必要である。

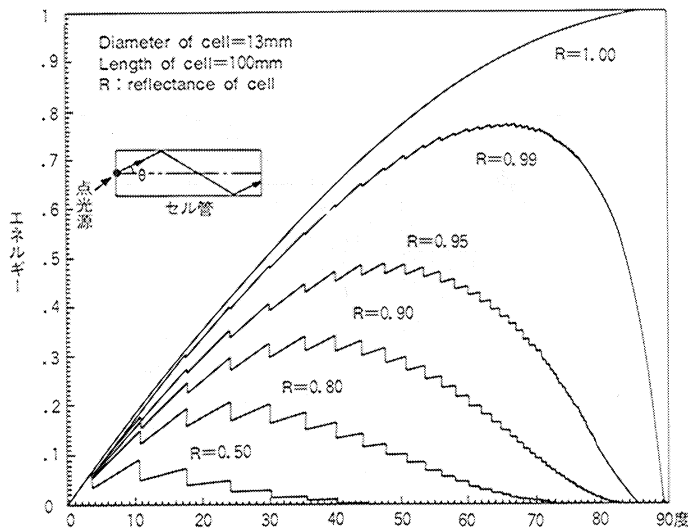


図7 分析計セル管内反射率と角度分布  
Reflectance of cell and distribution of angle

#### 4.2 温度効果

干渉フィルタの温度変化に伴う波長シフトは、温度変化による光学膜厚の変化に起因する。温度が上昇すると物理膜厚  $d$  が熱膨張のため増加することと、通常の蒸着材料の屈折率が正の温度係数を持っているので、その光学膜厚は増加し分光スペクトルは長波長側へシフトする。通常のBPFの中心波長に対するシフト量は0.01%以下であり、中心波長に対する許容量で吸収することができるが、仕様によっては、使用温度特性に配慮した条件決めを行っている。この温度特性は、干渉フィルタの膜構成に依存する。温度変化に伴うシフト量を少なくするにはスペーサ（キャビティとも呼ぶ）層として低屈折率の材料を選べば良いのであるが、逆に入射角変化に対して敏感になる。従って、結果的には、仕様を考慮して選択することになる。

### 5. ガスの赤外吸収スペクトルと干渉フィルタ

NDIRに搭載する干渉フィルタの最適分光特性及びそれを実現する膜設計は、実際のガスの吸収スペクトルの特性を充分考慮して行う必要がある。まず決めなければならないことは、中心波長と半値幅である。

#### 5.1 感度特性

実際に分光器で測定したガスの吸収スペクトルを用いて一定の半値幅の干渉フィルタを用いたとき、その干渉フィルタの中心波長と擬似NDIRの感度特性を

計算した結果を図8に示す。擬似感度Aは、次のA(λ)をBPFの透過帯域で積分して求めた。ガスはCOである。

$$A(\lambda) = \frac{I_0(\lambda) * \text{BPF}}{\text{比較セル}} - \frac{I_0(\lambda) * \exp[-\mu C \ell] * \text{BPF}}{\text{測定セル}}$$

$$= \frac{I_0(\lambda) [1 - \exp[-\mu C \ell]] * \text{BPF}}{\text{黒体光源 分光器で採ったスペクトル}}$$

ここで、BPFは実測した干渉フィルタの分光スペクトルであり、 $I_0(\lambda)$ は1000°Kの黒体放射曲線を用いた。

干渉フィルタの半値幅が違くと最大感度を持つ干渉フィルタの中心波長が相違する。半値幅が約4%のものは約4.7μmに、半値幅が約3%のものは、約4.6μmに最大感度を有し、この結果は実験結果と良く一致する。

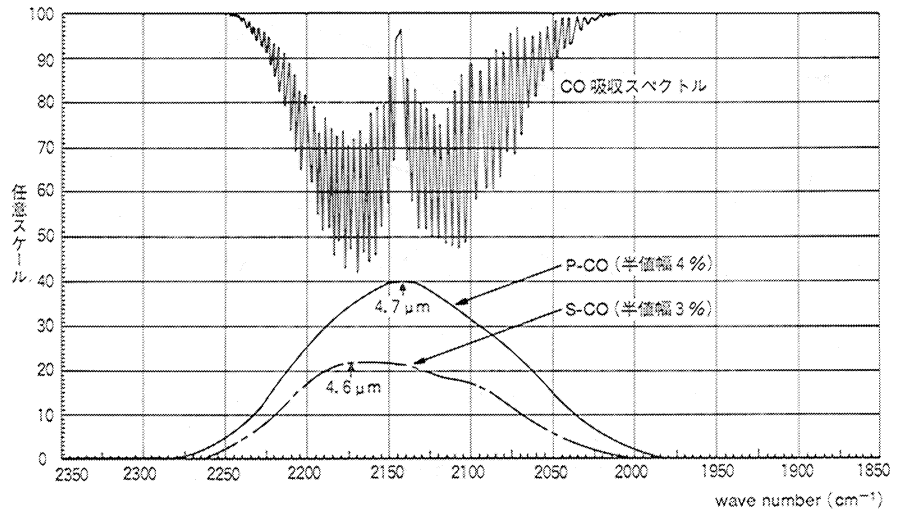


図8 干渉フィルタの半値幅と感度特性(計算値)  
Half-bandwidth of interference filter and property of sensitivity

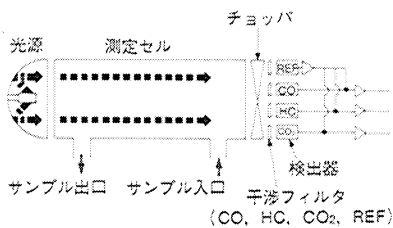


図9 1セル多成分分析計  
One-cell multi-component analyzer

## 5.2 校正曲線

図9<sup>9)</sup>に示す様な4個の検出器を用い、HC・CO<sub>2</sub>・COを同時に測定する様構成した1セル多成分分析計では、干渉フィルタの半値幅と中心波長が特に重要である。CO<sub>2</sub>は測定濃度範囲が高いこととCO<sub>2</sub>ガスの吸収強度が大きいため、COなど他の干渉フィルタと同様に中心波長を主吸収帯としたものを使うと校正曲線が大きく曲がってしまう。図10に示す様に、ここで使われているCO<sub>2</sub>フィルタはかなり細いもので、その中心波長もCO<sub>2</sub>ガスの主吸収帯である4.3μmを避けた使い方をしている。5.1と同様に、実測したCO<sub>2</sub>ガスの吸収スペクトルを用いて、干渉フィルタの中心波長の位置ごとに校正曲線を計算してみたのが図11である。いくら細い干渉フィルタを用いてもCO<sub>2</sub>ガスの弱吸収帯(4.4μm以上の副吸収帯)を使わざるを得ないことが理解できる。このCO<sub>2</sub>フィルタの一番厳しい中心波長規格は数cm<sup>-1</sup>である。これは、通常のグレーティング式分光器の波数精度と同程度である。このCO<sub>2</sub>フィルタの波長選択は、適度な(Moderate:校正曲線の曲がりを考慮している点)分散ということができ、例えてみれば数ミリ角のチップの上に分光器が1台搭載されている様なものである。適度な分散を実現しているという意味で、NDIRというよりもむしろMDIRと呼ぶ方が適切である。この分析計では、非選択性の焦電検出器を使っているので共存ガスの干渉影響を一定値以下に抑えるのも干渉フィルタの重要な役目でもある。

## 5.3 n-ヘキサン換算

NDIR法で自動車排気ガス中のHC(炭化水素)を測定しようとするとき、HC

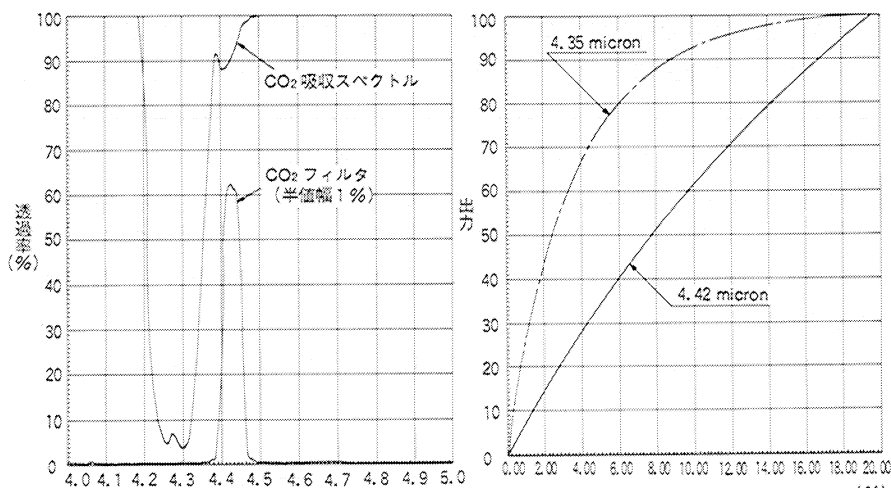


図10 CO<sub>2</sub>の吸収スペクトルとフィルタ (μm) 図11 図10のCO<sub>2</sub>フィルタを用いた校正曲線の計算  
 Absorption spectrum of CO<sub>2</sub> and transmittance of bandpass filter Calculation of calibration curve using CO<sub>2</sub>-filter in Fig.10

の種類が多いため、これらを全て識別することは不可能である。そこで、排気ガス中のHC類と相対的な関係を持つn-ヘキサンで代表し、n-ヘキサン相当量として濃度表示している。実際には、n-ヘキサン以外のHCとしてプロパンの一定量を流したときの、分析計の出力からn-ヘキサン換算値を求めている。図12に示す様に、プロパンとn-ヘキサンの吸収スペクトルは異なっているのでHCフィルタの中心波長をずらせるとn-ヘキサン換算値も変化する。このHCフィルタは、共存する妨害ガスの干渉を抑えながらHCの吸収帯を通すという波長選択性と同時にn-ヘキサン換算値を調整する光学バランサーの役目をも併せ持つ。ここにもMDIRへの流れの1つがある。

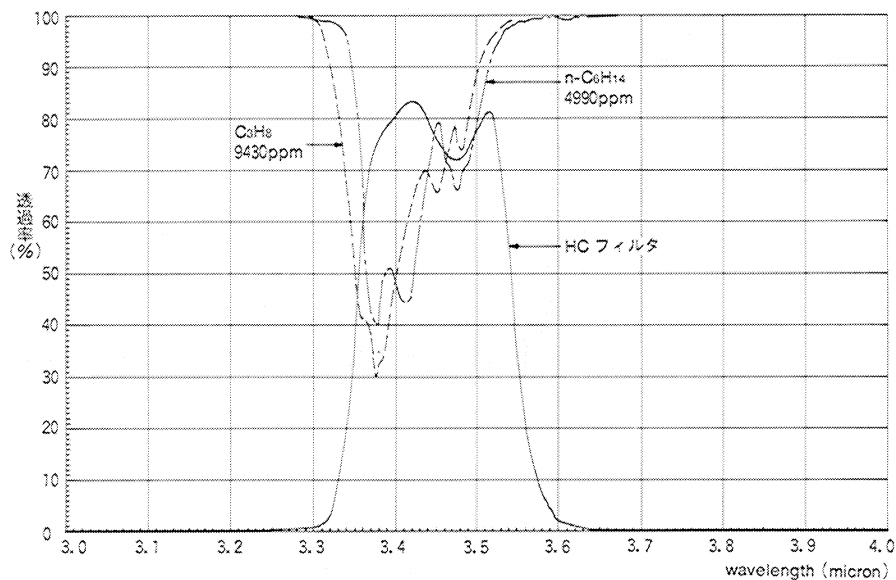


図12 プロパンとノルマル-ヘキサンとHCフィルタの分光特性  
 Absorption spectrum of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> and transmittance of HC-filter

## 6 干渉フィルタの特長ある使用例

### 6.1 コンデンサマイクロフォン型検出器を直列に並べた2成分計

検出器の中に測定ガスを封入したコンデンサマイクロフォン型は、その高い選択性のため仕様の厳しい低濃度計によく用いられる。しかし、それらの吸収スペ

クトルは完全には分離していないので、更に干渉フィルタを用いて選択性を上げている。その例を図13に示す。検出器を直列に並べたCO<sub>2</sub>-CO 2成分計である。まずCO<sub>2</sub>-CO用ワイドバンドパスフィルタ(WBPF)は、その理論分光スペクトルに示す様にHCやH<sub>2</sub>Oの影響を除くと共に(図1参照)、CO<sub>2</sub>及びCO両ガス成分の赤外吸収帯を共に透過させてCO<sub>2</sub>検出器でCO<sub>2</sub>を検出し得る様に働いている。次のCO用バンドパスフィルタは、接近しているCO<sub>2</sub>とCOの赤外吸収帯を分離してCOの赤外吸収帯のみを透過させて、CO検出器の高い選択性を実現させている。

この様にして、CO<sub>2</sub>とCOの同時測定を高い選択性と共に実現している。

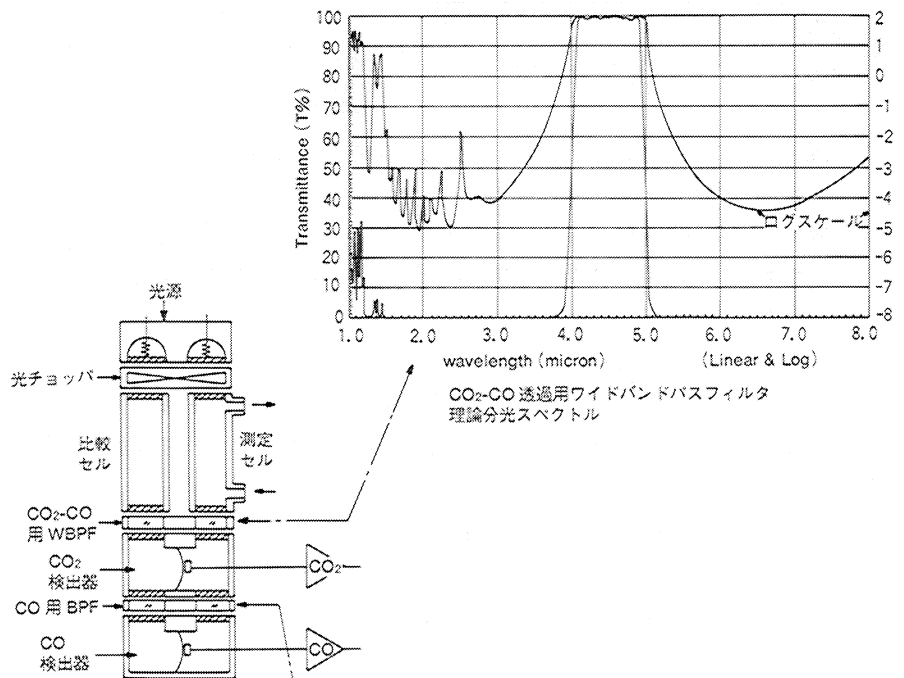


図13 CO<sub>2</sub>-CO 2成分計  
CO<sub>2</sub>-CO Analyzer

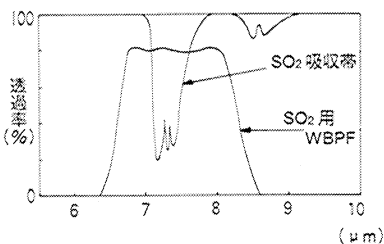
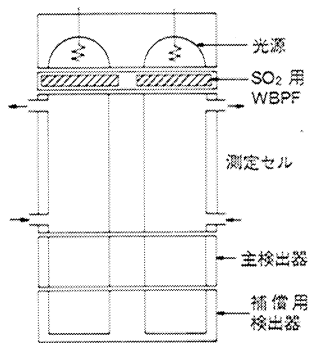


図14 低濃度SO<sub>2</sub>計と分光スペクトル  
SO<sub>2</sub> Analyzer for low concentration and transmittance of SO<sub>2</sub> filter

## 6.2 低濃度SO<sub>2</sub>計とWBPF

低濃度SO<sub>2</sub>計の光学ベンチとそれに使われている干渉フィルタの分光特性を図14に示す。この光学ベンチは流体変調方式(クロスフロー式)と干渉補償型検出器(AS型検出器)を採用している。AS型検出器は、測定成分測定用の主検出器と妨害成分補償用の副検出器とから構成され、主検出器では測定成分+妨害成分の信号を取り出し、補償用検出器では妨害成分(一部測定成分を含む)の信



号を取り出す。これらの信号を増幅して減算器で演算して測定成分のみの出力を得ようというものである。ここでの干渉フィルタは、単にSO<sub>2</sub>の主吸収帯を通し他の干渉成分の吸収帯は、反射させるというBPFの役割というよりは、AS型検出器をH<sub>2</sub>Oで調整したとき、他の干渉成分(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, COなど)に対して主検出器の出力と補償用検出器の出力をその補正值でうまくバランスさせるという言わば“オプティカル バランサー”の役割を果たしている。なぜならこの干渉フィルタの立上りと立下がりの波長がある範囲からずれると干渉補正が充分でなくなるからである。

この干渉フィルタの半値幅は約30%弱であり、片面にSWPF (Short Wave Pass Filter), 他面にLWPF (Long Wave Pass Filter) を蒸着して製作した。通常のBPFがBP面を蒸着した時点で半値幅が決まるのに対して、このWBPFは両面共設計通りのものが蒸着できて初めて所望のものが得られるというハイテク品である。AS型検出器は、SO<sub>2</sub>以外の他の測定成分用にも多用されている。その際に用いられている干渉フィルタは、程度の差はあるもののオプティカル バランサーの役割を果たしている。

### 6.3 自動車排気ガス測定用高速光学ベンチと干渉フィルタ内蔵4素子検出器

自動車エンジンの燃焼過程を研究するために、高速応答多成分同時分析計が開発された(図15)。高速応答を得るためにPbSe半導体検出素子を用いている。HC, CO<sub>2</sub>, COの3成分を同時に測定するため4つの(1つは標準)干渉フィルタとPbSeとを一つのTO-8のキャンに内蔵させている。3成分が同時に測定できると共に空燃比もリアルタイムに得られる。この4つの干渉フィルタは、最適感度と最小の妨害ガス干渉特性が得られる様に設計した。この干渉フィルタの大きさは、3.5ミリ角と微小であり、生産上・検査上の工夫が施されている。この様に、TO-8程度の大きさで4素子検出器が実現できたことは、将来分析計が益々小型軽量化することを促進するであろう。

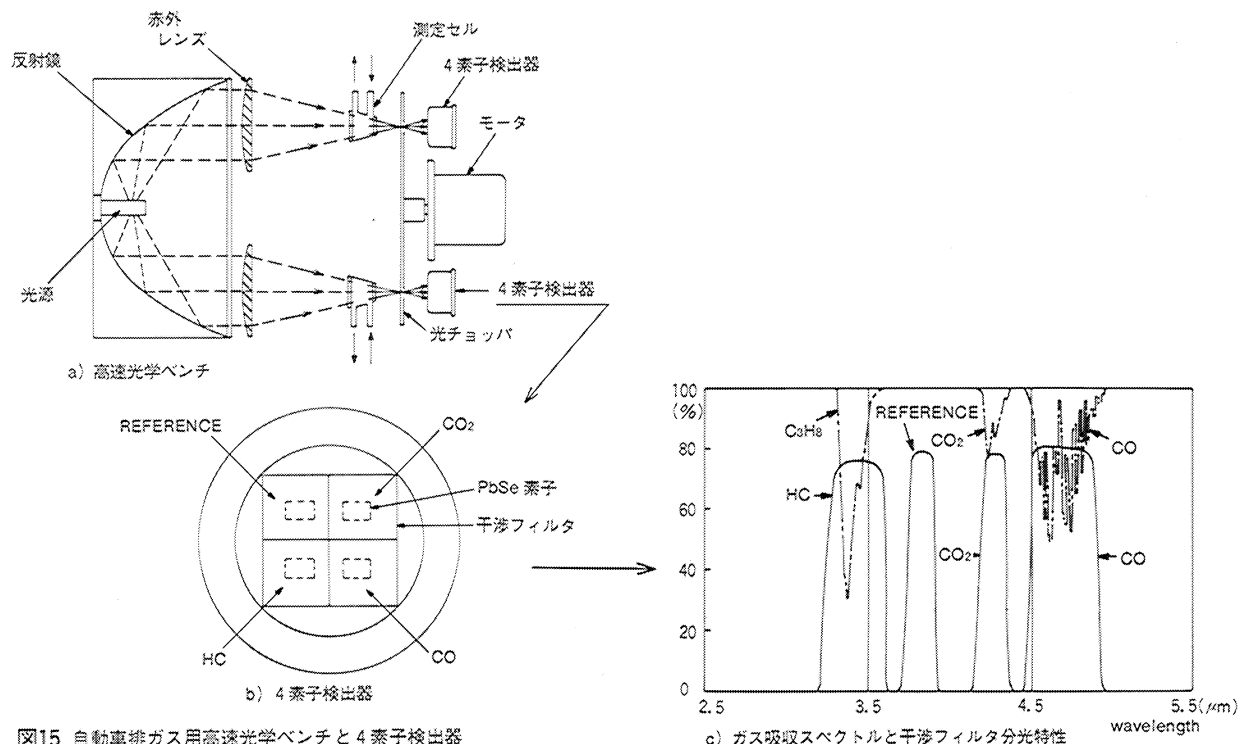


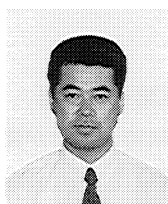
図15 自動車排気ガス用高速光学ベンチと4素子検出器  
Configuration of optical bench and four-element IR sensor

## 7 まとめ

最近の NDIR が、いかに工夫して干渉フィルタを使いこなし、MDIR へと発展してきているかを紹介した。今後とも、この傾向は益々強まるものと考えられ、より高性能化、コンパクト化が促進され、更に適応分野が拡大されることであろう。

### 引用文献

- 1) 堀場 製品資料 “自動車排気ガス計測システム” 1983
- 2) H.A.Macleod, “Thin-film optical filters-2nd ed. 1986, Adam Hilger, Bristol
- 3) 堀場 サービスマニュアル “MEXA-Gシリーズ” 1986
- 4) K.Miyatake et al., “Fast Response NDIR for Real-Time Exhaust Measurement” SAE Paper 900501, 1990



石田正彦

開発本部ハード開発部係長  
昭和27年6月30日生  
京都大学理学部化学科

## 顕微専用フーリエ変換赤外線分光光度計(FT-530)

### An Innovative Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer Designed Especially for use with Microscopes: Horiba FT-530

池田昌彦・右近寿一郎・中田靖  
Masahiko Ikeda, Juichiro Ukon, Yasushi Nakata

#### 要 旨

フーリエ変換赤外線分光光度計に赤外顕微鏡を取り付け、微小な試料を測定する赤外顕微分光法は、5～6年前から注目され始めた。特に最近では、FTIRをさらに効率良く使用するために、顕微鏡とFTIRを一体化することが必要となってきた。今回、高性能、かつ操作が容易な顕微専用フーリエ変換赤外線分光光度計を開発した。本機は、微小領域を感度良く測定するための遮蔽用マスクを設け、このマスクの位置を観察するための光路を二分割することにより、スペクトルの測定領域が容易に観察できるようにした。さらに、カセグレン逆望遠鏡を用いたリレー光学系により測定光路長を短くし、水分や二酸化炭素ガスなどの影響を受け難くした。また、試料への入射光路と射出光路とをずらし、その間にATR結晶を設置することにより、0.7mm×1mmの微小なサンプルを全反射法を使って測定することが可能になった。

#### Abstract

The use of infrared microscopic spectrophotometry to measure very small samples or minute areas of a sample with a Fourier-transform infrared spectrophotometer (FTIR) has been a common practice in the field for the past five or six years.

Recently, demands for greater ease of use have made it necessary to integrate the microscope and FTIR into a single unit.

Horiba has developed a high-performance, easy-to-handle Fourier-transform infrared spectrophotometer specially for use with microscopes. The unit is provided with a cut-off mask to perform sensitive measurements in very minute ranges.

By dividing the light path into two in order to view the area to be measured, the measurement range of the spectrum can be easily determined.

In addition, an inverse telescope in the relay optical system shortens the infrared radiation path in order to reduce the influence of atmospheric moisture or carbon dioxide.

Furthermore, by placing an ATR crystal between the staggered path of the incident optics and objective optics it becomes possible to measure minute samples on the order of 0.7mm × 1mm using the attenuated total reflection method.

## 1. はじめに

最近、微小な物質の解析は、例えば、電子材料における微小部分の物質の同定や薬剤の断面の配合状態の管理<sup>1)</sup>などの製造工程における品質管理、麻薬など痕跡結晶の鑑識や単繊維の配向性の研究など、幅広い分野で要求されている。このためには、可視光領域における分光学的手法としては顕微分光法や蛍光顕微分光法などがある。これらは分光素子や検出器の高性能化、とくに電荷結合素子 (Charge Coupled Device : CCD) の高感度化と分解能の向上により広く普及している。これに対し、顕微鏡による赤外スペクトルの測定はまだ十分には一般化していない。

顕微鏡による微小部分の観察とその赤外スペクトルを得ようとする試みは1940年代にはすでになされており、Bareは1949年に生体組織スペクトルに関する報告を行っている<sup>2)</sup>。とくに10年ほど前からは、光の利用効率が高いFTIRが普及するに伴い、また、高感度に赤外光を検出することができる水銀-カドミウム-テルル検出器 (Mercury Cadmium Telluride: MCT) が採用され始めることにより急速に実用化されてきた。

米国では1988年に Messerschmidt らによる FTIR/顕微分光法に関する単行本が出版された<sup>3)</sup>。また、B. Roush は装置に関することから偏光顕微測定、半導体および生物試料や、薬品関係の分析例についても紹介している<sup>4)</sup>。

赤外顕微鏡の場合は、可視域の顕微鏡と異なり、酸化物系のガラスレンズを用いて拡大像を作ることができない。このために、光の反射を使った顕微光学系が使われている。さらに実用上は操作性も非常に重要である。

従来は、汎用 FTIR に赤外顕微鏡を取り付けて微小試料の赤外スペクトルを測定していた。ところが、赤外顕微鏡の検出器の受光面は直径0.1mm程度であり、FTIRの光路に顕微鏡を取り付け光路を正確に合致させることが難しい。このために汎用 FTIR としてでなく、赤外専用顕微鏡として使われているのが実態である。

新しく開発した顕微専用 FTIR 『FT-530』は、測定光路を出来る限り短くし、大気中の水分や二酸化炭素ガスによる吸収を除くための窒素ガス置換が短時間で出来るようにした。このために、迅速な測定が可能となった。

また、赤外顕微鏡は、試料の赤外スペクトル測定に必要な部分以外の赤外光を除去するためにマスクを設ける必要がある。本機では、マスク部の可視化を行うことにより測定操作の能率向上を計った。

さらに、試料に対する入射光路と射出光路とをずらし、その間に ATR 結晶を設置することにより顕微/ATR 測定も可能とした。

本稿では、FT-530 の特徴、構成、機能、および分析例について報告する。

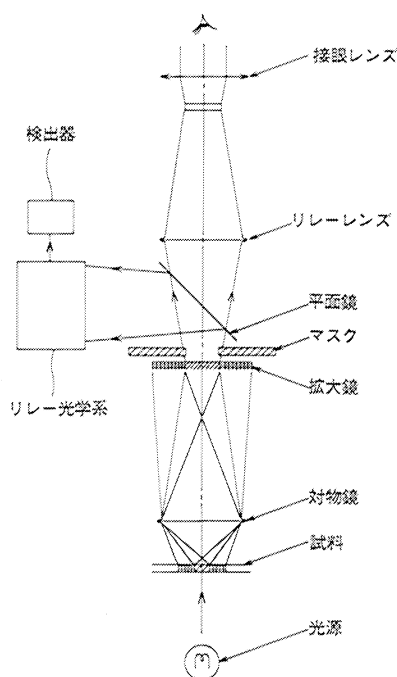


図1 一般的な赤外顕微鏡光学系  
Typical optical system used in infrared microscopes

## 2. 原理と構成

### 2.1 全体構成

顕微分光測定装置は、図1に示す様に、顕微鏡により測定試料の拡大像を得、その拡大像の中からある特定の部分の分光スペクトルを測定する分光装置である。

試料が複数の物質から構成されている場合は、この拡大像全体の分光測定を行うと、観察視野全体の混合スペクトルが測定されてしまうことになる。したがって、顕微分光測定では近接する領域の分光スペクトルの混合を防ぎ、目的とする

領域のみの分光スペクトルを得るために像面に赤外光遮蔽マスク（以下マスク）を置く。このようにして測定視野を限定した光束はリレー光学系を介して赤外光検出器に導かれる。

顕微分光測定には透過法と反射法とがある。透過法では、干渉計から得た赤外光は試料の下部に位置する集光鏡を介して試料面に集光される。試料を透過した光束は対物鏡で拡大像を結像し、この結像面に置かれたマスクを通った光だけがリレー光学系を介して検出器に導かれる。

一方、反射法では図2に示す様に、干渉系から得た光束は顕微鏡上部に導かれ、ハーフカットミラーにより測定光束の1/2だけが反射され、対物鏡を介して試料面に集光される。試料で反射された光は、対物鏡を介して平行な反射光束となる。この反射光束はハーフカットミラーの残る部分を通過し、リレー光学系を介して検出器に導かれる。

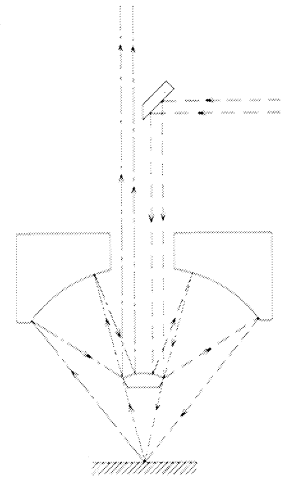


図2 対物鏡による反射法  
Reflection method using objective lens

## 2.2 対物鏡と集光鏡

対物鏡は2枚の反射鏡により構成されており、拡大像を作るために用いる。試料から射出した光束は、凹面鏡（主鏡）で反射し収束光となり、凹面鏡（副鏡）に入り、ここで反射して拡大像を作る。このような鏡の配置をカセグレン配置と呼び、顕微鏡の対物鏡としては、図3に示す主鏡と副鏡の曲率中心を一致させたシュバルツシルド型が見つかわれる。このように反射鏡だけで構成されているために、色分散のない高倍率な顕微鏡となる。

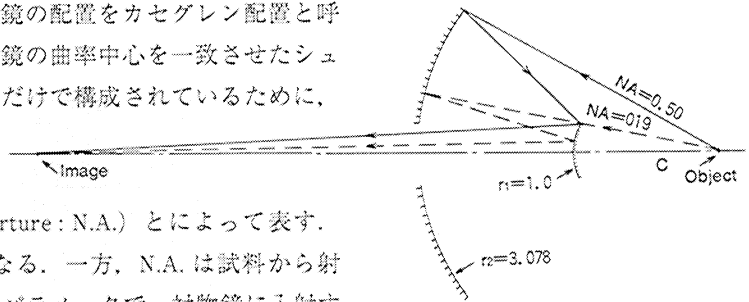


図3 シュバルツシルド型対物鏡  
Cassegrain type objective lens

対物鏡の性能は倍率と開口数（Numerical Aperture: N.A.）とによって表す。倍率は（拡大像の大きさ）／（試料の大きさ）となる。一方、N.A.は試料から射出した光がどれだけの効率で結像されるかを示すパラメータで、対物鏡に入射する光線の最大角度 $\alpha$ の1/2の正弦（ $\sin$ ）に媒質の屈折率 $n$ を乗じたもので、 $N.A.=n\sin(\alpha/2)$ となる。また、光学系の解像力はN.A.に正比例し、焦点深度はN.A.の2乗に反比例、像の明るさはN.A.の2乗に比例する。

カセグレン対物鏡では、試料から出た光束は主鏡に到達する前に一部が副鏡に当たり遮蔽される。このために得られる像の明るさが低下する。

集光鏡は透過測定の際に光束を測定試料に集光するためのもので、集光鏡のN.A.は対物鏡のN.A.に対して等しいか、もしくは大きくする必要がある。集光鏡も赤外光用としてはカセグレン鏡から成り立っている。

## 2.3 リレー光学系

対物鏡によって結像した赤外光はマスクを通過した後は発散する光束となる。一般に赤外線検出器は受光素子の大きさに反比例して検出特性が良くなる。この

(A) カセグレン対物鏡を用いたリレー光学系  
Relay optical system using Cassegrainian objective lens

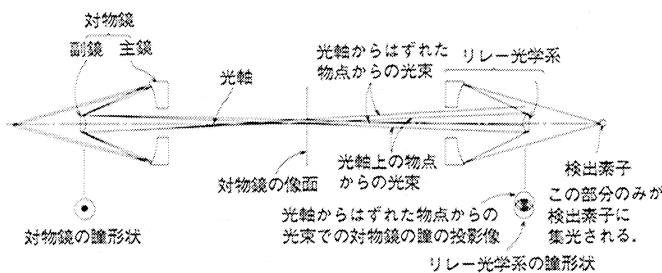
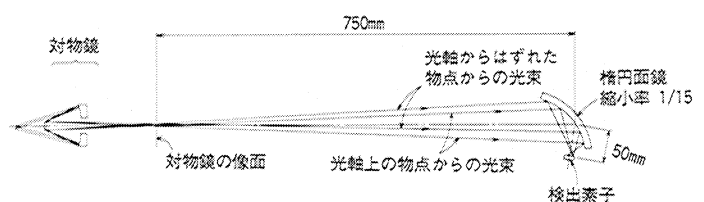


図4 リレー光学系  
Relay optical system

(B) 楕円面鏡を用いたリレー光学系  
Relay optical system using ellipsoidal lens



ため赤外光受光面の小さなものを使用される。この小さな受光面に効率よく赤外光を集光するための集光系がリレー光学系である。

リレー光学系には、従来からは、図4(A)に示すカセグレン対物鏡や、図4(B)に示す楕円面積が使用されている。ここで、前者は試料の光軸上からはずれた部分からの赤外光がカセグレンの副鏡の外に出てしまい、逆に副鏡を大きくすると、副鏡による遮蔽が大きくなって赤外光を効率よく検出器に導くことができなくなる欠点がある。一方、後者は副鏡による遮蔽はないが、楕円面積の長焦点側の距離が1m近くと光路が長くなり、結果として水分や二酸化炭素ガスの影響を受け易くなる欠点がある。そこで、出来る限り遮蔽率が小さく、かつ光路の短い光学系が必要となる。

以上の諸点を考慮して開発した顕微赤外分光光度計が、顕微専用フーリエ変換赤外分光光度計 FT-530 (以下 FT-530) である。主な仕様を表1に、外観を図5にそれぞれ示す。

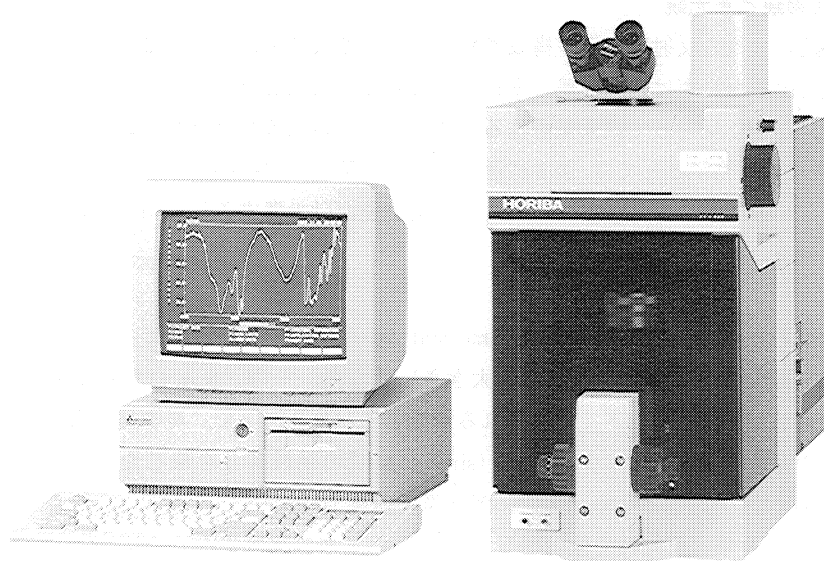


図5 FT-530の外観  
The FT-530

● FT-IR 部	● データ処理部	● 顕微光学部
測定波数範囲：4000~700cm <sup>-1</sup> 表示波数範囲：7800~200cm <sup>-1</sup> 分解能：4 cm <sup>-1</sup> , 16cm <sup>-1</sup> 演算波数間隔：2cm <sup>-1</sup> , 8cm <sup>-1</sup> 演算波数精度：±0.01cm <sup>-1</sup> ミラー走査速度：12.5mm/秒 測光レンズ：(透過率)フルスケール設定範囲0~300%T (吸光度)フルスケール設定範囲±5Abs 光学系：シングルビーム方式 干渉計：マイケルソン型 ビームスプリッター：Ge 蒸着膜 (KBr 基板) ミラー走査部：メカニカルベアリング方式 検出器：高感度検出器 (MCT) 光源：特殊金属発熱体 データサンプリング：He-Ne レーザ干渉信号使用	IBM PC/AT コンパチ汎用パソコン 20M バイトハードディスク標準装備 1.2M バイトフロッピーディスク標準装備 14インチカラーディスプレイ 6色カラープロッタ データ処理機能： ①高速フーリエ変換 (FFT) ⑧スムージング ②%T→ABS 変換 ⑨ピークサーチ ③クベルカ・ムンク変換 ⑩ベースライン補正 ④波数↔波長変換 ⑪微分 (1~5次) ⑤差スペクトル ⑫定量分析 ⑥四則演算 ⑬ライブラリーサーチ ⑦面積積分 (サドラー)標準装備	測光方式：透過・反射 (ワンタッチ切換方式) 分光測定・観察同一視野方式 (特許出願中) 測定視野：250~10μm 以下 (任意の角形) 対物鏡：16倍カセグレン (N.A.=0.4) 標準仕様 カバーガラス厚み補正機能付 集光鏡：N.A.=0.4 標準仕様 試料ステージ：ストローク76×52mm 6インチ大型ステージ オプション 接眼鏡筒：双眼シーデン・トップ型 (視度調整付) 標準仕様 3眼鏡筒 オプション 外形寸法：(分析部) W335×D870×H685mm (演算部) W480×D460×H460mm 電源：AC100V 50/60Hz 800VA 重量：分析部 85kg 演算部 31kg オプション：モニターシステム (VTRカメラ・モニター) 写真撮影システム カラービデオプリンター

表1 FT-530の仕様  
Specifications FT-530

### 3. 特長

#### 3.1 測定／観察ワンタッチ切り替え

図6にFT-530の光学系の構成を示す。

透過法および反射法における赤外スペクトル測定と、可視光による試料観察のための光路をそれぞれを図7(A)および図8(A)に示す。顕微鏡部のミラーは全部で18枚から構成されており、固定ミラーは8枚であり、残る10枚は可動ミラーとなっている。

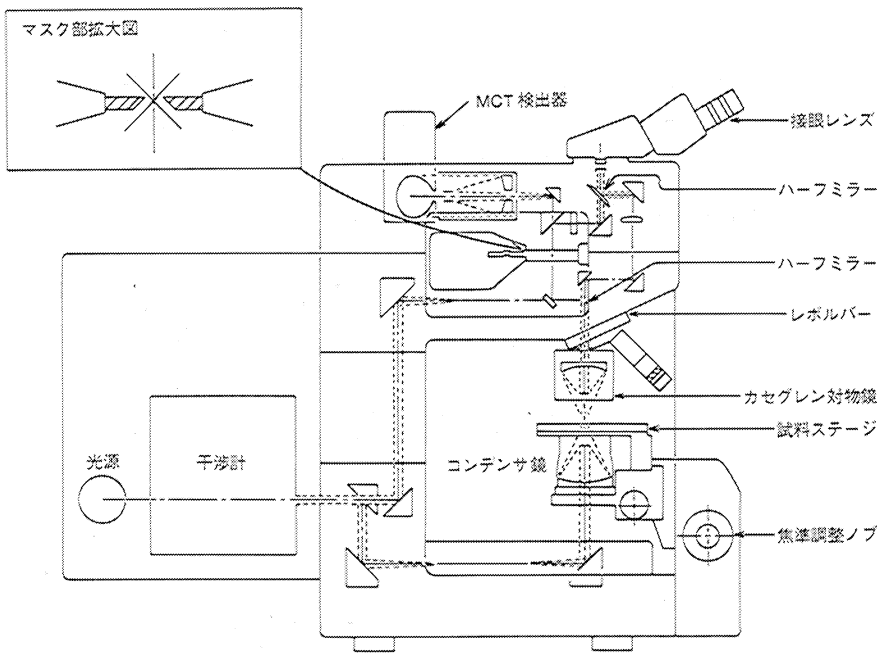


図6 FT-530の光学系の構成  
Configuration of the optical system used in the Model FT-530

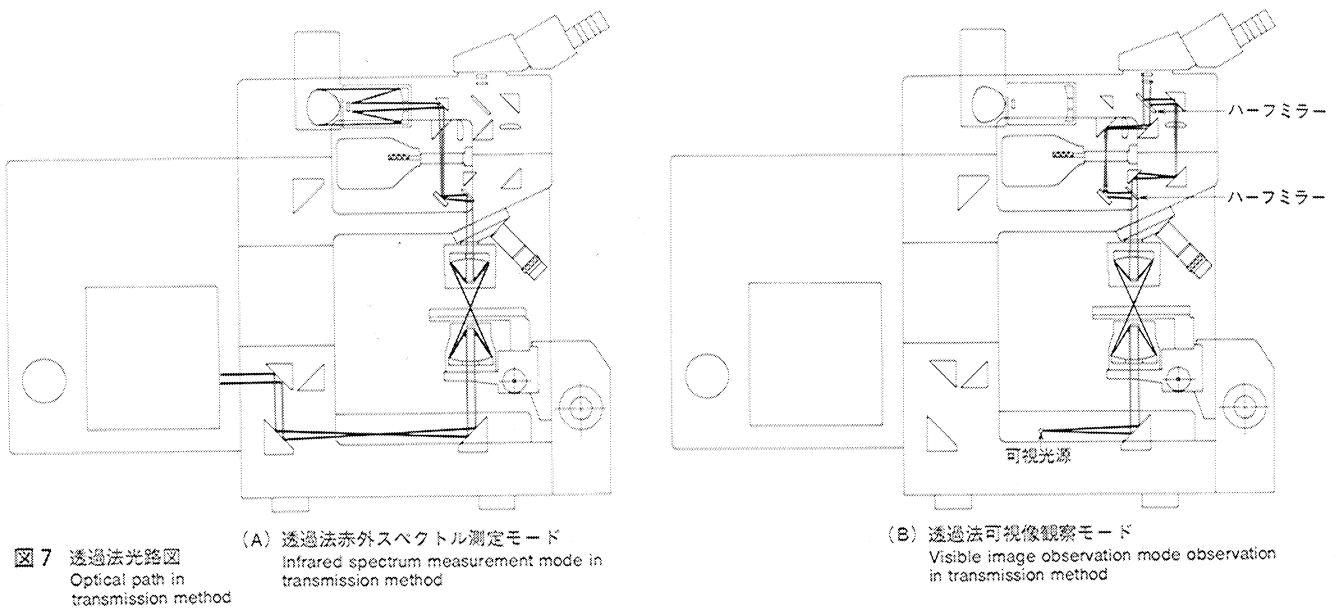


図7 透過法光路図  
Optical path in transmission method

透過法と反射法それぞれに測定と観察のモードがあり、これらの4つのモードの選択は、10枚の可動ミラーを切り替えて行う。また、このミラー切り替えは電動モータを使って1つのダイヤル操作で簡単に行う。これらの機構を組み込むことによって迅速なスペクトル測定が可能となった。

### 3.2 View in View 方式

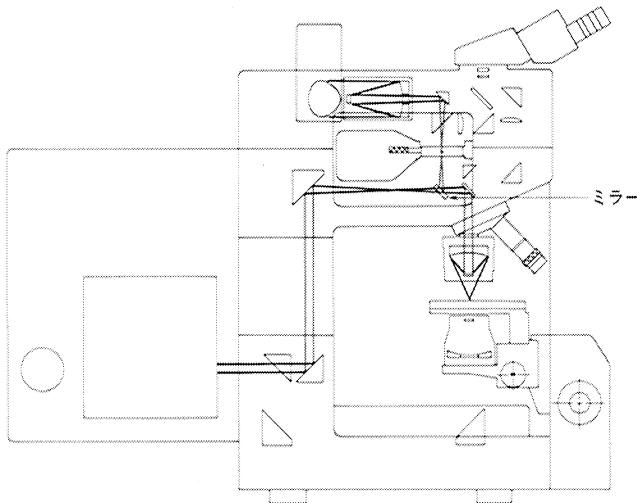
従来は、赤外スペクトル測定のためには目的とする測定部分を顕微鏡を覗きながら探し、不必要な部分にマスクをかけていた。このマスクは長方形のスリット構造で、各辺はナイフエッジの任意に動かせる機構となっている。所望の領域を測定するためには像面上のナイフエッジを移動させる。したがって、試料の測定部を $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の領域に対して $\pm 10\%$ の精度でマスクをかけるためには、拡大率が160倍の場合には、ナイフエッジの設定は $160\mu\text{m}$ 以内の精度で行われなければならないことになる。

1つの試料で多点の測定を行うためには、そのたびにマスクの測定を繰り返し行わなければならない。従来は、ナイフエッジの駆動機構は顕微鏡の本体内部に設置され、空間的な制限があり、その操作は非常に手間がかかっていた。

一方、FT-530では図7(B)、図8(B)の可視モードの光路図に示すように、対物鏡を出た可視光の光束をハーフミラーで分割し、一方を赤外スペクトルを測定するためのマスク側に、他方をマスクのかからない光路に通し、それを再びハーフミラーで一つにするようにした。こうすることにより試料マスクによって遮蔽された試料の他の部分も顕微鏡下で直接観察できる。つまり、測定領域の可視化ができることとなった。これを我々は『View in View 方式』と名付けた。

(A) 反射法赤外スペクトル測定モード

Infrared spectrum measurement mode in reflection method



(B) 反射法可視像観察モード

Visible image observation mode in reflection method

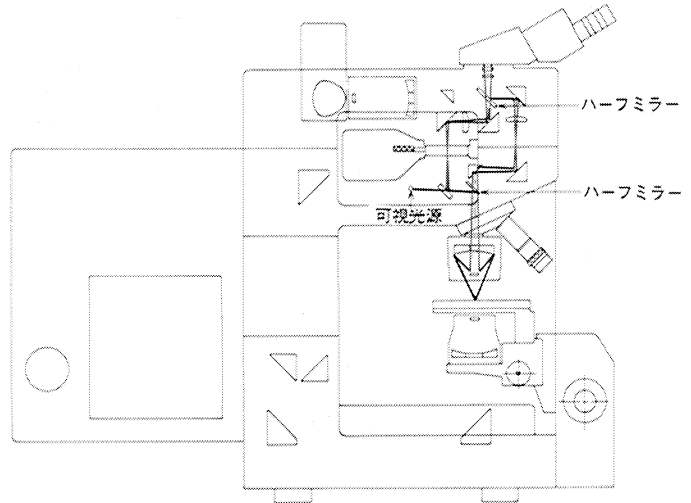


図8 反射法光路図

Optical path in reflection method

この方式を開発することにより、赤外スペクトル測定中のナイフエッジのマスクはそのままにして、試料ステージをX、Y方向に移動させることにより、容易に測定部分の変更をすることが可能となった。試料ステージの駆動機構は、ナイフエッジの可動機構に比べ、より精密な構造にすることが可能なため、測定部分の変動が迅速かつ簡単に行えるようになった。

図9に、『View in View 方式』が従来方式に比較し、測定対象部分を容易に確認できる様子を示す。

### 3.3 カセグレン逆望遠鏡

FT-530は図10に示すカセグレン望遠鏡を逆にしたリレー光学系により赤外光を検出器に導く方式とした。カセグレン逆望遠鏡を用いたリレー光学系は、カセグレン対物鏡を用いたリレー光学系に比べ、副鏡による遮蔽率が $1/2$ となる。



したがって、光軸からはずれた赤外光は、副鏡を大きくしても遮蔽されることが少なくなり、効率良く検出器へ導くことができ、ノイズの少ないスペクトルが得られるようになった。

また、カセグレン逆望遠鏡系は、楕円面鏡系に比べ光路が短くなる。このことは顕微鏡全体の容量を小さくすることにもなり、赤外スペクトル測定において大きな影響を及ぼす水分や二酸化炭素ガスを、赤外線吸収がない窒素ガスと速やかに置換することができ、迅速なスペクトル測定が可能となった。

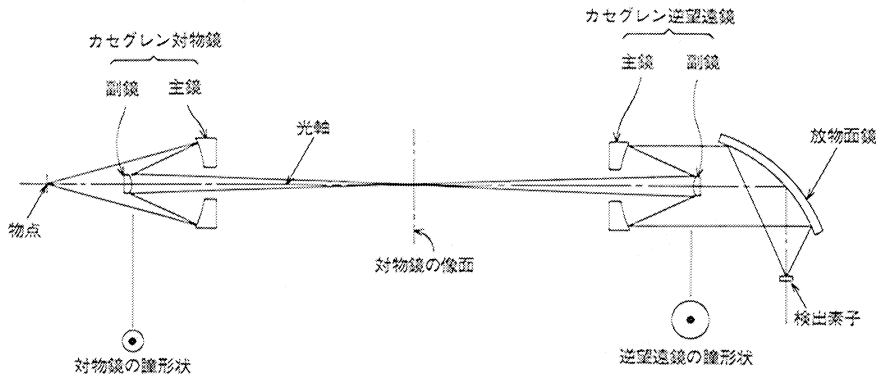


図10 カセグレン逆望遠鏡を用いたリレー光学系  
Relay optical system using Cassegrainian reverse telescope

### 3.4 顕微/ATR

FT-530では、図11に示す様に、試料に対し入射光路と射出光路の光軸とを最大20mmまでずらすことができる。このために、ATR結晶を光軸上に設置することができ、微小試料のATR測定が可能となった。従来、微小試料ATR測定（マイクロATR）は光軸の調整に熟練を必要としていたが、顕微/ATRでは可視光を試料の観察に使用しており、光路を光軸方向からも確認できるために簡単にATR結晶をFT-530の光軸にセットすることができる。

顕微/ATRの特長の1つは通常のATRに比べて光束径が小さいことにある。さらに、この特長を生かしATR結晶に対して赤外光入射又は射出位置を変化させることにより、ATR結晶面内でのスペクトルの分布測定も可能となる。

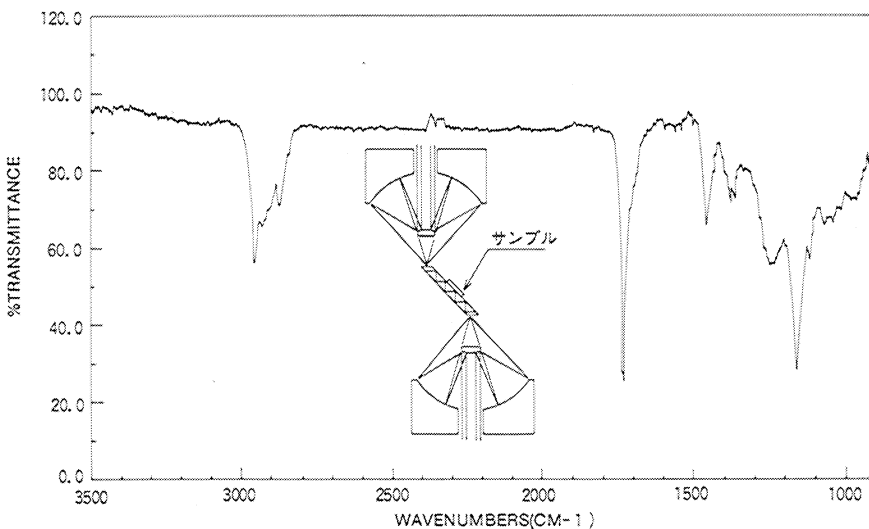


図11 顕微-ATR法による接着テープの赤外吸収スペクトルの測定  
Measurement of infrared absorption spectrum of adhesive tape by microscope-ATR method

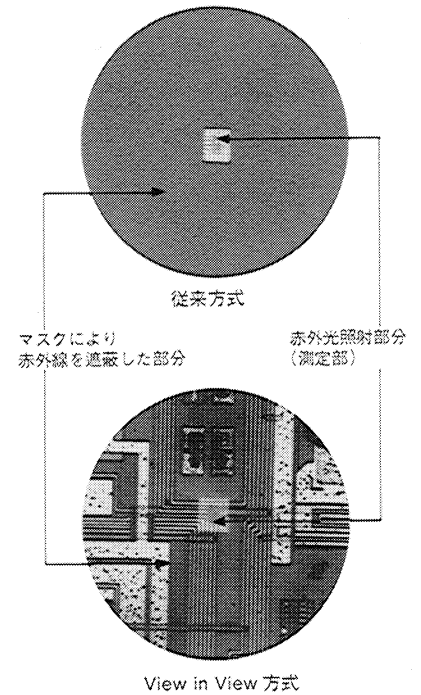


図9 View in View方式による測定ポイントの確認  
Visible image observation by View-in-View method

### 3.5 顕微/ATRの実測例

図12に示すように、測定試料となるシリコンゴム試料を10mm×5mm×1mmのATR結晶の第1回反射面の中央に、0.7mmの幅で接着テープ（スコッチテープ）により固定した。このATR結晶をサンプルステージに乗せて、赤外光の通過方向に対して直角に結晶を0.5mm間隔で移動させて線分析を行った。得られた吸収スペクトルを図13に示す。また図14は、各測定位置における、シリコンゴムおよびスコッチテープそれぞれの主吸収波数（787cm<sup>-1</sup>、1731cm<sup>-1</sup>）における吸収強度を示す。これらの図から、0.5mmの測定間隔でも吸収強度が顕著に変化している様子が読み取れる。このことは、さらに微小（量）な試料の分析も可能であることを示唆している。

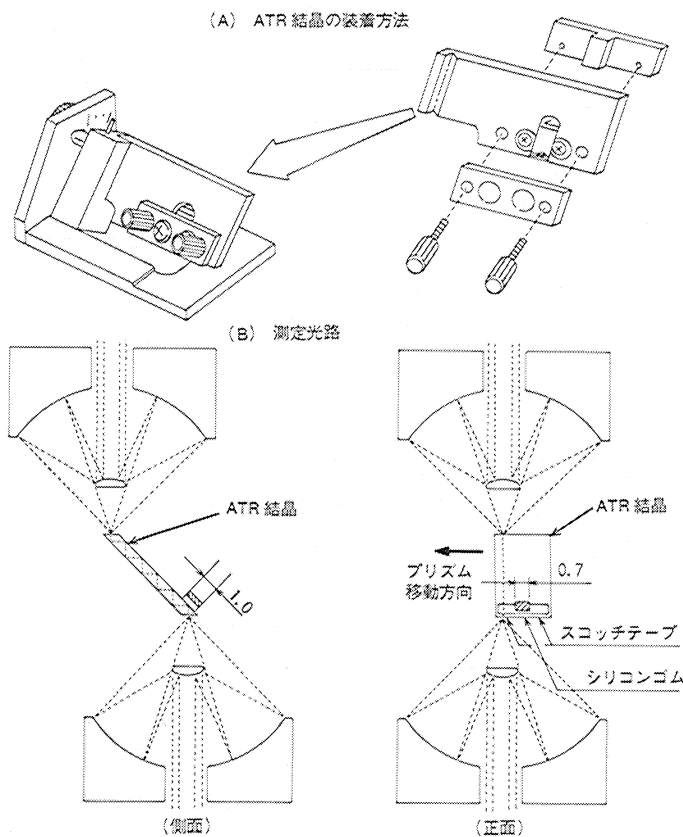


図12 シリコンゴムのATR結晶への固定方法  
Fixing the silicone rubber sample to the ATR crystal

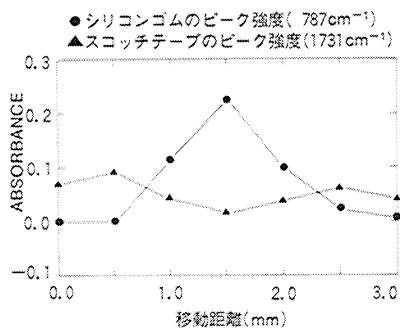


図13 赤外光照射位置の変化にともなう赤外吸収スペクトルの変化  
Infrared absorption spectrum variation with changes of the beam position of the infrared ray

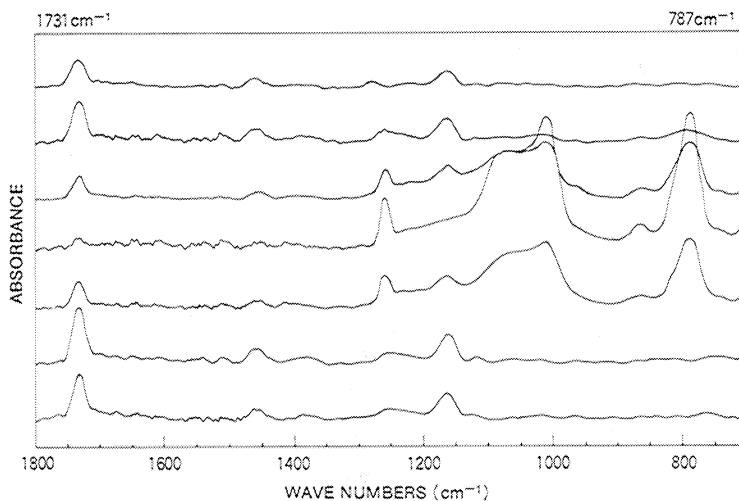


図14 赤外光照射位置の変化にともなう吸収強度の変化  
Absorption strength variation with changes of the beam position of the infrared ray

#### 4. まとめ

赤外顕微鏡分光分析は過去から、微小な試料分析に有効な分析法として広く知られてはいたが、実際には操作が複雑であることや、コストパフォーマンスの点がその普及を阻害していた。今回開発した FT-530 はこれらの問題を一挙に解決したものと自負している。

赤外顕微鏡分光分析においては、試料の絶対必要量は非常に少なくすむ。例えば、形状が $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}\times 0.1\mu\text{m}$ で比重 1 の試料とすればその重さは約 $10\text{pg}$ となり、サブナノグラムまでの測定が可能となる。このためには、試料の微小成形や、マイクロームによるスライスなどの微量試料の取扱い方法もまた重要である。これらの前処理技術は、赤外顕微鏡分光分析の成否に大きく影響するので、分析機器や周辺機器の高度化と合わせ、測定者自身が熟達することもまた重要と言える。

今後は顕微専用フーリエ変換赤外分光での偏光分光分析による微小試料の配向性の研究など、広い分野で応用されることを期待している。

(1990年3月、第25回応用スペクトロメトリー東京討論会において一部発表<sup>2)</sup>)

#### 引用文献

- 1) 岩岡貞樹, 田畑富美子, 堤 信也; 第25回応用スペクトロメトリー東京討論会 3 A09 63 (1990)
- 2) R. Barer, A.R.H. Cole, H.W. Thompson; Nature, 163 198 (1949)
- 3) R.G. Messersmidt, M.A. Harthcock; Infrared Microspectroscopy MARCEL DEKKER, INC
- 4) B. Roush  
The Design Sample Handling and  
Applications of Infrared Microscopes,  
ASTM SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION 949 (1985)
- 5) 右近, 佐竹, 西村, 山口, 池田;  
第25回応用スペクトロメトリー東京討論会  
3 A07 59 (1990)



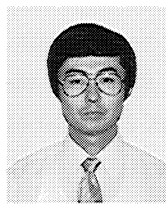
池田昌彦

営業本部分析センター課長  
昭和19年8月15日生  
立命館大学理工学部化学科  
理学博士, 技術士 (応用理  
学)



右近寿一郎

開発本部開発1部係長  
昭和28年2月22日生  
関西大学工学研究科応用化  
学専攻



中田 靖

営業本部製品開発部  
昭和35年9月2日生  
京都府立大学農学研究科農  
芸化学専攻

エネルギー分散形 X 線マイクロアナライザ  
(EMAX-2700 シリーズ)Horiba new EMAX-2700 Series :  
An Energy-Dispersive Type X-ray Microanalyzers坂 東 篤  
Atsushi Bando

## 要 旨

最近、広い分野に普及してきたエネルギー分散形X線マイクロアナライザーは、電子顕微鏡でサンプルの形態を観察しながら、2～3 μmの微小領域の元素分析を比較的容易に行うことができる。このたび開発した EMAX-2700 シリーズは、操作性の向上を計るために、「日本語によるメニュー選択機能」と、「マウス操作機能」を採用した。本稿では、最初にEMAXの基本原理の概要を解説した後、EMAX-2700 シリーズのシステム構成を述べ、さらにいくつかの分析例を紹介する。また、ホウ素・炭素・窒素・酸素などの軽元素の検出が可能な軽元素検出器と、保管の際に液体窒素の供給が不要な Si 半導体X線検出器 (XEROPHY) 検出器についても紹介する。

## Abstract

Recently, the use of energy-dispersive-type X-ray microanalyzers has become common in many fields. These can easily perform elementary analysis in very small range (i.e. 2～3 μm) while observing the state of the sample with an electron microscope. For ease of operation, the newly developed EMAX-2700 uses menu-driven software and may be used with a mouse as a pointing devices. This paper first outlines the basic theory of the EMAX and then describes the system construction of the EMAX-2700 Series, introducing several examples of analysis. This paper also introduces (1) a light element detector, which makes it possible to detect very light elements such as boron, carbon, nitrogen, or oxygen; and (2) XEROPHY™, a high purity Si semiconductor X-ray detector that does not require liquid nitrogen when it is stored.

## 1. はじめに

EMAX は、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) に Si (シリコン) 半導体X線検出器を取り付け、電子顕微鏡で観察している微小領域の元素分析を行う装置であり、一般にはX線マイクロアナライザ (Electron Probe Microanalyzer : EPMA) と呼ばれている装置の一つである。EPMA には、X線の検出に分光結晶とゴニオメータを用いる波長分散型X線分光法 (Wavelength

dispersive X-ray spectroscopy: WDX) と、Si 半導体X線検出器を用いるエネルギー分散形X線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX) があるが、EMAX はエネルギー分散形のX線マイクロアナライザである。

この装置の特徴は、電子顕微鏡での像観察と同時に観察している部分の「定性分析」、「定量分析」、「X線像による元素分布の分析」などができる点である。これまでは鉱物や金属などさまざまな材料の研究に利用されてきたが、近年は製品のトラブル解析など品質管理にも数多く利用されている。

Si 半導体X線検出器を用いる EDX は、WDX に比べてエネルギー分解能が劣るという欠点はあるものの、多元素同時測定が可能かつ検出感度がすぐれている。また設置の自由度が高く、取扱・操作も容易であるなどの利点があり、研究開発だけではなくさまざまな分野に幅広く普及しつつある。

このように装置が普及するにしたがいその利用方法も変化してきた。例えば、専任のオペレータが操作するだけではなく、複数の人間が必要に応じて利用するケースが増えてきている。このような場合、誰でも短時間で目的とする分析が行える操作性が重要となる。しかし、EMAX は汎用的な元素分析装置であるため従来の装置では多様な分析手法が選択できる長所がある反面、操作が複雑で分かりにくい欠点もあった。そこで、EMAX-2700 シリーズは、組み合わせる電子顕微鏡を SEM のみに絞り、誰でも簡単に操作ができ、上位機種と変わらない分析時間で同等の分析精度が得られることを目標に開発された。図 1 に、EMAX-2700 と走査型電子顕微鏡 S-2300 (日立製作所製) を組み合わせたシステムの外観を示す。

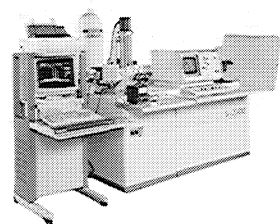


図 1 エネルギー分散形X線マイクロアナライザ EMAX-2700 (日立製作所製 電子顕微鏡 S-2300 と組み合わせたもの) EMAX-2700 installed with SEM (Hitachi S-2300)

## 2. EMAX の測定原理

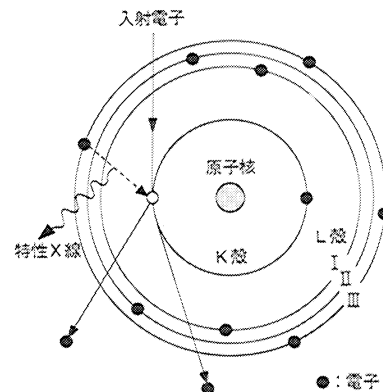
### (1) X線の発生

SEM は、数 nm ~ 数十 nm に絞った電子線を試料上に掃引させ、そこから発生する二次電子による像を観察する。この時、同時に試料からX線が発生する。図 2 (A) は、入射電子により原子から特性X線が放出される過程を示している。特性X線には、電子の遷移に応じて名前が付けられている。例えば、L<sub>m</sub> 殻から K 殻への遷移の場合には、K<sub>α</sub> と呼び、M<sub>v</sub> 殻から L 殻への遷移の場合には L<sub>α</sub> と呼ぶ。それぞれの特性X線は、元素に固有のエネルギーを持ち、図 2 (B) に示すように原子番号に対して単調増加となる。したがって、特性X線のエネルギーを知ることにより元素同定が容易にできる。また、それぞれの元素の特性X線強度は、特性X線が発生した領域の元素濃度にほぼ比例する。したがって、特性X線強度を求めることにより定量分析を行うことが可能となる。

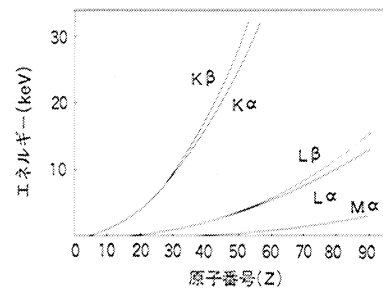
### (2) X線の検出

X線を検出する Si 半導体検出素子は、図 3 (A) に示すように pin 型ダイオードである。この素子に逆バイアスを加えた状態において、真性領域 (i 層) にX線が入射すると、X線のエネルギーに比例した電荷 (電子・正孔対) が発生し両端の電極に集められる。この電荷信号は初段に FET (電界効果トランジスタ) を使用したプリアンプによって電圧の信号に変換される。検出素子と初段部プリアンプは、熱雑音の低減のために液体窒素で冷却され真空中に保持されている。X線の入射窓としては、通常X線の吸収が少ない Be の薄膜が使用される。(図 3 (B) および(C)参照)

通常の検出器は、真性領域を形成するために、Si の p 型単結晶に Li イオンをドリフトさせて空間電荷を補償する。このために一般的には、リチウムドリフト

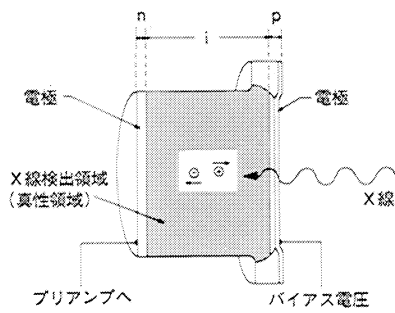


(A) 特性X線発生概念図  
Diagram of X-ray generation

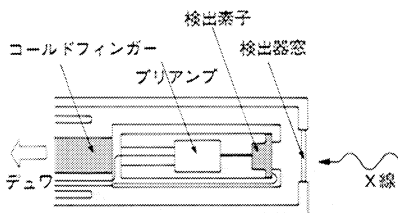


(B) 特性X線エネルギーの原子番号依存性  
X-ray energy as a factor of the atomic number

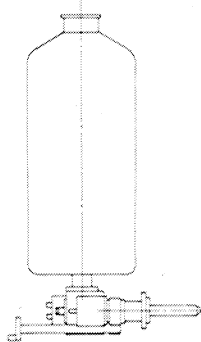
図 2 特性X線  
Characteristic X-ray



(A) X線検出模式図  
Figure showing X-ray detection type



(B) 先端部断面  
Figure showing X-ray detection type



(C) 外観  
External View

図3 Si X線検出器  
Si X-ray detector

型シリコン検出器と呼び、Si (Li) 検出器と書かれることが多い。この型の検出器の場合、Liを固定しておくために使用しない時も冷却しておく必要がある。

(3) 検出限界

EMAXの検出下限は、試料や測定時間に左右されるが、測定時間100秒~200秒において0.1~1 wt%程度が目安となる。検出下限は、特性X線によるピークの強度が、連続X線によるバックグラウンドの強度より充分大きいことという要件によって決まる。連続X線とは、入射電子と原子核との散乱により放出されるX線で、特性X線スペクトルのバックグラウンドとなる。

(4) 分析領域

試料に入射した電子線は試料内部での散乱により広がるため、X線の発生する領域は入射電子の径よりも大きくなる。電子線の広がり、電子の加速電圧や試料の平均原子番号に依存する。図4は、モンテカルロ法により試料内部での電子軌跡をシミュレーションしたものである。加速電圧が20kVと10kVにおいて、試料の原子番号が14 (Si) と79 (Au) の場合、図4に示すように分析領域が変化する。このため通常SEMと組み合わせたEMAXの分析領域は、横方向、深さ方向ともに数μmであると考えてよい。

また、TEMと組み合わせることにより厚さ0.1μm以下の薄膜試料の場合1000nm程度の範囲を分析することが可能となる。

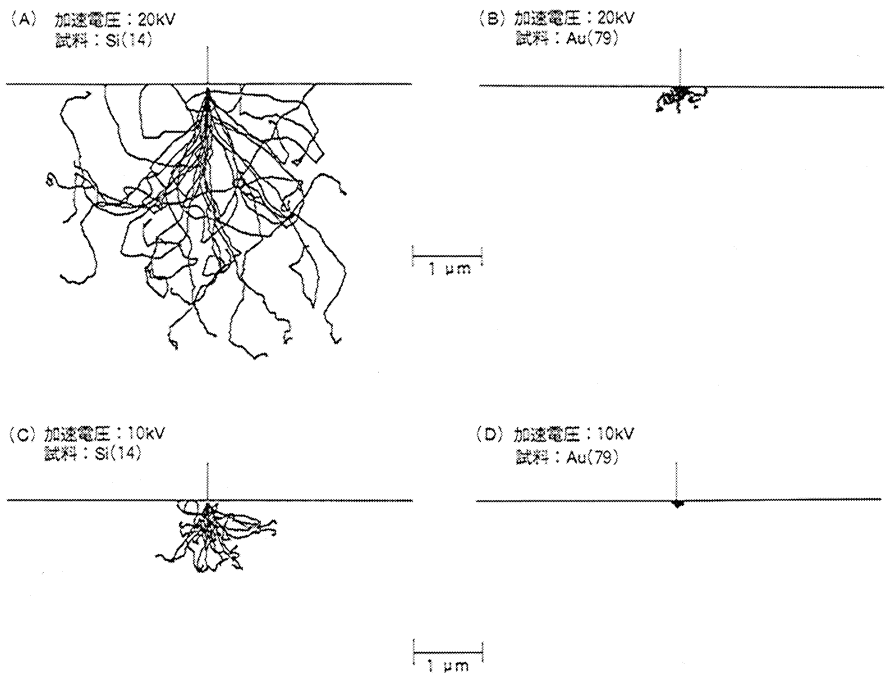


図4 試料中の電子の軌跡シミュレーション  
Trajectory simulation of electrons in sample

3. システム構成

図5に電子顕微鏡とEMAX-2700を組み合わせたときのシステム構成図を示す。

発生したX線は、電子顕微鏡の試料室に取り付けられたSi半導体X線検出器で検出する。検出された信号はプリアンプ、リニアアンプで増幅された後、ADCでデジタル信号に変換される。さらに、マルチチャンネルアナライザで各エネルギー

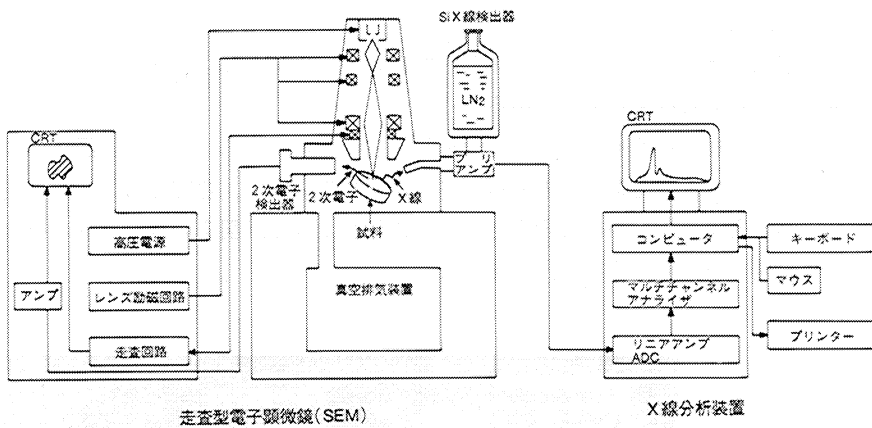


図5 X線マイクロアナライザ システム構成図  
Configuration of X-ray microanalyzer system

ギーごとに弁別された後、X線スペクトルやX線像としてメモリに蓄積される。

EMAX-2700 シリーズでは、スペクトルやX線画像データを処理するメインコンピュータに、記憶容量20 MBのハードディスク1台と、3.5インチフロッピーディスクドライブ2台を標準装備したパーソナルコンピュータを採用している。また、スペクトルやX線画像の表示、定量計算などの処理を高速で行うために、図6に示すような「高速応答スペクトル表示機能」を採用している。これは、スペクトルや画像の表示を専用のハードウェアで行い、コンピュータで表示する文字やグラフと合成して表示する機能である。この機能によりパーソナルコンピュータを使用しているにもかかわらず上位機種と変わらない速度（10元素で約20秒）で定量分析を行い、スペクトル測定とデータの並列処理などを行うことができる。

また、選択メニューは日本語で表示され、操作は総てマウスで行うようにしたため誰にでも簡単に操作ができ、保存するデータにつけるファイル名やラベルも日本語で入力することができる。

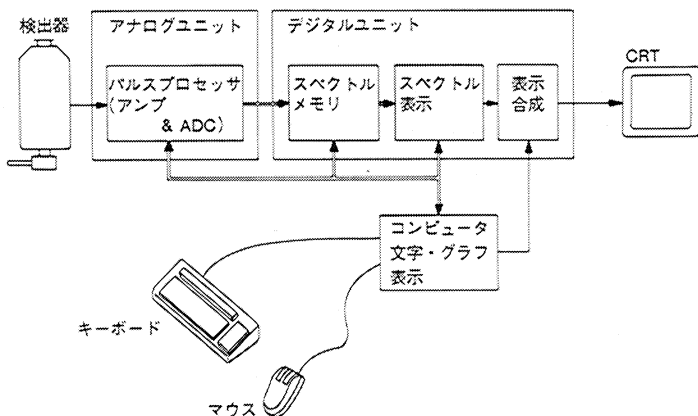


図6 EMAX-2700の表示ブロック図  
Block diagram of EMAX-2700 readouts

#### 4. 定性分析

EMAX-2700 シリーズでは、従来のようにスペクトルのピーク位置にKLMマークを合わせて元素同定する方法の他に、自動定性機能や、形状の似ているスペクトルをディスクの中から探して簡易定性分析を行うマッチ機能などがある。

### (1) 自動定性

自動定性機能は、スペクトル中の特性X線ピークを検出し、ピークに対応する元素を一覧表で表示する機能である。

各ピークに対する候補元素の中で最も可能性の高い元素については、図7のようにピークラベル（元素記号の表示）がつけられる。また、含有されている可能性の無い元素は、あらかじめ設定しておくことができる。図7のスペクトルを自動定性機能で分析した結果を、表1に示す。

(自動定性判定結果)					
耐高熱鋼標準試料					
【元素同定結果】					
番号	エネルギー値 (keV)	カウント数 (カウント)	元素	線種	存在
1	0.87	166	Ni	Lα1	<input type="radio"/>
2	1.49	273	Al	Kα1	<input type="radio"/>
3	1.76	484	Br	Lα1	<input type="radio"/>
4	2.31	584	Si	Kα1	<input type="radio"/>
			W	Mα	<input type="radio"/>
			S	Kα1	<input type="radio"/>
			Mo	Lα1	<input type="radio"/>
			Pb	Mα	<input type="radio"/>
5	4.50	807	Ti	Kα1	<input type="radio"/>
			Ba	Lα1	<input type="radio"/>
6	4.93	392	Ti	Kβ1	<input type="radio"/>
			V	Kα1	<input type="radio"/>
7	5.41	3485	Cr	Kα1	<input type="radio"/>
8	5.93	825	Cr	Kβ1	<input type="radio"/>
9	6.40	7725	Fe	Kα1	<input type="radio"/>
10	7.06	1133	Fe	Kβ1	<input type="radio"/>
11	7.47	2322	Ni	Kα1	<input type="radio"/>
12	8.25	419	Ni	Kβ1	<input type="radio"/>

表1 SRM 348(鉄鋼試料)の自動定性結果  
Automatic qualitative effect of SRM 348 (steel)

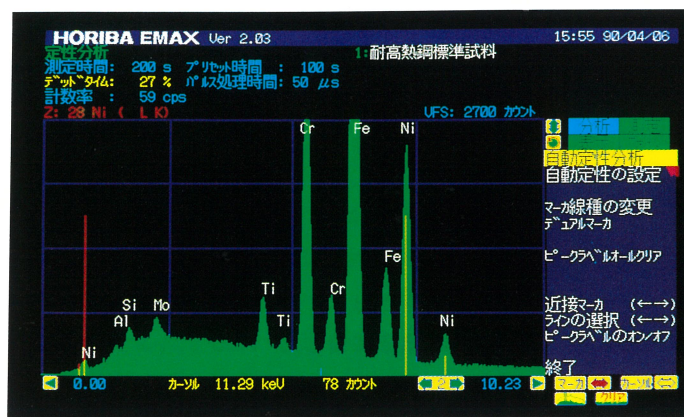


図7 SRM 348 (鉄鋼試料)のスペクトル  
SRM 348 (steel) spectra

加速電圧：20kV  
電子線入射角：90度  
X線取り出し角：38度

### (2) スペクトルのマッチ機能

マッチ機能は、 $\chi^2$  (カイ二乗) 検定により測定スペクトルと似た形状のスペクトルを、あらかじめディスクに保存されているスペクトルの中から探す機能である。基準となるスペクトルをディスクの中に登録しておくことにより、スペクトルの形状比較による簡易定性が行える。

## 5. 定量分析

### (1) 定量分析の原理

元素Aの濃度を求めるためには、まず、未知試料からの特性X線の強度  $I_A$  を測る。つぎに、あらかじめ濃度の判っている標準試料からの特性X線強度  $I_A^{STD}$  を、同一の条件で測る。そして、両者の比  $k_A$  (kレシオ) を計算し、目的とする元素の濃度を求める。

$$k_A = \frac{I_A}{I_A^{STD}} \dots \dots k\text{レシオ}$$

一般的に、標準試料と未知試料の組成の違いにより、kレシオは単純には濃度に比例しない。このためにZAF補正と呼ばれる3種の補正計算を行い濃度を求める。すなわち、原子番号補正 (atomic number correction: Z), 吸収補正 (absorption correction: A), 蛍光励起補正 (fluorescence correction: F) の三つである。

このように標準試料を用いる方法をスタンダード法による定量分析という。

一方、標準試料からの特性X線強度  $I_A^{STD}$  は、分析条件や検出器に依存するため絶対強度は求めることができないが、相対値は計算で求めることができる。図8に原子番号と、各元素の濃度を100%とした時の特性X線強度の関係を示す。図中の(O)印は同一の条件において測定した実験値である。また、実線はSi(シリコン)で規格化した計算値である。



このように、標準試料を使用せずに、計算値を用いる方法をスタンダードレス法による定量分析という。

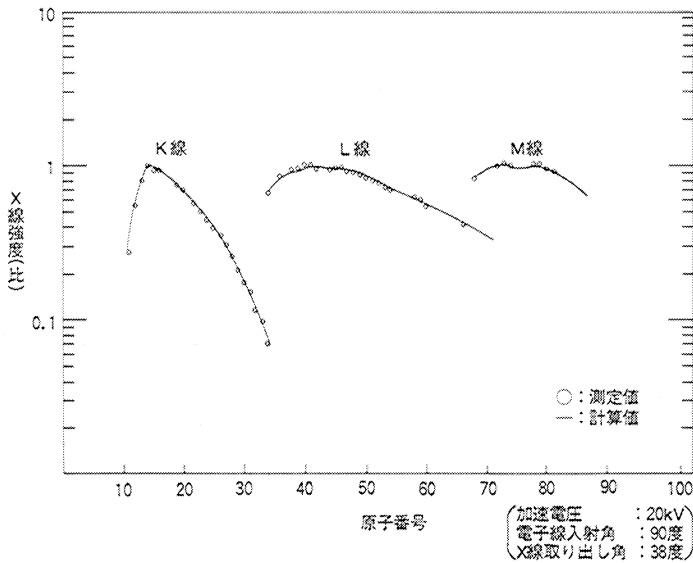


図8 特性X線強度の原子番号依存性  
X-ray intensity as a factor of the atomic number

(2) 定量分析例

図9に、一例として鉄鋼試料のスペクトルと定量分析結果を示す。EMAX-2700では、特性X線の重なりが大きい場合でも精度良く分離することができる。図10(A)は硫化鉛(PbS)を測定した場合の1.8~3.07 keVのエネルギー範囲のスペクトルである。一見一つのピークに見えるが実際には、SのK $\alpha$ 線とPbのM $\alpha$ 線が重なっている。このようなスペクトルも同図(B)に示すようにリファレンスペクトルを用いたピーク分離を採用することにより、(C)のように精度よく分離できる。

(3) 自動分析

EMAX-2700では、測定、定性分析、定量分析の一連の操作を自動分析機能により一回の操作で行うことができる。

(A) SRMのスペクトル  
SRM 348 (steel) spectra

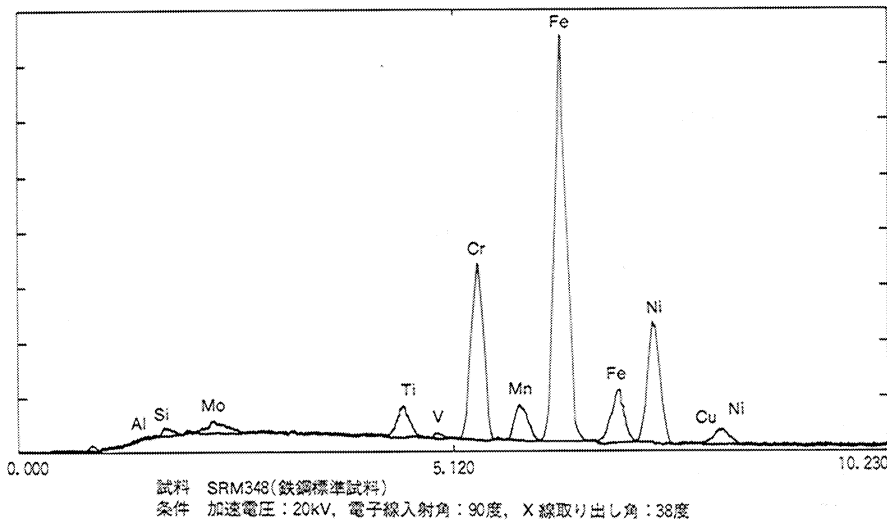


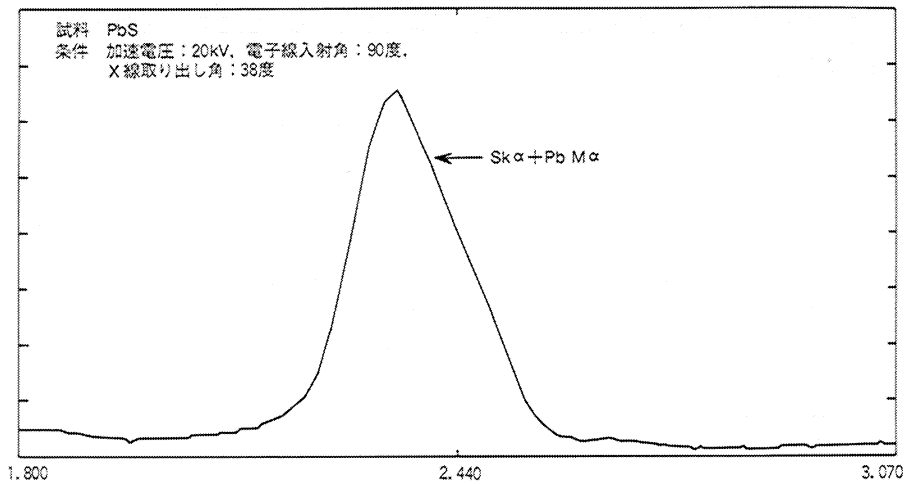
図9 SRM 348の定量分析例  
Example of quantitative analysis of SRM 348 (steel)

ZAF補正法: スタンダードレス法  
ピーク分離法: オーバーラップファクタ法

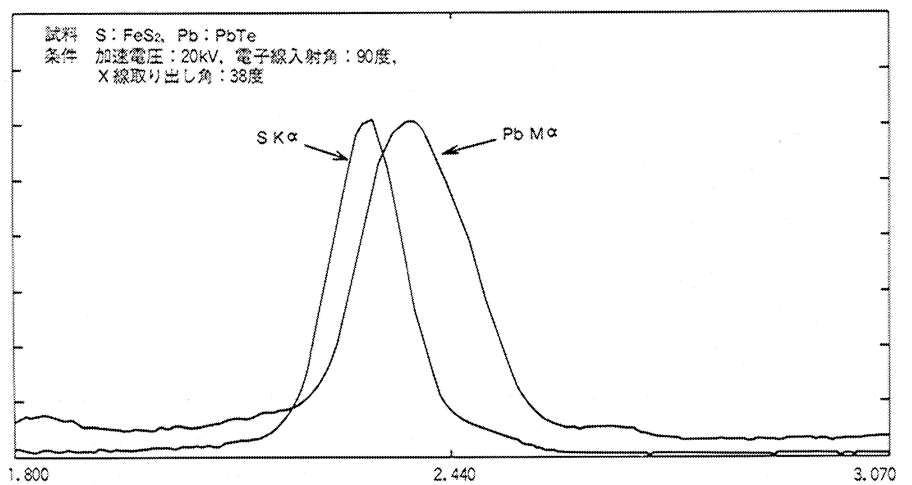
単位: WT %

	化学分析値	定量計算結果
Al	0.23	0.25
Si	0.54	0.55
Ti	2.24	2.12
V	0.25	0.23
Cr	14.54	14.66
Mn	1.48	1.39
Fe	53.3	53.21
Ni	25.8	25.98
Cu	0.22	0.33
Mo	1.3	1.29
合計	99.90	100.00

(B) 定量分析結果  
Results of quantitative analysis



(A) PbSのスペクトル  
PbS X-ray spectra



(B) PbSおよびSのリファレンスペクトル  
Pb and S reference spectra

図10 PbSの定量分析例  
Example of quantitative analysis of PbS

単位：AT%

	理論値	定量計算結果
S	50.000	49.877
Pb	50.000	50.123
合計	100.000	100.000

(C) 定量分析結果  
Results of quantitative analysis

## 6. DBCによる面分析・線分析

DBCとは、デジタルビームコントロールの略で、電子顕微鏡の電子ビームの掃引をEMAXがデジタル的に制御し、X線強度を輝度とするデジタル画像(X線像)や、線分析データを取り込む機能である。この方式は、従来行われていた電子顕微鏡の掃引に同期させて電子顕微鏡にX線信号をフィードバックする方法にくらべて、次のような利点を持っている。

- 画像の分析能がよい。
- 多元素が同時に分析できる。
- 画像を保存できる
- 画像処理を施すことにより、試料の特徴を抽出することができる。

図11にドロマイト鉱石をP、Ca、Mg、Fe、Si、Alの6元素について同時に面分析を行った例を示す。また、図12に同じ試料の線分析の例を示す。

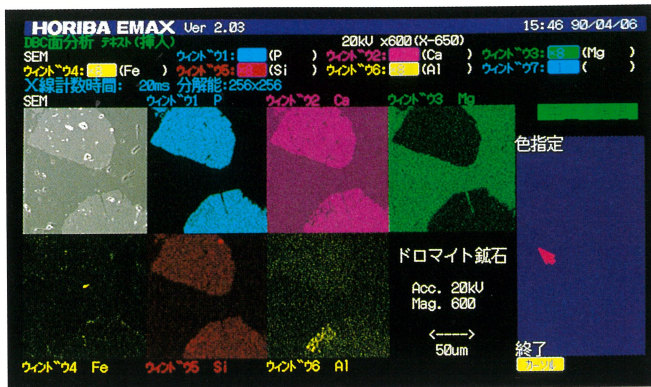


図11 ドロマイト鉱石の面分析例  
Example of face analysis of dolomite ore

倍率 600倍

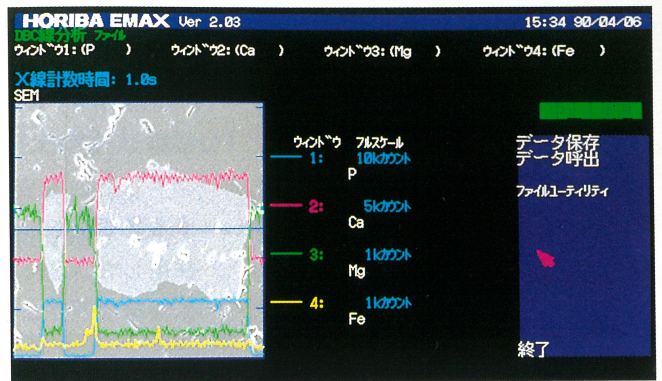


図12 ドロマイト鉱石の線分析例  
Example of line analysis of dolomite ore

倍率 600倍

## 7. 軽元素検出器

通常、Si (Li) 検出器は、2 (2) でも触れたように、X線透過窓としてBe薄膜を使用している。このため、Be窓自体によるX線の吸収により1 keV以下の特性X線は検出できず、分析対象は原子番号11 (Na)以上の元素に限られる。この問題を解決するための軽元素検出器は、検出器窓をオープン、パリレン (特殊な有機膜) に切り換える機能を持っており、分析対象は原子番号5 (B)以上の元素となる。図13には、Be窓, パリレン窓, オープンでの検出効率を示す、図14に軽元素検出器によるBN+SiO<sub>2</sub>のスペクトルの一例を示す。

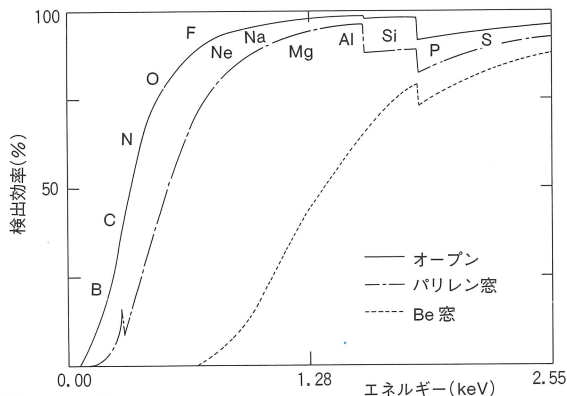


図13 検出効率  
Detection efficiency

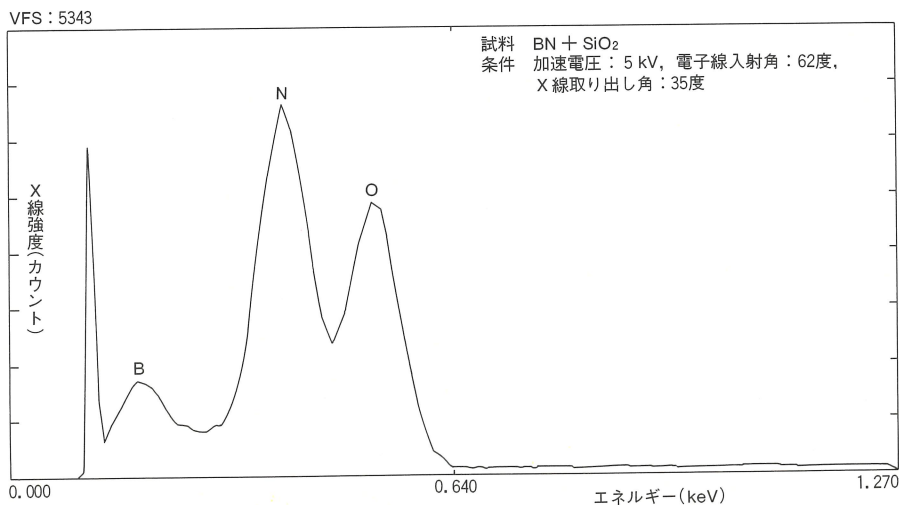


図14 軽元素検出器によるBN+SiO<sub>2</sub>のスペクトル  
BN + SiO<sub>2</sub> spectra using light element detector

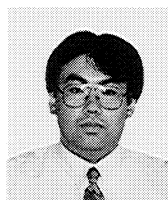
## 8. XEROPHY (ゼロフィー) 検出器

XEROPHY 検出器は、当社が世界で初めて開発に成功した保管時液体窒素の補給が不要となったSi半導体検出器である。従来の検出器の場合は、SiにドリフトしたLiを安定化させるために使用時だけではなく保管時も液体窒素を補給する必要があった。XEROPHY 検出器の場合は、検出素子に超高純度Si素子を採用しているためLiのドリフトによる補償が不要になり、使用時以外の液体窒素補給は不要となった。液体窒素の補給は、Si半導体検出器の保守において最も煩雑な点であったが、XEROPHY 検出器により解決された。分解能などの基本性能は従来のSi(Li)検出器と変わらず、液体窒素温度と常温との間での耐温度サイクル回数・時間も無制限であるため、今後EMAXのSi半導体X線検出器の主流はXEROPHYタイプの検出器になると考えられる。

## 9. まとめ

EMAX-2700シリーズの開発により定性分析・定量分析などの操作は非常に容易になった。また、保守の上での欠点であった液体窒素の補給の問題もXEROPHY 検出器の開発により解決された。このようにEMAXは、ますます身近なものとなり、誰にでも手軽に元素分析が行えるようになってきている。更に分析がますます重要となる将来は、電子顕微鏡と一体化した形のEMAXシステムの開発が必要となってくるであろう。

また、微小部の元素分析は、半導体・新素材・品質管理などのさまざまな分野で益々重要となり、今後EMAXは一層普及してゆくものと考えている。



坂東 篤

開発本部開発3部  
昭和36年2月13日生  
京都工芸繊維大学工学部  
無機材料工学科

# 自動車計測試験用ラボ

## Horiba Automotive Test Laboratory

中村成男  
Shigeo Nakamura

### 要旨

「ユーザーと同じ環境で製品を開発・評価する」ことを目的に、自動車の計測・試験用機器の開発・評価施設として、ローラの上で自動車を走行させるシャシダイナモメータ試験室と、エンジン単体を試験するエンジンダイナモメータ試験室を中核とする自動車計測試験用ラボを竣工させたので、この施設の全容と機能を紹介する。

### Abstract

We have established an automotive test laboratory where, in addition to the normal testing of automotive functions, we carry out development and evaluation of Horiba test equipment under conditions similar to those in which they will be actually used. This laboratory includes (1) chassis dynamometer facilities for testing vehicles on a roller, and (2) engine dynamometer facilities where engines are individually tested. This paper is gives an overview of the Horiba laboratory and its capabilities.

### 1. はじめに

当社が、内燃機関の計測において、排気ガス分析装置の製作を通じてエンジンの研究・開発の一端に貢献できたことはユーザー各位の暖かい支援のお陰と心より感謝している。

近年エンジンの性能に対する要求は益々厳しくなり、センサにも高精度、高速応答の性能が求められている。

一方、計測系には各種の計測を同時に行い、かつ測定する者が望む評価を加えて、最終的に必要な報告書を作成するまでのシステムが求められるようになってきた。

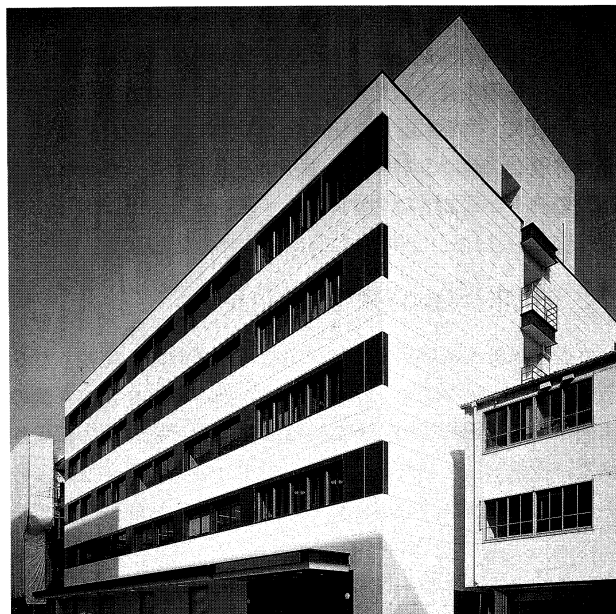


図1 開発棟 (アクティブゾーン21)  
R & D Center (Active Zone 21)

これらのことより、当社では排気ガス分析計の高性能化は当然のこととして、ユーザーが求める最終の結果を出す計測システム、すなわち、エンジン開発のための総合 LA システムを提供することによりエンジンの発展に寄与したいと考えて、この分野の機器および各目的に応じたソフトウェアの開発を進めてきた。

過去には、計測機器のメーカーは物理現象を電気信号に変換

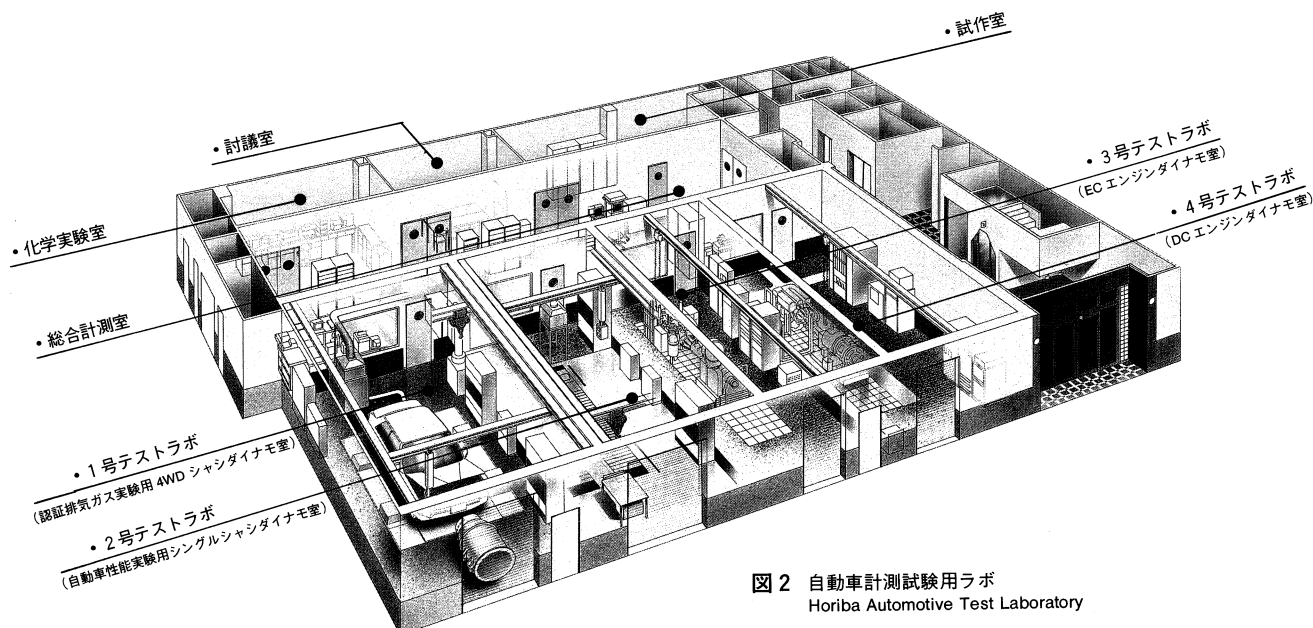


図2 自動車計測試験用ラボ  
Horiba Automotive Test Laboratory

することに主眼をおき、それを具体化することが開発であるとされる時代があった。しかし、今日のごとく求められる要求が厳しく、かつ多岐に亘る状況においては、計測機器メーカーが自らその実験・計測の最終目的を体験、理解して、ユーザーの必要とする情報が提供できるような製品を開発しなければならない時代になってきたと判断している。

このような観点、並びに計測の基本が計測対象物を解析すること、計測系の使い勝手も重要な課題であることなどを考慮して、従来当社内に分散して設置されていた各実験ラボを集合させて、『高性能でクリーンなエンジンの開発』に寄与すべく新たに自動車計測試験用ラボを設置した。以下にその施設の内容と機能を紹介する。

## 2. 自動車計測試験用ラボの概要

本自動車計測試験用ラボは、当社の開発機能を集約した5階建の建屋（アクティブゾーン21）の1階部分に、4つのラボとその付帯設備を設置したもので次の諸施設より構成されている。

1. 1号テストラボ：認証排気ガス実験用4WDシャシダイナモ室
2. 2号テストラボ：自動車性能実験用シングルシャシダイナモ室
3. 3号テストラボ：ECエンジンダイナモ室
4. 4号テストラボ：DCエンジンダイナモ室
5. 総合計測室
6. 化学実験室
7. 試作室
8. 付帯設備

これらはいずれも、実験室としての基本設備、計測・制御用機器、および自動計測処理システムを含めた最新の施設となっている。

図1に開発棟の全景を、図2に本実験ラボの透視図をそれぞれ示す。

## 3. 各施設の詳細

### 3.1 1号テストラボ

（認証排気ガス実験用4WDシャシダイナモ室）

本ラボは、排気ガス認証設備として、一定の温度・湿度の下に、4WD車まで世界各国の車の排気ガス計測試験を可能としている。

また、ロボットドライバも設置されていて、無人にて運転してコンピュータが自動計測するシステムを実現している。

その他、近年脚光をあびているFTIR式排気ガス分析計も設置し、未だ規制の対象にはなっていない物質、例えばアルデヒドのような物質の新しい分析ができる環境となっている。

本ラボの主な構成機器は次の通りである。

1. 排気ガスデータ処理システム：HERT-200
  - ・各種排気ガス規制の運転モードに対する試験のオンライン自動計測システム
2. シャシダイナモメータ：RDDY-4210
  - ・4WD用2軸型直流ダイナモメータ
  - ・吸収75Kw 駆動75Kw 30%ED
  - ・慣性重量設定範囲 500-2000kg
  - ・許容最高速度 130km/H
  - ・ローラ：径  $\phi$ 219.7mm  
長さ 2000mm
  - ・ホイールベース範囲 2000-3000mm
3. 車速追従冷却ファン
4. 電動吊り下げ型ドライバーズモニタ
5. ドライバーズエイド：CRSD-2000
6. 多成分排気ガス分析計：MEXA-9400
7. 定容量希釈サンプリング装置：CVS-9300
8. 自動運転ロボット
9. FTIR式排気ガス分析装置
10. 空調設備
  - ・温度 20-30 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C
  - ・湿度 50-80% D.P. $\pm$ 2 $^{\circ}$ C

このシャシダイナモメータは、近年多く製作されている4WD車に対応するために開発されたもので、各種の駆動機構により、車の前後のトルク配分が走行中に変化しても、路上での走行抵抗、慣性量をシャシ上にて忠実に再現することができる。

図3にアクティブ制御付き4WD車の走行試験のチャートを示すが、これにより、前後の速度差のない安定した制御が実現していることがわかる。

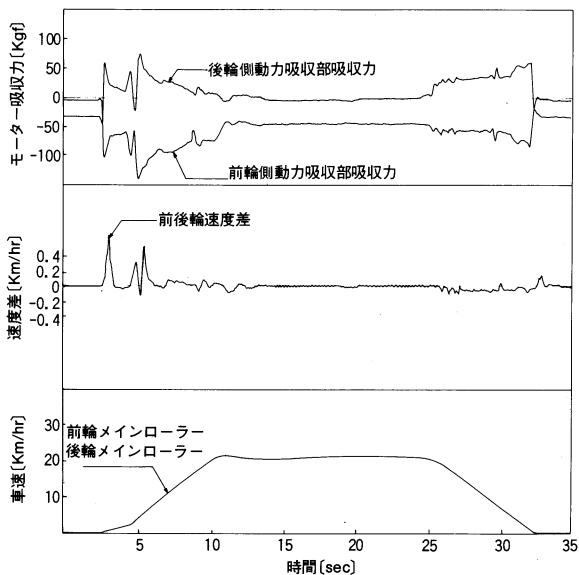


図3 アクティブ制御付き4WD車の走行試験の出力例  
Example of output from a driving test of an active 4WD vehicle

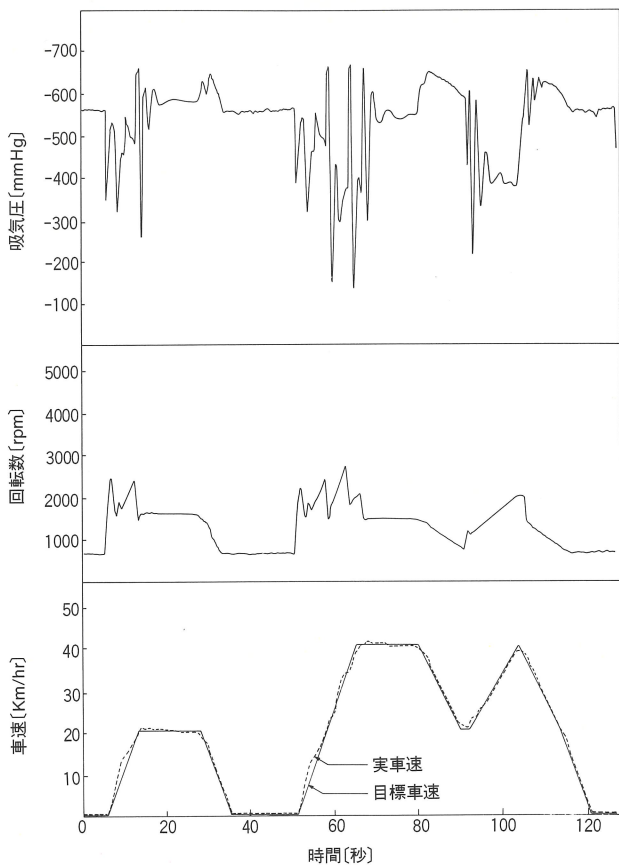


図4 ロボットドライバによる10モード車追従性試験結果例  
Sample result of a 10-mode test using a robot driver

その他、このラボを紹介するものとして、図4にロボットドライバによる運転の結果を示す。

### 3.2 2号テストラボ

(自動車性能実験用シングルシャシダイナモ室)

当社で開発した一軸型直流シャシダイナモータを基本とした性能試験・排気ガス試験用の設備であり、排気ガスのリアルタイムモダル解析ができる機能を有している。

本ラボの主な構成機器は次の通りである。

1. 排気ガスデータ処理システム：VETS-9000
  - ・各種排気ガス規制の運転モードに対する試験のオンライン自動計測システム
  - ・排気ガスのリアルタイムモダル解析
2. シャシダイナモータ：RDDY-3260
  - ・2WD用1軸型直流ダイナモータ
  - ・吸収150Kw, 駆動150Kw
  - ・慣性重量設定範囲 750~3000kg
  - ・許容最高速度 230km/H
  - ・ローラ： 径 φ1061mm  
長さ 2200mm
3. 車速追従冷却ファン
4. 電動吊り下げ型ドライバーズモニタ
5. ドライバーズエイド：GVC-200

6. 多成分排気ガス分析計：MEXA-9400D
7. 定容量希釈サンプリング装置：CVS-9500
8. 空調設備
  - ・温度 25±2℃

排気ガスのリアルタイムモダル解析システムは、米国環境保護庁 (Environment Protection Agency: EPA) の近くにある当社の関連会社 HORIBA INSTRUMENTS INCORPORATED (HII) と共同開発したもので、世界中で共通の仕様で販売しているコンピュータ応用システムである。

本システムは本計測試験用ラボとは離れた場所にある開発室のホストコンピュータとLANにより接続され、さらにこのホストコンピュータは公衆回線を介してHIIと接続することにより国際ネットワークを形成している。

図5に本システムの出力例を示す。

図6に示す一軸型直流シャシダイナモータは、FF車、FR車いずれにも対応して移動できる機構を持たせて省スペース化を実現するとともに、エンジン冷却ファンを上下させて床下に収納することにより車の出し入れの便宜も計っている。

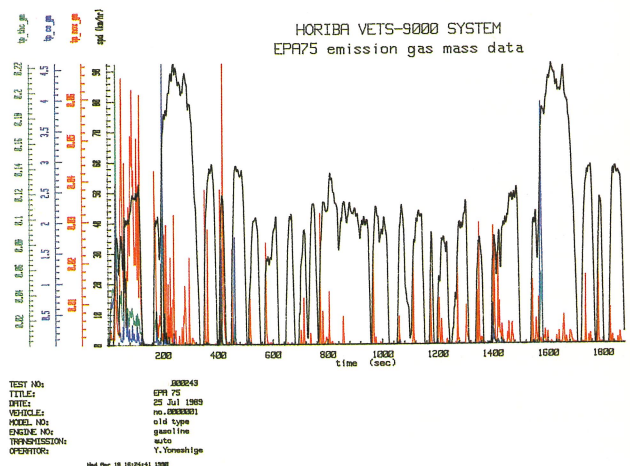


図5 自動車排気ガステストシステム (VETS-9000) の出力例  
Example of output from Model Vest-9000 Vehicle Emission Test System

### 3.3 3号テストラボ

(EC エンジンダイナモ室)

エディーカレント式のエンジンダイナモータを設置したエンジンの性能・耐久試験用を基本とした多目的のラボで、エンジンラボとしては最も一般的な構成となっている。

本ラボの主な構成機器は次の通りである。

1. エンジン自動性能・耐久計測システム
  - ・HERT-300
  - ・エンジンの自動運転・計測データ処理システム

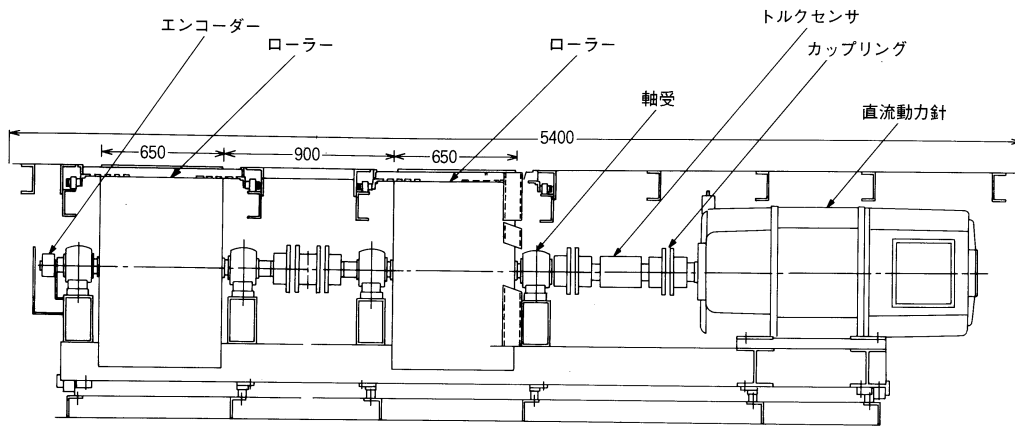


図6 1軸型直流シャシダイナモメータ  
Single-roller type DC chassis dynamometer

2. エンジンダイナモメータ

- ・渦電流式電気動力計
- ・吸収 110Kw  
3150/8000r.p.m.
- ・はかり+ロードセル方式
- ・サンターハイト 500mm 両端フランジ型

3. センサ・計測機器

- 4. スロットルコントローラ・アクチュエータ
- 5. 油水温コントローラ
- 6. 定盤： 1500×6000mm

本テストラボは、エンジン性能解析用および耐久試験用としての一般的な計測制御機器を備え、さらにこれらの機器をコンピュータと接続することにより定常自動運転・自動計測データ処理システムを構成している。

ここでは、あらかじめ試験のスケジュールを入力しておくことにより、一連の運転条件を監視しながら自動制御し、目的とするデータが取得される。また、このシステムはエンジン解析用に開発された強力な作図処理機能を持っており、計測者の手で任意のグラフを作成することができる。

図7に本システムの出力例を示す。

3. 4号テストラボ

(DCエンジンダイナモ室)

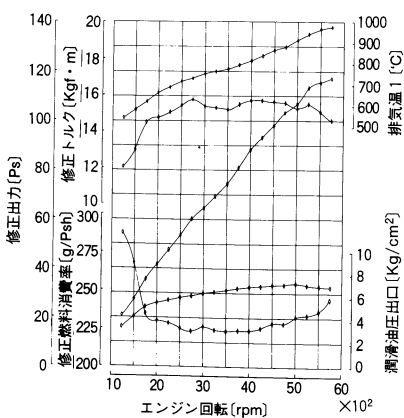
フライホイール付きの直流型エンジンダイナモメータを設置したラボで、台上での過渡現象を解析することができる実験設備である。

本ラボの主な構成機器は次の通りである。

1. エンジン自動性能・耐久計測システム：HERT-300
2. エンジンダイナモメータ
  - ・直流電気動力計
  - ・吸収 110Kw 駆動85Kw  
3150/8000r.p.m.
  - ・フレーム浮揚 ロードセル方式
  - ・電気慣性制御, デジタルARS制御付
  - ・走行抵抗設定器付
  - ・センターハイト 650mm
3. フライホイール
  - ・慣性重量 0.4-1.4kg・m<sup>2</sup>
4. 高速排気ガス分析装置

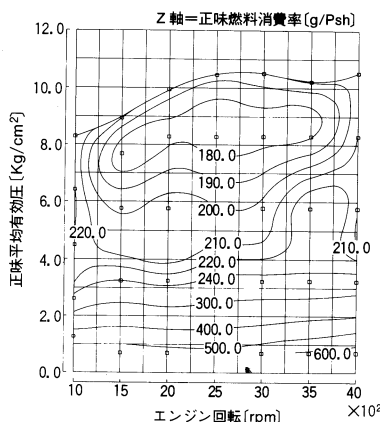
(A) 全開性能テスト Full-throttle performance

テスト番号 90021401 Date 90/04/01  
軸ファイル名 WOT6AXIS Pa 774.8  
エンジン形式 STD-01 Td 15.6  
試験場所 12-1 Tw 7.6  
測定者氏名 S.Koyama Kf 0.9381



(B) マップテスト Map testing

テスト番号 90041901 Date 90/04/01  
軸ファイル名 MSB001TG Pa 740.5  
エンジン形式 HSTD-01 Td 21.8  
試験場所 12-1 Tw 11.1  
測定者氏名 S.Koyama Kf 1.0051



(C) 過渡テスト Transient testing

テストNo. KAT00006 Date 90/04/01  
軸ファイル名 TRA O 1 サンプリング周期  
エンジン形式 HORIBA-002 100[Hz]  
動力計室番号 12-1  
実験者名 中村 成男

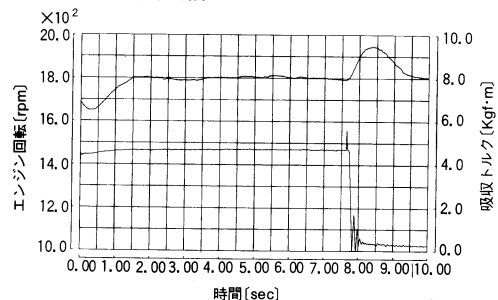


図7 エンジン計測システムの出力例 Test results of engine measuring system



- ・赤外方式 MEXA-1300FRI
- ・FID方式 MEXA-1100FRF
- ・CID方式 MEXA-1100FRC

5. センサ・計測機器
6. スロットコントローラ・アクチュエータ
7. 油水温コントローラ
8. 定盤： 1500×6000mm

本テストラボにおいて特徴のある設備は高速排気ガス分析装置である。この分析計は、多成分を各成分ごとの時間遅れがなく、多気筒を同時に、応答速度30msecと高速で計測することができる。これにより、従来は不可能とされていた気筒ごとの、1サイクルごとのガスの挙動が解析できるようになった。

図8には本システムの構成を、また図9には測定例をそれぞれ示す。

本テストラボに設置された各種の計測器と併せて、エンジンの過渡現象の解析の為に強力な武器となるものと考えている。

### 3.5 その他の施設

#### (1) 総合計測室

前述した4つのテストラボとは防音窓で仕切られた1ルー

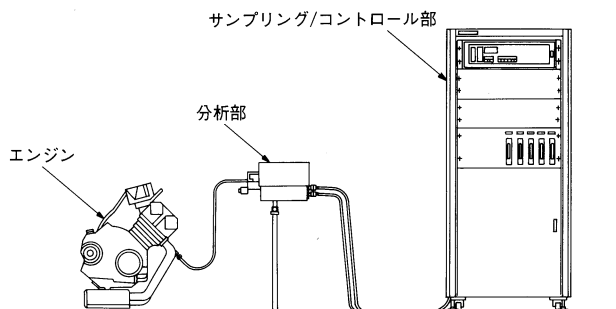


図8 高速応答自動車排気ガス分析装置  
High-speed response exhaust gas analyzer

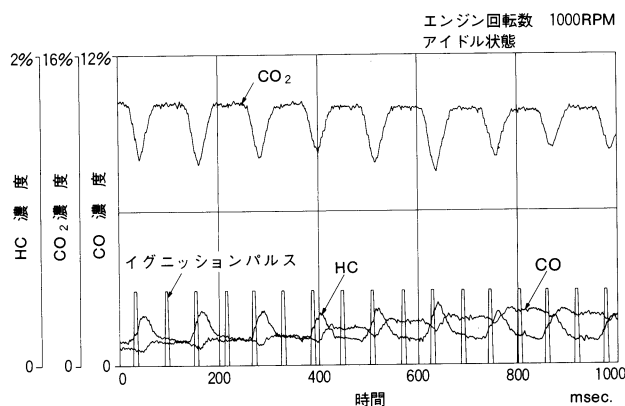


図9 高速応答自動車排気ガス分析装置出力例  
Example of output from high-speed response exhaust gas analyzer

ムタイプの計測室で、各テストラボの制御やデータ採取・処理を行うためのフリーエリアとなっている。

面積：5.5M×25.5M

床：フリーアクセス構造

#### (2) 化学実験室

エンジンの排気系の化学種を解析するためには、主要な化学種の連続分析と併せ、その他の化学種を知ることも必要とする。そこで本ラボには、クリーンエンジンの開発のためより多くの情報が得られるように、次のような汎用化学分析機器を設置した。

高速液体クロマトグラフ (HPLC)

ガスクロマトグラフ

クロマトデータ処理装置

#### (3) 試作室

本自動車計測ラボの機動的な運営を図るための支援施設として、旋盤、フライス盤などの機械加工設備を整えた試作室を設置した。これにより、各種の試験や実験の途中に突発的に発生する機器の改造などを、実験者自らが迅速に行えるようにした。

#### (4) 付帯設備

これら一連の施設の付帯設備として、各テストラボには吸排気装置と標準ガス供給装置、ホイスト等が設置されている。

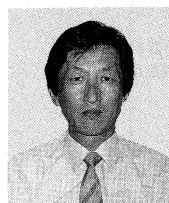
また、エンジンラボには複数系統の燃料が供給されている。

## 4. まとめ

当社に新設した自動車計測試験用ラボを紹介した。

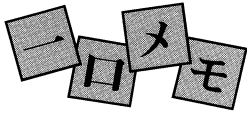
今日まで当社は、分析、計測器メーカーとして製品と技術を提供してきたが、この分野により寄与するためには、ユーザーの皆様と同じ環境を整え、共に考え、時には未来への夢を共有できる、そんな施設が必要になると考えて本自動車計測試験用ラボを設置した。

今後は本ラボを土台として、より総合的な計測システムを開発する所存であるが、ユーザー各位におかれても、この設備を自社の設備が増加したごとくに期待していただき、ご指導いただくようお願いする。



中村成男

開発本部自動車計測部課長  
昭和18年11月25日生  
同志社大学工学部機械工学科



Short Notes

# EMAX の定量精度を確保する Measurements with High-accuracy EMAX

村瀬 潤  
Jun Murase

最新の分析装置は、コンピュータが組込まれ、簡単な操作により分析値が得られる様になっています。しかし、装置の特性を把握し、正しく使わなければ、信頼性のない、単にコンピュータがプログラムに従って打ち出したとんでもない値を信用して使ってしまう事態も起こりかねません。今回は、殆ど全ての元素の定性、定量さらに元素分布までの分析ができる当社のエネルギー分散形X線分析装置 (EMAX) の定量精度を、X線の効率を示すバックグランド (BG) の表示機能により確認する方法と効用を説明しましょう。

EMAX は、走査型電子顕微鏡 (SEM) と合わせ、図1の様に電子線によって励起され発生した各信号の中から元素固有の特性X線を検出し、このX線のエネルギーから元素を同定し、又X線の強度から元素の濃度を求めます。

この時、X線強度は濃度だけではなく分析条件にも依存します。即ち、発生したX線の検出器に届く効率が分析条件によって変化します。

このため、当社では組合わせる SEM 毎に最適な定量分析条件を検討し、それを装置に組み込んで、定量計算はこの設定条件で実行します。(なお、測定条件を明記したものは取扱説明書に綴じております) 実際の測定がこの設定条件から外れていた場合には、実際のX線の効率と装置が計算するX

線の効率とが一致しないために、定量精度が悪いということになります。これを確認する方法としてBG表示機能があります。設定条件の効率はKRAMER法により計算し表示させたBGであり、測定条件の効率は実測したX線スペクトルのBGが示しています。そして、これら両者が一致していることがEMAXの定量精度を確保することになります。

一例として分析条件のなかの試料傾斜角度の影響を説明しましょう。

例えば、Al, Cu についての角度依存性を図2に示します。図を見れば分かるように、元素が異なる (X線エネルギーが異なる) と、X線強度の試料傾斜角度依存性も異なります。一方、実際の試料は凹凸があり、SEMの試料傾斜角度の目盛りを所定の設定条件に合わせても、最適な測定条件とはならない場合があります。このばあいも2つのBGが一致しないことにより、両条件が一致していないと判断できます。より高い定量精度を得るために、角度を変えて、2つのBGが一致する様に再度測定してください。

なお、この定量精度に関しての詳細は、『EMAX 技術資料 (2)バックグランド表示による定量精度の確認』を参照して下さい。

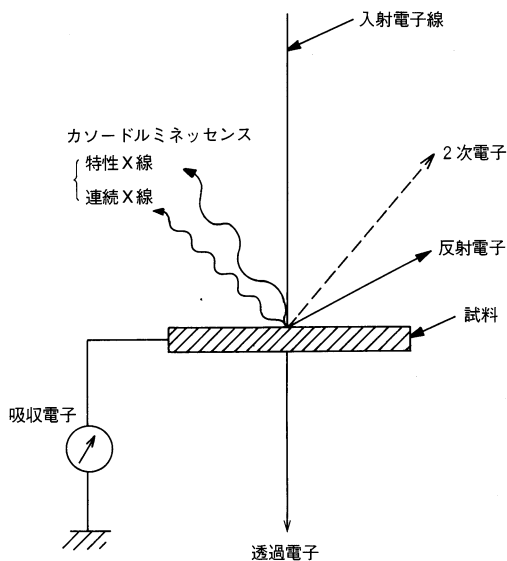


図1 電子と物質の相互作用

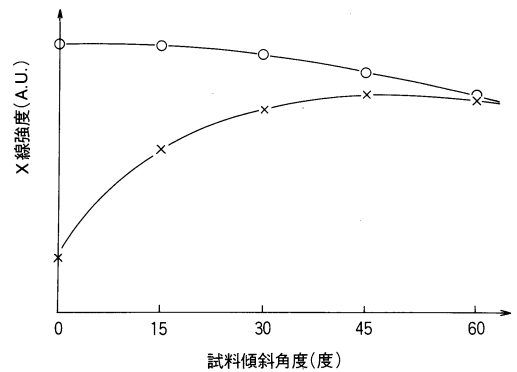


図2 X線強度の試料傾斜角度依存性



村瀬 潤

営業本部分析センター課長  
昭和24年6月20日生  
大阪大学基礎工学部物性物理工学科

## pH 標準液自動判別装置付 pH 測定装置

【特許番号】 特許第1466190号 【発明者】 堤憲彦

### 【分野・目的】

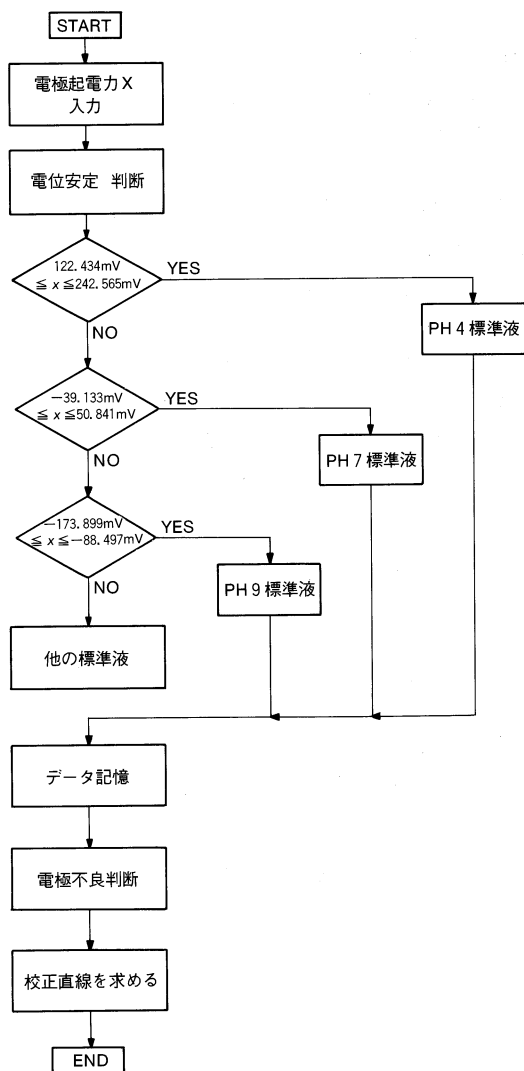
pH 測定装置に関し、pH 測定装置の自動校正を行う際の誤操作を防止し、校正操作を省略化すると共に、pH 標準液の判別に関して操作者の確認作業を全く不要とすることを目的とする。

### 【概要】

1 種又は複数種類の pH 標準液中に pH 測定用電極を浸漬し、その時の電極出力に基づいて校正曲線を記憶させる自動校正の際、複数種類の pH 標準液の各々について予め設定した電位範囲を演算装置に記憶させて、pH 測定用電極を pH 標準液に浸漬した際の出力と前記電位範囲とから pH 標準液の種類を自動的に判別するように構成した。

### 【効果】

pH 標準液の pH 値を演算装置に入力する操作が不要になり、pH 標準液の種類 (pH 値) が未知であっても、また、pH 標準液をビーカーなどに移し換えた際、どのビーカーにどの pH 値の標準液を入れたのか分からなくなった場合でも、その pH 標準液の種類を自動的に判別して校正を行うことができる。



## マルチ流体変調方式による流体分析方法

【公開番号】 特開平1-155245号 【発明者】 三笠 元・浅野一朗・木原信隆

### 【分野・目的】

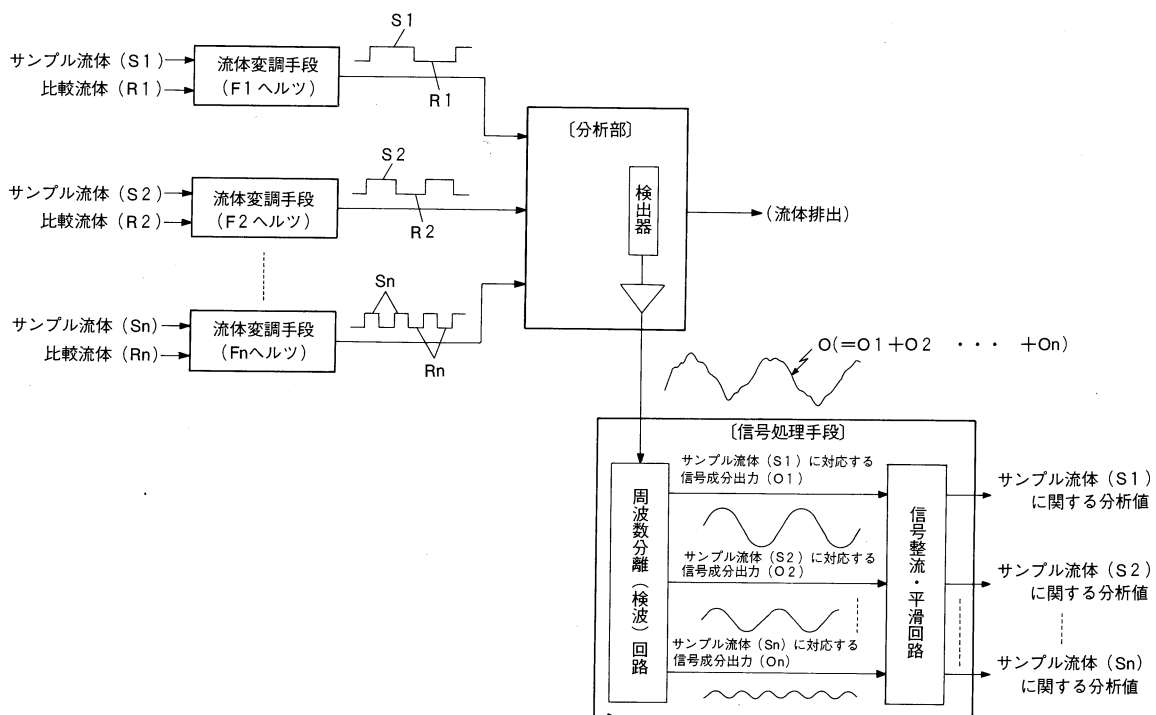
ケミルミネッセンス検出器 (CLD) や水素炎イオン化検出器 (FID), ニューマテック型検出器や半導体等の固体センサー等を用いた, 例えば大気中に含まれる自動車排気ガスや工場排気ガス等の有害成分であるNO<sub>x</sub>, HC, CO<sub>x</sub>等の分析方法に関し, 流体変調方式 (クロスマジューレーション法) を複数成分分析に適用することにより, 複数の試料中の成分を同時に分析することを目的とする。

### 【概要】

複数の試料流体を, 夫々, 比較流体により互いに異なる周波数で流体変調し, その後一個の検出器からなる分析部に, 前記変調された試料流体を同時且つ連続的に供給し, 前記分析部の検出器からの信号を夫々試料流体の変調周波数の信号成分に分離することにより各試料に対応する信号を分離する。

### 【効果】

従来は試料流体の数に対応する数の分析部 (又は, 検出器) を設けて各試料流体を連続測定するか, 一個の分析部に各試料流体を切り換えて導入し分析する方法しかなかったが, 一個の検出器を有する一個の分析部に複数の試料流体を同時に導入し, 同時かつ連続的に分析することができるようになった。



## 差量法およびマルチ流体変調方式を用いた 3成分同時連続測定用流体分析装置

【公開番号】 特開平1-174962号 【発明者】 三笠元, 嘉田教夫, 青木剛, 石本秀一, 浅野一朗

### 【分野・目的】

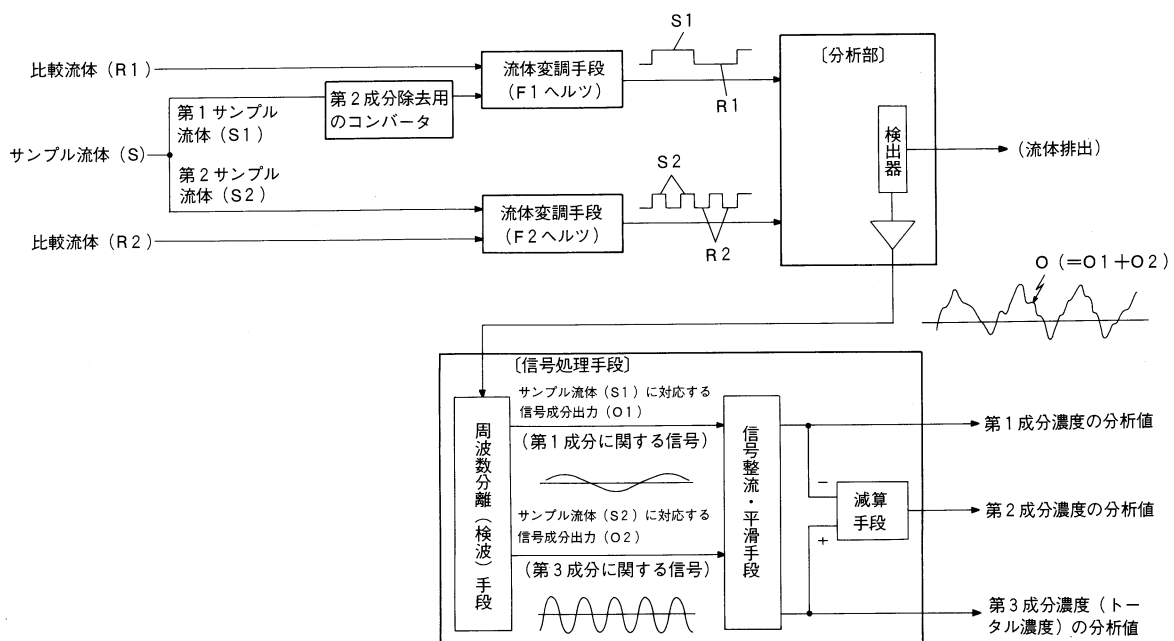
ケミルミネッセンス検出器 (CLD) や水素炎イオン化検出器 (FID) 等を用いたノックス ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) や炭化水素 (HC) の分析装置に関し、メタン ( $\text{CH}_4$ ) 又は一酸化窒素 (NO) と、全炭化水素 (THC) 又は  $\text{NO}_x$  として、それらの差でえられるノンメタン炭化水素 (NMHC) 又は二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) の3成分の測定装置に関し、これら3成分を1個の検出器で同時に分析することを目的とする。

### 【概要】

試料を2分し、その一方の流路に変換器 ( $\text{NO}_x$  の場合は  $\text{NO}_2$  を NO に変換する変換器, HC の場合は NMHC を酸化するための酸化器) を設け、それらの試料をそれぞれ異なる周波数で流体変調し、その後同一の試料セルに同時かつ連続的に導入し、CLD や FID からの出力信号を夫々の試料流体の変調周波数の信号成分に分離することにより各試料に対応する信号を分離し、その後整流、平滑化処理を施すことにより  $\text{NO}_x$  (又は HC) および NO (又は  $\text{CH}_4$ ) の濃度に対応する信号を取り出すと同時に、これら両信号を演算して  $\text{NO}_2$  (又は NMHC) の濃度に対応する信号を取り出すよう構成した。

### 【効果】

従来は2個の検出器を用いて連続分析するか1個の検出器で切り換えて分析していたが、1個の検出器で  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ( $\text{CH}_4$ , NMHC, HC) を同時かつ連続的に分析することができるようになった。



# 社外技術発表リスト

## ▶ 口頭発表

1989年4月～1990年4月

標 題	氏 名	発 表 機 関(場 所)	時 期
超高压低温下における半導体中の深い不純物準位	松田耕一郎 1) 財部 健一 1) 平塚 悌一 1) 箕村 茂 2) 日下 征彦	応用物理学会89年春季学会 (千葉大学)	1989年4月1日
イオンセンサとその応用	青海 隆	電気化学協会第18回ソーダ工業技術委員会 (京大会館)	1989年5月26日
エネルギー分散形 X線マイクロアナライザーのイメージシステムの開発	五十島一興 佐々木義治 大堀 謙一 3) 工藤 純一 3) 吉野 健二	日本電子顕微鏡学会40周年記念大会・第45回学術講演会 (マイドーム大阪)	1989年6月1日
内燃機関計測の動向	中村 成男	同志社大学理工学研究所 (同志社大学) 創立30周年記念学術シンポジウム	1989年6月3日
セラミックス中の酸素・窒素分析について	伴 弘一	日本鉱業協会第39回分析現場担当者会議 (機械振興会館)	1989年6月7日
最新の半導体中不純物準位測定装置とその応用例	横山 一成	セミコン大阪'89ワークショップ (インテック大阪)	1989年6月22日
超純水・薬品中のパーティクル測定	鈴木理一郎	セミコン大阪'89ワークショップ (インテック大阪)	1989年6月23日
レーザー回折散乱法「LA-500」	東川 喜昭	ファインセラミックスセンター粒度測定クライアントプロジェクト (名古屋ファインセラミックスセンター)	1989年7月27日
中低温領域広視野角放射温度の校正装置	柳田 祥男 藤山 志伸 4) 藤原 哲雄	計測自動制御学会第28回学術講演会 (愛媛県松山市総合コミュニティセンター)	1989年7月25日
ラット温熱脱水回復時の脳室内 Na 濃度の変化	5) 能勢 博 臼井 誠次	日本生気象学会 (お茶の水大学)	1989年9月24日
純水・薬液用パーティクルカウンタの開発と問題点	久保 良宏	日本分析化学会38年会ワークショップ (宮城教育大学)	1989年10月3日
不活性ガス融解法による Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中の酸素の定量について (第2報) Si の添加効果	岡山 順二 伴 弘一	日本分析化学会38年会 (宮城教育大学)	1989年10月4日
レーザー回折式粒度分布測定装置「LA-500」とその応用例	東川 喜昭	第12回科学機器展「新技術・新製品説明会」 (インテック大阪)	1989年11月11日
超純水・薬品中の微粒子測定	秋山 重之	SEMI テクノロジシンポジウム'89 (日本科学技術会館)	1989年11月14日
FTIR法による排気ガス分析について	河原林茂行	自動車技術会・第2回内燃機関計測・診断技術専門委員会 (自動車技術会)	1989年11月6日
堀場血球カウンター「LC-114」	野々上 茂 石黒 英憲 臼井 誠次 今川恭四郎	近畿臨床衛生検査学会 (京都伝統工芸会館)	1989年11月26日
フーリエ変換赤外分光光度計と応用技術—顕微 FTIR 原理と最近の動向について—	池田 昌彦	郡山計量管理協会第12回計量管理講習会 (郡山労働福祉会館)	1989年11月29日
エネルギー分散形 X線マイクロアナライザーによる軽元素定量の試み	村瀬 潤 森田 靖子	日本セラミックス協会 第6回窯業関係分析技術者発表会 (日本セラミックス協会)	1989年12月1日
不活性ガス融解法による酸化アルミニウム中の酸素の定量	岡山 順二 伴 弘一	日本セラミックス協会 第6回窯業関係分析技術者発表会 (日本セラミックス協会)	1989年12月1日
紫外吸収法を用いる全窒素測定における濁度影響について	秋山 重之 筒井 龍秀 船橋真規子	日本水質汚濁研究会 (京都平安会館) 第3回水システム自動計測制御ワークショップ	1989年10月27日
Fast response NDIR for real-time exhaust measurement	宮武 公夫 石田 耕三 上坂 博二 6) N. Harvay	SAE (Soc. Autom. Eng.) (COBO HALL, デトロイト)	1990年2月28日
FTIR の最近の技術と応用	池田 昌彦	日本分光学会関西支部講演会 (堀場製作所)	1990年2月2日
FTIR の最近の応用	池田 昌彦	大阪工研協会第14回新素材開発に役立つ分析・評価技術最新の機器展示・講演会 (大阪市工業研究所)	1990年2月20日
水素化物発生/He/MIP 発光分光法による Se の測定	7) 坂井 一好 7) 角田 文男 池田 昌彦	第25回応用スペクトロメトリー—東京討論会 (東京商船大学)	1990年3月6日

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
エネルギー分散形 X 線マイクロアナライザー EMAX 2700 の応用技術について	村瀬 潤	第28回分析機器展新技術説明会(晴海見本市会場)	1990年3月5日
金属蒸着膜を用いた赤外吸収の高感度化	池田 昌彦 中川 文夫 内原 博 8)大澤 雅俊	第25回応用スペクトロメトリ-東京討論会 (東京商船大学)	1990年3月7日
赤外顕微鏡とその応用	右近寿一郎 佐竹 司 西村 克美 山口 哲司 池田 昌彦	第25回応用スペクトロメトリ-東京討論会 (東京商船大学)	1990年3月7日
顕微専用 FTIR を使った最近の応用分析について	中田 靖	第28回分析機器展新技術説明会(晴海見本市会場)	1990年3月8日
Refractive index effects on the laser-diffraction particle size analysis	伊串 達夫 東川 喜昭 右近寿一郎 松田耕一郎 原 清明	Pittsburgh Confernece '90 (ニューヨーク)	1990年3月8日
レーザー回折式粒度分布測定装置「LA-500」とその応用例	東川 喜昭	ファイナセラミックスフェア'90 技術セミナー (名古屋市国際展示場)	1990年3月16日
分離型 ISFET デバイスを組み込んだシート型イオン電極の試み(1)pH 複合電極化	中島 和男 小島 淳二 中西 剛 富田 勝彦	日本化学会90年会春季年会 (神奈川大学)	1990年4月1日
電極法によるラット脳脊髄液の Na 濃度連続測定法の開発	5)能勢 博 臼井 誠次	日本生理学会 (宮城医科大学)	1990年4月5日

注 1)岡山理科大学 2)岡山大学 3)㈱マックス・ブレイン 4)計量研究所 5)京都府立医科大学 6)HORIBA Ins. Inc. 7)岩手医科大学 8)東北大学

## ▶文書発表

1989年4月～1990年4月

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名	
超 LSI 高品質化のための液体中微粒子の精密管理	秋山 重之	計装	32, 4, 19-26, 1989
赤外吸収式ガス分析計	今木 隆雄	センサ技術臨時増刊号	9, 6, 110-112, 1989
ハンディタイプ放射温度計	松本 直之	センサ技術臨時増刊号	9, 6, 175-176, 1989
【解説】 医薬品分析のための FTIR その1.	池田 昌彦	大阪医薬品協会会報	5, 17-26, 1989
【解説】 医薬品分析のための FTIR その2.	池田 昌彦	大阪医薬品協会会報	6, 9-17, 1989
食品分野におけるイオンセンサの応用	足立 一彦	食品と科学	9, 7, 93-97, 1989
多機能放射温度計	野村 俊行 松本 直之	センサ技術	9, 7, 55-57, 1989
堀場「LC-114」	臼井 誠次	Medical Technology	17, 8, 860-862, 1989
X 線マイクロアナライザーのイメージシステム	1)工藤 純一 佐々木義治 1)吉野 健二	画像電子学会誌	18, 5, 313-318, 1989
モード運転用ロボット	野口 進治 河原林成行 中村 成男	自動車技術	43, 11, 58-64, 1989
エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー	大堀 謙一 坂東 篤	センサ技術	10, 3, 77-81, 1990
半導体中不純物測定装置とその応用例	松田耕一郎 横山 一成 田中 光 吉岡誠一郎 原 清明	計測技術	18, 3, 81-89, 1990
バイオトロン開発の意義について	堀井 良雄	融合化組合平成元年度事業報告書	1990年3月
ULSI 極微小部応力評価技術の開発 マイクロ X 線分析装置と応力シュミレーター	2)山本 直樹 2)坂田 信二 細川 好則 3)高野 幸男	日本金属学会会報	29, 4, 256-258, 1990
X-ray Guide Tube, a Potential Tool for a Scanning X-ray Analytical Microscope	4)中沢 弘基 5)金沢 康夫 4)野崎 浩司 細川 好則 脇山 芳博 駒谷慎太郎	X-ray Microscopy in Biology and Medicine (Jap. Sci. Soc. Press / Springer-Verlag)	81-86, 1990

注 1)㈱マックス・ブレイン 2)日立製作所中央研究所 3)東京理科大学 4)無機材質研究所 5)地質調査所

## 『ユーザーとのかけ橋を』 A link with our customers

取締役開発本部長（編集委員長）

石田 耕三  
工学博士

Kozo Ishida, Dr. Eng.  
Director, R & D Div.



当社念願の技術報告誌 **Readout** を皆様にお届けすることになりました。これは常日頃、HORIBA の技術を信頼していただき、製品をご愛用くださっておりますユーザーの皆様、また、当社の技術開発に対し色々な面からご指導いただいております皆様の励ましによるものと感謝申し上げます。

21世紀へ向けて、科学技術の進歩がより加速度をつけ、予測しがたい新しい技術が生まれてくるなかで、有限の資源と地球環境とを維持しながら、未来における人類の本当の豊かさを得るための技術開発の在り方が厳しく求められる時代になってきています。改めていうまでもなく、技術が技術の為に発展するのではなく、グローバルな調和の中において人類が発展する、限りなく豊かな社会の創成に科学技術が寄与して行かなければならないと思います。

そのためには、我々の技術を積極的に世に問い、ユーザーの皆様と共に時代のニーズに応えうる技術開発を進めることが何よりも重要なことと考えます。この **Readout** は、21世紀へ向けての HORIBA の研究、開発成果のご報告を通じて、我々が何を目指しているのかご理解を頂き、そして、読者の皆様のご批判や新しいご要望に基づいた新たな目標に向かって技術開発に取り組んでいきたいとの願いをこめて創刊したものです。

分析、計測技術は今も昔も縁の下力もちであり、地味な分野の仕事ではありますが、科学技術や産業の進歩はこれらの技術の発展によるところが大きいといわれています。言い換えれば、分析、計測技術の限界があらゆる分野の新しい技術開発を律するといっても過言ではないと思います。それだけに私共の開発する分析、計測技術は常に最先端を目指さなければなりません。また、システム化、情報化が急速にすすむ中でそれぞれの専門分野にも深く拘わっております。

このように多方面にわたる分析、計測技術の報告雑誌の編集の難しさは、どのようにすれば、より広い分野の方々に継続的に興味をお持ちいただけるかということであると考えております。今後、読者の皆様から忌憚のないご意見や寄稿もいただき、**Readout** が皆様と我々技術者の架け橋となり、将来に渡って、お役に立つ常に新しい技術情報を皆様にお届け出来る小冊子となるよう、努力して行きたいと思っております。

最後に、創刊号の発刊に当たり特別寄稿をいただきました U.C.I. の Samuelsen 先生をはじめ執筆者各位、色々なアドバイスをいただいた関係各位に厚くお礼申し上げます。



## 『ユーザーとのかけ橋を』 A link with our customers

取締役開発本部長（編集委員長）

石田 耕三  
工学博士

Kozo Ishida, Dr. Eng.  
Director, R & D Div.



当社願の技術報告誌 **Readout** を皆様にお届けすることになりました。これは常日頃、HORIBA の技術を信頼していただき、製品をご愛用くださっておりますユーザーの皆様、また、当社の技術開発に対し色々な面からご指導いただいております皆様の励ましによるものと感謝申し上げます。

21世紀へ向けて、科学技術の進歩がより加速度をつけ、予測しがたい新しい技術が生まれてくるなかで、有限の資源と地球環境とを維持しながら、未来における人類の本当の豊かさを得るための技術開発の在り方が厳しく求められる時代になってきています。改めていうまでもなく、技術が技術の為に発展するのではなく、グローバルな調和の中において人類が発展する、限りなく豊かな社会の創成に科学技術が寄与して行かなければならないと思えます。

そのためには、我々の技術を積極的に世に問い、ユーザーの皆様と共に時代のニーズに応えうる技術開発を進めることが何よりも重要なことと考えます。この **Readout** は、21世紀へ向けての HORIBA の研究、開発成果のご報告を通じて、我々が何を目指しているのかご理解を頂き、そして、読者の皆様のご批判や新しいご要望に基づいた新たな目標に向かって技術開発に取り組んで行きたいとの願いをこめて創刊したものです。

分析、計測技術は今も昔も縁の下の力もちであり、地味な分野の仕事ではありますが、科学技術や産業の進歩はこれらの技術の発展によるところが大きいといわれています。言い換えれば、分析、計測技術の限界があらゆる分野の新しい技術開発を律するといっても過言ではないと思えます。それだけに私共の開発する分析、計測技術は常に最先端を目指さなければなりません。また、システム化、情報化が急速にすすむ中でそれぞれの専門分野にも深く拘わっております。

このように多方面にわたる分析、計測技術の報告雑誌の編集の難しさは、どのようにすれば、より広い分野の方々に継続的に興味をお持ちいただけるかということであると考えております。今後、読者の皆様から忌憚のないご意見や寄稿もいただき、**Readout** が皆様と我々技術者の架け橋となり、将来に渡って、お役に立つ常に新しい技術情報を皆様にお届け出来る小冊子となるよう、努力して行きたいと思っております。

最後に、創刊号の発刊に当たり特別寄稿をいただきました U.C.I. の Samuelsen 先生をはじめ執筆者各位、色々なアドバイスをいただいた関係各位に厚くお礼申し上げます。

株式会社 堀場製作所  
本社/工場  
京都市南区吉祥院宮の東町2 〒601  
☎(075)313-8121

平成 年 月 日

殿

READOUT 編集・発行人  
取締役開発本部長 石田 耕三

### Readout HORIBA Technical Reports 送付のご案内

拝啓 時下ますますご清栄のこととお喜び申し上げます。

平素は格別のお引立てを賜り厚くお礼申し上げます。

さて、このたび弊社では技術誌「**Readout** HORIBA Technical Reports」を創刊する運びとなりました。ここに一部お届けし、末長くご高覧賜りますようお願い申し上げます。

なお、ご多用中誠に恐縮ではございますが、今後の充実のために読者の皆様方のご意見、ご批判などを合せて頂戴できれば幸でございます。

敬具

郵便はがき



6 0 1 - [ ] [ ]

京都市南区吉祥院宮の東町2番地  
株式会社 堀場製作所  
READOUT編集部行



ご氏名：

貴社名：

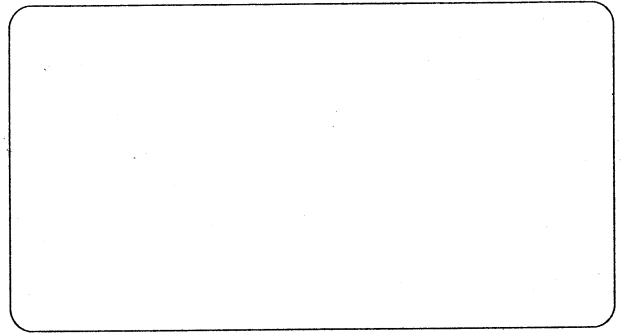
ご所属：

ご住所：〒

TEL

ご意見・ご感想

(ご送付先に変更がございましたら合わせてお書きください)



## 編集後記

平成2年盛夏、万感の思いを込めてやっとReadoutを創刊することができました。

「自前の技術雑誌を」との長年の願いを具体化するための予備調査に着手したのが昨年10月、社内の正式承認を得たのが本年1月でした。

編集委員会と同推進委員会が組織され、技術雑誌としての性格は？ 掲載記事の確保は？ タイトル・装丁は？ 書式・構成は？……など、など、目と口ばかりが回って手は空回りする毎日でした。この間種々のご協力、アドバイスを頂いた社内外の方々、特に事務局の不慣れをカバーしてくれた推進委員の各位に深く感謝します。

創刊号は肩に力ばかりが入り、随所に未熟さの目立つ出来となってしまいました。

今後はねばり強く、着実に、をモットーとしReadoutを育てていく所存です。どうぞよろしくお願い致します。

(編集子)

## Readout 編集委員会

委員長：石田 耕三

副委員長：青海 隆

事務局：伊藤 省二

### ●お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 知的所有権部

電話 (075)313-8121 Fax (075)321-5648

---

# Readout

HORIBA Technical Reports

### No.1〈創刊号〉

1990年7月20日発行

編集・発行人 石田 耕三

発行所 株式会社 堀場製作所

〒601 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

電話 (075)313-8121

印刷・製本 河北印刷株式会社

〒601 京都市南区唐橋門脇町28 電話 (075)691-5121

