

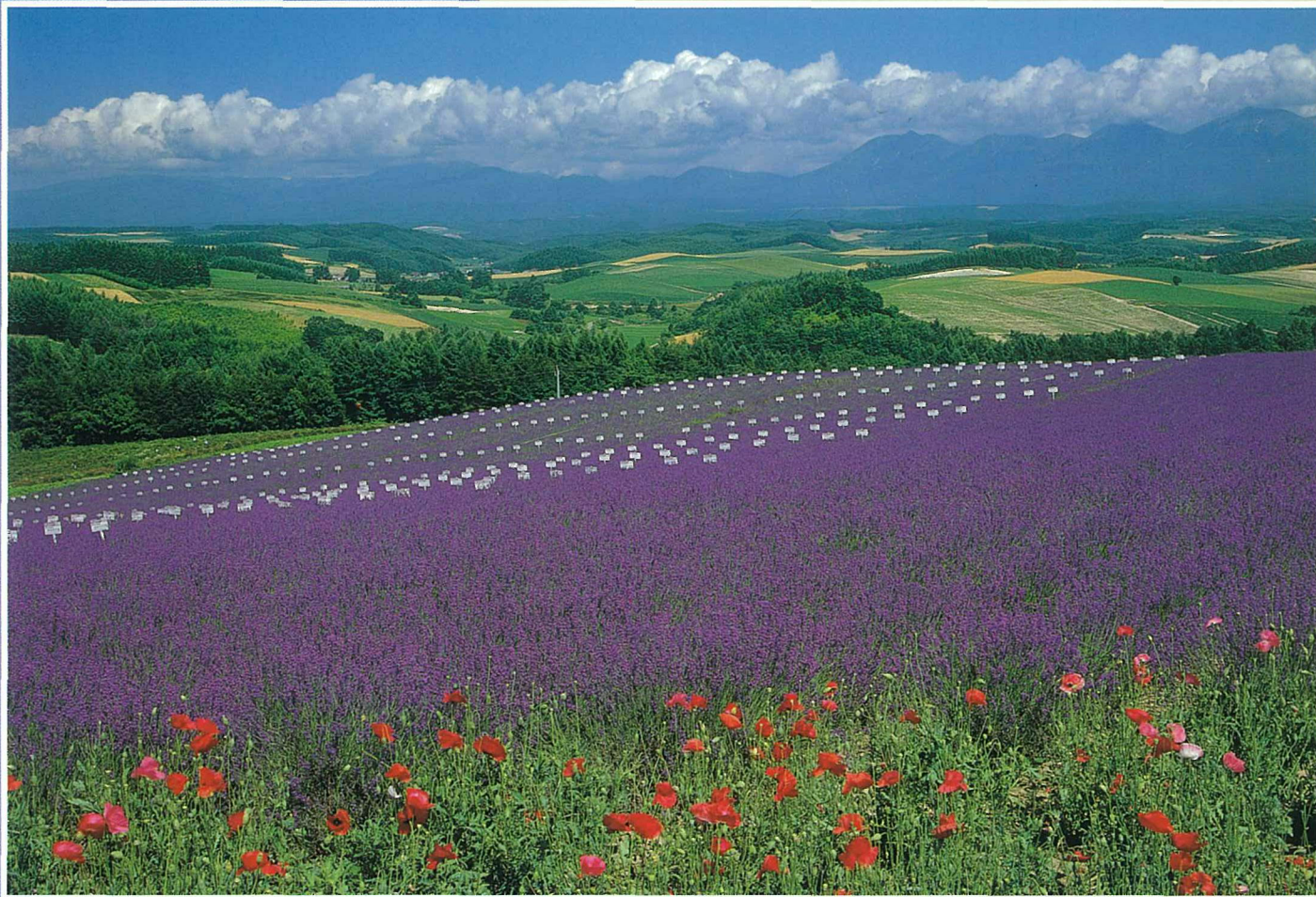
Readout

HORIBA Technical Reports

特集

元素をはかる

July 1992 ■ No.5



HORIBA

○誌名について

誌名“Readout”（リーダウト）には、「当社が創造・育成した技術を、広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。

○表紙写真「夏」

撮影：松井秀雄氏（二科会写真部関西支部所属）
尾根に迫る夏雲、丘陵の緑を背に広がる花々があざやかな対照を作ります。

-
- 巻頭言 自由主義経済の行方 堀場雅夫——3
- 特別寄稿 化学分析の微視化
—ナノ時代に向かって— 池田重良——4
- 元素分析の過去と将来
—鉄鋼業の場合— 佐伯正夫——14
-
- 特集論文 X線マイクロアナリシスから見た惑星構成物質の形成史
北村雅夫・村瀬潤・大堀謙——20
- 鉄鋼中極微量炭素の定量分析 田中清之・伴 弘——29
- 元素分析関連製品の現状と技術課題 細川好則——36
- 蛍光X線硫黄分析計 SLFA-1800 岡田義明——43
- エネルギー分散形軽元素X線検出器 新井重俊・河村隆文——52
- 固体中水素分析装置 EMGA-521/621 林 守伸——57
- 酸素・窒素・水素分析装置の自動化ニーズに向けて 平野彰弘——64
-
- 特別寄稿 分光分析の発達と元素の発見 清水 榮——74
-
- 一般論文 高速・高感度旋光計 SEPA-300 澤田喜行——81
- ◆開発夜話 酸性雨分取器「レインゴランド」誕生記
出合い—試行錯誤—失敗—笑い,そして願い 永井 博——85
- ◇一口メモ 飽和水酸化カルシウム pH 標準液について 武市伸二——90
- 研究施設紹介 多品種少量に 대응するホリバのプリント基板生産ライン 中根正見——91
- ◇知有権メモ ——94
- ◇社外技術発表ダイジェスト ——96
- ◇社外技術発表リスト (1991年11月~1992年4月) ——98
- ◇バックナンバー掲載記事 ——100
-

□Foreword	Toward Greater Economic Freedom in the Manufacturing Process Masao Horiba—————3
□Guest Forum	Strategies to Enhance Micro Fine Serendipity of Chemical Analysis —Aiming at the Nano-age— Shigerou Ikeda—————4 Elemental Analysis in the Steel Industry : Past and Future Masao Saeki—————14
●Feature Articles	Formation History of Planetary Materials Revealed from X-ray Microanalysis Masao Kitamura, Jun Murase, Kenichi Obori—————20 Quantitative Analysis of Trace Carbon in Steel Kiyoyuki Tanaka, Kouichi Ban—————29 Equipment for Elemental Analysis : The State of the Art Yoshinori Hosokawa—————36 Model SLFA-1800 Fluorescent X-ray Analyzer for Sulfur in Oil Yoshiaki Okada—————43 Energy Dispersive Light Element X-ray Detector Shigetoshi Arai, Takafumi Kawamura—————52 Model EMGA-521/621 Hydrogen Analyzer in Solid Samples Morinobu Hayashi—————57 Toward Greater Automation in Oxygen · Nitrogen · Hydrogen Analyzer Akihiro Hirano—————64
□Guest Forum	Development of Spectrochemical Analysis and Discovery of Elements Sakae Shimizu—————74
●Selected Topics	Model SEPA-300 High-Sensitive Polarimeter Yoshiyuki Sawada—————81
◆Episode	Steps in the Development of Acid Rain Sampling Unit “Raingoround” First meeting-trial & error-failure-laughter ; finally a desire Hiroshi Nagai—————85
◇Short Note	Saturated Calcium-Hydroxide pH Standard Solution Shinji Takeichi—————90
●New Facility	Horiba's New Production Line for Printed Circuit Boards:Engineered to Automate Small-Lot, Custom-Designed Jobs Masami Nakane—————91
◇Patents	—————94
◇Technical Reports Digest	—————96
◇Technical Reports List	—————98
◇Articles List of Readout No. 3 and 4	—————100

自由主義経済の行方

Toward Greater Economic Freedom in the Manufacturing Process

20世紀に自由主義経済の果たした役割ははかりしれないものがある。貧困からの脱出、病苦からの解放、自由な生きがいと働きがいを人々に与えてくれた。そしてついに統制経済こそ人間の幸福をもたらす唯一の方式と信じていた社会主義国もあいついで経済の自由化、資本主義化に進み、このままでゆくと今世紀末には全世界が自由主義経済方式になってしまいそうな勢いである。ただ、この方式もその運用によっては大きな欠陥を持っていることを理解せねばならない。

そのきざしはすでに表れつつある。東西問題が解決の方向に進み、社会主義国の解放が始まると同時に南北問題が世界的にクローズアップして来た。人種問題、宗教問題や永年の差別、怨念等、理論では解決できない複雑なからみが、抑圧から解放されると同時に噴出して来た感がある。しかしよく観察すると、これらの多くは経済と深く係わり合いがある。すなわち富の分配の不平等・不満である。

もう一つの大きな欠陥は、地球環境保全問題である。国家の経済力が強化し、活性化すればする程、エネルギーや資源の消費が増加し環境保全に対してはネガティブ要素となる。

もともと自由主義経済とは市場原理によって企業活力を持たすのが基本理論である。互いに切磋琢磨して競争が行われるのはよいことだが、力の差が大きすぎると弱肉強食が進み、富の格差が増大する。すなわち南北問題が進行する。強者になるにはシェアの拡大が必要である。要するに大量生産、大量消費、そして大量廃棄、このパターンは先進国、発展途上国を問わず、環境保全の最大の敵となる。

21世紀に向かって政治、経済のカジ取りは実に難問山積であり、デリケートなコントロールが必要である。各企業は自由主義経済の活力を生かしつつ富の格差の増大を抑え、産業の活力を維持しながら環境破壊の進行を抑える経営が必要となる。少なくとも今までの大量消費の経済は社会に認められなくなる。消費者、企業はともに意識革命が必要となる。特に企業は業種、規模を問わず、今までの売上の増大、シェアの拡大を追うのではなく、自社の独自性、社会性、ユーザーに対する貢献性、環境保全配慮度を価値基準に置き、それを高い付加価値として認められるような商品を提供せねば21世紀に自由主義経済自体の破滅につながるのではないだろうか。



代表取締役会長

堀場 雅夫

医学博士

Masao Horiba, M. D.
Chairman

化学分析の微視化

— ナノ時代に向かって —

Strategies to Enhance Micro Fine Serendipity
of Chemical Analysis — Aiming at the Nano-Age —

1. はじめに

21世紀にあと10年足らずという時代になった。我が国では次世代科学技術とか、先端科学技術とか、あるいは創造科学技術といった言葉が飛びかわされているが、世の中の激しい変動の中で地道な研究活動、技術開発が進められている。20世紀が21世紀に移ったからといって世界が急に変わるわけではないが、20世紀における発展とそれがもたらした歪みを反省しつつ科学の世界では依然として未知なるものへの探検がさらに拍車をかけることであろうし、一方では真の人類の幸福、さらにはこの宇宙のあるべき状態を維持すべく、環境の回復という、逆行にも見える行動を敢えて実行しつつ技術の開発が進展していくことであろう。

自然科学というものは、もともと人類の自然理解の知的欲求によって生まれ、技術はその自然の事物そしてそこから学び取った知識を人類の幸福のために書き換えていくべく発展してきたといわれている。新しく組み立てられた技術はさらに奥深く自然を理解させる手助けとなる。そしてこの自然科学や技術の対象となる事象は常に物質である。物質を意味する英語の matter という言葉はラテン語の母（英語の mother）の同じ語源だそうである。物質はすべての事象の源であると言えよう¹⁾。

物質を理解するためにいくつかの道があるが、最も基本的な行動が分ける行為である。

われわれの科学の研究、技術の開発には必ず分ける行為が伴っている。化学分析から始まって構造解析、物性解析、機能分析、いろいろの状態分析、情報解析—いづれも分ける行為である。そしてこれらの情報をもとに判断が行われ設計、変換、構築といった色々なつくるための行動が実行される。この中で化学分析は物質を構成している化学種を分けるという最も基本的な技術であり、分析化学はその方法論を学び究める学問領域である。

この化学種を分ける行為をさらに分けて見ると大きく二つになる。一つは化学種の形や色、性格、反応性などの違いから識別する。いいかえると、人間の五感を通して分けることである。もう一つは化学種を適当な姿でそれぞれ引き離していく、離別である。前者は物質の有しているいろいろの形のエネルギー状態と関係があるのでエネルギー分析（エネルギーというのは中国語でエネルギーという意味があるという）と名付け、後者を質量分離と呼んで区別したい。

分ける行為を物質中の化学種に働きかけるためには反応子が必要である。化学分析ではこれを試薬と呼んでいる。それは物理試薬と化学試薬に大別することが出来る。物理試薬は物質中の化学種と物理反応を起こし、化学試薬は物質と反応して化学種の変換や修飾をする。

物理試薬は多面的性格を持っている。そして多くの場合その性格を適当に選別したり制御したりすることが技術的に可能である。したがって反応によって相手の化



龍谷大学教授

池田 重良

Shigerou Ikeda, Dr. Sci.

理学博士

大阪大学名誉教授

日本学術会議会員

〈略歴〉

1944年：東北帝国大学理学部卒業

1959年：東北大学理学部助教授

1964年：大阪大学理学部教授

1988年：大阪大学名誉教授

：龍谷大学理工学部教授

〈主要要職、授賞〉

日本学術会議化学研究連絡委員(1978~)

日本分析化学会会長(1987)

日本鉄鋼協会渡辺義介記念賞(1965)

日本分析化学会賞(1978)

日本化学会賞(1987)

〈主な著書〉

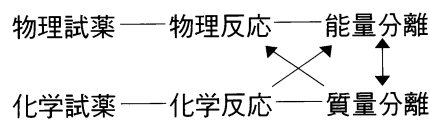
容量分析の応用(共立出版)

炎光・分子吸光分析(共立出版)

光電子分光分析(日刊工業新聞社)

光電子分光およびオージェ電子分光(学会出版センタ)

学種あるいはそれを含む物質に外見上致命的な破壊をもたらすことは多くない。一方、化学試薬は一つ一つが大なり小なり性格が異なる。反応によって自らも、相手も変化する。



化学種分析の手法

これらの試薬の適格な選択とその技術の目的にかなった組立によって物質を構成しその個性・機能を形成する基となっている化学種の固有の性質を抽出し、これによってそれぞれを分ける場合もあるし、また化学種が組み込まれている組織の中の一員としての役割、所謂ホロニックな状態を表現することも出来るようになる。

ここで現代の化学分析に残されている課題そして未来への期待を考えて見たいと思う。多少偏見のあることはお許し願ひ、特に筆者の専門から無機系に偏る点をお許し願ひたい。既に題目自体に微視化という言葉を使わせて頂いたがこれは微量、局小、微細、出来るだけ小さい時間・空間の中でより詳しく物質中の化学種を分ける方向へと言う意味である。

2. 微量化について

物質中の微量成分の分析への要求は年を追って厳しくなって来ている。μg から ng へ、ng から pg へ、pg から fg へ、科学・技術が深まれば深まる程、微視化すればする程、物質中の微量成分の働きの重要性が注目されて来ている訳である。化学分析の対象物の微量化については、2つの異なった考え方がある。一つは出来るだけ微量の試料で分析出来るようにすることであり、もう一つは試料中に存在する微量化学種の分析可能含有量下限を出来るだけ下げるということである。いずれにせよ目標の化学種からの信号の増強と個性化—特性化を行うことである。このためいろいろの物理試薬、化学試薬の開発の研究が進められて来ている。

2.1 物理試薬反応

まず固体試料中の超微量元素を出来るだけ化学的予備操作なく分析することを考えるのは当然である。例えば、現在の物理試薬の中で注目されているのは、電子は別にして、イオン、レーザーおよびシンクロトロン放射(SOR)ではなかろうか。このうちレーザーとSORは光試薬に属する。電子は古くから利用されているが、

これは単に反応試薬としての役割を務めているばかりでなく、物質内での物理反応、化学反応の実際の行動者-立役者-として幅広く活躍をしている。(筆者は、これらの電子の活動すなわち電子励起(遷移)、電子放射、電子移動、電子散乱等の挙動を通して得られる化学分析方法論を電子分析化学的方法論と分類している。)

イオンを反応試薬として用いる分析法は長い歴史をもっているが、高度に進歩した電子工学や精密機械工作技術を背景にイオン分光学は著しい発展を遂げてきた。各種元素分析においても各種有機分子、特に生体高分子などの分析には質量分析はなくてはならないものとなりつつある。しかし超微量化学種の分析のためには方法論の改善がまだまだ必要とされている。例えば2次イオン質量分析(SIMS)においては入射イオンによって放出される元素のイオン化効率の向上を考えなければならぬ。このためレーザーの利用をもつと多角的に進める等のことが考えられている。レーザー光の発生波長の種類の増加や強度の増大によって蛍光反応やラマン散乱光などは、微量化学種の分析に極めて有効に作用して、ますます利用が増加してきている。そして多光子励起や多光子イオン化の諸反応も化学分析の反応としての地位を着実にのばしている。例えば最近、共鳴イオン化法と原子吸光法における試料加熱法を組み合わせる重金属元素の 10^{10} ~ 10^{12} 個の原子数という超微量の分析の実用化への研究が試みられている。レーザーアブレーション、レーザー光熱反応、レーザーブレイクダウン反応³⁾など色々な反応が利用されるようになったが、特にレーザーのもたらす非線形効果はこれからも化学分析の反応として注目されていくことであろう。自由に波長選択の可能なレーザー発生源の出現が現実化すればこの方向の反応はまさに21世紀につながる課題の中の一つであろう。

シンクロトロン放射の有効性は今さら説くまでもないが問題はまだまだその利用に時間的にも空間的にも制限があることである。早くこれが開放されればより身近な反応試薬となって蛍光X線分析をはじめいろいろと利用されることは間違いない。特に蛍光X線分析では微小点分析、3次元分析や生体等の試料-in site(その場)分析等、沢山の可能性を含んでいる。蛍光X線分析は非破壊多元素同時分析法としての典型的な分析法であるが、この応用で我が国で生まれた測定法の全反射蛍光X線分析法は平滑試料台表面上におかれた元素の 10^9 個までもが定量可能な状態に到っている³⁾。ナノオーダーの多元素の同時分析の新しい可能性が生まれたわけである。この他励起状態からの無放射遷移にもとづく放熱反応など、多様な物理反応、物理試薬の出現の中でこのような従来の方法論の見直しによる微量化へと進む温故知新型の研究開発がこれからの方向の一つのあり方であろう。それは一つは試薬自体の改善、選別法の発達、感知能力の増強など種々の技術の進歩によるためであり、もう一つは方法論自体を発想を変えて見直すことによる。多元素同時分析、固体試料の直接分析、2次元、3次元の非破壊分析等を目指す研究がなされている。この場合多角な物理試薬のもっている可能性のうちどの性格によって目標化学種と反応

させるか、どのような反応を化学種内で起こさせるか、その結果の反応生成物をどう捕らえるか、その serendipity が化学分析の微量化に挑む反応分析化学の立場からの研究課題の一方向である。この点においては物理学や物理化学の分野に負うところが多い。われわれは絶えずそれらの学問からいろいろのことをまなびとり、化学分析という立場から反応を選び出すことを怠るわけにはいかない。

2.2 化学試薬反応

化学試薬を用いる反応では分析の対象試料の処理から始まる。したがって試薬からの汚染防止は微量化への前提であることは言うまでもない。地味な、学問以前のことかも知れないが化学分析を行う者にとって何よりも大切なことであろう。

さて、化学反応によって個々の化学種は変換あるいは修飾されることによってそれぞれより性格の異なった状態となり、相互の質量分離の機会を増大したり、物理反応の選択性や反応確率を増大するようになる。これによって極微量化学種の存在を強調するようになる。

化学試薬においても蛍光試薬、吸光試薬、化学発光試薬、触媒反応試薬等合成分析化学の分野でいろいろと新しい反応試薬が研究開発されている。例えばもう古い話になるが芳香族を含むポリアミノカルボン酸はカルシウムイオンの蛍光試薬として画期的な役割を果たしており⁴⁾、またリチウムの試薬として特異的な反応をするものも合成されている。

シリコンウェハの表面の元素分析にフッ酸を気化させて反応させて正確な定量分析をする方法や、BaTiO₃ 中の BaTiO₄ の超微量分析を酢酸に対する溶解速度の差から定量する等、物理反応で手の届かないところに化学反応の手は有効に働く。超微量のアルミニウムは臨床医学の立場から非常に重要視されてきているが、現在の物理試薬では ppb 単位のアルミニウムの分析は難しい。アゾ色素系化合物のアルミニウムの錯体のイオン対生成反応を利用して目視法で計測する化学分析法が提案されている。この場合は、人間の目による選別が最適の知能化した分析システムであるという⁵⁾。このような光吸収反応や蛍光反応の測定には光ファイバー光学系を用いる方法が実用化に入ってきている。これは微量化の他、微小点化にも有効であり、さらにエバネッセント波を利用することによって微視化に進むことが出来る⁶⁾。

化学試薬の固定化はその化学反応に加えて分子の集合体として、あるいは固体としての物理的活性機能を発想する機会をつくる。各種のセンサは化学試薬のエネルギー分離機能（識別機能）を強化したもので、クロマトグラフィーの充填剤は化学試薬の質量分離機能を集積化したものである。個々の試薬分子の集合体の相加的性質の他に末端官能基の性質が変化したり、固定化によって固体特有の連続体としての物性

機能が発現し、新しい化学試薬の反応場が形成される。いいかえると固定化から化学試薬の変身が期待出来る。筆者は12-モリブドリン酸を固定化して水素イオンセンサーに変身させたことがある。化学試薬の固定化にはたくさんの宝物が隠されている。

2.3 生物試薬反応

生体機能は現在の化学種で到達出来ないハイブリッドの集積機能を持っている。いいかえるといくつかの化学種の機能を複合化した形の感受性を有し、またあるものはそれらの協同効果を発揮している。例えばハワイ大学の Rechnitz 教授はハワイ産のカニの髭からアミン化学センサを組み立てている。これによると 10^{-12} モル濃度のトリメチルアミノキッドが抽出できるという。この他パイナップルの芯からアルコールや過酸化水素センサーを考案している。

本年度（1992年）のピッツバーグ分析化学会議で糖蛋白やオリゴ糖等糖鎖工業に関連した分析化学的研究が注目されたという。糖蛋白類の生化学的機能解析に関するものや、糖鎖の糖配列様式分析に関するもの等の発表が行われたようである。後者については日米共同の新しい化学反応を利用した方法論が展開されているという。これはむしろ後で述べる微視化と深い関係があることである⁷⁾。

ng から pg への超微量化を目指す場合、これから化学試薬が活躍するもう一つの場合は濃縮反応場である。液体試料において分析種を収集する場合は勿論の事である。環境分析において水中の有機性炭素の濃縮が分析のネックになっているという。物理反応分析でしばしば経験するのはいわゆるマトリックスの干渉である。それは単に信号が重なるといった相加的な効果ばかりでなく、エネルギーの励起や吸収などの相乗的効果が大きく作用することが考えられる。前濃縮や前質量分離は微量化の道をつくるにどうしても必要となる過程である。水酸化インジウム、ジルコニウム、二酸化マンガン等が共沈用によく用いられたが、界面活性試薬の利用は液の分離濃縮に非常に有効であると東北大学の四ツ柳教授からうかがっている。これによってアルミニウムイオンの 10^{-15} モルレベルを濃縮している。固体のマトリックス分離法のもう一つの方法として考えられるのは高濃度の主成分を揮散法で除去する方法であろう。これも温故知新の部に入る話ではあるが。

3. 微視化について

最近外国の分析化学専門誌の中に、大気中の炭素成分含有物中で遊離単体炭素を分けて定量し、その構造等に分類すべきであるという提案が出ている。いずれラジ

カル濃度も分析するようになるかも知れない。こうなると携帯用の高性能ラマン分光計や ESR 分析器がもっと有用になることであろう。希土類磁石を用いた ESR 装置などが日常の化学分析の分野にも登場してこよう。

微視化ということはよりきめ細かく、詳しくということであるが、その中味は多種多様である。化学分析の微視化というのは物質中の元素や分子種の種類や量を分析するのに止まらず、それらの存在状態をも明らかにすることではなかろうか。あるいは逆に存在状態の違いによってそれぞれの化学種をさらに詳しく特性づけて分けることではなかろうか。

物質の組成を分析しただけでは不十分で、分子種単位から分子集合体あるいは晶質の違いで分ける努力がなされており、逆に元素も同位体に分けたり化合状態で区別しようとしている。分子種では官能基の種類やその構造的配置、あるいは電子状態などを分析することによって化学種の機能性を特徴づけ、個性を明らかにすることが出来る。単にこのような化学種自身の内部状態(事情)だけでなく、巨視的な実空間の中での占有位置の分析、いかえると、いわゆる局所的分析も状態分析の一つである。そして局所分析の一つが表面分析といわれたり、あるいは微小点分析と呼ばれたりしているものである。

現代の化学分析の特長は、超微量化学種の検知、定量の方向に限りない行進をつづけながらも、他方ですべての点で微視化へのベクトルが向いていっていることであろう。そして、物理試薬や化学試薬の選択も、またそれらによって起こる反応についても、その反応生成物—すなわち信号のとり方にも新しい感覚、意識で動いているのではなかろうか。

核磁気共鳴吸収分析や赤外線吸収分析、ラマン散乱分光、そして各種の X 線分析法や電子分光法は元素や分子種の同定、定量ばかりでなく、さらに電子状態や構造の差異を明らかにし、分離する分析法として活躍している。その物理的反応の試薬を発生する励起起源や反応生成物から出る信号抽出の方法論の選び方の発展によって分析の微視化と微量化が同時に進んでいるのが実状である。微視化には化学分離—質量分離—も当然活躍しており、分離反応の選び方、化学試薬の選び方、さらに反応場の選び方そのものが微視的であるが故に異性体や立体構造の違い、あるいは分子間の弱い相互作用の差で化学種を分離することが出来、これによって分かれた化学種の状態別分離が行われていることになる。

時代は自ら微視的化学分析の時代に移って来ている。

分析の微視化のために新しい現象—反応を求めることも絶えず行われながらも、これからは既存の事象を見直しその中に隠されていたものを新しい技術の導入によって見出し、そこから新しい方法論が生まれてくるのではないだろうか。要はわれわれ自身の意識の微視化である。

不活性ガス融解法による金属中の非金属元素の分析でも連続昇温測定法によって

表面酸化層や、非金属化合物の示差分析を可能にし、化学結合に関する状態の分析が可能となるであろう。これは熱分解ガスクロマトグラフィーや昇温脱離表面分析法と同様に元素あるいは分子種についての微視的分析法として生まれ変わるに違いない。

〈分析種〉	〈微視量単位〉	〈微視対象〉	〈化学分析〉
元素	unit 1	組成 { 種 量	元素分析, 分子分析
分子	mili 10 ⁻³		集合体分析
官能基	micro 10 ⁻⁶	状態 { 形, 大きさ 構造, 色	晶形体分析, 構造分析
元素集合体	nano 10 ⁻⁹		電子状態分析 (現場分析)
分子集合体	pico 10 ⁻¹²	占有場 { 空間的 時間的	局所分析 (1次元(点))
	femto 10 ⁻¹⁵		(2次元(表面))
	etto 10 ⁻¹⁸		(3次元)
	zepto 10 ⁻²¹		時間分解分析
			反応中間体分析

微視的化学分析の内容

元素や分子種の実験の目的で行った方法論も得られる情報解析の仕方によって、性質の異なる微視的な方法をもったものとなってくる。微視化のために他の学問分野にかかわるような理論的背景が必要になるならば、その理解に努力し、微視的化学分析の立場に立って有用な部分を変換していく能力を備えなければならない。X線は、SORをはじめこの物理試薬の発生を強化する技術の発達もあって、いろいろの化学分析の方法論を生み出しており、古くから利用されているがこれからもいろいろと活躍する分析試薬の一つであろう。

このX線を用いて筆者は溶存金属イオン水和状態の分析を試みたことがある。すなわち金属イオンによるX線吸収の微細構造を解析することによって金属イオンを囲む、最近接水分子の分析を試みた。その結果、いくつかの金属イオンについては明確な解析結果を得ることが出来たが、別な金属イオンでは定量的な知見が得られなかった。物理化学的立場からは水和構造のゆらぎが大きいためと説明がついて済むことかも知れないが、未知の物質の分析をする化学分析をする立場からは理由が分っただけでは不十分で、出来るだけ広く分析が可能となるように新しく修正された方法論を究めていかねばならない。この問題の解決には分析化学を越えた研究が必要であろう。このような場合こそ、学域を越えて解決に努力するのが分析化学者の態度であろう。

表面や界面は物体の相の極限の場の一つである。表面あるいは界面に局在している化学種に関する知識はそれらの極限の場における物体の機能性を知る上で有用である。

表面の分析には古くはエレクトログラフィーやサルファプリントに見られるような化学分析も行われていたが、現代では衆知のように電磁波および荷電粒子をプローブ、すなわち試薬として用いる物理反応が著しく発達している。特に元素分析の方法論は著しく、しかも多様に発展して来た。ここでもこれから微視化が進むことであろう。ペニングイオン化電子分光法は表面第一層の分子を分析しその電子の配向分布を教えてくれる⁸⁾。そこから表面分子核種の配向も推定される方法である。質量分析法も固体表面分子種の分析への利用がのびている。赤外反射やラマン散乱分析による表面状態分析も装置の改善とあわせて実用化してくるであろう。X線光電子分光も直径 $2\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の小面積測定が出来るようになり微視化の方向へ次々に脱皮しているのが現状である⁹⁾。微視化の極限とも言えるべき走査形トンネル電子顕微鏡や原子間力顕微鏡は、表面原子像の解析に画期的な方法論として出現したが、また他のいろいろの分野に方法論的な面で刺激を与えている。電子トンネル電子電流の解析によって仕事関数やいろいろの因子がより微視的に解明され、さらに新しいトンネル電子分光分析法を生むであろうと期待されている。現に仕事関数分析も微視化分析の新しい手法として登場して来ている。そこで筆者が以前研究した非弾性電子トンネル分光法¹⁰⁾との組み合わせで分子振動を得る極微量状態分析の方法論を組み立てることが出来ないかと密かに考えている。

界面における第一層の分子種の状態分析に非線形分光光学が応用されて来ている。この方法には第2高調波分析および和周波数分析といわれるレーザー光を用いる方法がある。強力で波長を連続的に変化出来るレーザー光が得られれば、界面の第一化学層の動的挙動も分析することが出来よう¹¹⁾。その意味において自由電子レーザーは次世代につながる大いに期待することの出来る物理試薬といえよう。

4. システム化について

物質を分ける手段として我々はエネルギー分離と質量分離の2つの道があるが、化学反応によって化学修飾したり、化学変換を行った上で物理反応を試みても分けることが不十分あるいは困難な場合には、質量分離によって化学種を任意の単位に分別し孤立化させる。これはまた純粋な化学種単品を手に入れるという自然科学の究極の望みの一つにつながる。ここでの分ける行為は技術的な響が強いが、物と物、化学種と化学種の間にあるいろいろの相互作用を断ちきって分かれさせるにはその相互作用を理解していなければならない。ここでは微量化、微視化で得たいろいろの知識や技術が、そして他の学問分野の知識の相加的、相乗的集積化が行われ、プロセスシステムが組立てられなければならない。ここでは同種の化学種同士の相互作用が同居している他種のものとの相互作用より強くなるような場をつくったり、化学種

の通り道をより魅力的な場を設定して、それぞれの化学種との相互作用に差をつける等の工夫が極めて微視的に行わなければならない。また化学種の一つ一つをもらさず見つけ、これを数えることの出来る能力を持ったエネルギー分離試薬を用意する必要がある。(これから質量分離とエネルギー分離の複合化システムがますます発展していく方向である。)

場の設定には化学種の存在する場の化学環境因子(溶媒相)や通路の化学環境因子(固定化化学相)等に加え、種々の物理環境因子(熱、遠心力、重力、電場、磁場、圧力場等)を選択しこれらの協同効果の新しい様式を発見していき、分析法の複合化を深めていく未来構想を画いても間違いはなかろう。つい、最近クロマトグラフィーの固定化化学相に酸化チタンが登場して活躍し始めている¹²⁾。蒸着法による無機機能膜の合成が発達しているがエネルギー分離試薬の合成の立場からも注目に値する。既存の分離システムとして臨界状態化学環境場や分子径細孔管場などこれらも微量化、微視化、微細化システムの場合での応用が広がっていくことだろう。

複合化は実分析の場では化学分析の自動化、実験室のロボット化を進め化学計測システムのオンライン化、プロセス化を促進させるようになるであろう。そしてここに微細加工技術の導入・応用によって装置システム自体の微小化が促進されることになるだろう。

5. 知能化について

極微量元素分析、分子分析から微視的分析へと分析のナノ秒化は物質のナノ化から情報のナノ化へと進んできている。物質信号の内容をより高度に解析するためにフーリエ変換や相関分析、フラクタル解析などのデータ処理技術が導入され、これによって今まで見捨てられていた信号のもっていた内容が生きかえり、新しい分析の方法論が生みだされた例は少なくない。パターン認識や最大エントロピー法の情報処理は信号をより微視化している。構造解析や電子状態解析は常に理論との対話が必要である。

そしてこれからエネルギー分析、質量分析の結果蓄積されたデータを背景に与えられた分析試料、分析の対象に応じて分析法を設計し、実験条件を組立てるシステム、そして又得られた信号を処理し最終的に判断の機能をもついわゆるエキスパートシステム構築が進むことであろう。

さらにインテリジェントシステム(ニューロコンピューター)のように新しい問題に取り組んで自己回復・自己組織的に全く新しい分析の方法論を、組立てながら解析を行っていくシステムの構築へと化学分析の知能化は次世代へと継承されて次第に土台のしつかりした多機能のものへと成長していくことを望んで止まない。

6. おわりに

表題の副題として「ナノ秒時代に向けて」とつけたが、化学分析の分野ではナノレベルの化学種の分析は次第に常識化して来ているので、今さらと思われる方もあ
るであろう。しかし未だ我々はミリ、マイクロの世界からナノを特別視していないだ
ろうか、ナノの世界というのは周囲がすべてナノオーダーであって、それが常識一
普通の世界ということである。そこではナノ $\times 10^{-3} \sim 10^{-6}$ といった処への探求が行わ
れるのではないだろうか、微量化についても、微視化についても。そのときあの“ミ
クロの決死隊”は“ナノの決死隊”いやそれより小さい名をつけて物質の中を駆け
めぐるようになることであろう。

参考文献

- 1) 菅 宏, “自然のしくみ—化学の眼” 大阪大学理学部化学教室教育研究会編, 化学同人(1987)254
- 2) T.Kitamori et al., Jpn. Appl. Phys., 28, 1195-1198 (1988)
- 3) T.Taniguchi et al., Appl. X-ray Anal. 39th Internatl. Denver Conf. (1990)39
- 4) R.Y. Tsien, Biochem., 19, 2396 (1992)
- 5) E.Kaneko, H. Tanno and T. Yotsuyanagi; Mikrochim. Acta (1988) III, 333-340
- 6) C. Pirand, E. Maranie, G. Wylangrowski, J. Wilkinson, K. ÓDwyer, D.J. Schiffrin, Anal. Chem. 64, 651 (1992)
- 7) Chemical and Engineering News, March 23, 37 (1992)
- 8) 原田義也, 大野公一, 化学の領域, 37, 85 (1983)
- 9) P. Coxon, S. Krizek, M. Humpherson, I.R.M. Wadell; J. Electron Spectr. and Rel. Phen. 52, 821 (1990)
- 10) H. Monjushiro, K. Murata, S. Ikeda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 957 (1985)
- 11) 小谷, 表面科学, 10, 901 (1989)
- 12) M. Kawahara, H. Nakamura, T. Nakajima; Anal. Sci. 5, 485 (1989)

Strategies to Enhance Micro Fine Serendipity of Chemical Analysis — Aiming at the Nano-Age —

Modern concept of chemical analysis of materials is described in terms of energy separation and mass separation, under the auspice of various kinds of physical reagents and chemical reagents. And strategies for solving problems of the way to the ultra-micro and fine characteristic chemical analysis are discussed, for the coming age of nano science and technology.

元素分析の過去と将来

— 鉄鋼業の場合 —

Elemental Analysis in the Steel Industry : Past and Future

はじめに

「元素分析」という用語には何やら古いイメージがあり、新しい発展はあまり期待できそうもないと誤解されているようだ。はたしてそうであろうか？

分析化学の役割は目的に対応した物質のキャラクタリゼーションであり¹⁾、すなわち物質の物性を推測できるようにするため、その組成と構造とを求める手法を開発し、それらに関する総合的な情報を提供することである。組成情報としては元素(主成分、不純物)の定性定量情報はじめ、元素間の結合状態、化合物集合状態、マクロやミクロの二次元・三次元的分布状態や時間的変化、表面・界面状態など多様な情報が必要となる。

これまで、ニーズの多様化に応じて分析化学もすばらしい発展をとげてきた。その具体例として日本鉄鋼業における分析技術の推移を述べ、さらに分析化学の大きな流れも視野に入れながら、元素分析の今後の方向について考えてみたい。

1. 日本鉄鋼業における分析技術

1950年(昭和25年)以降の日本鉄鋼業の発展を10年区分で、戦後の復興期、高度成長期、成熟期および変革期に分け、さらに次の四つの視点、すなわち、鉄鋼業の技術課題、分析分野での技術課題、その技術向上に役立つ周辺技術の発展、そしてそれらの結果としての分析技術の流れから見たものであり、これらを表にしめす²⁾。

鉄鋼業の技術課題については細木繁郎氏の特別講演³⁾に要約されるように、外国からの導入技術の消化、生産性の向上、環境・省エネルギー、製品の高級化・多様化、弾力的生産体制と新規分野への進出であり、これらに対応して分析分野での技術課題が設定されてきた。一方で周辺技術の発展で特筆すべきはエレクトロニクスの進歩とコンピュータの普及、分光技術、真空技術、電子ビームやプラズマ技術の発展があり、分析技術者の研究開発や実用化がこれらと相まって数多くの成果を生み、日本鉄鋼業の発展に貢献してきた。たとえば、1950年代の迅速吸光光度分析、60年代の転炉操業での発光分析、70年代の環境問題では極微量分析、また鋼塊の連続鑄造の拡大や80年代の自動車用鋼板の高級化では表面分析や微細構造解析などがあげられる。

1970年以降では日本鉄鋼業の設備や技術レベルは世界トップとなり、分析技術でも機器分析の高性能化、システム化において世界をリードするようになった。この例として発光分析におけるパルス分布測定法、製鋼分析室の無人化や化学分析の自動化がある。80年代は工業化社会から情報化社会への変革期となり、鉄鋼各社も新素材・エレクトロニクスなど新規分野への事業拡大に努め、ppbオーダーの極微量



新日本製鐵株式会社
技術開発本部 参与

佐伯正夫

Masao Saeki

日本鉄鋼協会共同研究会製鉄分析部会長
鉄鋼標準試料委員会委員長
ISO/TC17/SC1(鉄鋼分析)常任議長

〈略歴〉

1959年：東京大学工学部応用化学科卒業
1959年：富士製鉄株式会社入社 広畑製鉄所勤務
1972年：新日本製鐵広畑製鉄所分析課長
1980年：同基礎研究所分析研究室副部長
1983年：同第一技術研究所分析研究センター所長
1991年：同技術開発本部参与

〈研究分野〉

鉄鋼材料等の分析・解析全般、
発光分光分析や溶鋼直接分析の
研究開発

〈趣味〉

ゴルフ、囲碁・将棋、映画鑑賞

分析や原子尺度での表面および微細構造解析で先進他業界に短期間で追いつき、これら技術を活用する社外分析事業でも総合的分析・解析技術力を高く評価されるようになった。

2. 情報科学としての分析化学

分析化学をその生いたちから現在までを概観する上で鎌田東大名誉教授のご考察が参考になる⁴⁾。分析化学の大系づけは19世紀後半に物質の構成要素を元素というパターンで整理し、約90個の元素とそれらの組み合わせによって物質を記述する基礎ができ、この過程で物質の化学的分離法がすばらしい発展をとげたことに始まった。次いで20世紀に入り元素の原子モデルによるパターン化がされ、それらに基づいて分光法など機器分析法が始まった。そこでは元素そのものを物質分離することなく、それらが持つ性質であるスペクトルなどを信号として利用し、その存在を認識する間接的方法のスタートであり、1950年代以降の開花を待つことになる。

この間、元素の組み合わせで同一物質にみえても全く異なる機能を持つ物質が存在することが明らかになり、単なる組み合わせでなく、元素の配列、結晶、異性体、分子の集合状態などの概念によるパターン認識も必要となり、一方で量子論を基礎とした結晶や分子構造理論も進展し、1960年代からはエレクトロニクス、真空技術やコンピュータの進歩、普及に支えられて、機器分析は百花繚乱の時代に入る。

現在では、ppt オーダーの極微量分析、最表面層の解析、原子尺度での結晶構造解析、ナノ秒オーダーの短時間現象の解析、三次元 CT-NMR、DNA 解析による生命現象の解明、など極限に近い解析技術が実現しつつあり、これらの成果は社会の進歩に大きく寄与した。

今後もこの延長線上での分析技術の発展も期待されるが、一方ではこれまでの反省からホロニクスの概念が取り上げられつつある。つまり、あまりにも小さな要素に分けすぎた情報からは、それらをいくら積み上げても元の全体像は得られないことがある(単なる要素の総和で説明できず不連続的な質の変化を伴う)。金属材料の例では、強度などの特性は原子一個一個では発現せず、数百から数千個のオーダーではじめて発現する。そのメソスコピックレベルの最小単位を見極め、そこでの特性と組成、構造との関係を明確にする必要が提起されている。情報化時代は“物質”を物体(情報のキャリアー)と性質(情報)の二面から考える時代となり、分析化学は情報科学の一分野としてさらに重要となる。

	1950(S25)	1960(S35)	1970(S45)	1980(S55)
日本鉄鋼業の発展段階 研究の流れ	復興期 プロセス研究	高度成長期 製品研究	成熟期 プロセス研究	変革期 製品研究
日本鉄鋼業の技術課題 ()は分析分野の技術課題	導入技術の消化, 吸収 (介在物分析, 機器分析) 操業の安定 (迅速化学分析)	新製品開発 (析出物分析) 生産性向上, 合理化, 品質 管理 (迅速機器分析, 精度向上)	環境問題 (環境分析) 省エネルギー, 省力 (CC 中心偏析, 組織制御)	高級化, 多様化 (微細析出相分析, 表面分析 および微細構造解析) 弾力的生産体制 (分析システム, オンライン 分析) 新規分野 (対象拡大, 極微量分析, 社 外分析)
周辺技術の発展, 普及	真空管 トランジスター 光電管 真空分光器 RI 利用	IC コンピューター利用 回折格子型分光結晶 電子(イオン)ビーム利用, プラズマ利用	LSI マイクロコンピューター 高真空技術 電子分光技術 EDX	画像処理 光ファイバー ロボット利用, SOR 利用
分析・解析技術の流れ	化学分析の確立	機器分析の導入	化学分析の迅速, 高精度, 高感度, 多様化 機器分析の高性能, システム化 高度解析機器の導入, 活用 キャラクタリゼーションの概念 対象の拡大	
元素分析技術 高感度分析	吸光光度分析 放射化分析	鋼中ガス分析, 原子吸光	HF-IR, FL-AAS, ICP 発光 分析 改良 NEDA 法 ガラスビード法, パルス分 布測定法 めっきオンライン分析, 吸 光分析自動化	クリーンルーム, ICP(GD) 質量分析 高エネ発光法 現場分析, 時間分解法 製鋼分析室無人化, オンラ イン分析
迅速分析	滴定分析, 吸光光度分析	真空型発光分析, 蛍光 X 線 分析		
省力, オンライン分析				
状態, 局所分析・解析技術 介在物, 析出物 表面, 界面 微細構造 結晶構造	酸溶解分離, ハロゲン有機 溶媒分離 (酸化物) 電顕 X 線回析	定電位電解分離(非水溶媒) (炭化物) EPMA 電界イオン顕 走査電顕 応力, 集合組織 NMR, ガスクロマトグラフ	新フィルター (硫化物) (窒化物) XPS, AES, SIMS, メスパウワー 超高圧電顕, 分析電顕, AP-FIM 三次元極点図 HP-LC, GC-MS, FT-NMR レーザーラマン, FT-IR	SPEED 法 分析電顕+AES (析出物) (金属間化合物) GDS, CMA 高分解能電顕 STM EXAFS
有機分子構造	元素分析 質量・赤外分光分析			

表 技術的課題と分析技術の変遷
Trends of Technical Problems and Analytical Techniques

3. 元素分析の将来と課題

前章までに述べたことで元素分析がこれまでに発展し、広く社会に役立ってきたが今後その内容をかなり変える、あるいは変えざるをえない状況にあることもご理解いただけたかもしれない。この章では鉄鋼業(金属製造業の例として)における元素分析の将来と技術的課題を述べることにする。

(1) 分析対象の明確化

鉄鋼製品も従来とは様相が変わり、有機物との複合材料、表面機能性材料などいろいろな複合機能鋼材がふえる傾向にある。それに伴ない分析目的によっては、その対象を、数百トンの全体、最表面の酸化層、最表面から数 μm までの深さ方向の元素分布、複合材料の接合界面、あるいはスクラップのような混合物の平均組成などに選ぶことも考えられ、与えられた試料を漫然と分析するのではなく、目的に最適の対象を明確にすることがまず重要となる。

(2) 高感度 高精度化

製品の高品質化によりppmレベル以下の不純物(硫黄、水素、ホウ素)や高純度金属中の極微量非金属元素(酸素、窒素、炭素)の定量が問題となることが多くなり、また試料を特定の局所から微量とり分析する目的のためにも高感度化は必須となる。次世代材料の一つである金属間化合物の分析では主成分の化学量論比組成を有効数字3桁まで求める高精度化も必要となる。さらに、操業管理分析ではこれらを1ないし2分以内に分析できるようにしなければならない。

(3) 知能化

今後ますます分析対象が複雑となり、また熟練した分析者の確保がむづかしくなると分析作業遂行が困難をきたすことが予想される。この対策として装置自身が分析対象に最適な条件を見つけ出す装置の知能化や、センサとその出力信号の演算処理回路を一体化したスマートセンサなどの開発が必要となる。他の例ではX線マイクロアナライザの二次元情報やX線結晶情報などの組み合わせにより鋼材中非金属介在物のパターン認識ができるような知能化も必要となろう。

(4) センサ化

製造プロセスの複雑化とプロセス間の直結連続化が進み、これに伴い各段階での操業管理をより厳格に行うことが要請され、オンライン直接分析の必要性を高める。現場に設置する分析装置としては精度もさることながら、小型・安価で操作が簡単、安全性・耐久性にすぐれた知能化センサなどの開発がのぞまれる。

(5) 高度情報化

情報科学の一分野である元素分析も今後は情報の量、質、種類などが急激に増加し、そのシステム化が望まれる。たとえば金属材料も単なる工業材料として工業的利用だけを考えるのではなく、社会的利用も視点に入れると生命科学に関連する元素分析情報も必要とされるようになったり、また物質やその状態をパターンで認識する(人の知覚に近づける)工夫が必要となる

物質の機能発現機構の解明やその実用化においては、機能発現の最小単位での物性値とそこでの組成、構造情報との関係を明らかにする研究が必要で材料研究者との共同作業が望まれる。

(6) 国際標準化

国際貿易の拡大、地球環境の保全、新技術の普及によるアメニティの増大など、国際交流は飛躍的に増加する気運にある。「見る、測る」の基本技術である分析の国際標準化活動(ISO)はそのテンポを一層速める必要がある。このためには諸外国の情勢をよく知り、長期展望に基づく基本戦略を持って、タイムリーな発信と地道な努力により主体的に行動しなければならない(鉄鋼分析では日本が指導的役割を果たしている)。

ISO活動の中で特に注目すべきはISO 9000シリーズ(製品の品質保証)⁵⁾であり、これを支える試験分析値の品質保証ガイドラインが制定され、各々の分析室が管理方針、分析者教育、装置、分析法などの管理を確実に実行することにより、適格な分析所としての認定を受けることを要請されるようになる。日本としてもこのために国の体制、認定機関の設立、実施などの準備が必要となるが、分析値の信頼性向上や地位向上に役立つと思われる。

おわりに

元素分析は百数十年の歴史を持ち、社会に大きな貢献をしてきたが、今後も基盤技術の一つとして従来の延長線上で発展していく部分と、情報化社会の中で内容を変えながら新しい展開を期待される部分とがあり、我々はこれら二つの部分をうまく調和させながら魅力的な新元素分析時代を切り拓いて行きたい。

参考文献

- 1) 鎌田 仁編“最新の鉄鋼状態分析”アグネ(1979)p2-5.
- 2) 佐伯正夫“鉄鋼分析の展望”鉄と鋼, Vol.77, No.11, p1734-1740(1991).
- 3) 細木繁郎“日本鉄鋼業と研究開発”鉄と鋼, Vol.75, No.12, p2139-2145(1989).
- 4) 鎌田 仁“わが歩んだ分析化学の道”ぶんせき, 1992, No.3, p224-229(1992).
- 5) 久米 均監修“品質保証の国際規格-ISO規格の対訳と解説-”日本規格協会(1988).

Elemental Analysis in the Steel Industry : Past and Future

This report will use examples from the Japanese steel industry to look at the role and development of elemental analysis, in the sense of actually measuring the elements. Also considered here will be the future of this technology from the point of view of analytical chemistry considered as part of the field of information sciences.

The steel industry of Japan began to make significant progress in the technology of elemental analysis in the 1950s. The 1960s and 1970s, primarily as the result of instrumental analysis, saw spectacular developments in the field that contributed greatly to the expansion of the steel industry. The 1980s have ushered in another period of technological revolution, notably increasing the importance of elemental analysis, with both the refinement of elemental analysis data and an increasing variety of materials that can be handled.

We can expect that directions taken by elemental analysis in the future will be largely dictated by the needs of our increasingly information-dependent society. As a result, elemental analysis technology will require the development of equipment with sensors and functions ever more diversified, sensitive, and accurate. In the future, as activities in the field are enhanced by cooperation with other branches of science and technology --- and as the field as a whole takes on a more global perspective --- we can look forward to a new era of elemental analysis technology.

X線マイクロアナリシスから見た惑星構成物質の形成史

Formation History of Planetary Materials Revealed
from X-ray Microanalysis

北村 雅夫*・村瀬 潤・大堀 謙一

Masao Kitamura, Jun Murase, Kenichi Obori

要旨

X線マイクロアナリシス(X-ray microanalysis : XMA)は、試料に細く絞った電子線を照射して、発生した特性X線により微小領域の元素分析を行う分析手法で、電子線マイクロアナリシス(electron probe microanalysis : EPMA)とも呼ばれる。X線マイクロアナリシスは、太陽系の惑星の構成物質が形成された過程を物質科学的に解明する研究において重要な役割を果たしている。ここでは、結晶の成長や溶解の過程に関する知見から、X線マッピングにより観察できる鉱物内の化学組成の不均一性がどのように解釈され、鉱物の経てきた履歴の情報を引き出されてきたかを示す事例として、隕石、火山岩などの研究を紹介する。

Abstract

X-ray microanalysis (XMA), which is also called electron-probe microanalysis, is a method of carrying out element analysis in a submicroscopic scale using the characteristic X-rays generated from the specimen surface by the irradiation of a focused electron beam. XMA has been applied to the study of the formation process of planetary materials or minerals in terms of materials science. This paper introduces an X-ray mapping method of XMA to observe the chemical inhomogeneities in minerals from a meteorite and igneous rocks induced by growth and/or dissolution processes, and also describes how the formation history of the minerals was interpreted from the inhomogeneities.

1. はじめに

我々の住む地球や太陽系の他の惑星、そしてそれらを構成している物質がどのような進化過程を経て形成されてきたかを知ることは、単に地球・惑星科学者の興味の対象だけではなく、今後の地球をとりまく環境がどのように変化していくかを知る上でも重要である。

* 京都大学理学部助教授

惑星の進化を研究するにはいくつかの立場がある。たとえば、原始太陽系星

雲からどのような過程で形成されたかを力学的な立場からシミュレートする研究が行われている。一方、惑星を構成している物質(鉱物)に残された履歴に関する情報を読み取って、その鉱物を含んでいた惑星の進化過程を実証的に明らかにしようという物質科学的研究もある。この惑星の考古学とも言うべき研究は、惑星科学にとって重要でかつ不可欠の研究方法である。最近の物質科学の分野における研究方法や分析機器の急速な進展とあいまって、惑星物質の研究が大きく進展しており、重要性が一段と増してきている。

研究対象としている鉱物が均質であれば、むしろ形成過程についての情報は限られたものになる。一方、鉱物の形成期やその後の履歴を反映した組織は、多くの情報をもたらすことになる。多くの鉱物は多種の元素を含んでいるため、内部に残された化学組成の変動を知ることによって多くの情報を得ることができる。また、後で述べるように、化学組成から鉱物の形成温度を知ることが可能であるため、鉱物の化学組成とその変動を精度良く分析することが重要となる。

物質内の化学組成やその変動を研究するにはいくつかの方法がある。その中でも、物質に電子線を照射した時に発生する特性X線を用いて分析するX線マイクロアナリシスは、微小領域の化学組成の絶対値を知り、さらに濃度の空間変化を知るためには、有用である。この方法では、ほとんど非破壊で多くの元素についての情報を得ることが可能であるとともに、光学顕微鏡用に作製した岩石薄片で化学分析が行えるなどの長所をもつ。ここでは、X線マイクロアナリシスを用いて行われている惑星物質の研究の一端を紹介するとともに、マイクロアナリシスの果している役割について述べよう。

2. X線マイクロアナリシス

2.1 原理

物質に電子線を照射すると、電子と原子との相互作用により元素に固有のエネルギーをもった特性X線が発生する。物質から放出される特性X線のエネルギーを計測することにより、物質に含まれる元素の同定ができ、特性X線の放出量を計測することにより元素の濃度を知ることができる。

特性X線を計測するためには試料から発生したX線をエネルギー(波長)別に分光する必要がある。波長分散法では、分光結晶へのX線の入射角度に応じて特定の波長のX線だけが反射する現象(Bragg反射)を利用する。エネルギー分散法はシリコン(Si)素子にX線が入射するとX線のエネルギーに比例した電荷が生成されることを利用している。

本稿で紹介する分析はシリコン検出器を用いたエネルギー分散形X線マイクロアナリシスである。エネルギー分散法の最大の特長は、多元素同時分析が容易という点である。最近では、X線マイクロアナリシスは走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡にシリコン検出器を取り付けて行われることが多い。図1に走査型電子顕微鏡に組み合わせたエネルギー分散形X線マイクロアナライザーを示す。

ここで紹介する分析は、走査型電子顕微鏡を用いたものである。分析の空間分解能は、走査型電子顕微鏡に組み合わせた場合は μm オーダーである。透過型電子顕微鏡で分析する場合には、数10nm以下の空間分解能での分析が可能となるが、薄膜試料を作成するための前処理に特殊な技術を要する。走査型電子顕微鏡の場合には、バルク試料で分析が可能のため、試料の前処理が容易であ

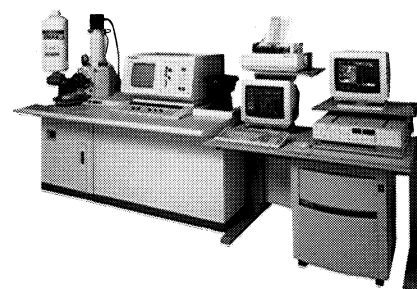


図1 エネルギー分散形X線マイクロアナライザー(EMAX-5770)、走査型電子顕微鏡(日立製S-2400)に装着
Energy-dispersive X-ray microanalyzer (Horiba : EMAX-5770) installed on scanning electron microscope(Hitachi : S-2400).

る。さらに、光学顕微鏡用に作成した試料がそのまま分析できるため、光学顕微鏡で観察した岩石の組織と分析位置との対応付けが容易であるという長所がある。

2.2. デジタルマッピング

電子線を走査しながらX線を計測することにより、試料中の元素の2次元分布を得ることができる。図2はエネルギー分散形X線マイクロアナライザーを使ったデジタルマッピング装置の構成である。

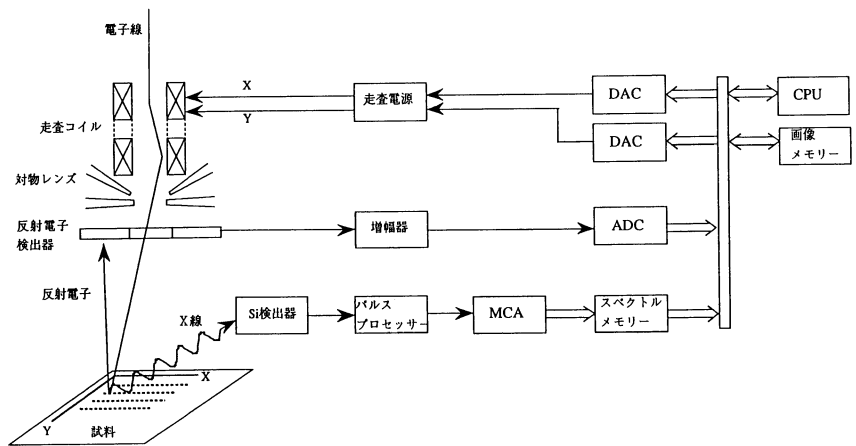


図2 エネルギー分散形X線マイクロアナリシスによるデジタルマッピング装置構成
Configuration of digital-mapping equipment using energy-dispersive X-ray microanalyzer

X線マイクロアナライザーから走査型電子顕微鏡の電子線の照射位置をデジタル・アナログ変換器(digital to analog converter : DAC)により制御し、10～数100ミリ秒間走査を停止する。その間に検出器に達した一つ一つのX線は波高値がエネルギーに比例した電気パルスに変換される。マルチチャンネル波高分析器(multi channel pulse height analyzer : MCA)は個々のパルス波高値をデジタル化し、波高値に対応するデータメモリのアドレス(チャンネル)にパルスの個数が記録され、X線のエネルギースペクトルが形成される。エネルギースペクトルから着目している元素に対応する特性X線の個数を積算し、X線像の輝度として画像メモリに送る。このように、電子線の照射位置をX方向、Y方向に順次変えて行くことにより、画像メモリに元素の分布を表すデジタル画像が得られる。

また、走査型電子顕微鏡の2次電子や反射電子検出器の信号をアナログ・デジタル変換器(analog to digital converter : ADC)により取り込むことにより2次電子、反射電子の像も得られる。

エネルギー分散形X線マイクロアナリシスのデジタルマッピングは同時多元素分析の特長を活かすことができる。また、デジタル画像が得られるため、コンピュータによる各種のデータ処理が可能となる。図3にコンドルールと呼ばれる隕石の包含物のデジタルマッピングの例を示す。

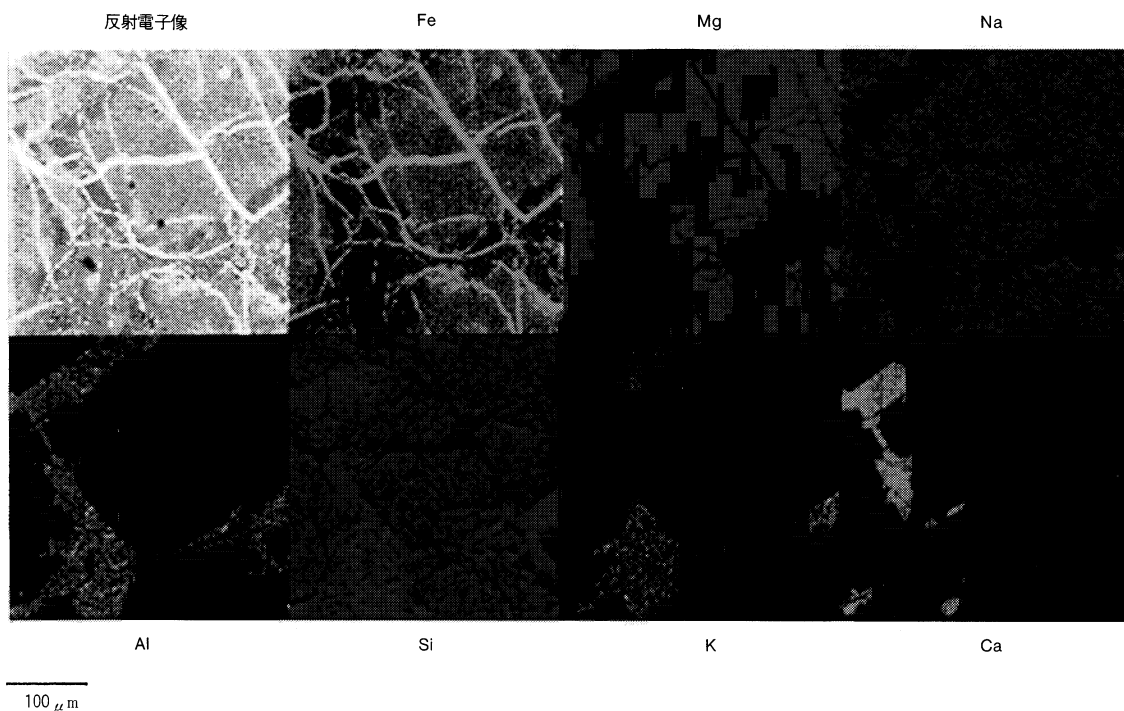


図3 エネルギー分散形X線マイクロアナライザーによるマッピング例
試料：コンドルール
Digital X-ray map of a chondrule with an energy-dispersive X-ray microanalyzer

3. 惑星物質の元素分析と形成史

岩石を構成する元素は親石元素とよばれる。惑星を構成する岩石の平均的な化学組成では、主要な親石元素はマグネシウム (Mg)、シリコン (Si)、酸素 (O) などである。ナトリウム (Na)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca) の存在量はそれらの1割程度である。これら以外の親石元素は、さらに1桁以上少ない。これらの元素からなる鉱物のほとんどが珪酸塩鉱物と呼ばれる珪素を含んだ酸化物である。とくに、地球の地殻や上部マントルでは、かんらん石 ((Mg, Fe)₂SiO₄)、輝石 ((Mg, Fe, Ca)SiO₃)、斜長石 (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈) などの珪酸塩鉱物が主要なものである。

これらの鉱物はその化学組成式が示すように、珪素以外の元素として2種類以上の元素を含んでいる。たとえば、かんらん石では Mg²⁺イオンと Fe²⁺イオンをまるで溶液のように入れ換えることが可能であるため、このような結晶は固溶体結晶と呼ばれている。したがって、主要な珪酸塩鉱物のほとんどが固溶体結晶と言える。

かんらん石の模式的な相平衡図を図4に示した。この図から分かるように、共存する結晶と液体は、違った化学組成を持つ。したがって、固溶体結晶が成長したり溶解したりする時、結晶内で元素の拡散が遅いと化学組成の不均一が形成される。このような結晶内に残された化学組成変化から逆に成長や溶解過程があったことを知る事ができるわけである。さらに、多くの他の現象によっても化学組成の変動が形成される。ここでは、X線マイクロアナリシスによる化学組成変動の分析から、①隕石中の鉱物の形成過程、②地下深部での鉱物の熱履歴、そして③マグマ中での鉱物の結晶化作用、について行なった研究を紹介する。

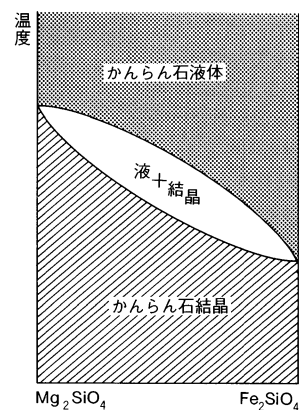


図4 かんらん石の相平衡図(模式図)
Schematic phase diagram of olivine

3.1 コンドルールの形成史

地球や月の岩石のうち、現在最も古いと考えられている岩石は約38億年前に形成されたものである。太陽系の形成はさらに古く約46億年前と考えられている。したがって、地球や月の岩石から、太陽系創世期での惑星形成に関する情報を引き出すことはできない。一方、地球外物質である隕石の多くは太陽系創世期の年齢をもつ。さらに、コンドライトと呼ばれる隕石は、最も原始的な岩石であると考えられている。このようなことから、古代エジプト文字の解読の鍵を与えた文字盤をもじって、コンドライトは太陽系の創世期を解明するための「ロゼッタ・ストーン」と呼ばれることもある。

コンドライトは、一般に、鉱物とガラスとからなるコンドルールと呼ばれる球体を含む。コンドルールはその組織から、珪酸塩溶融体が急冷して出来たものであると考えられている。隕石の成因を知る上で、なぜコンドルールが一度溶融したのかが最も重要な問題の一つである。たとえば、地球上では珪酸塩鉱物を加熱すると容易に溶融体が得られるが、これは1気圧下での現象である。原始太陽系では、地球上のような「高圧状態」が定常的には存在しないと考えられており、液体相が存在したこと自身が問題となるわけである。溶融の原因と共に、どのような状態の物質が溶融したのかが問題となる。すなわち、コンドルールの前駆物質が、ガスであったのか固体であったのかという問題である。

図5(A)に、コンドルールの偏光顕微鏡写真を示す。このコンドルールは、数個のかんらん石結晶とそれらの間を埋めるガラスからなっている。このかんらん石結晶は、包有物を多く含んだコアとそれを取り巻いたクリアーなリムからなっている。この結晶のX線マッピング(図5(B))からわかるように、コアとリムはFe/Mg比が異なっている。さらにX線の線分析により詳細にみると、コアからリムへとFe/Mg比が減少するが、リムから結晶端へはFe/Mg比が増加する(図5(C))。

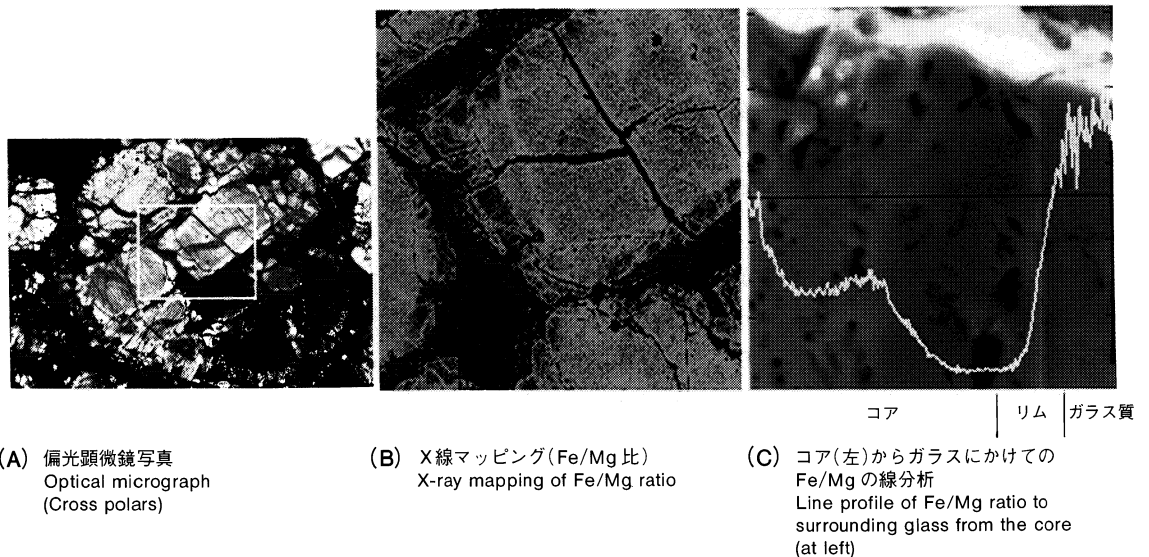


図5 コンドルール
Chondrule

まず、結晶端に向かってのFe/Mg比の増加を解釈してみよう。かんらん石の相平衡図(図4)からわかるように、結晶にくらべ液体はよりFe成分に富み、Mg成分に乏しい。その結果、結晶化が進むと、結晶内部から液体との界面へとFe/Mg比が増加する組成分布が残されることになる。実際、かんらん石の結晶端に接したガラスにはFe/Mg比が高くなっていることが、図5(C)から

読み取れる。したがって、リム部から結晶端にかけては、結晶を取り巻く溶融体(現在はガラス)から結晶化したものであると結論づけできる。

一方、固溶体結晶が溶融するとき、結晶化とは反対の濃度変化をもつ組成分布が、拡散により結晶内に形成される。すなわち、結晶内部から溶けている界面へとFe成分が減少し、Mg成分が増加することになる。リムからマントルにかけてのFe/Mg比の減少は、このような溶融過程で形成されたものである。また、コアの大量の包有物も、溶融時の温度上昇や酸素分圧の変化によってコアから析出したものであると解釈できる。

これらのことから、このコンドルールでは、かんらん石結晶の一部が溶融し、その後ガラスができる程度の比較的速い速度で冷却され、この冷却にともなってかんらん石が再成長したものであると結論できる。この結果、コンドルールの前駆物質として、すくなくとも現在見られるコアより大きなかんらん石結晶が存在したことがわかる。このようにして、隕石成因論にとって最も重要な問題の一つがX線マイクロアナリシスによって解決されてきたのである。

コンドルールの前駆物質の溶融の原因も、さらに研究することで明らかになってきている。コンドルール中の溶け残ったコア部分を透過型電子顕微鏡によって観察すると、コア部分はマントル部より有意に高い転位密度をもつ。このことは、マントル部の成長以前に大きな変形が起こったことを意味しており、最も可能性のあるプロセスとして衝撃圧縮がある。したがって、コンドルールの溶融が衝撃溶融によるものであると考えられる。さらに、最近衝撃圧縮による再現実験からもこの説が支持されている。このように、原始太陽系で起こった物質進化が、次第に明らかになりつつある。

3.2 地下深部の岩石の熱履歴

鉱物の化学組成から地球の内部での温度を計測する手法がよく用いられる。低温ではお互いの成分をほとんど含まない鉱物のペアでも、温度が上昇するとエントロピーを増大させるために相互の成分を含むようになることがある。

図6に、輝石を例にとってその相平衡図を模式的に示した。Mgに富む輝石もCaに富む輝石も温度の上昇と共にその固溶領域が拡大している。このように、共存する鉱物の化学組成が温度とともにどのように変化するかを実験的に決定しておく、天然の鉱物ペアの化学組成から、それら鉱物が何度で平衡に達していたかを知ることができる。このような温度計は、地質温度計と呼ばれている。

さらに、図6のような相関係をもつ鉱物ペアが高温下で形成された後、温度が低下した場合を考えよう。鉱物間の元素の拡散が十分に行われる場合には、鉱物ペアは各々の固溶体成分を交換し、低温で平衡な化学組成となるであろう。一方、結晶粒のサイズほどの距離にわたって元素の拡散が行われない場合、結晶内に固溶体成分を減らすため、相手側の鉱物を析出する。この現象は離溶現象と呼ばれている。固溶体成分を減少させる時、鉱物間の元素の交換反応によるか、離溶によるかは、元素の拡散距離ひいてはその時の温度に依存することになる。

地球内部の構造がどのように進化し、どのような状態にあるのかを知るためには、地下深部から由来した岩石を研究することが重要である。日本列島の地下深部から由来した岩石は、おもに日本海側に噴出した火山岩のマグマの上昇中に捕獲されて地表に上昇してきたものである。

秋田県の一の目潟に産する捕獲岩も地下深部から由来したものである。この

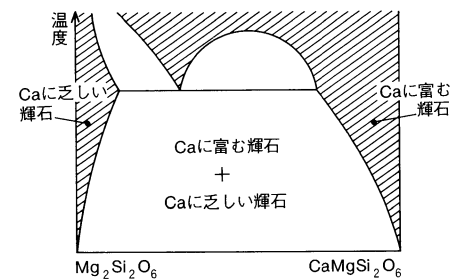


図6 輝石の相平衡図(模式図)
Schematic phase diagram of pyroxene

捕獲岩は、主に、かんらん石や輝石からなっている。Caに乏しい輝石の偏光顕微鏡写真とX線マッピングを図7に示した。この輝石は、結晶中央部にCaに富む輝石を離溶相として含んでいる。また、図の左端にあるCaに富む輝石の小さな結晶粒と接している。結晶の中心部に離溶相の密度が高く結晶端では低いことから、Ca濃度が全体としては結晶端に向かって減少していることがわかる。

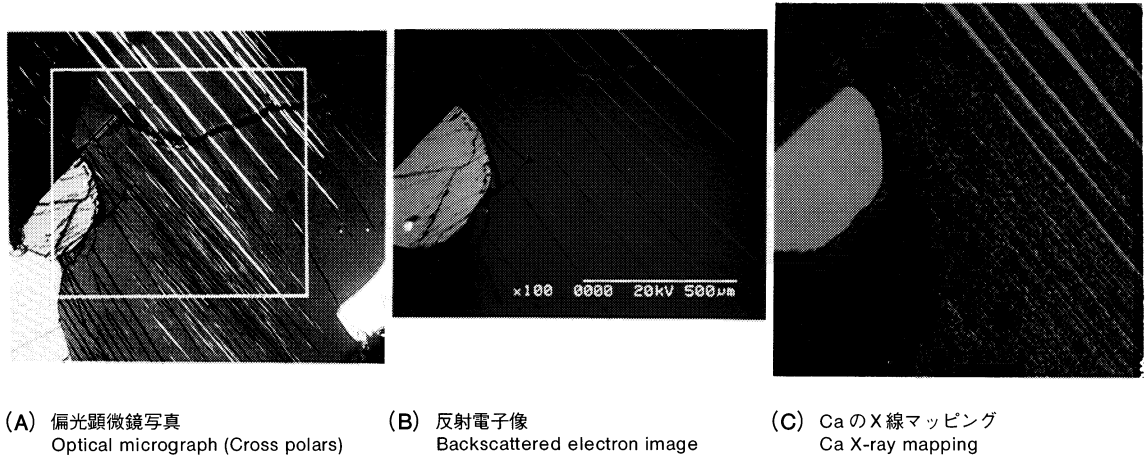


図7 一の目潟の捕獲岩
Ichinomegata xenolith

このCaに富む離溶相は、輝石の結晶化の後、温度が低下したために離溶して形成されたものである。この時、結晶端では、Caに富む輝石と接しているため、交換反応が行われ、Ca成分が減少したと考えられる。このCaに富む輝石と接している領域での化学組成から、その共存温度を見積ると800℃程度となる。これは、上部マントルでも比較的浅い場所のできごとであると考えられる。

さらに、透過型電子顕微鏡を用いて詳細にこの離溶組織を観察すると、Caに乏しい輝石中への再溶解による、わずかな離溶相変化が観察できる。これは、温度の低下による離溶の後に、再加熱したことを示している。分析電子顕微鏡によるX線マイクロアナリシスによって分析した離溶相とその周りの化学組成から再加熱温度を見積ると約1000℃となる。この温度での再加熱は、マントルに貫入したマグマによって引き起こされたものであると考えられる。このような熱履歴を経た後、この岩石は火山岩のマグマに捕獲され、急速に地表にもたらされたものである。以上のように、一かけらの鉱物に残された化学組成の変動とそのマイクロアナリシスから、その鉱物の経てきた履歴と共に、地球内部の温度を知ることが可能である。このような、地下深部の岩石の熱履歴の研究から、現在では地下深部の進化がかなりの程度理解されるようになってきている。

3.3 マグマ中での結晶化過程

地球内部で岩石が部分熔融して形成されたマグマが、地表に噴出することは、よく知られた現象である。マグマが地表に運ばれるまでに、ある程度冷却され斑晶とよばれる、比較的大きな結晶が晶出する。この斑晶には化学的な不均一

性が残されている場合が多く、マグマ内での結晶化の過程やマグマの熱的な履歴を知ることができる。

最近、噴出して話題となっている、雲仙の火山岩にも複数の種類の斑晶が含まれている。これらの斑晶のうち、最も顕著な化学的不均一性を示すものが長石である。その長石の反射電子線像と対応するX線マッピングを図8に示した。

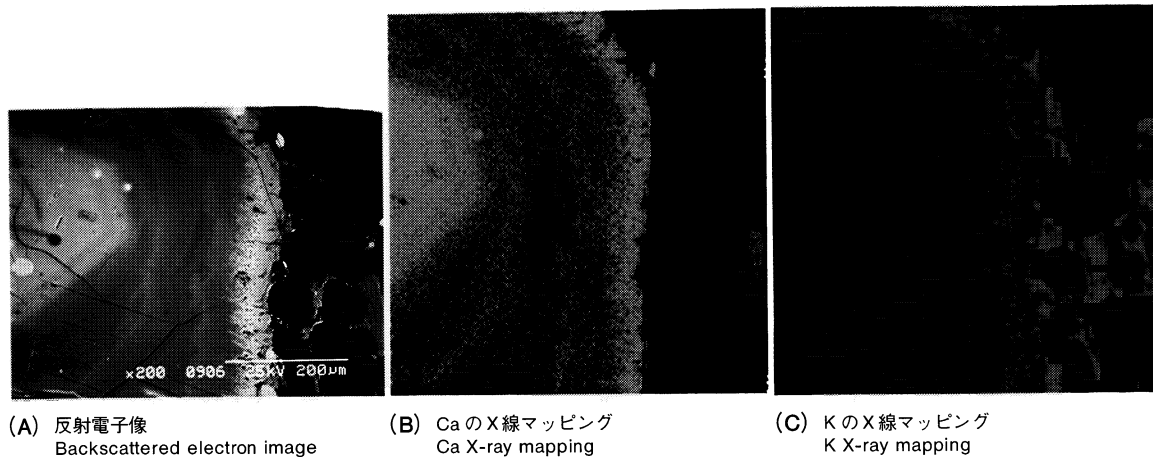


図8 雲仙火山岩石中の斑晶(長石)
Phenocryst of feldspar in lava from Unzen (Japan)

これらの図からわかるように、結晶の中心部は灰長石成分($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)に富み、結晶周辺部では曹長石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)成分に富む。さらに、結晶端近くで灰長石成分が再び増加する組成変化が現れている。一方、マグマはこのような斜長石を晶出して、Kなどのアルカリ成分に富んだものとなっていく。

斜長石はマグマの温度では、灰長石・曹長石成分からなる広い固溶体領域を形成し、図4と同様の相平衡図を持っており、灰長石の融点の方が高い。したがって、この斜長石成分の一連の変化は、マグマの冷却にともなって、結晶の晶出時に形成されたものである。結晶端近傍での灰長石成分の増加は、そのすぐ内側の溶解した組織にともなって起きていることから、より高温で、それ以前のマグマと少し異なった化学組成を持った、新しいマグマの供給によって引き起こされたものであると解釈できる。

このような結晶中心部から結晶端への大きな組成変動に重なって、曹長石成分の多い領域(写真の中央部)には、複雑な化学組成の変動と、曲線的な成長界面をもつ部分が見られる。このような高い空間周波数を持った組成変動は、火山岩の斜長石ではよく知られたものであり、比較的成長速度の速いときに起こる現象であるが、その原因は現在までわかっていない。成長界面が曲面的であるのも、成長速度の速いときの特徴である。いずれにしても、この複雑な組織は、急速な結晶成長によるものである。

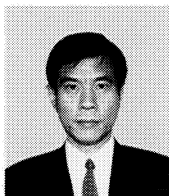
マグマの冷却や再供給といった地下深部で起こる現象を、鉱物に残された化学的不均一性から解明するためには、まだまだ多くの研究を行う必要がある。しかしながら、地下深部でのマグマの挙動は、人類とくに日本人の社会生活にとって関係の深いものであり、今後の研究に期待するものが大きいといえよう。

4. まとめ

X線マイクロアナリシスの惑星物質の物質科学的研究への応用例として、鉱

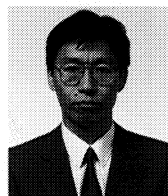
物内の化学組成変動から、結晶の成長や溶解過程の履歴の情報が得られることを示した。

X線マイクロアナリシスの対象はほとんどあらゆる固体におよび、目的も研究開発から品質管理と広範囲で利用されるようになった。ほとんどの読者は惑星物質の研究とは縁がないと思われるが、分析業務の合間に太陽系や、地球の歴史に思いを馳せて頂ければ幸いである。



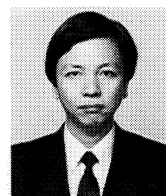
京大物理学部助教授
北村雅夫

Masao Kitamura, Dr. Sci.
理学博士



村瀬 潤
Jun Murase

営業本部分析センター 課長
1949年6月20日生
大阪大学
基礎工学部物性物理工学科卒業



大堀謙一
Kenichi Obori

生産本部科学計測開発部 係長
1955年6月7日生
京都大学大学院修士課程
工学研究科原子核工学修了

鉄鋼中極微量炭素の定量分析

Quantitative Analysis of Trace Carbon in Steel

田中 清之*・伴 弘一

Kiyoyuki Tanaka, Kouichi Ban

要旨

最近鉄鋼業界では高級鋼材の開発にともなって、不純物元素を極微量まで低減し管理する技術が要求されている。炭素についても、鉄鋼中の10mass ppm以下の極微量を正確かつ迅速に定量する分析技術が求められている。現在、鉄鋼中の炭素分析については燃焼-赤外線吸収法が日常の管理分析に広く使われている。この分析法において試料中の炭素の抽出に、電気抵抗加熱方式と高周波誘導加熱方式の二方式がある。本稿ではこの二方式の特徴と、極微量炭素定量にあたって、とくに試料の表面付着炭素の問題をいかに解決したかを中心に述べる。

Abstract

In recent years, the steel industry has begun to develop extremely high-quality materials. This has resulted in increasing demands for improved technology for reducing and controlling the trace elements that remain as impurities in steel samples. In particular, the industry needs analytical technology that can provide fast, accurate quantitative analysis of trace carbon in steel, down to very low concentration as below 10 mass ppm. At present, the most commonly used method to analyze the carbon content in steel is the combustion/infrared absorption method. With this method, two types of furnaces are used for the extraction of carbon from the sample : the high-frequency induction furnace and the electrical resistance furnace. This paper discusses the properties of these two types of furnaces as they apply to trace amounts of carbon, and in particular to problems arising from carbon adhering to the surface of the sample material.

1. はじめに

最近の鉄鋼精錬技術の進歩は、不純物元素を極めて微量まで低減・制御することが可能となり、高級鋼材の製造・供給に道を開いている。たとえば、自動車用鋼材では、深絞り性改善の要求がさらに厳しくなり、鉄鋼中炭素の一層の低減化に向けて、mass ppmレベルの極微量炭素の正確かつ迅速な分析法が必要となっている。

現在、鉄鋼中の微量炭素の分析法としては、導電率法、電量法、赤外線吸収

* 日新製鋼株式会社鉄鋼研究所

法がJIS¹⁾に規定されているが、いずれも炭素含有量10mass ppm以上の試料を対象としたものとなっている。さらに低濃度の極微量炭素を分析するためには、ブランク値の低減、助燃剤の選択、分析試料の調整方法などが重要な課題となってくる。とくに、猪熊²⁾、針間矢³⁾、吉森^{4,5,6)}、鞍掛¹¹⁾らは、試料の表面に付着している炭素が、分析誤差の要因として極めて重要であると指摘している。

本稿では、燃焼-赤外線吸収法による極微量炭素分析装置の原理と特徴の紹介にあわせ、分析精度をどのようにして高めているかについて報告する。

2. 極微量炭素分析装置の概要

燃焼-赤外線吸収法による鉄鋼中極微量炭素分析装置の概要を図1に示す。まず、燃焼用酸素ガスを、精製器により酸素ガス中の炭素を完全に取り除いてから、燃焼炉に送る。分析試料を所定の助燃剤とともに加熱炉で酸素気流中で燃焼させ、試料中の炭素を二酸化炭素(CO₂)および一酸化炭素(CO)に、水素は水(H₂O)にそれぞれ変える。このうちH₂Oを除湿器(アンヒドロン)で吸収・除去した後に、CO₂、COおよびO₂を非分散形赤外線検出器に送る。検出器の出力は、マイクロコンピュータによってキャリアガス流量、CO₂濃度、CO₂積算重量などを演算し、mass ppmまたはmass %として表示される。

固体中炭素分析装置は、試料の燃焼方法により、電気抵抗加熱方式と高周波誘導加熱方式とに分けられる。表1に堀場製作所の極微量炭素分析装置(EMIA-Uシリーズ)の仕様を示す。

分析装置	EMIA-U511	EMIA-U521
分析範囲	0~0.02mass%	
試料重量	標準1.0g	
分析精度	$\sigma_{n-1} \leq 0.5 \text{ mass ppm}$	$\sigma_{n-1} \leq 1 \text{ mass ppm}$
	信頼性の高い標準試料または当社推奨試料・試薬による ポット、るつぼは空焼処理を実施	
感度(最小読取)	0.01 mass ppm	
分析時間	通常30~60秒(燃焼開始後)	
加熱炉	電気抵抗炉 (400~1450°Cで任意 設定可能)	高周波誘導加熱炉 (周波数 : 18MHz 陽極出力 : 2300W)

表1 極微量炭素分析装置の仕様
Specifications for Models EMIA-U511 & EMIA-U521 trace carbon analyzers

加熱方式	電気抵抗加熱方式	高周波誘導加熱方式
燃焼温度	温度設定可能。試料挿入時は低いが、以後比較的安定	試料、助燃剤および燃焼過程で変化
均熱長	○	△
助燃剤量	△	△
ダスト発生	○	△
分析時間	○	○
前処理	必要なし	必要
自動化	△	○

表2 高周波誘導加熱方式と電気抵抗加熱方式の特徴
Comparison of high-frequency induction furnace and electrical resistance furnace

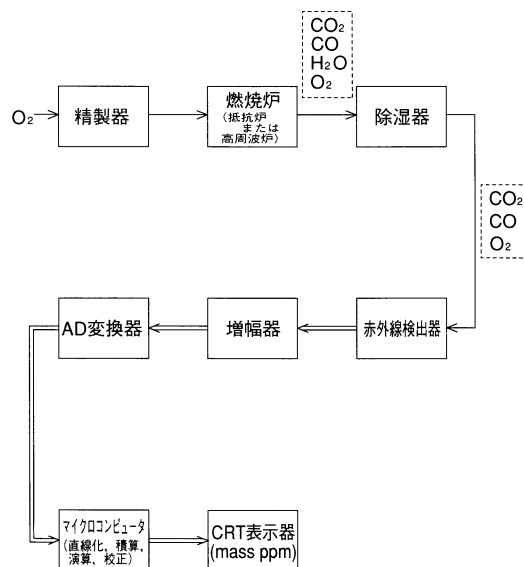


図1 鉄鋼中微量炭素分析装置の構成
Analytical process for measuring trace carbon in steel

3. 抵抗炉と高周波炉の特徴

鉄鋼中の炭素を燃焼して抽出する過程では、助燃剤の選択や分析試料の調整方法だけではなく、分析作業の態様も重要な因子となる。表2に電気抵抗加熱方式(以後抵抗炉)と高周波誘導加熱方式(以後高周波炉)の特徴をまとめた。

3.1 燃焼温度

抵抗炉では400~1450℃の範囲で任意の温度に設定することができるが、高周波炉では任意設定は困難である。図2に各燃焼方式による試料温度の変化を示す。

抵抗炉では、試料と助燃剤を磁製ボートにのせ燃焼管所定温度に設定した燃焼管内に挿入すると、最初はゆっくりと昇温し、燃焼開始温度に到達(約20秒後)すると、燃焼熱が加わり急激に昇温する。一方、高周波炉では、試料と助燃剤が直接加熱され、通電開始後5秒前後で急激に燃焼を開始する。なお、両方式の燃焼パターンの相違は、後述するように、試料表面の付着炭素の分析に重要な関わりをもってくる。

3.2 加熱炉の均熱長

高周波炉では、試料および助燃剤の高周波誘導を受けた部分だけが高温になっているため、資料の一部が燃焼しない(未燃試料)うちに加熱系外に飛散した場合には、分析値が低く、かつばらつきが大きくなる傾向がある。一方、抵抗炉では、図3に示すように、一定の高温領域(均熱長)が100mmと長いので、未燃試料の飛散の影響は少なく、分析値が安定になる。

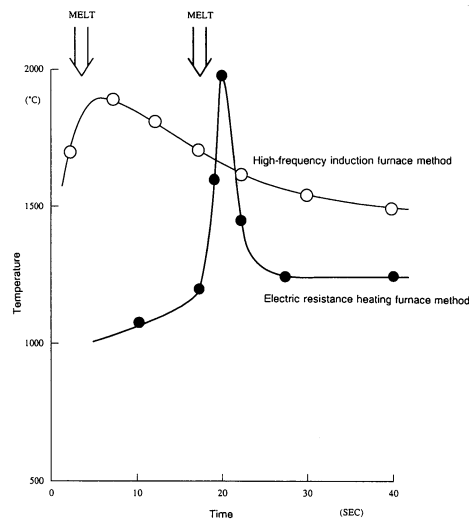


図2 加熱燃焼時の試料温度の変化
Change in temperature of the sample during heating-combustion

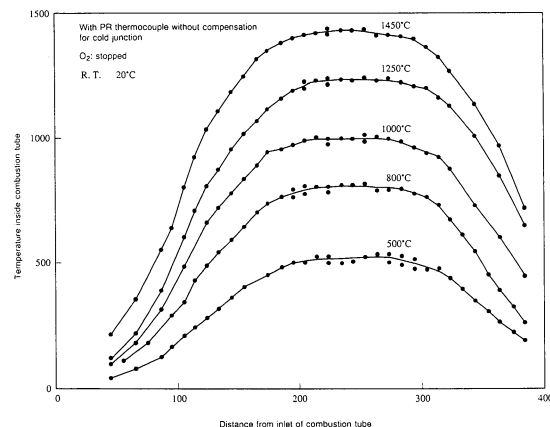


図3 EMIA-U511の燃焼管内部の温度分布
Heat distribution inside the EMIA-U511 combustion tube

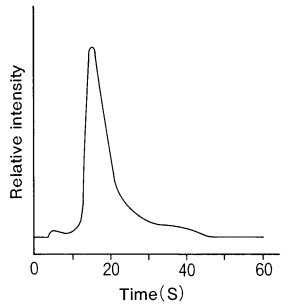
3.3 助燃剤

鉄鋼試料の助燃剤としては、抵抗炉では通常スズ(Sn)や銅(Cu)が使われるが、Cuはボートから流れ出しやすいため、Snの方が良いといわれている。³⁾

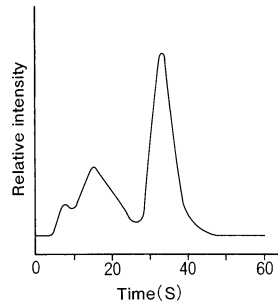
一方、高周波炉では、通常タングステン(W)、Sn、Cuが使われているが、Wの場合には生成するFe-W合金中に炭素が微量残留するために、極微量炭素分析では、400~600℃で前処理したCuを用いることが多い。^{3,7)}

3.4 ダストの発生

抵抗炉は、緩やかに加熱し、また飛散の原因となるWを助燃剤としないため、燃焼時のダストの発生が少ない。したがって、燃焼し抽出されたガスがこのダストに吸着されることは少なく、安定した分析値が得られる。



(A)高周波炉
High-frequency induction furnace



(B)抵抗炉
Electrical resistance furnace

図4 燃焼方式による抽出パターンの違い
Differences in extraction pattern by the heating-combustion method

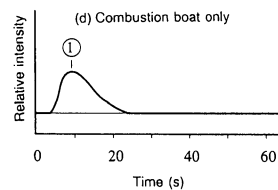
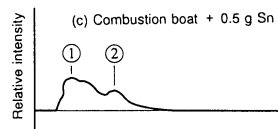
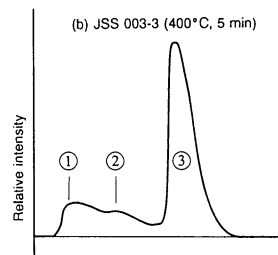
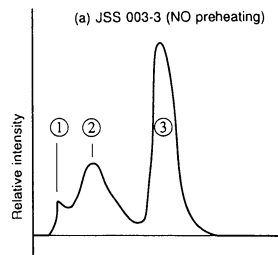


図5 鉄鋼標準試料の抽出パターン
(EMIA-U511)¹¹⁾
Extraction patterns obtained by the EMIA-U511 for standard steel samples

3.5 試料の前処理

極微量炭素分析においては、試料や助燃剤の表面に付着した炭素が、分析値の正確さや再現性に影響を及ぼす。高周波炉では、前述したように一気に昇温するために、図4(A)に示すように付着炭素と内部炭素とがほとんど一体となって抽出される。このため、正確な分析値を得るためには、試料の前処理を行い付着炭素を取り除いておく必要がある。

一方、抵抗炉では、図4(B)に示すように、炭素の抽出パターンは2つの大きなピークを持ち、これらのピークを分離することにより、特別の前処理をしなくても試料中の炭素を選択的に分析することができる。なお、ピーク分離機能については次章で詳しく述べる。

鉄鋼中極微量炭素の標準的な分析条件を表3にまとめた。

	抵抗炉	高周波炉
試料容器	磁製ボート (1250℃にて空焼)	磁製のつぼ (1000℃にて空焼)
試料	1 g	1 g (400℃, 10分焼成)
助燃剤	粒状 Sn 0.5g	粒状 Cu 0.5g (600℃, 10分焼成)
加熱	1250℃,	電力印加 30秒
積算	60秒	50秒

表3 鉄鋼中極微量炭素の標準的な分析条件
Standard analytical conditions for measuring trace carbon in steel

4. 微量炭素分析

鉄鋼中の微量炭素を精度よく分析するためには試料の形状や取り扱いが大変重要になる。とくに、試料の表面に付着した炭素や試料の大きさの影響をどのように取り除くかが大きな課題となっている。

4.1 鉄鋼中炭素と表面付着炭素の分別測定

猪熊²⁾、市岡¹²⁾らは、鉄鋼試料を1200℃で燃焼させる前に、あらかじめ400～430℃で加熱処理することにより、試料表面の付着炭素と試料に内蔵する炭素との分別定量分析を行っている。

ところで、これらの実験は、いずれも試料の前処理と燃焼とを別々の炉(2炉方式)を使っているために、分析操作が煩雑になる欠点があった。そこで著者らは、EMIA-U511を用いて両工程を同じ炉内で行う方式(1炉方式)を検討した。

図5に炭素の鉄鋼標準試料(JSS 003-3)の抽出曲線を示す。(d)は磁製燃焼ボートだけの、(c)は同ボートに粒状のSn助燃剤を入れたときの抽出曲線である。ボート単体では1個のピークであるのに対し、助燃剤を添加すると新たなピークがあらわれる。このことから、最初に表れるピーク①は、燃焼炉の蓋を開けて磁性ボートを挿入したさいに生じる空気中のCO₂の巻込みおよび磁性ボートに吸着した炭素に、また第2のピーク②は助燃剤に起因しているものと判断している。

(b)はあらかじめ400℃で5分間の加熱前処理を施した試料の、(a)は無処理(有姿)試料の抽出曲線である。両者を比較すると、有姿の場合には第2のピーク②が大きくなっている。この結果と、図2に示した抵抗炉の昇温パターンを重ね合わせ、ピーク②は試料表面の付着炭素に起因しているものと判断される。すなわち、所定温度に加熱された燃焼炉に試料と助燃剤の入ったボートを挿入すると、約20秒間の緩慢に昇温する間に、試料表面に付着した炭素および助燃剤中の炭素が抽出されてピーク②として現れる。さらに、試料が燃焼を始めると、酸化反応熱が加わり急激に温度が上昇し、試料内部の炭素が抽出されピーク③として現れるものと考えられている。

このように、EMIA-U511を使うと、表面の付着炭素と内部に含まれる炭素とが明瞭に分離でき、簡単かつ迅速な定量が可能であることがわかる。

4.2 試料の粒度調整

試料の大きさ(粒度)が昇温速度や燃焼開始時間におよぼす影響を検討した。

3段階の粒度にふるい分けした試料の炭素抽出曲線を図6¹¹⁾に示す。粒度が200 μm 以下では抽出ピークの分離が全く認められない。一方、市販されている鉄鋼の標準試料と同程度の粒度(250~1250 μm)に調整した試料、および5mm角に成形した試料では三つの抽出ピークが現れ、とくに加熱開始の初期段階でピーク②と③とが確実に分離されている。これは、粒度の小さい試料は融解、燃焼が非常に速く進み、付着炭素と内部炭素とが一緒に抽出されたものと推定される。

つぎに、粒度の異なる2種類の市販の炭素分析用鉄鋼標準試料の分析を行った。図7¹¹⁾に示すように、同じ鉄鋼分析用標準試料でも、ECRM 088-1の粒度は非常に小さいが、BCS 260/4はJSSシリーズと同程度に調整されている。これらの試料の炭素抽出曲線を図8¹¹⁾に示す。粒度の大きいBCS 260/4はピーク②と③とが分離されている。一方、粒度の小さいECRM 088-1では両者が重なっている。これらの結果から、鉄鋼中の極微量炭素分析を行うためには、試料を250 μm 以上程度に調整することが必要であることがわかった。

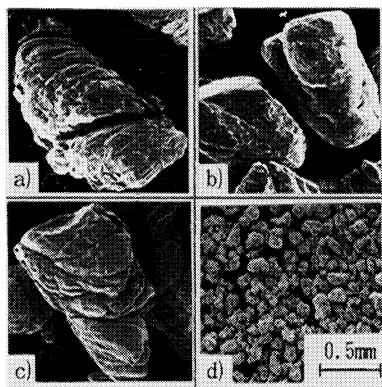


図7 標準試料の光学顕微鏡観察像
Appearance of standard sample

5. しょ糖による標準化

燃焼-赤外線吸収法は機器分析であり、濃度のわかった標準試料を使って濃度校正(標準化)が必要となる。しかし、炭素濃度10mass ppm以下の鉄鋼標準試料は現在ほとんど入手できない。そこで、試薬の調整が容易で、純度が保証

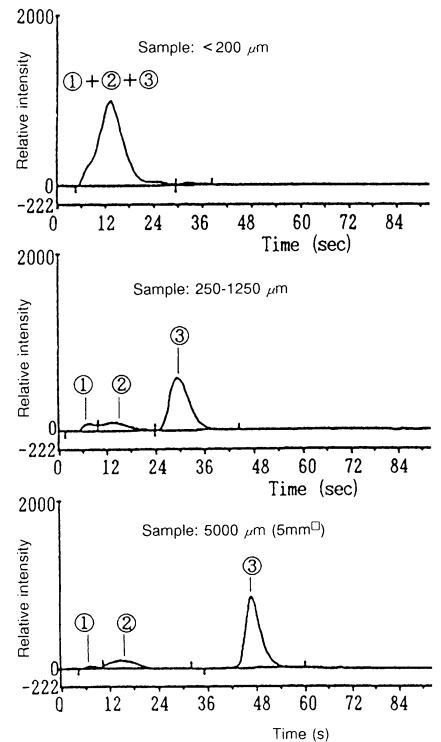


図6 抽出パターンにおよぼす試料粒度の影響
(EMIA-U511)¹¹⁾
Effect of sample size on extraction peak patterns

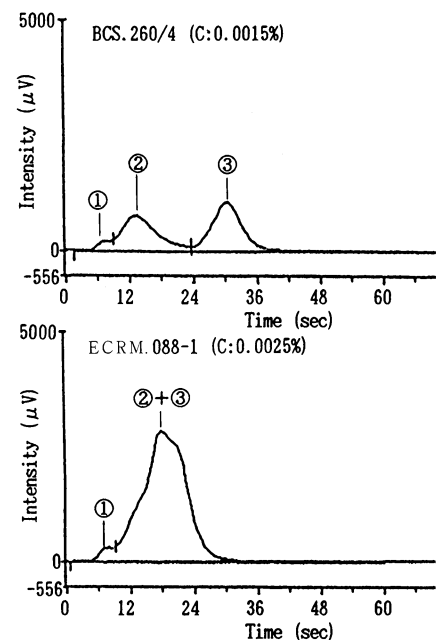


図8 鉄鋼標準試料の抽出パターン
(EMIA-U511)¹¹⁾
CO₂ extraction peak patterns from standard samples

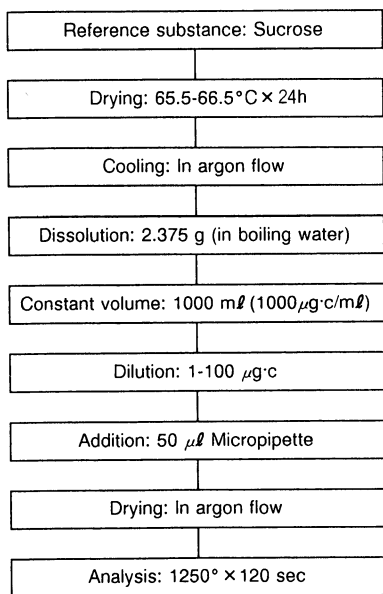


図9 しよ糖標準溶液の調整方法¹¹⁾
Preparation flow of sucrose standard solution for caribration

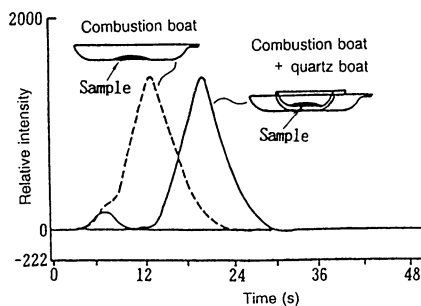


図10 しよ糖(NBS-170)の抽出パターン¹¹⁾
Extraction peak patterns of CO₂ from sucrose

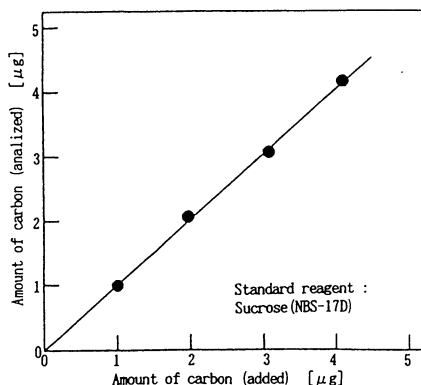


図11 微量炭素の分析精度
The accuracy of analysis of trace amount of carbon

されていることから、しよ糖を使って標準化が検討されており^{2,3,4,6,8,9)}、著者らも図9に示す方法で調整したしよ糖を使って標準化を試みた¹¹⁾。

磁製ボートに直接標準溶液を滴加し、1250°Cで燃焼させたところ、図10の破線のように燃焼が非常に速く進み、空気の巻き込みピークと重なった。磁製ボートの上に石英ボートをのせ、標準溶液をその中に滴下し、間接的に加熱燃焼させると、図10の実線のように、しよ糖の抽出ピークと空気の巻き込みピークとが明確に分離できることを確認した。

また、0~5ppmと極微量域での直線性を確認した結果を図11に示す。理論値に対し1:1の良い結果が得られている。

6. 鉄鋼標準試料の分析

以上の結果をふまえて、抵抗炉(EMIA-U511)と高周波炉(EMIA-U521)を使って、鉄鋼標準試料を分析した結果の一例を表4に示す。

分析装置	EMIA-U511 (抵抗炉)		EMIA-U521 (高周波炉)		
	試料 (標準値)	JSS 003-3, 1 g (C: 11mass ppm)		JSS 003-2, 1 g (C: 10mass ppm)	
助燃剤	Sn, 0.5g		Cu, 0.5g		
校正物質	しよ糖		JSS 003-2 (C: 10mass ppm) HSS 11 (C: 72mass ppm)(*)		
前処理	試料, 助燃剤ともなし		試料: 400°C, 5 min 助燃剤: 600°C, 10min		
分析時間 (積算時間)	55s		50s		
分析結果		表面 C (mass ppm)	鋼中 C (mass ppm)	表面 C (mass ppm)	鋼中 C (mass ppm)
	1	2.18	7.03	—	7.41
	2	1.63	6.91	—	7.12
	3	1.33	6.76	—	7.07
	4	1.64	7.19	—	7.10
	5	1.46	7.18	—	7.19
	平均	1.65	7.01	—	7.18
範囲	0.85	0.43	—	0.34	
σ_{n-1}	0.32	0.18	—	0.14	

(*)堀場製作所管理試料

表4 鉄鋼標準試料中の炭素の分析結果
Analysis results for carbon in standard steel sample

EMIA-U511では、しよ糖を基準物質として検量線を作成し、鉄鋼標準試料 JSS 003-3(標準値: 11mass ppm)中の炭素を分析した。また、EMIA-U521では、JSS 003-2(標準値: 10 mass ppm)と堀場管理試料HSS 11(管理値: 72 mass ppm)を基準物質として検量線を作成し、JSS 003-2中の炭素を分析した。

いずれの結果も、再現精度は $\delta_{n-1} < 0.2$ mass ppm と良好で、学振製鋼第19委員会・化学計測技術協議会の第一期最終報告¹⁰⁾において提示された指針値である、低濃度(10 mass ppm程度)における精度($2\delta = 2$ ppm程度)、正確度(2 ppm程度)を十分に満足させることのできる方法だと判断している。

しよ糖を基準物質とした場合、鋼中炭素の定量値に付着炭素を加えても、なお標準値の方が若干高めであったとの報告²⁾があるが、われわれの結果も同様であった。したがって、JIS 003-3の標準値は鋼中炭素と付着炭素の合算値であろうと考えられる。なお、両分析値の合計が標準値よりも低くなっているが、燃焼抽出過程に問題があったとは考えがたく、今後の検討課題である。

7. まとめ

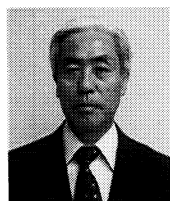
以上、鉄鋼中の10mass ppm レベルの極微量炭素分析装置の紹介に合わせ、鉄鋼試料の分析において現在問題となっている、表面付着炭素と内部炭素の分別定量分析が、抵抗炉を使った抽出ピークの分離により、迅速、かつ極めて高精度にできることを確認した。

一方、鉄鋼分析の現場からの作業の省力化への要求に対しては、高周波炉に試料の自動前処理機構を組み合わせるなど、極微量炭素分析のシステム化が進められている。¹³⁾

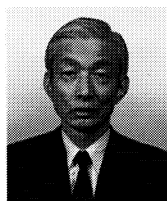
なお、本研究にご協力いただいた、日新製鋼株式会社鉄鋼研究所の各位に深く感謝します。

参考文献

- 1) JIS G 1211 鉄及び鋼中の炭素定量法(1981)
- 2) 猪熊康夫, 落合 崇, 蔵保浩文, 鉄と鋼, 71,1670(1985)
- 3) 針間矢宣一, 岡野輝雄, 鉄と鋼 66,552(1980)
- 4) 吉森孝良, 羽山清寿, 分析化学, 31,523(1982)
- 5) 吉森孝良, 谷内俊彦, 石和浩次, 上村 豊, 九津見啓之, 日本金属学会誌, 49,144,(1985)
- 6) 吉森孝良, 谷内俊彦, 分析化学, 32,110(1983)
- 7) 稲本 勇, ぶんせき, 1990,328(1990)
- 8) 吉森孝良, 谷内俊彦, 分析化学, 32,547(1983)
- 9) 吉森孝良, 加藤徳雄, 分析化学, 26,275(1977)
- 10) 日本学術振興会製鋼第19委員会: 化学計測技術協議会第1期最終報告書 33(平成3年3月20日)
- 11) 鞍掛幸広, 市岡友之, 田中清之, 長谷川守弘, 鉄と鋼, 78,463(1992)
- 12) 市岡友之, 鞍掛幸広, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部講演大会発表(1987)
- 13) 辻 勝也, 平野彰弘, READOUT -Horiba Technical Reports-, 2,73(1991)



日新製鋼株式会社
鉄鋼研究所 課長
田中清之
Kiyoyuki Tanaka



伴 弘一
Kouichi Ban
営業本部分析センター 調査役
1932年7月30日生
京都大学
工学部工業化学科卒業

元素分析関連製品の現状と技術課題

Equipment for Elemental Analysis : The State of the Art

細川 好則

Yoshinori Hosokawa

要 旨

元素分析は、あらゆる産業分野の原料精製、製品の加工・生産、研究開発における技術が高度化・多様化するとともに、最も基本的な機器分析の要素の一つとして発達してきた。とくに、蛍光X線分析や特定元素専用装置などの検出感度や定量精度の向上にはめざましいものがある。本稿では、掘場製作所のエネルギー分散型X線分析装置や金属・セラミックス中ガス成分元素分析装置など、元素分析関連製品の現状と技術課題について述べる。

Abstract

Virtually every area of the manufacturing has become affected by significant technological advances in the fields of raw material production, fabrication, and research and development. As a result, elemental analysis has become one of the most important fields of instrumental analysis. In the field of elemental analysis, we have seen dramatic improvements in both sensitivity and precision in various types of analysis technology, particularly in fluorescent X-ray analysis and in exclusive analysis for specific element. Horiba, Ltd. produces a range of equipment designed to be used in elemental analysis, including energy-dispersive-type X-ray analyzers and analyzers for measuring the gas composition in metals and ceramic materials. This paper discusses the latest equipment now available from Horiba and the technological directions Horiba expects to be taking in the future development of elemental analysis.

1. はじめに

エネルギーにも資源にも乏しいわが国が、科学技術をベースとして今後とも高度な発展を維持していくためには、新材料の創造、バイオテクノロジーの展開、半導体に代表される微細加工技術などの研究開発がますます重要となっている。科学技術の発展を支える多くの技術の中で、とりわけ分析技術は、華々しさこそ感じさせないが、いわば裏方として、少なからず高度化、多様化する産業の発達に貢献してきたといえよう。

各種の分析技術の中でもいわゆる元素分析は、工場や研究開発の現場において物理量や化学量を把握するさいの最も基本的な分析項目の一つとして様々な

目的で使われている。

元素分析を用途面から分類すると、次のように5つに大別される。

- ①原材料や中間原料の成分分析
- ②加工生産工程における管理分析
- ③製品仕上り検査分析
- ④研究開発における分析
- ⑤事故現場痕跡や美術工芸品などの鑑定のための分析

当社では、様々な用途に対応するために、各種の元素分析装置の開発、製品化に取り組んでおり、分析原理により次の二つに大別される。

- (1) 蛍光X線分析を応用したエネルギー分散形X線元素分析装置
- (2) 高温の化学反応により置換されたガス成分の物理的分析を行う、金属・セラミックス中ガス成分元素分析装置

本稿ではこれらの分析装置の現状と技術課題を述べる。

2. エネルギー分散形X線元素分析装置

走査型電子顕微鏡の電子線やX線管からのX線を試料に照射し、試料から発生する蛍光X線(試料を構成する各元素に固有のエネルギー値を有するX線で、その強さは組成に依存する)を、エネルギー分解能に優れた半導体X線検出器¹⁾を用いて入射X線のエネルギーに比例した電気パルス信号に変換を行う。このパルス信号をマルチチャンネルの波高分析器を通して直接に高速で計測し、得られたX線スペクトルの解析を行うことにより元素分析を行う方法がエネルギー分散形蛍光X線分析方法と呼ばれる。最近の装置ではX線スペクトルの解析は内蔵のコンピュータのアルゴリズムの改良などによって、定性や定量分析が自動的かつ迅速に行われるとともに高精度な結果が得られやすい。とくに当社のX線分析装置は、独自に開発した高純度Si検出器²⁾を用いており、使用時にのみ液体窒素を補給すればよいので保守の手間や費用が少なくなることに特長がある。

エネルギー分散形X線分析装置は、いわば高速の電氣的な分光処理をおこなっているために、多元素同時測定が可能で短時間で分析ができるとともに、検出感度が高く、取扱い・保守が容易などの長所がある。このため、X線分析装置として歴史の長い波長分散方式(または角度分散方式とも呼ばれる)に代わり近年広く普及しつつある。なお、蛍光X線分析では、電子顕微鏡に用いられる場合は数 μm 程度の、X線管と共に用いられるときは数十 μm 程度の深さ方向の情報が得られる。

エネルギー分散形X線分析装置を、用途に応じて①微小部X線分析装置、②高精度X線分析装置、③オンラインX線元素分析装置の3種類の製品群に分類し、それぞれの仕様を表1、表2、表3にまとめた。

2.1 微小部X線分析装置

エネルギー分散形の特徴である半導体X線検出器を用いているために、多元素の同時測定が可能であり、また検出器を試料に近付けて(検出立体角が大きい)測定できるために、微小部で発生するX線を効率よく検出することができる。このために、微量の試料や特定微小領域の高感度分析が可能となる。

分析装置	分析原理	分析領域	分析元素	濃度範囲	定量下限	特長その他
エネルギー分散形X線マイクロアナライザー (EMAX-5770)	電子線励起 EDX形Si検出器 特性X線法	<1μm	B~U(軽元素用) C~U(軽元素用)	0~100wt%	0.1wt%	走査型電子顕微鏡と組合わせて使用 マッピング機能により結晶の相分析 も可能
マイクロX線分析装置 ULSI用微小部応力 歪・不純物分析装置	X線励起 EDX形Si検出器 蛍光X線法 X線回折法	<数μm	Na~U	0~100wt% 10 ⁻³ ~10 ⁻⁴ (d/Δd)	1wt ppm< 10 ⁻⁴ (d/Δd)	微小部全反射蛍光X線による極微量 元素分析 微小部のX線回折による応力歪測定

表1 微小部X線分析装置
X-ray microanalyzers

(1) エネルギー分散形X線マイクロアナライザー (EMAX シリーズ)

この装置は主として走査型電子顕微鏡とともに用いられ、微小部の電子顕微鏡像の観察を行いながら、元素の分析が簡便に行えることが最大の特長である。半導体、新素材、バイオなどの幅広い分野で、無機物、有機物、生体試料など種々の試料の分析に最も広く用いられている。また少し変わった用途の一つとして、科学警察では交通事故現場に残された極微量の塗装膜の破片を分析することにより車種や型式まで迅速に特定し、犯人検挙にも役立っている。

最新の装置では、内蔵されているパーソナルコンピュータによって自動的に定性や定量分析が行われるのみでなく、二次電子像に対応させた元素のマッピング像が、短時間で簡単に得られるようになっている。元素の二次元像はさらに画像処理技術を発展させることにより、例えば化合物の相分析への応用³⁾なども研究されている。この種の研究が進むにつれて、合金相の微小部の迅速な解析やさらに広い用途への応用が期待されている。

当社では、日本語表記式のX線マイクロアナライザ(EMAX-5770)を製品化している。

(2) マイクロX線分析装置

本装置は、励起源にX線発生機を用いているので、とくに試料室を真空にしたり絶縁性の試料の導電処理などの前処理を必要としないため、いわゆる非破壊・非接触分析ができる。またX線励起の場合は、信号とバックグラウンド比(背景雑音比)が大きく、分析感度が高いことも微小部の分析には有利となる。さらに本装置は、当社が開発した全反射コリメータを用いて数μmにまでX線を絞ることが可能である。このために既述のエネルギー分散形蛍光X線分析法による微小部元素分析に加え、全反射蛍光X線分析によってシリコンウエハーなど表面の極微量元素分析が可能であり、またゴニオメータを使っているので波長分散形X線回折法のほかエネルギー分散形X線回折法による微小部の応力や歪みの測定もできる。本装置の具体的な応用例としては、電子部品の微小部の故障解析や半導体デバイスの薄膜の微小部の応力歪み測定⁷⁾があり、当社では超LSI用微小部応力歪・不純物元素分析装置(図1)の開発を進めている。

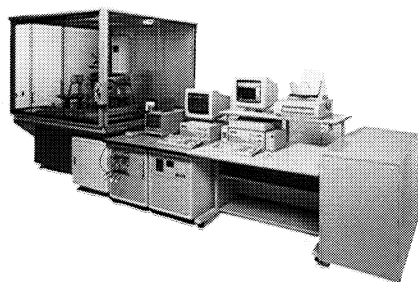


図1 超LSI用微小部応力歪・不純物分析装置
Micro stress and impurity analyzer on
the LSI devices

2.2 高精度定量X線分析装置 (特定用途元素定量分析装置)

試料の元素組成が比較的単純で、しかも主成分が炭素、酸素、水素などの軽元素で構成されている物質中の重い元素の分析を行う場合には、重い元素に対する蛍光X線励起効率が軽元素のそれに比較して大きいために、X線検出器としては必ずしも優れたエネルギー分解能を必要とせず、小型X線管と比例計数管とを組合わせた比較的簡単な機器構成で、精度の高い測定が可能となる。こ

の種の装置は非分散形蛍光X線分析装置とも呼ばれている。

当社では、特定分野ごとに用途を限定した、次のようなコンパクトで低価格な高精度定量元素分析装置を製品化している。

- ①原油・重油中硫黄分析装置：SLFA-1800/1100
- ②原油・重油中バナジウム／ニッケル分析装置：MESA-710 (図 2)
- ③ランス油中塩素分析装置 (PCB 対策用)：MESA-200

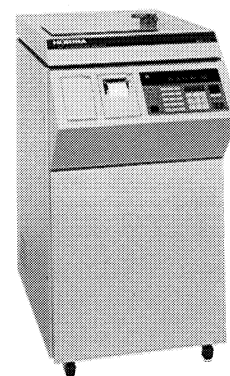


図 2 石油中バナジウム/ニッケル分析装置
Vanadium & Nickel in oil analyzer

分析装置	測定原理	分析元素	濃度範囲 (wt %)	測定時間 (秒)	繰返精度 (wt ppm)	検出下限 (wt ppm)	特長その他
原油・重油中硫黄分析装置 (SLFA-1100, 1800)	蛍光X線法 小型X線管, 比例計数管	S	0~5	100	20	15	1 試料バッチ式 8 試料ターンテーブル式
トランス絶縁油中PCB分析装置 (MESA-200)	蛍光X線法 小型X線管, 比例計数管	S Cl	0~0.1 0~1000	300	15	15	硫黄・塩素同時測定 自動干渉補正機能
原油・重油中V/Ni分析装置 (MESA-700)	蛍光X線法 小型X線管, Si検出器	V Ni	0~1000	300	15	15	8 試料ターンテーブル式

表 2 高精度X線元素分析装置
High precision X-ray elemental analyzers

2.3 オンラインX線分析装置

すでに述べたように、エネルギー分散形X線分析装置は、非破壊、非接触、しかも多元素の同時測定が可能である。この特長を生かすと、様々な生産現場においてオンライン元素分析が可能となり、各工程の製造装置に対するフィードバック制御も実現できる。

当社では、次のような分析装置を製品化している。

- ①ステンレス鋼種自動判別装置：MESA-5500 (図 3)
- ②鋼線メッキオンライン分析装置：MESA-5200

これらの装置は、現場の耐環境性を考慮した計装設計がなされており、生産工程の管理分析用として利用されている。この他の応用分野としては、食品加工工程や医薬品製造中の異物や毒物混入の監視用としてのオンライン分析が考えられている。

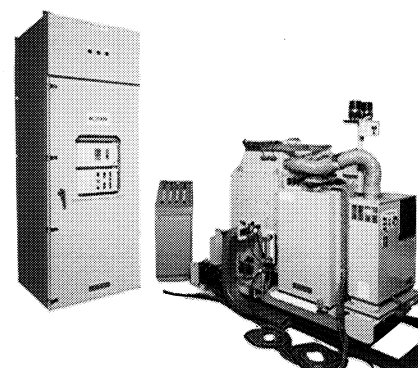


図 3 ステンレス鋼種自動判別装置
Automatic discriminator of stainless steels

分析装置	分析原理	分析元素 (wt %)	濃度範囲 (wt %)	測定精度 (σ_{n-1})	分析時間 (秒)	特長その他
ステンレス鋼種自動判別装置 (MESA-5200)	X線励起 EDX形Si検出器 蛍光X線法	Ti/Cr/Mn Fe/Co/Ni Cu/Nb/Mo	Ti: 0~2 Cr: 0~30 Ni: 0~60 Cu: 0~5 Mo: 0~20	0.1 1.0 1.0 0.3 0.3	40 (測定, 演算, 判別の総計)	①鋼板寸法(mm): 450*1600*4 ②鋼板平板度(mm): パスライン±4mm ③同時判別鋼種: 20種(登録100種) ④同時測定元素: 9元素
鋼線メッキオンライン分析装置 (MESA-5500)	X線励起 EDX形Si検出器 蛍光X線法	Cu/Zn その他Pbなど	Cu: 0~50 Cu+Zn: 0~80	0.3	500	①ライン速度100m以下 ②鋼線の線径0.5~2mmφ

表 3 オンラインX線元素分析装置
On-line type X-ray elemental analyzers

3. 金属・セラミックス中ガス成分元素分析装置

金属やセラミックスなどの固体材料の特性は、主成分元素や不純物元素の量に大きく依存することはよく知られている。とくに、炭素(C)、硫黄(S)、酸素(O)、窒素(N)、水素(H)のような軽元素は、一般になじみが深く我々の生活環境の中にも多く含まれており重要な元素であるが、機器分析の立場からみると、精

度良く測定するためには多少厄介なものとなる。

一般に化学分析は、化学反応条件が整えば、すべての原子や分子が反応に関与するため、極微量でも感度の高い検出が可能である。これに対し物理分析法は、光学機器やエレクトロニクス機器の組み合わせにより構成されるので、繰り返し精度や再現性のよい測定ができるが、反面本質的に確率を伴う相互作用に基づいているため、対象の元素によって検出感度にばらつきが生じることが多い。

そこで、被測定元素ごとに適切な化学反応と物理的分析を組み合わせることにより、主成分から微量不純物までを高い精度で定量分析することが可能となる。その一つが、試料全体を高温に加熱し、化学反応(酸化と還元反応)や熱分解により目的とする元素をガスとして抽出し、それらのガスの濃度を非分散形赤外線検出器や熱伝導度検出器などによって測定し、試料中の元素量を測定する分析方法である。当社では、試料の種類や分析の対象元素によって、加熱・燃焼をヘリウム(He)ガスやアルゴン(Ar)ガスなどの不活性ガス中で行う方式(EMGA シリーズ)と、酸素ガス中で行う方式(EMIA シリーズ)の2種類を製品化している。

(1) 金属・セラミックス中酸素/窒素分析装置 (EMGAシリーズ)

金属やセラミックスなどの試料を、ヘリウムガスの雰囲気中で高純度のグラファイト製ルツボに投入し、ルツボに直接1000 A程度に通電加熱する。精度よく加熱をおこなうためにコンピュータによって電力制御あるいは電流制御を行いながら通電する。約2000℃以上になると、試料中の酸素は炭素ルツボと高温還元反応($O_2 + C \rightarrow CO$)を起こし、一酸化炭素(CO)を生成する。一方、窒素は熱分解して窒素ガス(N_2)として抽出される。COガス濃度は非分散形赤外線検出器(吸収波長: $4.7 \mu m$)で、 N_2 ガス濃度は熱伝導度検出器でそれぞれ測定し、試料重量に対応して酸素および窒素元素の重量濃度を算出する。とくに、試料をルツボのグラファイトと効率よく反応させるために錫(Sn)や高純度のニッケル(Ni)がフラックス(融剤)として一緒によく用いられる。この装置では試料の加熱温度のプログラム制御を行うことができ、これによって試料の熱分解の状態も測定することができる事も大きな特長である。

(2) 金属中水素分析装置 (EMGA シリーズ)

前項と同じ方法で抽出された水素ガス濃度を熱伝導度検出器で測定する。抽出ガスには、水素と熱伝導度が大きく異なる高純度アルゴンガスが用いられる。

(3) 金属・セラミックス中炭素/硫黄分析装置 (EMIA シリーズ)

磁性ルツボに投入した試料を、高純度酸素ガス中で管状抵抗炉または高周波誘導炉で加熱し、高温酸化反応により炭素は二酸化炭素として($C + O_2 \rightarrow CO_2$)、また硫黄は二酸化硫黄として($S + O_2 \rightarrow SO_2$)抽出する。それぞれのガス濃度を非分散形赤外線検出器(CO_2 の吸収波長: $4.3 \mu m$, SO_2 の吸収波長: $7.3 \mu m$)で測定し、試料重量に対応して炭素および硫黄元素の重量濃度を算出する。

当社の固体中ガス成分元素分析装置の仕様を表4に示す。

とくに自動化元素分析装置は、試料前処理器や予備燃焼炉などを可能な限り専用のハンドリングロボットと一体化することにより、分析の省力化のみならず、人手で行なわれることによって生じる不確かさや不安定性を排除し、分析誤差を少なくすることができる。表5に自動鉄鋼中酸素/窒素/水素/炭素分析

装置の仕様を示す。

	分析原理	反応式	濃度範囲 (wt %)	分析時間 (秒)	分析精度 (σ_{n-1}) (wt %)	検出下限 (wt %)
炭素・硫黄分析装置 (EMIA-520)	燃焼化ガス 高周波加熱 NDIR 検出法	$C+O_2 \rightarrow CO_2$ $S+O_2 \rightarrow SO_2$	C: 0~5 S: 0~5	30~60	C: ≤ 0.0002 または CV $\leq 1\%$ の大きい方 S: ≤ 0.0002 または CV $\leq 1\%$ の大きい方	0.00001
炭素・硫黄分析装置 (EMIA-510)	燃焼化ガス 抵抗加熱 NDIR 検出法	$C+O_2 \rightarrow CO_2$ $S+O_2 \rightarrow SO_2$	C: 0~5 S: 0~5	30~60	C: ≤ 0.0002 または CV $\leq 1\%$ の大きい方 S: ≤ 0.0002 または CV $\leq 1\%$ の大きい方	0.00001
微量炭素分析装置 (EMIA-U510)	燃焼化ガス 抵抗加熱 NDIR 検出法	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	C: 0~0.02	30~60	C: ≤ 0.00005	0.01 (wt ppm)
固体・有機物中 炭素分析装置(EMIA-110)	燃焼化ガス 抵抗加熱 NDIR 検出法	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	C: 0~9.999	30~60	C: ≤ 0.001 または CV $\leq 1.5\%$ の大きい方	0.001
固体・有機物 中硫黄分析装置(EMIA-120)	燃焼化ガス 抵抗加熱 NDIR 検出法	$S+O_2 \rightarrow SO_2$	S: 0~1 または 0~20	6	S: ≤ 0.002 または CV $\leq 2\%$ の大きい方	0.001
鉄鋼・非鉄金属・電子材料 中酸素/窒素分析装置 (EMGA-520/620)	還元化ガス インパルス炉加熱 O: NDIR, N: TCD	$O+C \rightarrow CO$ $2N \rightarrow N_2$	O: 0~0.1 N: 0~0.5	40	O/N: ≤ 0.0001 ($x < 0.002$ の場合) または ≤ 0.00015 ($x \geq 0.002$ の場合) または CV $\leq 1\%$ の大きい方	0.00001
セラミックス・新素材中 酸素/窒素分析装置 (EMGA-550, 650)	還元化ガス インパルス炉加熱 O: NDIR, N: TCD	$O+C \rightarrow CO$ $2N \rightarrow N_2$	O: 0~60wt% N: 0~60wt%	130	O: ≤ 0.02 または CV $\leq 1.5\%$ の大きい方 N: ≤ 0.2 または CV $\leq 0.5\%$ の大きい方	0.00001
金属中水素分析装置 (EMGA-521, 621)	還元化ガス インパルス炉加熱 TCD 法	$2H \rightarrow H_2$	H: 0~0.02	100	H: ≤ 0.04 または CV $\leq 1\%$ の大きい方	0.000001

表 4 固体中酸素/窒素/水素/炭素分析装置
High Precision Oxygen/Nitrogen/Hydrogen/Carbon analyzers

分析装置	分析原理	反応式	濃度範囲 (wt ppm)	測定精度 σ_{n-1} (wt ppm)	特長その他
自動鋼中極微量炭素分析装置 (EMIA-U721SP)	燃焼化ガス NDIR検出法	$C+O \rightarrow CO$ $2H \rightarrow H_2$	0~200	0.25	①るつぼ自動空焼き ②試料予備燃焼 ③試料自動秤量
自動鋼中水素分析装置 (EMIA-731)	還元化ガス TCD検出法		0~200	0.08	①るつぼ自動空焼き ②電力制御による試料加熱 ③試料自動秤量
自動鋼中酸素・窒素分析装置 (EMGA-730)	還元化ガス O: NDIR, N: TCD	$O_2+C \rightarrow CO_2$ $2N \rightarrow N_2$	O ₂ : 0~0.5 N ₂ : 0~0.5	0.25	①るつぼ自動空焼き ②試料自動秤量

表 5 自動鉄鋼中酸素/窒素/水素/炭素分析装置
Automatic Oxygen/Nitrogen/Hydrogen/Carbon analyzers in steels

4. 今後の課題

元素分析機器に対して要求される課題は、やはり一般の分析機器に求められるそれと同様なことが多い。すなわち、微量または大量の試料をできるかぎり前処理などせずに、広い濃度範囲で、高感度、高い繰り返し精度、高い安定性、高い選択性、しかも短時間に測定ができることにある。さらに、コンパクトで

操作性に優れ、しかも低価格でタイムリーに供給できることは他に言をまたない。しかし残念ながら必ずしもこれらの項目すべてを同時に満たすことは、言うは易く実現は困難な場合が少なくない。具体的な技術課題としてつぎのように集約した。

(1) エネルギー分散形X線元素分析装置の課題としては、まず、現在半導体X線検出器を少なくとも使用時には液体窒素温度まで冷却を行っているが、今後は液体窒素の補給を一切しなくても動作可能な無振動冷却機を実現することである。次には、室温でも元素分析ができるようなエネルギー分解能を有する検出器の素材の研究開発である。これらの課題は、先に述べたいろいろな課題を解決するキーテクノロジーとなろう。

(2) 金属・セラミックス中元素分析装置は、化学反応と物理分析のそれぞれの長所が組み合わされているが、今後ともより少ない化学反応で、より多元素の同時分析に対応できるような物理分析方法との組み合わせの実現などが今後の課題である。

5. おわりに

以上、当社のX線分析技術およびガス分析技術をベースとする元素分析関連製品を紹介した。今後ともますます多様化・高度化する科学技術にこたえていくためには、我々自身の不断の研鑽はもちろん、ニーズに合った技術・製品をタイムリーに提供していくことこそ我々メーカーの最大の課題だと考えている。ますますのご支援・ご鞭撻を心より願っている。

参考文献

- 1) 合志陽一, 佐藤公隆編, “エネルギー分散形X線分析—半導体検出器の使い方—”, 学会出版センター(1989)
- 2) 新井重俊, “超高純度シリコンX線検出器(ゼロフィー)”, READOUT, No. 2, p49-56(1991)
- 3) 大堀謙一, 細川好則, 北村雅夫, 土山明, 他, 第6回分析電子顕微鏡討論会予稿集(1990)
- 4) 細川好則, 大堀謙一, 坂東篤, センサ技術 Vol. 10, No. 3, p77-81(1990)
- 5) K. Furuta, Y. Hosokawa, et al, Rev. Sci. Ins., Vol. 62, No. 3, p828-829(1991)
- 6) N. Yamamoto, Y. Hosokawa, et al, Jap. Jour. Appl. Phys., Vol. 27, No. 11, pL2203-L2206(1988)
- 7) 細川好則・吉良昭道 JETI Vol. 34, No. 8 p61-66(1986)
- 8) 細川好則・吉良昭道 JETI Vol. 34, No. 9 p69-72(1986)
- 9) 細川好則, 計装, Vol. 29, No. 12 p51-56(1986)
- 10) 星野清, 細川好則, 他, 日本学術振興会製鋼第19委員会第一分科会資料(1983年10月)



細川好則

Yoshinori Hosokawa

生産本部開発センター 部長
1945年7月22日生
立命館大学大学院修士課程
理工学研究科物理学修了

蛍光 X 線硫黄分析計 SLFA-1800

Model SLFA-1800 Fluorescent X-ray Analyzer for Sulfur in Oil

岡田 義明

Yoshiaki Okada

要旨

重油などの燃料油中の硫黄分を簡単に測定できる蛍光 X 線硫黄分析計は、この20年近くの間、大気汚染の防止に役立てられている。近年、環境問題はさらに重要性を増してきており、それとともに、硫黄分析計の性能も向上してきている。1991年8月に発表したSLFA-1800は、操作性の向上が図られているほか、さらに温度気圧補正、オートゲインコントロール、自己診断機能などの新しい機能を備えている。その結果、操作や保守が容易になり、さらに、温度影響や気圧影響が非常に小さくなって長期安定性が向上した。また、実用上暖機時間の必要がなくなった。

Abstract

For approximately the past twenty years, anti-air-pollution activities have made on the use of fluorescent X-ray analyzers that enable the simple measurement of sulfur concentration in fuel oil and heavy oil. In recent years, as environmental problems have become increasingly acute, the technology of sulfur analyzers has become progressively sophisticated. Horiba's Model SLFA-1800, an easy-to-use sulfur analyzer introduced in August of 1991, offered numerous new features, including correction for temperature and atmospheric pressure, automatic gain control, and self-diagnosis functions. As a result, the SLFA-1800 is much easier to use and simpler to maintain; in addition it is much more resistant to changes in temperature and atmospheric pressure. This has improved the long-run reliability and eliminated warm-up time.

1. はじめに

スルファ
SLFA シリーズの最初の製品は、X線管を使用した国産初の硫黄専用分析計として1974年9月に発売されたSLFA-200である。SLFA-200は、当時としてはまだ珍しかった四則演算専用のLSIを搭載していた。その後、SLFA-300、SLFA-500が発売され、さらに、SLFA-800、SLFA-920とモデルチェンジの後、1991年8月には新製品SLFA-1800を発表した。これまでのSLFAシリーズの出荷台数は、累計で1000台を越えており、国内だけではなく北米、南米、東南アジア、中近東、欧州各国と世界中で使用されている。

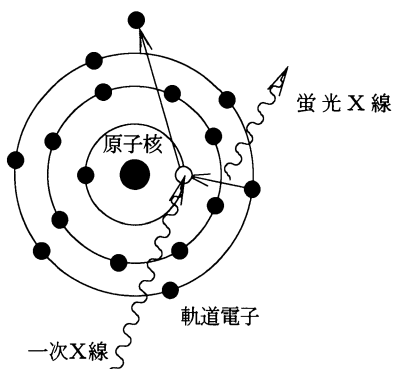


図1 蛍光X線発生の様式
Generation of fluorescent X-rays

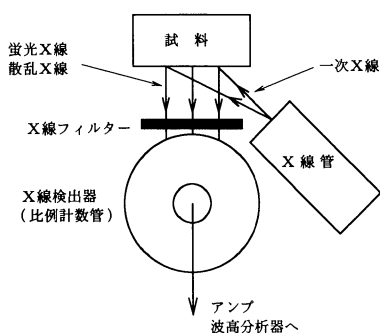


図2 SLFA-1800の測定模式図
SLFA-1800: Principles of measurement

* eV は、電子ボルトまたはエレクトロンボルトと読み、X線のエネルギーの単位として一般に使われている。SI単位のジュール(J)単位では、 $1\text{eV}=1.602\times 10^{-19}\text{J}$ となる。また、エネルギー(E)をkeV単位で、X線の波長(λ)をオングストローム(A)単位で表した場合に、 $\lambda=12.4/E$ の関係がある。

SLFAは、主に重油など燃料油の中に含まれている硫黄濃度を測定するために用いられる。燃料油中の硫黄は、燃やすと亜硫酸ガスを発生して大気汚染のもととなるだけでなく、近年大きな問題となっている酸性雨の原因のひとつでもあり、硫黄測定は一層重要になってきている。さらに、最近の世界的な環境問題への関心の高まりの中、汚染物質の排出規制などは一層厳しくなると予想され、硫黄の測定に対しても、これまで以上の測定精度が要求されるようになってくる。

以下に、SLFAの測定原理を述べた後、SLFA-1800の特長と主な性能を紹介する。

2. 測定原理

石油製品中の硫黄分の試験方法については、JIS K2541(原油及び石油製品硫黄分試験方法)で規定されている。SLFAはこのJISで規定されている放射線式(励起法)に該当している。また、放射線式の硫黄分測定器については、JIS B7995(原油及び石油製品中の硫黄分自動計測器)にその規定があるので参考にさせていただきたい。

さて、SLFAで使用されているX線というのは、波長が非常に短くエネルギーが高い電磁波である。このX線を原子に照射すると、光電効果により原子が電離され、内殻電子の空席ができる。すると、外側の電子がその空席に移動し、そのエネルギー差に相当するエネルギーを持ったX線が放出される。(図1)

この放出されたX線は、その元素に固有のエネルギーを持っているため、特性X線あるいは固有X線と呼ばれる。また、とくにX線で励起された場合には、蛍光X線と呼ばれている。

SLFAでは、硫黄の分析にこの蛍光X線を利用している。図2に示すように、X線管で発生したX線を試料に照射すると(試料に照射するX線を一次X線という)、一次X線の一部は試料中の原子を励起して蛍光X線を発生させ、残りの一次X線のほとんどは試料で散乱される。この散乱X線は、一次X線とほぼ同じエネルギーをもっており、SLFAの場合では大部分はエネルギー4.5keV*のチタンの特性X線である。一次X線の強度が同じであるとすれば、発生する硫黄の蛍光X線(エネルギー2.3keV)の量は試料に含まれている硫黄の量にほぼ比例する。

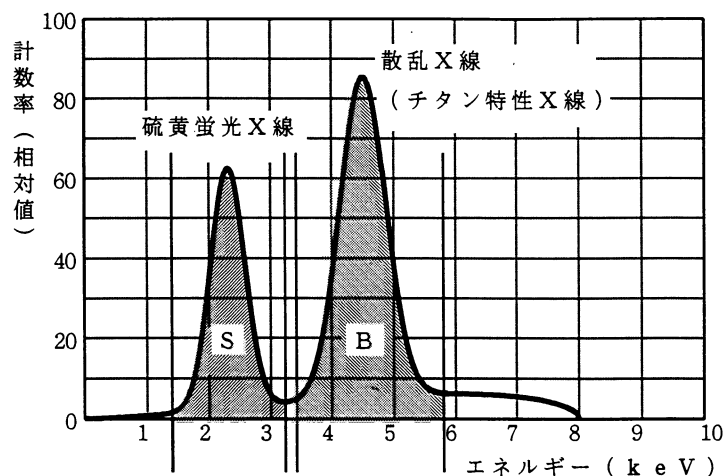


図3 蛍光X線分析法で得られる硫黄のエネルギースペクトル(模式図)
Energy spectrum of sulfur measured by the fluorescent X-ray analyzer

さて、試料からでた散乱X線と蛍光X線は、比例計数管という検出器に入り電気信号に変えられる。その後、アンプを通してマルチチャンネル波高分析器に入り、エネルギースペクトルが得られる。図3は、硫黄の蛍光X線と散乱X線を、比例計数管で計測した場合のエネルギースペクトルの模式図である。このスペクトルの、硫黄の蛍光X線に相当する領域の面積(S)と散乱X線に相当する領域の面積(B)とから、硫黄濃度が求められる。すなわち、硫黄濃度のわかっている標準試料であらかじめ検量線を作成しておき、その検量線を用いて硫黄濃度に換算することができる。

しかし、実際にスペクトルを測定すると、いくつか問題のあることがわかる。ひとつは、**図 4 (A)**のように硫黄の蛍光X線のピークの右側に、空气中に体積比で1%程度含まれているアルゴンからの蛍光X線(エネルギー3.0keV)が計測され、硫黄のピークに重なってしまうことである。このため、SLFAでは検出器の入射窓の前にニオブ(Nb)の薄膜をフィルターとして入れ、アルゴンの蛍光X線を取り除いている。ニオブは2.4keVに吸収端があり、このエネルギーを超えると吸収係数が急激に増加する。すなわち、アルゴンの蛍光X線は吸収されて透過しないが、硫黄の蛍光X線は吸収が少なく透過する。このフィルターをいれた場合のスペクトルが**図 4 (B)**で、アルゴンの影響がなく、左側に見られる硫黄の蛍光X線のピークが、単一ピークとして分離できている。

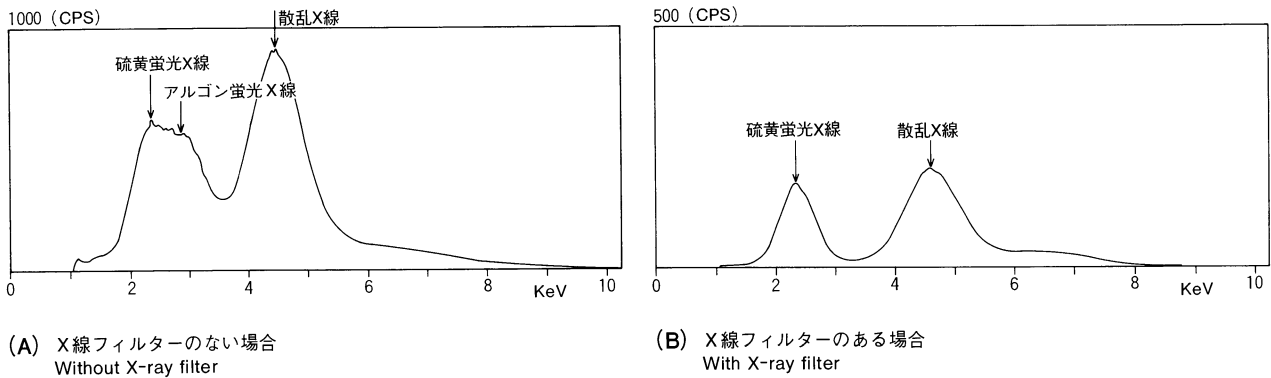


図 4 SLFA-1800のエネルギースペクトルの例
Energy spectrum measured by the SLFA-1800

もうひとつの問題は、X線が空気により吸収されることである。X線は一般的には物質を透過する力が強いが、SLFAで問題にしているようなエネルギーのX線では、空気による吸収も無視できない。例えば、硫黄の特性X線の場合、20℃ 1気圧の空気10mmにより約30%が吸収される。ところで、X線の吸収量は、透過する空気の厚さによるだけではなく、空気の密度すなわち温度と気圧によっても変化し、測定毎に一定とは限らない。そのため、測定精度を上げるためには、気圧と温度を測定しX線の吸収量を補正する必要がある。SLFA-1800では、気圧と温度を測定毎に計測し、X線の吸収量を補正している。**図 5**、**図 6**は温度特性と気圧特性を示すグラフである。補正により、影響が大幅に低減されているのがわかる。

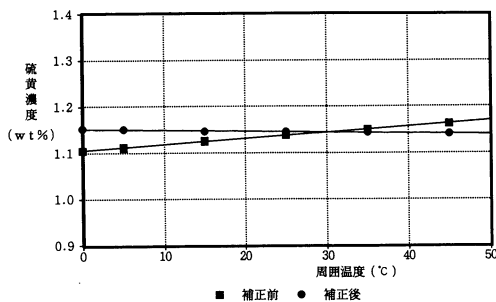


図 5 SLFA-1800の温度補正の効果
SLFA-1800 results after temperature correction

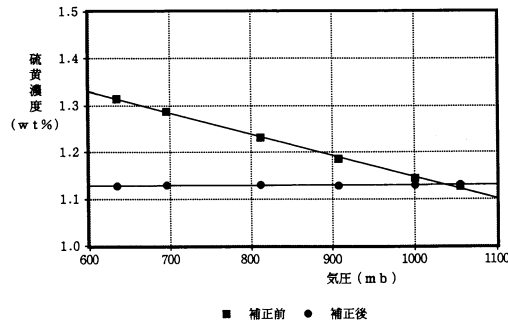


図 6 SLFA-1800の気圧補正の効果
SLFA-1800 results after correction for atmospheric pressure

3. 装置概要

3.1 SLFA-1800の構成

SLFA-1800は、「人に優しい」を基本コンセプトとして開発された。そのために、表示には視認性に優れたバックライト付き大型液晶ディスプレイを採用し、また、専用キーひとつを押すだけで測定できるなど、キー操作の数を極力少なくした。また、キースイッチの数も、数値キーを含めて21個と非常に少なくなっている。一方、キースイッチの数を少なくしたことで、頻繁に行わない校正などの操作性が悪くならないよう、液晶画面右のファンクションキーを使用し、画面の表示を見ながら操作するメニュー方式を採用した。

SLFA-1800の装置外観を図7に示す。外形寸法は430mm(W)×500mm(D)×215mm(H)である。また、重量は27kgとX線管を使った硫黄分析計の中では最も軽量である。

図8はSLFA-1800の構成図である。図の中で斜線を施した部分は、SLFA-1800で新たに付加されたものを示している。X線管は従来のSLFAシリーズで使用されていたものと同じで、ターゲット材料にはチタンを使用している。また、管電圧は8kV、管電流は30 μ Aである。比例計数管は、ネオンガスを封入したものを使用している。



図7 蛍光X線硫黄分析計 SLFA-1800
Model SLFA-1800 fluorescent X-ray
analyzer for sulfur concentration in oil

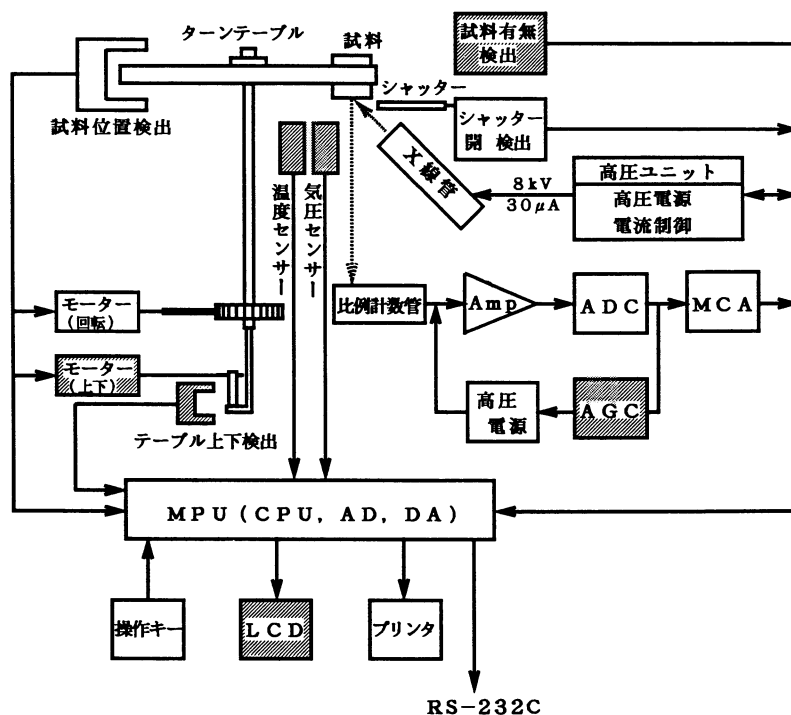


図8 SLFA-1800の構成
Block diagram of the SLFA-1800

3.2 SLFA-1800の特長

(1) オートゲインコントロール機能

比例計数管を長期間使用していると内部ガス組成の変化などにより、出力パルスの波高値が低下する場合がある。そうすると、スペクトル上ではピークが左側(低エネルギー側)に移動し、正確な測定ができなくなる。そのほか、アンプやADCのゲインも周囲温度の変化や経年変化によって変わり、その結果スペクトルのピークシフトのおこることがある。そこで、SLFA-1800にはピークシフトをなくすために次のような機能がつけられており、安定した測定が行えるようになっている。

一般に、比例計数管からの出力は印加電圧により大きく変化する。図9に、比例計数管の印加電圧と出力される電気パルスの波高値の関係の例を示す。印加電圧を上げると波高値は大きくなり、印加電圧を下げると逆に波高値は小さくなる。ところで、SLFAの場合、試料に含まれる硫黄の多少にかかわらず散乱X線(チタンの特性X線)のピークが必ず測定される。SLFA-1800では、この散乱X線のピーク位置でゲインを調整している。すなわち、その位置がチタンの特性X線の位置に一致するように比例計数管の印加電圧を上下させている。この機能はオートゲインコントロール(AGC)と呼ばれ、測定中常時機能しており、測定中の急激な環境変化にも応答することができる。また、前にも述べたとおり、比例計数管は長期間使用すると徐々に波高値が低下することがあるが、SLFA-1800ではAGCの働きにより、出力波高値が低下すると印加電圧がそれに合わせて自動的に調整されるので、アンプのゲインや比例計数管の高電圧を調整する必要がない。

(2) 自己診断機能

SLFAに使われているX線管や比例計数管は一種の真空管であり、使用しているうちに交換が必要になるが、SLFA-1800では交換時期が近づくと液晶画面上に警告を出し、使用不能となる前に交換を促す機能が付けられている。比例計数管では、出力波高値の低下を印加されている電圧で、X線管の場合は、カソードの劣化を電流を制御しているグリッドの電圧でチェックし、それぞれの警告を出すようになっている。この時点で部品の交換をすれば、装置の性能を落とすことなく連続して使用できる。そのほか、X線管のフィラメントの断線、各部電圧・電流・センサーの状態などをチェックし異状があれば、液晶画面とプリンターで知らせるようになっている。これらの、チェック項目の状態は、「内部状態表示」機能を使ってSLFAの液晶画面上で確認することができ、プリンターにも出力できる。これらの機能により装置に異常がでた場合にも、不良箇所の特定が容易にできる。

(3) 外部出力機能

最近では、パソコンを使って測定データを整理したりすることは、とくに珍しくはなく、各ユーザー毎にいろいろなソフトを使って管理されていることが多い。このような状況の下では、SLFAのような小型の装置に多くの機能を持たせるより、パソコンなどの外部データ処理装置で処理のしやすいデータを送る方が、使用する側で自由なデータ処理ができ、さらに装置の取扱いが簡単になって好ましい。そこで、SLFA-1800には外部出力として、RS-232Cのシリアルポートがつけられている。SLFAからは、測定時と自動校正時およびスペクトル測定時に結果が出力される。出力は、ユーザー側で比較的簡単に処理できるように、アスキーコードを採用しており、BASICでのデータの受信や処理が容易にできる。一方、そのようなソフトを作成する手間を省くために、

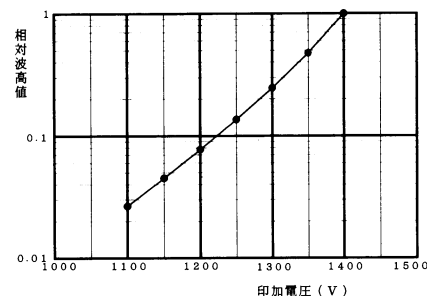
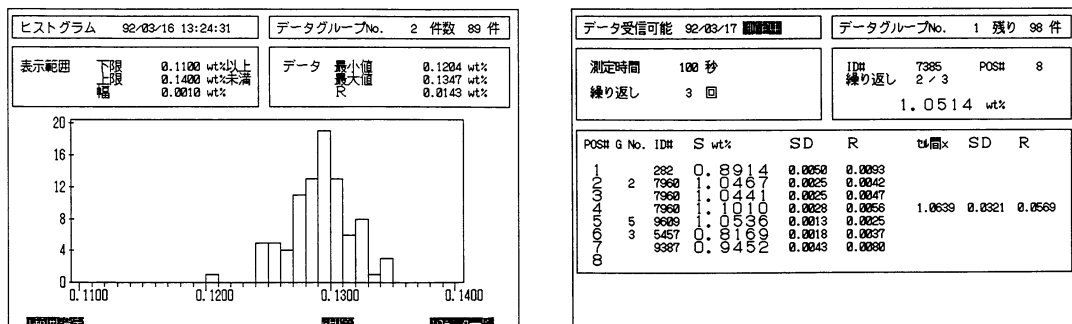


図9 比例計数管の印加電圧と出力波高値の関係
Applied voltage vs. pulse-height characteristics of the proportional counter

SLFA からのデータを受け取り、データの保存管理を行うパソコン用のソフトウェアをオプションとして用意している。この中には、 \bar{x} -R 管理や度数分布の表示などが含まれている。図10は、このソフトの度数分布表示と測定中の画面である。



(A) ヒストグラム表示
Histogram display

(B) 測定中の表示
Display under measurement

図10 SLFA-1800のデータ管理ソフトの表示画面
Sample display from SLFA-1800 data-control program

(4) その他の機能

試料面位置を試料番号によらず一定にするための「ターンテーブル上下機構」、比例計数管を試料の漏れから護る「検出器保護膜」などの新しい機能が付加されている。また、全ての安全スイッチは2個直列に使用し、さらに二重三重の機構でX線の漏洩を防ぐなど、X線が漏れることのないように設計されている。

4. SLFA-1800の性能

4.1 繰り返し精度

SLFAのような硫黄分析計の性能をあらわすときに、「繰り返し精度」がよく使われている。これは、同じ試料を続けて複数回測定した場合の、標本標準偏差(σ_{n-1}) (以後とくに断らない限り、単に標準偏差という)のことである。しかし、JIS B7995 (以後単にJIS という)には「繰り返し精度」という項目はない。しいていえば、JIS でいう「平行測定誤差」に相当するものであるが、JIS では10回測定時の範囲(最大値と最小値の差)で規定されている。最近の装置では自動的に標準偏差が計算されるので、性能としては一般に標準偏差で表されている場合が多く、ここでも先の意味で繰り返し精度を使うことにする。

さて、SLFAの繰り返し精度は、主に統計誤差により決まっている。ここでは、簡単にその説明をするにとどめるが、より正確な議論は、統計学の専門書や放射線計測における統計の解説書を参考にされたい。^{1,2,3)}

測定原理の説明で述べたように、SLFAはX線の計数値をもとにしているが、この計数値は、放射線計測でよく知られているようにポアソン分布を示し、計数値Nの標準偏差 $\sigma(N)$ はその平方根となる。

$$\sigma(N) = \sqrt{N} \quad \dots\dots\dots (1)$$

計数値Nは1秒あたりの計数値(これを計数率という)nと計測時間t(秒)の

積である。

$$N = n \times t \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)と誤差伝播の法則より、 n の標準偏差 $\sigma(n)$ は

$$\sigma(n) = \sigma(N) / t \quad \dots\dots\dots (3)$$

と表される。(1)と(3)より

$$\sigma(n) = \sqrt{(n/t)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。装置と試料が同じであれば計数率 n は一定であるので、標準偏差は測定時間の平方根に逆比例する。図11は、1wt%の試料を測定時間を変えて測定した場合の標準偏差(σ_{n-1})を示している。横軸が測定時間で、縦軸は標準偏差である。黒丸が実測値(精度を上げるために、測定は99回行って標準偏差を求めた)で、直線は傾き -0.5 の近似直線である。結果は、統計誤差から計算される値とよく一致しており、この装置の繰り返し精度が、統計誤差で決められていることがわかる。

また、図12は、硫黄濃度による標準偏差の変化を示すグラフである。硫黄濃度が高くなると、硫黄の蛍光X線強度が増し、上の式中の n が大きくなることにより、標準偏差が大きくなることを示している。

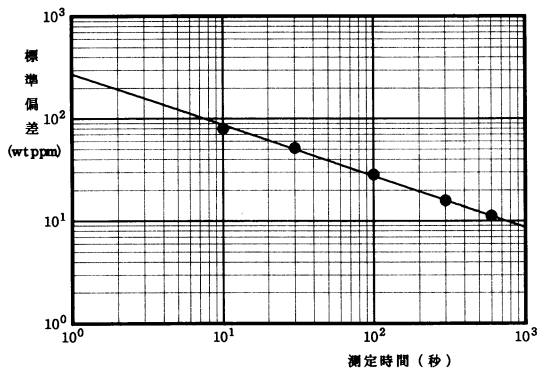


図11 SLFA-1800の測定時間と標準偏差の関係
SLFA-1800 performance: measurement time vs. standard deviation

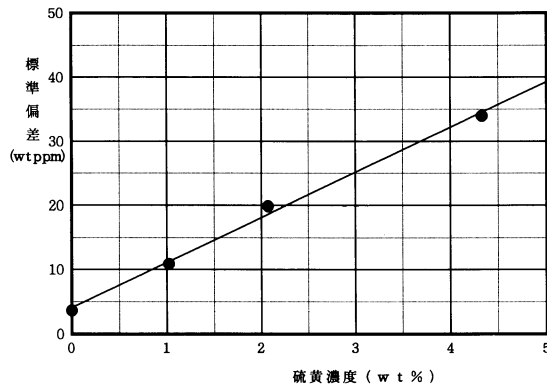
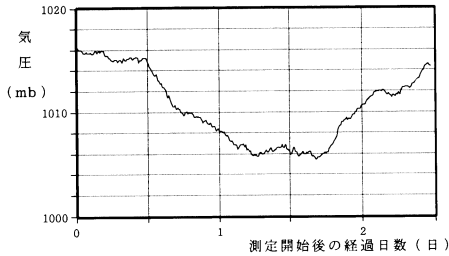


図12 SLFA-1800の硫黄濃度と標準偏差の関係
SLFA-1800 performance: sulfur concentration vs. standard deviation

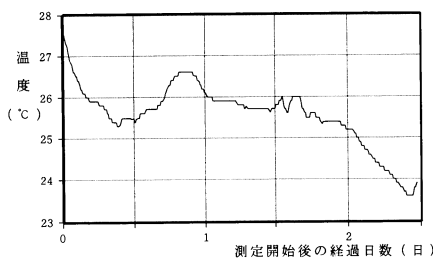
4.2 暖機立ち上がり特性

装置としての特性で、実用上重要なものに暖機特性がある。これは、装置の電源投入後使用可能になるまでに必要な時間で、短いほど良い。暖機が必要な理由は、通常の機器と同じように温度により電気回路の性能が変化することによるほか、SLFAの場合には、X線の通路にあたる空気の温度が変わると、空気の密度が変化しX線の吸収量が変わることにもよる。

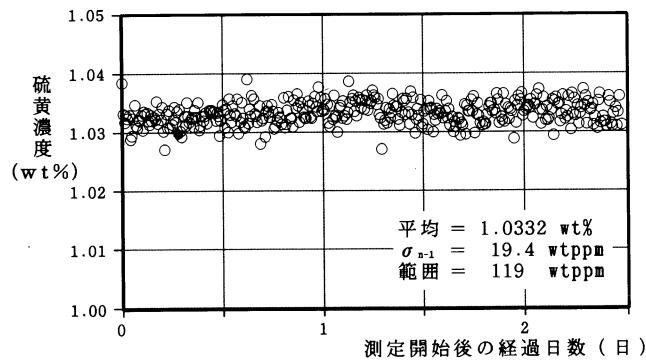
SLFA-1800では、前述の温度補正とAGCが取り入れられており、その結果、装置の暖機特性が大幅に改善されている。図13には、SLFA-1800で電源投入後直ちに測定を始めた場合の、測定値の変化を示している。従来のSLFA-920では暖機に1時間程度必要としていたが、SLFA-1800ではほとんど暖機時間が必要なく、電源投入後すぐに使用できるようになった。



(C) 気圧の経時変化
Changes in atmospheric pressure over time



(B) 環境温度の経時変化
Changes in ambient temperature over time



(A) 測定値の経時変化
Changes in measurement results over time

図14 SLFA-1800の長期安定性試験結果
SLFA-1800 performance: long-run stability test results

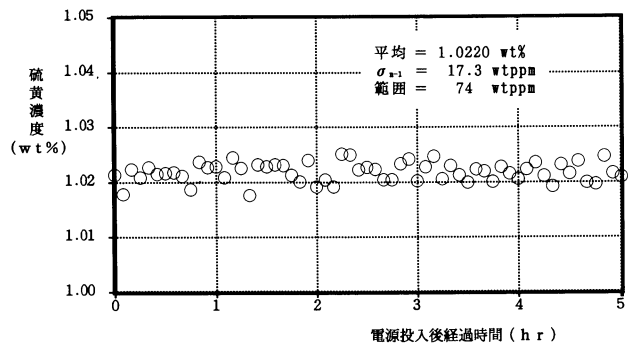


図13 SLFA-1800の電源投入と経過時間と測定結果の関係
SLFA-1800 performance: elapsed time after power-on and measurement results

4.3 指示値の経時変化

SLFA-1800では温度と気圧の補正をしているため、短時間の繰り返し精度だけではなく長時間の安定性も向上している。図14(A)は、100秒測定を3回繰り返したときの平均値の、2日半にわたるデータである。データは、約10分に1回採っている。全データの標準偏差は19.4wtppm、範囲は119wtppmであった。この結果は、長時間の安定性をよく示している。なお、この測定の間、温度と気圧の変化を図14(B),(C)に示す。変動幅は、温度が約4℃、気圧が約10mbであった。また、図15には全データの度数分布を示した。データは、図中の正規分布のカーブとよく一致しており、異常値と考えられるようなデータのないことがわかる。

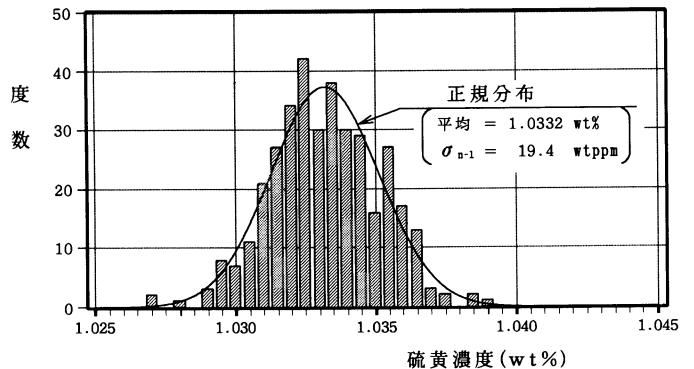


図15 SLFA-1800の長期安定性試験結果(図14(A)を度数分布として表したもの)
SLFA-1800 long-run stability test results, expressed as histogram

5. 今後の課題

環境問題への関心の高まりとともに、硫黄分析についても、今後はさらに高精度を追究し、さらに低濃度にまでその測定対象を拡げていく必要がある。前にも述べたように、精度を上げるためには、基本的に統計誤差を小さくすることが不可欠である。本稿では詳しく述べなかったが、X線管の出力を上げて計

数率 n を大きくした場合は、測定時間を長くした場合と同じように、計数率の平方根に逆比例して標準偏差は小さくなる。そこで、統計誤差を小さくするには、X線の強度を上げるのが一番の近道である。そのためには、小型で高出力のX線管と、それにともなった高計数率に対応できる計測回路が必要となる。わが社としても、ブランク試料の場合の標準偏差で1 wtppm 以下を目指して、今後とも開発を続けていきたいと考えている。

6. まとめ

本稿では、蛍光X線硫黄分析計 SLFA-1800の測定原理と装置の概要、性能について簡単に紹介した。測定値に影響を及ぼす要因については、サンプルの位置・温度・気圧・試料の組成・試料窓の厚さなど、どれも重要でまた興味ある内容であり、別の機会に詳しく述べたいと考えている。

なお、本稿が硫黄分析に携わっておられる方々にとって、装置の特性を理解される一助となり、少しでも日常業務のお役に立つことができれば望外の幸せである。

参考文献

- 1) Glenn F Knoll(木村逸郎, 阪井英次訳) “放射線計測ハンドブック, 第2版” 日刊工業新聞社(1991)p.71-108
- 2) Nicholas Tsoufanidis(阪井英次訳) “放射線計測の理論と演習: 上巻 基礎編” 現代工学社(1986)p.22-76
- 3) 粟屋隆 “データ解析: アナログとデジタル” 学会出版センター(1983)



岡田義明

Yoshiaki Okada

生産本部科学計測開発部 係長
1951年5月15日生
大阪大学大学院修士課程
理学研究科物理学科修了

エネルギー分散形軽元素X線検出器

Energy Dispersive Light Element X-ray Detector

新井 重俊・河村 隆文

Shigetoshi Arai, Takafumi Kawamura

要 旨

近年、電子顕微鏡に組み合わせたエネルギー分散形X線分析装置による元素分析においては、酸素、窒素、炭素等の軽元素分析が広く行われている。本稿では、エネルギー分散形X線分析装置に使用する軽元素用シリコン検出器について述べた。堀場製作所では、ターレット形(検出窓切り換え方式)、および耐大気圧窓形(単一窓方式)の2種類の軽元素検出器を製品化しており、それぞれの機構、特長とともにその応用例について紹介した。

Abstract

Recent years have seen increased use of the electron microscope--used with an energy dispersive light element X-ray detector--to carry out elemental analysis of light elements, e.g., oxygen, hydrogen, and carbon. This report discusses a silicon detector for light elements to be used in an energy dispersive X-ray microanalysis system. Horiba markets two types of light-element detectors, a turret-type with a selectable detector window and an atmospheric-pressure-resistant window that has a single window. The construction and special features of these detectors are introduced here with a discussion of their practical applications.

1. はじめに

シリコン(Si)X線検出器は、エネルギー分散形のX線検出装置に広く使用されている。Si検出素子は、漏れ電流を減少させるため、液体窒素で80K程度の低温まで冷却される。プリアンプ初段の電界効果トランジスタ(FET)もまた雑音が最小になる温度に冷却されている。このため、検出素子とFETは、クライオスタットと呼ばれる、内部を真空に保った冷却容器の中に取り付けられる。図1に標準形ベリリウム(Be)窓検出器先端の断面図を示す。

液体窒素デューワーより、コールドフィンガーと呼ばれる銅の棒を介して、先端の検出素子と低雑音容器が冷却される。クライオスタットの検出素子前面には、真空を保持できる範囲内で、できる限り薄いX線入射窓が取り付けられる。通常は、厚さ10 μ m程度のBe箔が使用され、この窓を通る1keV以上のエネルギーを持つ特性X線が検出素子に入射することになり、検出可能な元素として

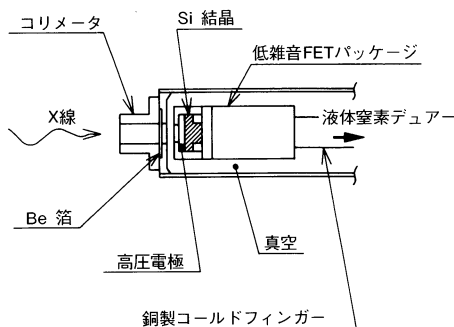


図1 ベリリウム窓Si検出器先端の断面
Beryllium window Si-detector: Cross
section of tip

はナトリウム (Na) 以上となる。近年、電子顕微鏡に組み合わせたエネルギー分散形元素分析装置では酸素、窒素、炭素等の軽元素分析に対する要求が増加しており、それらの特性 X 線の検出は、検出器の Be 窓材を取り去ること、もしくは、より吸収の少ない窓材を使用することにより可能となる。

2. 軽元素検出器の構造と特長

2.1 ターレット形軽元素検出器

Be 窓検出器の検出特性を改善するために、Be 窓とは別に軽元素検出用窓を持つのがターレット形軽元素検出器(検出窓切り換え形)である。この検出器は通常 Be 窓で真空を保持し、取り付けられた電子顕微鏡の試料室の真空度が良くなった状態で、軽元素検出用窓に切り換え、軽元素分析を行うものである。その先端部を図 2 に示す。検出窓の切り換えはモータードライブにより行い、切り換えを行っても試料室の真空度が低下しない構造となっている。

また、電子顕微鏡に取り付けた場合、試料よりの反射電子が軽元素用窓材を通過し(Be 窓の場合は窓材に吸収される)、検出素子に到達した場合、スペクトルのバックグラウンドを増加させる。先端部のエレクトロントラップは、磁場により反射電子の入射を防ぐ目的で装着される。

検出素子	10mm ² Si(Li)
分解能	FWHM ≤ 144eV
PBR(at 1 keV)	10,000
検出窓	Be, Al コートバリレン窓(オープン窓)
検出可能元素	sB~ ₉₂ U
窓切り換え方式	モータードライブ (バッテリーバックアップ)
LN ₂ デューワー	9.5ℓ

表 1 ターレット形軽元素検出器仕様
Turret-type light-element detector : Specifications

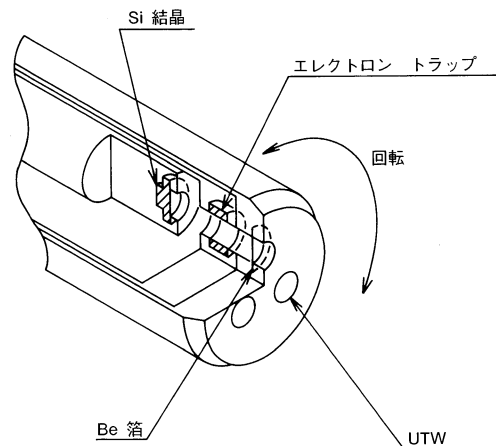


図 2 ターレット形検出器先端の断面
Turret-type detector : Cross section of tip

軽元素検出窓(Ultra Thin Window : UTW)としては、厚さ10nm 程度のアルミニウム (Al) を蒸着した有機膜(通常は厚さ20nm のバリレン膜)を使用する。この窓材は、大気圧には耐えることはできないが、試料室中のガス分子が検出器内部へ侵入するのを防ぐ効果のほか、カソードルミネッセンス等により試料から発生する光が検出素子に到達するのを防止する機能を持つ。また軽元素用窓材は交換可能であり、用途に応じた窓材の装着が可能であるほか、窓材を取り去ったオープン窓(窓がない状態)としての使用も可能である。

図 3 に検出器の外観、および表 1 に仕様を示す。検出器の保護対策として、窓の切り換え機構は、電子顕微鏡の真空度の監視を行い、真空度が悪い場合の窓切り換えの禁止、真空度劣化時に軽元素窓より Be 窓への自動切り換えを行う。また、停電時においても、バッテリーバックアップにより、自動的に窓の切り換えを行う。

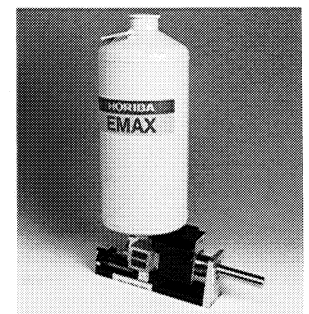


図 3 ターレット形軽元素検出器
Turret-type light-element detector

2.2 耐大気圧X線窓形軽元素検出器

先に述べたターレット形軽元素検出器では、軽元素検出用の窓材が大気圧に耐えないのに対し、大気圧に耐える軽元素用窓材を用いることにより、単一窓での軽元素の検出が可能となる。図4に耐大気圧X線窓形軽元素検出器(単一窓形)の先端部の構造を示すが、Be窓材を軽元素用窓材に変更したのみの単純な構造になっている。しかし、軽元素が検出可能な薄い窓材の場合、試料よりの反射電子も通過してしまうため、通常のコリメーターの代わりにエレクトロントラップが装着される。単一窓の場合、検出器先端のプロープ径が細く、スペースの限られた試料室においても、試料により近づけることが可能となり、検出効率が向上する。また、窓の切り換え機構がないため、真空度監視などの安全機構も不要となる。さらに、本検出器に使用している窓材は、水分などによる腐蝕に対して強い耐久性を持つため、低真空状態での使用に適している。

本検出器は検出素子として高純度Si素子¹⁾を装着しており、Super Xerophyの名称で製品化を行ったものである。その外観を図5に、仕様を表2に示す。

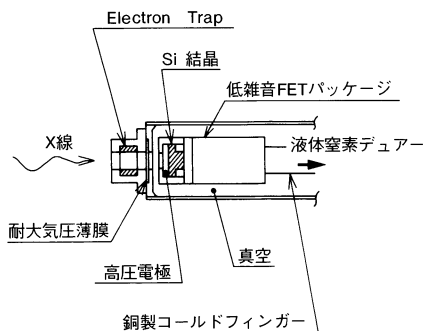


図4 耐大気圧窓検出器先端の断面
Detector with atmospheric-pressure-resistant window : Cross section of tip

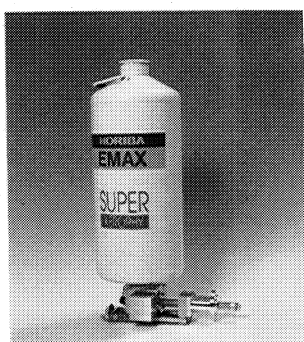


図5 耐大気圧窓形軽元素検出器
Light-element detector with atmospheric-pressure-resistant window

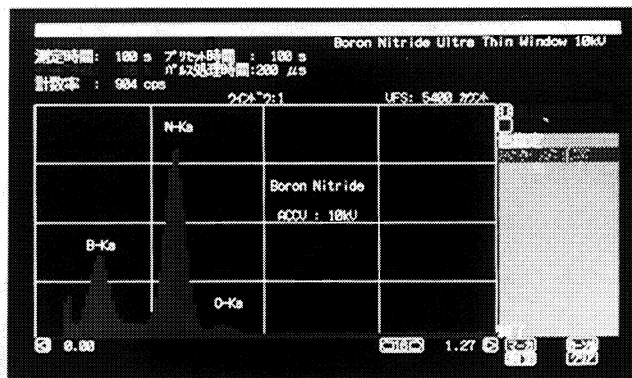


図6 ターレット形検出器によるBNのスペクトル(パリレン窓)
BN spectrum collected with a turret-type detector, using the parylene window

3. 軽元素検出器の応用例

3.1 ターレット形軽元素検出器

ターレット形軽元素検出器の長所は、軽元素窓材が大気圧に耐える必要がないことから、軽元素の特性X線に対するより高い検出感度が得られることである。図6にパリレン窓での窒化ホウ素(BN)のスペクトルを示す。B-K α線とN-K α線が良好なS/Nで検出されていることがわかる。

各元素に対する検出限界(Minimum Detectable Limit: MDL)²⁾は(1)式のように表される。

$$MDL = 3 \cdot C \{ N_b (W_p / W_b) [1 + W_p / W_b] \}^{0.5} / P \quad \dots \dots (1)$$

ここで、Cは検出元素の試料中での重量濃度、 N_b はバックグラウンドの積算値、 W_p 、 W_b はそれぞれピークおよびバックグラウンドの積算幅である(図7)。Pは、バックグラウンドをさし引いたピークの積算値である。

図8は、ランタンヘキサボライド(LaB₆)中のホウ素、およびBN中のホウ素、窒素のMDLを示す。一般的に軽元素のMDLは、加速電圧が10kV前後の時、低い値を示す。しかし、MDLは特定の元素に対し一定ではなく、試料の構成元素、試料の形状等に大きく影響され、実際には1 wt%程度の軽元素スペクトルを検出することはかなり困難である。

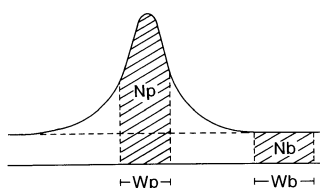
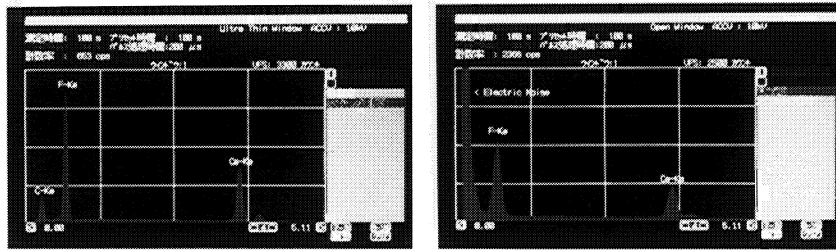


図7 ピークおよびバックグラウンドの積算範囲
Integration ranges for single peak on a background

図9(A), (B)は、それぞれパリレン窓、およびオープン窓でのフッ化カルシウム(CaF₂)のスペクトルである。CaF₂のようにカソードルミネッセンスを生じる試料の場合、オープン窓では検出素子に光が入射することにより、分解能の大きな劣化を生じてしまう。

図10はパリレン窓での硫黄のスペクトルを示す。B-K α線より低いエネルギーを持つS-L線が検出可能であり、パリレン窓は実用上十分な検出特性を持っている。



(A) アルミニウム・コート窓のとき
Al-coated parylene window
(B) オープン窓(膜無し状態)のとき
Open window, i.e., no membrane

図9 ターレット形検出器によるフッ化カルシウムのスペクトル測定例
Calcium-fluoride spectrum collected with turret-type light element detector

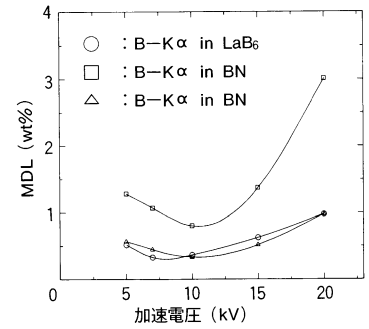


図8 ターレット形軽元素検出器の検出限界の測定例(パリレン窓)
Minimum detectable limit of the turret-type light-element detector (results of actual measurements)

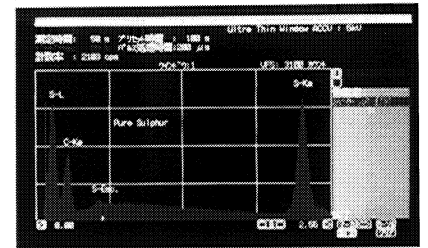


図10 ターレット形検出器による硫黄のスペクトル測定例(Alコートパリレン窓による測定)
Sulfur spectrum collected with a turret-type light element detector

3.2 耐大気圧窓形軽元素検出器

本検出器に使用している超高純度Si素子の特長は、使用時以外は液体窒素が不要なことであるが、その性能においても通常のリチウムドリフト形Si素子を上回るものであった。今回さらに不感層の低減によりピーク対バックグラウンド比(Peak Background Ratio: PBR)を従来の3,000より10,000へと大幅な改善を行った。

図11は、Fe-55よりのMnスペクトルを示す。また、不感層はPBRだけでなく、軽元素の感度、ピーク形状等に大きく影響する重要なパラメーターである。図12、図13はSuper XerophyによるLaB₆、およびアパタイト(3Ca₃(PO₄)₂・CaF₂:3.7wt%のフッ素を含む)のスペクトルを示す。

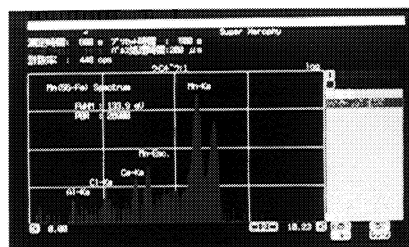


図11 Super XerophyによるMnのX線スペクトル(⁵⁵Feアイソトープを使用)
Mn X-ray spectrum collected with super Xerophy, using ⁵⁵Fe isotope

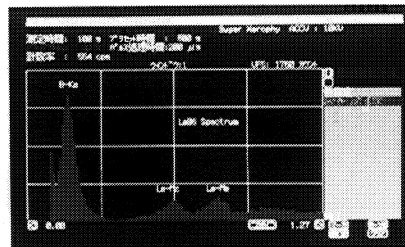


図12 Super XerophyによるLaB₆のスペクトル
LaB₆ X-ray spectrum collected with Super Xerophy

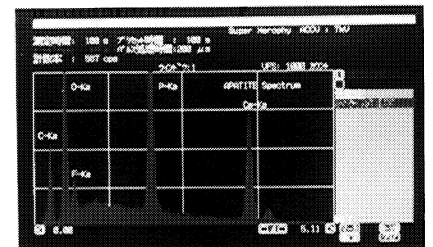


図13 Super Xerophyによるアパタイトのスペクトル
Apatite X-ray spectrum collected with super Xerophy

Super Xerophy の最大の特長は、窓の切り換えが不要のため、真空度の悪い試料室中でも軽元素分析が可能な点である。図14は、低真空走査形電子顕微鏡(日立製作所製 S-2250N)に Super Xerophy を組み合わせ、真空度を200Pa(1.5Torr)に設定し、測定を行った例である。試料は、低真空のため蒸着を行わない状態のゼオライト系吸着剤(モレキュラーシーブ)で、図14(A)は乾燥した状態、図14(B)は水をしみ込ませた状態でのスペクトルであり、水分を含んだ試料の場合、酸素強度の増加が見られる。



(A) 乾燥状態
Dry state

(B) 含水状態
Wet state

図14 Super Xerophy によるフッ石系吸着剤(モレキュラーシーブ)スペクトル
X-ray spectrum from Zeolite adsorbent collected with Super Xerophy (adsorbent material used is molecular sieves)

4. まとめ

エネルギー分散形X線分析装置用検出器としてターレット形、および耐大気圧窓形の二種類の軽元素検出器について紹介した。

ターレット形軽元素検出器は、高感度な検出特性を特長としており、パリレン窓装着時においても十分な感度を有する。そして、軽元素窓が交換可能であることも合わせ、より広範な試料に適用可能である。

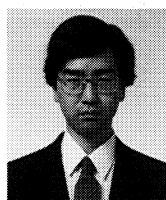
耐大気圧窓形では、試料室の形状、真空度などの広範な使用環境への適応性が高い。また、検出窓の切り換え操作や、使用時以外の液体窒素の補給が不要など、取り扱いの簡便性にも優れている。

参考文献

- 1) 新井重俊, Readout, 2, P49-56(1991).
- 2) D.J. Bloomfield, G. Love, V.D. Scott, X-RAY SPECTROMETRY, Vol.14, No.3, P139 - 148(1985).



新井重俊
Shigetoshi Arai
生産本部科学計測開発部 係長
1952年9月25日生
同志社大学大学院修士課程
工学研究科電気工学修了



河村隆文
Takafumi Kawamura
生産本部科学計測開発部
1963年1月10日生
大阪府立大学大学院修士課程
工学研究応用化学修了

固体中水素分析装置 EMGA-521/621

Model EMGA-521/621 Hydrogen Analyzer
in Solid Samples

林 守伸

Morinobu Hayashi

要旨

材料中に含まれている水素を分析したいという市場要求は年々高まっている。鉄鋼分野のみならずアルミニウム、銅、チタンなどの非鉄金属分野の高純度金属や各種の新合金および新素材の開発に水素分析が重要であるという認識が定着しつつある。堀場製作所ではこのほど昇温機能を付加した水素分析装置(EMGA-521/621)を開発・製品化した。本稿では、本装置の基本構成や測定原理、分析例について述べた。さらに付加機能である昇温機能を利用した分析例、および水素分析時における試料前処理の重要性について紹介した。

Abstract

Each year the marketplace sees increasing demands for the analysis of hydrogen contained in various sample materials. It is now recognized that hydrogen analysis is crucial not only in the steel industry but also in the manufacture of such high purity metals as aluminum, copper, titanium and in the development of new alloys and new materials. To meet these demands, Horiba has developed and marketed two models of a new type of hydrogen analyzer with a flexible power control function, the EMGA-521 and the EMGA-621. This report discusses the design and principles of measurement of the new hydrogen analyzer, using data from actual measurements. Also introduced here is the behavior of the hydrogen content of the sample when the flexible power control function of the analyzer is used and the importance of sample pre-treatment in hydrogen analysis.

1. はじめに

固体材料中の水素分析に対する市場ニーズは、年々拡大している。鉄鋼材料をはじめ、非鉄金属材料、非金属材料、磁性材料あるいは超電導材料にいたるほとんどの固体材料で、原子番号1の水素(H)に注目が集まっているとって過言ではない。当社では、材料中の水素含有量を分析することはもちろん、水素の挙動をより詳しく知るために、昇温機能を付加した固体中水素分析装置(EMGA-521/621)を開発した。本装置には、全水素含有量を分析するだけでなく、各種の材料開発に適した昇温分析を行うために、新たにカラムバイパス

製品名	水素分析装置
型式	EMGA-521/621
測定方式	不活性ガス中加熱・融解-カラム分離-熱伝導度法
測定対象	鉄鋼・非鉄金属・半導体・電子材料など
測定成分	水素
測定範囲	0~0.02wt%(0~200wtppm) * 試料重量を減らす事により100wt%まで可能
感度(最小読取)	0.00001wt%(0.01wtppm) * 納入時にwt%, wtppmいずれか選択
精度(再現性)	$\sigma_{n-1} \times 0.04$ wtppm または $CV \times 1\%$ のうち大きい方 * 水素標準ガスによる
試料重量	標準1g(鉄鋼の場合)
試料重量	0.00001~99.99999g
入力範囲	* 天秤(オプション)による自動入力または手動入力
分析時間	ガス抽出開始から結果の表示まで約100秒
表示	(1)分析結果：CRT及びプリンター (2)メッセージ：CRT (3)プリセット条件など：CRT及びプリンター
分析条件	(1)抽出条件：高精度電力制御 設定[電力/温度]いずれも可能 (2)積算条件：コンパレータ積算/時間積算の併用またはいずれか選択積算待ち時間任意設定可能 (3)黒鉛るつぼ：大型・小型いずれも使用可能
校正	(1)標準試料またはガスによる1点及び多点校正いずれも可能(2)最小自乗1次式近似 (3)ガス校正機能 (4)校正式補正機能 (5)校正式5本メモリー(数値入力可能) (6)校正データ棄却機能 (7)測定データ転用機能 (8)校正結果プリンターグラフィック出力機能
試料メモリー	最大 100ヶ

表1 EMGA-521/621装置仕様
Models EMGA-521 and EMGA-621
Specifications

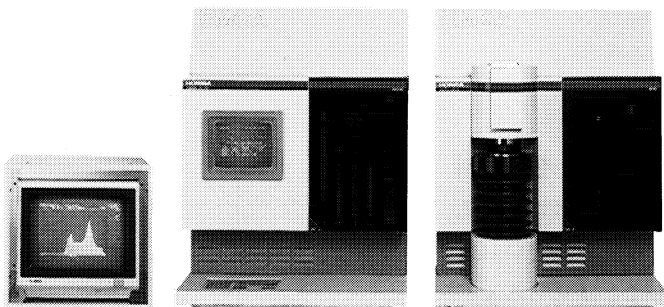


図1 固体内水素分析装置(EMGA-621)
Model EMGA-621 Hydrogen analyzer for analysis of hydrogen concentration in solids

機能や共存ガス補償機能を追加した。本稿では、本装置の基本原理、特性、分析精度のほか昇温機能を使った実試料の分析例、また黒鉛るつぼやスズ(Sn)フラックスと水素ガスの反応やゲッタ効果などについても報告する。

2. 金属中の水素の特性

金属材料中の水素が示す代表的特性としては、①低温でも容易に拡散する、②粒界腐食の原因となる、③脆化を起こす原因となる、④非鉄金属関係では水素病といわれる特性劣化の原因となる、などがある。

これらはいずれも材料の特性に悪影響を及ぼすものばかりであるが、最近では磁性材料や超電導材料で水素を含有させたほうが逆に特性が良くなるという報告もあり¹⁾、ますます水素の重要性が見直されている。

材料からの水素の発形態態は①溶湯から室温に冷却される間に発生する：拡散水素、②室温から熔融するまでの固体状態の間に発生する：放出水素、③熔融後に発生する：残留水素の3種類に大別される。

これら3種類の水素のうちEMGA-521/621では、放出水素と残留水素を測定する事ができる。

3. 測定原理

本装置は、JIS Z 2614 に準じた、不活性ガス中加熱・融解-カラム分離-熱伝導度法を用いている。黒鉛るつぼに電流を流すとジュール熱($Q=I^2R$)が発生し、この熱で試料を不活性ガス(ここではアルゴン(Ar)を用いる)中で加熱・融解させる。試料中に含有している酸素は、黒鉛るつぼと反応し一酸化炭素ガス(CO)に、水素、窒素は水素ガス(H_2)、窒素ガス(N_2)として抽出され、不活性ガス(キャリアガス)とともに搬送される。

一方、熱伝導度検出器はガスの比熱を検出するため、ガス選択性はない。このため、COはガス選択性酸化剤で二酸化炭素(CO_2)に酸化した後に脱 CO_2 剤に吸収し、水分は脱 H_2O 剤に吸収する。この結果残った水素と窒素を分離カラムで分離し、熱伝導度検出器で測定する。

図1に装置の外観を、図2にガス流路図を、表1に主な仕様を示す。

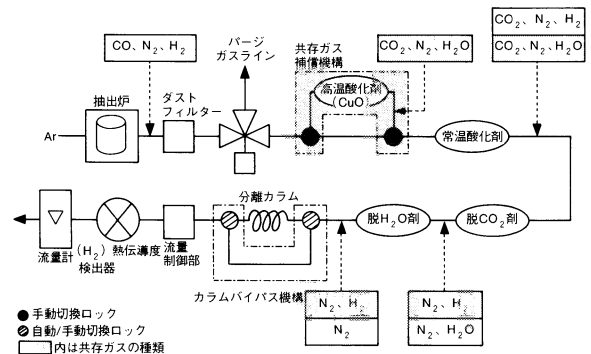


図2 EMGA-621ガス流路図
Gas flow in the EMGA-621

4. 主な構成要素

4.1 水素・窒素分離カラム

本装置で使用している水素・窒素分離カラムには合成ゼオライトを充填している。一般的に、充填剤の粒径を細かくするほど分離能力は向上するが、圧力損失は増大する。充填剤の吸着量 V は、温度 T 、ガス濃度(分圧) P とすると、 $V=f(P, T)$ のように表され、ガス濃度が一定のときは、吸着量は温度のみの関数となる。また吸着は常に発熱を伴うため、低温ほど分離能力が向上する。^{2,3)}

図3にカラム温度と分離能力の関係を示す。低温ほどカラムの分離能力が向上することがわかる。本装置では、電子冷却器を使用しカラム温度を約20℃に設定し、圧力損失が少なく、しかも窒素に対する分離能力を高めている。

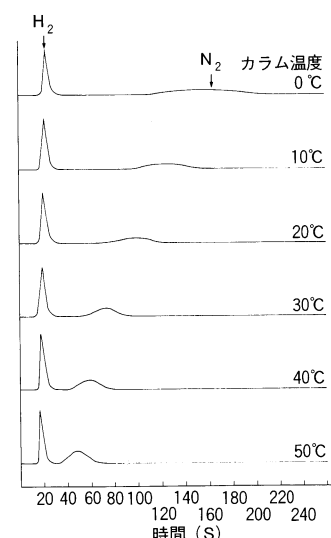


図3 カラムの温度とH₂/N₂分離能力との関係
Column Temperature vs. N₂/H₂ Gas separation capability

4.2 キャリアガス

本装置では、キャリアガスにアルゴン(Ar)を使用している。

試料中に含有している窒素の影響をなくすためには、キャリアガスとしては窒素ガスが理論的には最適と考えられる。また、カラム分離する必要性もなくなる。しかし、高融点材料を分析するような場合に、窒素ガス中で黒鉛るつぼを3000℃以上の高温で加熱・脱ガス処理を行う際に、黒鉛るつぼから発生する水素がキャリアガスである窒素と反応し、アンモニア(NH₃)やシアン化水素(HCN)が生成される。とくに、HCNは人体に有害性が強い。そこで、本装置ではN₂の代わりにArを使用している。

4.3 黒鉛るつぼ

キャリアガスをArとした場合でも、分析温度である約2000℃では、黒鉛るつぼと水素が反応しメタン(CH₄)を生成することが考えられる。黒鉛るつぼを室温および2000℃に保持し、水素ガスをドージング(添加)しCH₄の影響を確認した。また、本装置では試料の融点を降下させる、窒素の発生を低減させる、試料のるつぼへの侵食を低減させるなどの目的で、スズ(Sn)をフラックスとして使用しているが、フラックスによる水素ガスの取蔵(ゲッタ効果)についても同時に確認した。分析結果を表2に示す。

CH₄の生成やフラックスによるゲッタ効果は若干認められるが、水素を1ppm程度含有する試料を分析した場合を仮定すると、その影響は0.001ppm程度に相当し、実用上無視できる範囲と判断できる。

測定条件	るつぼ温度	室温	2000℃	2000℃
	Sn フラックス	無	無	有
測定結果	平均値: \bar{x} (ppm)	159.9	157.9	159.0
	標準偏差: σ_{n-1} (ppm)	0.099	0.057	0.141
	再現性: CV (%)	0.062	0.036	0.088

表2 黒鉛るつぼ、およびSnフラックスが測定にあたる影響
Effects on measurements using graphite crucible and Sn flux

5. 昇温分析機能

EMGA-521/621では、水素の挙動をより詳しく知るために、昇温分析機能をオプションとして用意している。(表3)

昇温分析機能とは、黒鉛るつぼに印加する電力を徐々に増加させ、温度をゆっくりと上昇させる機能である。昇温分析機能により抽出温度の異なった水素を分別定量することが可能になった。昇温過程で抽出ピークを検出したとき、その抽出温度を保持するホールド機能も備えている。

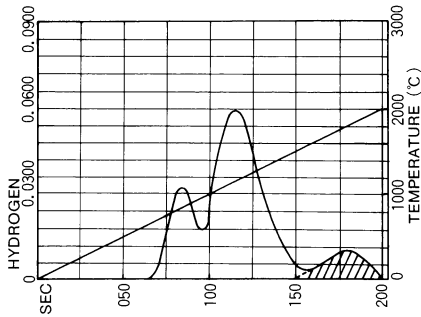
ホールド機能には次の3種類があり、オペレータが任意に選択できる。

- ①オート : 自動的に抽出ピークを判別し抽出温度でホールドする。
- ②マニュアル: オペレーターが抽出ピークを判断し任意にホールドする。
- ③メモリ : ホールド条件を記憶し繰返し同じ昇温条件で抽出する。

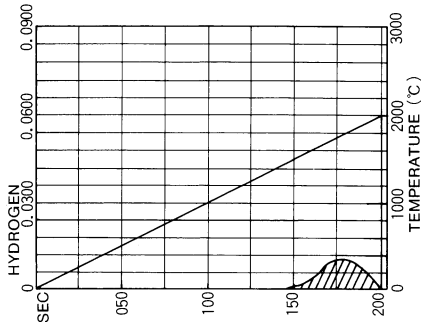
- 抽出炉昇温機能
最大10種の組み合わせ可能(初期値, 最終値, 時間)
自動ホールド機能(メモリー機能により再現可能)
手動ホールド機能(メモリー機能により再現可能)
- *上記3種の組み合わせによるホールドも可能
- カラムバイパス機構
- 共存ガス補償機構
- プリンターグラフィック機能
- 分析結果外部CPU出力(RS-232C)

表3 昇温分析機能(オプション)
Temperature-programmed analysis (Option)

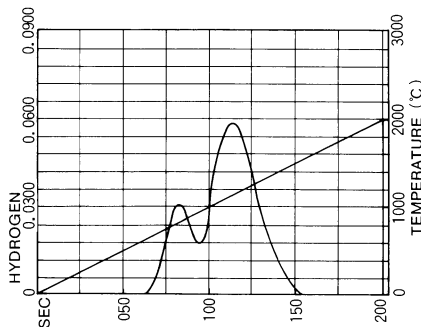
昇温分析機能を効果的に発揮させるため、次の2つの新規技術を開発した。



(A) カラムバイパス方式
Heating by the column-bypass method



(B) カラムバイパス方式+共存ガス補償方式の併用
Heating by parallel use of both the column-bypass method and the coincident-gas compensation method



(C) 波形処理結果
Results after processing the Extraction Profile

図4 昇温分析手順
Procedure for analyzing temperature increase

5.1 カラムバイパス機構

昇温分析時に問題となる、抽出ガスの時間遅れを短縮するためにカラムバイパス機能を開発した。一定温度分析時には H_2/N_2 分離カラムを通して水素と窒素の抽出ピークを分離するが、昇温分析時にはカラムを通すと水素と窒素が連続的に分離され、昇温初期に発生したガスと後期に発生したガスが混合してしまい、抽出ピークの判別が難しくなる。そこで、昇温分析時にはカラム部の入口と出口を直結させ、抽出ガスを熱伝導度検出器に直接導入できるようにした(カラムバイパス機構)。

この機能は昇温分析時に自動的に作動するが、手動でバイパス状態にできるスイッチも設けている。これは、窒素含有量が少なく窒素と水素の分離をしなくとも分析値に影響がないような試料、例えば銅の場合に使い、これにより分析時間が短縮できる。

5.2 共存ガス補償機能

共存ガス補償機能は、前に述べたように昇温分析時にはカラムバイパス機能を使用するため、試料から抽出されるすべてのガス成分と、水素以外のガス成分とを分けて測定する心算があり、このために開発した機構である。

通常的气体流路では、常温酸化剤を用いて CO を CO_2 に選択的に酸化しているが、共存ガス補償流路では、手動コックで高温酸化剤側に流路を切り換える。高温酸化剤を流れた抽出ガスは、水素が酸化されて水に変換され、脱水剤に吸収される。

昇温分析では、通常的气体流路を通して全ての抽出ガスをまず測定し、次に高温酸化剤側の流路に切り換えて水素を取り除いた抽出ガスを測定する。これら二つの測定結果を差し引くことによって水素の昇温データが得られる。

図4に鉄鋼試料の分析結果を示す。

6. 検出系の測定精度

実試料を分析する前に、本装置の検出系の測定精度がどの程度であることを確認した。分析装置は定電圧電源を装備した EMGA-621 で、濃度が概知の水素ガスをドージングして評価した。2日間、午前と午後の計4回測定を行ない、それぞれ10回の平均値(\bar{X})と標準偏差(σ_{n-1})を求めた。

結果は、表4に示すように平均値の変動が非常に少なく、定量下限($5\sigma_{n-1}$)は、0.01ppm程度になっていると判断できる。

測定日	一日目午前	1日目午後	2日目午前	2日目午後
測定結果				
平均値 (ppm)	0.941	0.941	0.938	0.944
標準偏差: σ_{n-1} (ppm)	0.0024	0.0020	0.0012	0.0009

表4 水素ガスドージングによる分析精度
Analytical accuracy using hydrogen gas dosing

7. 試料の取扱いと分析精度

7.1 前処理と保存雰囲気

微量分析を行う際に重要になってくるのが試料の前処理である。とくに水素分析では試料の表面状態によって、かなり異なった分析値を示す場合がある。化学研磨と金やすり研磨の2つの研磨方法で処理した試料の抽出プロファイルの相違を図5に示す。金やすりのほうがピークが高くなっている。このことから、金やすりの場合は、表面積が化学研磨と比べ大きいため、表面に付着した水分の影響が大きくなっていると推察できる。

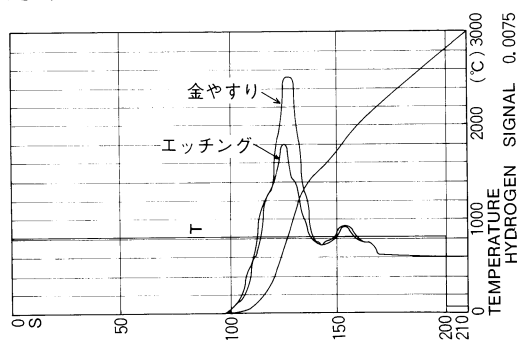


図5 研磨方法の差による抽出プロファイル
Effect of polishing method on extraction profile

表5は、あらかじめ脱水素処理を施したCu試料を、7種類の雰囲気中に6日間保存した後に分析した結果である。保存雰囲気によっても差が生じることがわかる。

7.2 実試料の分析

各種の試料を使って再現性を確認した結果を表6に示す。

表中のJSS GS-1cは日本鉄鋼協会の鋼中ガス分析用管理試料、管理試料は当社の社内管理用鉄鋼試料でいずれも水素濃度が安定なオーステナイト系ステンレスである。JSS GS-1cは、棒状で表面の酸化皮膜はほとんどないと判断し、脱脂処理のみを行い分析した。一方、当社の管理試料は、表面に酸化皮膜が認められたため、金やすりで十分に研磨(このとき、あまり試料に熱がかからないように注意を要する)をした後に脱脂処理を行い分析した。

銅(Cu)とアルミニウム(Al)は市販品で、純度99.9%以上の線材である。表面処理としてCuは酸処理を、Alはアルカリ処理を施した。また、再現性を良くするためには試料重量はなるべく一定にする方が望ましい。

保存雰囲気	水素分析値 (ppm)
アルゴンガス	0.000±0.002
乾燥空気	0.005±0.006
石油ベンゼン	0.008±0.003
酢酸	0.000±0.003
エタノール	0.008±0.004
湿潤空気	0.008±0.005
水	0.011±0.018

保存日数：6日間

表5 試料保管雰囲気による水素分析値の差
The effect of the sample storage environment on analysis of hydrogen concentration

サンプル	JSS GS-1c	堀場管理試料	Cu	Al
測定条件				
試料重量	約1.0g	約1.4g	約1.4g	約1.0g
前処理条件	なし	なし	酸洗浄	アルカリ洗浄
フラックス	Sn:1.0g	Sn1.0g	なし	なし
抽出温度	約2000°C	約2000°C	約2000°C	約2000°C
抽出時間	75s	75s	70s	70s
測定結果 (n=10)				
平均値: \bar{x} (ppm)	1.611	5.611	0.241	0.394
標準偏差: σ_{n-1} (ppm)	0.050	0.047	0.017	0.028

表6 各種試料の分析結果
Results for various types of samples

7.3 試料の取扱い

固体試料中の水素分析を高い精度で行うためには、試料の取扱いには次の点に留意しなければならない。

- ①試料に酸化皮膜がある場合、試料に熱が加わらないように丁寧に研磨する。
- ②化学研磨は個々の試料に対する処理時間を一定にする。
- ③表面処理後、すぐに分析するほうが望ましい。
- ④保存雰囲気は水分から遮断することに注意する。
- ⑤重量はなるべく一定にする。
- ⑥保存溶液から試料を取出し溶液を乾燥させる場合、試料に熱がかからないよう注意する。

とくに分析対象が極微量域に近づくほど、前処理の重要性がさらに増す。

8. 昇温分析

本装置の最大の特長である昇温分析を、実試料の分析結果を使って紹介する。

試料は水素化合物の水素化チタン(TiH_2)と水素化カルシウム(CaH_2)で、共に市販品である。昇温条件は $5^\circ C/s$ で、ピークホールドは[オート]で行った。

図6に水素化チタンの抽出プロファイルを示す。ピークホールド温度は $600^\circ C$ 、 $810^\circ C$ であった。水素化カルシウムの抽出プロファイルを図7に示す。水素化チタンとは異なった抽出プロファイルを示している。ピークホールド温度は $400^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $900^\circ C$ であった。次に、水素化チタンと水素化カルシウムを1:2の割合で混合し、昇温分析を行ったときの抽出プロファイルを図8に示す。ピークホールド温度は $280^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $650^\circ C$ 、 $820^\circ C$ であった。

図6、7、8を対比させると $280^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $820^\circ C$ のピークは水素化カルシウムから抽出された水素で、 $650^\circ C$ が水素化チタンからのピークと判断できる。

図9に混合の割合を1:2.5と水素化カルシウムの混合比率を増加させた場合の抽出プロファイルと、図8の抽出プロファイルを重ね合わせて示した。水素化カルシウムの比率が増えたために、 $820^\circ C$ のピークが大きくなっているのがわかる。

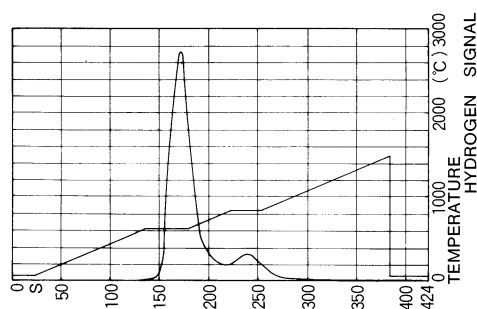


図6 水素化チタンの抽出プロファイル
Extraction profile for titanium hydride

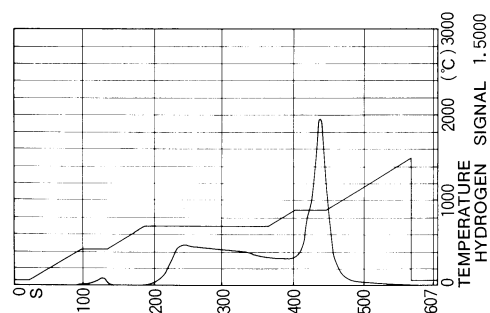


図7 水素化カルシウムの抽出プロファイル
Extraction profile for calcium hydride

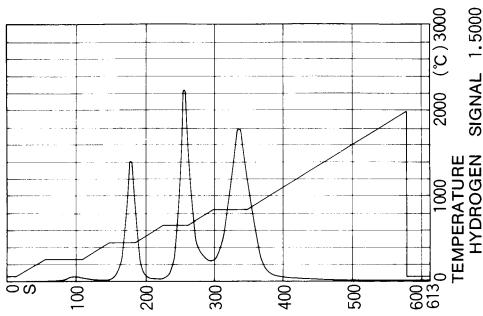


図8 水素化チタン/水素化カルシウム混合物(1:2)の抽出プロファイル
Extraction profile for a 1:2 amalgam of titanium hydride and calcium hydride

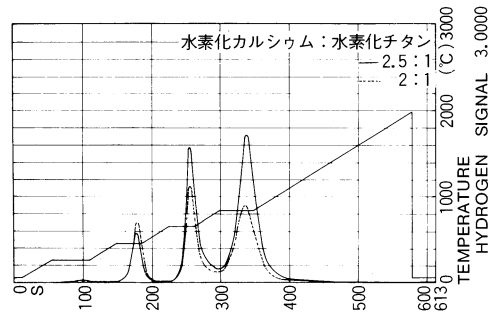


図9 混合比の異なる水素化チタン/水素化カルシウム混合物の抽出プロファイル
Extraction profiles for two different amalgams of titanium hydride and calcium hydride

以上のように昇温分析は水素の挙動を知る上で極めて重要である。今後、各種材料、新素材中の水素の形態、挙動を確認できる昇温分析に対するニーズはますます増えてくるものと考えられる。

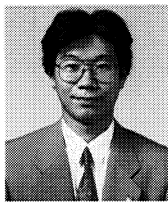
9. まとめ

固体試料中の水素を高精度に分析するためには、試料表面の付着物の除去が非常に重要である。前処理を確実に行うことにより、安定したデータが得られる。また、昇温分析機能を付加したことによって容易に水素の熱的挙動を知ることができるようになった。新材料、新素材の開発にともない今後ますます水素分析に対するニーズは拡大するものと考えられるが、本装置の昇温分析機能が少なからずお役に立てるものと期待している。

今後の課題としては、軽合金(とくにAl)中の微量水素分析(0.1ppm以下)が挙げられる。メーカーとして積極的に新たな技術・製品の開発に取り組んで行く所存だが、ユーザーである技術者や研究者の方々からのご指導・ご教示を願ってやまない。

参考文献

- 1) 小林久理真, 入山恭彦, 今岡伸嘉, 福田隆生 “Sm₂Fe₁₇N_x系磁性材料について” 希土類, Vol.11, No.19, P 31-43 (1991)
- 2) 慶伊富長 “吸着” 共立出版(1979), p26-32
- 3) 小島次雄, 大井尚文, 森下富士夫 “ガスクロマトグラフ法” 共立出版(1985), P 36-39
- 4) 横山政昭 “不活性ガス搬送融解法による高純度銅中の酸素, 水素分析” 東京討論会講演要旨集(1991) P 53-54



林 守伸

Morinobu Hayashi

生産本部科学計測開発部
1963年6月29日生
関西大学大学院修士課程
工学研究科金属工学修了

酸素・窒素・水素分析装置の自動化ニーズに向けて

Toward Greater Automation in Oxygen · Nitrogen ·
Hydrogen Analyzer平野 彰弘
Akihiro Hirano

要旨

近年、材料特性に対する要求が拡大するにつれ、それを支える分析、解析技術の進歩も著しいものがある。従来から、高感度・高精度・迅速化を目指して発展してきた鉄鋼分析分野においても同様である。とくにこの分野では、コストを意識した国際的な競争力の向上のためにも、省力化・合理化の必要性が強く求められている。このことは、分析装置に対する自動化・無人化の要望として現れている。本稿では、鉄鋼・セラミックスなどの材料特性評価の基本成分として重要な酸素・窒素・水素分析に関する自動化・無人化分析の動向、ならびに装置について述べる。

Abstract

In recent years, the increasing demands for characteristics in manufactured materials have caused phenomenal advances in analytical technology. This has been especially true in the steel industry, which has long been concerned with improving sensitivity, precision, and speed in the analytical process. As increased global competition in the steel industry focuses attention on costcutting, we see even greater necessity to save energy and make the production process more efficient. This has led to intensified demands for greater automated functions and operator-free procedures in the analytical process. The analysis of oxygen, nitrogen, and hydrogen are of particular concern in such fields as the steel and ceramics industries. This paper discusses several procedures and mechanisms for automating the measurement process in the analysis of oxygen, nitrogen, and hydrogen in solid samples.

1. はじめに

近年、工業技術の進歩は著しく、鉄鋼を始めとする諸材料への要求特性が、ますます複雑、高度化している。このような要求への対応策の一つとして、鉄鋼分野では、不純物元素濃度を極低減化し、特性の制御、改善に対応する方法が、以前から実施されている。このような高純度鋼が国際的な競争力維持の有効なツールとなっており、今後とも生産量が増大すると考えられるが、一層の

技術的改良，並びにコスト低減化が必要とされている。

一方，材料特性の把握，品質管理の面からは迅速・高精度な分析方法がより一層要求されている。とくに酸素・窒素・水素量は，鉄鋼分野では材料の基本的特性上極めて重要であると認識され，今日に至るまで工程管理・品質管理上の必須分析元素となっている。

今日，世界的に見て鉄鋼中の酸素・窒素・水素分析法は，そのほとんどが不活性ガス融解－赤外線吸収(または熱伝導度)法に依存している。国内においては，鉄鋼以外に金属材料一般，セラミックス材料，その他新素材等の酸素・窒素・水素分析にも，本方式が広く用いられている。最近の主流は，酸素分析用に赤外線吸収法，窒素・水素分析用に熱伝導度法を用いるものである。ガス抽出方式には，黒鉛るつぼ抵抗加熱炉(インパルス炉)，あるいは高周波誘導加熱炉，管状電気抵抗加熱炉が用いられている。前者は，酸素・窒素・水素分析用として広く普及し，後者は水素分析用として一部普及している。

このような酸素・窒素・水素分析法に対し，近年急速に自動化・無人化の要望が高まっている。分析検体の増加，熟練分析技術者の減少とあいまって，人件費削減，合理化の大きな流れがこのような要望となっていると考えられる。

前報¹⁾は，炭素・硫黄分析に関する自動化について述べた。本稿では，酸素・窒素分析装置，水素分析装置(EMGA-500シリーズ)(**図1**)について，その基本原理を簡単に述べ，自動化・無人化要求に対応するため，当社にて開発した装置について詳述する。さらに炭素・硫黄自動分析装置を含め炭素・硫黄，酸素・窒素，水素のオンライン分析システムについても述べる。

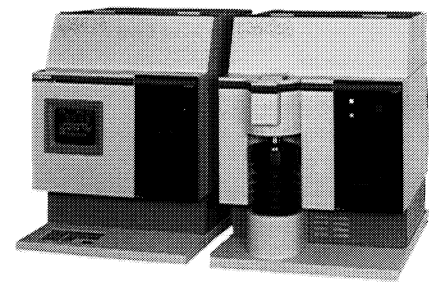


図1 固体中酸素／窒素分析装置 EMGA-520
Model EMGA-520 Oxygen / Nitrogen
Analyzer

2. 酸素・窒素・水素分析装置の概要

金属材料中の酸素・窒素・水素分析には，不活性ガス融解－赤外線吸収(または熱伝導度)法が用いられている。装置は**図2**に示すように融解抽出部，検出部，データ処理・表示部から構成されている。融解抽出部には，インパルス炉を用いる。

この方式では，まず黒鉛るつぼに大電流(～1000 A)を流し，ジュール熱によりるつぼを3000℃以上に加熱し，黒鉛るつぼに含まれている，または付着しているガス成分を脱ガスする。一旦温度を下げ，試料をるつぼに投入後，再度分析に必要な温度(2000～2500℃)に加熱する。加熱にともない試料が融解し，保持材である黒鉛るつぼにより還元され，試料中に含まれる酸素・窒素・水素はそれぞれ一酸化炭素・窒素・水素にガス化し抽出される。キャリアガスにより，それぞれの検出器へ搬送される。検出器出力を演算処理し，試料重量との比から酸素・窒素・水素の含有率を求める。

ここで，抽出炉と共に重要な位置付けにあるのが検出器である。赤外線検出器はガス選択性があり一酸化炭素のみを検出できるが，熱伝導度検出器はガス選択性がないため，**図2**にあるように対象以外の成分を試薬により除去またはカラム分離し対象ガスのみ測定している。

3. 分析の自動化要求の動向

わが国の鉄鋼業は，世界の最先端技術を保有し，世界第3位の位置を占めている。この間には，石油危機，円高による需要の低迷があり，生産コストの徹底削減，無人化操業，高付加価値製品の開発が指向された²⁾。分析の省力化，

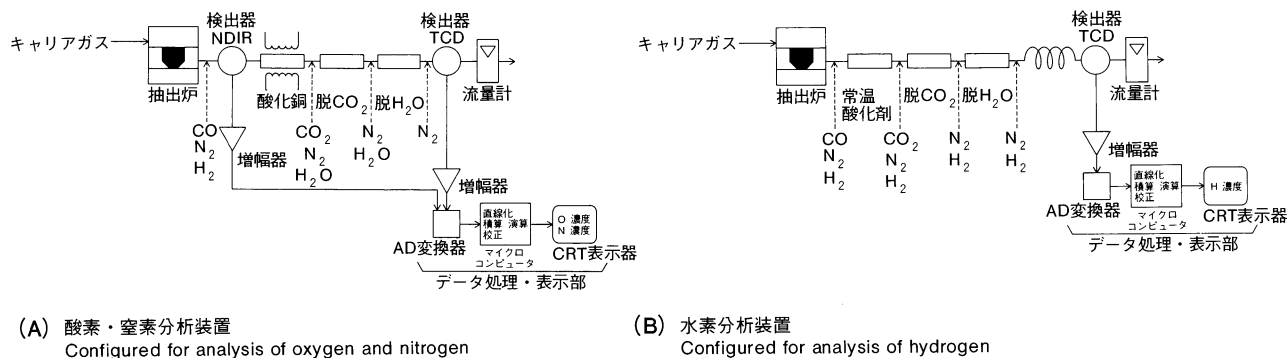


図2 不活性ガス融解-赤外線吸収(または熱伝導度)法分析装置構成
Configuration of equipment for analysis by inert gas fusion and infrared absorption or thermal conductivity

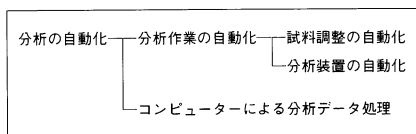


図3 分析の自動化
Automating the analytic process

自動化による徹底的な合理化要求もこの当時から急速に高まった。

現在、鉄鋼分析に広く普及している発光分光分析装置や蛍光X線分析装置についても、試料の自動調製、試料の自動装着技術まで含んだシステム化へ進んでいる³⁾。同様の要望が、酸素・窒素・水素分析にも当然広がり、従来の試料・黒鉛のつぼ等の取扱いに関する人手による作業の自動化が指向されている。

当社では、図3に示すような分析の自動化要求に応じて、図4のような分析システム内における位置付けを検討した。

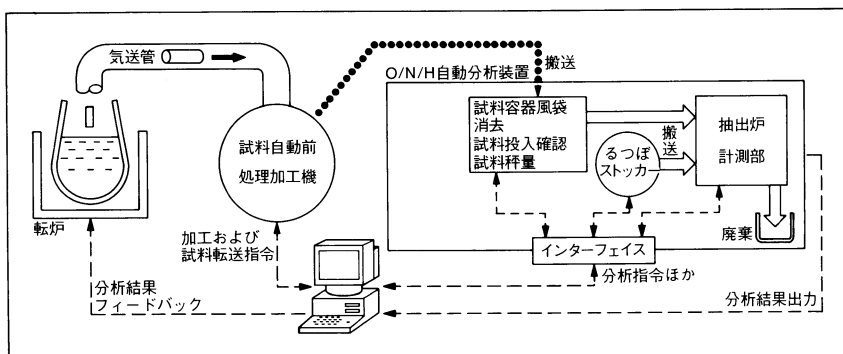


図4 自動分析システム例
A typical automated analysis system

自動化要求は大きく表1の3種類に分類することが可能と考えられる。

自動化レベル	要 望	分析規模	業 界
I	測定対象が多品種に渡り、測定条件の設定が個別に実施出来るもの。	研究室 少量の検体 分析室	鉄鋼 セラミックス 化学 非鉄金属
II	測定対象は、工程管理等で比較的少品種の多検体試料を連続的に分析実施。	分析室 (多量の検体) など	鉄鋼・非鉄金属
III	測定対象は、工程管理等で比較的少品種の多検体試料を連続的に分析実施であるが、試料前処理装置との接続まで考えた無人化・自動分析対応、24時間操業。	現場分析室など	鉄鋼・非鉄金属

表1 自動化要望の分類
Stages of automatization

本稿で紹介する EMGA-550FA, EMGA-730シリーズは、これらの諸点をふまえて開発した自動機である。以下にこれらの要素技術をシステムと対比させて詳細に説明し、自動化装置のシステム・機能、動作、分析結果を紹介する。

4. 自動化要素技術

前述の要求をふまえ、装置設計面から要素技術を分類したものを表2に示す。これらの要素のうち、おもな共通要素であるるつぼ供給機構、自動クリーニング機構、試料供給機構、試料投入確認機構について以下に説明する。

自動化レベル	機構・機能機種	ハード						ソフト		
		搬送システム	るつぼ供給機構	試料自動秤量機構	フラックス自動投入機構	るつぼ廃棄機構	自動クリーニング機構	外部コントロール機能	並列処理機能	自己診断機能
—	EMGA-520	—	—	—	—	—	—	—	—	○
I, II	EMGA-550FA	・ターンテーブル ・スライド機構 ・ロボットハンド	○	—	△	○	○	—	—	○
III	EMGA-730シリーズ	・スライド機構 ・ロボットハンド	○	○	△	○	○	○	○	○

△(機種により異なる)

表2 自動化要素技術
Technical Factors in automatization

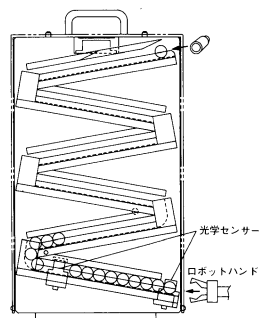
4.1 るつぼ供給機構

酸素・窒素・水素分析においては、黒鉛るつぼが一般的に使用されるが、装置の自動化を図るためには、自動供給機能が不可欠である。

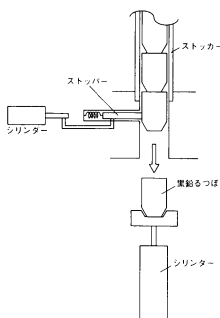
図5に自動化装置にて使用している2種類のるつぼ供給機構を示す。

図5(A)は、オンラインタイプに採用しているるつぼ供給機構である。これは、るつぼストック部分が、つづら折りになったシンプルな機構であり、約70個のるつぼをストックできる。黒鉛るつぼは、炭素・硫黄分析に使用している磁製るつぼとは異なり、表面が極めて滑らかであるため、るつぼのひっかかりが発生せず、自重にて取出し口まで転がってくる。つづら折りの再下段とるつぼ取出し口には光学センサーを設け、るつぼ残量、るつぼ切れをモニターしている。

図5(B)は、バッチ処理タイプに採用しているるつぼ供給機構である。これは、透明アクリルパイプに約50個のるつぼをストックできる。るつぼ取り出し機構は、リフター、ストッパーから構成され、るつぼを1個ずつ取り出せる。



(A) オンラインタイプ
On-line type



(B) オフラインタイプ
Off-line type

図5 るつぼ供給機構
Crucible feeder

4.2 自動クリーニング機構

酸素・窒素・水素分析では、黒鉛るつぼを高温にして脱ガスする時、および試料融解における黒鉛るつぼとの反応時に、黒鉛ダストと少量の金属蒸気が発生する。ダストは微粉末状であり、ダストフィルターにトラップされるが、一部、抽出炉内壁に付着する。抽出炉内壁に付着したダストは、成分ガスの吸着、接触抵抗増加による抽出温度不安定という現象を引き起こし測定値に影響をおよぼす。

通常は、一分析ごとにオペレータが手動にて金属ブラシで清掃しているが、自動化により長時間連続分析を実施するためには、ダストを除去するクリーニング機構が必要となる。自動クリーニング機構では、一分析終了ごとに回転ブラシを抽出炉電極内に挿入し、るつぼを廃棄するとともに、吸引器によりダストを除去している。

図6に、その概略機構図を示す。

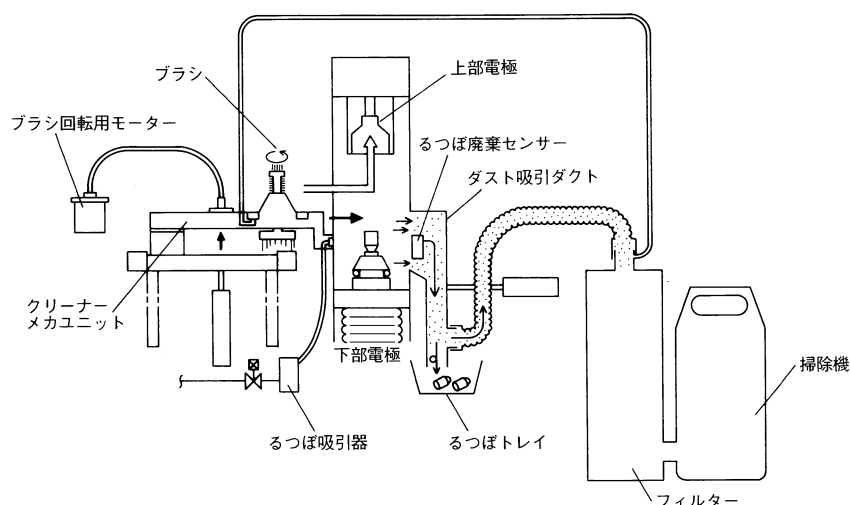


図6 抽出炉クリーニング機構
Cleaning mechanism

分析終了後、クリーニングユニットが動作し、吸引器にてるつぼをピックアップ、廃棄すると同時に、回転ブラシを抽出炉にセットする。ブラシを上に移行させ上部電極を、その後、下に移行させ下部電極を清掃する。清掃時に発生するダストは、反対側にあるダクトより吸引することにより、抽出炉周辺に飛散しないように考慮されている。

4.3 試料供給機構

バッチ処理タイプは、秤量済みの試料を順次(最大48個)セットできるターンテーブルを有する。鉄鋼等のピン状試料は直接、セラミックス等の粉末状試料はNi等のカプセルに封入したのちテーブルにセットする。

ターンテーブルの構造および投入機構を図7に示す。

一分析分の試料は可倒構造の受け皿に入れられており、その後方にはプランジャーが配置されている。テーブルの回転停止後にこのプランジャーを動作させることにより試料を投入させる。なお投入口には試料通過センサーをそなえ投入動作の確認を行っている。

オンラインタイプの試料供給機構を図8に示す。

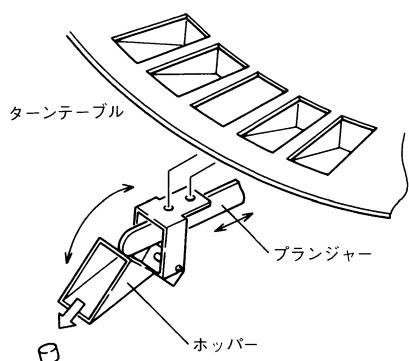
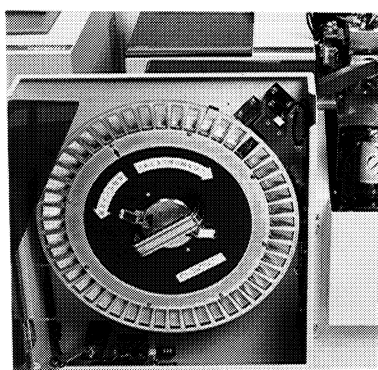


図7 ターンテーブルおよびつぼ投入機構(バッチ処理タイプ)
Turntable and feed mechanism, batch-processing type

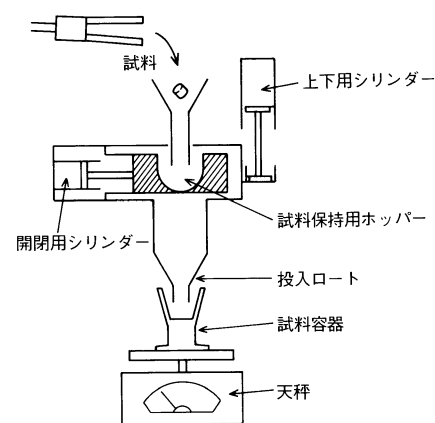


図8 試料投入機構(オンラインタイプ)
Sample feed mechanism, on-line type

これは、外部の試料調整機に一分析ごとに要求信号を出して試料の受け取りを行うため、一分析ぶんの試料をストックするホッパーを採用している。自動化装置のシーケンスに応じて、天秤風袋消去・ホッパー開閉を行い、試料を秤量カップに投入する。自動機全体の時間短縮を計るため、および天秤に対する風の影響を少なくするために風防全体を開閉することなく、風防上部の投入口から試料投入を行う。試料投入後は、装置の分析動作と並行して、次の分析用の試料をホッパーにストックすることができる。

4.4 試料投入確認機構

酸素・窒素・水素分析においては、黒鉛るつぼの脱ガスという動作が必要であるため、炭素・硫黄分析とは異なり、試料とるつぼを別々に搬送する必要がある。るつぼの脱ガス中は、試料を上部電極上のホッパーに保持しておき、脱ガス終了後にるつぼへ投入する。このとき、試料形状によっては、通過口に止まって正しく投入できない場合があり、正しく投入されたか確認する必要がある。試料投入確認機構を図9に示す。

試料投入確認機構は、確認ロッド、動作用シリンダーから構成される。

試料保持用ホッパーが開いたあと、シリンダーが動作し確認ロッドを通過口に挿入する。試料が途中で止まっていた場合、シリンダーが正規の位置まで移動できないことをリミットスイッチにて検知し、アラームを表示する。また、切粉状試料が止まっていた場合、確認ロッドにて強制投入する効果も期待できる。

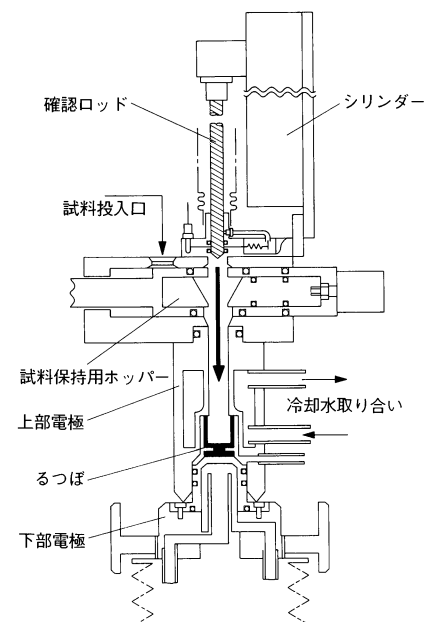


図9 試料投入確認機構
Verification mechanism of sample feed

5. 自動化分析装置システム概要

5.1 自動化装置外観と基本動作

各自動化装置における基本動作を手動・自動の両操作に分類して示したものが図10である。ハード・ソフト処理の項目別に自動化の内容を分類し、表2に示した。

以下では、各自動化装置毎にその主要な機能・特長について概説する。

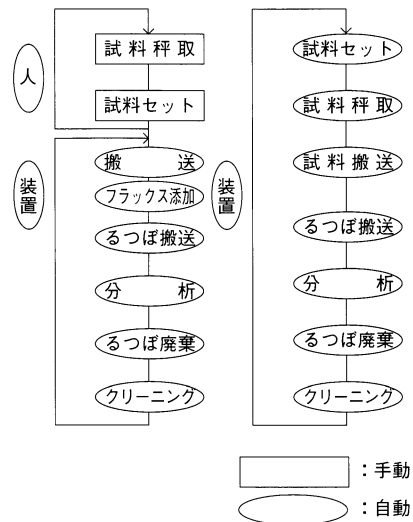


図10 自動化装置の基本動作
Flow of automated procedures

5.2 自動化レベル I, II --- るつぼの搬送と試料投入を自動化 ---

自動酸素/窒素分析装置 (EMGA-550FA) は、ニューマチック駆動方式のハンドリングロボットを用いてるつぼの搬送と試料投入を行う自動化装置である。本装置の外観を図11に、システムの構成を図12に、内部システムを図13にそれぞれ示す。この装置は、セラミックス分析用のためフラックス投入機構を備えており必要量投入する。フラックスとしては、Sn, Niを両方または選択使用できる。鉄鋼分析用のEMGA-520FAはフラックス投入機構を備えていないが、装置動作は同様である。

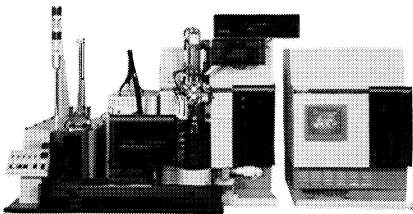


図11 自動酸素・窒素分析装置 EMGA-550FA
Model EMGA-550FA Automatic Oxygen / Nitrogen Analyzer

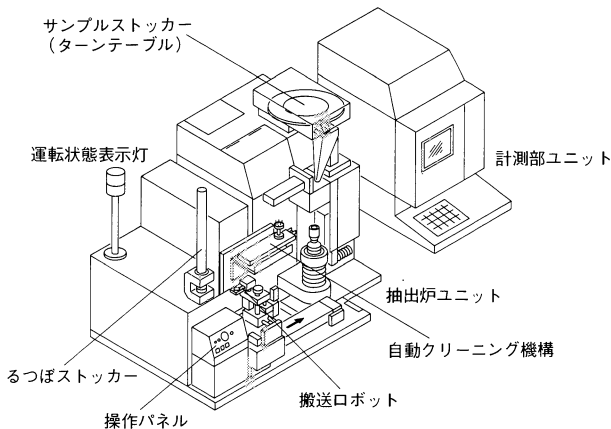


図12 EMGA-550FAのシステム構成
System configuration of the model EMGA-550FA

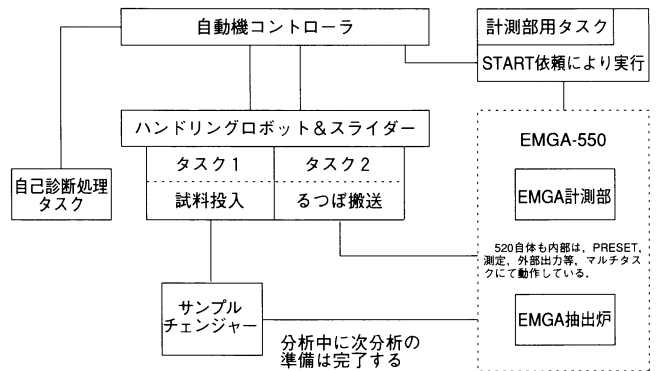


図13 EMGA-550FAの内部システム概要
Overview of the internal system in the model EMGA-550FA

本装置では、秤量済みの試料をターンテーブル(最大48個)に、るつぼをストッカーにセットしたあと、運転スイッチを押すだけで自動分析を行うため、手動分析の行程をかなり削減することができる。

また、自己診断機能も備えて、単純なバッチ分析だけでなく、自動分析中の試料追加も可能である。

5.3 自動化レベルⅢ---外部制御機能装備の全自動無人化---

外部の自動試料調整機構・自動供給機構と接続することにより、全自動無人化が可能な装置である。

全自動酸素／窒素分析装置 (EMGA-730) の外観を図14に、自動化機構およびロボット手を図15、内部システムを図16にそれぞれ示す。

本装置は、6軸制御 (X, Y, Z, 開閉, 回転, 上下) のニューマチック駆動方式ハンドリングロボット、サーボ駆動によるスライドロボットにより高精度な位置制御を行っている。

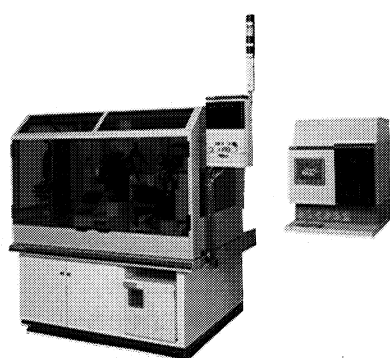


図14 全自動酸素・窒素分析装置EMGA-730
Model EMGA-730 Full Automatic
Oxygen / Nitrogen Analyzer

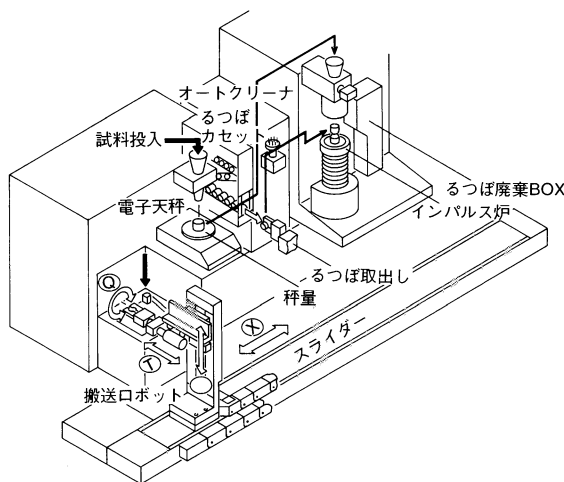


図15 EMGA-730の自動化機構図とロボットハンド
EMGA-730 Series: Automated mechanisms and robot hand

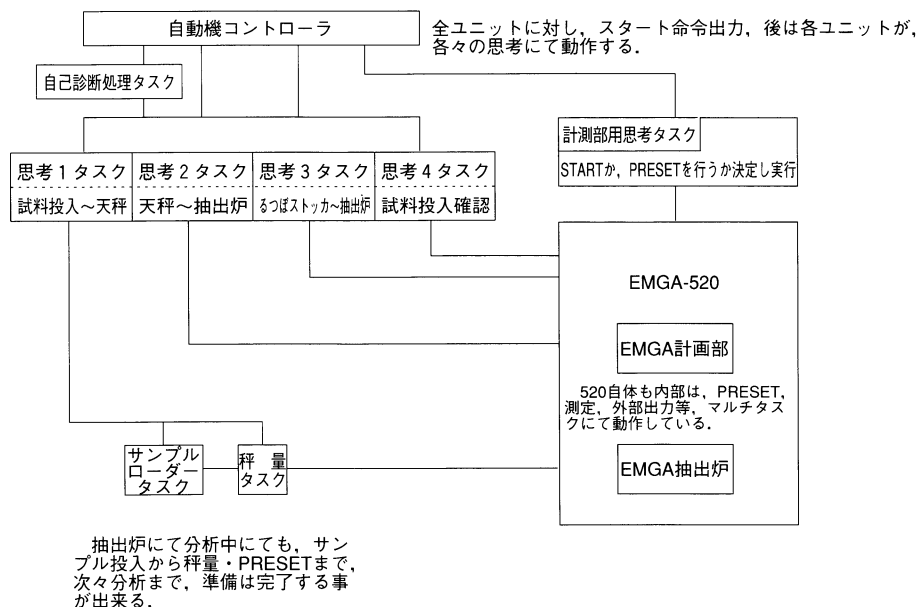
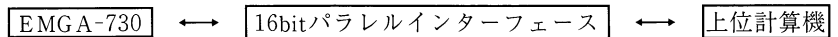


図16 EMGA-730の内部システム概要
EMGA-730 Series: Overview of the internal system

本装置では、無人化分析対応のために状態表示、アラーム表示用のモニターパネルをそなえている。さらに外部制御機能を有しており、16bitパラレルインターフェースにて上位計算機と取り合うことができる。



このインターフェースを介して、スタート/ストップを行うことはもちろん、本装置の動作状態、アラーム内容を常時モニターすることも可能である。

6. 炭素・硫黄/酸素・窒素/水素オンライン分析システム

今回、酸素・窒素・水素自動化分析装置をラインアップしたことにより、炭素・硫黄自動化分析装置とあわせて、分析室の全自動化システムを構築することができる。

分析室の全自動化システム一例を図17に示す。

炭素/硫黄は EMIA-730，酸素・窒素は EMGA-730，水素は EMGA-731 にて分析する。他の必要な成分は、発光分光分析装置や蛍光 X 線分析装置にて分析し、上位計算機へデータを転送する。

自動化分析装置にて分析した例を表 3 に示す。手動分析結果と比べても良好であることが判る。

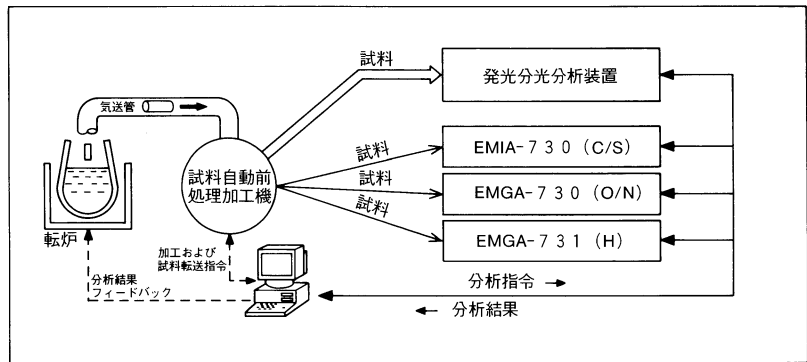


図17 分析室全自動化システム例
Laboratory set up with a fully automated analysis system

		炭 素				硫 黄			
		標準値	平均値	標準偏差	変動係数	標準値	平均値	標準偏差	変動係数
		(wt %)	(wt %)	(wt %)	(%)	(wt %)	(wt %)	(wt %)	(%)
(n=10)									
(A)	炭素・硫黄分析装置(EMIA-730) Model EMIA-730, set up for analysis of carbon and sulfur	0.0077	0.00761	0.00014	1.85	0.0019	0.00188	0.00004	2.52
	JSS 652-9	0.051	0.05036	0.00028	0.56	0.0066	0.00622	0.00010	1.58
	JSS 154-11	0.098	0.09655	0.00063	0.65	0.0040	0.00350	0.00006	1.76
	JSS 150-11	0.46	0.46258	0.00186	0.40	0.032	0.03243	0.00037	1.15
	JSS 065-3	0.80	0.80544	0.00278	0.35	0.0091	0.00896	0.00015	1.67
	JSS 601-8	1.06	1.05877	0.00330	0.31	0.0070	0.00619	0.00013	2.03
	標準試料-7	0.764	0.76758	0.00254	0.33	0.293	0.29042	0.00226	0.78
(n=5)									
		管理値	平均値	標準偏差	変動係数	標準値	平均値	標準偏差	変動係数
		(wt ppm)	(wt ppm)	(wt ppm)	(%)	(wt ppm)	(wt ppm)	(wt ppm)	(%)
(B)	酸素・窒素分析装置(EMGA-730) Model EMGA-730, set up for analysis of oxygen and nitrogen	14.6	14.2	0.29	3.4	156	155.2	1.12	0.72
	JSS GS-2b	198.3	199.2	2.15	1.08	25.6	25.3	0.50	1.97
	JSS GS-4a	—	—	—	—	8.0	9.5	0.53	5.53
	標準試料-2	—	—	—	—	165	169.5	0.48	0.28
	JSS 601-8	—	—	—	—	—	—	—	—
(n=5)									
		管理値	平均値	標準偏差	変動係数				
		(wt ppm)	(wt ppm)	(wt ppm)	(%)				
(C)	水素分析装置(EMGA-731) Model EMGA-731, set up for analysis of hydrogen	1.7	1.68	0.041	—				
	JSS GS-1c	5.6	5.64	0.058	—				
	標準試料-12	—	—	—	—				

表 3 自動化分析装置による分析結果
Results using automated analysis equipment

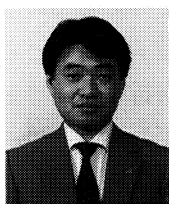
7. まとめ

鉄鋼業界をはじめとした自動化要求の増大に応じて、汎用性のあるバッチ処理タイプから本格的なオンライン対応タイプまで、炭素・硫黄、酸素・窒素、水素自動分析装置を開発してきた。オンライン対応シリーズの完成により分析室の全自動化も現実のものとなってきている。しかし、この段階になると工場全体システムとの試料・制御信号の取り合いが極めて重要な要素となる。

今後の課題としては、このようなユーザーごとの種々の要求に対して装置側の自由度をいかに高められるかという点にあると考えている。ユーザーの皆様方から自動化装置についてのご教示・ご指導をいただきたいと願ってやまない。

引用文献

- 1) 辻 勝也, 平野彰弘: Readout, No.2, P.73-84(1991)
- 2) 日本鉄鋼協会 共同研究会鉄鋼分析部会編: “日本鉄鋼業における分析技術”, 日本鉄鋼協会, p.21(1982).
- 3) 富山茂樹, 成田正尚, 小須田道彦: “分析試料の自動調整装置”, 日本鉄鋼協会講演論文集 材料とプロセス, VOL5, No.2, P.442(1992)



平野彰弘

Akihiro Hirano

生産本部科学計測開発部 係長

1958年12月21日生

京都工芸繊維大学

工芸学部工業化学科卒業

分光分析の発達と元素の発見

Development of Spectrochemical Analysis and Discovery of Elements

17世紀に発した近代物理学の発達をみると、光学の実験と理論が綾をなして物理学発展の本幹をなしてきたと言って過言ではない。

ニュートン (Issac Newton, 1643-1727) の光学研究以来、光の波動説、太陽スペクトルの研究、分光分析学の創始、光の電磁学理論と電磁波の発見、量子論、相対性理論、光量子の発見、原子構造理論の確立と原子、分子の分光学の発展、X線、 γ 線分光学、近年におけるレーザ、ホログラフィー、またシンクロトロン放射光の研究等々、過去3世紀にわたる物理学を築いてきた碩学の業績の多くは光を中心として展開されてきた。

ニュートンは力学の原理、万有引力の発見と共に光学の研究で物理学史上不朽の業績を残した。彼は光に関し多くの実験により諸法則を確立し、ガラスのプリズムによって太陽光線が7色に分解することを見出した。彼はさらに多くの光学現象の解釈を試みているが、古代ギリシャのデモクリトス (Democritos, 460頃-370頃 B.C.) の原子論の立場に立ち、光は発光体より放射され直進する微粒子であると考えた。紫色の粒子は最も小さく、赤色のそれは最大であるとして、回折や干渉等も光粒子と物質の粒子との引力によって説明することを試みたが、必ずしも満足のいくものではなかった。¹⁾

これに対しニュートンと同時代に生きたオランダのホイヘンス (Christiaan Huygens, 1627-1695) は光の波動説を初めて唱えた。彼は光は発光体の粒子の運動が媒質すなわち彼の言う「エーテル」の微分子に伝わって波動として伝播するものと考えた。光の本質に関する両者の論争は英国のヤング (Thomas Young, 1773-1829) 及びフランスのフレネル (A.J. Fresnel, 1788-1827) が出て、光の直進、屈折、干渉、回折等の現象を光は宇宙に彌漫している稀薄な完全弾性のエーテルの横波であるとの波動説でうまく説明して、やっと光の波動説が確立された。この頃英国でファラデー (Michael Faraday, 1791-1867) は電磁気や光に関する多くの実験的研究を行ったが、²⁾ マクスウェル (James Clark Maxwell, 1831-1879) は電磁場理論を大成し (1864年)、光は電磁光の一つであり、エーテルの横波であるとして光の波動説は大成された。³⁾

1802年英国のウォラストン (W.H. Woolaston, 1766-1828) はプリズムを通して太陽スペクトルを観測して、そのなかに数本の黒線を始めて認めたが、その後ミュンヘンの光学機器製作者フランウンホーファー (J. von Fraunhofer, 1787-1826) は精巧な装置を使って太陽スペクトルを観測し、1814年に赤より紫に至るスペクトル内に実に約574本の暗線の存在することを報告した。こうした暗線は種々の物質の炎のスペクトルには現れず、金星のスペクトルは太陽のものに似ているが、数個の輝いた一等星には暗線以外に幅広い帯があることを知った。彼こそ分光学の先駆者といってもよい。

ニュートンよりこの時代に至るまで多くの人々がスペクトルについても研究して

1) ニュートンの有名な「光学」は英語で1704年に刊行された。岩波文庫に鳥居永康氏の訳で取まっている。

2) ファラデーの「電気学実験研究」は矢島祐利、稲沼瑞穂両氏の訳で岩波文庫に取まっている。

3) 1905年にアインシュタインにより特殊相対性理論が提唱されて、エーテルはその存在を否定された。この年に彼はまた光量子説を発表して、光の概念は一変した。



京都大学名誉教授

清水 榮

Sakae Shimizu, Dr. Sci.

理学博士
日本アイソトープ協会 副会長
京都市教育委員

〈略歴〉

1940年：京都帝国大学理学部
卒業
：同大学院入学
1943年：同理学部講師
1946年：同理学部助教授
1952年：京都大学化学研究所
教授
1979年：同退官

〈研究業績〉

実験原子核物理学
広島原爆直後の現地放射能調査、
1954年のビキニ環礁における超
水爆実験による放射性降灰の研
究、京都大学サイクロトロン
の建設等に從事。
その後、殻電子の関与する高次
の核現象を研究。即ち、外部作
用が放射能崩壊に及ぼす影響、
K 電子による陽電子消滅、 β 崩
壊や K 電子捕獲による K 殻内部
電離等 nuclear atomic 現象とい
う新領域で多くの業績を挙げた。
研究活動を通じ欧米各国に多数
の知人・友人をもち、海外にお
ける国際会議、研究所、大学等
での招待講演ならびに核物理関
係施設の視察・研究調査に出る
ことが多い。

4) 彼の歿後にこの席は量子論の創
始者プランク (Max K. E. L.
Planck, 1858—1947) が継承し
た。

かなりの知識が蓄積されてきたが、物理学と化学を結びつけ、物質の分析、新元素の発見等化学分析に応用したのは、これより40年ほど経てハイデルベルグにおいてキルヒホフ (Gustav Robert Kirchhoff, 1824-1887) とブンゼン (Robert Wilhelm Bunsen, 1811-1899) によって精密な分光分析器が製作され、各種物質の炎のスペクトルを観測するようになってからである。この両者によって分光分析学の基礎が築かれた。

キルヒホフはハイデルベルグに物理学教授として1854~75年在職して、この間主として1860年前後にブンゼンとともに分光分析の研究をしたが、また光の放射エネルギーと吸収能の比は、温度と放射の波長だけの関数でその物質に無関係であってすべての物体について共通であるという「キルヒホフの法則」を発見した。また電流回路網についての同名の法則も有名である。フランホーファーの太陽スペクトルの暗線の成因—スペクトル線の反転—を知った。太陽スペクトルの研究より、太陽中の元素は地球上の元素と同じであることを知る等物理学上多くの分野で輝かしい業績を上げた。1875年にベルリン大学に設けられた理論物理学の教授になった。⁴⁾

ブンゼンは1852年ハイデルベルグの化学教授となり精励、研究と教授にあたり、ベルリン大学よりの招聘も辞して1898年退職するまで実に37年間その職にあり、翌年その地で没した。彼は実験に熱中して自分の婚礼で教会に行く日時も忘れて、破婚になり、生涯独身で過ごした。彼の名はブンゼン燈、ブンゼン電池等でも人口に膾炙^{かいしや}されている。卓抜なる実験家であって、何よりもキルヒホフとともに分光分析学の創始者として科学史上不朽の名を残した。

有名な Na の D 線が 2 本よりなることを知り、これを観測することにより Na 塩が 3 μg でも識別し得る程スペクトル分析は敏感な分析法であることを示し、また Li 化合物は今日ではありふれた元素であるが、これが海水、地上いたるところに存在することを始めて知った。この頃 (1854年) 米国のオルター (D. Alter, 1807-1881) は各元素は固有のスペクトルを持つことを示した。

1860年には早くもこの敏感な分光分析法により、ブンゼンとキルヒホフはアルカリ金属系の新元素 Cs と Rb を発見した。ハイデルベルグの西約40Km の Dürkheim の鉱泉44トンより得た50g程の母液より K, Sr, Mg を沈澱させ、分光器にかけると Na, K, Li の線の外に 2 本の鮮明な非常に接近している青色線を観測した。これは新元素に固有な線であることを認めて、この元素を古代人が蒼穹^{そうきゆう}の青さを表すに用いた caesius に因んでセシウム (caesium, 米国では cesium ⁵⁵Cs) と命名した。その後わずか数ヶ月後、1861年2月にこの 2 人は協力して、リチア雲母 (紅雲母) 中にもアルカリ金属系の別の新元素を発見した。これは 2 本の濃い赤色線を示すので、古代人が濃赤色を呼ぶのに rubius と言ったのにちなんでこの元素をルビジウム (rubidium, ⁸⁷Rb) と命名した。

ブンゼンとキルヒホフが開拓した分光分析法でCs,Rbに続いて幾つかの元素が発見された。その主なものは、 ^{81}Tl , ^{49}In , ^{31}Ga , ^2He , と稀土類元素の ^{70}Y , ^{67}Ho , ^{69}Tm , ^{62}Sm , ^{60}Nd , ^{59}Pr , ^{71}Lu である。

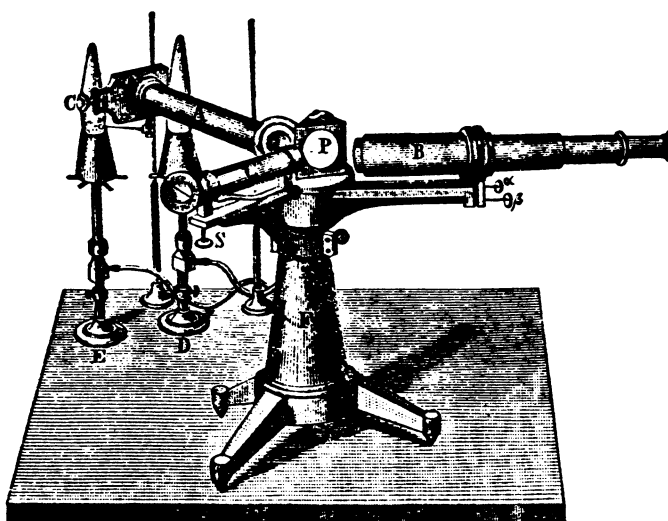


図1 R. W. Bunsen と G. R. Kirchhoff が19世紀半ばハイデルベルグで分光学の創始者になった頃使用した分光器。この装置及び更に改良した4個のプリズムを有する装置で二つの異なる光源よりのスペクトルを比較することができるようにした。A spectrometer used by B.W.Bunsen and G.R.Kirchhoff at the time of their pioneer works on spectroscopy in the middle of the 19th century. By this apparatus and a modified one having four prisms, spectra of two different light sources can be compared directly.

1861年3月英国のクルックス(William Crookes, 1832-1919)は北ドイツのハルツ山中にある硫酸工場で得られる残渣のスペクトル中に美しい緑色の線を現す新元素を発見した。緑の枝を意味する名称タリウム(thallium, ^{81}Tl)と名づけた。

南ドイツのフライブルグの鉱山学校の物理学教授ライヒ(Ferdinand Reich, 1799-1882)は、彼の助手で後に校長になった冶金学者リヒター(H. T. Richter, 1824-1898)とともに、1863年閃亜鉛鉱のスペクトル中に輝くインジゴ色の線を見出し、これが新元素によることを確認してインジウム(indium, ^{49}In)と命名した。

ロシアのメンデレーエフ(D. I. Mendeleev, 1834-1907)は1869年63種の既知の元素を原子量順に並べた有名な周期律を発表した。類似の元素が縦に並ぶ空所を3つ設けて、未知の元素を予言した。それから15年たってこれらが実際に発見された。

ブンゼン、キルヒホフ、クルックスと並んで分光分析の創始者の一人ともいえるフランスのボアボードラン(P. É. L. de Boibaudran, 1838-1912)は1875年8月に南フランスピレネー山中のPierrefitte産の閃亜鉛中より2本の紫色のスペクトル線を出す新元素を発見し、祖国フランスにちなんでガリウム(gallium, ^{31}Ga)と命名

した。第二の元素はスウェーデンの化学者ニルソン(F.F.Nilson,1840-1899)によってスカンジナビアにのみ産出する稀な鉱石中より発見されたスカンジウム(scandium, $_{21}\text{Sc}$)、第三の元素は1886年ドイツのフライブルグの鉱山学校の化学教授ヴィンクラー(C.A.Winkler,1838-1904)により近くの鉱山で見つかった新鉱物中より発見されて、祖国にちなんでゲルマニウム(germanium, $_{32}\text{Ge}$)と命名した元素である。これら3元素は分析化学的手法によって、最後は分光分析によって確認された。

稀土類元素は互いに非常によく似ていて、複雑な組成の鉱物中にあるので分離は極めて困難で、19世紀初頭より著名な化学者ドイツのクラプロート(M.H.Klaproth,1743-1817)、スウェーデンのベルセーリウス(J.J.Berzelius,1779-1848)等多くの研究者はその分離に苦勞したが、ここでは分光分析法で最終的に確定した上記7つの元素についてその研究に努力を傾注した学者の氏名のみを記するに止める。稀土類元素の分離発見同定にはこれ以外にも多くの人々が関与している。いずれも特殊な鉱物セリヤとイトトリヤより複雑な化学分離操作の最後に分光学的にきめたものである。

ジュネーブの化学者マリニャク(J.C.G.de Marignac,1819-1894)及びドラフォンティエヌ(M.DelaFontaine,1837-1911)、または上記のフランスのボアボードラン、ウプサラの化学者クレーヴェ(P.T.Cleve,1840-1905)プラハの化学者ブラウナー(B.Brauner,1855-1935)、アメリカの化学者マッコイ(H.N.McCoy,1870-1945)等々の稀土類元素の研究者によって1879~85年の間に次々とイッテルビウム(ytterbium, $_{70}\text{Yb}$)、ホルミウム(holmium, $_{67}\text{Ho}$)、ツリウム(thulium, $_{69}\text{Tm}$)、サマリウム(samarium $_{62}\text{Sm}$)、ネオジウム(neodymium, $_{60}\text{Nd}$)、プラセオジウム(praseodymium, $_{59}\text{Pr}$)等が発見された。ルテチウム(lutetium, $_{71}\text{Lu}$)は英国生まれの米国の化学者ジェームス(Charles James)によって1907年になって発見された。彼は多くの稀土類化合物を発見して、その分離過程をスペクトル写真によって追跡し、稀土類元素化学に非常な貢献をした。

稀ガス元素ヘリウム(helium, $_{2}\text{He}$)の発見は分光分析史上有名なエピソードとして知られている。1868年に始めて皆既日食に際し太陽彩層のスペクトル中にNaの2本のD線の近くに見つけたD₃線が新しい元素によるものとしてこれにヘリウムと名付けたのは英国のロッキヤー(J.N.Lockyer,1836-1920)である。しかし四分の一世紀以上多くの分光学者はロッキヤーの「ヘリウム」の存在を疑っていたが、20世紀に入り火山性の鉱物や閃ウラン鉱を硝酸で処理すると不活性の気体が発生する事が判り、英国の化学者ラムゼー(William Ramsay,1852—1916)はクルックスの協力を得て、美しい黄色のスペクトル線を生じる気体こそロッキヤーの主張していた稀ガス元素ヘリウムであることを断定した。1889年3月のことである。今日ではヘリウムは天然ガス中に豊富に産出され、広く使用されている。他の稀ガス元素アル

ゴン (argon, ^{18}Ar) は1894年5月にラムゼーとレイリー卿 (Lord Rayleigh, 1842-1919) によって、クリプトン (krypton, ^{86}Kr) はラムゼーとその助手トラヴァース (M.W. Travers, 1872-1961) によって1898年5月に、ネオン (neon, ^{10}Ne) は彼等によってその翌月に発見されている。いずれも最終的にスペクトルの観測によって同定された。ラムゼーは不活性稀ガス元素の発見により1904年度のノーベル化学賞を授与されている。

なおここで明記しておきたいのは、19世紀前半にフランスのダーゲル (L.J.M. Daguerre, 1789-1851) 等の苦心により写真技術の研究が進んだ。1871年になってゼラチン乾板が発明され、敏感な臭化銀によって短時間に写真撮影が可能になった。この技術はいち早くスペクトルや望遠鏡による天体撮影に利用され、この分野の急速の発展に貢献したのである。

一方分光学研究は物理学方面でも大いに進み、原子の気体の発する線スペクトルの他に、分子は带状スペクトルを、固体、液体は連続スペクトルを示す。また暗い吸収スペクトルを示す場合もあることもわかった。1884年にはバルマー (J.J. Balmer, 1825-1898) は水素のスペクトル線に一つの系列的関係があることを見出し、1890年にはリュードベリ (J.R. Rydberg, 1854-1919) はバルマー系列の公式を拡張したすべての物質のスペクトル系列の表す公式を提唱した。1896年にはゼーマン (P. Zeeman, 1865-1943) が強い磁場にある発光体のスペクトル線が数本に分かれる現象、すなわちゼーマン効果を発見して、ローレンツ (H.A. Lorentz, 1853-1928) の電子論の実験的根拠を与えた。この二人は1902年にノーベル物理学賞を授与されている。

1895年11月レントゲン (W.C. Röntgen, 1845-1923) によってX線が発見されたが、波長の短い電磁波であることが間もなくわかった。1913年にボーア (N.H.D. Bohr, 1885-1962) は原子模型理論を発表したが、これを契機として物質構造の解明に原子、分子スペクトルの研究が大いに発展して物理学の主流ともなった。⁵⁾ その翌年英国のモーズリー (H.G.J. Moseley, 1887-1915) は原子番号とその元素の特性X線の波長の間に一定の関係—モーズリーの法則—が成立することを実験的に見出して、未知の元素の探索に大いに刺激を与えた。ボーアの研究所にいたハンガリー生まれのヘヴェシー (G.de Hevesy, 1885-1966) とオランダのコスター (D. Coster, 1889-1950) はボーアの助言を得てジルコニウム鉱物中よりモーズリーのX線分光分析法で1923年1月に原子番号72の新元素を発見して、コペンハーゲンのラテン名 Hafnia にちなんでハフニウム (hafnium, ^{72}Hf) と名付けた。マンガン族の原子番号43と75の元素についても、各国で多くの化学者、物理学者がX線分光分析法で発見に努力したが、1925年6月になってベルリンのノダック (Walter Noddack, 1893-1960)、タッケ (Ida Tacke, 後の Noddack 夫人, 1896-1978)、ベルグ (Otto Berg, 1874-1939) はカドリン石中に75番の新元素の存在をX線分光分析で確

5) 分光学研究に発光方法の新技術の開発や、分解能の大きい Roland の凹面格子や Lummer-Gehrcke の干渉板等新しい分光計も使用されるようになった。

認して、Rhein 河にちなんでレニウム(rhenium, ^{75}Re)と命名した。なおこの元素については同じ頃チェコスロバキアのプラハのヘイロスキー(J. Heyrosky, 1890-1967)は当時志方益三(1895-1964, 1925年12月より京大農学部教授)と協力して発明したポーラログラフ分析法によってこの72番元素の存在を確認をしている。43番元素はなかなか発見確認されず、それより11年も経つて1936年12月にカルフォルニア大学のバークレーのサイクロトロンで ^{42}Mo を重陽子(iD)で衝撃して得られ、さらに1940年になってウランの核分裂生成物中に多く含まれていることが見いだされた。これがテクネチウム(^{43}Tc)である。

わが国では明治の末より東大の長岡半太郎教授(1865-1950)が分光学の研究を始めたが、大正年間に入り、理化学研究所に拠った高嶺俊夫博士(1885-1959)と、西にあっては京大物理教室の木村正路教授(1883-1962)が東西の双壁として、最新鋭の装置を設けて、大いに分光学の研究を発展させ、第二次大戦前までは分光学研究の黄金時代を築いて、国際的にも高く評価された数々の成果をあげるとともに多くの俊英を育成した。⁶⁾

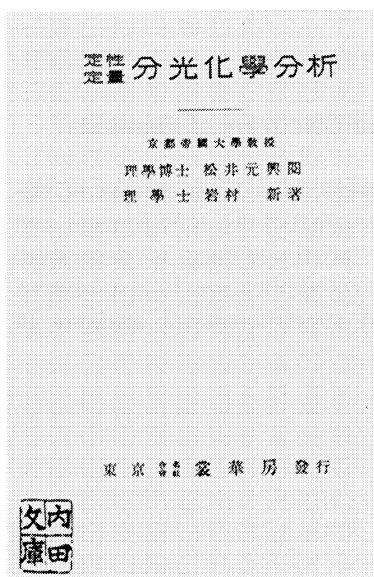


図2 昭和6年2月(1931年)に始めて本邦において刊行された。岩村新博士の分光化学分析に関する著書(内田洋一先生の御好意による)
First Japanese textbook on spectrochemical analysis by Arata Iwamura published in February 1931.
(By courtesy of Prof. Yoichi Uchida)

一方分光学的手法を分析化学に応用することも漸次試みられるようになった。本格的にこれに打込んだ一人は岩村新博士(1887-1976)である。彼は1913年(大正2年)東大理学部物理化学の池田菊苗教授(1864-1936)の許を卒業して、その研究室にいる間東京市内各所における大気中の SO_2 や煤塵の測定をしている。その後足尾銅山地方の煙公害被害、銅精錬排煙中の SO_2 処理等今日全国各地で大問題になっている大気中公害物質の調査の先駆的研究をしたが、1923年より約10年間京大理学部化学教室の松井元興教授(1873-1947)の分析化学研究室に籍を置き、上記物理教室の木村正路教授の研究室において発光及び吸光分光分析法による元素の定量分析の研究をした。すなわち酸化亜鉛中の鉛、Cd、鉛中の銅、カーナル

6) 高嶺博士は木村正路先生が米国留学中(1915-1917)に京大助教授として物理学教室での分光学の創始者となられ、Stark効果について多くの成果をあげられた。共同研究者の一人である吉田卯三郎先生(1887-1947)と共に大正11年学士院恩賜賞を授与せられた。

石中のRbの分光分析，天然鉍石中の金，銀の分析，同アニオンの二塩をカチオンの酸化物比から求める新法，CsやLiの発光スペクトルによる分析等広く分光分析による元素の定量分析等わが国における先駆的研究を数多く行っている．1931年3月に「定性・定量分光化学分析」を著した．これはわが国におけるこの方面の最初の本である．この中にある表，データは今日でも利用できる程であるという．岩村新博士はその後愛知県工業試験所長，台湾総督府工業試験所分析兼無機化学部長を勤務して，戦後しばらく姫路工大，近畿大学等で教職にあった．その後分光学は広い分野で応用されるようになり，装置・技術も飛躍的に進歩した．

しかし，今日ではペーパー及びガス・クロマトグラフィー，電気泳動法，吸着分析法，蛍光X線分析法，光電子分光分析等々各種の元素分析装置が市販され広く各方面で，しかも手軽に使用されて，数十年前の先人が苦心した化学分析も自動的かつ短時間に行われるようになり，この方面でも科学・技術の飛躍的進歩に瞠目を禁じ得ない．

(1992年5月上旬記)

Development of Spectrochemical Analysis and Discovery of Elements

Development of researches on the optical phenomena as a main stream of the modern physics is overlooked. The spectroscopy originated by R.W.Bunsen and G.R.Kirchhoff in the middle of the 19th century at Heidelberg is described, followed by a story of discovery of some elements by its application. Is also given a short account of development of spectroscopy and spectrochemical analysis in Japan.

高速・高感度旋光計 SEPA-300

Model SEPA-300 High-Sensitive Polarimeter

澤田 喜行

Yoshiyuki Sawada

要 旨

堀場製作所の旋光計は、日本薬局方に記載されている、旋光度測定法に基づく製品である。主に医薬品分野や食品分野の、品質管理、工程管理などに使用されている。

近年、バイオ関係や高分子関係工業においてはより高感度に、従来の分野においてはより高速応答の要望があり、新たな旋光計SEPA-300を開発した。本稿では新製品の概要と、測定原理や装置の特長などを紹介する。

Abstract

Horiba's polarimeter are manufactured to conform to Japanese Pharmaceutical Standards and are in widespread use in numerous fields, including medical and pharmaceutical supplies, food products, quality control, and production process control. In recent years, industries concerned with biotechnology and macromolecular technology are showing increased demands for greater sensitivity and faster response times than have been available from conventional equipment. The Model SEPA-300 High-sensitive polarimeter was developed in response to these needs. This report introduces the new analyzer and discusses its principles of measurement and special features.

1. はじめに

当社の旋光計 SEPA-200は、1982年に発売し今年で10年以上になる製品で、測定操作が簡単で安定性にも優れていたことにより根強い人気を保ってきた。しかし最近、各分野からより高感度で高速応答の要望が高まり、新たに高速・高感度旋光計 SEPA-300(図1)を開発するに至った。

新製品は、従来どおりの簡単操作/簡単測定と測定結果のリアルタイム表示に加え、新たに20℃換算の温度補正機能を追加した。また高速・高分解能モータの採用により検出感度や応答速度が向上した。基礎研究、品質管理、工程管理など、旋光度測定を必要とする分野でご使用頂けると期待している。

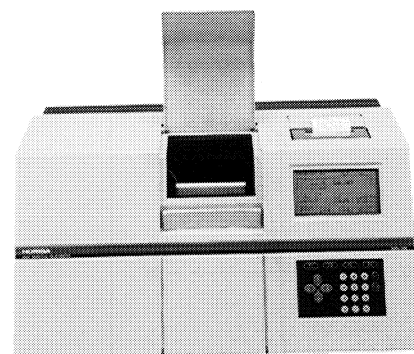


図1 高速・高感度旋光計(SEPA-300)
Model SEPA-300 high-sensitive
polarimeter

2. 測定原理

SEPA-300は、ファラデー効果を利用した偏光面振動方式による光学的零位法を採用している。変調部には高性能なファラデーセルを採用することで安定した旋光計となっている。本装置の構成を図2に示す。

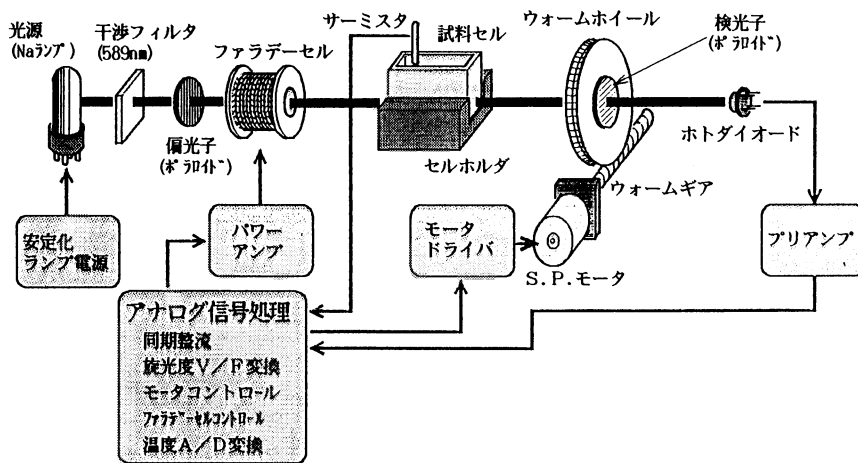
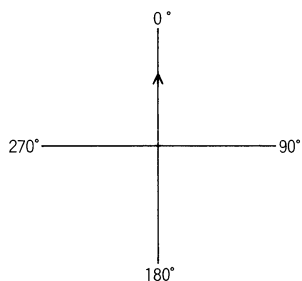
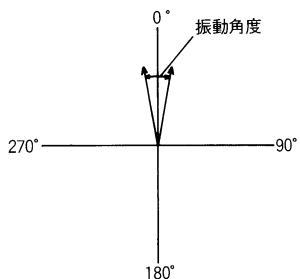


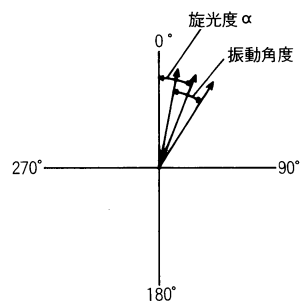
図2 SEPA-300の構成
Configuration of the SEPA-300



(A) 平面偏光の偏光方位
Polarizing direction of light plane-polarized



(B) 振動をあたえられた平面偏光
Vibration of polarizing direction

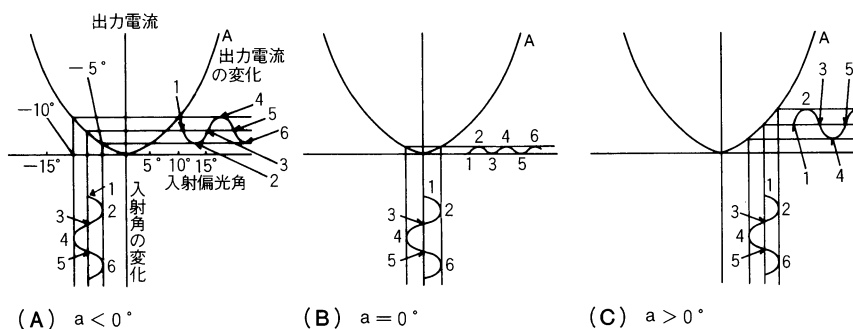


(C) サンプルセルを通過後の偏光方位
Polarizing direction through the sample cell

図3 ファラデーセルによる偏光方位の振動
Vibration of polarizing plane by Faraday Cell

光源を出た光は、干渉フィルターを通過して単色光になり、図3(A)のように偏光子により直線偏光となる。この直線偏光の偏光面は、ファラデーセルを通過すると、図3(B)に示したようにある一定の周波数で振動(変調)する。この振動した偏光面は試料を通過すると、図3(C)のように試料の旋光度(α)分だけ回転し検光子に入る。

試料に旋光性がないときは、検光子の偏光面と光の偏光面とが直交し微弱な光となり図4(B)のようになる。旋光成分を持った試料が入ると図4(C)に示すように偏光面が回転するので図4(A)、図4(C)のように検光子を通過した光は増加する。検出器には、ファラデーセルによる周波数成分と相当の出力電流が生じる。ところで図4(A)と図4(C)の出力電流では位相が180°逆になっている。これを利用して左旋光性、右旋光性を判断している。出力電流が図4(B)に示すバランス状態になるように検光子がフィードバック回路により自動的に回転する。その回転した角度を試料の旋光度として表す。



(A) $\alpha < 0^\circ$

(B) $\alpha = 0^\circ$

(C) $\alpha > 0^\circ$

図4 旋光度の違いによる出力電流の変化
Output current vs. angle of rotation

3. 特 長

(1) 高感度/高速応答

SEPA-300では、SEPA-200の基本性能に加え高速、高分解能モータを採用することにより旋光度の大きい試料の測定でも、0.0005°の高感度で、5°/secの高速応答での測定が可能になった。測定結果は、リアルタイムに表示するため時間と共に変化する旋光度の測定(変旋光測定)にも有用である。

(2) 比旋光度の温度補正

SEPA-300では、SEPA-200になかった試料の温度計測機能を追加し、20℃以外で測定した比旋光度の値を、20℃での値となるように自動的に補正できるようにした。このため温度を一定にしなくても、日本薬局方に示す次式に基づき20℃相当の比旋光度の測定が可能である。

$$[\alpha]^{20} = [\alpha]^T + Z(T - 20)$$

$[\alpha]^{20}$: 20℃における比旋光度, T : 測定温度

$[\alpha]^T$: T℃における比旋光度, D : 測定波長

Z : 物質により変化する旋光度の温度定数

(3) 液晶ディスプレイ画面により豊富な表示

SEPA-300の表示部および操作部を図5に示す。表示部には図5(A)のように液晶ディスプレイを採用した。また、操作部は図5(B)のように、ファンクションキー/カーソルキー/テンキーにより簡単にデータ入力ができるようマニュアルレス化をはかった。測定条件の設定画面にはすべての設定条件を表示する。一方基本画面では、旋光度・比旋光度・濃度・国際糖度がそれぞれワンタッチで表示される。

(4) データ処理の充実

図6のようにSEPA-200がもっている測定結果の表示やプリンタ印字に加え、新たに統計処理機能を追加して、各測定結果と測定結果の平均値や標準偏差値の印字が可能となった。

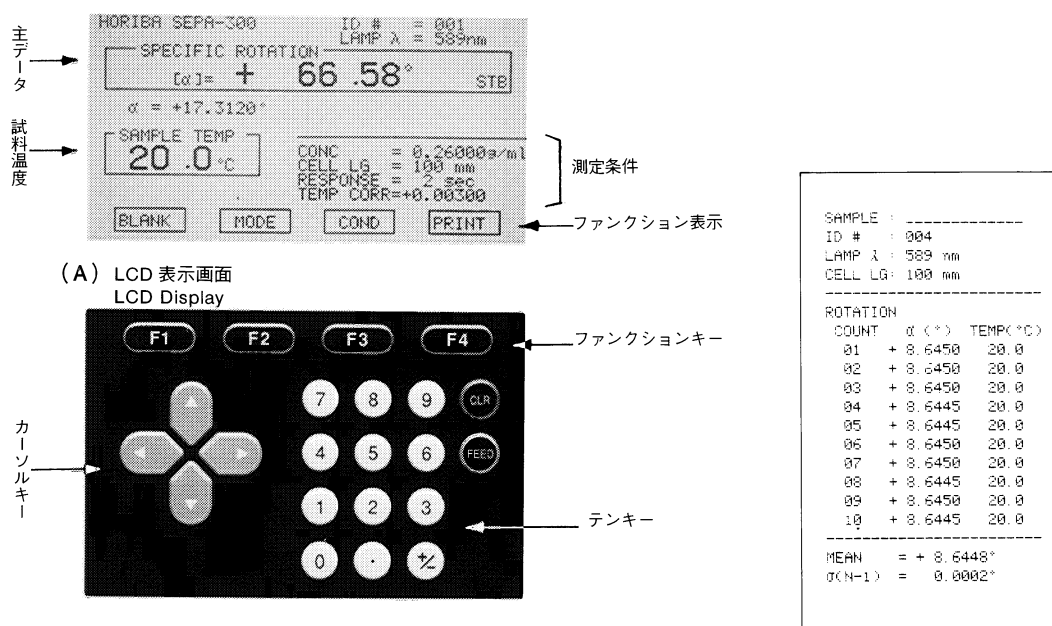


図6 比旋光度の統計処理データ
Statistical analysis of
specific rotatory power

図5 SEPA-300の表示部と操作部
Display panel and operation panel

●旋光度

```
SAMPLE : -----  
ID #   : 001  
LAMP λ : 589 nm  
CELL LG: 100 mm  
-----  
ROTATION  
α = + 8.6450°  
TEMP = 20.0 °C
```

●比旋光度

```
SAMPLE : -----  
ID #   : 002  
LAMP λ : 589 nm  
CONC   : 0.13000 g/ml  
CELL LG: 100 mm  
-----  
SPECIFIC ROTATION  
[α] = + 66.50°  
α = + 8.6450°  
TEMP = 20.0 °C
```

図7 サッカロース水溶液の旋光性の測定結果
Measurement data of angle rotation of
saccharose

(5) 外部コンピュータによる相互通信

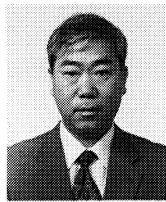
オプションのRS-232C I/F ボードを組み込むと、外部コンピュータとの相互通信ができる。相互通信ができることにより外部コンピュータによる遠隔操作や自動測定(ラボラトリーオートメーション)、データの後処理、ファイリングなどが容易になった。

4. 測定結果

サッカロース水溶液による旋光度および比旋光度の測定結果例を図7に示す。

5. まとめ

以上、当社が新たに開発した高速・高感度旋光計SEPA-300の測定原理と特長を紹介した。本旋光計の新たな機能が、バイオ関係や医薬分野など先端技術の基礎研究および、品質管理や工程管理の向上にお役に立てるものと期待している。



澤田喜行

Yoshiyuki Sawada
生産本部 ME 計測開発部 係長
1947年1月15日生
大阪工業大学
工学部機械工学科卒業

Steps in the Development of Acid Rain Sampling Unit “Raingoround” First meeting - trial & error - failure - laughter ; finally a desire

永井 博
Hiroshi Nagai

地球環境保護は足元から

地球環境問題の特徴は、被害者と加害者を明確に区別することができない点にある。誰もが被害者であり、また誰もが加害者である。だからこそ、地球環境問題の解決のためには、われわれ一人一人が環境保護に関心を抱き、科学的な知識を持つことが大切になっている。

今回開発した酸性雨分取器「レインゴーランド」は、無動力・小型・軽量で、しかも酸性雨メカニズムの解明にとって最も重要だと言われている降り始めの雨(初期降雨)を簡易かつ高精度にサンプリングすることができる装置である。

一般的に初期降雨のpHは低く、最近ではpH4以下になる場合も少なくない。pHの値が3と4では、植物への影響や土壌からのアルミニウムイオン(Al^{3+})の溶出の度合いが大きく異なるという報告もなされているほどで、初期降雨がどの程度のpH値なのかを知ることは大きな意味がある。また、雨水を降りはじめから1mmごとに採取して、それぞれのpH値を測定すると、その結果から酸性雨そのものの生成状況を推測することもできる。

例えば、分取した雨のpH値が降り始めから降り終わりまであまり変化しなければ、大気汚染物質が雲内で捕捉されており(レインアウト)、一方、降り始めが低く、その後徐々に高くなれば、雨水が地上まで落下する間に大気汚染物質を捕捉したもの(ウォッシュアウト)と推測することができるのである。

レインゴーランドは手軽に購入できるように価格設定されている。酸性雨に関心の高い市民グループ

はもとより、小・中・高校での環境教育や地方公共団体における環境問題の啓蒙用ツールとして、広く活用されるものと期待している。(図1)

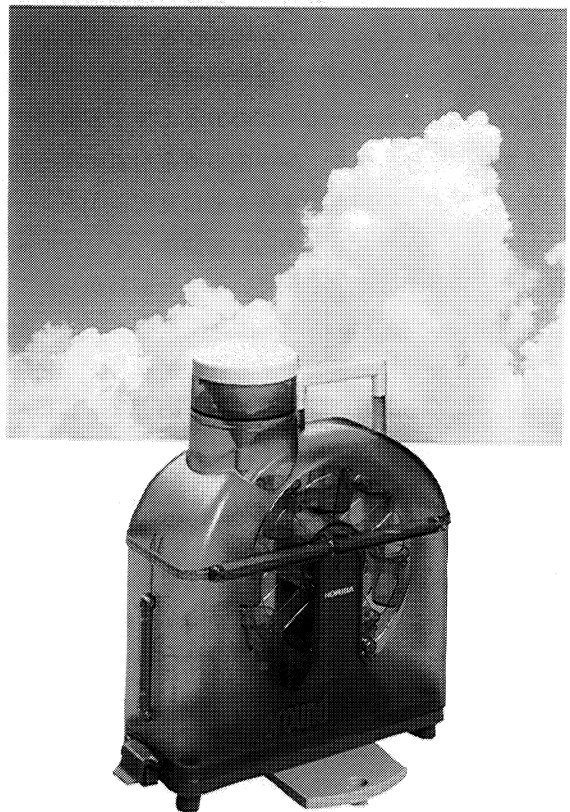


図1 レインゴーランド
Acid rain sampling unit “Raingoround”

ひとつの出会いが開発のスタートだった

レインゴーランドの開発は、自動車排ガス分析計やX線マイクロアナライザのような、一部の専門家を対象とする製品群の開発とは違う、これまでのホリバには見られないプロセスで行われた。

開発の伏線となったのは、5年前の1987年に開発・発売されたカードタイプのコンパクト pH メータ「カーディ」である。カーディは当社が独自に開発した平面センサを用いた画期的な pH メータである。0.05ml という極微量サンプルの測定に加え、固体や粉体の測定も可能であり、しかも、19,800円という、それまでの pH メータの価格というものの常識を根底からくつがえしたものであり、これらの特徴をいかんなく発揮できるような全く新しい用途の掘り起こしが求められた。

酸性雨測定への応用は、そのような新規用途開拓のひとつであった。とくに、2年半くらい前からは、中学校や高等学校での教材や、民間の環境保護団体での精密 pH 測定器として使用されるケースが急増してきた。それにつれて、酸性雨測定を行っている学校の先生方や市民グループの方々と接する機会にも恵まれるようになり、酸性雨の測定現場が抱えているさまざまな問題点や課題を直に見聞きするようになった。なかでも、自動的に初期降雨を分けて採取できる装置が強く望まれていることがわかった。初期降雨(雨の降り始め)の pH の変化を連続的に測定することが非常に重要であるにも関わらず、初期降雨を正確かつ手軽に採取することのできる装置がないというのが、その理由であった。

京都市青少年科学センターの川浪重治先生と出会ったのは、そんなときであった。

アイデア家の先生は画期的な初期降雨の分取装置を思いつき、実際に35mm 写真フィルムの収納用プラスチックケースなどの身近な部品を使って試作されているところであった。(図2)

無動力で動作し、小型かつ軽量でどこへでも持ち運びできる手軽さと、低価格で製品化できそうだという点で、市民レベルの酸性雨測定に最適のサンプリング装置と判断。当社の技術とドッキングして広く世間に提供していくことを提案した。

レインゴーランドの開発はこのようにしてはじまった。

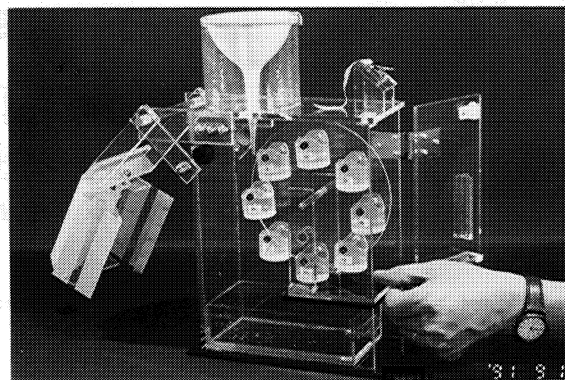


図2 レインゴーランドの原型器
Prototype of Rainoround

定量性の向上と安定をめざして悪戦苦闘

レインゴーランドは、図3に示すような原理で動作する。

- (1) 1番カップに雨が溜っていくと、6番カップ付近にある重りとのバランスがくずれ、回転板が反時計方向に雨の量に応じて微妙なバランスを保ちながら徐々に回転する。
- (2) 1番カップに約5cc (1mm降雨)溜るとロートのノズルから落下する雨滴がちょうど2番カップに溜るように回転板が回って、(1)と同様の動作を繰り返す。
- (3) 8番のカップまで回転すると、6番カップ付近の重りが支柱にあたってストップし、以降の雨は別置きの水受けカップ(100cc)にオーバーフローする。これによって、最大20mm降雨まで採取することができる。

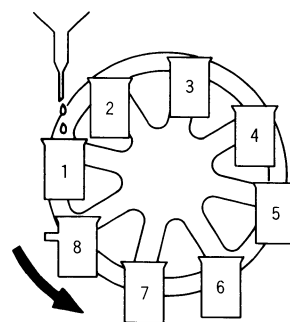


図3 レインゴーランドの動作原理
Principles of operation

簡単な原理であるが、開発は予想以上に難しいものであった。

このサンプリング装置の最大の特長は、電気や電池など一切のエネルギー源を用いなくて初期降雨を正確に分取することができる点にある。

もちろん、当社が得意とする各種のセンサーやエレクトロニクスを用いれば容易に実現できることではあるが、これらを一切使わないとなると、これが意外に難しい。試作器の動作を眺めていると、直感的には分かったように思える。実際、試作器のデータでは、1~7番までカップの定量性が得られていた。しかし、採取カップと重りの位置が時々刻々変化するため、厳密に定量性があるかどうかということになると、なかなか明確な証明が難しいというのが現実だった。量産設計のためにもその裏付けが必要とされた。

そこで、コンピュータを用いて試作器の徹底した構造解析や計量精度に関するシュミレーションを繰り返すこととなった。

その方法は、ロートより滴下した雨水が、ある採取カップに溜り、その重量によって徐々に下方に回転して、やがて次の採取カップに切り替わる時に、各部の回転モーメントの総和がゼロとなるように採取量を求めるものである。重りの重量と位置、採取カップの重量と口径、その懸垂位置、回転板の軸受けの摩擦抵抗、ノズルと回転板中心との水平距離(L)をパラメータとして用いた。

シュミレーションの結果、これらの中で、ノズルと回転板中心との水平距離が定量性に対してとくに重要であることが分かった。図4は、他のパラメータを固定した場合に、定量性がLによってどのように変化するかについて計算した結果である。Lによって定量性がきわめて敏感に影響を受けること、L=79mmのときに各採取カップの採取量(5cc)が一

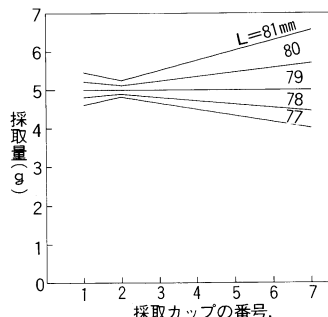


図4 ノズルと回転中心の間の距離が計量精度に及ぼす影響のシュミレーション結果
Computer simulation results of accuracy of measurement vs distance of nozzle to axle

定となること分かる。試作段階であれこれ試行錯誤的にやってみた結果でも、コンピュータシュミレーション同様、L=79mmのときに定量性が最良になることが確認された。

また、雨の降り方に関わらず1mm降雨(5cc)ごとに各カップに正確に採取するためには、ロート先端の形状が非常に重要であることも明らかになった。そこで、試作と評価を何度も何度も繰り返して、現状のロート形状を決定し、最終仕様に至った。(図5)



図5 カバーを外したレインゴースランド
Raingoround without cover

はやる気持ち失敗を呼ぶ

大気汚染や酸性雨による被害が深刻化している中国への技術支援の一環として、当社も昨年(1991年)、日本学術振興会と中国科学院によって行われた「陸域生態系に及ぼす大気汚染の影響に関する日中共同研究」に参加し、大気中のNOx、SO₂の分析機器と酸性雨測定用pH計、およびそれらの運搬用車両を寄贈したが、その折、小生も調査団の一員として同行した。

ちょうど、製品試作器ができあがる時期でもあったため、中国で是非レインゴースランドを用いて測定したいと思っていた。しかし、一日の差で製品試作器は間に合わずアウト。仕方がないので、製品化前の手作り試作器を持って出かけることとなった。

11月の渇水期であるにも関わらず、3日目の夜半から雨が降り始めた。今年1月に来たときには全然降らなかったのが、好機到来とばかりに、急いでホテルの屋上にくだんの試作器を置く。翌朝おそるおそる覗いてみると、感激。採取カップの1番目から3番目まで具合よく雨が溜っている。早速、「ツイン」(カーディのモデルチェンジしたpH計)を取り出して採取した雨のpHを測定してみた。

ところが、どうしたことか、pH 7.3、導電率が137 μ S/cmで酸性雨でないではないか。重慶は中国でも酸性雨重点対策地域に指定されているところで、雨のpHがこんな値を示すはずはない。事実、同行した先生方が同じ雨を別の方法で採取し測定した結果はpH 4.2であった。原因は容器から何かが溶出していたのであった。持参した試作器は注型で製作したもので、採取カップに使用した樹脂材料からの溶出が影響していたのだった。

直ちに日本に連絡をとって製品での確認を依頼したことはいうまでもない。翌日、中国に持参できなかった製品化試作器の方には問題がないという報告を受けて一応安堵した次第だが、中国の酸性雨のpHを実際に測ってみたいという気持ちがはやりすぎて、ついつい手作り試作品であることを失念するという失敗だった。(図6)



図6 重慶のホテルの屋上で採雨中のレインゴーランド
Raingoround collecting rain on the roof of the Chongqing Hotel in China

愛称「レインゴーランド」決まる

主に大学や企業の研究所向けに分析機器を製造販売する当社の生産や営業部門にとって、レインゴーランドを開発していくにあたっては、かなりの意識改革を必要としていた。そこで、この酸性雨分取器の愛称を社内公募して、協力ムードを盛り上げることにした。

アメノス(アメダスとウラノスの合成)、サイユーキ(採U器=採雨器)、雨取物語(竹取物語をもじって)、ARCADIA (Acid Rain Catchment Device for Analyze) などなど、傑作が数多く寄せられた。若手の選考委員会の絞り込みを経て、役員会で最終的にレインゴーランドと命名された。ちなみに、レインゴーランドは、雨(レイン)と回転木馬(メリーゴーランド)の合成語である。

この愛称の公募以来、社内各部門からより緊密な協力が得られるようになったし、これまでにない発想が受け入れられるようになった。レインゴーランドをプラモデル方式で提供しようということになったのもそんな雰囲気の現れであった。

きめ細かな地域モニタリング網の構築へ

現在、わが国でも、徐々にではあるが、酸性雨測定の大域的なモニタリング体制が確立されつつあり、発生メカニズムの解明や大気汚染物質の長距離輸送の調査、植生への影響調査などが鋭意進められているところである。

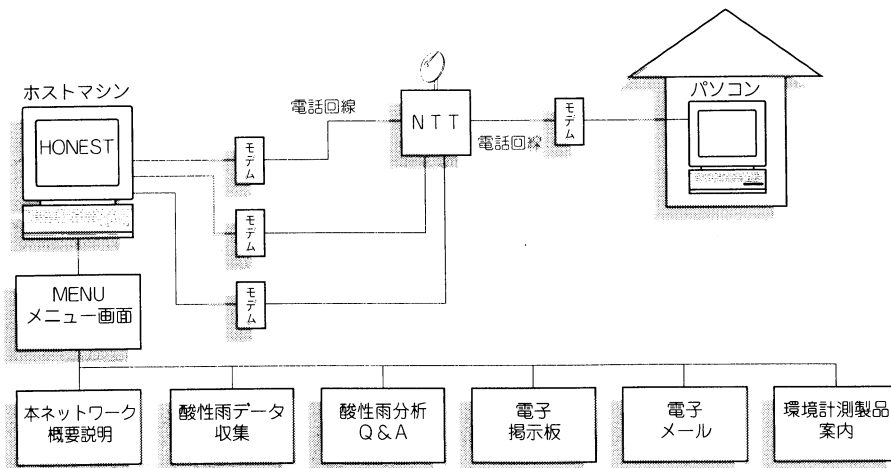


図7 酸性雨データ収集ネットワーク：HONEST
Computer network for acid rain data : HONEST

しかし、酸性雨は、地球規模の現象であると同時に、わずか数 Km しか離れていない地域の pH 値が大幅に異なることから分かるように、地形や気象条件、地域の汚染発生源の密集度合など、地域的な側面も合わせもつものである。今後抜本的な酸性雨対策を講じていくためには、レインゴーランドやツインのようなコンパクトな機器を使って、正確で信頼性の高い測定データを積み上げていくことが不可欠である。

加えて、幅広い地域の人々が測定した結果を共有し意見を交換していくことも重要である。当社では、レインゴーランドの開発・発売を契機にして、パソコン通信を使った酸性雨のデータ収集ネットワーク「HONEST: Horiba New Ecology Station」(図7)を構築し、酸性雨全国地域モニタリング網づくりを支援している。

レインゴーランドやツイン、そして収集データネットワークがひとつのきっかけとなって、市民レベルでの環境問題への意識向上の一助にでもなれば幸いである。

Steps in the Development of Raingoround

First meeting - trial & error - failure - laughter ; finally a desire

A major contradiction that arises from deterioration of the global environment is that the victims the perpetrators of environmental destruction we cannot always be clearly distinguished. All of us are victims, and at the same time we are all also

perpetrators. This contradiction makes it imperative that each one of us be personally concerned about the problem and have the scientific knowledge to be able to make informed decisions about the protection of the environment.

Horiba's recently introduced acid rain sampling unit "Raingoround" allows fast, simple, and accurate sampling of the first shower -- the first fall of rain -- which is said to be extremely important in the understanding of acid-rain mechanisms. Further advantages of the Raingoround are that it is small and lightweight and requires no power to operate it.

The Raingoround is priced low enough to make it easily available, even to groups with low budgets. It is expected that the Raingoround analyzer will prove especially popular among community-minded groups concerned about the problem of acid rain. In particular, the Raingoround is perfectly suited as an educational tool for environmental education classes at the elementary and high-school level; it also can be used effectively by regional organizations as a means to increase public awareness of environmental problems.



永井 博

Hiroshi Nagai

営業本部営業推進部 課長

1948年 1月5日生

立命館大学

理工学部化学科卒業

<窒素循環>

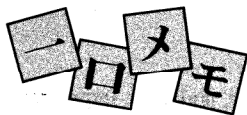
シラーは四行詩でこう語っていた。

Vier Elementen,	四つの元素が,	Bilden das Leben	生命を与え
Inning Gesellt,	いっしょになって	Bauen die Welt	世界をつくる。

彼がいう四つの元素とは、ほかでもない炭素、水素、酸素、そして窒素のことだ。古来、'アゾト'とも呼ばれ、生物を窒息させて死においやる物質として嫌われていた窒素は、同時に、生命の根源であるタンパク質の4大構成要素の一つでもある。1989年には、イギリスの物理学者クルックスが窒素塩の欠乏による人類破滅を予言したほどだ。

空気の8割が窒素とはいえ、動物や植物の役に立たせるためには、硝酸塩やアンモニウム塩にしてやる、いわゆる固定化が必要となる。従来、雷や土壌中の微生物などがこの主役であったが、ポッシュがアンモニアの工業的大量合成法に成功していらい、人類も窒素循環に加わるようになり、事情は一変した。今日、農産物の生産が飛躍的に拡大しもはやクルックスの予言は昔物語になろうかに見える。しかし、酸性雨や人口爆発など、窒素とその仲間達は地球環境問題として人類に新たな問題を投げかけ始めている。

(S. I. 記)



Short Note

飽和水酸化カルシウム pH 標準液について Saturated Calcium-Hydroxide pH Standard Solution

武市 伸二
Shinji Takeichi

現在、JIS (Z8802-1984) に詳しく規定されている pH 標準液は pH 1.68~10.01 (25℃にて) の範囲のものであり、pH 11 以上のアルカリ性 pH 標準液に関しては、0.1 N 水酸化ナトリウム溶液および飽和水酸化カルシウム溶液が参考として取り上げられていますが、調製法などは記載されていません。

ここでは、0.1 N 水酸化ナトリウム溶液よりアルカリ誤差が小さく、緩衝能が高い飽和水酸化カルシウム pH 標準液の調製法について説明します。

1. 試薬

試薬は、水酸化カルシウムを用いますが、市販の水酸化カルシウムをそのまま用いますと、特級品であっても、アルカリ性不純物などのため、pH は少し高め(+0.03pH) になります。そこで、このような誤差を少なくするために、市販の pH 測定用水酸化カルシウムを用いるか、あるいは特級試薬を温水(40~50℃のイオン交換水)で3~4回洗浄後、ろ過、乾燥し、乳パチですりつぶしたものをを用いて下さい。

2. 精密調製法

水酸化カルシウムの溶解度は温度により変化(温度係数は負)するため、飽和温度により pH 値の温度特性が変わります。(表1)したがって、飽和溶液を調製するときには温度管理が重要になります。±0.02pH の精度が要求されるときは恒温槽中で飽和を行う必要があります。

- ① 恒温槽中で25±1℃に温度調節したイオン交換水100ml に対し5gの割合で水酸化カルシウムを加える。
- ② マグネチックスターラーで約5分間かくはんする。
- ③ かくはんを止め、静置し、上澄み液をろ過したものを標準液とする。

3. 簡易調製法

とくに精度を必要としない場合は以下の方法で調製して下さい。ただし、この方法での精度は±0.05pH程度になると考えて下さい。

- ① 常温(15~25℃)でイオン交換水100ml に対し5gの割合で水酸化カルシウムを加える。
- ② マグネチックスターラーで約5分間かくはんする。
- ③ かくはんを止め、静置し、上澄み液を標準液とする。

4. 校正

飽和水酸化カルシウム pH 標準液(25℃飽和)の0~60℃における pH 値を表2に示します。pH 標準液の温度におけ

る pH 値で pH 計を校正して下さい。飽和水酸化カルシウム pH 標準液(25℃飽和)の温度を60℃まで上げて水酸化カルシウムが析出することはありません。

また、最近では自動校正機能の付いた pH 計も普及しており、当社の研究室用 pH 計には飽和水酸化カルシウム pH 標準液(25℃飽和)の pH 値を記憶した機種もあります。この場合は pH 電極を浸せきして校正スイッチを押すだけで、pH 標準液の温度での pH 値に自動校正されます。

5. 注意

- ① 試薬は特級水酸化カルシウムを精製したものが、pH 測定用水酸化カルシウムを用いて下さい。
- ② 飽和水酸化カルシウム pH 標準液の保存は好ましくありません。測定のとど調製して下さい。
- ③ 飽和水酸化カルシウム pH 標準液は、長時間大気中で放置すると炭酸ガスの影響で pH 値が低下します。調製後は、なるべく早く使用して下さい。
- ④ pH 電極を長時間、飽和水酸化カルシウム pH 標準液に浸せきしたままにすると、電極表面が析出物で汚れます。その場合は希塩酸(0.1M程度)等で洗ってください。
- ⑤ 飽和温度および測定温度により、pH 値が変化しますので、温度の管理には十分注意して下さい。

飽和温度 (℃)	測定温度(℃)		
	20	25	30
20	12.64	12.46	12.31
25	12.63	12.45	12.30
30	12.58	12.43	12.29

表1 飽和温度および測定温度による pH 値の変化
Changes in pH values caused by saturation temperature and measurement temperature

温度 (℃)	pH	温度 (℃)	pH
0	13.43	35	12.14
5	13.21	40	11.99
10	13.00	45	11.84
15	12.81	50	11.70
20	12.63	55	11.58
25	12.45	60	11.45
30	12.30		

表2 飽和水酸化カルシウム pH 標準液(25℃)の0~60℃での pH 値
pH values at 0℃-60℃ of calcium-hydroxide pH standard solution saturated at 25℃



武市 伸二
Shinji Takeichi
生産本部科学計測開発部
主任
1960年5月4日生
大阪府立大学
大学院修士課程
工学研究科応用化学修士

多品種少量に応えるホリバのプリント基板生産ライン

Horiba's New Production Line for Printed Circuit Boards — Engineered to Automate Small-Lot, Custom-Designed Jobs —

中根 正見
Masami Nakane

要 旨

表面実装技術を使ったプリント基板自動組立ラインと部品手挿しライン、部品後付けライン、そして電気調整ラインの一連のプリント基板生産ラインを構築した。個々の生産ラインは一般的な設備で構成されているが、多品種少量でしかも自動化された生産ラインとしては評価できるものとなった。この生産ラインを構築するに至った経緯と、現状の生産ラインの技術的特徴を述べ、さらに今後どのような生産ラインを目指そうとしているのかについて報告する。

Abstract

Horiba has developed an innovative production line for the manufacture of printed circuit boards. This flexible production line handles all stages of the manufacturing process by placing several specialized production sub-lines in order. These sub-lines include: (1) an automatic assembly-line that utilizes surface mounting technology, (2) three component manually insert lines, (3) two post assembly lines after ultrasonic cleaning and (4) two electrical test and adjustment lines. While each of these specialized production sub-lines are configured from conventionally commercially-available equipment and from standard components, the real advantage of the entire integrated production line can be seen in its versatility and adaptability in the automated manufacture of small-lot, custom-designed jobs. This report discusses (1) the process taken at Horiba in the development of this flexible automated production line, (2) the present state-of-the-art of production lines and (3) the types of production lines that are being contemplated at Horiba for the future.



図1 プリント基板生産現場
Production plant for printed circuit-board

1. はじめに

プリント基板の多品種少量生産は、最低でも500枚/ロット程度が一般的である。分析計の一機種・ロット当たりの生産量はこれよりさらに少ないことが多く、少量多品種に対応しますという看板を掲げたプリント基板メーカーと取引の打ち合わせをしても、なかなかロット単位の取引にいたらない場合が多かった。かといって、当社独自でプリント基板の自動組立装置の導入も難しい状況であった。

ところが、1987年にカード型 pH メーター「カーディ」¹⁾を開発する過程で状況が一変した。プリント基板の表面実装部品化による小型化ができ、これにともない従来より一桁安い一万円台の pH メーターを実現したのである。安く手軽な pH メーターは新たな市場を掘り起し、その結果生産量も一桁多くする必要が生じ、自動化ラインの導入をさらに促進することができた。

当初カーディを中心に、比較的大量生産を必要とする製品の自動化ラインを導入し、プリント基板の処理速度として5,000枚/月の生産実績を上げた。さらに、せっかくの自動化設備であるということから、よりロットの小さな製品の生産にも対応させることにした。このため、当初導入した設備を用いて多品種少量生産での問題点を抽出し、これを改善することにより、当社の生産規模に適合した生産システムを実現させた。(図1)

本稿では、問題点と解決策、現在の多品種少量生産システムを紹介し、今後の課題についても述べる。

2. 表面実装基板自動実装設備

2.1 初期導入設備の問題点

当初、表1に示す3種類の設備を導入した。これらの設備を用いて多品種少量生産を実施した場合には、次のような問題点があることがわかった。

No	設備名称	設備の概要
1	印刷機	プリント基板にクリームはんだを塗布する
2	チップマウンター	チップ部品、*SOP、**QFPを自動搭載する
3	赤外線リフロー炉	赤外線でクリームはんだを熔融し、はんだ付け

*SOP: Small Outline Package

**QFP: Quadrature Flat Package

表1 導入設備の概要

An overview of the equipment and components used in the production line

- (1)印刷機では、プリント基板を真空吸着し固定するために、個々のプリント基板毎にワークホルダーを製作せねばならず、このワークホルダーの設計には 1人・日の工数、さらに材料費と加工費あわせると約10万円も必要となる。
- (2)新規プリント基板に電子部品を表面実装するためには、部品の実装座標および部品の名称、型式、実装方向などの部品データをチップマウンターに入力しなければならない。部品点数にもよるが、データの入力には半日~1日を要する。その上、データ入力の間はチップマウンターを部品実装作業には使用できない。
- (3)これらの装置に異なったプリント基板を装着するためには、実装する部品を交換するための段取り替え工数が1~2時間程度必要となる。例えば、チップマウンター(図2)から、チップ部品供給装置(テープフィーダー)(図3)を脱着、交換する工数がかかってしまう。

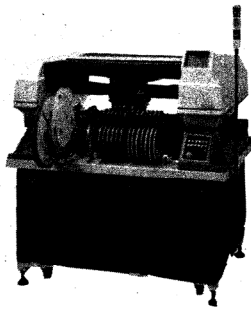


図2 チップマウンター (YAMAHA製)⁴⁾
Chip-mounter



図3 チップ部品供給装置(テープフィーダー YAMAHA製)⁴⁾
Chip component tape feeder

2.2 対応策

これらの問題点に対しては、次のように対応した。

- (1)印刷機を、ワークホルダーを介さないでも直接種々の基板サイズに対応可能なように、メカニカルクランプ(図4)を有する自動印刷機(図5)に変更した。これにより、ワークホルダー関係に要していた諸経費が不要となった。さらに、新しい印刷機では、画像認識機能により基板上的位置認識用マークを検知することにより、印刷の位置合わせも自動化されており、この工数も低減された。

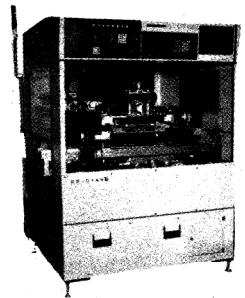
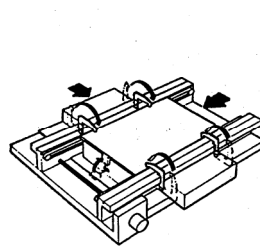


図4 メカニカルクランプ(日立テク
図5 自動印刷機(日立テクノ製)⁵⁾
Automatic printer
Mechanical clamp

- (2)プリント基板の設計は、コンピュータ支援設計(CAD)で実施しているが、CADの部品データをフロッピーディスクに出力し、これをチップマウンターとは別のパソコンを使って実装データの作成(外段取り)が可能になるようにした。これにより、チップマウンターはその間実生産に使用でき、また、CADのデータをフロッピー・ベースで利用できるため、チップマウンターでデータを作成する時間も短縮された。

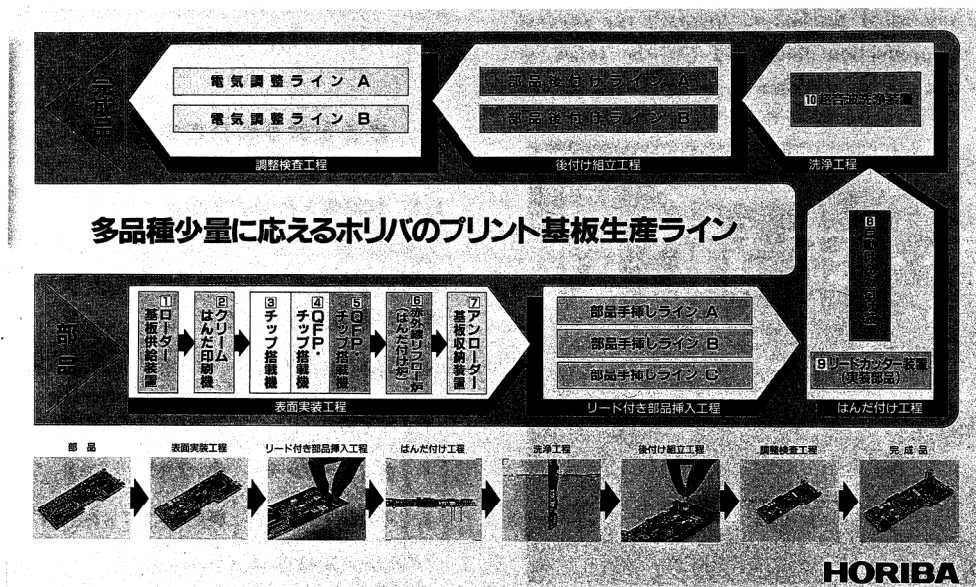


図6 プリント基板生産ライン
Production line for printed circuit board

(3)当社で登録している電気部品は20,000点を越えるが、リード付き標準部品は約3,000点に絞り込んでいる。表面実装部品では、標準化をさらに推し進め約1/5とし、段取り替えの工数を極力抑えた。また、パーツフィーダーの配列は、タイプライターのキーボードのように、使用頻度の高い部品を中心部に固定的に配置し、段取り替え工数の低減をはかった。これにより、現在段取り替え工数として最低限30分を目標に改善を進めている。

3. 生産ラインの概要

当社のプリント基板の生産は、部品の設置から完成品までは、図6に示すようにU字形の生産ラインを形成している。それぞれの工程は概略次のようになっている。

(1)表面実装工程

プリント基板にクリームはんだを印刷塗布し、チップ部品を搭載、赤外線リフロー炉ではんだ付けをする。印刷からリフローまで一貫した自動ラインであり、ローダー、アンローダーにより基板の自動供給、収納ができる。

(2)リード付き部品挿入工程

表面実装部品でないリード付き部品の手挿しラインを3ライン設けている。

(3)はんだ付け工程

リード付き部品の載った基板を静止はんだ槽に浸漬する工程。なお、はんだ付けした基板のリードをリードカッターで切断し、再度はんだ槽に浸漬しはんだ仕上げを確実にしている。

(4)洗浄工程

はんだ付けを終了したプリント基板のフラックス除去のためのバッチの洗浄工程である。浸漬超音波洗浄、シャワー洗浄、蒸気洗浄、乾燥工程の4工程となっており、1サイクル4分間で洗浄を行っている。

(5)後付け組立工程

洗浄のできない端子板、コネクター、プラグソケットやスチロールフィルムコンデンサーなどの部品の後付け工程で、2ライン設けてある。

(6)調整検査工程

表面実装工程の後工程では、目視検査、手直し工程がある。これらは、完成したプリント基板を個別に調整検査する工程であり、個々のプリント基板に応じて機能チェックのできる治具を用いて行う。2ライン設けてある。

4. 今後の方向性

従来の手組プリント基板に比較するとかなり信頼度の高い生産ラインとなっているが、表面実装工程などの自動化を除けば、人手に頼っている工程が少なくない。とくに、目視検査や個別チェッカーを用いた調整検査工程での作業工数は多

く、今後一層の機械化が必要となっている。

インサーキットテスタ、ファンクションテスタ、コンビネーションテスタなどの自動検査装置がある。既に多数のメーカーが製品を出している。しかし今後は、少量多品種の基板を扱うのであるから、いろいろな基板サイズに対応できるものや、個々の基板ごとの治具のいらぬもの、高速でプリント基板の電気的特性を検査できるものが必要となる。また、画像処理により部品のはんだ付け性を非接触で検査する外観検査装置も市販されており、これらの検査装置を導入して人手で検査する工程を減らし、さらに高品質な生産ラインを実現していきたい。

5. まとめ

最初の自動化設備導入から5年目を迎えたプリント基板生産ラインは、現在では10~20枚/ロットと、いわば微量超多品種の生産システムとなっている。現状は計画生産を基本としているが、将来は必要ときに必要な基板を必要な枚数だけ生産できる、いわゆる引き取り生産方式の生産システムを構築したいと考えている。当面は5枚/ロットの生産を次の目標としているが、究極は1枚/ロット生産にもチャレンジしていきたい。

参考文献

- 1) 富田勝彦, 大川浩美, 小島淳二, "平面型電極を用いたコンパクトイオンメーターとその応用", READOUT, No.1, p.24-32 (1990).
- 2) "プリント配線板の検査技術・装置", 電子技術別冊 実装技術シリーズ16, Vol.32, No.4
- 3) "PWB/PCBの検査技術 信頼性を変える検査装置群" エレクトロニクス 実装技術 '91/9 Vol.7 No.9
- 4) YAMAHA, ヤマハ発動機(株) 製品カタログ 電子部品表面実装システム SURFACE MOUNTER SERIES (1989年5月)
- 5) 日立テクノエンジニアリング(株) 製品カタログ 日立クリームはんだ印刷機 NP-04AN MARK(4)



中根正見

Masami Nakane

生産本部生産技術部 係長
1949年3月7日生
同志社大学
工学部電気工学科卒業

粒度分布測定用試料セル

【登録番号】 実用新案登録第1809873号 【考案者】 多聞講一， 澤田喜行

【分野・目的】

本考案は、粒度分布測定用試料セルに関する。測定対象懸濁液に光を照射し、透過光量から懸濁液の粒度分布を測定する粒度分布測定装置においては、粒子がある距離を沈降するのに要した時間、即ち、沈降時間を尺度として測定するので、懸濁液を試料セルに収容するにあたっては液面が常に一定にくるようにする必要がある。

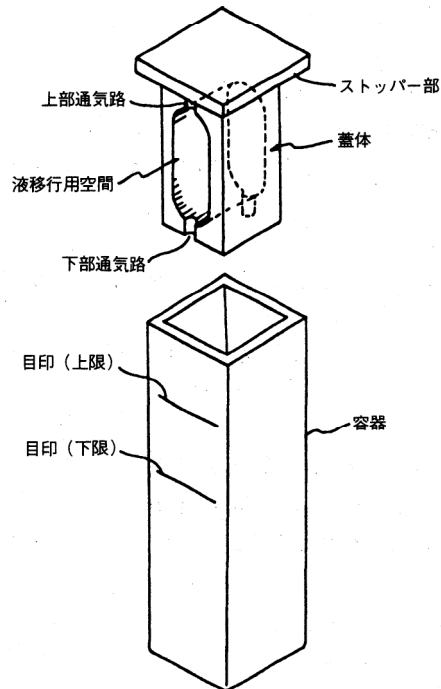
このために、容器の蓋体にオーバーフロー用細孔を設け、容器にこの蓋体を挿入することにより余分な懸濁液を細孔から排出し、液面を一定の高さに調整する方式がある。この方式は、注入時に液量を正確に測定する必要がなく、液面高さの設定に個人差がないといった利点を有している半面、余分な液をセル外にオーバーフローさせるため、セルの外側が液で汚れる欠点がある。本考案はこの欠点を解消し、セルの外側が汚れない構造の粒度分布測定用セルを提供することを目的としている。

【概要】

測定対象懸濁液を収容する光透過性の容器と、この容器内に挿入可能でかつ容器の開口端縁との当接により挿入量を規定するストッパー部を備えた蓋体とからなり、この蓋体には液移行用空間が設けられており、かつ蓋体の側壁には、懸濁液を液移行用空間に移行するための溝からなる下部通路と空気抜き用の溝である上部通路が設けられている。

【効果】

正確に一定の液を容器に注入しておかなくても、蓋体の挿入によって液面を一定に調整できるのみならず、余分な液がセルにオーバーフローしないのでセルの外側が汚れず、セルの汚れやそれを洗浄する間に粒子の沈殿が進行することによる誤差がなくなり、操作が容易でかつ粒度分布の測定精度を高め得る効果がある。



フィルタ製造用マスク

【登録番号】 実用新案登録第1828003号 【考案者】 山岸豊, 石田正彦

【分野・目的】

本考案は、多層膜干渉フィルタなど光学フィルタを製造する際に用いられるフィルタ製造用マスクの改良に関する。パイロセンサを赤外線検出器として用いる場合、パイロセンサ自体には赤外線に対して選択性がないため、受光面に特定波長のみ透過する多層膜干渉フィルタが張り付けられる。このフィルタは、パイロセンサが小さいためにそれに対応して数mm角程度の小さいものが必要である。このような小さなチップ状のフィルタを製造する場合、以下のような種々の問題点があった。

- 1) 大面積のフィルタを製造した後、切断機を用いて小チップに切断する場合、切断線の蒸着物質が剥離して歩留まりが悪くなる。
- 2) そのため基板上の切断予定部分に蒸着物質が蒸着しない様にその部分を隠蔽するマスクを用いた場合、このマスクは厚みが大きいとマスク近傍が影になって蒸着が所定量行われない。
- 3) また、マスクが薄すぎると200℃以上の高温にする場合などでは熱によってマスクがたわんでしまい、基板とマスクの密着性が悪くなり所定の部分だけで蒸着を行うことができない。

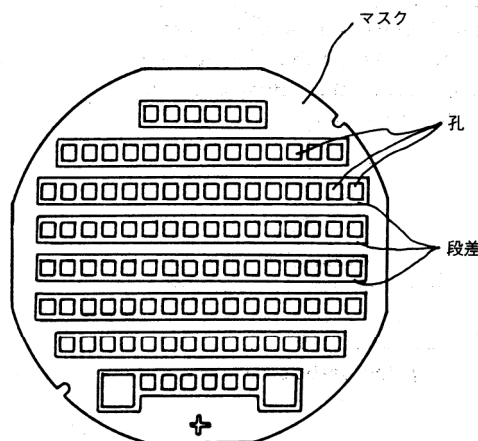
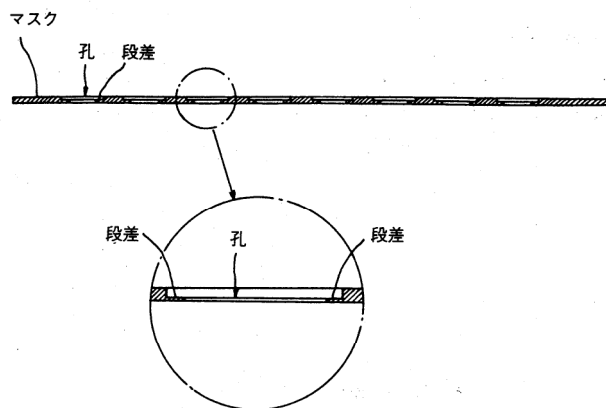
本考案の目的は、マスクが厚いことによる欠点と薄いことによる不都合とを同時に解消した、有用なフィルタ製造用マスクを提供することにある。

【概要】

多数の孔を有し、孔の周縁は薄肉に、それ以外の部分は厚肉とした2段差を有し、高温に温調された光学フィルタ用基板に接触して使用されるフィルタ製造用マスクにおいて、マスクの厚肉部分の厚みが約0.5mm、薄肉部分の厚みが約0.2mmになるように形成している。

【効果】

真空蒸着時、蒸着物質が基板に対して斜め方向から飛んで来ても、影になる部分ができるといったことがなく、孔から露出した基板上にあますところなく蒸着物質を蒸着することができるのは無論のこと、薄肉部分でもその厚みが約0.2mmもあるところから高温に温調された光学フィルタ用基板に接触して使用しても、たわんだりすることがない。従って、基板との密着性を良好に保つことができ、品質の高い多層膜干渉フィルタを製造することができる。



New Application of a Non-Linear Iteration Method to Laser-Diffraction Particle-Size Analysis

Y. Yuhara, T. Igushi, Y. Togawa and K. Matsuda(HORIBA),and M.Pohl(HII)

PITTCON'92

43th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Chemistry, March 9-12, 1992, New Orleans, USA

The laser-diffraction method has many advantages ; in particular, it is easy to use and yields quick measurement results. Consequently, the method is in common use in the industry for the analysis of particle-size distribution. In measuring principle using the laser-diffraction method, light hits the particles and is scattered or diffracted. The angular distribution of the intensity of this scattered or diffracted light is measured; from this value the particle-size distribution is determined. The actual results of measurement by this method will contain various errors ; and the problem for accurate analysis is how to get the effective data reduction in such a way that causes neither divergence nor oscillation of the solution. As an approach to the problem, we have used both numerical simulation analysis and experimental results to make a comparison of the efficacy of a new iteration method (i.e., one that is done without assuming the particle-size distribution shape) with the results of conventional analysis method (i.e., those using a matrix). This report is on the results of simulation with a broad and bi-model distributions and actual measurements (using PSL and Al₂O₃) using the new method.

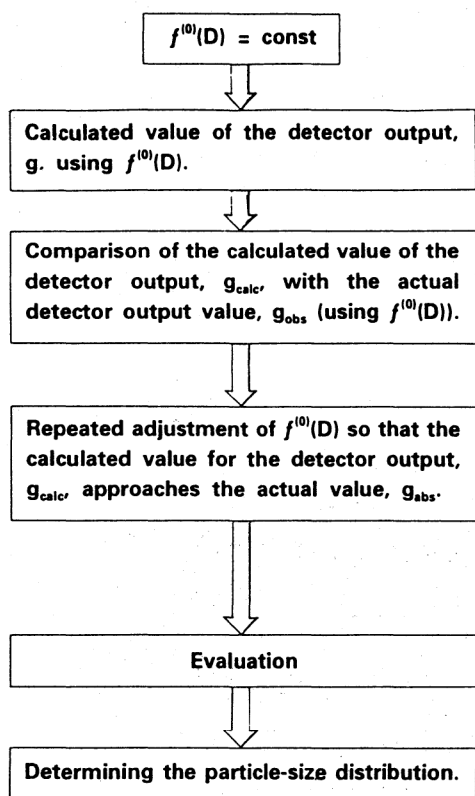


Fig. 1 Calculation of the particle-size distribution, f(D), by non-linear iteration method

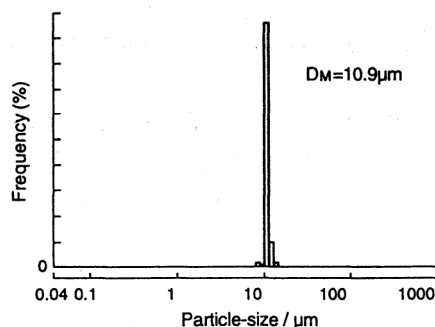


Fig. 2 Particle-size distribution, f(D) obtained by the non-linear iteration method (Simulation)

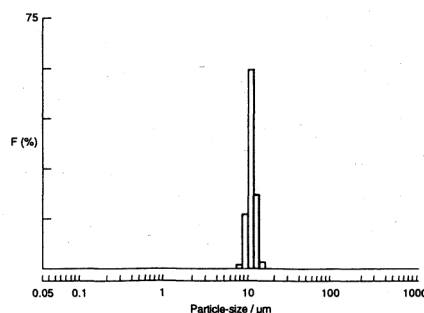


Fig. 3 Results of measurement of particle-size distribution (Measurement)

Evaluating the Performance of Automatic Driving System for Use on Chassis Dynamometers

S. Noguchi, T. Konishi, Y. Ogawa, and K. Ishida

SAE Technical Paper Series, 920253, 13p, 1992

This paper proposes and evaluates methods for measuring the driving capability of a robotic driver for automotive emissions testing.

In order to evaluate driving capabilities, variables such as actual speed, intake manifold pressure, accelerator pedal position, brake pedal position, and others are measured while the driver repeats a specific speed pattern. The values of the data between successive runs are statically analyzed to determine what is referred to as the residual deviation. The residual deviation is then used as an "index of repeatability" to evaluate the repeatability of emissions tests results. Additionally, the relationship between target speed and actual speed among runs is evaluated using similar techniques to generate an "index of traceability."

Tests were run on several drivers. The "index of traceability" and "index of repeatability" obtained from these tests were found to have expressed the repeatability of the emissions test results and the traceability of target speed very well.

Since a good emissions tests driver will generate consistent results between runs of the same speed pattern, a good test of a drivers ability is one that measures his consistency. This suggests that using residual deviation is an effective measure of the abilities of emissions test drivers.

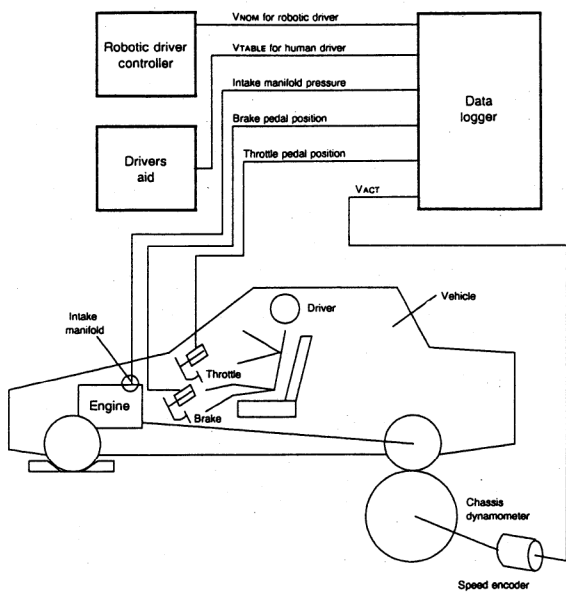


Fig. 1 Evaluation system configuration

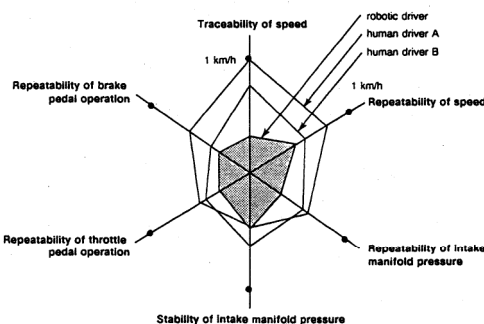


Fig. 2 Evaluating the results of driving behavior (automatic transmission)

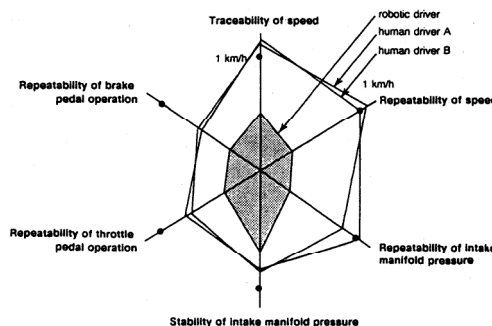


Fig. 3 Evaluating the results of driving behavior (manual transmission)

社外技術発表リスト

▶ 口頭発表

1991年11月～1992年4月

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
0.1 μ m 以下の測定を実現したレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置とその応用について	鈴木 哲也	第13回科学機器展 (インテックス大坂)	1991年11月6日
FT-IR の最新の動向と高感度分析テクニックの紹介 (顕微 FT-IR etc.)	中田 靖	第13回科学機器展 (インテックス大坂)	1991年11月7日
最新型エネルギー分散形 EPMA (EMAX-2770P) の紹介	村瀬 潤	第13回科学機器展 (インテックス大坂)	1991年11月9日
発生源排気ガス自動計測器の現状	三笠 元	第12回中日工程技术検討会 (行政院環境保護署, 台湾)	1991年11月19-20日
環境大気自動計測器の現状と今後の課題	三笠 元	第12回中日工程技术検討会 (行政院環境保護署, 台湾)	1991年11月19-20日
不活性ガス融解法による低温発生酸素化合物および酸素の分析	池田 昌彦 伴 弘一 横山 政昭 大石 誠 辻 勝也	日本分析化学会第40年会 (慶応義塾大学)	1991年11月21日
不活性ガス融解/鋼中空素分析における化学物質を用いる検量線作成方法	1) 小野 昭紘 1) 植木 和宏 岡山 順二 伴 弘一	日本分析化学会第40年会 (慶応義塾大学)	1991年11月21日
フッ素薄膜の液体局所集中凝集効果を利用したピコグラム試料の赤外吸収スペクトル測定法	池田 昌彦 内原 博	日本分析化学会第40年会 (慶応義塾大学)	1991年11月23日
セラミックス中の酸素・窒素分析	伴 弘一	関西分析研究会化学分析特別研究会 (神戸製鋼所電子技術研究所)	1992年1月17日
エネルギー分散形元素分析装置の基礎と応用例	吉川 尚 村瀬 潤	第3回広島県機能性表面処理研究会 (広島県立東部工業技術センター)	1992年2月17日
Evaluating the Performance of Automatic Driving System for Use on Chassis Dynamometer	S. Noguchi T. Konishi Y. Ogawa K. Ishida	SAE Congress and Exposition (COBO-HALL, Detroit, USA)	1992年2月25日
Automotive Emission Analysis Using FT-IR Spectrophotometer	M. Adachi Y. Yamagishi K. Inoue K. Ishida	SAE Congress and Exposition (COBO-HALL, Detroit, USA)	1992年2月27日
FTIR 分析事例の紹介	中川 文雄	和歌山テクノ振興財団第3回人口酵素フォーラム (和歌山プラザホール)	1992年3月10日
New Application of Non-Linear Iteration Method to Laser-Diffraction Particle-Size Analysis	Y. Yuhara T. Igushi Y. Togawa K. Matsuda 2) M. Pohl	The 43th Pittsbergh Conference '92 (New Orleans Convention Center, USA)	1992年3月10日
セラミックス材料中ガス分析技術並びに自動化分析に関する動向	伴 弘一	ファイナセラミックスフェア '92 技術セミナー (名古屋市国際展示場)	1992年3月11日
日立 S-2250N 形ナチュラル SEM と EDX 分析の最新技術と応用例	村瀬 潤 3) 久保木健三	第26回富山計測展計測技術講演会 (富山産業展示館)	1992年3月13日
各種燃料の排ガス特性	足立 正之	日本機械学会 RC107 分科会 (堀場製作所本社)	1992年3月19日
リン化処理を施した GaAs 表面	4) 二宮 英彰 4) 近藤 勝彦 4) 山田 隆史 4) 杉野 隆 松田耕一郎 4) 白藤 純嗣	第39回応用物理学関係連合講演会 (日本大学)	1992年3月31日
FT-IR 方式排気ガス測定装置の開発	足立 正之	第69期日本機械学会総会 (横浜国立大学)	1992年4月1日
高感度・高分解能を実現したレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置について	鈴木 哲也	第15回最新科学機器展 (名古屋市中小企業振興会館)	1992年4月22日
FT-IR の最新技術動向の紹介	中田 靖	第15回最新科学機器展 (名古屋市中小企業振興会館)	1992年4月23日
EDX 型 EPMA の最新分析機能と技術	村瀬 潤	第15回最新科学機器展 (名古屋市中小企業振興会館)	1992年4月24日

注 1) 新日本製鐵先端技術研究所 2) HORIBA Instrum. Inc. 3) 日立サイエンスシステムズ 4) 大阪大学

▶文書発表

1991年11月～1992年4月

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名
Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Mechanism and Application to Trace Analysis	1) M. Osawa 1) K. Ataka M. Ikeda H. Uchihara 2) R. Nanba	Analytical Science 7, Suppl., 503-506, 1991
Surface-Enhanced Infrared Absorption of p-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemoical Mechanism	池田 昌彦 1) 大澤 雅俊	The Journal of Physical Chemistry 95, 24, 9914-9919, 1991
Characteristics of Au/n-InP Schottky Junctions Formed on H ₂ - and PH ₃ -Plasma Treated Surfaces	3) T. Sugino 3) H. Yamamoto 3) T. Yamada 3) H. Ninomiya 3) Y. Sakamoto K. Matsuda 3) J. Shirafuji	Journal of Electronic Materials, 20, 12, 1001-1006, 1991
Structure of Reacting and Non-reacting Swirling Air-assisted sprays	4) V.G.McDonell M. Adachi 4) G.S.Samuelsen	Combustion Science and Technology 82, 1-6, 225-248, 1992
医療のニーズに答えて〈自動血球計数装置〉自動血球計数装置 LC-360について	5) 関 孝美 白井 誠次	保健通信 2, 52-55, 1992
Evaluating the Performance of Automatic Driving System for Use on Chassis Dynamometers	S. Noguchi T. Konishi Y. Ogawa K. Ishida	SAE Technical Paper Series 920253, 13p, 1992
時間分解分光光度計の応用	横山 一成 南 孝明 樽井 克泰	オプトロニクス 122, 2, 82-86, 1992
Radiation Thermometer and Gas Sensor Using Chalcogenide Glass Fiber	1) M. Saito 1) M. Miyagi T. Kuritani F. Tanei	International Journal of Optoelectronics 7, 3, 375-384, 1992
バイオトロン装置の構築と植物成長計測システムの開発-養液栽培装置と計測装置に付いて-	堀井 良雄	平成3年度融合開発促進事業報告書 3月, 34-40, 1992
Creation and Passivation of Electron Traps in n-InP Treated with Hydrogen Plasma	3) T. Sugino 3) H. Ninomiya 3) T. Yamada K. Matsuda 3) J. Shirafuji	Applied Physics Letters 60, 10, 1226-1228, 1992
Schottky Junctions on Phosphidizes GaAs Surface	3) T. Sugino 3) T. Yamada K. Matsuda 3) J. Shirafuji	Applied Surface Science 56-58, 311-316, 1992
小型自動血球計数装置 LC-360の評価	6) 京極 貫 6) 合田 京子 7) 朝山 均 野々上 茂	臨床検査機器・試薬 15, 2(4月別冊), 345-349, 1992
ピンポイント濃縮法の顕微 FT-IR への応用	池田 昌彦 内原 博	POLYFILE 29, 3, 32-33, 1992
高感度顕微/FT-IR のためのピンポイントサンプル濃縮法	池田 昌彦 内原 博	研究産業協会誌 2, 春季号, 19, 1992

注 1) 東北大学 2) 資生堂分析センター 3) 大阪大学 4) Univ. California Arvine 5) フクダ電子 6) 医療法人春秋会西大阪病院 7) 南大阪臨床検査技師専門学校

READOUT No.3 特集●血液をはかる

- 巻頭言 もの造り元年 堀場 厚
 □特別寄稿 血液分析にもとめられるもの 森本武利
 臨床検査現場における電解質分析の現状 関口光夫

- 特集論文 センサー開発と血液分析 青海 隆
 Na⁺・K⁺・Cl⁻ 3項目自動電解質分析装置(SERA-520) 植松宏彰・臼井誠次
 血算 8項目自動血球計数装置(LC-360) 矢島 昇
 白血球分類機能付自動血球計数装置(ARGOS 5 DIFF) 奥 成博・臼井誠次
 グルコースセンサーの試作と血液分析への応用 河野 猛
 電極法による血液ガス分析装置の検討 西川勝己

- 特別寄稿 pHの概念を確立したソーレンセン教授 清水 榮
 アルカリハライド光物性今昔物語(その2)
 —混晶の発光スペクトル:STEは実はF-Hそのものだった!— 中井祥夫

- 一般論文 回転形干渉計の機構と制御 佐竹 司・境 行男・右近寿一郎
 大気中メタン・一酸化炭素濃度観測システム 青木 剛
 ヨウ化セシウムを使った放射線サーベイメーター(PA-100) 板谷紀雄・青山剛士

- 研究施設紹介 Horiba Crystal Product Division in Tempe —HCP— Sully T. Hightower
 ◇一口メモ 顕微/FT-IRのためのピンポイントサンプル濃縮法による高感度分析 内原 博
 ◇特許メモ
 ◇社外技術発表ダイジェスト
 ◇社外技術発表リスト(1990年11月~1991年4月)
 ◇バックナンバー掲載記事

READOUT No.4 特集●粒子をはかる

- 巻頭言 わが社の研究開発に思う 石田耕三
 □特別寄稿 光と物質の相互作用—光学定数の由来について— 中井祥夫
 粒度分布測定はなぜ難しいか 椿 淳一郎

- 特集論文 微粒子計測関連製品の現状と課題 岸本俊彦
 自然/遠心沈降式粒度分布測定装置 CAPA-700 東川喜昭
 レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700 湯原義公・鈴木哲也
 薬液用微粒子カウンター PLCA-700 久保良宏
 粒度分布測定における分散媒の効果 千代光彦
 時間分解蛍光分光光度計を用いた蛍光偏光解消による分子の大きさの測定 南 孝明
 エネルギー分散形X線マイクロアナライザを使った粒子の分析 坂東 篤・大堀謙一

- 特別寄稿 人間社会の発展を担う「計測科学」のすすめ 荻屋公明

- 一般論文 汎用水質計の変換器と検出器 α-900シリーズ 山内 進・鈴木理一郎
 運行管理システム HIT-500 中西保之
 「人の動き」センサー:フレネルアーデット 操谷俊之・高田秀次

- 研究施設紹介 研究開発用多目的クリーンルーム 大槻久仁夫
 ◇一口メモ 自然/遠心沈降式粒度分布測定装置 CAPAシリーズの保守
 —トラブル発生を予防する— 田中輝夫
 ◇特許メモ
 ◇社外技術発表リスト(1991年5月~1991年10月)
 ◇バックナンバー掲載記事

※バックナンバーに関しては当社Readout事務局(075)313-8121へお問い合わせ下さい。各論文の別刷りを用意しております。

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.5

1992年7月31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

HORIBA