

Readout

HORIBA Technical Reports

特集

電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8



HORIBA

○誌名について

誌名“Readout”（リーダアウト）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

撮影：松井秀雄氏（二科会写真部関西支部所属）
落ちる陽を砕いて湖は虹を織る。夢にただよう舟は逆光。

-
- 巻頭言 グローバリゼーションとローカライゼーション 網本 宏之——3
- 特別寄稿 電位差滴定法による粉体の特性評価 田里 伊佐雄——4
-
- 特集寄稿 マイクロ電極を用いる高速掃引ボルタンメトリー分析法
岡崎 敏・野村 聡——10
-
- 特集論文 堀場の電気化学分析装置 大川 浩美——20
- コードレスpHメータ F-20シリーズ
—pHではかる— 森 健——28
- 半導体デバイス製造プロセス用フッ化水素酸濃度モニタ CM-100シリーズ
—電気伝導率ではかる— 福嶋 良助・隅田 晋——35
- 工業計器へのイオン電極の応用
—イオンではかる— 足利 一彦——40
- 活性汚泥槽用溶存酸素計(WAXA-100)
—溶存酸素ではかる— 秋山重之・松本博夫——47
- ジルコニア式酸素計
—固体電解質ではかる— 衣斐 寛之——55
-
- 特別寄稿 New Trends in Solid State Physics Rudolf Herrmann——61
-
- ◇コラム いまホットな注目を浴びる酸性雨草の根測定ネット"HONEST"——69
-
- 一般論文 卓上型X線分析顕微鏡 細川 好則——74
- 乾式粒度分布測定装置 (LA-910, DPF) 湯原 義公——82
-
- ◆施設紹介 テクニカルプラザ 一次世代への分析交流センター— 横山 政昭——89
- ◇トピックス 開発/設計管理における品質保証システム 細居 憲一——92
- ◇知有権メモ ——94
- ◇社外技術発表リスト(1993年5月～1993年12月) ——96
- ◇バックナンバー掲載記事 ——98
-

□ Foreword	Globalization and Localization	Hiroyuki Amimoto	3
□ Guest Forum	Evaluation of Characteristics of Powder by Potentiometric Titration Method	Isao Tari	4
● Feature Articles	Fast Scan Voltammetric Methods Using a Ultramicroelectrode	Satoshi Okazaki, Satoshi Nomura	10
● Feature Articles	HORIBA Electrochemical Analyzers	Hiromi Ohkawa	20
	Cordless pH Meter F-20 Series	—Measure with pH— Takeshi Mori	28
	Hydrofluoric Acid Monitor for Semiconductor Manufacturing Process CM-100 Series	—Measure with Electro-conductivity— Ryousuke Fukushima, Shinichi Sumida	35
	Ion-selective Electrode Instruments for Monitoring and Automatic Control of Industrial Processes	—Measure with Ion— Kazuhiko Ashikaga	40
	WAXA-100 Dissolved Oxygen Monitoring System for Activated Sludge Process	—Measure with Dissolved Oxygen— Shigeyuki Akiyama, Hiroo Matsumoto	47
	Zirconia Oxygen Analyzer	—Measure with Solid State Electrolyte— Hiroyuki Ebi	55
□ Guest Forum	New Trends in Solid State Physics	Rudolf Herrmann	61
◇ Columns	"HONEST", A Grass-Roots Movement for Acid Rain Monitoring		69
● Selected Topics	Desk-top X-ray Analytical Microscope	Yoshinori Hosokawa	74
	LA-910 Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer and DPF Dry Powder Feeder	Yoshihito Yuhara	82
◆ New Facility	Technical Plaza	—The Hands-on Application Center for HORIBA Analyzers in Tokyo— Masaaki Yokoyama	89
◇ Topics	Quality Assurance System on the R&D	Kenichi Hosoi	92
◇ Patents			94
◇ Technical Reports List			96
◇ Articles List of Readout No.6 and 7			98

ヨーロッパにおける事業の展開にあたって常に心がけておくべきことがある。

それは、地域に拘らず常に要求される、例えば、ユーザのニーズを的確に捉えた製品をタイムリーに提供できること、その製品は技術的な優位性および高品質を常にキープでき、さらにコストパフォーマンスに優れた製品であることなどの我々にとってごく耳慣れた基本的な要素のほか、日本とは異質の文化や歴史、地理、気候、宗教などから生じるヨーロッパ特有のメンタリティーに対する理解、別の見方をすればヨーロッパ人の持つ価値観に対する理解を会社として持つことである。自動車の排ガス計測あるいは大気汚染の測定において、あるものを“はかる”という目的は同じであっても、計測を実現する手法については、ユーザ毎、各国毎に微妙な違いがでてくる。これを早く理解し、組織として迅速かつ正確な行動を起こす事が非常に重要なことであると言える。

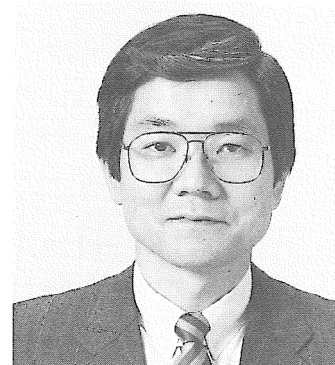
ヨーロッパ諸国へは日本から飛行機でおよそ半日かかる。通信技術が高度に進んだ現在の社会においても、飛行機で半日かかりという感覚はなくなる。

一方、すべての点で世の中の時間の流れはますます加速しつつあるように感じられる。製品の寿命も短くなり、新製品の開発にあたって、市場調査から始まる製品開発フローに設定される時間軸も、当然スピードアップが要求される。

現在ヨーロッパに進出している多くの企業において、新製品開発という場における海外子会社の役割を、従来の情報収集機能にとどまらず、設計生産さらには基礎開発部分にまで広げようとしているのは良く知られたことである。このような動きの背景としてはもちろん、政治的、経済的な理由があるがグローバルな企業でありたいと願う日本の企業にとっては市場の要求する製品をタイムリーに届けるために取るべき最善の道であるということもある。当社においてもすでに一部の製品については現地での設計生産を軌道に乗せているが、今後は該当製品の範囲を広げ、製品の基本的な部分は日本から持ってくるにしても、顧客とのインターフェース部分は全て現地で対応する方向に進んでいきたいと考えている。

より顧客に近い所での製品開発体制(ローカライゼーション)が実現できたとしても世界各地域での製品開発を独自に進めて行けば、製品名は同じでも外観・機能が全く異なる物が出てくる可能性がある。製品のアイデンティティー、ひいては国際企業としてのアイデンティティー(CI)をいかにして保つかという事は、ホリバのように積極的にローカライゼーションを進めていく企業にとっては重要な課題である。

国際企業として成り立っているのかどうかは一番身近な外国である現地社員との付き合い方を見ればわかる。相互信頼感の上にならば極力情報をオープンにする、ヨーロッパの価値観を尊重し会社としてフェアなデシジョンを常に心がける、このような組織をまず具現化する事が21世紀に飛躍するグローバルな企業にとって必要なことであろう。



HORIBA Europe GmbH 社長
網本 宏之

Hiroyuki Amimoto
HORIBA Europe GmbH
President

電位差滴定法による粉体の特性評価

Evaluation of Characteristics of Powder by Potentiometric Titration Method

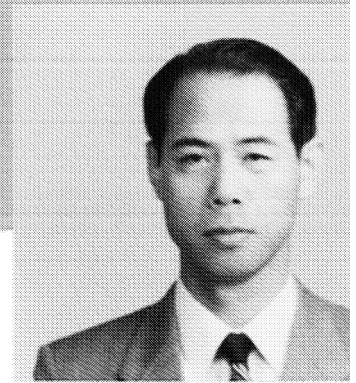
1. はじめに

粉体には様々なものがあり、その特性を評価するのは一般に困難なことである。例として、乾電池の正極材料(正極活物質)に用いられている粉体である電解二酸化マンガンを取り上げてみても、鉱物として産出する二酸化マンガンや電気分解で製造する二酸化マンガン(電解二酸化マンガン)や化学的方法で製造する二酸化マンガンなどがあり、これらを活物質として用いると、電池性能に優劣があることがよく知られている。すなわち、電池用二酸化マンガンの特性評価は、電池を作製して電気化学的に特性を調べるのがもっとも確かな方法である。しかし、一步踏み込んで「なぜ特性が異なるのか」、「どのような二酸化マンガンが電池活物質として優れているのか」などを明らかにしようとする、放電実験に加えて種々の実験が必要となり、多くの研究者によって、多くの研究がなされてきた。主だったものでも結晶構造、比表面積、イオン交換挙動、酸・塩基的性質、不純物などが調べられてきた。しかし、これらの研究成果と二酸化マンガンの電気化学特性との関係で不明な点が多く、それらについて第214回電池技術委員会で討論がなされ、電池技術委員会資料58-7に「二酸化マンガンに関するQ&A」としてまとめられている。内容を熟読し、二酸化マンガンの特性は界面化学と電気化学の両方の見方を合体した方法論に基づいて調べる必要があるという思いを一層強くした。電位差滴定法(pH滴定法)で電解二酸化マンガン(二酸化マンガン国際共通試料No.1とNo.9)の性質を調べているとき、偶然電解液に KNO_3 溶液と LiNO_3 溶液(溶液の初期pHを硝酸で3に調整)を用いて得た滴定曲線が大きく異なることを見つけたが、当初その理由を説明できなかった。電解二酸化マンガンの放電特性について種々報告されていることを念頭に置き、種々考察し、滴定曲線に電解二酸化マンガンの特性が特徴的に反映されていることを見出した¹⁻⁴⁾。電位差滴定で電解二酸化マンガン粉体の特性の評価ができるという確信を得てからは、二酸化マンガン以外の粉体の特性評価にまで枠を広げ、さらに金属酸化物-水溶液界面の有力な研究方法として電位差滴定を位置付ける試みをしている。

2. 粉体が存在する溶液系での電位差滴定

電位差滴定としてはセンサに応答する化学種をビュレットから滴下して行うものを対象とする。センサとしてはイオン電極として市販されているものを使用することができる。センサの数に見合う電位差滴定が可能であるが、ここではpH応答ガラス電極を用いる滴定(pH滴定)に絞って話を進める。

粉体には無機系、有機系のものがある。これらの粉体を水溶液あるいは非水溶液



岡山大学教授

田里 伊佐雄

Isao Tari, Dr.Eng.

工学博士(京都大学)

<略歴>

1960年：神戸大学工学部卒業

1965年：京都大学大学院博士課程修了

1965年：京都大学工学部助手

1969年：岡山大学助教授

1984年：岡山大学教授

<研究業績>

電気化学協会佐野進歩賞受賞(1969年)

に分散して滴定を行うことができるが^{5,6)}、ここでは簡単のため、水に難溶性の金属酸化物粉と水溶液の系を取り上げる。金属酸化物には電気絶縁性のものや導電性のものがあり、一般に多結晶で不純物があり、複合酸化物と言われるものもある。一方、水溶液にも種々の電解質溶液と非電解質溶液がある。濃度や温度まで考慮すると、粉体と溶液の組み合わせは膨大になる。しかし、粉体の使用目的や使用条件などを考慮すると、採用すべき溶液や実験条件は絞られ、実験系の数は少なくなる。

3. pH滴定でどのような情報が得られるか

- (1) 金属酸化物の表面が一様(化学的および物理的性質に関して一様)であるか、一様でないかということに関する情報が得られる。これは大変重要な情報で、表面(界面という方が妥当である)が一様であるか、一様でないかで滴定実験の結果の考察の仕方が変わるし、粉体を用いた他の実験結果の考察の仕方まで影響されることがある。
- (2) pH滴定曲線に、水溶液中での金属イオンと配位子(キレート試薬を含む)との反応性(錯体の安定度)が反映されるということはよく知られている。従来、金属酸化物にイオンが吸着するとして扱われてきた現象を、粉体表面(表面水酸基)が配位子として作用して金属イオンに配位すると見なすと、滴定曲線に粉体表面の性質が反映されると考えられる。即ち、界面での化学種の存在状態を錯体の配位子に注目し、吸着というより錯体の安定度という観点から界面を見ることができ、このような考察に滴定曲線が役立つ。
- (3) 界面で化学反応が起き、化合物が生成すると、構造変化が起き、その結果界面の状態は大きく変化する。そのことに関する情報が滴定曲線に反映される。
- (4) 多孔性粉体の孔に関する情報を入手できる。(測定例5.1の所で具体的に述べる。) 滴定曲線から読み取れる情報をより豊にするために、他の機器分析法を併用する必要がある。この逆も当然考えられる。筆者の経験内ではあるが、界面、表面に関する研究に電位差滴定法を導入すると、実験結果の考察が容易になる場合が多い。

4. 金属酸化物の酸・塩基的挙動とpH滴定

酸・塩基の定義は、ブレンステッドとローリィによると、 H^+ 供与体が酸で、 H^+ 受容体が塩基であり、ルイスよると、孤立電子対の受容体が酸で、孤立電子対の供与体が塩基である。pH滴定の対象になるのは前者の定義による酸・塩基であり、例と

して塩酸や水酸化ナトリウムを上げることができる。一方、金属酸化物粉体の酸・塩基的性質は以下のように考えられる。酸化物が塩基として挙動するのは、表面水酸基が溶液中の H^+ と結合する(その結果酸化物は正に帯電する)と考え、酸として挙動するのは、酸化物表面の水酸基が溶液中の塩基 OH^- と反応し水酸基から H^+ が溶液側へ放出される(その結果酸化物は負に帯電する)と考えている。酸化物が酸的挙動するpH域と塩基的挙動するpH域の境のpH(溶液pH)値を電荷零点⁷⁾あるいは等酸点⁸⁾といい、金属酸化物の酸・塩基的性質を表す特性値と見なされている。

pHメータを用いて粉体が存在しない溶液で滴定を行い、横軸にビュレットからの酸あるいは塩基の滴下量を取り、縦軸に溶液pHをとってグラフを書くと、滴定曲線が得られる。次に溶液に金属酸化物(あるいは水酸化物)粉体を存在させて滴定を行う。得られた滴定曲線を比較すると、粉体が酸・塩基反応に関与することが一目瞭然である。粉体が関与する酸・塩基反応には、上述の酸化物表面の水酸基に由来する酸・塩基反応に加えて、a)粉体に存在する可溶性不純物(例えば、塩)に起因する界面での酸・塩基的挙動、b)酸・塩基反応に起因する酸化物の溶解反応、c)金属酸化物中の陽イオンと溶液中の H^+ のイオン交換反応も考えなければならない。これらa)~c)の反応が起きたか否かは結果を考察する上で大変重要であるので、適切な実験で確認しなければならない。

5. 測定例

5.1 pH滴定による二酸化マンガンの特性評価

図1に示すような滴定セルを用い、セルに水溶液を、例えば100ml入れ、マイクロビュレットを用いて温度一定で滴定を行う。セルの底が漏斗のような形をしているのは、マグネティックスターラーでは攪拌しにくいような、粒径が大きく、沈みやすい粉では、窒素雰囲気にするために導入する窒素ガスで粉を攪拌し、粉が沈んでも斜面をずり落ち、再び窒素ガスで溶液中に吹き上げられるようにするためである。溶液の初期pHが酸性側に調整されている場合には塩基の所定量を滴下し、窒素ガスで所定時間(この時間が結果に関係する)攪拌し、pHメータでpH値を読む。この操作を繰り返す³⁾。通常使用する電解質は1価-1価のものであり、KCl, NaCl, KNO_3 , $NaNO_3$ などが多い。図2に二酸化マンガンの得られた結果を示す。二酸化マンガンの場合には、電解二酸化マンガンの一つである国際共通試料No.1(ICNo.1)と、化学的に合成した二酸化マンガンの一つである国際共通試料No.12(ICNo.12)を用いた。これらの二酸化マンガンは、表面の性質が様でなく、物理的および化学的特性についても不明な点が多く、その上製造工程から入ってくる可溶性不純物も含んでいる。

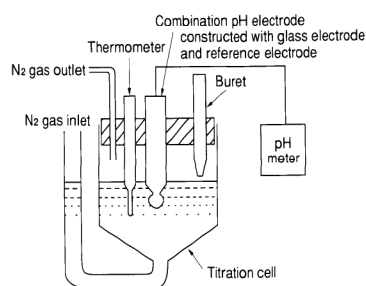


図1 電位差滴定用装置の模式図
Schematic representation of titration apparatus

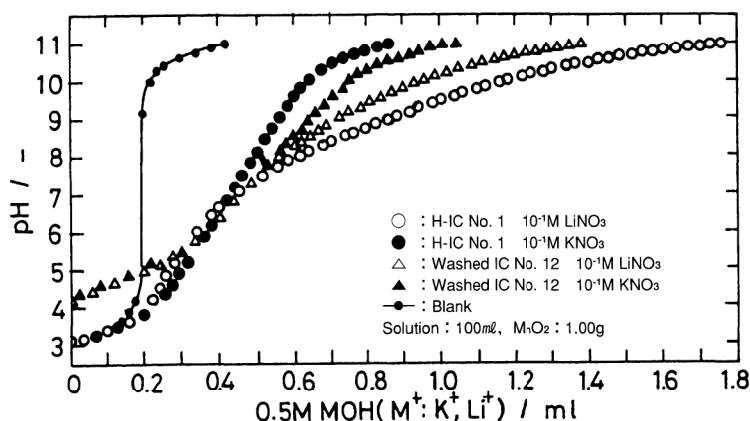


図2 電位差滴定曲線
Potentiometric titration curves

滴定に使う電解質は強電解質とし、滴定pH域が主に二酸化マンガが負に帯電する領域であることとイオンの大きさを考慮して、陽イオンにはイオンサイズの違う K^+ と Li^+ を選び、陰イオンには NO_3^- を選んだ。H-ICNo.1は酸処理、水洗、乾燥したICNo.1, washed ICNo.12は水洗、乾燥したICNo.12で、これらの処理は可溶性成分を除去するためのものである。滴定の間隔は5分間であり、滴定曲線を得るためには時間が掛かるので、自動滴定装置があると、便利である。

H-ICNo.1とwashed ICNo.12の滴定曲線を比較すると、a)ブランク滴定曲線との交点のpHから(H-ICNo.1で3付近、washed ICNo.12で5付近)ICNo.1の方が酸性的性質が強く、したがって大きな起電力を与える(100mV以上の差があると考えられる)⁹⁾、b) KNO_3 溶液中での滴定曲線の比較からICNo.12の方がブランク滴定曲線からの離れ方(例えばpH10での離れ方)が大きく、したがって比表面積が大きい、c)同一二酸化マンガでの KNO_3 溶液と $LiNO_3$ 溶液中での滴定曲線のpH10付近での離れ方から細孔に関する知見(ICNo.1の方が、イオン半径の小さい Li^+ が侵入できるが、イオン半径の大きい K^+ が侵入できない細孔を多く有している。このような孔が多数存在すると、放電性能が良いと考えられる)が得られることが分かる。さらにH-ICNo.1にはpH3から7の領域と7より高いpH域とで KNO_3 溶液中での滴定曲線と $LiNO_3$ 溶液中での滴定曲線のブランク滴定曲線に対する位置関係が異なる。このことはICNo.1には酸・塩基挙動の大きく異なる部分、即ち界面化学的に性質の大きく異なる部分が存在することも分かる。これらの結果は、ICNo.1とICNo.12を用いて作製したアルカリマンガ乾電池の放電特性の違い、即ち、ICNo.1の放電特性がICNo.12の特性より優れていることを考察するのに大変有用であることが明らかになっている。pH滴定の結果は、このように従来から行われて来た研究の成果をより深く考察することに役立つだけでなく、どのような特性を有する二酸化マンガが電池用正極活物質として優れているかを示唆するのに役立つ。図2の滴定曲線は一見複雑に見えるが、そこに二酸化マン

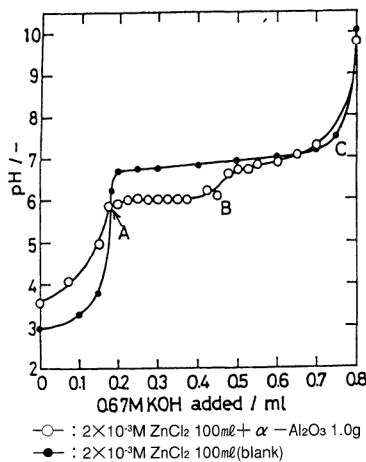


図3 電位差滴定曲線
Potentiometric titration curves

ガンの電池活物質としての性能を反映していると考えられる。

電解質濃度は $10^{-1}M$ であるが、もっと濃くしたり、あるいは薄くしたりすると、それに応じて滴定曲線はブランク滴定曲線から離れるように、あるいは近づくように移行するので、電解質濃度には粉体特性の評価に適したものを選ぶ必要がある。なお、粉が共存する場合の滴定曲線とブランク滴定曲線の交点のpHは濃度を変えてもほとんど変わらない。

5.2 2価陽イオン共存でのpH滴定

水溶液中の金属酸化物の特性評価を、2価陽イオンの沈澱反応を利用してpH滴定で行うことができる。2価イオンの水酸化物生成に酸化物がどのような関わりを持つかで滴定曲線が変化するので、滴定曲線の考察から酸化物表面を評価できる。2価イオンとして Zn^{2+} を取り上げて多くの実験をしてきた。高純度アルファ型アルミナを $ZnCl_2$ 溶液に分散し、バッチ法で一点一点求めた滴定曲線を図3に示す。比較のためにアルミナを共存させていない溶液についても滴定曲線(ブランク曲線)を求め、図3に示している。図中のAとBの間では滴定曲線は比較的平坦で、なおかつブランク曲線よりpHで0.8~1程低い方に移行している。平坦性は粉体の表面の一様性を反映しており、点AとBの長さは粉体の表面積に関係している。アルミナの代わりにICNo.1を用いて $Zn(NO_3)_2$ 溶液(Cl^- とICNo.1との反応を避けるため、陰イオンを変えた。)で滴定曲線を求めると、滴定曲線は図3のようにはならず、階段状になり、前節の測定例で述べたようにICNo.1の表面特性は一様でないこと、さらに各段のpH値と長さで特性を検討できることも分かる。粉体表面の一様性については1価の陽イオンの溶液を用いるよりも2価の陽イオンの溶液を用いる方がよい。図中の点Bを越えた所で滴定曲線がブランク曲線に急激に近付き、点C付近で水酸化亜鉛生成の反応は完了している。このような曲線の形は、アルミナ表面に水酸化亜鉛の一層がまず生成し、さらにその上に水酸化亜鉛が生成するのはブランク滴定曲線から判断して水酸化亜鉛の上に水酸化亜鉛が生成するのと同程度に起きにくい、即ち、下地のアルミナの影響が水酸化亜鉛の一層でかなり遮蔽されていると見なせる。 Zn^{2+} や水酸化亜鉛のこのような性質に注目すると、粉体表面の特性を滴定で調べられる。

酸化物複合化の例として湿式法フェライト生成反応や共沈反応をpH滴定で調べてみると、特性評価というより研究手法として有用であることが分かる。

6. おわりに

金属酸化物粉体と水溶液とが接すると、酸、塩基反応が起きるので、このことを利用すると、以下のような実験も可能である。即ち、中性付近のpHを有し、pH緩衝

作用の乏しい水溶液の所定量(例えば100ml)に難溶性金属酸化物粉を少しづつ添加すると、一般に溶液pHが変化し、あるpH値に段々近づく。これも一種の滴定と考えることができ、酸化物(表面)に関する情報が得られる。

粉体の特性を的確に評価するのは難しいが、実験結果が再現しないとか、仮に粉体を扱う工程でトラブルが発生したというような場合には、再現する粉体としない粉体、あるいは、トラブルが発生した粉体とそうでない粉体とで滴定を行い、滴定曲線を比較してみると、問題解決の糸口が見えてくることがある。もし問題が解決するようなら、次に研究手法として電位差滴定法を採用して頂きたい。

参考文献

- 1) 田里伊佐雄, 鈴木聖二, 平井竹次 “電解質水溶液中の電解二酸化マンガンの酸・塩基的性質Ⅰ: 国際共通試料No.9-硝酸カリウム溶液系” 電気化学, Vol.56, No.2, p.124-129(1988).
- 2) 田里伊佐雄, 中西隆史, 平井竹次 “電解質水溶液中の電解二酸化マンガンの酸・塩基的性質Ⅱ: 国際共通試料No.9-硝酸リチウム溶液系” 電気化学, Vol.56, No.10, p.886-891(1988).
- 3) 田里伊佐雄, 頭巾靖, 中原隆, 平井竹次 “電解質水溶液中の電解二酸化マンガンの酸・塩基的性質Ⅲ: 国際共通試料No.1-RNO₃(R⁺:Li⁺, K⁺)溶液系” 電気化学, Vol.57, No.7, p.707-711(1989).
- 4) 田里伊佐雄, 平井竹次 “アルカリ水溶液中での電解二酸化マンガンの放電特性へのアルカリ金属イオンの影響Ⅰ: 国際共通試料No.1-MOH(M⁺:Cs⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺)溶液系” 電気化学, Vol.57, No.7, p.703-706(1989).
- 5) 小林敏勝, 筒井晃一, 池田承治 “両性アルキド樹脂の顔料分散性に対する酸・塩基相互作用の影響” 色材, Vol.61, No.12, p.692-698(1988).
- 6) 田里伊佐雄 “化学反応と分散” 顔料, Vol.37, No.1, p.2281-2288(1993).
- 7) 虫明克彦, 増子 昇 “酸化物-水系の等電点(iep)と零電荷点(pzc)” 生産研究(東京大学), Vol.29, No.1, p.2-7(1977).
- 8) 平井竹次, 田里伊佐雄 “分子レベルからみた界面の電気化学: 分散系の電気化学” 化学総説No.7, 学会出版センター(1975) p.111~132.
- 9) 田里伊佐雄, 平井竹次 “電解二酸化マンガンの等電点とその意義” 電気化学, Vol.52, No.8, p.498-502(1984).

Evaluation of Characteristics of Powder by Potentiometric Titration Method

This paper gives a brief outline on evaluation of characteristics of powder composed of metal oxide by analyzing titration curves obtained for aqueous suspensions containing the powder and electrolyte.

マイクロ電極を用いる高速掃引ボルタンメトリー分析法

Fast Scan Voltammetric Methods Using an Ultramicroelectrode

岡崎 敏*・野村 聡

Satoshi Okazaki*, Satoshi Nomura

【要旨】

マイクロ電極の導入により電気化学測定法は従来の開発指向とは全く異なった、測定プロセスの高速化の観点から飛躍的な発展を遂げつつある。特に、高速掃引サイクリックボルタンメトリーは、高速電子移動反応過程に対する有効な解析手段として脚光を浴びている。

本稿では、マイクロ電極を用いる高速電気化学測定法の基礎と応用について、著者らの研究成果を紹介し、「なぜ高速化が可能なのか」、「高速測定により何が観えるのか」、「新しい分析化学的展開が期待できるのか」などについて概説する。

Abstract

The development of electrochemical measurement at microsecond time resolutions using ultramicroelectrodes is one of the most interesting topics in recent electroanalytical chemistry. In particular, fast scan cyclic voltammetry has received active attention in its application in the study of the mechanism and kinetics of rapid heterogeneous electron transfer and homogeneous chemical reactions.

This paper describes in detail the fabrication methods and the potentialities of a novel shielded ultramicroelectrode suitable for fast response electroanalysis.

This paper also reviews the important aspects of some fast scan voltammetric methods of electroanalysis and points out directions for future development in this field.

1. はじめに

サイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry, CV)は、測定電極の電位を線形走査し、溶液中の被検出物を酸化還元して定量定性分析を行う電解分析法の一つである。その起源は1931年にHeyrovskyが発明し、1952年にはノーベル化学賞を授賞したポーラログラフィーにさかのぼる。今日では、高価な装置を必要とせず、かつ試料の前処理も必要でない簡便な測定法でありながら、最も正確かつ高感度な機器分析法の一つとして広く用いられている。物質の定性的な指標として重要な酸化還元電位を求めることができる他、定量分析にも応用でき、活用され

* 京都大学工学部教授

る分野は電気化学のみならず多岐にわたる(表1)。

この手法の可能性を広げる試みは今日も続けられており、その中でも μm オーダーサイズのマイクロ電極(Ultra Micro Electrode, UME)を用いる手法が注目されている。これはUMEによって空間分解能を向上でき、また電解電流を定常状態で効率よく測定できるため、生体内測定やフロー系での電気化学検出などへの応用が行われているものである。一方、著者らはこのほかにも電極の微小化によって、従来の常識をはるかに超えたマイクロ秒領域での電気化学測定が可能となることに注目し^{1,2)}、マイクロ電極を用いる高速サイクリックボルタンメトリー(fast scan cyclic voltammetry; FSCV)法について研究を行ってきた。そして単に測定時間が短縮されたというだけでなく、CV法の適用可能な範囲を大きく拡大し、電気化学測定法の新たな一面を開くことが可能となった。特に従来の電気化学測定法では手に負えないことが多かった有機化合物に関して適用範囲が広がったことにより、薬品、医療、機能性材料などより身近な分野での応用が期待できる(表2)。本稿では、著者らが行ってきたマイクロ電極を用いるFSCV法の一連の研究について、また、その将来性について紹介する。

2. サイクリックボルタンメトリーとは

本論に入るにあたって、電気化学についてなじみのない読者のためにCV法について簡単に説明する。すでにこの手法に熟知されている方は、本章とはばしていただいで差し障りない。

2.1 どのような測定法か？

溶液中で参照電極(比較電極)に対する作用電極(指示電極)の電位を走査させ、電流値を電位の関数として観測して分析を行う方法をボルタンメトリーと呼ぶ。観測される電流は、定量される化学種が作用電極によって酸化または還元されることによって生じる電解電流である。観測された電流値を電極間の電位の関数として表記したものをボルタモグラムと呼び、通常は図1のように、線形の電位走査に対してピーク状の電流が観測される。なお電位の線形走査の速度を電位走査速度と呼ぶ。サイクリックボルタンメトリーは特に、電位走査を折り返して被検出物の酸化、還元双方の挙動を知ることができる手法であり、一対のピーク電位、ピーク電流値などより定性、定量分析を行う。特に一対のピークの電位より求める酸化還元電位は物質の定性的な指標として非常に重要な情報を与える。

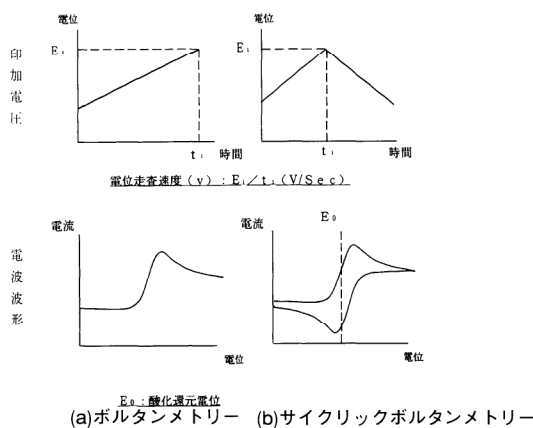


図1 ボルタンメトリーにおける電位設定と得られるボルタモグラム
Potentiometric profile and resulting voltammogram of voltammetry

利用される分野	電気化学 無機化学 有機化学 有機合成化学 高分子化学 生化学 医化学
得られる情報	濃度 酸化還元電位、酸化還元電子数 電子移動反応の熱力学的パラメータ 後続化学反応の速度定数 吸着現象におけるパラメータ 平衡定数、錯形成定数

表1 サイクリックボルタンメトリーが利用される分野と得られる情報
Fields where cyclic voltammetry is used and information obtained by it

分野	用途、効果など
薬品化学	種々の薬品の薬効の評価 薬品のデザイン
医薬、生命科学	生体内での生体関連物質の検出 生体内物質の同定
写真化学	写真材料のデザイン 写真現像過程の解明
有機化学 (有機電解合成)	各種有機材料のデザイン、合成 ex. 有機エレクトロクロミック材料 導電性高分子薄膜 (スイッチング素子、表示素子など)
電気化学	電解反応機構の解析 →腐食、防錆の研究 電池材料、塗料のデザイン
光化学	光化学反応中間体の検出

表2 FSCVが特に有効な分野
Fields where FSCV is advantageous

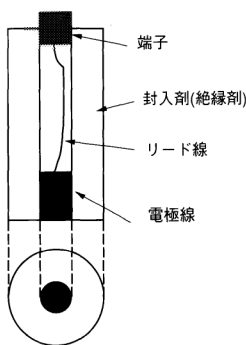


図2 ボルタンメトリーに用いる作用電極
Working electrode for voltammetry

電解反応を行う場所を電解セル(Electrochemical Cell)と呼び、電解を行う電極(作用電極)には、0.5~5mm程度の貴金属(主として白金や金)や炭素をガラスなどの絶縁材に封入したディスク状の電極を用いる(図2)。数Vの範囲を0.01~1V/s程度の電位走査速度で電位を線形走査し測定を行うので測定時間領域は、秒~分のオーダーである。

これから紹介する高速サイクリックボルタンメトリーでは、電極の直径が0.1mm以下、電位走査速度は100~100kV/sで測定を行っている。測定時間領域はミリ秒~マイクロ秒領域となる(表3)。

	走査速度	測定時間領域	用いる作用電極の径
従来のCV法	0.01~1 V/s	秒~分	mmオーダー
FSCV	100~1 MV/s	ミリ秒~ μ 秒	μ mオーダー

表3 従来のCV法とFSCV法
Comparison of CV method and FSCV method

2.2 ボルタンメトリーの測定系

ボルタンメトリーを行うための測定系について図3に示した。電解セル系(Electrochemical Cell)については、等価回路で模式的に表わした。ボルタンメトリーでは作用電極の他、参照電極(比較電極)と電流を効率よく流すための対極を用いる(三電極方式と呼ぶ)。図3の等価回路中WE,RE,CEは、それぞれ作用電極、参照電極、および対極を示している。また、 C_{dl} は作用電極の電気二重層容量、 R_z はファラデー抵抗であり実際の測定時には R_z が小さくなり電流が流れる。また、 C_s は後述する浮遊容量であり通常は無視できる。

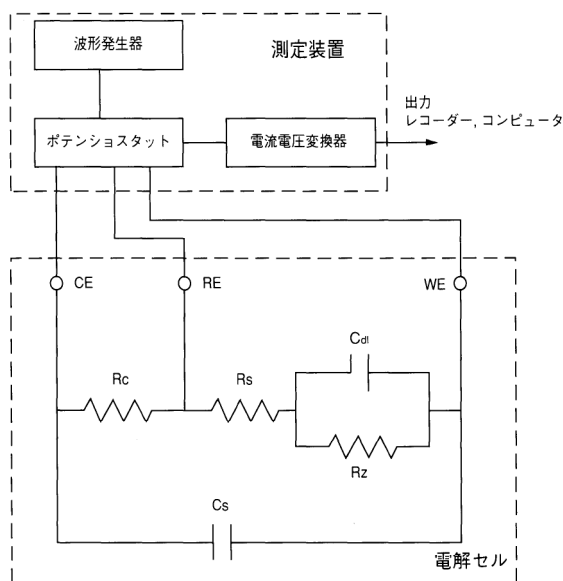


図3 ボルタンメトリーの測定系と電解セル
Experimental arrangement and electrochemical cell for voltammetry

WE:作用電極, RE:参照電極, CE:対極, C_{dl} :電気二重層容量, R_z :ファラデー抵抗, R_c :補償済み溶液抵抗, R_s :未補償溶液抵抗, C_s :浮遊容量, i_f :ファラデー電流, i_c :容量性電流, i_{cs} :浮遊容量を充電する容量性電流

ボルタンメトリーは、WE-RE間の電位差が設定電位差(この設定電位は測定中に一定速度で走査される)と等しくなるように、CE-WE間に加える電解電圧を調節しながら、WE-CE間に流れる電流(i)を各設定電位(E)に対して測定する。CE-WE間に加える電解電圧を正確に設定するため装置をポテンシヨスタット(3極式定電位電解装置)と呼ぶ。

3. なぜ電極の微小化で高速測定が可能となるか？

ボルタンメトリーでは電位走査速度を0.01~1V/sに設定する。これ以上の電位走査速度での測定では、電解セル系での時定数(以下 τ と示す)が測定に追随しなくなると共に、オーム電位降下(以下 $E(iR)$ と示す)という誤差が無視できなくなる。その結果ボルタモグラムには大きな歪が生じ、正確な測定が不可能となる。ところがこれらの値は式(1)および(2)で示すように、電極半径(以下 r と示す)に依存することが知られているため、電極の微小化によって高速電気化学測定が可能となるのである。

$$\tau = \rho r \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$E(iR) = (a_1v^{1/2} + a_2v) \rho r \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 a_1 、 a_2 は比例定数、 v は電位走査速度、 ρ は溶液の比抵抗である。詳細については付録を参照されたい。

4. 技術的課題の解決—測定装置の高速応答化

UMEによってマイクロ秒領域での測定が可能となることは先に述べたが、秒～分のオーダーが常識とされていた市販の電気化学測定装置では、このような測定は不可能である。このため著者らは、ポテンシostatおよびI-V変換器の応答速度の向上を試みた。同時に、電圧変換された応答を量子化した後、記憶装置を通してコンピューターにデータを取り込むシステムについても検討し、高速応答電気化学測定システムが完成した。システムのスキームを図4に示す。詳細については文献を参照されたい⁹⁾。

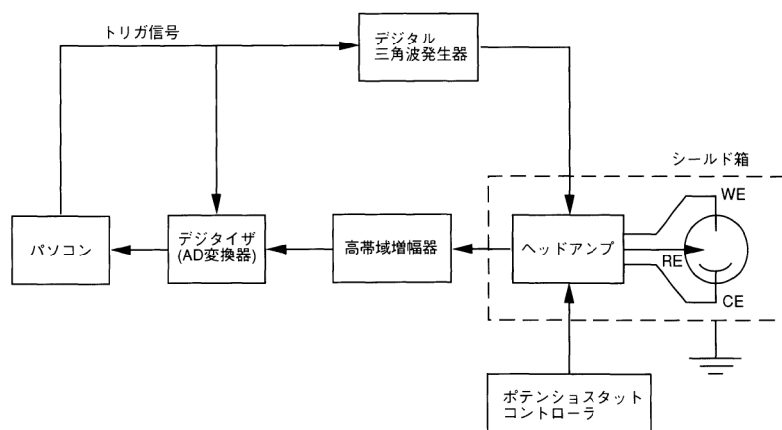


図4 高速電気化学測定システムのダイヤグラム
Block diagram of fast response electrochemical measurement system

5. 高速電気化学測定用高性能マイクロ電極の製作

高速電気化学測定に適したUMEを製作する上での注意事項として、

- (1) 微小電極線のガラス管への封入を完全にすること
- (2) 微小電極線とリード線間の電気的接合を完全にすること
- (3) 微小電極細線と試料溶液との間に形成される浮遊容量を抑えること

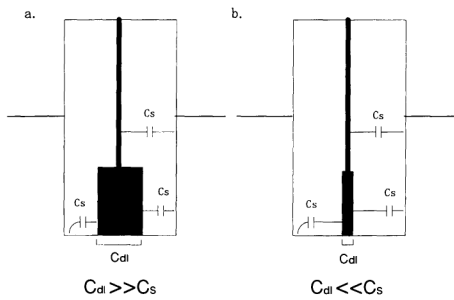


図5 電極の電気二重層容量と浮遊容量
Electrical double layer capacitance and stray capacitance of an electrode
(a)通常のサイズの電極、(b)UME
(a)normal size, (b)UME

などが挙げられる。というのも、まず(1)については電極線と封入材の間の隙間は分析感度や精度に影響するバックグラウンド電流を増大させるからである。特にバックグラウンド電流は電位走査速度に比例するため、この対策は重要である。また(2)については、電極の内部抵抗は τ を増大しボルタモグラムを歪ませるからである。更に、電極径が $10\mu\text{m}$ 以下になると、試料溶液とマイクロ電極との間に形成される浮遊容量(図5, C_s)が電極の二重層容量(C_{dl})よりも大きくなり、 C_s を充電するために流れる容量性電流(i_{cs})が無視できなくなる(図5)。この容量性電流は電極を浸す深さなどによっても変動し、ボルタモグラムから残余電流を消去する際にも大きな障害となる。

著者らは、特にこの浮遊容量を除去して安定した応答を得るには、マイクロ電極を電氣的にシールドすることが有効であると考え、図6(d)に示す構造の内部シールド型マイクロ電極(shielded ultramicroelectrode, SME)を開発した³⁾。SMEは、図6(a)~(d)の手順で、金リード線を電気溶接した電極細線を電気炉で軟質ガラスキャピラリーに封入後、これにアルミ箔を被覆して、再び軟質ガラス管に封入して製作し、測定時にはアルミ箔の端子を接地して使用する。

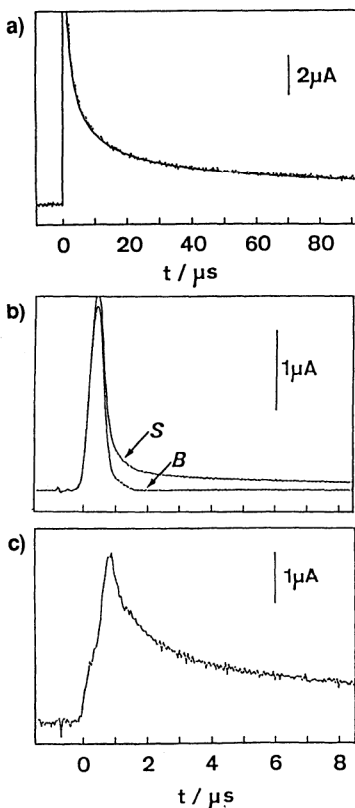


図7 マイクロ電極での電流-時間過渡応答曲線
Transient current-time curve at a SME

- (a) 1 mM フェロセンのアセトニトリル溶液(0.1 M TEAPF₆を含む)中で、 $10\mu\text{m}$ -Pt-SMEの電位を、 $0\text{V} \rightarrow +0.5\text{V}$ (vs. I/I₃)にステップさせた後の電流-時間曲線
(b) $10\mu\text{s}$ 秒域での全電流(S), および容量電流(B)の時間応答曲線
(c) ファラデー電流(S-B)の時間応答曲線

¹⁾ 作用電極の電位を一定電位から別の電位にステップさせたときの電流過渡応答を理論的に計算して示したものがCottrel式で、理論式との一致は測定装置や電極が理想的に機能していることを示唆する。

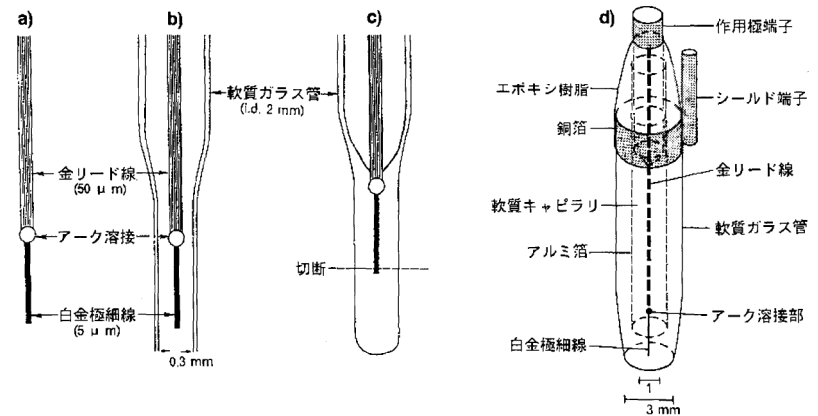


図6 内部シールド型マイクロ電極(SME)の製作手順と構造
Fabrication procedure and diagram of a SME assembly

- (a)電極細線の金リード線へのスポット溶接、(b)軟質ガラスピペットへ挿入、(c)電気炉でガラス管を溶融封入、(d)アルミ箔で被覆後軟質キャピラリーに再封入して完成したSMEの構造図

6. マイクロ電極ではどれほど高速に応答しているのか

構築した高速応答測定装置とSMEの性能評価の例を示す。SMEの電極材料は直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ の白金線を用いている。又、支持塩にはテトラエチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸(TEAPF₆)を用いた。

フェロセンのアセトニトリル溶液中で、SMEの電位を 0V から $+0.5\text{V}$ にステップさせた直後に観測される電流の時間過渡応答曲線を図7(a)に点線で示すが、実線のCottrel式の理論曲線とよく一致している¹⁾。図7(b)は、 $10\mu\text{s}$ までの時間域での電流-時間曲線であり、曲線SとBは、それぞれ、試料溶液とブランク溶液での測定結果である。曲線Sから曲線Bを数値的に差し引いて得られるフェロセンの電解酸化電流(S-B)は、図7(c)のように、電位ステップ後わずか $1\mu\text{s}$ 以内に極大値に達していることがわかる。この応答速度は電気化学測定としては世界でも最高レベルである。

次に、SMEによるFSCV測定の例を示す。図8はフェロセンのボルタモグラムに及ぼすSMEのシールド効果を示している。(1),(2)は、電極径が同じでシールドを行っていないUMEで測定した場合で、前述の浮遊容量に起因する非常に大きなバック

グランド電流を伴い、また、電極を浸漬する深さによって大きく変動している。これに対して、SMEを接地して用いると、測定条件に関わらず一定したバックグランド電流を与える(4)のボルタモグラムが得られる。

7. FSCVで何がわかるか — 有機電極反応過程の解析

有機化合物の分析で、FSCVの利点が顕著に発揮された測定例を紹介する。

図9は、アセトニトリル中での9-メチルアントラセン(9MA)と呼ばれる有機化合物の酸化過程のボルタモグラムを示している。図9a)は、通常の掃引速度(200mV/s)で得られるボルタモグラムで、折り返し電位走査での電流ピークが欠けている(図9a→2)。これは、9MAが電極で酸化を受けた際(図9a→1)に生成するカチオンラジカルが非常に不安定ですぐに化学反応を起こし、折り返し電位走査を行う際には既に電極で還元されない物質に変っているからである。これに対して、図9b)は、SMEを用いて10kV/sの高速掃引で測定した9MAのボルタモグラムであるが、生成したカチオンラジカルの寿命が尽きるまでに折り返し電位走査を終え、ピークが明確に観測されている。二つの手法での9MAの反応の違いは以下の通りである。

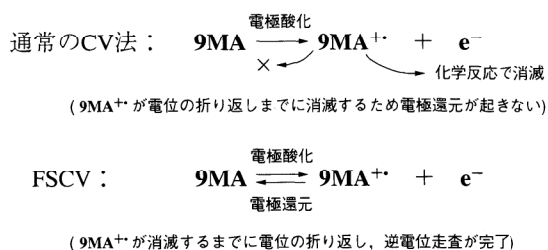


図9a)のような折り返し電位走査での電流ピークが欠けたボルタモグラムからは正確な酸化還元電位を求めることは不可能であるが、FSCVでは図9b)に示す一對のピークが得られ、酸化還元電位を正確に求めることができた。

9MAの他、他のアントラセンの9置換体の分析を行ったが、分析を行ったほとんどの置換体について、FSCVによって初めて一對のピークのあるボルタモグラムが得られ、酸化還元電位が求まった。図10は、10種類の9置換アントラセン誘導体(9XA)について測定した、酸化(E°_{ox})及び還元(E°_{red})過程における酸化還元電位の測定結果である。

この一連の酸化還元電位よりアントラセン9置換体について、次のような考察ができる。即ち、電子供与性置換基(MeO, Me)により酸化還元電位はより負電位側に、また、電子吸引基(NO₂, CN, Ac)ではより正電位側に移行する傾向が見られる。更に、E°_{ox}とハメット定数(σ_p)との相関を示したのが図11である。9XPの酸化により生成した9XP⁺は、電荷が非局在化しているため反応部位が特定されるわけではないが、9XA/9XA⁺系のσ_pとE°_{ox}の間には、AcとCHO置換体を除いて、良い相関がみられ、9XAにおいても置換基がアントラセン環のパラ位の電子状態に影響を与えていることがわかる。

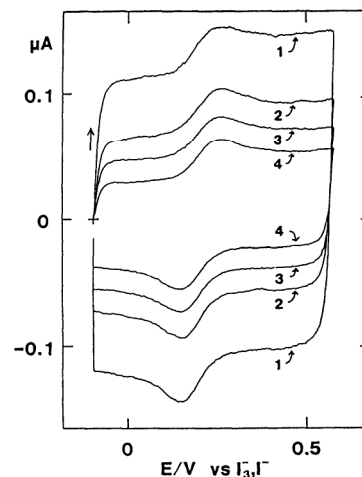


図8 バックグランド電流に対するSMEのシールド効果
Effect of shielding on background current

試料: 1 mM フェロセン(0.1 M TEAPF₆を含むアセトニトリル中),
掃引速度: 10 kV/s, 電極の直径: 5 μm: (1), (2) UME,
(3) SME(接地せず), (4) SME(接地後)

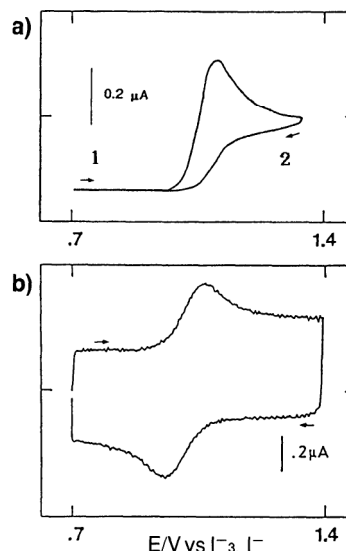


図9 9-メチルアントラセン(9MA)のボルタモグラム
Fast scan cyclic voltammogram of 9-methylanthracene

試料: 5 mM 9MA(0.5 M TEAPF₆を含むニトロエタン中)
(a) 低速掃引CV(電極の直径: 100 μm, 電位走査速度: 0.2 V/s)
(b) FSCV(電極の直径: 10 μm(SME), 電位走査速度: 10 kV/s)

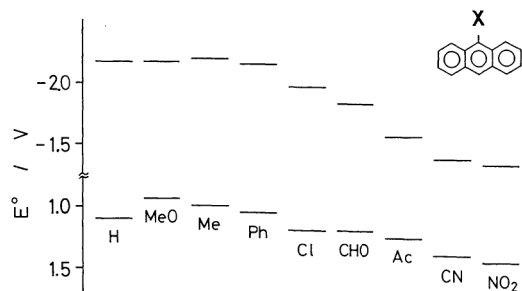


図10 9-置換アントラセン(9XA)の酸化及び還元過程における酸化還元電位
Formal redox potentials in the oxidation and the reduction processes of 9-substituted anthracenes (9XA)
X: H(antracene), MeO(methoxy), Me(methyl), Ph(phenyl), Cl(chloro), CHO(formyl), Ac(acetyl), CN(cyano), NO₂(nitro)

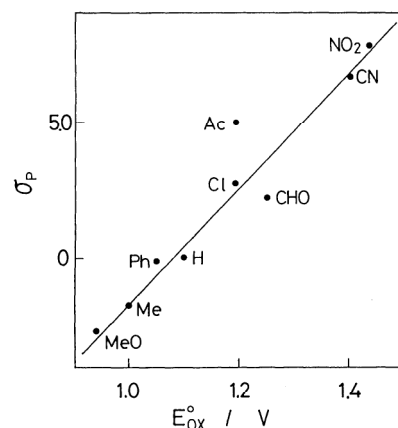


図11 9XAの酸化電位(E°ox)とハットメット定数(σ_p)との相関
Correlation of redox potentials of 9XA/9XA⁺ with the Hammett constants

以上のように、FSCVによって新たに得られた酸化還元電位をもとに、有機化合物の電子状態や反応性についての新たな知見が得られる。そしてこのような知見は、試薬や薬品さらには機能性材料などの化合物の設計や合成に大きな指針を与え得る点で、FSCVの重要性が認識されよう。

一方でFSCVは非常に速い電荷移動速度の算出が可能であるなど、純粋な電気化学の分野でも価値ある手法である。図12は、ブランク溶液で測定したバックグラウンド電流を数値的に差し引いて作図した9-メトキシアントラセンの電極酸化ボルタモグラムであり、シミュレーションボルタモグラム(○)と非常によく一致が見られる。また、計算結果の電荷移動速度として $k_s = 3 \text{ cm}^{-1}$ という非常に大きな値が算出されていることも、FSCV法の有効性を示すものとして興味深い⁴⁾。

このような有機電極反応機構の解明も、写真化学や電解有機合成、さらに生物電気化学など種々の分野で重要な課題となっており、FSCV法がその有効な解析手段として最近特に注目を浴びている^{4,5)}。

実際、著者らは写真に用いられている分光増感色素のFSCV測定を行い、得られた酸化還元電位と写真性とに相関を見いだしている⁵⁾。

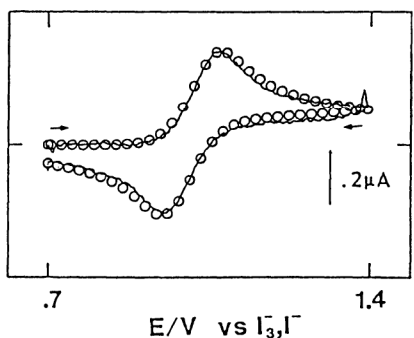


図12 9-メトキシアントラセン(9MA)のFSCVボルタモグラム
Fast scan cyclic voltammogram of 9-methoxyanthracene
試料:5 mM 9MeoA(0.5 M TEAPF6を含むニトロエタン中)
バックグラウンド電流消去後のFSCV
(○)シミュレーションボルタモグラム

8. マイクロ電極を用いる高速電気化学測定は新しい発展を遂げるか

最後に著者らが行っている新たな試みを紹介する。溶出ボルタンメトリー²⁾やパルス法³⁾にUMEと高速電位走査とを適用したもので、著しい分析感度の向上や精度の向上が見られた。

8.1 高速掃引陽極溶出ボルタンメトリー

陽極溶出ボルタンメトリー(Anodic Stripping Voltammetry; ASV)法は高感度分析法として排水中や海水中の重金属イオンの分析などに応用されている。著者らは、このASV法にUMEと高速電位走査を導入し、従来のASV法よりさらに分析感度が150倍大きい高速掃引溶出ボルタンメトリー(fast scan stripping voltammetry; FSSV)を開発した⁶⁾。FSSV法は、UMEの三次元拡散効果による前電解過程での濃縮効率の向上と、高速掃引法による測定感度の上昇が著しく、前電解過程の溶液攪拌が不要で、溶存酸素の影響を受けない実用性の高い電気分析法として発展が期待される。

²⁾ 溶出ボルタンメトリー
作用電極に充分負又は正の一定電位を一定時間かけ、測定対象イオンを作用電極表面に析出させた後、電位を走査して電極に析出された測定イオンを溶出する。このとき、溶出に伴う電解電流を走査した電位の関数としたボルタモグラム(ストリッピングボルタモグラムと呼ぶ)にはピークが観測され、そのピーク電位とピーク電流値とからそれぞれ、定性、定量分析ができる。析出させる時間を前濃縮時間と呼ぶが、この過程で溶液を攪拌して測定対象イオンの析出効率を上げ、さらに前濃縮時間を充分にとれば、検出下限は0.01ppbにもなり、高感度分析法としては他のいかなる手段にも匹敵する。重金属イオンは前濃縮での電位を負に保ち、電位を正方向に走査すると分析でき、特に陽極溶出ボルタンメトリー(アノードストリッピング法)と呼ぶ。アニオンの分析では電位の設定と走査を逆方向にするので、陰極溶出ボルタンメトリー(カソードストリッピングボルタンメトリー)と呼ぶ。
さらに陽極溶出ボルタンメトリーにおいて、固体電極の表面に水銀薄膜を電析させて作用電極とする方法を水銀薄膜法と呼ぶ。この水銀薄膜中に測定対象イオンがアマルガムとして取り込まれると、分析感度がさらに向上する。

図13は、水銀薄膜電極法により、 $1 \times 10^{-7} \text{M}$ 鉛イオンを2分間前電解後、(a)低速電位走査(0.1 V/s)および(b)高速電位走査(300 V/s)で測定した溶出ボルタモグラムを示している。同図で、溶出波(A)は溶液を除酸素しないで、(B)は除酸素後測定した場合である。図13a)の低速電位走査による測定では、非常に大きな溶存酸素の還元波のために鉛の溶出ピークは全く観測されない。これに対して、図13b)のFSSV法では、除酸素の前後で溶出ボルタモグラムの変化はほとんど見られず、低濃度鉛イオンを溶存酸素の妨害を受けずに選択的に定量できることがわかる。

図14は、 $5 \times 10^{-8} \text{M}$ の鉛イオン溶液に亜鉛、カドミウムおよび銅イオンが共存する場合のFSSVボルタモグラムであるが、鉛の溶出ピークはこれらの重金属イオンの同濃度程度の共存では妨害を受けない。さらに、 $5 \times 10^{-8} \text{M}$ の銅イオン共存下で、 $2 \times 10^{-8} \text{M} \sim 1 \times 10^{-7} \text{M}$ の鉛イオンについて7回の連続測定での検量線の相関係数は0.9940である。

8.2 高速掃引微分パルスボルタンメトリー

ボルタンメトリーの電位分解能や測定感度を向上させる方法として、電位走査に短いパルスを重畳する方法があり、パルスボルタンメトリーと呼ばれている。高速電位走査とパルス法とのコンビネーションにより、どのような利点が得られるか。これが現在の著者らの行っている挑戦である。

通常のパルス法のパルス幅はせいぜいミリ秒オーダーであるのに対し、著者らが挑戦している高速掃引微分パルスサイクリックボルタンメトリー(fast scan differential pulse voltammetry: FSDPV)法⁷⁾では、さらに短いマイクロ秒オーダーのパルス印加が必要となる。図15はFSDPVのために著者らが完成させたシステムである⁷⁾。

図16に測定例を示す。SMEで測定したアセトニトリル中のフェロセンのFSDPVボルタモグラムであり、波線で示すシミュレーションボルタモグラムとよく一致している。その結果、酸化還元電位は相対標準偏差1%以内で測定されることが実証されている。FSDPV法では、印加パルスが短くなるため分析感度は多少犠牲になるが、測定時間が短いため積算によるS/N比の向上が図れる。特に、電位分解能が向上するため、酸化還元電位の高精度測定に応用できる。

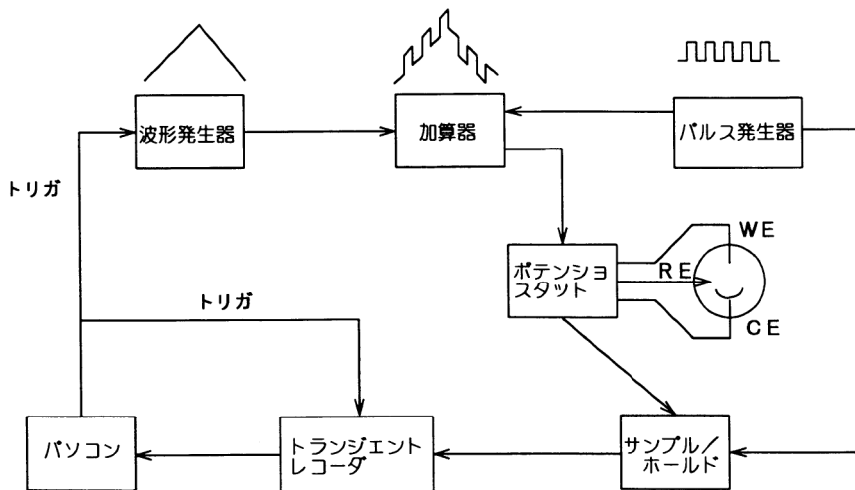


図15 高速微分パルスボルタンメトリーシステムのダイアグラム
Block diagram of fast scan differential pulse voltammetry

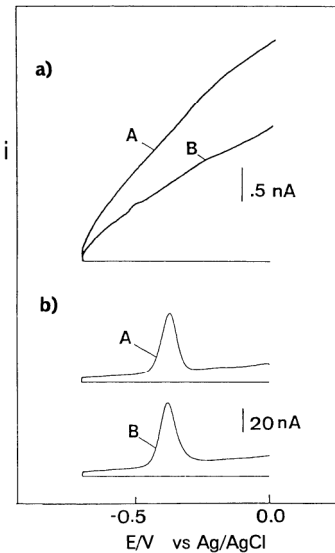


図13 鉛の溶出波に及ぼす溶存酸素の影響
Effect of dissolved oxygen on the anodic stripping voltammograms of Pb^{2+}

$1 \times 10^{-7} \text{M}$ Pb^{2+} (0.5 M KCl), 濃縮時間: 120 s,
(a) 低速掃引ASV (100 μm -白金-UME, 0.1 V/s),
(b) FSSV (10 μm -炭素繊維SME, 300 V/s),
(A) 除酸素せずに測定, (B) 除酸素後測定

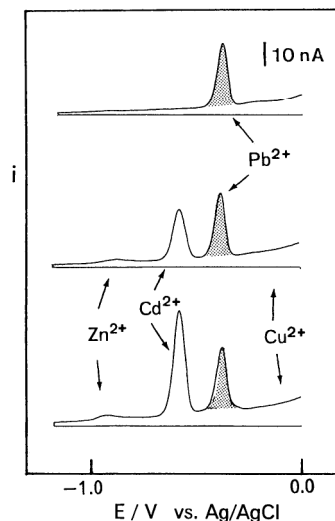
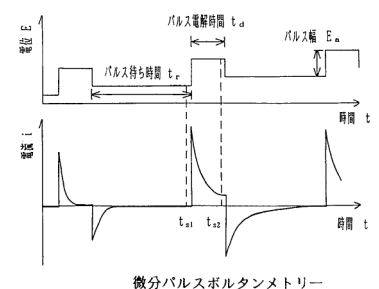


図14 鉛の溶出波に及ぼす共存重金属イオンの影響
Effect of coexisted heavy metals on the FSSV of Pb^{2+}

鉛イオン濃度: $5 \times 10^{-8} \text{M}$, 電極: 炭素繊維SME, 電位掃引速度: 300 V/s, 濃縮時間: 120 s, 共存重金属イオン濃度: (a) 0, (b) $5 \times 10^{-8} \text{M}$, (c) $1 \times 10^{-7} \text{M}$

3 パルスボルタンメトリー

ボルタンメトリーにおいて行われる線形の電位走査に周期の短いパルスを重畳し、分析感度を向上する手法。各々のパルスの印加直前(t_{s1})の電流値と印加後(t_{s2})の電流値の差を電圧の関数として表すディファレンシャルパルス法はさらに分析感度が向上する。



微分パルスボルタンメトリー

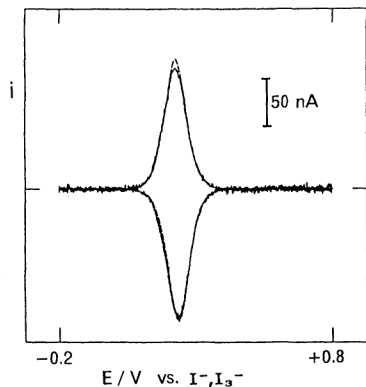


図16 フェロセンの高速掃引微分パルスサイクリックボルタモグラム
Fast scan differential pulse voltammogram of ferrocene in acetonitrile

試料: 1 mM フェロセン(0.1 mM 過塩素酸テトラエチルアンモニウムを含むアセトニトリル中), 電極: 50 μ m-SME, 掃引速度: 10 V/s, パルス電解時間, パルス待ち時間: 20 μ s, パルス電圧: 10 mV, 波線はシミュレーションボルタモグラム

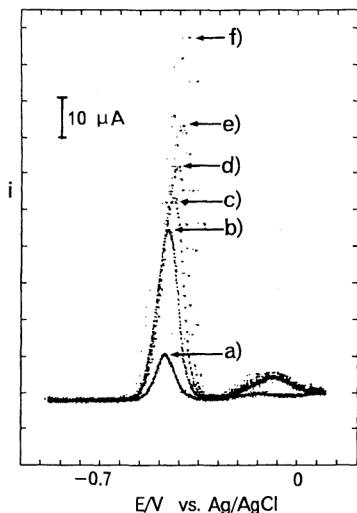


図17 鉛イオンのFSDPASV溶出ボルタモグラムに及ぼす掃引速度の影響
Effect of scan-rates on FSDPASV of Pb^{2+}

試料: 5×10^{-7} M Pb^{2+} (0.1 M KCl及び 1×10^{-4} M Hg^{2+} を含む), 電極: 50 μ m-SME, 濃縮時間: 120 s, パルス電解時間, パルス待ち時間: 200 μ s, パルス電圧: 50 mV
掃引速度: a) 1, b) 2, c) 5, d) 10, e) 20, f) 50 V/s

著者らはさらに8.2.で述べたFSSVにもパルス法の適用を検討した。図17は、高速掃引微分パルス陽極溶出法(FSDPASV)による Pb^{2+} の溶出ボルタモグラムを示している。前述のFSSV法に比べて電流感度がさらに100倍以上増大することがわかり、微量重金属イオンの分析への応用が期待できる。そもそも陽極溶出法は既存の分析法でも最高の分析感度を誇る手法であるが、更にこの手法の分析感度が向上するのは画期的なことである。ASV法は重金属のみならず、シアン化物やハロゲン化物などの無機アニオンや有機化合物への応用もなされており、今後はFSDPASV法の適用範囲を広げて行きたい。

9. まとめ 一時間分解電気化学検出法への展望一

FSCV法ではサブマイクロ秒の時間領域での電気化学測定が可能となった。今後非常に速い電気化学反応過程の追跡を必要とする様々な分野での応用が期待できる。また、FSSV法やFSDPV法などの新しい手法への応用は、時間分解ボルタモグラムを記録する動的な検出法への展開の可能性を秘めている。これは、従来のフロー分析における電気化学検出法が、ポテンシオメトリーやアンペロメトリーのような静的な計測法であるのに対して、UMEを用いるFSDPV法ではミリ秒域の時間分解能で刻一刻と変化する情報を動的に観測できるという点でたいへん興味深い。しかし、時間分解電気化学測定を実現するには克服しなければならない技術的問題も多く、とりわけ、実時間内での積算によるS/N比の向上と、繰り返し測定データの個別記憶が可能なデータロガーの開発が必要である。

以上のように、UMEと高速電位走査の導入により、ボルタンメトリーは従来の開発指向とは全く異なった測定プロセスの高速化の観点から飛躍的な発展を迎えるに至った。今後、多岐に渡る応用分野で寄与していくものと期待する。また、応用分野の拡大とともに、汎用の測定装置としてのみならず、マイクロ加工技術やIC化技術との組み合わせで、電極と測定装置が一体化したペンタイプの測定器など、コンパクトな測定器への発展も可能であろう。

参考文献

- 1) M.Irene, M.A.Queiros, J.L.Daschbach ed., "Microelectrodes: Theory and Applications", NATO ASI Series E, Vol. 197, Kluwer Academic Publishers (1991), pp.497.
- 2) 岡崎敏, 田中和子, "微小電極を用いる電気化学測定法", 電気化学および工業物理化学, 60, 771-776 (1992).
- 3) S.Nomura, K.Nozaqi, S.Okazaki, "Fabrication and evaluation of a shielded ultramicroelectrode for submicrosecond electroanalytical chemistry", Anal. Chem., 63, 2665-2668 (1991).
- 4) K.Nozaqi, M.Oyama, H.Hatano, S.Okazaki, "Kinetic study on the dimerization reaction of 9-methoxyanthracene cation radical by means of fast scan cyclic voltammetry", J. Electroanal. Chem., 270, 191-204(1989).
- 5) S.Nomura, S.Okazaki, "Redox potential measurements of spectral sensitizing dyes by means of fast scan cyclic voltammetry", Chem. Lett., 1990, 2231-2234.
- 6) S.Nomura, K.Nozaqi, S.Okazaki, "Fundamental studies on fast scan stripping voltammetry with a microelectrode", Electroanalysis, 3, 617-624 (1991).
- 7) S.Okazaki, M.Satake, T.Takahashi, M.Karatsu, M.Oyama, "Development of short-pulse fast-scan cyclic differential pulse voltammetry using a microelectrode", Denki Kagaku, 61, 823-824 (1993).



岡崎 敏
Satoshi Okazaki, Dr. Sci.

京都大学工学部教授
理学博士



野村 聡
Satoshi Nomura

(株)堀場製作所
開発センター
1991年入社
電気化学センサーの開発に従事

<付録>

図3の等価回路は時定数 $\tau = C_a \cdot R_s$ を有する簡単なRC回路と見なせるが、観測される電流応答はこの時定数により制限されることになる。電極表面の電気二重層容量 (C_a)は、比例定数 a_s を用いて、

$$C_a = a_s \pi r^2 \quad (a)$$

で表され、又、 r が小さい場合、溶液抵抗(R_s)は溶液の比抵抗と電極半径を用いて、

$$R_s = \rho / 4r \quad (b)$$

となることが調べられている。定数は式(1)で表せる。

$$\tau = a_s \rho r \quad \dots\dots\dots(1)$$

この値が大きいと、装置系をいくら高性能化しても、得られる電流応答は時定数で制限されてしまう。

一方、オーム電位降下は図3の等価回路において、測定時に R_s に電流(i)が流れた場合、その前後で生じる電位差 $E(iR)$ のことで、次のように説明できる。測定で WE-RE 間に流れる電流(i)は R_s を流れる電解電流(faradaic current, i_f)、 C_a の充電のために流れる充電性電流(Capacitive Current, i_c)からなる。

$$i = i_f + i_c \quad (c)$$

また、 i_f 、 i_c はともに式(b)(c)に示すように電位走査速度(v)と電極半径(r)に依存することが知られている。

$$i_f = a_1 v^{1/2} r^2 \quad (d)$$

$$i_c = a_2 v r^2 \quad (e)$$

これらを用いて $E(iR)$ は、

$$E(iR) = i \cdot R_s = (i_f + i_c) \cdot R_s \quad (f)$$

と表すことができるが、式(a)、(d)、(e)を式(f)に代入すると、オーム電位降下は、次のように表される。

$$E(iR) = (a_1 v^{1/2} + a_2 v) \rho r \quad \dots\dots\dots(1)$$

FSCVでは、通常の1000倍以上の v で測定を行うので、オーム電位降下はポテンシオスタットによって RE-WE 間に印加された電位に誤差を生じる程度(mV以上のオーダー)まで大きくなる。この誤差を軽減するためには r を通常の値(mmオーダー)の1/1000以下にする必要がある。

いずれにしても、我々の目標であった μ 秒領域での測定のためには、電極半径 r は μ m オーダーにしなければならなかった。

堀場の電気化学分析装置

HORIBA Electrochemical Analyzers

大川 浩美
Hiromi Ohkawa

【要旨】

分析装置として先駆的に商品化されたものが電気化学分析装置であった。それほど伝統のある分析装置であるが、いまでもこの分野において確固たる地位を保持しており、またいまだに新しい分析技術が生まれ続けている。この古くて新しい「電気化学法ではかる」を特集するに際して、本報では電気化学分析装置の概要を紹介する。

ここでは、まず電気化学分析装置の心臓部である電気化学センサの原理を概説し、次に当社製品の発展の歴史と最新の製品を紹介する。最後に、当社の分析装置のうち、電気化学の特徴を活かした製品あるいは一見電気化学とは無縁に思えるような電気化学分析装置を紹介する。

Abstract

Electrochemical analyzers have always been fundamental instruments for analysis. They have not only maintained their preeminence in the field of standard analysis but are also being adopted in new analysis methods. This paper reports a series of electrochemical analyzers developed by HORIBA. First, several types of electrochemical sensors are explained, then the development history of the products is described, including the application of the theory of electrochemistry in instrumental analysis.

1. はじめに

当社創業後最初の発展のきっかけとなった製品がpH計であった。以来、形はその時代の技術を盛り込んで変遷したものの、当社の看板製品のひとつとして現在も生産・販売し続けておりその重要性は今も変わっていない。そもそも分析装置のルーツは電気化学分析装置であるが、次々と新しい分析装置が開発される今日、開発当初から現在に到るまで、基本原理の変わらない製品がいまだに生産され、また多くのユーザに受け入れられていることは驚きに値する。

電気化学の基本技術はほぼ成熟していると言えるので、電気化学分析装置の近年の進歩は、新素材の開発とエレクトロニクスの進歩に負うところが大きい。し

かし、これは確固たる電気化学の技術があつての話であつて、溶液中のイオンなどの生の情報を得る手法として、電気化学に取って変わる他の分析手法がほとんどないために、いまだにその存在意義は大きい。

さらに、電気化学分析装置は、構造が簡単でしかもリアルタイム測定が可能という特長を有する。そのため、光分析装置やクロマトグラフィーなどの新しい分析手法が開発されているにもかかわらず、今後とも基本的な分析装置としての重要性は変わらないであろう。

また、電気化学の技術は、電気化学分析装置に利用されるだけでなく、各種装置に電気化学センサとして多方面に利用されており、この点からも重要である。身近な例としてお風呂の水張り報知ブザーがあげられるが、これには電気伝導率センサが組み込まれている。電気化学センサは、このように生活と密着した用途がある限り、今後とも生き続けるものと思われる。

2. 電気化学センサについて

電気化学分析装置の心臓部は電気化学センサから成り立っている。電気化学センサには実にさまざまなものがあるが、それらの動作原理を構成から分類すると、種類はそれほど多くない。詳細な原理については本誌の別稿に委ねるとして、ここでは簡単に電気化学センサの動作原理を説明する。

かなり荒っぽい分類とも思われるが、電気化学センサを次のように大きく分類した。電気化学分析装置を扱う上では、この分類で十分と思われる。

①ポテンシオメトリックセンサ

溶液やガス中にいろいろな物質をおくと、それらの界面で電気化学的な反応(分極)がおこり、起電力(電圧)が発生する。その起電力から対象成分の濃度あるいは化学平衡状態を測定するものである。

②電気伝導率センサ

溶液中の電極の間に交流電圧を印加すると、溶液中のイオンによりイオン伝導がおこり、交流電流が流れる。その時の電圧と電流の関係から電気伝導率を測定するものである。

③ボルタンメトリックセンサ

溶液中で電極の間に電圧を印加すると、溶液中の対象成分が電解し、電流が流れる。その時の電圧と電流との関係から、溶液中の対象成分の濃度を測定するものである。

さらに他の分析要素を組み合わせることによって新たな電気化学センサが構成されるが、それらを含めた電気化学センサの原理を表1にまとめる。

センサ分類		原	理
ポテンシヨメトリックセンサ	イオンセンサ		<p>イオン濃度が異なる2種類の溶液がイオン選択膜を隔てて存在すると、膜の両側にはイオン濃度に対応した電位差が生じる。この電位差を電位の基準となる比較電極を用いて測定する。イオン濃度(C)と電位差(E)の間には次のネルンスト式が成り立つ。</p> $E = E_0 + (2.3RT/nF) \log C$ <p>E_0: 基準電位 R: 気体定数 T: 絶対温度 n: イオンの価数(含符号) F: ファラディ定数 C: イオン濃度</p>
	固体電解質センサ		<p>ジルコニア固体電解質(安定化ジルコニア)の両側には酸素濃度に対応した電位差が生じる。この電位差を測定することにより、測定ガス中の酸素濃度を求めることができる。酸素分圧(P)と電位差(E)の間には次のネルンストの式が成り立つ。</p> $E = KT \log (P1/P2) + C$ <p>$P1$: 標準ガス中の酸素分圧 $P2$: 測定ガス中の酸素分圧 T: 絶対温度 C: セル定数 K: 定数</p>
	隔膜式センサ		<p>測定ガス(溶存ガス)が多孔性ガス透過膜を介して透過することにより、内部液のpHがガス濃度に対応して変化するのを内部のpHセンサにより検知する。pHセンサは上記のイオンセンサの原理に基づいている。(アンモニアガスセンサ、炭酸ガスセンサなどがある)</p>
	酸化還元センサ		<p>溶液中に白金などの不活性電極を浸せきすると、電極表面では、溶液中に存在する酸化体と還元体の平衡状態により、電位差が発生する。溶液中に次の一種の平衡状態のみが存在するとき、</p> $M^{n+} + ne^{-} = M^{(n-1)+}$ <p>比較電極との間に発生する電位差は次のネルンスト式で表される。</p> $E = E_0 - (2.3RT/nF) \log (aM^{(n-1)+} / aM^{n+})$ <p>E_0: 基準電位 R: 気体定数 T: 絶対温度 F: ファラディ定数 a: 酸化体、還元体の濃度</p>
電気伝導率センサ		<p>電解質溶液には電流が流れる(イオン伝導性)ため、オームの法則が成り立つ。図のように一辺が1cmの立方体を考え、その相対する面に二枚の電極板を置き、立方体に溶液を満たした時の二枚の電極板間の抵抗を$r(\Omega)$とすると、溶液の導電率$L(S/cm)$は次式で表される。</p> $L = 1/r$	
ボルタンメトリックセンサ	アンペロメトリックセンサ		<p>アノード(Pt), カソード(Pt)および比較電極の3電極で構成。アノードには比較電極を基準とした一定電圧を印加する。アノードではヒドラジンの酸化反応</p> $N_2H_4 + 4OH^{-} \rightarrow N_2 + 4H_2O + 2e^{-}$ <p>カソードでは</p> $1/2 O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} \text{ または } 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ <p>したがって、アノードとカソードの間にはヒドラジン濃度に比例した電流が流れる。</p>
	隔膜式センサ		<p>酸素透過膜を通して拡散してきた酸素により、カソードでは、</p> $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ <p>の還元反応が起こり、外部電流が流れる。一方アノードでは、</p> $2Pb \rightarrow 2Pb^{2+} + 4e^{-}$ <p>の酸化反応が起こる。この電流は、拡散してきた酸素量に比例する。</p>

表1 電気化学センサの原理
Principle of electrochemical sensors

3. 電気化学分析装置について

3.1 発展の歴史

当社における電気化学分析装置の製品発表の変遷を、10年毎に時代を区切れば、大ざっぱに次のようになる。

- ① 1940年代の後半より
 - ・ pH計、電気伝導率計や電気滴定装置などの実験室用分析機器の商品化
- ② 1950年代の後半より
 - ・ 実験室用分析機器のプロセス用分析機器への展開
- ③ 1960年代の後半より
 - ・ 新素材の発展に伴うイオン濃度計や隔膜式ガス濃度計などの実験室用分析機器の商品化とプロセス用分析機器への展開
 - ・ 公害用分析機器の商品化
 - ・ 医用分析機器の商品化
- ④ 1970年代の後半より
 - ・ 電気化学分析装置へのマイクロプロセッサの導入

3.2 電気化学分析装置の製品例

電気化学分析装置は、通常その用途分野別に次のように分けられる。

- ① 実験室用分析機器
- ② プロセス用分析機器
- ③ 公害用分析機器
- ④ 医用分析装置

これらの用途分野に適するように形態や構造を変えて製品化されているために、非常に多くの電気化学分析装置が市販されているように思われがちである。しかし、これらを原理面から分類すると、前章で述べたように種類は少ない。

当社の電気化学分析装置を表2に示す。この表では、分析装置に使用している電気化学センサを先に述べた原理別に3つに分類し、それらに使用している電極を併記した。電気化学分析装置を扱う側からみると、その保守のポイントを明確にする上で、この方が便利と思われる。

4. 代表的製品紹介

当社の分析装置のうち、電気化学の特徴を活かした製品、および一見電気化学とは無縁に思えるような電気化学分析装置について簡単に紹介する。

なお、下記のものについては、本特集の別稿に詳述されているので、そちらを参照されたい。

- ① 最新のエレクトロニクスを満載したpH計(F-20)
- ② ナトリウムイオン電極を利用した、純水中のナトリウムイオン濃度を $0.1 \mu\text{g/l}$ の低濃度まで測定できる微量ナトリウムイオンモニタ(ASCA-1100)
- ③ 高電気伝導率のサンプル測定に適した電磁誘導式導電率計を応用したふっ酸濃度を測定するフッ酸濃度モニタ(CM-100)
- ④ 固体電解質を利用したジルコニア酸素計(WC-3000)

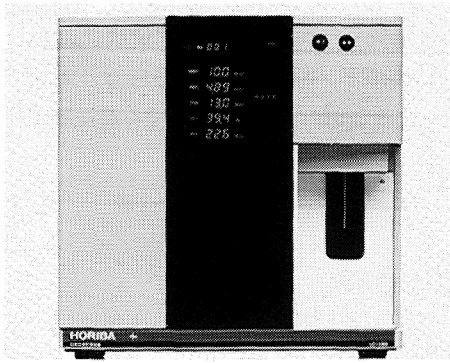


図1 自動血球計数装置 LC-360
Automatic blood-cell counter LC-360

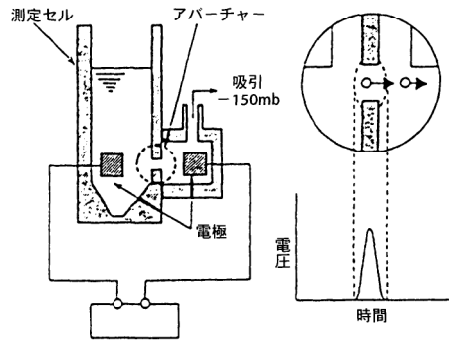


図2 電気抵抗検出法の原理図
Principle of aperture-impedance method

(2)酸糖度分析装置(NH-1000)

みかんの酸度を自動測定するもので、電気伝導率電極が応用されている(図3)。

一般的にみかんの味を決定するのが酸と糖の含有量であり、適度の酸度と高い糖分のものがおいしいとされている。通常、酸度は水酸化ナトリウムを用いた中和滴定により測定されている。中和滴定を手動で行う場合、試薬の処理やサンプリング、滴定操作などに習熟が要求される。もちろん、全自動滴定装置を利用することもできるが、試薬を扱う点では手動式とあまり変わらず、高価になる。

ところで、柑橘類の果汁の主成分はクエン酸などの有機酸(弱酸)と塩化カリウムなどの強電解質からなり、酸度はこの有機酸濃度を意味する。したがって、果汁を水で大量希釈した時の電気伝導率は、強電解質の寄与が無視されることと弱酸の性質により、有機酸の濃度に依存するようになる。つまり、果汁を一定希釈(150倍)した場合、酸度と電気伝導率は一定の関係にあるということになる。

NH-1000はこの性質を利用したもので、酸度を簡便にしかも個人差なく測定することができる。本装置は、果汁を注射器で注入すると、サンプリングおよび水による希釈が行われ、その溶液の電気伝導率から演算して酸度を測定する。

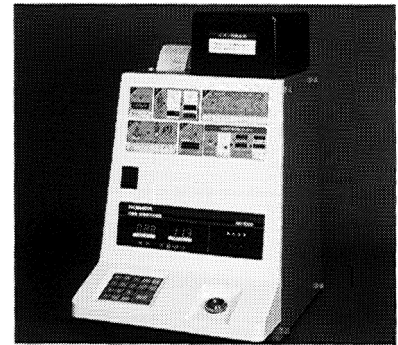


図3 酸糖度分析装置 NH-1000
Acidity and refractivity meter for oranges

(3)大気汚染監視用SO₂測定装置(APSA-3200)

本装置は、大気中の二酸化硫黄濃度を自動測定するものであり、電気伝導率電極が応用されている。フローシートを図4に示す。

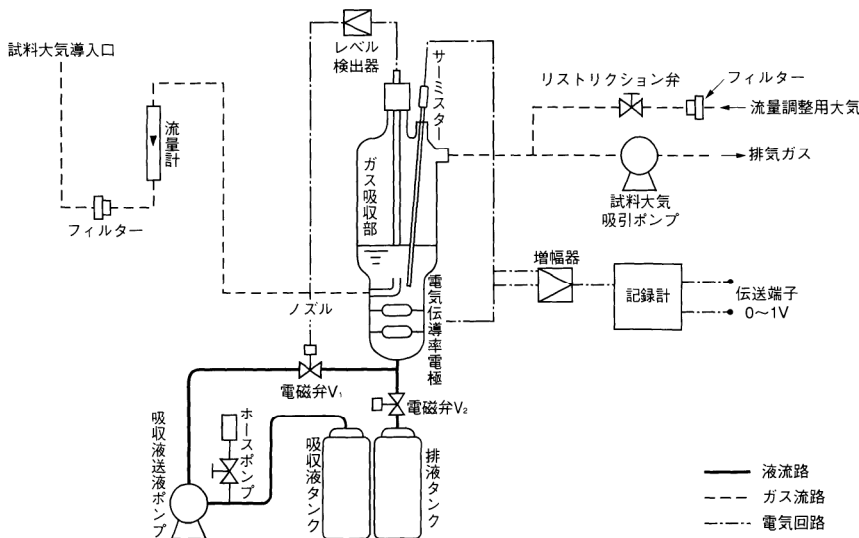


図4 大気汚染監視用SO₂測定装置(APSA-3200)のフローシート
Flow diagram of ambient SO₂ monitor APSA-3200



図5 コンパクト塩分計<カーディ>C-121
Compact pH meter <Cardy>C-121

大気を硫酸酸性の過酸化水素吸収液中に通気し、大気中の二酸化硫黄を式(1)により硫酸イオンに変化させる。この時、硫酸イオンの生成により吸収液の電気伝導率が増加するので、その増加量から演算して大気中の二酸化硫黄濃度を測定する。



4.2 ナトリウムイオン電極を用いた塩分計(C-121)

ナトリウムイオン電極を用いてナトリウムイオンを測定し、食塩に換算して測定する装置である(図5)。

電極を平面形化することにより、カード電卓なみに小型化することができた。この結果、電気化学分析装置が一般消費者レベルにまで普及できるようになった。

4.3 酸化還元電極を用いた自動COD測定装置(CODA-211/212)

CODは、酸化剤によって水中の被酸化性物質(汚濁物質)を酸化する際に消費される酸素量を表す量で(mgO/L)、水質汚濁の指標である。

本装置は、CODを自動測定するもので、ORP電極を用いた電気滴定法が応用されている。

フローシートを図6に示す。試料に各種試薬とともに過マンガン酸カリウム(酸化剤)を加え、試料中の汚濁物質と過マンガン酸カリウムを100℃で30分間反応させる。過剰量のしゅう酸ナトリウム(還元剤)を加え、未反応の過マンガン酸カリウムと反応させる。未反応のしゅう酸ナトリウムを式(2)により過マンガン酸カリウムで滴定し、汚濁物質と反応した過マンガン酸カリウムの量を求め、演算してCODを測定する。この滴定の際に、ORP電極(白金電極)と比較電極を用いて電圧(酸化還元電位)を測定し、その電圧が急に変化する点を利用して、反応の終点検出を行っている。

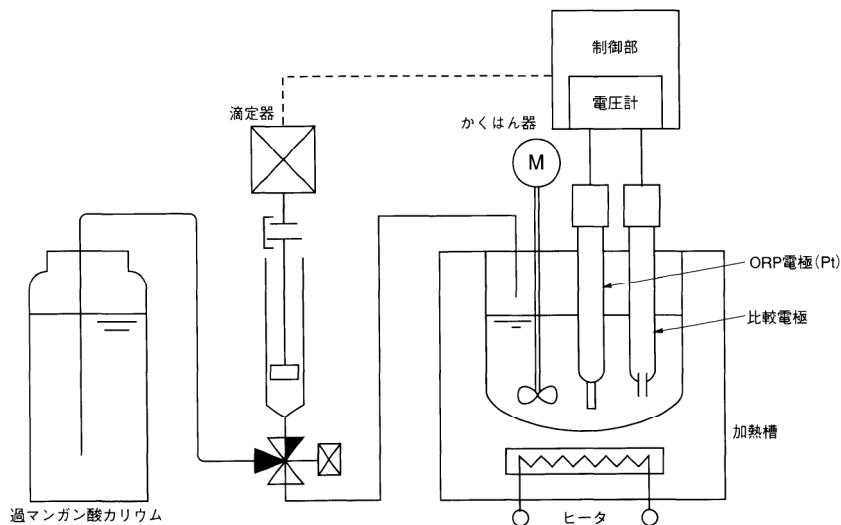


図6 自動COD測定装置 CODA-211/212の滴定部フローシート
Flow diagram of titrator in automatic COD analyzer CODA-211/212

5. おわりに

当社の電気化学分析装置とその技術を紹介することにより、各種の分析装置の中における電気化学の位置づけがご理解いただけたと思う。分析装置のルーツとも言える電気化学分析装置が生まれてから、他の新しい分析技術が多く生まれている。例えば、光分析装置とクロマトグラフィーのめざましい発展は、一見電気化学分析装置をすみに追いやったような感を抱かせるが、一方、医用の電解質分析装置の分野では、イオン電極が炎光光度計を完全に駆逐してしまった。

電気化学分析装置は、構造が簡単でしかもリアルタイム測定が可能という特長を生かすことによって、現在のようなバラエティーに富む製品群を生み出してきた。本報では触れなかったが、イオン選択性FET(ISFET)、バイオセンサやキャピラリー電気泳動などの注目すべき電気化学技術が応用段階となっている。これらの電気化学技術の分析装置への応用において、ISFETは廉価で超小型化への道を開き、キャピラリー電気泳動は相互に補完的な関係ではあるがHPLCと比肩し得る分離分析への道を開き、そしてバイオセンサは広範な物質に対する分析への道を開いた。

今後はこれらの新しい電気化学技術を、いろいろな市場ニーズに応えるために、例えばバイオテクノロジーなどと複合し、新たな分析装置を生み出していきたい。

参考文献

- 1) 矢島 昇, “血算 8 項目自動血球計数装置(LC-360)”, Readout, No.3, p33-40(1991).
- 2) 公害計測技術委員会編, “公害計測技術調査研究報告書”, (社)計量管理協会, p275(1979).



大川 浩美
Hiromi Ohkawa

科学計測開発部 課長
1975年入社
電気化学分析装置の開発に従事

コードレスpHメータ F-20シリーズ
—pHではかる—

Cordless pH Meter F-20 Series
—Measure with pH—

森 健
Takeshi Mori

【要旨】

このほど開発した卓上型pHメータ<F-20シリーズ>は、従来のpHメータが求められている「いかに精度良く測定できるか」という要求からさらに一歩進んで、「いかに簡単にまた、いかにおもしろおかしく(たのしく)測定できるか」ということを目的として設計した、いわば次世代へのpHメータである。本稿では、本器の最大の特長であるコードレスpH測定を中心に、機器構成とその機能・特性を紹介する。

Abstract

The F-20 series, the latest table-top pH meter, frees the user from the restraints of conventional cable-linked electrodes because the electrode contains a signal transmitter. Another new concept is the user-oriented handling of function keys. This paper describes the construction and features of the F-20 series, centering on the cordless measuring function, which is this product's most exciting feature.

1. はじめに

五年ほど前からpHメータにもマイコン搭載機種が主流となり、高機能化がますます進んでおり、現在では非常にたくさんの機能がもり込まれている。そのため、かえって操作の複雑さを招き、使う人にとって煩わしくなっている場合も少なくない。

当社が最近ユーザにお願いしたpHメータへの要望事項に関するアンケートの結果では、上位に挙げられたのは計測そのものの機能に関するものより、操作性を含む周辺への要望が多かった。また、pHメータへの従来からの根強い要望は「目盛校正作業がなくせないか」、「電極のコードをなくせないか」などがある。

このほど開発した卓上型pHメータF-20シリーズは、これらの要望を踏まえいかに「おもしろおかしく(当社の社是)」測定するか、いわば次世代のpHメータの実現に一歩踏みだした製品であるものと自負している。

2. システム校正と特長

2.1 システム構成

F-20シリーズのシステム構成を図1に示す。

全体の構成は、プリンタユニットとコードレス受信ユニットが脱着可能なF-20本体、最大4チャンネル交信が可能なコードレス送信ユニット、別置型フリーアームスタンド、面倒な校正作業を全自動化した全自動校正ユニットからなり、パソコンやレコーダとの接続も可能となっている。



図1 コードレスpHメータF-20の測定システム
Measuring system of cordless pH meter F-20

2.2 特長的な機能

(1) コードレスpH測定

pH電極とメータ本体とを結ぶコードをなくして、コードレスpH測定を可能とした。これによりサンプルを入れた容器を本体の近くに持っていく必要がなくなり、コードにひっかけてサンプルをこぼしてしまうという心配がなくなった。

また、本体1台につきコードレス電極と最大4本までの交信が可能であり、サンプルの性状に応じて電極が選べ、高精度な測定ができる。

(2) 自動校正ユニット

従来のpHメータの課題であった校正作業を全自動化した。これによってpHメータのタイマに作業開始時間を予約をしておけば、校正、洗浄工程が自動的に完了しており、朝出社と同時に測定作業が開始できる。また、測定者の不慣れによる校正誤差を生じることもない。

(3) 壁掛け式の測定

コードレス電極の採用で、図2に示すように本体を壁に掛けて測定することも可能となり、限られたスペースの研究室などを有効に活用できる。

(4) 対話形式の測定操作

F-20では、初めて漢字表示を採用した。ディスプレイに操作メッセージが順次表示されるため、OA用パソコンと同じように対話形式(図3)で複雑な測定条件の設定も容易にできる。

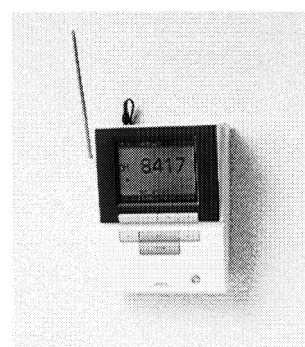


図2 壁掛け式測定
Hanging style

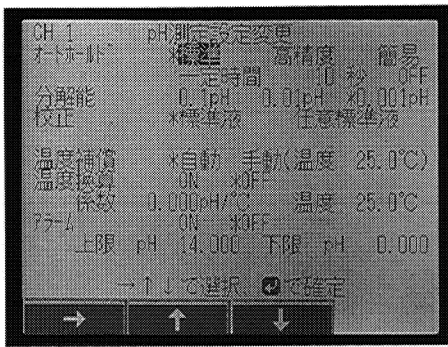


図3 対話形式による測定条件の設定
Setting of measuring condition using interactive system

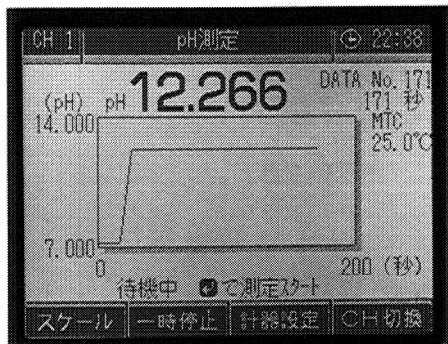


図4 測定結果のグラフィック表示
Graphic display of measuring results



図5 イオン濃度の測定
Measurement of ion concentration

*1 等温交点
液温が変わっても電極の電位が変化しない点

(5) 測定結果のグラフィック表示

近年デジタル計器が主流となっているが、測定途中経過を視覚的に把握することができるアナログ計器も根強い人気がある。グラフィック表示(図4)に切り替えると測定値がリアルタイムで画面上に順次プロットされ、測定過程がひと目で確認できるため、アナログ計器としても楽しめる。また、時間軸(X軸)およびpH測定レンジ(Y軸)はサンプルに応じて自由に設定できる。

(6) イオン測定

イオン選択性電極を接続しイオン測定モードに設定すると、pHメータからイオンメータにかわる(図5)。イオン種によって異なる等温交点^{*1}にも対応することができ、自動温度補償も可能である。

(7) 別置型フリーアームスタンド

電極スタンドは本体一体型ではなく、別置型アームスタンドを採用した。従来の一体型スタンドは、電極が円弧を描くように動き所望の位置に設定しにくかったが、別置型アームスタンドでは上下式を採用し、取扱いが非常に容易になった。

3. コードレスpH測定

3.1 内部構成図

送信部は、コードレスpH電極と送信機とで構成され、コネクタ方式で両者の脱着が容易にできる。コードレスpH電極にはインピーダンス変換回路が内蔵されており、送信機への出力は低インピーダンス化される。送信機では、電極から送られてくるpHと温度のアナログ信号を、14ビットのA/D変換器でデジタル変換しCPUに計測データとしてとりこむ。とりこまれたデータは、表示されている計器番号と誤り防止識別コードを付加したシリアルデータに変換し、高周波送信部に送られ、さらに内蔵のアンテナからメータ本体に送信される。

受信側はpHメータ本体と受信機とで構成されており、両者はコネクタ方式で脱着可能となっている。受信機では、送信されてきたデータを高周波受信部で受信してCPUへ送る。CPUでは、送られたデータの誤り防止の識別コードを解釈し、正常なデータだけをpHメータのI/Oポートを通じてメータ本体に送る。

図6に内部構成図を示す。

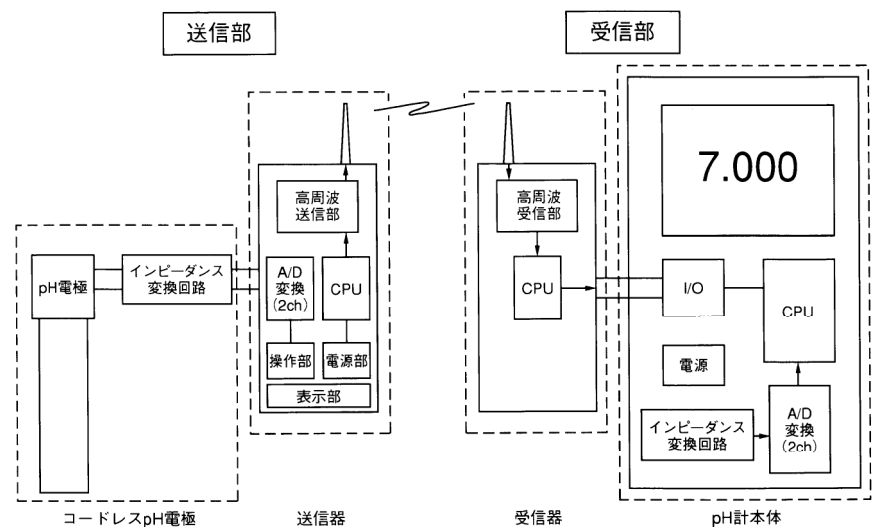


図6 F-20の通信システム構成
Diagram of F-20 communication system

3.2 送・受信機

表1に送信機の、表2に受信機の仕様を示す。

F-20シリーズの最大の特長であるコードレス化を実現するために課題となった技術的なポイントを以下に述べる。

3.2.1 微弱無線局の採用

現在、日本国内で無線制御用として利用できる無線局は、表3¹⁾に示すように、免許を要しない無線局、簡易無線局、構内無線局および、その他の無線局とに大別される。さらに、免許を要しない無線局は、使用する周波数帯域や電力により、微弱無線局、ラジコン用無線局、特定小電力無線局とに分けられる。コードレスpHメータは、その用途のほとんどが数十m²以内の実験室内で使われることを前提として、電波法上の制約を受けない微弱無線局を採用した。これにより、だれもが容易に扱うことができ、安価なコードレスpHメータを実現することができた。

形式	FW-20T
測定部	pH/温度
測定範囲	pH 0-14
温度	0-80℃
送信周波数	300MHz帯
変調方式	FM方式
伝送方式	PCM方式
送信出力	微弱電波(電波法適合)
制御方式	マイコン制御
表示部	LCD(チャンネル表示)
チャンネル数	4チャンネル (受信機1台につき送信機4台)
送信間隔	850-1100ms (設定チャンネルによる)
伝送距離	約5m (使用環境による)
電源	リチウム電池(CR2032)2個
電池寿命	約5000サンプル (30秒/1サンプル)

表1 送信機の仕様
Specifications of transmitter

形式	FW-20R
周波数	300MHz帯
制御方式	マイコン制御
チャンネル数	受信機1台につき送信機4台
伝送距離	約5m(使用環境による)
電源	DC7V-12V (pH計本体により供給)

表2 受信機の仕様
Specifications of receiver

無線局の種類別	無線局の定義等	割り当てられる周波数帯	許可される空中線電力等の最大値	無線局の免許の要否	無線従事者の配置の要否	
免許を要しない無線局	微弱無線局	電波法第4条第1号及び電波法施行規則第6条第1項第1号に定める無線局	原則として全周波数帯	例えば、322MHz以下の周波数を利用する場合は、無線設備から3メートルの距離における電界強度が毎メートル500マイクロボルト以下	否	否
	ラジコン用無線局	電波法第4条第1号、電波法施行規則第6条第1項第2号及び昭和32年郵政省告示第708号(昭和5年11月24日改正:第894号)に定める無線局	13MHz帯 27MHz帯 40MHz帯	無線設備から500メートルの距離における電界強度が毎メートル200マイクロボルト以下	否	否
	特定小電力無線局	電波法第4条第3号及び電波法施行規則第6条第3項に定める無線局	400MHz帯	0.01ワット以下	否	否
簡易無線局	電波法施行規則第4条第1項第25号に定める無線局(簡易な無線通信業務を行う無線局)	27MHz帯	1ワット以下	要	要 ただし、型式検定に合格した無線設備を使用する場合は不要	
構内無線局	電波法施行規則第4条第1項第26号に定める無線局(一の構内において行われる無線通信業務を行う無線局)	400MHz帯	0.01ワット以下	要	否	
その他の無線局(固定局、陸上移動局等)	電波法施行規則第4条第1項第1号及び第2号	申請者の行う業務内容により指定される周波数	申請者の行う業務内容により指定される空中線電力	要	要	

表3 無線制御用無線局の規制の概要¹⁾
Regulations on various radio station

3.2.2 周波数300MHz帯の採用

無線通信に用いる周波数はさまざまな周波数からの影響を考えねばならない。微弱電波を用いた通信システムの送信電力と周波数の関係は図7¹⁾のように定められており、322MHz以上の周波数では出力制限が厳しくなる。

一方、フィールドでは一般民生機器、例えばTVのローカル周波数(最大291MHz)やモータや高圧電源などから生じる妨害電波からの影響を避けなければならない。これらを考慮して、コードレスpHメータでは300MHz帯を採用した。

3.2.3 チャンネル送信システム

通常連続データを複数の送信機から送信する場合には、送信周波数をそれぞれのチャンネルに応じて変更する方法が一般的である。これは、同一周波数で同時に送られた場合には、それぞれの電波が混信するためである。一方、個々の周波数が異なると、受信機側にそれぞれの周波数に対応できる回路が必要であり、また送信機の周波数も購入時に管理が必要となる。

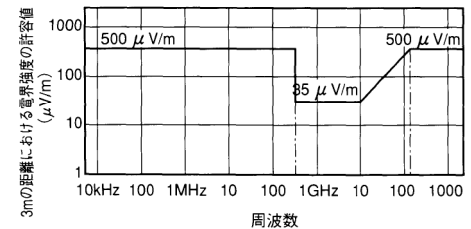


図7 微弱無線局の3mの距離における電界強度の許容値¹⁾
Allowance of field intensity at 3m from small radio station

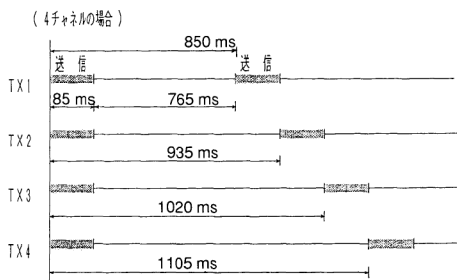


図8 多チャンネルTXランダム送信
TX random transmission with multiple channels

今回開発した4チャンネル送信システムは、受信機1台につき同一周波数の送信機と最大4台まで交信が可能である。これには、送信機の各チャンネルごとに送信間隔を変える「多チャンネルTXランダム送信」(図8)を行うことによって達成させた。

例えば、送信機をチャンネル1に設定すると、850msごとにデータは送信されるが、この850msの間にデータが送信されているのは85ms間だけで、残りの765ms間は電波は送信されていないことになる。また、送信機をチャンネル2に設定すると、同じように85ms間だけ電波は送信され、残りの850ms間は送信されない。ところで、一方のチャンネルが送信されていない間にもう一方のチャンネルを送信すれば、同一周波数でも混信せずに交信できることになる。さらに送信間隔を変えているので、ある時間に電波が重なっても、次のタイミングでは重ならないため混信することはない。

F-20シリーズではチャンネル数は、最大4チャンネルとしたが、送信間隔をさらに広げるにより、5チャンネル以上も可能である。

3.2.4 低消費電力化

コードレス電極の送信部を小型化するために電源はコイン電池を使用した。送信部の消費電力をいかに小さくするかが大きな技術的な課題となった。送信部で電力が消費される期間は、動作状態には電極入力をA/D変換している時間、電波を送信している時間、ほとんど動作をしていないスタンバイ時間の三つに分かれる。図9からもわかるように、電波を送信している間にかかなりの電流が消費されており、送信回数を減らせば電池寿命を長くすることができる。

そこで、一つの手法は無駄なデータの送信はしないようにすることである。電極から得られたある瞬間の測定値を前回の送信データと比較し、一定電圧差以下ならば、そのデータは送信しないようにする。たとえば、あるサンプルにpH電極を浸漬し、電極が安定した時点で送信を中断し、次に新たにサンプルに浸漬したとき、電位が変化すれば再び電波が送信されるようにした。このため無駄なデータを送らないため、電池の消費を抑えることができる。

この他に、回路構成も工夫して低消費電力化を図り、一回の電池交換で約5000個のサンプル(30秒/1サンプル)の測定が可能となった。

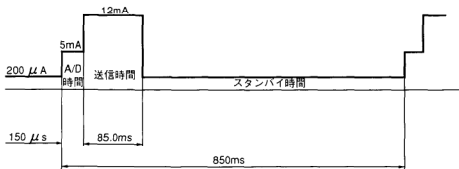


図9 送信機の動作状態と消費電力
Transmitter operation and its power consumption

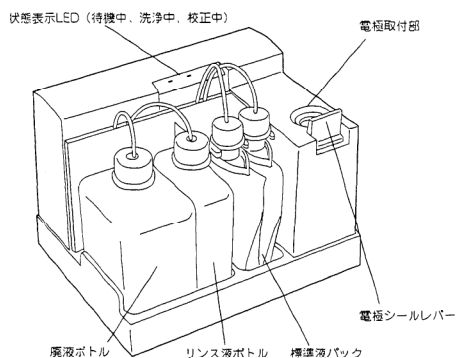


図10 自動校正ユニット
Auto calibration unit

4. 自動校正ユニット

4.1 ユニットの構成

自動校正ユニットの外観を図10に示す。

全体の構成は、標準液パック(pH 4, 7), リンス液ボトル(洗浄水), 廃液ボトルとケースで覆った制御部とに分かれている。

制御部は、モータ、ペローズポンプ、切替バルブ、チャンバなどで構成されており、ペローズの伸縮により吸引排出を行ない切替バルブにより液の切り替えを行う。

4.2 自動校正の測定精度

校正シーケンスの状態遷移を図11に示す。

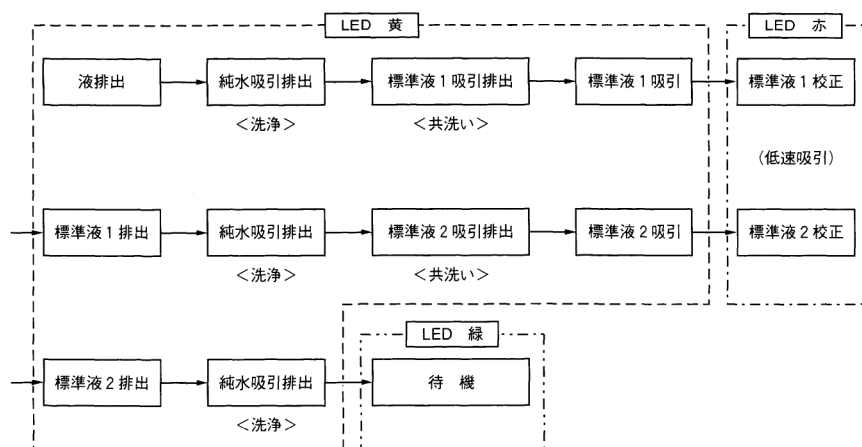


図11 校正シーケンス
Calibration sequence

まず配管に残っている液を排出してから純水で洗浄を行なう。次に標準液1 (例えば中性リン酸塩標準液, pH 7) を吸引し、共洗をしたのち排出する。さらに再度標準液1 (pH 7) を吸引し、pHメータ本体側での校正のシーケンスがスタートし、電位が安定した時点で校正工程が完了する。標準液2 (例えばフタル酸塩標準液, pH 4) についても同様の工程が繰り返されることにより、2点校正され、最後に純水で洗浄されて校正シーケンスが完了する。

標準液を自動校正ユニットで校正した場合と、手動で校正した時の測定結果を表4に示す。共洗いの工程をいれることにより、0.01pHの桁まで両者が一致している。また、自動校正ユニットで連続20回校正を行った結果では0.01pH程度の誤差におさまっており、再現性についても良好な結果が得られている。

	マニュアル校正値	自動校正値	
		共洗い前	校正時
pH 7	6.86	6.88	6.86
pH 4	4.01	4.04	4.01

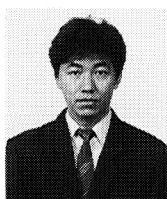
表4 マニュアル校正と自動校正の指示差
Comparison data of manual & automatic calibration mode
マニュアル校正でpH7、4校正後、自動校正シーケンスでpH7、4測定

5. おわりに

コードレスpH測定と自動校正ユニットを中心に卓上型pHメータ F-20シリーズを紹介した。F-20シリーズは、pHメータ本体だけにとどまらずpH測定のシステム全体について考慮して開発したもので、今後のpH計測の指標になることを願っている。本稿がきっかけとなって、pH測定にたずさわっておられる方々からの一層のご指導・ご鞭撻をいただければ幸いである。

参考文献

- 1) 増田 勉, “無線制御ハンドブック”, 電波実験社(1989), p.14-15.



森 健
Takeshi Mori

科学計測開発部 主任
1982年入社
電気化学分析装置の開発に従事

コードレスタイプも加えた卓上型pHメータ F-20シリーズ

液晶画面採用の
スタンダードタイプ。

バックライト付液晶画面採用の
標準タイプ。

イオンメータ内蔵の
ハイ・スペックタイプ。

イオンメータ、プリンタ標準装備の
高性能タイプ。

F-21	F-22	F-22C	F-23	F-23C	F-24	F-24C
-------------	-------------	--------------	-------------	--------------	-------------	--------------

計量法型式承認番号	申請中			申請中		申請中	
JIS形式	JIS形式1			JIS形式0			
測定方式	ガラス電極法						
pH	表示範囲	pH-2.00~19.99			pH-2.000~19.999		
	測定範囲	pH0.00~14.00			pH0.000~14.000		
	分解能	0.01/0.1pH			0.001/0.01/0.1pH		
mV	測定範囲	±1600mV				±1999.9mV	
	分解能	1mV				0.1/1mV	
イオン濃度	表示範囲				0.00μg/L~199g/L 0.00μmol/L~19.9mol/L		
	分解能				有効数字3桁		
温度℃	測定範囲	0.0~100.0℃					
	分解能	0.1℃					
計器再現性	pH	±0.01/0.1pH			±0.001/0.01/0.1pH		
	mV	±1mV				±0.1/1mV	
	イオン				±0.5%		
使用周囲温度	0~45℃						
温度補償範囲	0~100℃						
ディスプレイ	カスタムLCD	グラフィックLCD					
入力チャンネル	1CH		4CH	2CH		4CH	2CH
レコーダ出力	pH	±700mV (pH0~14)					
	mV	±800mV (0~±1600mV)	±1000mV (0~±1999mV)				
	イオン	0~1000mV (0~199)					
	温度	0~1000mV (0~100℃)					
RS-232C	双方向 (ボーレート2400固定) (ボーレート設定可能)						
プリンタユニット	オプション			標準装備			
コードレス電極	オプション	●	オプション	●	オプション	●	
全自動校正ユニット	オプション						
電源	DC9V (専用ACアダプタ使用によりAC100V 50/60Hz)						
消費電力	約1VA	約7VA	約8VA	約7VA	約8VA	約7VA	約8VA
本体寸法(W×H×D)	196.9×83.7×246.3mm		196.9×102.7×246.3mm			196.9×129.9×246.3mm	
本体重量	約1kg	約1.3kg	約1.4kg	約1.3kg	約1.4kg	約1.6kg	約1.7kg
pH標準液自動判別(5液)	●	●	●	●	●	●	●
マニュアル校正	●	●	●	●	●	●	●
自動校正	●	●	●	●	●	●	●
校正点	1~3点		1~5点				
温度補償	手動/自動			手動/自動/off(イオン)			
対話形式操作		●	●	●	●	●	●
相対mV	●	●	●	●	●	●	●
標準添加法					●	●	●
等温交点入力				●	●	●	●
オートホールド条件設定		●	●	●	●	●	●
温度換算	●	●	●	●	●	●	●
電極電位平滑化				●	●	●	●
測定値グラフィック表示		●	●	●	●	●	●
エラー表示	エラーNo.	エラーメッセージ					
校正日時メモリ	●	●	●	●	●	●	●
データメモリ	99個	100個					
上下限アラーム		●	●	●	●	●	●
カレンダー/クロック	●	●	●	●	●	●	●
データ統計				●	●	●	●

半導体デバイス製造プロセス用フッ化水素酸濃度モニタ CM-100シリーズ —電気伝導率ではかる—

Hydrofluoric Acid Monitor for Semiconductor Manufacturing Process CM-100 Series —Measure with Electro-conductivity—

福嶋 良助・隅田 晋一

Ryousuke Fukushima, Shinichi Sumida

【要旨】

ますます高密度化が進む半導体デバイスの製造プロセスでは、各種の計測機器を使った工程の厳密な管理が一層重要になっている。なかでも、ウエハの洗浄工程に用いられるフッ化水素酸濃度モニタは、デバイス製造の歩留まり維持・向上のために不可欠なオンライン計測器となっている。本稿では、当社の電気伝導率式のフッ化水素酸濃度モニタCM-100シリーズの測定原理、特長、応用例などを紹介する。

Abstract

Precise process control utilizing various types of analytical instruments is of vital importance in the semiconductor industry, especially in the ULSI manufacturing process. An on-line monitor for measuring the concentration of the hydrofluoric acid used in the cleaning process is necessary to maintain and improve the yield of semiconductor devices. This paper discusses principle of operation, functions, and features of the CM-100 hydrofluoric acid monitor and some examples of its practical applications in the manufacturing process.

1. はじめに

溶液の電気伝導率を測る方法は、電気化学計測技術として各分野で広く利用されている。

その用途は純水の純度監視や、河川・飲料水の水質監視、水耕栽培や養殖産業における水質監視、さらに薬品の純度監視など、各種の分野で使用されている。電気伝導率センサの構造や、計測データの処理方法は、おのおのの測定対象成分条件ごとに工夫され、最適な方法が用いられている。本稿では、測定条件の厳しい半導体デバイス製造プロセスで使用されているフッ化水素酸モニタの動作原理と特長について紹介する。

2. 半導体デバイス製造プロセスふっ酸濃度モニタ

LSIの高集積化は留まることなく進み、現在DRAMでは4M、16Mビットの量産体制が確立されており、さらに次世代の64M、128Mビットの試作・開発が数多く発表されている。また、半導体プロセスの要素技術の研究はさらに一層の高集積化を目指しており、今後超微細加工技術が進むのに合わせ、ますます超清浄化技術の高度化も追及されていくことが予想される。

一方、LSI製造プロセスの自動化も大幅に進められており、搬送システムを始め、多くのプロセスが自動化されてきている。自動化のメリットは、クリーンルーム内の人間による汚染を避けること、各プロセスの処理条件を一定にすることにより歩留まりが向上し、生産コストの低減に寄与することである。しかし、プロセスを自動化するためには、最適のプロセス条件を見出し、それを制御することが不可欠である。このために、各プロセスを左右する重要なパラメータを定量的に把握できるセンサが必要となる。

本稿で紹介するふっ化水素酸濃度モニタCM-100(図1)は、ウエットプロセスの中でも最もよく使われているふっ化水素酸による洗浄工程に使用される。ふっ化水素酸洗浄工程では、ふっ化水素酸の濃度を最適にした条件下で確実に洗浄を行い、さらにウエットステーションの自動化を可能にするものとしてCM-100シリーズが期待され、実用化できるものだとの評価をいただいている。

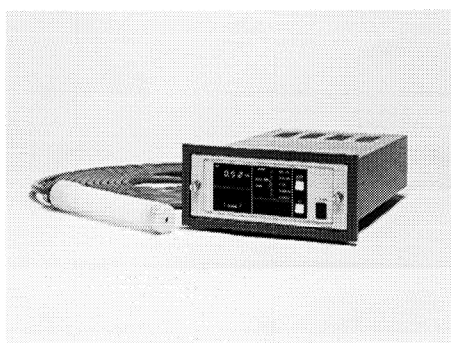


図1 フッ化水素酸濃度モニタ CM-100シリーズ
Hydro-fluoric Acid Concentration Monitor
CM-100 Series

3. 半導体プロセス用としての条件

CM-100シリーズは半導体デバイス製造プロセス用として使うために、次の条件を満たすように設計・製作されている。

- ①センサは、ふっ化水素酸水溶液に直接浸漬して用いるために、洗浄液を汚染するような有害不純物の溶出がないこと。
- ②センサは、洗浄槽に漬けて使用する浸漬タイプと、洗浄液の循環フローに組み込める流通タイプを用意し、用途により選べること。
- ③既設のウエットステーションにも容易に組み込めること。
- ④ふっ化水素酸の濃度を制御するために上・下限警報が出ること。

中でも最も重要な条件は①項である。ウエットステーションでは、センサが洗浄液と直接接触するため、センサからの汚染を避け、また洗浄能力が劣化するのを防ぐため、電極本体をポリホルムアルデヒド(Polyformaldehyde:PFA)樹脂で完全にモールドしている。

4. 測定原理

ふっ化水素は水と混合するとその一部は解離しイオン化する。ふっ化水素酸水溶液の電気伝導率とふっ化水素酸濃度との間には相関関係があり、電気伝導率を測定することにより、ふっ化水素酸濃度を求めることが可能である。本モニタの電気伝導率センサは電磁誘導式を採用しており、検出原理の模式図を図2に示す。

PFA樹脂のケースには、一対の環状ソレノイド(励磁用コイル T_1 と、検出用コイル T_2)がモールドされている。これらの環状ソレノイドを導電性の試料溶液中に浸

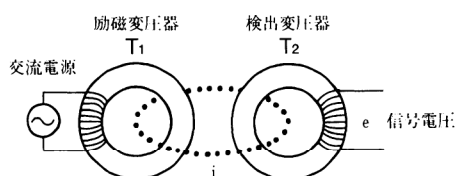


図2 電磁誘導式電気伝導率センサの原理
Principle for conductivity sensor using
electro-magnetic induction

漬すると、試料溶液が2つのソレノイドに対しておのおのと交わる閉回路を構成する。従って一方のコイルT₁に一定の交流電流を流すと、同コイルのコアに一定の磁界が発生し、試料溶液には試料水の電気伝導率に応じた電流*i*が流れる。さらにもう一方のコイルT₂には電流*i*に応じた磁界が発生し、誘導起電力*e*が生じる。この誘導起電力を測定すると試料溶液の電気伝導率が測定でき、あらかじめ作成しておいた電気伝導率とふっ化水素酸との関係曲線(検量線)からふっ化水素酸の濃度を求めることができる。図3に浸漬形ふっ化水素酸センサの構造を示す。

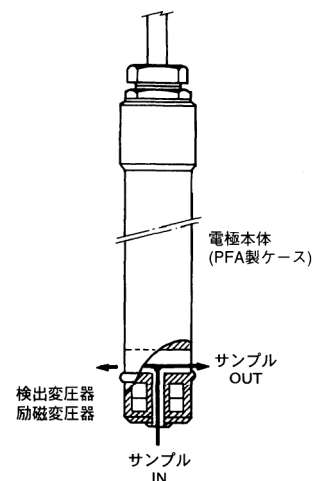


図3 浸漬形ふっ化水素酸センサの構造
Structure of dip-type hydro-fluoric acid sensor

5. ふっ化水素酸濃度と電気伝導率

ふっ化水素酸濃度と電気伝導率の関係曲線(検量線)を図4に示す。0.2%付近より高い濃度では直線で、水溶液中でのふっ化水素の解離定数が一定になっている。しかし、濃度が0.1以下の低い所では図5のように非線形となる。これは、ふっ化水素酸は極めて低い濃度ではそのほとんどが解離してイオン化するのに対し、濃度上昇とともに解離する割合は低くなり、やがて一定の値(0.2%以上の直線領域)になるためである。

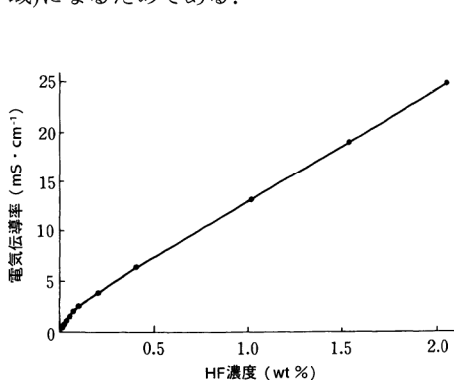


図4 ふっ化水素酸濃度—電気伝導率検量線
Correlation graph between hydro-fluoric acid concentration and electro-conductivity

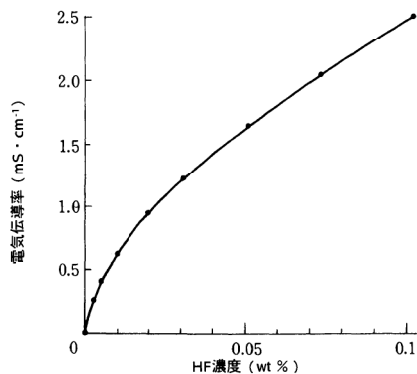


図5 低濃度領域におけるふっ化水素酸濃度—電気伝導率検量線
Correlation graph between hydro-fluoric acid concentration and electro-conductivity at low concentration range

実際の測定ではこの関係曲線を用いて、電気伝導率の測定からふっ化水素酸濃度を算出している。

一方、ふっ化水素酸水溶液の電気伝導率は、他の電解質水溶液と同じように液温によって影響を受ける。濃度の異なるふっ化水素酸水溶液の温度影響を図6に示す。20℃~30℃においては、各濃度ともほぼ近い値を示しており、温度係数は約0.72%/℃と比較的小さい。一般に、半導体ウエットプロセスでは、ふっ化水素酸の洗浄液は25℃±2℃にコントロールされている場合が多く、測定誤差は測定値の1.5%以下となり、特別な温度補償を行わなくても、実用上大きな支障にはならない。

6. センサの形状と応用例

本モニタのセンサは二種類用意されており、用途によって選択できる。

一つは浸漬形(ディップタイプ)で、外形を図7に示す。ディップタイプをウエットステーションに取り付ける場合には、洗浄槽からオーバーフローした外槽に取り付けることが多い。このセンサは持ち運びが簡単にできることから、ふっ化水素酸洗浄液の簡易チェック用に用いられている。

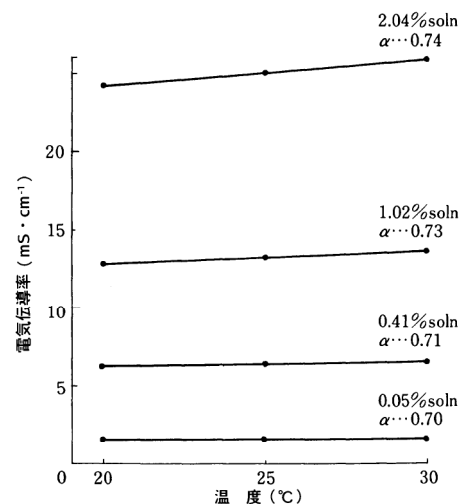


図6 ふっ化水素酸の電気伝導率の温度影響
Temperature dependency for electro-conductivity of hydro-fluoric acid

もう一つのセンサは流通形(フロースルータイプ)で、外形を図8に示す。流通タイプは、ディップタイプよりさらにコンパクトな構造で、ウエットステーションのフッ化水素酸循環濾過ループ内に取り付けるのに最適である。センサと配管の取合いは、3/4インチのPFAチューブで行い、重量は約0.9kgと軽量で、配管自体でセンサを保持することもできる。ただし、センサの取り付け方向は試料が下部から入り、上部へ流れ得るようにする必要がある。

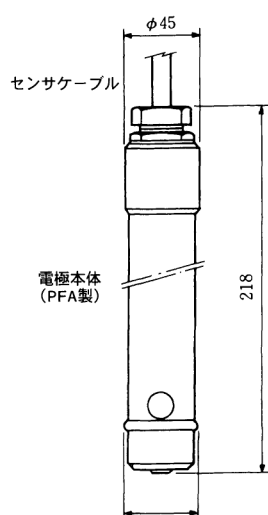


図7 浸漬形電気伝導率センサ
Electro-conductivity sensor
(dip-type)

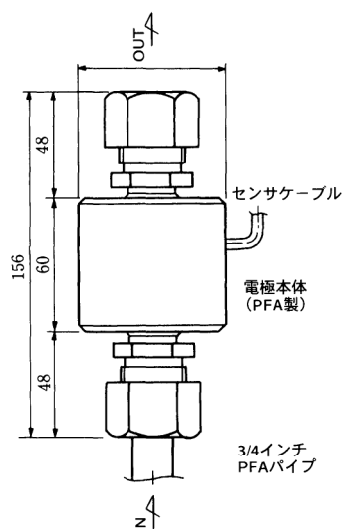


図8 流通形電気伝導率センサ
Electro-conductivity sensor
(flow through type)

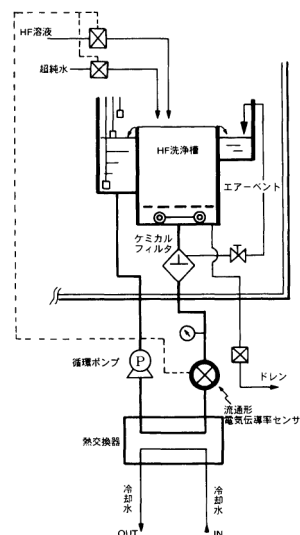


図9 流通形フッ化水素酸濃度計のウエットステーションへの組込み例
Installation example of hydro-fluoric acid
(on line type) in wet station

図9は流通タイプのセンサを使用したウエットステーションの一例である。この洗浄システムでは、循環フローのサーキュレータからの出口とケミカルフィルタの間にセンサを取り付けている。また本モニタの上限・下限警報接点を利用し、フッ化水素酸の濃度を自動的に制御しており、最も進んだ自動化の一例と言える。CM-100シリーズの主な仕様を表1に示す。

名称	フッ化水素酸濃度モニタ
形式名	CM-100(浸漬形), CM-110(流通形)
測定原理	電気伝導率測定
測定範囲	0.00~1.00/5.00%
再現性	±2%F.S以内
応答性	95%応答 5秒以内(同一温度にて)
表示	HF濃度 最小分解能0.01%
外部出力	HF濃度 DC4~20mA標準 警報出力 上限・下限警報
センサの種類	
浸漬形	PFAモールド 温度補償なし
浸漬形	PFAモールド 温度補償付
流通形	PFAモールド 温度補正なし
流通形	PFAモールド 温度補正付

表1 CM-100シリーズの主な仕様
Specifications for CM-100

7. 他の電解質が共存する場合

CM-100シリーズでは電気伝導率の測定値をふっ化水素酸濃度に換算し表示しているため、試料の中に他の電解質が共存しているような場合には、その電解質による影響もプラスされて濃度換算してしまう。たとえば、バッファードふっ酸のようにアンモニウムイオンが共存していたり、強電解質の塩酸が共存するような場合などでは正の誤差が生じる。また、半導体プロセスで使用されるHF-H₂O₂-H₂O系のような場合には、過酸化水素が共存しているために、HF-H₂O系のふっ化水素酸濃度と電気伝導率の関係は損なわれるが、H₂O₂濃度とHF濃度の間には良い相関関係がある(図10, 表2)。したがって、H₂O₂濃度を把握しておけば、ふっ化水素酸濃度モニタとして十分に利用が可能である。

複雑な電解質を含む系の中でふっ素イオンだけを選択的に測定するような場合には、当社で販売しているふっ素電極を用いて測定する方法もある。なお、この測定方法ではpH調整剤(TISAB等)を用いることが必要となり、また、電極本体から不純物の溶出を考慮して、測定系を考える必要がある。なお、イオン電極計測法は本誌の別稿『工業計器へのイオン電極の応用』に詳しく報告しているので参照したい。

8. おわりに

本稿では、電気伝導率を測定しプロセスを管理する応用例として先端産業の一つである半導体分野での使用例を紹介した。

今後、LSI製造プロセスの中でも、微細加工技術を向上させるためには装置の自動化は不可欠で、処理条件を厳しく管理するための最適なセンサ技術の選択が、その信頼性を大きく左右するのであろう。ここで紹介したふっ化水素酸濃度モニタは、早い応答性を生かし、洗浄槽の処理条件を定量化し、上・下限警報とともに信頼性の高い自動洗浄装置の実現にお役に立つものと考えている。

この他導電率計測の面白い利用例としては、ミカンの“すっぱさ(酸度)”を測ることもある。このように電気伝導率の測定は、データ処理の方法を上手に使用することでより広い分野での応用が可能であるものと期待している。

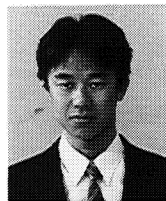
参考文献

- 1) 工場排水試験方法 JIS K 0102-1986.



福嶋 良助
Ryousuke Fukushima

環境・工業計測開発部 係長
1973年入社
液体計測装置の研究開発に従事



隅田 晋一
Shinichi Sumida

環境・工業計測開発部
1990年入社
液体計測装置の研究開発に従事

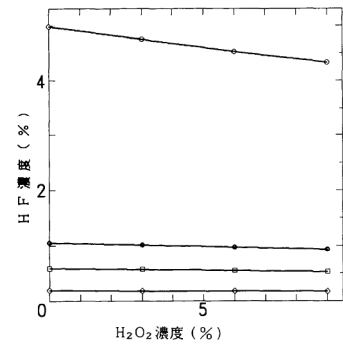


図10 HF-H₂O₂-H₂O系においてH₂O₂がHF濃度の測定値におよぼす影響
Measured hydro-fluoric acid concentration effected by H₂O₂ in HF-H₂O₂-H₂O

H ₂ O ₂ 濃度	0%	3%	6%	9%	関係式*
HF濃度	4.98	4.75	4.53	4.33	$X_y = X_0 (1 - 0.0146y)$
	1.05	1.01	0.97	0.93	$X_y = X_0 (1 - 0.012y)$
	0.59	0.57	0.55	0.53	$X_y = X_0 (1 - 0.010y)$
	0.19	0.18	0.18	0.17	$X_y = X_0 (1 - 0.010y)$

表2 HF-H₂O₂-H₂O系においてH₂O₂がHF濃度の測定値におよぼす影響
Measured hydro-fluoric acid concentration effected by H₂O₂ in HF-H₂O₂-H₂O

- * X_y … H₂O₂%存在下における濃度指示値
 X_0 … H₂O₂が存在しない場合の濃度指示値
 y … H₂O₂濃度

工業計器へのイオン電極の応用

—イオンではかる—

Ion-selective Electrode Instruments for Monitoring and Automatic Control of Industrial Processes

—Measure with Ion—

足利 一彦

Kazuhiko Ashikaga

【要旨】

イオン電極を使った水質分析計は、取扱いが容易で保守にも手間がかからないなど多くの利点があり、各種工場の製造工程管理や排水監視など幅広く使われている。本稿では、イオン電極法の測定原理と特徴、とくに信頼性の高い測定を行なためのいくつかの留意点を述べる。また、フィールドでの応用例として食品工業でのpH、ナトリウムイオンの測定・制御、工場排水中のふっ素イオンモニタなどについて紹介する。

Abstract

Ion-selective electrode (ISE) instruments are used to monitor/control the quality of water or aqueous samples in various industrial processes because they are easy to operate and maintain. This paper discusses the principle of operation, features and implications for industrial applications, along with examples of pH and Na⁺ measurement in the food industry and the use of a fluorine ion monitor to control industrial drainage.

1. はじめに

イオン電極の歴史は、今世紀はじめに、ガラス電極が水素イオンの測定に利用できることが見出されたことに始まる。その後、1950年代から1970年代にかけて、ガラス電極以外の応答膜を有するイオン電極についても研究が行われ、各種イオン電極が開発された。その結果、ハロゲンイオンや、重金属イオンなどの検出にもイオン電極が利用されるようになった。

イオン電極を使った計測法は①操作の簡便性、②高い精度、③広範囲な濃度定量性、④迅速性、⑤連続測定などの利点が挙げられる。このようなイオン電極の特徴が評価され、表1に示すように各種のイオン種に対してイオン電極法が採用されている。水質試験に関する日本工業規格(JIS)の中で代表的なものとしては、工業用水試験方法(JIS K 0101)、工場排水試験方法(JIS K 0102)などがある。

近年は、自動分析装置にもイオン電極が用いられ、製造プロセスの濃度管理や、工場排水の監視計器としても幅広く利用されている。

試験方法名称	対象となるイオン種
工業用水試験方法 JIS K 0101	フッ素化合物、塩化物イオン、シアン化合物、アンモニウムイオン、ナトリウム、よう化合物イオン(参考法)、臭化合物イオン(参考法)、硝酸イオン(参考法)
工場排水試験方法 JIS K 0102	フッ素化合物、塩化物イオン、シアン化合物、アンモニウムイオン、ナトリウム(参考法)

表1 水質試験方法としてイオン電極法がJISに採用されているイオン種
Items to which ISE measurement is designated by JIS

本稿では、イオン電極について、その構造、原理、特性について概要を説明するとともに、工業計測器として実用されている例を紹介する。

2. イオン電極の種類と構造

イオン電極は、応答膜の性状から、表2に示す4種類に分類することができる。

イオン電極の構造の主なものを図1¹⁾に示す。ガラス電極や単結晶を感応膜とする固体膜、液体膜などのイオン電極は、感応膜のほかに内部液と内部電極から構成されている。一方、難溶性無機塩を加圧成形した固体膜を使ったイオン電極は、感応膜に銀線などの金属線を導電性接着剤によって直接接続された構造になっている。隔膜電極は、疎水性多孔質膜からなるガス透過膜の内部に、イオン電極と比較電極を組み合わせた内部電極と内部液から構成されている。

ガラス膜	特殊成分ガラス
固体膜	難溶性無機塩を加圧成形したものや単結晶
液体膜	液体イオン交換体などを有機溶媒に溶解し、多孔性隔膜で保持した物や高分子物質に可塑性とともに溶解固定化したもの
隔膜	イオン電極と内部液を内蔵し、疎水性多孔質膜で被覆したもの

表2 応答膜によるイオン電極の分類¹⁾
ISE categorized by type of sensitive membrane

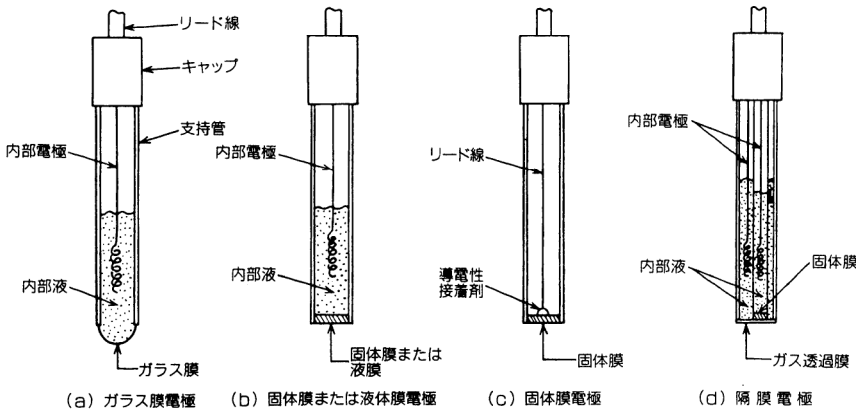


図1 各種イオン電極の構成¹⁾
Constructions of various types of ISEs

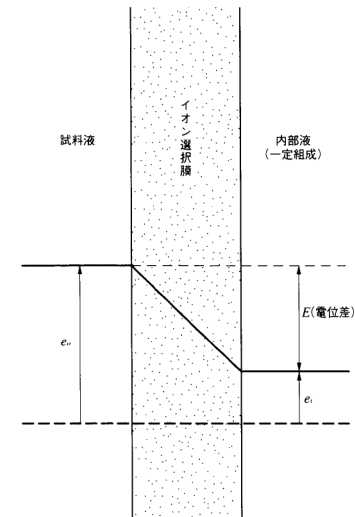


図2 イオン選択膜に生ずる電位差¹⁾
Electromotive force through the ISE membrane

3. イオン電極の原理、特性

イオン選択性をもった感応膜を隔てて、内部液と試料液の濃度の異なる2種類の溶液が存在すると、膜の両側にはイオン濃度に対応した電位が発生する(図2)¹⁾。

この電位を取り出すために、イオン電極と比較電極を組み合わせ、両者を試料液に浸漬すると、電位差計により測定対象のイオン濃度の対数に比例した電気信号(電位差)が得られる(図3)¹⁾。

イオン濃度と電位の関係は、次に示すネルンスト式によって示される。

$$E = E_0 \pm (2.303RT/zF) \log C \quad \dots \dots (1)$$

- E: イオン電極が発生する電位
- E₀: 基準電位
- R: 気体定数
- T: 絶対温度
- z: イオン価数
- F: ファラデー定数
- C: イオン濃度

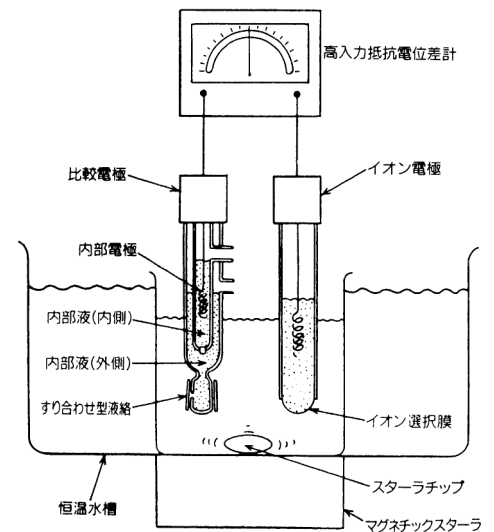


図3 基本的な測定計の構成¹⁾
Schematic of ISE measurement system

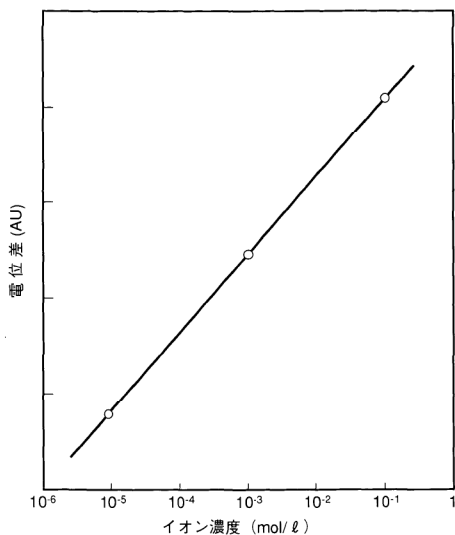


図4 検量線の例¹⁾
Typical calibration curve

ここで、 $2.303RT/F$ はネルンスト係数といい、 25°C および 30°C では、それぞれ 59.16mV 、 60.15mV となる。また E_0 は測定系によって定まる定数である。ネルンスト式におけるイオン濃度 C は、厳密には活量 a で表されるべきものであるが、試料液の濃度が希薄な場合には、イオン濃度 C と活量 a はほぼ等しくなる。

したがって、電位 E の測定によりイオン濃度 C を知ることができるが、通常は、何種類かの濃度の異なる標準液を用いて、あらかじめ検量線(図4)を作成しておく、イオン電極を試料液に浸したとき発生する電位差からイオン濃度を求めることができる。

イオン電極による測定において、信頼性が高く精度のよい結果を得るためには、次に示すイオン電極の特性に留意する必要がある。

(1) 温度の影響

上記ネルンスト式に示されるように、イオン電極の電位勾配(ネルンスト係数)は、温度の関数となっており、温度が 10°C 変化するごとに、1価イオンの電位勾配は約 2mV 変化する(2価イオンでは約 1mV)。そのため、標準液によって検量線を作成して、試料液を測定する場合には、標準液と試料液の液温は等しくすることが一般に行われている。

(2) pH影響

イオン電極は、pH影響を受けやすく、電極の種類と構造によって使用可能なpH範囲が決まっている。この範囲は、測定対象のイオン濃度が低くなるにつれて、一般に狭くなる傾向がある。またサンプルのpHにより、イオン電極の応答膜が損傷を受け、電極感度が低下する場合もある。

このため電極メーカーが出している技術資料に記載されているイオン電極の使用可能なpH範囲を確認したうえで、被測定溶液のpH値をなるべく一定に保つようにして使用することが大切である。表3に測定イオンとイオン選択膜の組成を示す²⁾。

膜の種類	測定イオン	膜の組成(代表例)
ガラス膜	水素イオン (H^+)	$\text{Li}_2\text{O}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{BaO}+\text{SiO}_2$
	ナトリウムイオン (Na^+)	$\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$
	カリウムイオン (K^+)	$\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$
	リチウムイオン (Li^+)	$\text{Li}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$
固体膜	フッ化物イオン (F^-)	LaF_3
	塩化物イオン (Cl^-)	$\text{AgCl}+\text{Ag}_2\text{S}$, AgCl
	臭化物イオン (Br^-)	$\text{AgBr}+\text{Ag}_2\text{S}$, AgBr
	ヨウ化物イオン (I^-)	$\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$, AgI
	チアシアニドイオン (SCN^-)	$\text{AgSCN}+\text{Ag}_2\text{S}$
	シアニド化合物 (CN^-)	$\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$, AgI , Ag_2S
	硫化物イオン (S^{2-})	Ag_2S
	銀イオン (Ag^+)	Ag_2S
	鉛イオン (Pb^{2+})	$\text{PbS}+\text{Ag}_2\text{S}$
	カドミウムイオン (Cd^{2+})	$\text{CdS}+\text{Ag}_2\text{S}$
	銅イオン (Cu^{2+})	$\text{CuS}+\text{Ag}_2\text{S}$
水銀イオン (Hg^{2+})	$\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$	
液体膜	硫酸イオン (NO_3^-)	Ni-バソフェナントロリン/ NO_3^-
	過塩素酸イオン (ClO_4^-)	Fe-バソフェナントロリン/ ClO_4^-
	塩化物イオン (Cl^-)	ジメチルジスチアリルアンモニウム/ Cl^-
	フルオロホウ酸イオン (BF_4^-)	Ni-バソフェナントロリン/ BF_4^-
	カルシウムイオン (Ca^{2+})	ジデシルリン酸/ Ca^{2+}
	カリウムイオン (K^+)	バリノマイシン/ K^+
	アンモニウムイオン (NH_4^+)	ノナクチン/モナクチン/ NH_4^+
2価陽イオン (M^{2+})	ジテジリルリン酸/ M^{2+}	
隔膜	アンモニウムイオン (NH_4^+)	pHガラス膜 pHガラス膜 pHガラス膜 pHガラス膜 Ag ₂ S Ag ₂ S
	亜硫酸イオン (HSO_3^-)	
	重炭酸イオン (HCO_3^-)	
	亜硝酸イオン (NO_2^-)	
	シアニドイオン (CN^-)	

表3 各種イオン選択膜の組成²⁾
The composition of ion selective membrane for each ion

(3)妨害イオン

測定対象イオンの電極電位に与える共存イオンの妨害影響は、選択係数(K)によって規定される。

例えば、塩素イオン電極の場合には、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫化物イオンなどが共存していると、塩素イオン電極応答膜の構成物質である塩化銀とこれらの共存イオンとが反応して臭化銀、ヨウ化銀、硫化銀となり、塩素イオンの測定ができなくなる。

一方、ふっ素イオンや硝酸イオンに対しては、選択係数(K)が1000と非常に大きい。これは塩素イオン濃度1に対して、ふっ素イオンや硝酸イオンの濃度が1000倍までは、共存イオンとしての妨害影響を受けないことになる。

イオン電極を使用する際には、共存イオンの影響についてもメーカーの技術資料を確認しておく必要がある。

(4)その他

①攪拌影響

イオン電極を使用する際、攪拌器などによって測定溶液をかきまぜながら測定する。しかし、攪拌器の回転速度など攪拌条件が変化すると、電極電位、応答速度、定量下限の変化となって影響することがある。そこで測定の妨害とならない範囲で、なるべく速く、しかも一定の速さで攪拌しながら測定することが必要となる。

②光影響

塩化銀や臭化銀などハロゲン化銀を応答膜の構成物質とするイオン電極は、応答膜に光が当たると電極電位が変化する場合がある。これらのイオン電極を使用する場合には、直射日光が当たらない場所で測定をおこない、サンプル容器もかつ色ピーカを用いるなど、光を避けることが必要である。

4. イオン電極の実用例

4.1 発酵プロセスにおけるpH制御

発酵工業では、微生物の働きを利用して糖やアンモニアなどの原料からアミノ酸や抗生物質、パン酵母の生産、アルコール、味噌、しょうゆ、乳酸品などのさまざまな物質が生産されている。微生物を生育させる環境条件の中でも、とくにpH環境が生成物の収率に大きく影響を与える。そのため、発酵工場では、溶存酸素や酸化還元電極とともにpH計が重要なプロセス計器として利用されている。

図5にペニシリン発酵を例にpH制御が生成物の収率にどの程度の影響を与えるかを示した。

4.2 加工食品におけるpH制御

普段われわれが食べているこんにゃくは、原料であるこんにゃく芋に味付けをした後、凝固剤として、石灰乳(水酸化カルシウム)を添加して作られる。美味しいこんにゃくを作るキーポイントは、この原料と石灰乳の調合比率にある。そのため、石灰乳の添加量をpH計でもって絶えず制御する必要がある。

図6にこんにゃく製造プロセスにおけるpH制御の概略図⁹⁾を示す。

このほかに、ゆでめんや蒲鉾など加工工場では、食品の保存性を高めるため有機酸が添加されており、これらの加工食品においてもpH計が利用されている。

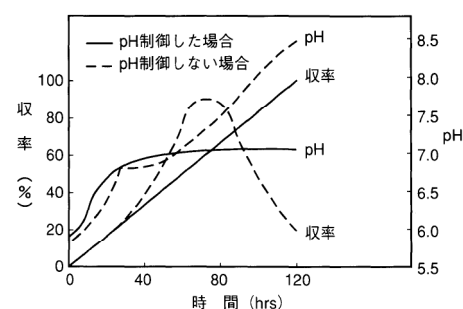


図5 ペニシリンの収率とpHとの関係⁹⁾
pH vs yield of penicillin

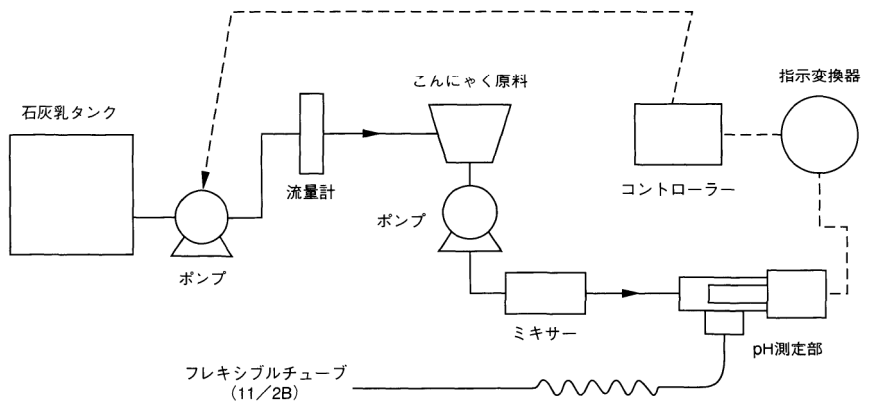


図6 こんにやく製造工程におけるpH制御例³⁾
pH control in a Konjak jelly process

4.3 食品中の塩分(ナトリウム濃度)測定

高血圧や脳卒中などのいわゆる成人病と食品中の塩分(とくにナトリウム)の摂取量の関係が注目されている。加工食品中の塩分濃度を測定する必要性からナトリウムイオン電極を用いた食塩濃度計を開発した。

従来、食品の塩分測定には、滴定法(モル法)や炎光光度法が用いられてきたが、これらの測定法は、操作に熟練を要したり、大がかりな分析装置を必要とするなどの欠点があった。

それに対し、イオン電極法は、操作も簡単で、手軽に測定でき、精度もよい。その上、計器自体が小型なためスペースもあまり要らない長所がある。

図7は加工食品中の塩分測定において、ナトリウム電極法と滴定法(図7(A))、ナトリウム電極法と炎光光度法(図7(B))でもって測定した場合の比較データ⁴⁾であるが、いずれも高い相関係数が得られ、よく一致していることがわかる。

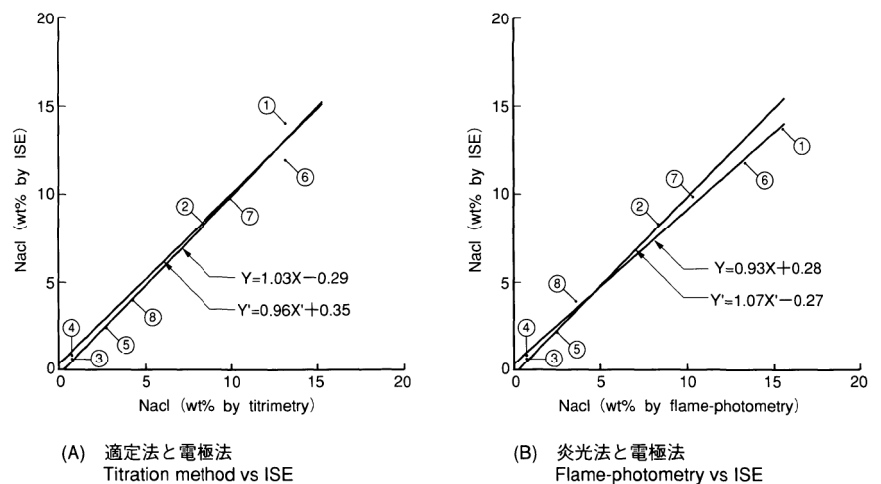


図7 異なった食品中塩分測定法の相関関係³⁾
Correlations in salinity data of various foods

- ①醤油 ②ウスターソース ③トマトジュース ④野菜ジュース
- ⑤マグロフレーク缶詰(汁) ⑥みそ ⑦たらこ ⑧トマトケチャップ

4.4 ボイラ水中のナトリウムイオン濃度の測定

火力や原子力発電所におけるボイラ水は、高温高圧条件で使用されるため、厳しい水質管理が要求される。このボイラ水の水質監視計器として、ナトリウム電極が利用されている。

ボイラ水は、加熱され、蒸気となって、発電タービンを回した後、海水によって冷やされ、復水脱塩装置を経て、再びボイラ給水として用いられる。復水脱塩装置では、イオン交換樹脂により不要なイオンが取り除かれ純水が作られる。ナトリウム計は、この復水脱塩装置出口に設置され、脱塩装置(イオン交換樹脂)のイオン交換能力の劣化を監視するために用いられる。

ナトリウム計に要求される検出感度は厳しく、火力発電などではボイラ水の管理ポイントは $5\mu\text{g/l}$ 以下であるが、通常 $1\mu\text{g/l}$ 以下レベルの試料水を計測している。図8にナトリウム計の構成例⁹⁾を示す。

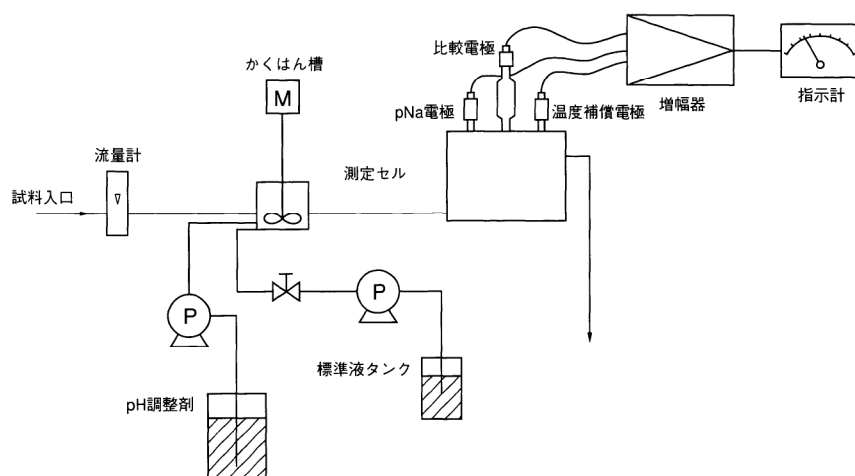


図8 ナトリウム計の構成例⁹⁾
Schematic of Na⁺ meter

4.5 工場排水中のイオン電極の実用例

フッ素イオンモニタは、ふっ素イオン電極を利用して、メッキ工業などの工場排水の監視や、製鉄工業やアルミ精錬などにおけるふっ化水素ガスなどの連続測定に使用されている。

ふっ素イオンモニタは、試料水を定量ポンプでサンプリング槽から吸引して、測定セルの手前で、アルミや鉄などの錯体形成を防ぐためにpH調製液(緩衝液)と混合した後、ふっ素イオン電極で連続モニタする。長期間の連続運転により配管や測定セルやイオン電極などが汚れた場合には、洗浄液(約1規定の塩酸)で洗浄操作を行なうが、フッ素イオンモニタでは、洗浄操作から校正、測定などはすべて分析装置が自動で行なう。図9にフッ素イオン自動測定装置FLIA-101とフローシートを示す。

イオン電極を利用した自動分析装置は、シンプルな測定フローで、測定対象イオンを連続測定できるため、広く実用化されている。イオン電極による自動分析装置としては、フッ素イオンモニタのほか、自動アンモニウムイオン測定装置AMNA-101、およびAMNA-103を製品化している。

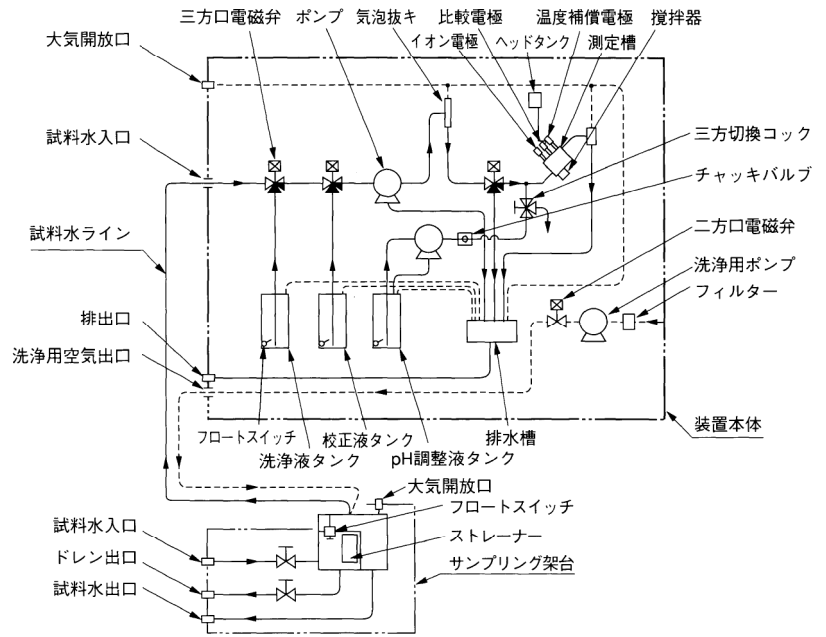
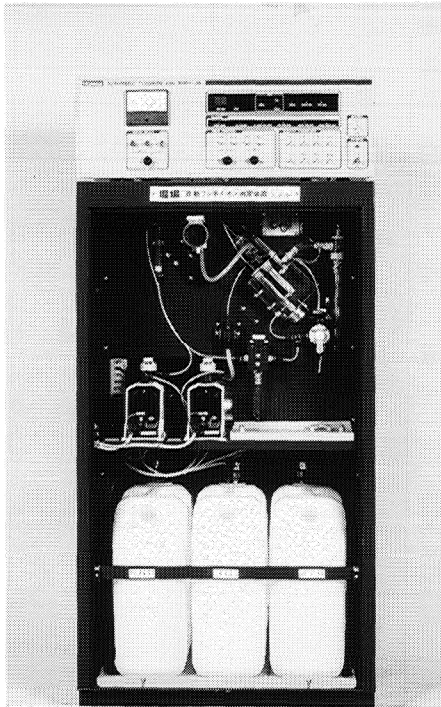


図9 フッ素イオン自動測定装置 FLIA-101とフローシート
Schematic of Automatic Fluorine Ion Monitoring System (FLA-101)

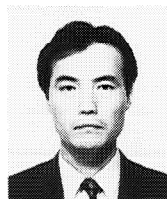
5. おわりに

イオン電極法は、JISにも採用されており、重要な分析技術の一つとして確立されており、さまざまな分野において利用されている。

最近では、酵素固定化技術を基盤とする酵素センサやバイオセンサなども開発され、イオン電極も新しい研究開発段階を迎えつつある。しかし発酵プロセスの計測に酵素センサなどが適用されている例もあるが、耐久性や寿命など解決すべき課題も残されている。イオン電極は、簡便性、迅速性、連続測定が可能など優れており、今後は電極の特性を十分把握したうえで利用することにより、環境、医療、食品分野などで幅広い分野で利用範囲が拡大するものと期待している。

参考文献

- 1) 武市伸二, “最新センサ技術” エレクトロニクス, Vol.35, No.6, p105-110(1990).
- 2) JIS K 0122-1981 イオン電極通則.
- 3) 足利一彦, “食品分野におけるイオンセンサの利用”, 食品と科学, No.7, p93-97(1989).
- 4) 青海隆, 宮崎毅, “複合形ナトリウムイオン応答ガラス電極の試作とそれを用いた食品中の食塩の測定”, 電気化学および工業物理化学, Vol.49, No.10, p.657-659(1981).
- 5) “分析機器の手引(第4版)”, 日本分析機器工業会(1992), p159.



足利 一彦
Kazuhiko Ashikaga

環境工業計測開発部 主任
1977年入社
水質分析計の開発設計に従事

活性汚泥槽用溶存酸素計(WAXA-100)

—溶存酸素ではかる—

WAXA-100 Dissolved Oxygen Monitoring System for Activated Sludge Process

—Measure with Dissolved Oxygen—

秋山重之・松本博夫

Shigeyuki Akiyama, Hiroo Matsumoto

【要旨】

下水処理場では微生物による活性汚泥処理が行われており、種々の方式のばっ気槽が使われている。効率よくかつ安定な污水処理をするためには、ばっ気槽の污水中に溶け込んでいる酸素(溶存酸素)量の最適な制御が必要となる。当社では、厳しい環境条件下でも連続かつ安定に計測できる、活性汚泥槽用溶存酸素計WAXA-100シリーズを販売している。本稿では、WAXA-100の測定原理、仕様、応用例、特に、さまざまな固形浮遊物が混じった污水を連続的に測定するために工夫した点を中心に紹介する。

Abstract

Various types of aerators are used in sewage treatment plants where the activated sludge process is applied. Optimal control of the dissolved oxygen (DO) is essential to maintaining the efficiency and stability of the process. An extra-durable WAXA-100 system that can perform continuous monitoring of DO under the severe conditions of the activated sludge process has been developed. This paper discusses the principle of operation, specifications, and features of this system designed especially for continuous DO measurement in sewage water containing various suspended solids along with examples of practical applications.

1. はじめに

各種産業の製造現場では工程の自動監視や運転制御に用いる溶存酸素(Dissolved Oxygen: DO)の測定は、pHおよび電気伝導率とならんで重要な水質管理項目の一つである。これは、水溶液中に溶解している酸素ガスがもつ“酸化力”の指標の一つである溶存酸素濃度を測定することが重視されているからである。

環境水にあってはDOは水中生物の生存と深いかわり合いがあり、生物活性の一つの指標となっている。また高温を扱うプロセスでは、容器や器材の腐食性の一大要素であり、発酵槽や各種反応系を扱う化学工場では、製品の品質や組成を左右する重要な要因とされている。さらに超LSIを生産する工程では洗浄用として多量に使用する超純水は、シリコンウエハの表面酸化を防ぐために、溶存酸素濃度を数ppb以下に管理している。

図1に各種の産業分野で管理すべき溶存酸素濃度と当社の溶存酸素計の製品群を示す。

DO濃度	各産業分野	製品名
μg/l	1	ボイラ缶水 OXBA-1000 (ボイラ水用溶存酸素計)
	10	超純水Siウエハ洗浄用 OXBA-1000
	100	膜モジュール装置 ボイラ供給水 α-900 DO (工業用溶存酸素計)
mg/l	1	下水処理場ばっ気槽 養魚・真珠養殖用 WAXA-100 (工業用溶存酸素計) OM-10 (ハンディタイプDOチェッカ)
	10	環境用水質モニタ 河川・湖沼用DOチェッカ ラボ用DO計 WARA-51, 25 (水質自動監視装置) OM-10 (ハンディタイプDOチェッカ) U-10 (水質チェッカ)
	100	

図1 各種用途における溶存酸素の濃度と当社の溶存酸素計
Typical DO levels in various applications and Horiba's DO meters



図2 WAXA-100センサプローブ
Sensing probes of WAXA-100

溶存酸素計には、隔膜式ポーラログラフ法およびガルバニセル法を原理とする電気化学センサが用いられている。

ここでは隔膜ガルバニセル法を用いた溶存酸素計WAXA-100¹⁾の原理と厳しい環境条件下での応用例として、下水処理場の活性汚泥処理槽のDO制御を用いた運転管理を紹介する。

2. WAXA-100の測定原理と測定システム

2.1 WAXA-100の特長と用途

図2にWAXA-100のセンサプローブを示す²⁾。最大の特長は、DOセンサの隔膜の張力の均等性と安定性と、センサがディスポーザブルタイプ(プラグイン方式)であること。これにより計器の保守が簡素化され、また故障時の診断と修理が容易なため広い産業分野の現場や研究室で手軽に使うことができる。

図3は各産業分野に使用される工業用溶存酸素計WAXA-100の代表的なシステムを示す。WAXA-100システムは、省力化、省エネルギー化、安全管理、公害防止などに使われており、計測データは濃度測定、監視用および制御用として用いられる。

2.2 測定原理とセンサの構造

(1) 隔膜式ガルバニセル法の原理

隔膜式ガルバニセル法のセンサは、ふっ素樹脂フィルム(FEP)製の気体透過膜で仕切られたアルカリ性電解液中に、卑金属(鉛)から成るアノードと、隔膜に密着させた貴金属(銀)から成るカソードを設け、ガルバニ電池を形成するようにしている。試料水中の溶存酸素は、FEP膜を透過しカソード表面に到達する。各電極では次のような電気化学反応を起こす。

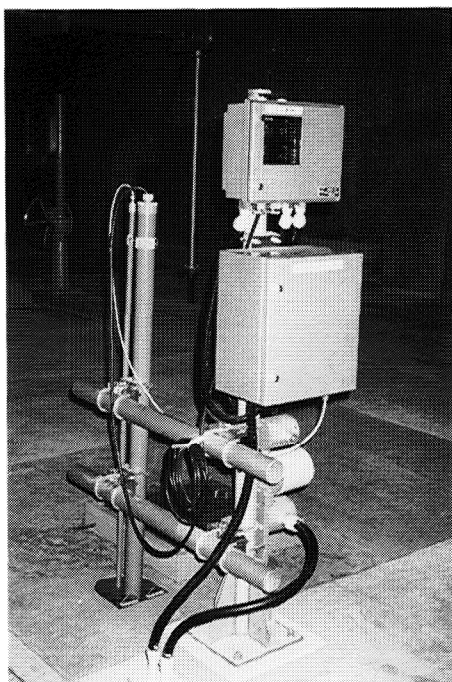
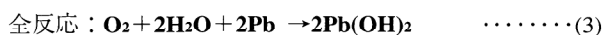
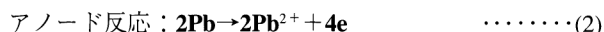
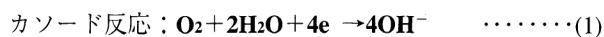


図3 WAXA-100の測定システムの設置例
Field installation of the WAXA-100 system



カソードでは酸素が還元され、アノードでは鉛が酸化されアルカリ性電解液中にイオンとなって溶出する、このとき両極間に接続した外部負荷に電流が流れる。この電流値は試料水中の酸素分圧に比例し、これを測定することにより溶存酸素濃度を知ることができる。

なお、隔膜を透過する酸素量および試料水中の飽和酸素量は温度によって変化するため、同時に試料温度を測定してマイコンによって補正演算を行う。また、試料水流量が少ないと隔膜表面に濃度勾配ができるため、一定以上の流速を必要とする。

(2) センサの構造

図4に本ガルバニセル法のセンサの断面を示す。

一般に隔膜センサの特性はFEP酸素透過隔膜の安定な保持方法により左右される。この隔膜は通常10～50μmの薄膜で、試料水流体とアルカリ性電解液およびカソード電極面と安定な接触を保つように構成されている。このため、環境温度の変化、隔膜表面への異物の付着、試料水の圧力および流速変化などあらゆる環境条件下でも長期間安定に測定ができる。一般に、感度変化、温度影響、応答遅れ、指示のふらつきなどの現象が発生する場合は、隔膜の張力保持が異常になっている場合が多い。

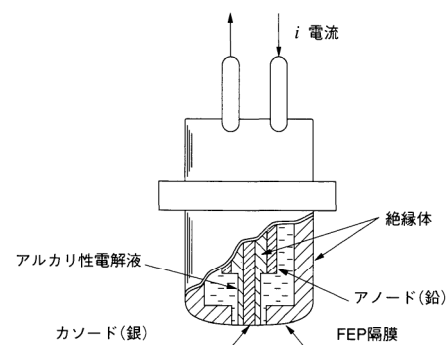


図4 ガルバニセル法のセンサ構造
Construction of the galvanic cell sensor

2.3 WAXA-100の測定システム

(1) システム構成

図3に示した溶存酸素計WAXA-100では、DOセンサーはセンサホルダの先端部に設置し水中に浸漬して使用する。操作部および制御部は陸上のポールに固定して設置する。制御部にはエアジェット洗浄用ポンプおよびタイムシーケンサーを内蔵している。

(2) 仕様

主な仕様を表1に示す。操作部本体、洗浄器ユニットは防滴構造で屋外に設置できるようになっている。下水処理場では0～5/20mg/ℓの濃度範囲が一般的に使われる。

測定原理	: 隔膜ガルバニ電池式
測定範囲	: 0～5/20mg/ℓ
試料条件	: 温度0～40℃、圧力0～0.1Mp、 流速15～25cm/s以上
再現性	: ±2%FS (同一温度条件)
安定性	: ±2%FS/day以内
応答性	: 90%応答60秒以内
表示	: O ₂ 濃度、温度、警報
電極再生	: 電極交換方式
外部出力	: O ₂ 濃度DC 4～20mA、警報出力 (上・下限) レンジ出力
外部入力	: O ₂ 濃度出力ホールド信号
周囲条件	: 温度-5～45℃ 湿度85%RH
電源	: AC100V±10V 50/60Hz
機能	: 自動温度補償、大気校正、自動レンジ切替、自動塩分補正、 自動ゼロ・スパン機能
洗浄器	: エアジェットによる洗浄

表1 WAXA-100の主な仕様
Basic specifications of WAXA-100

(3) 各部の機能

- ① センサプローブ：使用にあたっては、浸漬形、流通形または簡易ホルダなど専用ホルダを用いる。プローブ本体は温度検出器、DOセンサ、固定キャップから構成されている。DOセンサは、センサ部の交換が容易なディスポーザブルタイプとしている。
- ② センサホルダ：活性汚泥処理槽の構造により二種類がある。流速の大きなばっ気槽ではセンサプローブを垂直に浸漬して用いる浸漬形を、また、流速の少ない全面ばっ気槽では水平に固定したプローブを巻き上げる方式を用いる。図5に構造図を示す。
- ③ 洗浄器ユニット：内蔵ポンプを用いて0.2~0.3MPaの圧縮空気をノズルから隔膜センサ部膜面に吹きつけて、スライム汚泥などの付着物を定期的に除去するエアジェット方式を用いている。
- ④ 操作部：検出プローブからの酸素濃度と温度の各信号を増幅し、酸素濃度および温度の表示をする。また各設定条件のモード表示および濃度レンジ、アラームなども表示する。さらに操作に必要なモード選択スイッチ、数値設定スイッチおよびレンジ選択スイッチ類が配置されている。

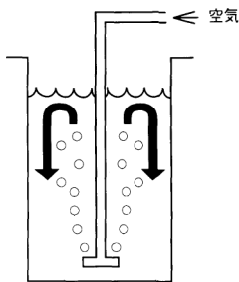
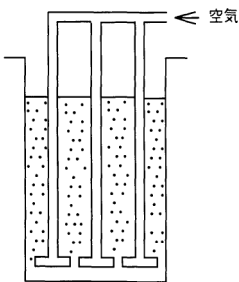
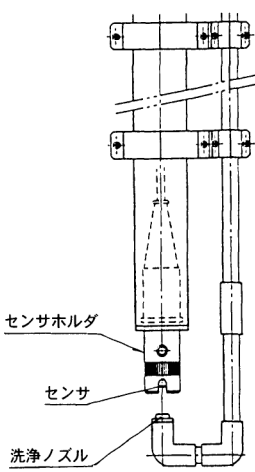
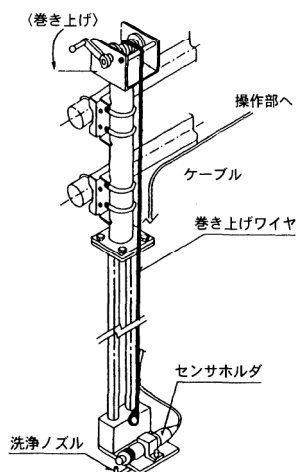
使用例	T 下水処理場	N 下水処理場
項目 ばっ気方式の種類と特徴	旋回流方式  流速がはやい 気泡が大きい ごみが多い	全面ばっ気方式  流速が極めて小さい (下からの対流程度) 気泡が極めて小さい ごみは比較的少ない
センサホルダの種類	垂直形 	水平形 

図5 センサホルダの選択と使用例
Selection of sensor holders and their applications

(4) 特性

図6に本機の基本性能データを示す。基本性能は、ほとんどセンサ自体の特性に依存するところが多い。この他、高精度な計測が必要となるプロセス制御用とするために、低濃度レンジ、応答特性、温度補償精度および耐環境性を向上させた。

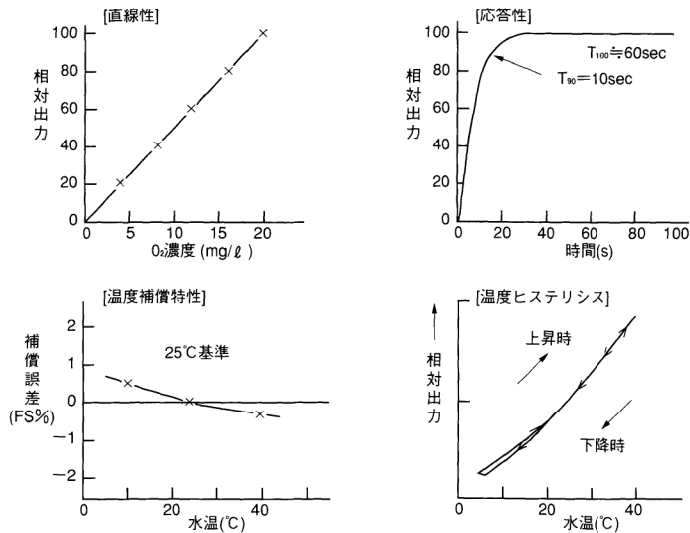


図6 WAXA-100測定システムの特徴データ
Technical datas of WAXA-100

(5) プロセス制御のための機能

制御機器への接続を容易に行うために次のような機能をもっている。

- ①表示 O₂濃度 デジタル3桁(最小分解能0.001ppmO₂)
温度 デジタル3桁(最小分解能0.1℃)
警報 下限警報, 上限警報, バッテリーアラーム, 校正不能
- ②外部出力 O₂濃度(標準) DC4~20mA(絶縁出力・最大負荷抵抗500Ω)
警報出力 上限警報, 下限警報
(無電圧a,b接点 接点容量AC115V, 0.2A)
レンジ出力 (無電圧a接点 接点容量AC115V, 0.2A)
- ③外部入力 O₂濃度出力ホールド信号(容量DC15V 50mA以上)
- ④機能 自動温度補償
大気校正機能
自動ゼロ・スパン機能(手動ボタン操作)
自動塩分濃度補正機能

3. 下水道処理設備への溶存酸素計の適用例

水質汚濁のない、快適で水を自由に使用できる便利な生活を支えているのが下水道設備である。F市では水資源対策として、節水型都市を目指しており下水処理水を再利用する中水道設備を併せて設置している。図7は、下水処理場のしくみ³⁾を示したものである。下水処理工程の中核となる曝気槽には、当社の溶存酸素計WAXA-100システムが稼働しており、中央操作室で行う自動制御運転として使われている。

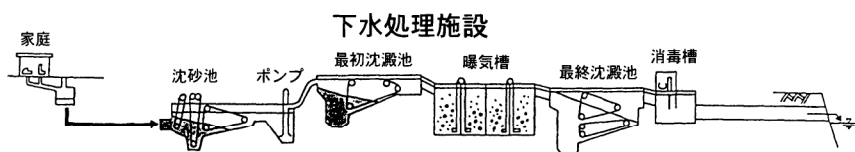


図7 下水処理のしくみ³⁾
Schematic of sewage treatment process

3.1 活性汚泥処理槽

活性汚泥処理槽は、ばっ気槽またはエアレーションタンクといわれる。ここでは、汚濁水中の有機成分を栄養源として繁殖する微生物(活性汚泥)を浮遊させ、ばっ気と攪拌することにより有機物を分解して炭酸ガス、アンモニア、亜硝酸、硝酸などに変える。エアレーションタンク内混合液の活性汚泥浮遊物をMLSS(Mixed Liquor Suspended Solid)と言ひ、その濃度は3,000~6,000mg/ℓである。ばっ気処理後は沈降性の良い活性汚泥と処理水に分離しやすくなる。

3.2 センサホルダの選択

ばっ気槽に使用するセンサホルダは、ばっ気処理方式により試料水の性状が異なるため、それぞれに適した構造のものを選ぶ必要がある。図5は垂直形と水平形の二方式について、当社がフィールドでの稼働実績から経験的に改良し完成させたものである。流速の大きいばっ気槽では、繊維状異物の巻き付きのため形状や構造のより簡単な垂直形センサホルダが適している。また、流れの極めて少ない全面ばっ気槽には、応答膜面に気泡が付着しない水平形センサホルダが適している。

3.3 DO制御とセンサ信号のパターン認識

下水処理場の活性汚泥処理槽の電力消費量の大半がエアレーション用ブローアの電力量であることから、ブローアの送風量を調整してDOの制御を行うことは重要である。

DO計は、沈澱池で原水中の懸濁浮遊物を沈殿除去した後の原水の導入口付近のばっ気槽内に設置することが多い。ここでは汚濁水による酸素消費量が多く活性汚泥の活動が最も活発でDO値も低い。

(1) DO制御の例

通常DO計からの濃度信号は、4~20mAで伝送され中央操作室の監視制御装置に入力し、フィードバック制御により自動的にブローアの回転数制御や運転台数の増減を行う等、送風量の調節を行う。

図8は、全面ばっ気方式におけるDO値のトレンドグラフを示す。DO濃度管理値は、0.6mg/ℓに設定しており、DO値の変動幅として 0.5 ± 0.15 mg/ℓ以内で安定した管理が行われている。

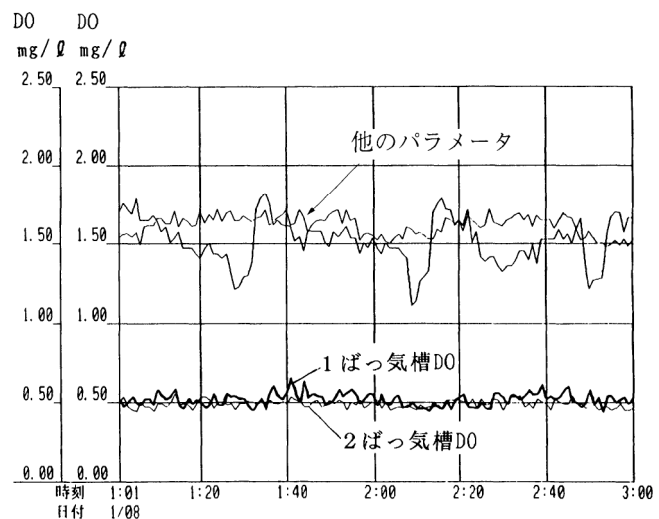


図8 下水処理場における溶存酸素の実測例
Examples of DO measurements in sewage disposal plants

(2) センサ信号のパターン認識

隔膜DOセンサの応答速度は T_{90} にて、10秒以内である。ばっ気槽に浸漬して用いるため流通形に見られるサンプリング系の遅れはなく、図8のトレンドグラフの指示変動は、活性汚泥処理水中の溶存酸素の濃度変化を示していると判断できる。同一系統2槽間のDO指示はそれぞれ類似の変動サイクルを示している。

DOセンサの応答性から実装における指示変動の形態をパターン化することでセンサ特性の自己診断、保守時期の決定や活性汚泥処理工程の制御の適否の診断データが得られる。図9に当社がフィールドで経験した典型例を示す。それぞれの指示変動のパターンは、①センサの特性に起因するもの、②センサホルダなど周辺技術に起因するもの、③工程の動きに起因するものに大別できる。

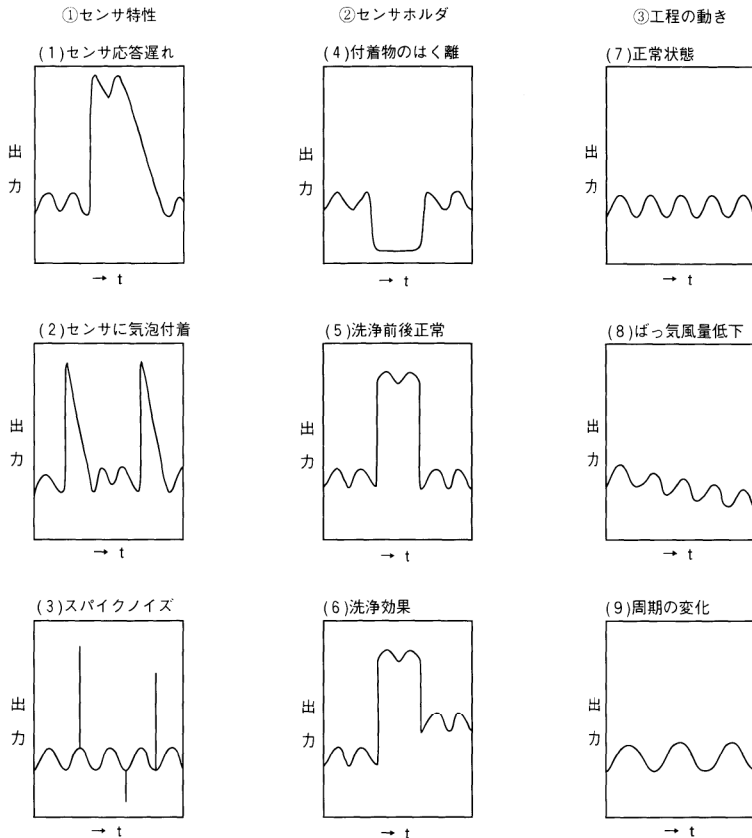


図9 センサからの出力信号パターン
Output trend under various conditions of operation

DOセンサを用いた活性汚泥処理工程のオンライン計測の高精度化は、DOセンサおよびセンサホルダを含む周辺技術に依存するところが少なくない。これらのDOセンサの指示変動パターンを分類、規格化し監視制御装置にデータベースとして蓄積し、日常の運転データと比較照合することでセンサの異常の早期発見、故障の診断などDO計の保守点検における自己診断情報を提供する。

4. まとめ

下水処理施設の一層の省エネルギー化、省力化運転が要求される昨今、現場で使用される化学センサの役割もますます重要となっている。隔膜DOセンサで活性汚泥処理工程に組込むときの問題点と対策を述べた。今回F市下水処理場のご協力により、フィールドでの計画的な点検作業を実施することで、センサ寿命を

一ヵ年以上安定に使用できる目標を実現できた。

ここに紹介したDOセンサ技術が活性汚泥処理槽の運転管理に役立てば幸いである。

参考文献

- 1) 秋山重之, 計装,27,8(1984).
- 2) 堀場製作所製品カタログ 溶存酸素計WAXA-100.
- 3) 福岡市中部下水処理場現場カタログ.



秋山 重之
Shigeyuki Akiyama

環境・工業計測開発部 副部長
1967年入社
環境用・工業用各種分析装置の
開発に従事



松本 博夫
Hiroo Matsumoto

環境・工業計測開発部 係長
1970年入社
水質分析計の設計に従事

ジルコニア式酸素計
—固体電解質ではかる—

Zirconia Oxygen Analyzer
—Measure with Solid State Electrolyte—

衣斐 寛之
Hiroyuki Ebi

【要旨】

省エネルギーや大気汚染低減のための燃焼管理用として、また自動車エンジンの空燃比測定用に使われているジルコニア式酸素計について述べる。安定化ジルコニア(STABILIZED ZIRCONIA)は古くから酸素伝導性を示す物質として知られており、燃料電池(FUEL CELL)や酸素センサとして使用されている。ジルコニア式酸素計には、濃淡電池方式と、酸素ポンプを利用した電流方式がある。この二者の原理・特長について述べ、さらに各々の方式を使用した当社の製品を紹介する。また実際に工業用や自動車用での使用例をあげる。

Abstract

This paper describes a zirconia oxygen analyzer, which is used for combustion control to save energy and reduce air pollution. Zirconia sensors are also used for air-to-fuel ratio measurement in automotive engines. Stabilized zirconia is a well-known high oxygen ion conductor and is used in fuel cells and oxygen sensors. The zirconia oxygen analyzer employs two methods: the concentration cell method and the current method, which uses an oxygen pump. This paper discusses these methods and their features and introduces products using each method, and industrial applications.

1. はじめに

今日までさまざまなイオン種を透過させる固体電解質が発見されている。これらの特定のイオン伝導性を示す固体電解質を用いたガスセンサは、選択性が良いという面で非常に優れている。これらのセンサとしては、ジルコニアを用いた酸素センサや、ナシコンを用いた二酸化炭素²⁾、NO_x、SO_x³⁾センサなどが知られている。しかし実際に大量に使用されているのは、アメリカで最初に実用化され、最近では自動車搭載用、鉄鋼用などに広く使われているジルコニア式酸素計である。当社では燃焼管理用、環境測定用、自動車排ガス測定用に適した各種のジルコニア式酸素計を販売している。以下にこれらの酸素計の原理、および特長について述べる。

2. 酸素計の原理

酸素濃度測定はさまざまな方式のものがさまざまな分野で使用されており，用途に応じた方式が選択されている．当社で販売している酸素計の種類と特長を表1に示す．このうちジルコニアを用いたものには濃淡電池式と電流式がある．

	ガルバニ電池式	ジルコニア式		磁気圧力式
		濃淡電池式	限界電流式	
原理	隔膜を通して電解液に入る酸素による還元電流を測定する．	ジルコニアの両側の酸素濃度差により生じた起電力を検出する．	酸素ポンプにより排出される拡散律速電流を測定する．	酸素の常磁性を利用し磁場中で酸素と他ガスの圧力差を検出する．
特徴	測定範囲 0～25% 応答時間 数十秒 出力 リニア 寿命 約6カ月 センサ温度 常温 サンプリング 要(MEXA)	0～25% 1～15秒 対数 長寿命 400℃以上 不要 直挿式	0～100% 0.2～15秒 リニア 長寿命 400℃以上 不要 xp-120のみ要	0～100% 数秒 リニア 長寿命 常温 要
主な用途とセンサ搭載製品(堀場製品対応機種)	<ul style="list-style-type: none"> 酸欠監視用分析計 ポータブル酸素計 自動車排ガス分析計(MEXA-GE) 溶存酸素計(OXBA-1000)(OM-12, 14) 	<ul style="list-style-type: none"> 工業用(WC 3000)ボイラ, 焼却炉, 熔融炉, キルン 	<ul style="list-style-type: none"> 工業用 燃焼管理用分析計(XP-110)ポータブル酸素計(XP-120) 自動車用 排気ガス, エンジン制御, A/F測定(MEXA-110 λ) 	<ul style="list-style-type: none"> 工業用(ENDAシリーズ)(MPA-510) 防爆用(MPA-31)

表1 酸素計の種類と特徴
Types and features of various oxygen analyzer

純粋なジルコニアは常温では単斜晶，1100℃で正方晶，2370℃で立方晶となるが，単斜-正方晶の変態時には体積膨張，収縮のヒステリシスを示す．このため破壊がおき使用できない．しかしジルコニアよりもイオン半径の大きなCaやYの酸化物であるCaO，Y₂O₃などを添加すると立方晶が低温まで安定になり，安定化ジルコニアが得られる．

イットリアを添加した場合は，Y³⁺がZr⁴⁺におきかわる．このとき電気的中性を保つために酸素イオン空孔が形成されることになる．この酸素イオン空孔を介してO²⁻が移動するため，安定化ジルコニアは酸素イオン伝導性をしめす．高温にするほどイオンは動きやすくなるため，センサとして使用するには300～400℃以上にする必要がある．このような安定化ジルコニアに白金等の電極を付けたものの両端に酸素濃度差があると，次のネルンストの式で示される起電力を発生する(図1，2)．

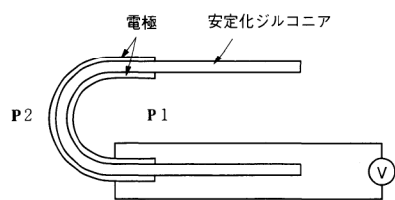


図1 濃淡電池式センサ
Schematic diagram of concentration cell

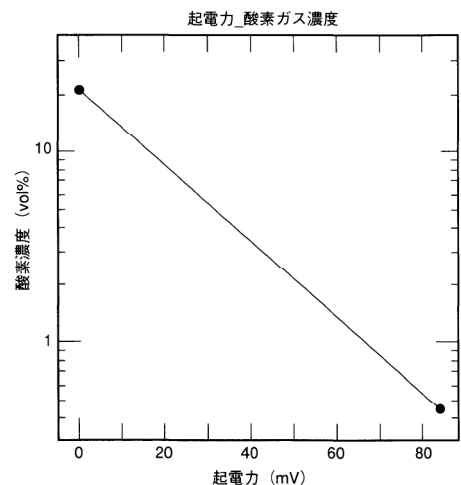


図2 濃淡電池式センサの出力特性
Output characteristic of concentration cell

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots\dots(1)$$

E:起電力 F:ファラデー定数 R:ガス定数
T:温度 P₁:測定ガス中酸素濃度 P₂:参照ガス中酸素濃度

この方式のものは濃淡電池式と呼ばれ、上式からわかるように濃度差が大きくなるほど起電力が大きくなり、正確さが増す。

逆に両電極に電圧を加えると酸素は酸素イオンとなり安定化ジルコニアを通過し他端に達し酸素ガスとして排出される。これは酸素ポンプと呼ばれている(図3)。この機能を利用した方式に電流式酸素計がある。当社の電流式センサは図4のように2個の空洞を持ち、ヒータとセルが一体になっている。参照用の空洞には空気が入っており、参照用空洞と測定ガス空洞の電位差を測定するために使われる。小孔が設けられたジルコニア板はポンプセルとして働き、常に測定側空洞と参照側空洞の電位が一定になるように働く。

測定ガスが酸素雰囲気の場合は、酸素分子はガス拡散孔を通過し拡散室に入る。この中に入った酸素は拡散室からセル外部へ酸素ポンプにより運び出され、運ばれた酸素の量はポンプセルの電流値に比例する。測定ガスが還元性の場合は、可燃物はガス拡散孔を通り拡散室に入り、内部の電極部で測定ガス側から酸素ポンプ効果により運ばれてきた酸素により燃焼する。このときポンプセルには酸素が測定ガス側より測定空洞へ流れる向きに電圧がかかり、酸素は測定ガス中の二酸化炭素、水分の分解により供給される。このようにポンプセルを流れる電流は、可燃物を完全燃焼させるのに必要な酸素量に比例する。拡散室内の酸素濃度はほぼゼロに保たれ、可燃物は水素と一酸化炭素とすると、酸素雰囲気、可燃物雰囲気のポンプ電流はおのおの次のように表せる。

$$I_o = \frac{4FD_oSP}{RT\ell} X_o \quad \dots\dots(2)$$

$$I_{com} = \frac{2FSP}{RT\ell} (D_{co}X_{co} + D_HX_H) \quad \dots\dots(3)$$

I _o : 酸素による電流	T: 温度
I _{com} : 可燃物による電流	D _o : 酸素の拡散係数
F: ファラデー定数	D _{co} : 一酸化炭素の拡散係数
R: ガス定数	D _H : 水素の拡散係数
ℓ: ガス拡散孔の長さ	X _o : 酸素濃度
S: ガス拡散孔の断面積	X _{co} : 一酸化炭素濃度
P: 圧力	X _H : 水素濃度

この電流値を測定すればセンサ周囲の酸素濃度値が測定できる。この方式では酸素濃度がゼロの場合は電流がゼロであり、酸素の高濃度側は大気中の酸素ガスを用いることができるため、校正ガスを必要としない。可燃物側は水素や一酸化炭素などが拡散孔を通して入り込むが、拡散係数が各ガスで異なるため、感度に差がでる。たとえば、同じ濃度の一酸化炭素は酸素とほぼ同じ拡散係数のため感度は約1/2となり、一方水素は同じ濃度の酸素の約2.2倍の感度がある。

ジルコニアセンサは、電池式、電流式ともに高温の電極付近で可燃性ガスが酸

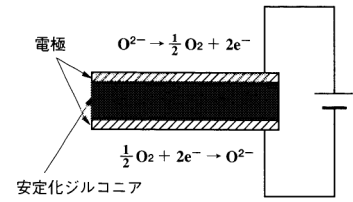


図3 ポンプ作用
Schematic diagram of pumping cell

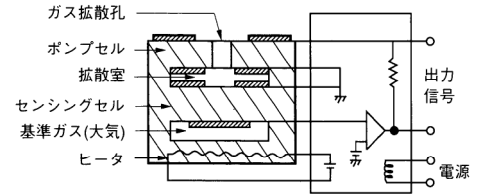


図4 電流式センサ
Schematic configuration of current mode sensor

化されるために、それに費やされる酸素量分が誤差となる。このような誤差は、低温で濃度測定する磁気式にはない。しかし、排気ガス中の酸素濃度から空気と燃料の比を求めるような場合には、排気ガス中の未燃物が完全燃焼することが必要であり、ジルコニア式酸素計がこの用途には適している。

3. ジルコニア酸素センサ

表1に示したように掘場のジルコニア式酸素計は濃淡電池式のWC3000(図5)と限界電流式のXPシリーズ(図6)、MEXA-110λ(図7)がある。ジルコニアは温度の高い状態で使用するため、高温度のボイラや炉に直接挿入することができ、ダストの多い雰囲気ではサンプリング方式を採用すると配管が詰まる、などの問題が多い場所でも容易に使用できる。



図5 濃淡式ジルコニア酸素計 WC 3000
Oxygen analyzer WC 3000

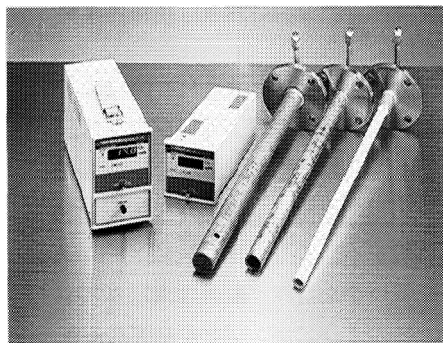


図6 電流式酸素計 XPシリーズ
Current mode oxygen analyzer XP series

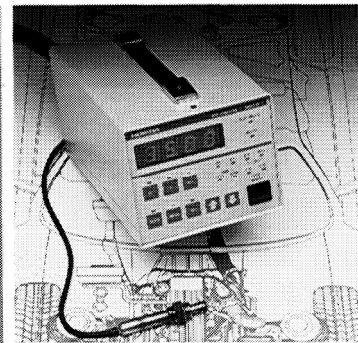


図7 直挿型空燃比計 MEXA-110λ
Air-to-fuel analyzer MEXA-110λ

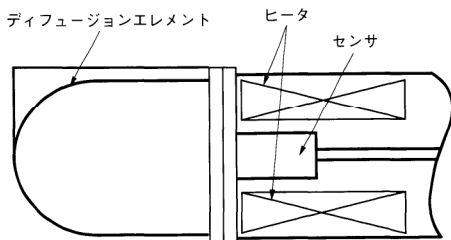


図8 WC 3000のセンサプローブの内部構造
Schematic structure of WC 3000 probe

3.1 濃淡電池式

WC 3000は、従来販売されていた酸素計よりも過酷な条件での使用に耐えられるように開発された、ヘビーデューティ仕様の酸素計である。さらにメンテナンスの面では、セルやヒータの交換が容易にできる構造であり、分析計の保守に関わる時間を従来品より短くする事が可能である。

WC 3000のセルはディスク状の安定化ジルコニアの両面に白金電極をつけたものである(図8)。白金電極は、ガス応答速度、センサ寿命に影響を与えるため、適切な条件でジルコニアに取りつけられている。また、センサ部は金属パイプと気密封着され、センサの測定ガス側電極は金属パイプと電気的に接続している。このセルユニットをヒータに挿入し加熱している。参照側電極は、プローブの内部でリードとセル表面で接触している。なお参照ガスは計装空気を用いることが多い。セルの外側には、ダストからセンサを保護するディフュージョンエレメントが取り付けられている。さらに、還元雰囲気になるとセンサに電圧を印可して、酸素ポンプ機能により測定ガス側に酸素を送り、電極表面を還元性から酸素雰囲気にしセンサ劣化を防ぐ機能がある。プローブの材質は耐食性に優れたSUS316Lを使用している。校正ガスチューブは、プローブ内部を通るためフランジ部の温度の低い部分での腐食性ガスによる折れはない。セル、ヒータ、熱電対は、ユーザが交換できるような構造になっている。受信機部は、対話型操作になっており、温度異常、誤接続、校正異常などを自己診断して、アラーム表示するなど異常状態が容易に判明できるようになっている。

3.2 電流式

XP-110はWC3000より小規模なボイラや炉に簡単な工事で設置可能な酸素計である。XP-120はサンプリングポンプ、センサを同じケースに内蔵したポータブルタイプである。この電流式センサは酸素だけでなく、還元領域での不足酸素も測定できることを特長としている。またセンサが小型でヒータと一体型となっているため、暖気時間は3分と短いことも特長の一つである。工業用酸素計の仕様を表2に、センサの温度影響と圧力影響の代表的な例を図9、図10に示す。

型 式	WC 3000	XP-110	XP-120
測定レンジ 0.2%	0～5, 0～10, 0～25	0～5, 0～10, 0～25, -15～25	0～5, 0～10, 0～25, -15～25
再現性	±0.5%FS	±1%FS	±1%FS
出力	DC 4～20mA DC 0～20mA絶縁	DC 0～20mA 非絶縁	DC 0～20mA 非絶縁
応答速度	約15秒(90%応答) 校正ガスにて	15秒(90%応答)	10秒(90%応答)
暖機時間	約30分	約3分	約3分
供給電源	AC100V±10V 50/60Hz	AC100V±10V 50/60Hz	AC100V±10V 50/60Hz
重量	約25kg	本体約2.5kg	約3.7kg
測定ガス条件	測定ガス温度 10～700℃	SOx 500ppm以下 ダスト500mg/Nm ³ 以下 ガス温度600℃以下	SOx 500ppm以下 ダスト500mg/Nm ³ 以下 ガス温度600℃以下

表2 工業用酸素計の仕様
Specifications of industrial oxygen analyzers

可燃物測定で注意することは、可燃物の種類や共存ガスの種類により拡散係数が異なり、感度に差がでることである。調整は、CO 9%, H₂ 7%, CO₂ 7%, N₂ バランスの混合ガスで行うが、これより大きくずれる組成の場合は、測定値に誤差が生じる。このため可燃物側で正確さを必要とする場合は測定の対象とするガス組成で感度合わせをする事が必要である。

MEXA-110 λ は限界電流式でありXPシリーズと同様の原理であるが、自動車の排気管に直接取り付けられ、63%応答は350msであり高速応答タイプである。このセンサは拡散孔は穴ではなく、多孔質物質でできている。出力は酸素濃度の他、空燃比¹⁾、空気過剰率²⁾に切り変えることができる。

4. ジルコニア式酸素計使用例

WC 3000は発電所、ボイラのほか、ゴミ焼却炉、下水汚泥溶融炉、セメントキルン、ガラス溶融炉、その他改質炉などで使用されている。耐久性に優れていることにより鉍石焼却炉などの高SO_x雰囲気でも使用されている。これらの現場での使用目的は過剰空気を抑えることによる燃料の節約や燃焼の管理による製品の品質管理、さらには大気汚染監視などである。ほとんどの場合、プローブをそのまま挿入するが、石炭専焼のような金属の摩耗が激しいところでは保護管を取り付けている。また、温度が700℃以上になる場合でダストが少ない場合は、イジェクタでサンプルガスを吸引し測定する。直接測定する場合は、水冷管でプローブを冷却して測定点に挿入する。

他の応用例では空気中の酸素を測定することで水分を測定することができる。この原理を用いて粉体の乾燥、製紙工場の抄紙機密閉フードドライヤー、など乾

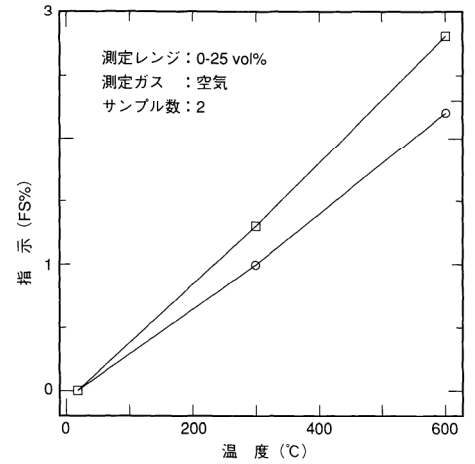


図9 XP用センサの温度特性
Temperature dependence of XP sensors

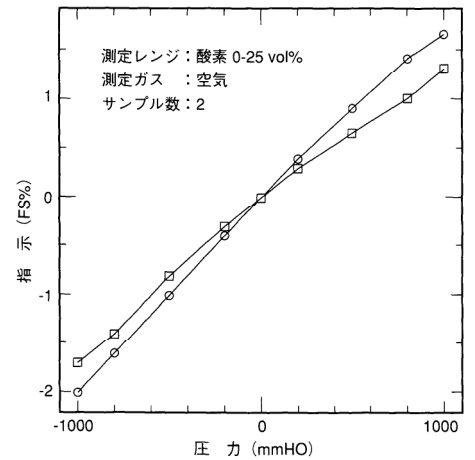


図10 XP用センサの圧力影響
Pressure dependence of XP sensors

- 1) 空燃比(air fuel ratio:A/F)
ガソリンエンジンなどの燃焼機関において、吸入した助燃空気と燃料の重量比
- 2) 空気過剰率(air excess ratio: λ)
化学量論的A/F値(理論空燃比)に対する実際のA/F値の比率

乾燥機出口空気の湿度を測定し、送風空気を調整する事で燃料を節約している。

XP-110は中小ボイラの燃焼管理、各種実験炉の管理、金属の熱処理雰囲気等の監視、繊維、化学等の各種炉の酸素濃度管理に使用されている。ポータブルのXP-120は環境測定、一時的な測定などに使用される。

MEXA-110 λ はほとんどが自動車の空燃比計として使用されている。図11にエンジン回転数と、空燃比の測定例を、主な仕様を表3に示す。

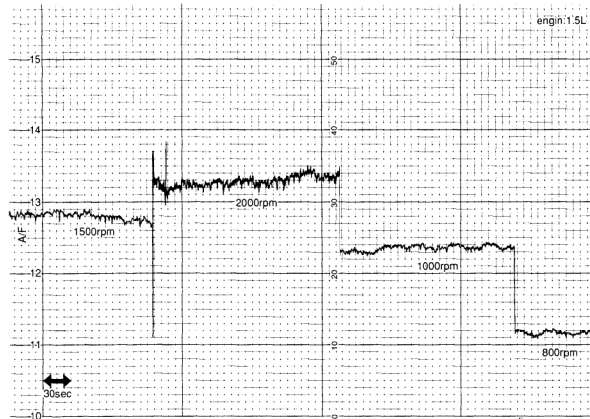


図11 MEXA-110 λ によるガソリンエンジンの排ガスの測定データ
Measurement of gasoline fueled engine exhaust gas by MEXA-110 λ

型 式	MEXA-110 λ	
測定範囲	O ₂	0~25
	λ	0.5~2.5
	A/F	10~30
精度	12.5A/Fにて	±0.3A/F
	14.7A/Fにて	±0.1A/F
	23.0A/Fにて	±0.5A/F
応答速度	T ₆₃	: 350msec
供給電圧	AC85~264V	
	DC10~15V	
重量	約3kg	
測定ガス温度	-7~900°C	

表3 直挿型空燃比計 MEXA-110 λ
の主な仕様
Principal specifications of situ air-to-fuel analyzer, MEXA-110 λ

5. おわりに

ジルコニア式酸素計はサンプリングポイントに直接挿入して使用できるなど、サンプリング方式よりメンテナンスが少なく、過酷な条件の使用に耐え得る特長がある。今後はこのようなジルコニア式酸素計の持つ特長を生かし、他の方式の酸素計では使用できないような新しい分野に応用して行きたい。

参考文献

- 1) 高橋武彦, "総論: イオン導電性セラミックス", セラミックス, 27, 2, 95-99 (1992).
- 2) T.Maruyama, S.Sasaki, Y.Saito, "Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes", Solid State Ionics, 23, 107-112 (1987).
- 3) T.Maruyama, Y.Saito, Y.Matsumoto, Y.Yano, "Potentiometric sensor for sulfur oxides using nasicon as a solid electrolyte", Solid State Ionics, 17, 281-286 (1985).



衣斐 寛之
Hiroyuki Ebi

開発センター 係長
1979年入社
固体電解質を使ったセンサ・分析計の
開発に従事



1. Introduction: Basic Results in Physics

Solid state physics dates back to the end of the last century, when Paul Drude developed a theory of the electrical conductivity in metals, based on the experimental results. At the beginning of this century Max von Laue, W. Friedrich and E.P. Knipping opened the way for the determination of the structure of solids by their discovery of the x-ray diffraction in crystals¹⁾, which was completed by W.H. and W.L. Bragg with the analysis of crystal structures by means of x-rays²⁾ and the x-ray element analysis by G.Y. Mosley.

Soon after the development of quantum mechanics, a macroscopic theory of the electronic properties of solids was presented by A. Sommerfeld and H. Bethe in the *Handbuch der Physik XXIV/2*(1928).

The discovery of the transistor by W. Shockley, J. Bardeen and W. H. Brittain³⁾ in 1947 was a revolution in science and gave rise to the development of semiconductor technology, which governs the communication and computer electronics of modern life.

The discovery of the quantum tunneling effect in semiconductors, metals and superconductors, for which Leo Esaki, J. Giaver and B.D. Josephson won the Nobel Prize in 1973, had a great impact for the development of solid state devices, especially detectors.

After this successful application of solid state physics to the development of technology and industry, which was furthered by the introduction of solid state lasers, and semiconductor diode lasers, it was generally accepted that most of the development in solid state physics was completed and that in the second half of our century new fundamental results should come from other fields of physics like elementary particle or astro physics. Therefore it was surprising and fascinating that in the last decade new fundamental results and discoveries with great technological applications emerges once again from the field of solid state physics such as the discovery of the Quantum Hall Effect(QHE), the High Temperature Superconductivity(HTSC), the Scanning Tunneling Microscope(STM) and the superconductivity of metal doped Buckminster fullerenes.

The discovery of the Quantum Hall Effect 1980 by Klaus von Klitzing⁴⁾ was a fundamental result which determined with extremely high accuracy the Sommerfeld fine structure constant and gave us a basic unit for the definition of the electrical resistance in Ohm.

In 1982 Gerd Binnig and Heinrich Rohrer invented a new image technique which, in contrast to conventional microscopes, made use of the tunneling current between the flat atomic conducting surface of a solid and an extremely fine metallic tip. This Scanning Tunneling Microscopy can image individual surface atoms with unprecedented resolution⁵⁾. **Figure 1** shows STM images of Buckminster fullerenes of a (111)7×7 silicon surface. In addition to the fullerenes, silicon crystal planes (in **Fig.1(a)**) and single silicon atoms (in **Fig.1(b)**) are clear

Rudolf Herrmann

Visiting Professor of the Ritsumeikan University
Professor of Humboldt University,
(Germany)
Technical Adviser of HORIBA Ltd.

<Experience>

1968: Assistant professor at the Humboldt Univ.
1970: Professor at the Humboldt Univ.
1978-1990:
Prodean of the Faculty of Science at the Humboldt Univ.
1991-1992:
Visiting professor at the Univ. Paris.
1992-:
Visiting professor at the Ritsumeikan Univ.

<Research Activities>

1960-1964:
Magnetism,
1963-1980:
Fermi surfaces of metals,
Superconductivity,
Semiconductor and metal physics,
Crystal growth in space,
1976-:
Two dimensional electron systems,
Quantum Hall Effect,
1987-:
High temperature superconductivity and scanning tunneling microscopy.

resolved⁶. Some time later, in 1986, Binnig developed together with G.F.Quante and C.H.Gerber the concept of using forces to image surfaces⁷, such as the van der Waals force between a tip and a surface which was extended to magnetic and electrostatic interactions between magnetic or electric surface structures and a corresponding tip. These microscopes are named Atomic Force Microscope(AFM), Magnetic Force Microscope(MFM) etc..

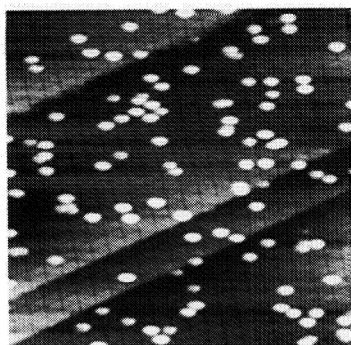


Fig.1(a) STM image of Si(111)7x7 surface covered with C₆₀ molecules of 0.03 monolayer.

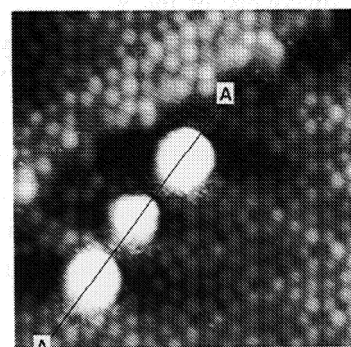


Fig.1(b) Three C₆₀ molecules on the Si surface(larger magnification). Si atoms are clearly resolved in the background also.

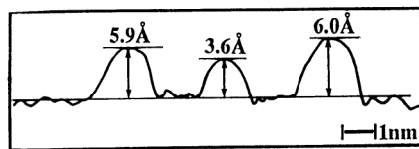


Fig.1(c) The height of the C₆₀ molecules is between 3.6 and 6 Å⁸

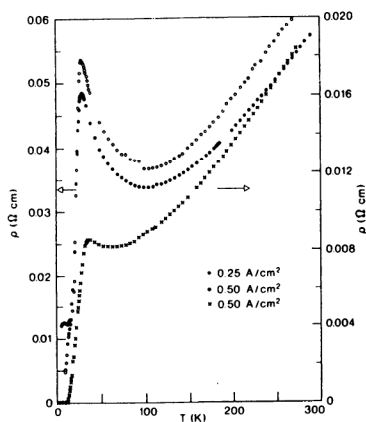


Fig.2 Resistivity of the HTSC La₂CuO₄ doped by Ba in dependence of the temperature. The lower curve shows that at about 30K the resistivity goes to zero⁹.

Moreover, the discovery in 1986 of High Temperature Superconductivity in ternary perovskite-related cupperates by Karl A. Müller and Johan G. Bednorz initiated a world wide boom, in the search for new "Zürich Oxides", unique in the history of science. Since 1972, the upper temperature limit for superconductivity was at 23K for an AlGe compound. In contrast to other scientists which working with metals and metallic alloys, Müller and Bednorz were searching for new superconductors in metallic oxides unusual for superconductivity at this time.

The first High Temperature Superconductor La_{1.8}Ba_{0.2}CuO₄ has a critical temperature of about 35K⁸(Fig.2). Only one year later the temperature limit for superconductivity was at 93K, for the compound YBa₂Cu₃O₇, an amazing 15K over the boiling temperature of nitrogen⁹.

A new technology was born. Although a low temperature superconductivity technology has existed since the sixties, this new oxide technology represents a great challenge.

In September of last year Science informed that new Hg based oxide reaches a critical temperature of 153K (or -123°C) under high hydrostatic pressure¹⁰ (Fig.3). This result gives hope for a further increase in the limit temperature.

In addition to increasing activities in the field of High Temperature Superconductivity, a new material, the Buckminster fullerenes, is giving rise to hot discussion in the scientific community. In September 1990 W.Krätshmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman¹¹⁾ first published their results concerning the manufacture of macroscopic amounts of the carbon cluster C₆₀. This beautiful, soccer-ball-like carbon molecule was found in 1985 by H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley¹²⁾ in laser evaporation experiments. In solid form it condensates into a fcc cubic crystal structure and when doped by alkali metals, becomes a new High Temperature Superconductor. In addition to C₆₀, there presently exist a large family of fullerenes C_n, where n is an even number. These fullerenes give rise to a new view on the carbon based molecules and solids.

For the Quantum Hall Effect, the Scanning Tunneling Microscope and the High Temperature Superconductivity, the Nobel Prize was awarded in 1985, 1986 and 1987, correspondingly.

In this paper a short report is given about the Quantum Hall Effect and the fullerenes.

2. The Quantum Hall Effect

With the development of semiconductor technology basic research on microelectronic structures increased rapidly. Of special interest was the investigation of the Hall effect on the field effect transistor, the most frequently used structure in the integrated circuits.

The idea of the field effect transistor(FET) dates back to Charles F. Mott at the beginning of our century. William Shockley was the first person who tried to use silicon films for this effect. As a devise the field effect transistor was invented in 1960 and today it is the basic element for computer memories and amplifying semiconductor devices.

The Hall effect enables us to measure the sign and the absolute concentration of the charge carrier. **Figure 4** shows the Hall arrangement for a three-dimensional sample. The resistance of the sample is $R = U/I$ and the Hall resistance across the sample is

$$R_H = \frac{U_H}{I} = \frac{B}{en d} \quad \dots\dots(1)$$

(e: electron charge, n: carrier concentration per cm⁻³, d: sample thickness).

Field effect transistors of Si (and GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs heterostructures) operate basically on the conductivity of a very thin surface layer of electrons (d ≅ 100Å) which appears under the influence of a positive electrical field applied at the gate of

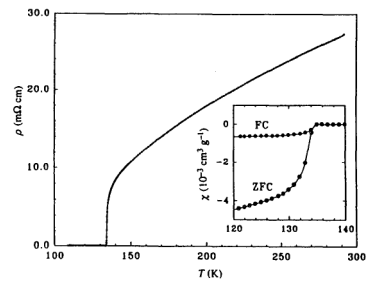


Fig.3 The resistivity ρ and DC magnetic susceptibility of HgBa₂Ca₂Cu₃O₈ under normal pressure in dependence of the temperature. The transition temperature to superconducting state is about 135K¹⁰⁾.

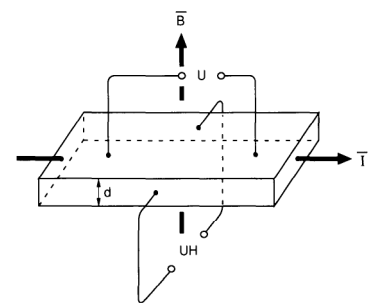


Fig.4 The Hall effect measurement arrangement. The magnetic field B is perpendicular to the current I and the Lorentz force $F \sim I \times B$ forces the current carrier from the linear path aside. This drift motion is compensated by the Hall Voltage U_H , which determines the Hall resistance by(1). The voltage U gives the sample resistance.

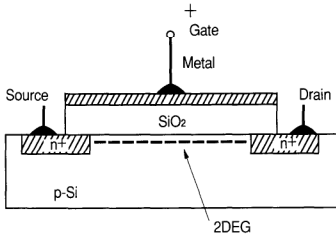


Fig.5
A scheme of a field effect transistor. The positive gate attracts electrons to the Si surface under SiO₂ and an inversion layer with the 2-dimensional electron gas appears.

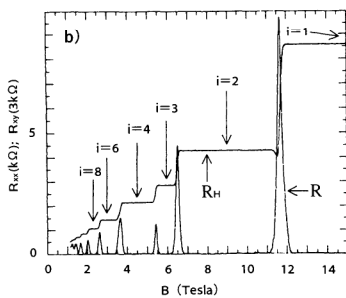


Fig.6
Magnetic field dependence of the Hall Resistance ($R_{xy} = R_H$) and the resistance ($R_{xx} = R$) along the sample at $T = 50\text{mK}$. The integer $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ denotes the Hall Plateau resistance given by (2). The samples is an GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs heterojunction¹⁹.

the Metal Oxide Semiconductor FET (MOSFET) and behaves quasi two dimensionally (Fig.5). Therefore the field effect transistor is the primary tool for studying two-dimensional electron systems. The motion of the electrons perpendicular to the layer is not possible, but in the plane the motion is free.

If at low temperatures a strong magnetic field perpendicular to the surface restricts the motion of the electrons in the plane on orbits around the magnetic field lines, the electrons are localized on "two dimensional magnetic quantum levels".

The Hall effect of such an quantized electron system does not show the typical linear magnetic field dependence of a bulk sample but series of flat plateaus (Fig.6). The magnetic quantum levels are insulated from each other. Only if the electrons move with increasing magnetic field from a higher to a lower level does the Hall resistance increase. But for large magnetic field ranges the number of electrons in the levels does not change, the Hall resistance shows plateaus and the resistance along the sample in the plateaus area is zero.

Finally, at very high magnetic fields only one magnetic quantum level is filled. The Hall resistance in these plateaus is

$$R_H = \frac{U_H}{I} = \frac{1}{i} \frac{h}{e^2}, \quad \frac{h}{e^2} = 25812.8025 \Omega \quad \dots\dots\dots(2)$$

($i=1, 2, 3, \dots$ numbers of the plateaus).

It has an extremely high accuracy and today it can be measured with an un certainty of 10^{-8} . This value is only determined by the two fundamental constants, the Planck constant h and the electron charge e and is independent of any material parameter of the semiconductor and of its geometry.

The Sommerfeld fine structure constant (a magic number in quantum physics) is

$$\alpha = \frac{\mu c}{2} \frac{e^2}{h} = \frac{1}{137}, \quad \dots\dots\dots(3)$$

where μ is the magnetic permeability and c the speed of light, both given by definition. Therefore the measurement of $U_H (= h/e^2)$ is a direct measurement of α . The fine structure constant determines H and fundamental interactions of physics such as the absorption and emission of photons by electrons or the inner structure of the atoms.

As of the first of January 1990, the Quantum Hall Effect represents the physical unit Ohm. In 1985 in Japan the ETL used the value $25812.8025 \pm 0.13 \Omega_{ETL}$ of a Si-MOSFET in a magnetic field of 15 Tesla at 1.3K as a resistance unit.

Soon after the discovery of what is now called the integrated Quantum Hall Effect Tsui et al.¹⁴⁾ found that in very strong magnetic fields, if the electrons are only in one magnetic quantum level, new Hall plateaus appear with broken quantum numbers $i = p/q$ ($p = 1, 2, 3, \dots$; $q = 3, 5, 7, \dots$) (**Fig.7**).

This kind of Quantum Hall Effect is called the fractional Quantum Hall Effect, even now not completely understood.

However the Quantum Hall Effect exists not only in the two-dimensional electron gas on Si surfaces and GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs heterostructures. Together with my co-workers I observed the integral Quantum Hall Effect in the two-dimensional electron gas at grain boundaries of InSb¹⁵⁾ and of Hg_{1-x}Cd_xTe¹⁶⁾.

3. The Fullerenes

W.Krätchmer et al.¹¹⁾ were able to produce C₆₀ molecules in abundant amounts. They collected C₆₀ molecules from carbon soot produced in an electric erosion of carbon electrodes in a few hundred Torr helium atmosphere and purified them by liquid chromatograph.

The fullerene C₆₀ is a high symmetrical molecule with 12 regular pentagon and 20 regular hexagon faces. The carbon molecules undergo sp² and sp³ hybridization resulting in two different bonds. One in pentagons with a length of 1.45Å and the other which is shared by two hexagons with the length of 1.40Å. The diameter of the cage is 7.1Å (**Fig.8**).

As soon as C₆₀ powder became available in macroscopic amounts small hexagonal crystals were grown from a benzene solution¹⁸⁾. Investigations of C₆₀ crystals and C₆₀ thin films were then possible. Different crystal structures were observed by evaporating the solvent of the soot extract. Some crystals have a hexagonal shape with a hcp structure, others are cubic or whisker like with a fcc lattice. In the fcc lattice the C₆₀ molecules rotate freely around their lattice points and at a relatively low temperature of about 250K a phase transition takes place from the fcc to a simple cubic lattice in which the cluster jumps between symmetric-equivalent orientations. In the fcc lattice the spacing between the centers is 10.04Å and the density is about 1.7g/cm³. Pure fcc crystals are nonconductors and there is a clear correspondence between the energy levels of the C₆₀ clusters and the energy bands of the fcc crystals. The band gap is 1.5eV.

Due to the internal network in the fullerenes the molecules lacks perfect spherical symmetry. But the steady rotation of the molecules modify this handicap and smooths out any sharp energy edges. The effective masses are 1.5 m_e in the conduction band and 1.5 m_e and 3.4 m_e in the valence band and the static dielectric constant is 18 ± 4¹⁹⁾.

Soon after the development of the famous production method of Krätchmer et al., Arthur F.Hebard et al.²⁰⁾ announced that potassium doped C₆₀ has a

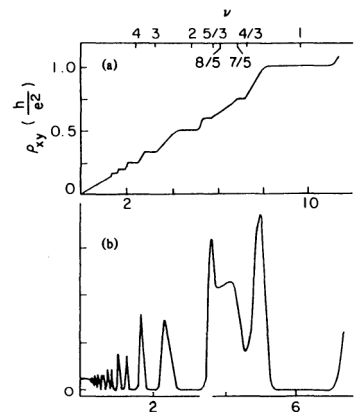


Fig.7 (a) Hall resistivity ρ_{xy} ($\sim R_H$) and (b) sample resistivity along a GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs heterostructure at about 120mK. The value ν indicates integer 1,2,3,4 and fractional values 4/3, 5/3 and 7/5, 8/5¹⁷⁾.

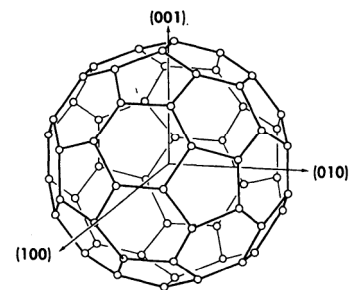


Fig.8(a) C₆₀ molecule placed in a fcc lattice. Each crystal axis crosses a double bond shared by two hexagons¹⁹⁾.



Fig.8(b) STM image of a C₆₀ molecule on the Si(111)7x7 surface shows the internal structure of the molecule⁹⁾.

superconducting transition temperature of 18K. In a high vacuum thin films of C_{60} are exposed to potassium vapour. An electrical conductivity appears and rises by several orders of magnitude in dependence of the increasing potassium concentration up to 3 alkali metal atoms per C_{60} molecule (e.g. K_3C_{60}). However, further doping decreases the conductivity and at 6 Potassium atoms per C_{60} molecule the conductivity disappears. The 3 alkali metal atoms are located in the octahedral and tetrahedral interstitials and the crystal is transformed from a van der Waals bonded lattice of C_{60} molecules into a ionic like bonded metal. Doping thin films of C_{60} by other alkali metals increase the critical temperature to 29K for Rb_3C_{60} and up to 33K for Rb_2ScC_{60} ²¹⁾. Beside C_{60} there exist C_{70} and a whole family of fullerene C_n , where n is an even number, smaller or larger than 60. In every cluster the 12 pentagon faces remain.

The hollow spherical cage of C_{60} makes it possible to encapsulate atoms inside the molecule. Thus a new fullerene C_{82} is stabilized by lanthnum or yttrium atoms trapped inside the cage. These modified fullerenes, denoted as $La@C_{82}$ or $Y@C_{82}$, have been synthesized²²⁾.

In electron microscopic pictures carbon spheres each trapped within another and ordered like the layers of an onion are observed²³⁾ and carbon nanotubes with different structures are found²⁴⁾.

All these new carbon macro molecules and new carbon crystals enrich the world of carbon and the new solids should prove to be as interesting as the well known diamond and graphite.

4. Conclusion : Science and Technology

The existence of a new physical object with amazing new properties like the two-dimensional electron gas found in the metal oxide field effect transistor is an example of the enhancement of physics by technology. The Quantum Hall Effect shows all these two-dimensional properties in a comprehensive form. The high level of technology of the present days will increasing become the basis for new scientific discoveries.

The discovery of the High Temperature Superconductivity shows an alternative development route. It is the result of an intense, specific search for superconductors with high critical temperatures. Since the end of the seventies, there has existed an electronic and electrical power technology based on the low temperature superconductors Nb, Sn and NbTi, Nb_3Sn , V_3Ga , respectively. But the liquid helium cooling technology is very expensive for many applications especially for the storage of large amounts of energy without loss in magnetic coils or for levitated trains.

Therefore wires and tapes which operate at liquid nitrogen temperatures will have a large potential market. Today tapes are developed which have current

densities of 10^5 A/cm² at 77K²⁵). Thin film devices such as low resistance microwave resonators and antennas, high sensitive infrared detectors and simple Josephson magnetometers which operate at 77K are currently being produced²⁶.

The discovery of High Temperature Superconductivity by Müller and Bednorz is a result of an intensive basic research by a good organized team with a high scientific level at IBM Zürich. In the same company laboratory and in the same atmosphere, Binnig and Rohrer have developed the novel imaging principle on & nanometer and subnanometer scale using the well known quantum mechanic tunneling effect for their new microscope.

After the invention of the STM and AFM further imaging techniques were introduced like magnetic and electrostatic microscopes. STM and AFM can work in a high vacuum, in air and in liquids. Electrochemical investigations and the study of biological objects and molecules in the natural environment are common.

These new instruments allow the manipulation of single atoms and will be used in future for the construction of artificial molecules and possible atomic scale devices.

The discovery of the high symmetrical C₆₀ cluster was stimulated by interest in a basic research problem, the properties of interstellar matter. The optical density of interstellar dust shows at 220 nm a broad hump, which was attributed to small particles of graphite. The search for these particles in the laboratory led to the discovery of the fullerenes. But the astro physical problem itself remains unsolved. This discovery and the potential application possibilities of the fullerenes shows that even at the present time basic research produces new scientific results which can change technology. I am grateful to Prof. T.Sakurai of the Tohoku University for the provision of the originals of the figures 1 and 8.

Remarks and Literature

- 1) Two years after the discovery of the x-ray diffraction Max von Laue won the Nobel Prize 1914.
- 2) Nobel prize winners of 1915.
- 3) Nobel Prize winners of 1956.
- 4) K.v.Klitzing, G.Dorda and M.Pepper, Phys.Rev.Lett. 45 494(1980).
- 5) G.Binnig and H.Rohrer, Surf.Sci. 126 236(1983).
- 6) X.-D.Wang, T.Hashizume, H.Shinohara, Y.Saito, Y.Nishina, and T.Sakurai, Jpn.J.Appl.Phys. 31 L983(1992).
- 7) G.Binnig, G.F.Quante, and Ch.Gerber, Phys.Rev.Lett. 56 930(1986).
- 8) J.G.Bednorz and K.A.Müller, Z.Phys.B-Condensed Matter 64 189(1986).
- 9) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.N.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, and C.W.Chu, Phys.Rev.Lett. 58 908(1987).
- 10) A.Schilling, M.Cantoni, J.T.Guo, and H.R.Ott, Nature 363 56(1993), C.W.Chu, L.Gao, F.Cheng, Z.J.Huang, R.L.Meng and Y.Y.Xue, Nature 365 323(1993).
- 11) W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos and D.R.Huffman, Nature 347 354(1990).
- 12) H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley, Nature 318 162(1986).
- 13) L.W.Engel, D.Shahar, C.Kurdak, and D.C.Tsui, Phys.Rev.Lett. 71 2638(1993).

- 14) D.C.Tsui, H.L.Stormer, and A.C.Gossard, Phys.Rev.Lett. 48 1559(1982).
- 15) R.Herrmann, W.Kraak, and M. Gliinsky, Phys.Stat.Sol.(b) 125 K85(1984).
- 16) W.Kraak, J.Kaldasch, P.Gille, Th.Schurig, and R.Herrmann, Superlattices and Microstructures 9 471(1991).
- 17) G.S.Boebinger, A.M.Chang, H.L.Stormer, and D.C.Tsui, Phys.Rev. B32 4268(1985).
- 18) D.R.Huffman, Physics Today 11 22(1991).
- 19) A.Oshiyama, S.Saito, N.Hamada, and Y.Miyamoto, J.Phys.Chem.Solids 53 1457(1992).
- 20) A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramirez, and A.R.Kortan, Nature 350 600(1991).
- 21) R.M.Fleming, A.P.Ramirez, M.J.Rosseinsky, D.W.Murphy, R.C.Haddon, S.M.Zahurak, and A.V.Makhija, Nature 352 787(1991); and K.Tanigawa, T.W.Ebbesen, S.Saito, J.Mizuki, J.S.Tsai, Y.Kubo, and S.Kuroshima, Nature 352 222(1991).
- 22) Y.Chai, T.Guo, C.Jin, R.E.Haufler, L.P.F.Chibante, J.Fure, L.Wang, J.M.Alford, and R.E.Smalley, J.Phys.Chem. 95 7564(1991).
- 23) D.Ugarte, Nature 359 707(1992).
- 24) S.Iijima, Nature 354 56(1991).
- 25) J.Shinoyama, N.Tomita, T.Morimoto, H.Kitaguchi, H.Kumakura, K.Togano, H.Maeda, K.Nomura, and M.Seido, Jpn.J.Appl.Phys. 31 L1328(1992).
- 26) K.Char, M.S.Colclough, S.M.Garrison, N.Newman, and G.Zaharchuk, Appl.Phys.Lett. 60 733(1992).

「固体物理の新しい流れ」

19世紀の末、ドルーデが金属中の電気伝導に関する理論を発展させたことに始まった近代固体物理は、X線による構造解析や量子理論を導入して、今世紀の前半には基礎理論がほぼそろった。第二次大戦後間もなくショックレーらがトランジスタを開発し、半導体による技術革命を起こした。さらに、江崎らの量子トンネル効果の発見が、社会をコンピュータと通信が支配する情報化時代へと導いてきた。一方、最近10年間の基礎科学における新たな発見と開発、たとえば、量子ホール効果、高温超伝導体、走査型トンネル顕微鏡(STM, AFM)、炭素クラスター分子群 C_{60} 、 C_{70} などのフラーレン・ファミリーの発見などにより、固体物理が再び脚光をあびている。

基本的な半導体デバイスである電界効果型トランジスタ(FET)は、電子の二次元的挙動を研究するには格好の素材である。金属や半導体に見られるホール伝導度は、低温・強磁場の下では一定となり、このとき電場方向の抵抗がゼロになる(量子ホール効果)。今では、ホール伝導度は 10^8 レベルの高い精度で実測されるようになっていく。最近二次元電子系で、ホール伝導度の変化が e^2/h の非整数倍($1/3, 2/3$ など)に量子化される現象(分数量子ホール効果)も報告されており、筆者らはInSbやHgCdTeのグレイン・バウンダリーで集積量子ホール効果の存在を確認した。

1985年にクロトウらにより発見されたサッカーボール状の炭素クラスター分子 C_{60} (フラーレン)は、1990年にクレチュメルらがこれをグラファイトのアーキ放電法で大量に得る方法を発明し、種々の高次フラーレン群の構造や特性の研究が精力的に行われている。とくに、アルカリ金属を C_{60} 結晶の格子間イオンとしてインターカレーションした超伝導体の出現、クラスター・ケージの中に3d金属イオンを閉込めた内包型フラーレンの合成や、さらに金属カーバイドをキャプセル化した玉葱型多層構造、直径1nm程度の竹筒状ナノチューブ構造解析など次々と新たな炭素クラスター分子の研究が広がっている。

高温超伝導体の発見は、従来とは異なり、酸化物セラミックスに的を絞った研究の結果である。IBMチュールリッヒ研究所のミュラーらが高温超伝導性を発見し、おなじ研究所のビニッチとローファーが量子トンネル効果を使ったSTMを開発して、マイクロからナノメートルスケールの世界を開いた。一方、 C_{60} クラスターは、生命のルーツを求めて宇宙の星間物質へのあくなき探求心が刺激となって発見された。これらの発見と潜在的な応用への可能性は、今日でも、科学の基礎研究が技術をも変えるような新たな科学的成果を生み出すものであることを物語っているだろう。

(文責 編集部)

いまホットな注目を浴びる 酸性雨草の根測定ネット"HONEST"

"HONEST", A Grass-Roots Movement for Acid Rain Monitoring



大石 正行
Masayuki Ohishi

1978年入社以来「だれもが、手軽に、計測を」を合言葉に、カード型pHメータ“カーデイ”や酸性雨採取器“レインゴーランド”などの市民レベルの言わば“草の根計測機器”の市場開拓に情熱を燃やし続けている。

「酸性雨測定ネット」HONESTに、いま、各方面から熱い視線が注がれている。HONESTの活動を通じて、酸性雨測定ネットワークが様々な方面で広がりはじめたためだ。

そこで、このネットの仕掛人であり事務局の中心人物である大石氏に取材しながら、開局の目的や現状、今後の発展性などについて探ってみた。

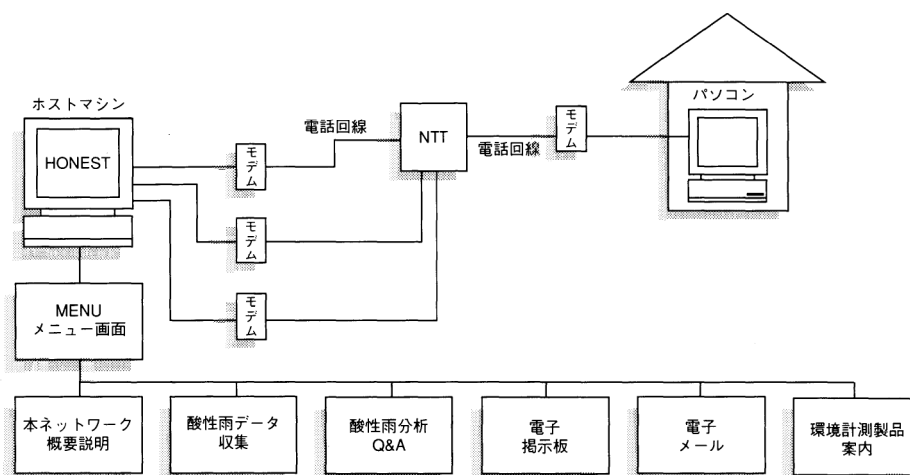
酸性雨のより詳細な実態把握が目的

酸性雨は、生態系へ深刻な影響を与える要因として、いまや地球的な規模で問題になっている。酸性雨の影響と思われる森林資源への被害が年々目に見える形で増加の一途を辿っているため、最も分かりやすい環境破壊要因として注目を集めているとも言える。

酸性雨は全国一律同じ値を示すものではないんですね。極端な話、ほんの数Kmしか離れていない地域で測定値がものすごく違うということも少なくありません。風向きや地形、周辺環境などによっても酸性雨の現れかたが異なるのです。そのため、酸性雨の実態を正確に把握することがすごく重要になるんです。

酸性雨とはそれが地球的な規模で進行しているという意味では、いわゆる「地球環境問題」のひとつに違いないが、その一方、きわめて地域的な問題であると言うことができる。また、降り始めと降り終わりでの値に大きな差異が生じることも少なくない。

ですから、酸性雨問題をただ漠然と捉えて“大変だ”と言って騒ぐだけでは何にもなりません。酸性雨の発生メカニズムを科学的に分析し、それに基づいて適切な対応策をつくりだしていくことが大切なのですが、そのためにも、全国各地にキメ細かな測定ネットを創り出して、長期間にわたり継続的にちゃんとした測定データを積み上げることが問われているのです。HONESTの目的はそこにあります。



酸性雨データ収集ネットワーク：HONEST

一方国のレベルでは、昭和58年から五カ年計画の第一次酸性雨対策調査が実施され、昭和63年からは、大気－土壌－陸水－植生間の相互関連性について解析・評価するためのデータを集積する五カ年計画の第二次酸性雨対策調査が開始、現在全国29の地点でモニタリング調査が実施されている。

酸性雨の「草の根測定ネット」

HONESTは、全国各地の酸性雨の測定結果をパソコン通信を使って収集し、ホストコンピュータでデータ処理を行い、リアルタイムに発信する本格的な酸性雨測定ネットであり、環境問題に関心を寄せる全国各地の市民のボランティア精神に支えられた草の根ネットである。HORIBA New Ecology STationの頭文字から命名されたこのネットは、平成4年の6月6日午前6時、同時刻に地球の裏側ブラジルで開催された地球環境会議に合わせて開局された。HONESTへのアクセス番号<075-316-4666>は、実は、この開局月日時にちなんだものになっている。

通信費用だけは会員の皆さんにご負担願っていますが、その他年会費や入会金などは一切無料です。できるだけ多くの方々に参加してもらいたいからです。そのため、酸性雨のデータ情報に加えて、酸性雨の採取のしかたや測定方法、pH・導電率についての基本的な知識なども提供しています。また、酸性雨に関する文献情報も兵庫県立公害研究所の玉置元則先生からご提供いただいてメニュー化しています。教育関係の方々から、資料の入手や調査に役立っていると好評です。この他、通常の通信ネットと同様に、電子掲示板や電子メール、会員の自己紹介コーナーもメニュー化しています。

HONESTを大きくしていくには、花を育てるのと同様に水(情報)と肥料(情熱)が重要です。根をはり、枝を広げ、花を咲かすために、ネットに参加した人々から、できるかぎりこまめに、そして継続的に測定データを送信していただくことが大切です。もちろん当社の屋上には雨の採取器<レインゴーランド>を置いて、一日も欠かさず測定しており、最新のデータの提供に努めております。また、会員からの難しい質問には、酸性雨研究の専門家の方からコメントをいただき回答するなど、キメ細かく対応しています。

科学的に信頼のおける測定データを収集する

HONESTの目的は、あくまでも、酸性雨の実態把握に役立つキメ細かい測定データの収集にあるのです。ですから、どんな測定データでもよいというわけにはいきません。有効な測定データを継続的に蓄積してこそ、データネットとしての価値があると考えます。そして、有効な測定データを蓄積するためには、酸性雨の測定方法が厳格に規定されていることが必要なのです。

有効なデータを蓄積し、それに基づいて価値ある情報提供を行っていくため、HONESTではさまざまな方法で採取・測定されたデータに関して、かなり厳しい条件設定が行われている。分析機器メーカーである堀場製作所による情報ネットとしては、この点を揺るがせにすることはできない。

HONESTでは、原則としてすべての測定データを受け付けはするが、次の4つの条件を満たしたデータだけが有効データとされる仕組みになっている。もちろん、条件を満たさないデータも、参考データとして、有効データとともにパソコン通信を介して情報提供されるが、データ集計に活用されるのは、あくまでも有効データのみである。

有効データとしての条件

1. pHと導電率の2項目を測定したデータであること。
2. pHの測定にはガラス電極法を使ったpH計が用いられること。
3. 測定した雨は、降り始めから採取したものであること。
4. 雨の採取量(降雨量)が明確であること。

加えて、導電率が $10 \mu \text{ S/cm}$ 以下の「きれいな雨」の場合には、そのpH測定値は参考値とすること、その上で一律pH値=5.6として平均値計算処理を行うという原則を採用している。

このようなデータ管理は一見厳しすぎて、ネット参加者の拡大を抑制するようにも思われるかもしれませんが。しかし、酸性雨の実態把握のためには、全国各地で採取・測定されるデータが同条件で比較検討できるということが大切なのです。こういう共通の土壌があつてはじめて、会員が相互にデータを活用することが可能になり、パソコンネットでデータをリアルタイムにやり取りする意味も高まるのです。

実績は着実に

平成5年8月、HONEST開局一周年を記念して、会員と酸性雨データをコンピュータグラフィック処理したデータディスクが全会員に無料配布された。

開局一年でHONESTの会員数は700名を越え、全国各地から通信で送られてきた測定データは、約1,700件に達した。

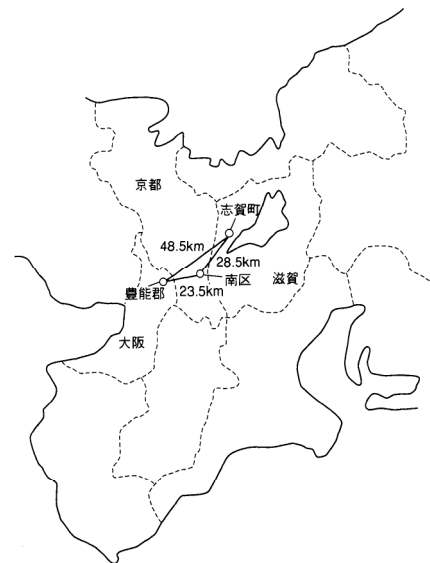
それらのデータを基に、『同日降雨日の測定データ比較』や『降雨日毎の降りはじめからの測定データ』『降雨日毎のひと雨平均pH値』『降雨日の月別平均pH値』などのデータ加工を行い、それを表やグラフにして提供したわけです。同時に、『天気図と雲の動きと降雨データの関係』や環境庁発表の測定データ、さらには、分析方法や『pH測定Q&A』なども盛り込んだんです。それで、当初の予定をオーバーして内容がどんどん膨れ上がっちゃって。その結果は、自分で自分の首を絞めることに・・・(笑)。

だが、その甲斐あつてか、会員はもとより各方面からHONESTへの期待がさらに高まる結果となった。ここでは、その際にまとめられた集計データのごく一部を紹介してみよう(下表)。

HONESTに寄せられた近畿地区の3つの地点の測定データをみると、直線距離にしてそれぞれ約30Km~50Kmしか離れていないのに、降り始めから終わりまでの、pH・導電率・降雨量に差が生じていることが分かる。

雨の採取に用いられたのは、酸性雨分取器<レインゴランド>である。レインゴランドは、降雨量1mmごとに雨を分割採取できる装置で、初期降雨から降り終わりまでのpH・導電率の変化を見ることができる。

HONESTでは、このようにして測定されたデータを、日付別・月別・地域別などの集計データにしています。いつでも簡単にアクセスして検索することができますから、地域内のデータ比較や他府県データとの比較など、さまざまな角度から酸性雨データを検討することが可能です。

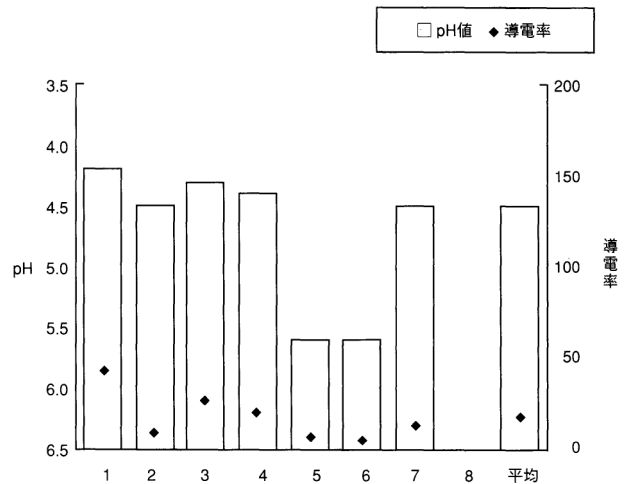


京都、滋賀、大阪の3測定点

日付	pH			導電率 ($\mu \text{ S/cm}$)		
	京都市南区	滋賀県志賀町	大阪府豊能郡	京都市南区	滋賀県志賀町	大阪府豊能郡
1992年 10月14日	4.5	4.8	5.5	17.9	45.5	5.5
10月30日	4.0	4.0	4.3	56.7	68.3	56.3
12月 1日	4.5	4.3	5.1	25.4	35.1	12.0
1993年 2月 1日	4.7	4.5	5.2	30.0	63.5	13.4
4月24日	4.5	4.0	4.2	60.9	43.3	50.8
4月28日	4.6	4.3	4.1	17.3	39.1	14.4

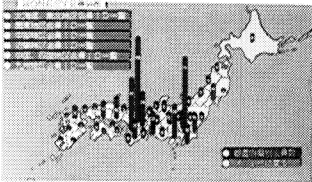
3地点におけるpHと導電率の測定結果

採取カップ	pH値	導電率(μ S/cm)	降水量(mm)
1	4.2	42.0	1.0
2	4.5	13.0	1.0
3	4.3	23.0	1.0
4	4.4	18.0	1.0
5	5.6	9.0	1.0
6	5.6	6.0	1.0
7	4.5	13.0	0.7
8			
平均	4.5	17.9	



京都のある日の降り始めからの測定結果

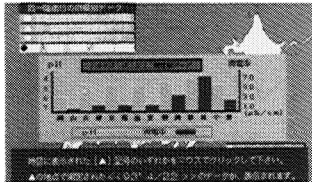
●HONEST会員マップ



●日付別酸性雨データ



●同一降雨のpH・導電率データグラフ



開局一周年を記念して会員に配布された
フロピー・データの一部

夢は世界ネットワーク

HONESTに寄せられる期待は予想以上に大きい。一般市民はもとより酸性雨研究者からも「堀場さんが続く限りやめないでほしい」というエールがおくられる。

参考文献情報の提供や測定・データ収集に関する技術的サポートなど、HONESTの内容充実のために専門家の方々のご協力を仰ぐこともしばしばですが、皆さん好意的に引き受けて頂いています。だからこそ、一層充実したネットにしていけることが急務だなあと、責任の重大さを再認識しているところです。

将来は、全国40,000カ所に測定ポイントを拡大したいと考えており、大手のパソコンネットや他の測定ネットとのリンクも進めていく予定。また、測定精度と信頼性の確保のため、質の高い測定者の確保・育成もおこたれない。

折もおり、平成5年度に中学校の理科振興設備基準が改訂され、各中学校への酸性雨測定装置の設置が決まった。全国約12,000の中学校で酸性雨の測定が行われることになる。HONESTのネットワーク拡大の土壌が大きく広がっていると言える。しかも、動きは国内にとどまらない。

実は、今年度、中国の上海市に10地点の酸性雨測定ポイントを設置して、華東理工大学の協力のもとで、継続的なデータ収集と情報交換を開始したんです。今後、中国を手始めに、順次海外の主要都市へ酸性雨測定ネットへの参加を呼びかけていき、将来的には世界ネットワークを構築できたらなあと考えているんです。

国内外での酸性雨測定ネットワークの拡大には、測定精度や信頼性の確保をどうするか、雨の採取や測定方法をどのように統一していくか等、まだまだ乗り越えなければならない課題も多い。

酸性雨測定ネットワークの輪を広げるためにも、HONESTの果たすべき役割がますます大きくなっている。

パソコン通信に必要な3種の神器

パソコン + モデム + 通信用ソフト

パソコン(または通信機能つきワープロ)
パソコンは通信の出力と入力を担当します。性能は問いませんが、16ビットまたは32ビットのものが理想です。

モデム

モデムはパソコンと電話をつなぐためのものです。パソコンからのデジタル信号をアナログ信号に、またホストコンピュータからのアナログ信号をデジタル信号に変換します。

価格はおよそ2～5万円です。

通信用ソフト

通信のための手順や方法などを決めるためのソフトウェアです。大ざっぱに言うと、人間の代わりに電話をかけたがり、送信・受信するデータを整理する働きをします。市販で2～3万円で販売されているものや、フリーソフトといった無料のものもあります。

"HONEST", A Grass-Roots Movement for Acid Rain Monitoring

The editor interviewed Mr. Masayuki Ohishi, who is promoting a unique project called HONEST, HORIBA New Ecology Station. HONEST is a communications network open to the public, and any person interested in environmental problems, especially volunteer acid rain monitors, can register as a member of HONEST free of charge. Membership entitles one to log on via a computer and modem to the HONEST network of data on acid rain compiled from reports by member-monitors and information related to the acid rain problem.

Mr. Ohishi explained the objectives, current activities and future expansion plans of HONEST.

The host computer for HONEST is at HORIBA, which supports the project and started its operation at 6 a.m. on June 6, 1992 (Japan time) to coincide with the opening of the UNCED, generally called the Earth Summit, at Rio de Janeiro in Brazil. As the acidity of the rain may depend on local weather conditions

and geography, data on acid rain measured at various spots and a global view of the data are important to scientifically understanding the true scope of the acid rain problem.

To assure data integrity, HONEST asks that the acid rain data the member-monitors input meet the following requirements: (a) the report contains both pH value and conductivity, (b) pH is determined by the glass electrode method, (c) the rain is sampled from the initial rainfall, and (d) the volume of rainfall is indicated in the report.

Over 700 members now enjoy exchanging acid rain data and information. Last year, HONEST celebrated its 1st anniversary by distributing to every member a data disk containing over 1,700 data items relating to. Some have been used as educational tools for environmental studies.

HONEST also hopes to expand its circle of members to include overseas acid rain monitors in the near future.

卓上型 X線分析顕微鏡

Desk-top X-ray Analytical Microscope

細川 好則
Yoshinori Hosokawa

【要旨】

X線は光や電子線などに比べて物質や生体に対する透過力が大きく、また短波長であることから、さまざまな非破壊分析の基本手段となっている。しかし、X線を集束して微小領域に照射するために必要となる適当なレンズなどの作製が難しいため、微小領域のX線分析は困難であった。卓上型X線分析顕微鏡は、内面を回転放物面状に形成したガラス細管の開発によって、X線を高輝度微細ビームに集束して試料に導き、試料ステージを走査して透過するX線強度分布と蛍光X線強度分布を同時に画像として得ることにより微小領域の分析を行うものである。本装置を用いると、物質の微小領域の元素組成などの分析が可能なることから、金属、セラミックス、半導体、高分子などの研究開発や品質管理での利用のほか大気中で使用できるので、生体物質の研究などにも広く利用が期待される。

Abstract

With stronger penetrating power than visible light or an electron beam, X-rays are basic to non-destructive examinations and analysis. A new technique for making an X-ray guide tube (XGT), a glass capillary whose inner surface is a paraboloid, for microscopic X-ray analysis has been developed. With this new technique, X-rays can be focused into a micro-beam of high brightness. Combined with a scanning sample stage, the micro-beam can provide an X-ray transmission image of a microscopic area of a sample and a fluorescent X-ray analysis of elemental mapping at the same time. The samples can be observed in open atmosphere and without damage. The main frame is housed in a desk-top unit. This paper discusses the microscope's general construction and its application to several samples.

1. はじめに

固体や生体などの分析の分野において、微小領域の観察には光学顕微鏡や電子顕微鏡が多く用いられている。これらの装置は、いずれも物質の表面の形状観察に威力を発揮し広い分野で活躍しているが、元素組成や内部状態を非破壊で知ることはできない。現在、元素分析には蛍光X線分析装置を、また微小部のそれにはX線マ

イクロアナライザが広く用いられている。これらはいずれも試料表面の物質の元素組成情報を得ることができるが、非破壊で内部状態の観察や分析を行うことはできない。一方、健康診断などでおなじみのレントゲン装置(X線透過装置)は、非破壊で人体や物体の内部を観察するのになくてはならないほど頻繁に利用されているが、微小部の分析には十分とはいえない。最近放射光施設からでる高輝度のX線ビームを使った微小部を観察するX線顕微鏡の研究がなされるようになり、試料の観察のみならず微小部の元素分析も行われるようになった。

物質の分析評価を行う場合、表面または内部の一方の情報で全てを断定することは難しく、両者を使って、より総合的・かつ的確な判断ができるようなコンパクトな装置の実現が望まれている。

2. 装置の概要

卓上型X線分析顕微鏡の外観は図1に示すように、卓上型の分析部と操作・データ処理用パソコン、操作机の下に入るラックに収められた制御・信号処理装置から成る。電源は商用AC100Vのコンセントから供給でき、使用時のみ液体窒素を補給すればよく、保守性に優れ稼動費用も少なく済む。



図1 卓上型X線分析顕微鏡
Outline of X-ray analytical microscope

分析試料台は通常の光学顕微鏡の大型試料積載台と互換性があり、大気中で大変便利に扱える。測定できる試料は50mm×50mm×20mm(オプションを使うとさらに大きいものまで可能)の大きさで、重量500g以下であれば半導体、電子部品、薬品、各種材料、生体、装飾品、考古品などあらゆる物が対象となる。観察・分析の操作は、まず装置に一体化されている光学顕微鏡を見ながら観察・分析の領域をジョイスティックおよびマウスで設定し、次に各種測定条件をキーインしてスタートさせる。カラーCRT上に、試料の透過X線マッピング像と、エネルギー分散形蛍光X線分析による31組の元素分布マッピング像をリアルタイムで表示しながら、自動的に測定を行う。測定時間は最小80秒程度と、手軽に測定を行うことができる。このように、単に試料の透過X線像による観察だけでなく、蛍光X線による元素分析も一台で簡便に行うことができる。

これら一連の測定と分析は非破壊・非接触で行われ、繰返し測定が可能であるた

め生産現場のスクリーニング分析用としてはもちろん、分析ラボの標準設備として多用途に活用できるものと期待される。

3. 装置のはたらきと要素技術

小型X線発生機と新たに開発したX線導管(X-ray Guide Tube:XGT)¹⁾の組み合わせによって、ビーム径 $10\mu\text{m}$ 以下の高輝度X線ビームが実現した。このビームをX-Y軸方向に動く試料ステージに載せた試料に照射し、試料から発生する各種の蛍光X線をSi半導体検出器²⁾で検出し、蛍光X線スペクトルとして計測する。また、試料を透過するX線をNaI(Tl)シンチレーション検出器で効率よく蛍光X線と同時に計測し、試料ステージのX-Y軸制御用信号を用いてコンピュータで処理を行うことによって、蛍光X線分析による元素分布のマッピング像と透過X線マッピング像に復像する。この装置ブロックダイアグラムを図2に示す。元素分布マッピング像³⁾により試料の表面付近(数十 μm まで)の情報を、また透過X線マッピング像により試料内部の情報を非破壊で得ることができる。

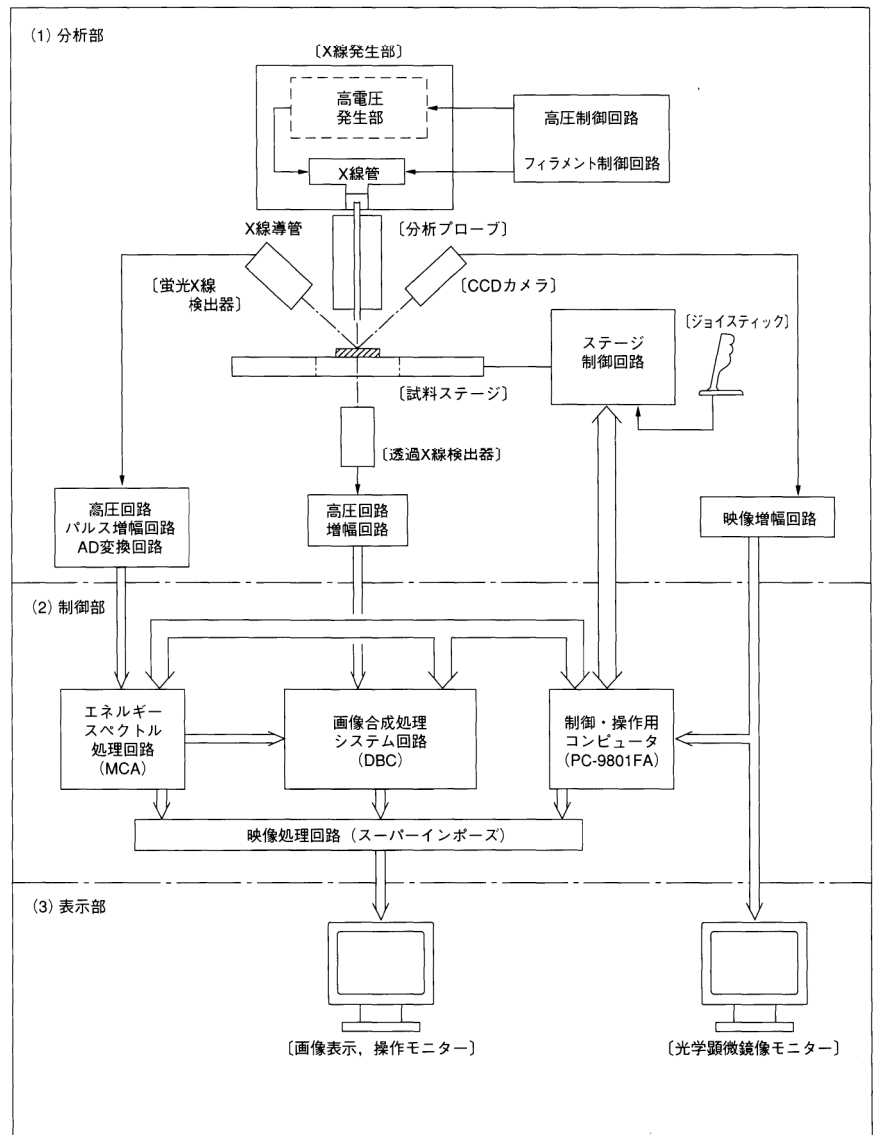


図2 卓上型X線分析顕微鏡のブロックダイアグラム
Block diagram of desk-top X-ray analytical microscope

卓上型(走査)X線分析顕微鏡の実現には、XGTによる微細高輝度X線ビーム発生技術のブレークスルーによる大きな寄与が上げられる。細束X線を実現するために、従来はピンホールやスリットを組み合わせたコリメータが用いられていたが、この方法だと実用的にはせいぜい50~100 μ mのビームをつくることが限界であった。それに対し、本XGTの開発によって8 μ m径の高輝度X線ビームが実現できるようになった。

X線管で発生させたX線を、内面を極めて滑らかに形成したXGTに効率よく導いて、全反射臨界角内(数mrad)⁴⁵⁾で入射されたX線はこの面で全反射し、ほとんどその強度をおとすことなく出射端まで導かれる。XGTの内面を回転放物面形状に製作しておくことによって、入射したX線の中でXGTの中心軸と平行な成分は試料表面上の近焦点に集束されるように全反射を生じさせることができるため、輝度の高い細束X線ビームが試料に照射可能となる。

XGTの最適形状の決定は、コンピュータを用いた光線追跡法によるシミュレーションと実験の両面から研究された。この結果、図3に示すように内面形状を回転放物面の理論形状に近づけるほど、強いX線が得られることが分かる。

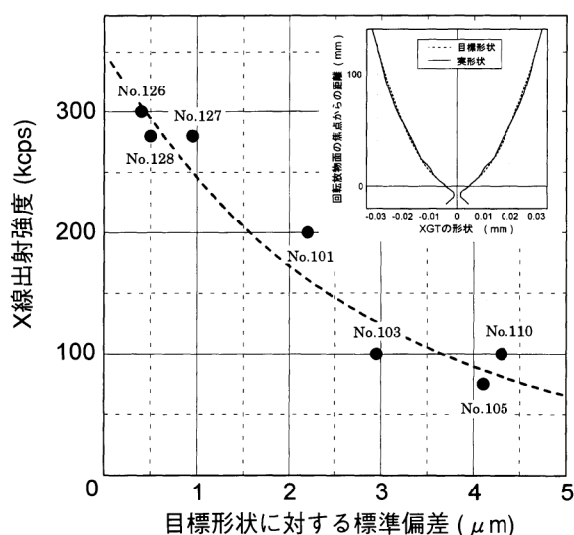


図3 XGTのX線射出X線強度と目標形状に対する標準偏差
X-ray brightness at output and standard deviation in shape of XGT inner surface

XGTのために専用の製作装置を開発し、とくにXGT内面の形状をレーザ測長器で計測しながら製作したものである。理論制御条件と実際の製作結果を常に比較して誤差を逐次修正する方法で、多くの時間と経験の積み重ねから製作方法を確立した。またXGT内面の滑らかさを光干渉式表面粗さ測定装置で測定した結果、約1.1nm(RMS値)と優れた滑らかさを実現していることが確認された(図4)。

本卓上型X線分析顕微鏡の二次元分解能を調べるために電子顕微鏡に使われる1000メッシュの銅網(周期約38 μ m、線幅約8 μ m)を測定したが、図5のようにパターンが完全に分離されていることが分かる。

4. 主な性能・仕様

(1) X線顕微鏡としての性能・仕様

方式：走査型による透過X線および蛍光X線マッピング方式

X線発生器：最大50KV 1mA Rhターゲット

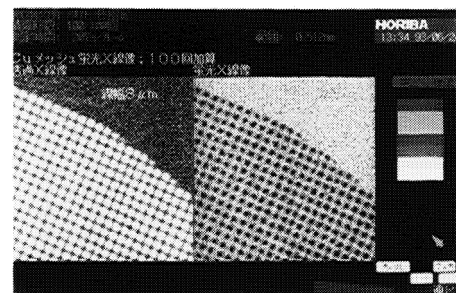


図4 XGT内面の表面粗さ
Roughness of inner surface of XGT

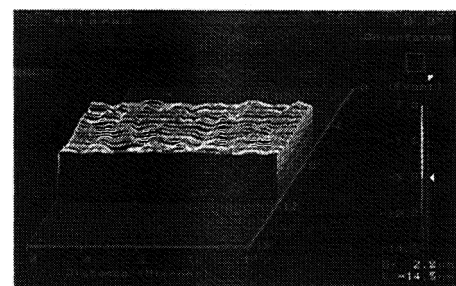


図5 1000メッシュ銅網(周期約38 μ m、線幅約8 μ m)による二次元分解能の確認
Resolution of X-ray analytical microscope
Sample: 1,000 mesh copper net (interval: 38 μ m, line width: 8 μ m)

二次元分解能：10 μ m以下並びに100 μ m XGT切替え式

(作動距離1mm：試料-XGT先端距離)

同時測定画像：透過X線マッピング像並びに31組の蛍光X線マッピング像

倍率：1～320倍

測定時間：最小80秒

試料走査範囲：512 μ m \times 512 μ m \sim 50mm \times 50mm

(オプション150mm \times 150mmまで可能)

試料大きさ：50mm \times 50mm

(オプション150mm \times 150mmまで可能)

(2) X線分析顕微鏡としての性能・仕様

測定雰囲気：大気中

元素分析範囲： ^{14}Si ～ ^{92}U (KLMマーカによる)

スペクトル測定：20KeVまたは40KeV

測定時間：最小1秒

(3) 共通機能

マッピング像：透過X線強度分布並びに31組の蛍光X線強度マッピング像

データ処理メモリ：32bitCPU, 3.5インチMOディスク

使用電源：AC100V \pm 10%, 50/60HZ, 消費電力800VA

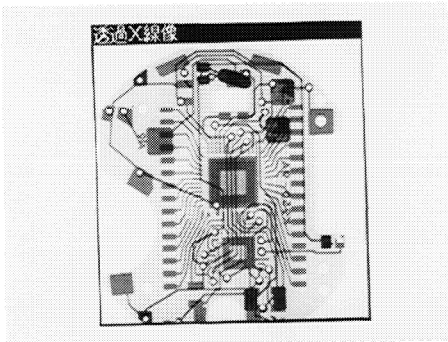


図6 デジタル腕時計の多層プリント基板の透過X線によるマッピング像(視野29.18mm)
Image by transmitted X-rays of a multi-layered printed circuit (field of view: 29.18mm)

5. 用途例

5.1 電子部品への応用例

デジタル腕時計の多層プリント基板を測定した。図6は透過X線によるマッピング像を、図7～10は配線材料であるCu, Ni, Pb, Snの蛍光X線による元素分布のマッピング像を、また、図11は基板材料の一部であるBrのそれを示したものである。

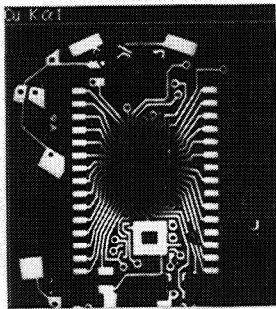


図7 Cu-K α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Cu-K α

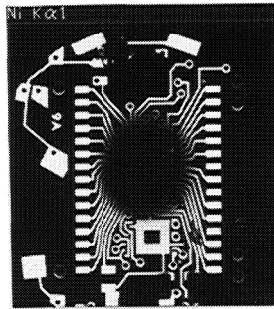


図8 Ni-K α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Ni-K α

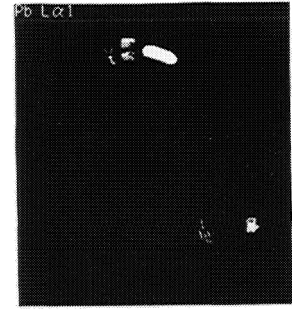


図9 Pb-L α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Pb-L α

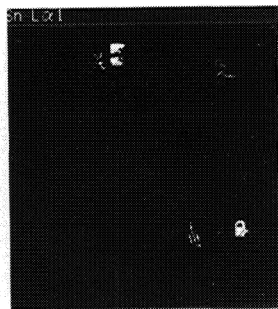


図10 Sn-L α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Sn-L α

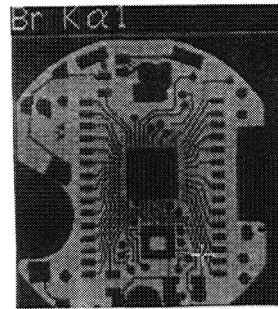


図11 Br-K α 蛍光X線によるマッピング像
Mapping of sample surface by Br-K α

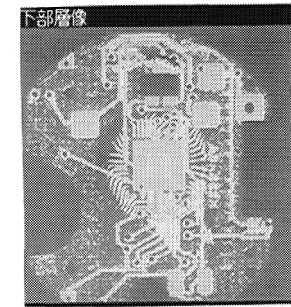


図12 デジタル腕時計の多層プリント基板における下部層の像(視野29.18mm)
Image of sample interior (field of view: 29.18mm)

図12は透過X線反転像から図7~11までの画像を演算処理を施して得られた画像で、この多層プリント基板における下部層のみの配線状態を表示している。このように板状の試料の内部が積層構造の場合でも、画像として明瞭に識別できている。このような試料の測定はX線CTを用いても困難であると言われており、X線分析顕微鏡の有効性を示す好例といえよう。

5.2 生体臓器への応用例

図13は肝機能障害を生じたマウスの肝臓切片をパラフィンで固定したものを測定したものである。Caの蛍光X線マッピング像では顕著な組織構造までは認められないが、Feの蛍光X線マッピング像は血管組織に沿ってFeが分布していることが分かる。

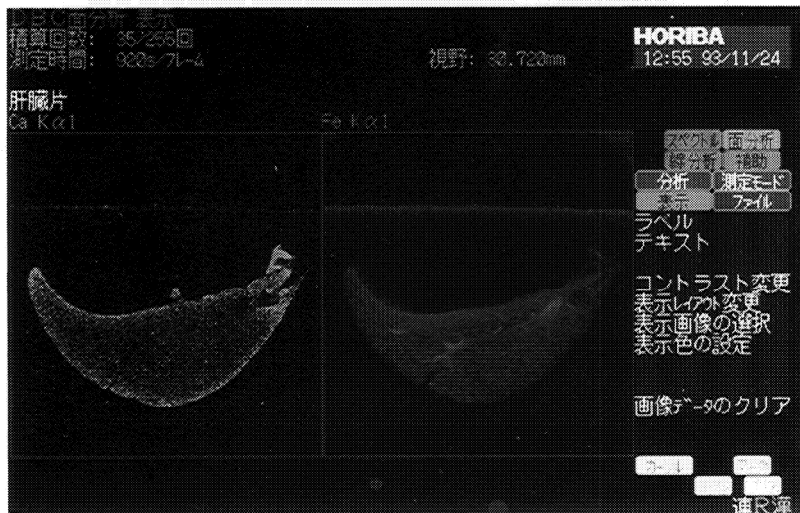


図13 マウスの肝臓片におけるCaとFe蛍光X線によるマッピング像
Mapping by fluorescent X-rays of Ca and Fe
Sample: mouse liver

5.3 乾物食品のCaの測定例

人の骨格の成長にCaはなくてはならない元素である。Caの摂取に優れた食品とされている小魚類の煮干と沖あみについて測定したものが図14である。煮干では頭部と骨に、沖あみでは全体にわたってほぼ一様にCaが分布をしていることが確かめられた。

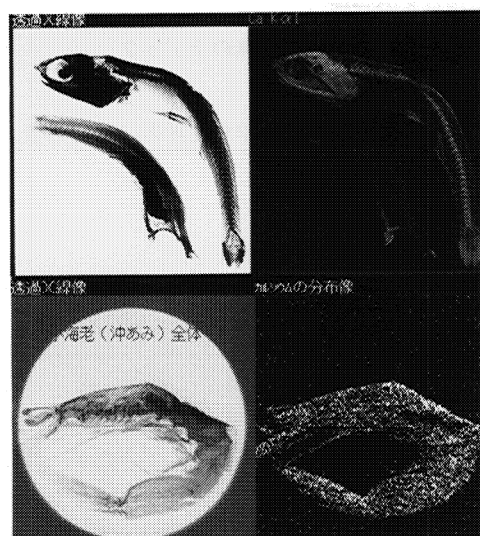


図14 煮干(上)と沖あみ(下)におけるCa蛍光X線によるマッピング像(視野46.59mm)
Mapping by fluorescent X-ray of Ca (field of view: 46.59mm)
Sample: euphausiacea (above) and dried fish (bottom)

5.4 装飾品への応用

装飾品の代表例として、女性の胸元を美しく飾る真珠一個をそのまま試料台に固定し、測定を行った。図15は透過X線マッピング像並びにCl, Fe, K, Ca, Srの蛍光X線によるマッピング像をそれぞれ示したものである。透過X線マッピング像において中央部に特に異物が存在しないことから養殖真珠であろうと推定できる。また、K, Ca, Srは一様に分布しているが、ClとFeの蛍光X線マッピング像では偏析を示していることがわかる。とくにFeは中心に渦巻状に分布していることが見られる。このことにより真珠の成長にはFeやClが関連しているものと推定される。

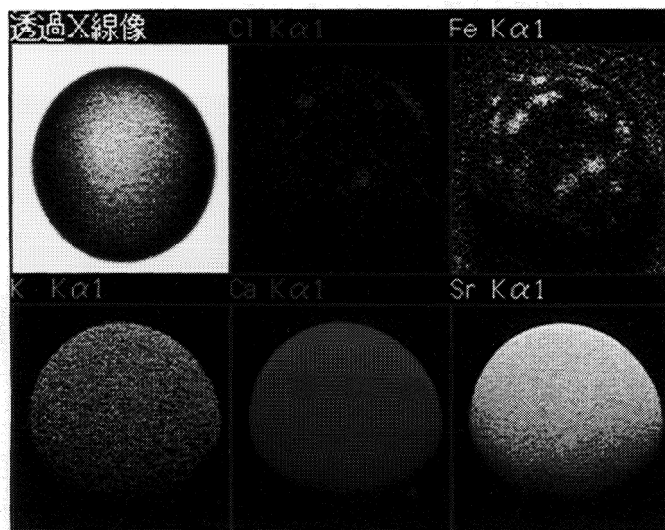


図15 真珠における透過X線マッピング像と蛍光X線マッピング像(視野8.2 mm)
(試料提供は東京真珠(株)研究室殿による)
Images of transmitted X-ray and fluorescent X-ray (field of view: 8.2 mm)
Sample: Pearl by courtesy of the laboratory of Tokyo Pearl K.K.

この他、次のような多くの分野での応用が期待されている。

- ① 半導体のプロセス開発や故障解析。
- ② ハイブリッドICコネクターなどの電子部品の品質管理や故障解析。
- ③ FRPやFRMなど複合材料の開発や品質管理。
- ④ ファインセラミックスなど新素材の開発や品質管理。
- ⑤ 高温超電導体の組成分布分析による機構解明。
- ⑥ 鉱物資源や宇宙塵、隕石などの分析。
- ⑦ 粉塵や産業廃棄物などの分析。
- ⑧ 加工食品の異物分析や有害金属の有無のチェック。
- ⑨ 玩具の塗装物質の有害金属の分析。
- ⑩ 植物葉の非破壊分析による病理障害や栄養障害の早期対策。
- ⑪ 新薬の研究開発や薬理における研究。
- ⑫ 鑑識技術の精密化。
- ⑬ 古美術の鑑定や考古学遺跡資料の分析など。

6. おわりに

卓上型(走査型)X線分析顕微鏡について紹介してきたが、科学技術がすばらしく発達している今日、世の中にすでに存在してもよさそうでありながらも実現できていなかったもの、その一つに卓上型X線分析顕微鏡があげられるのではないかと筆者は考えている。ありそうでないものには、それなりの原因や理由が当然あるもの

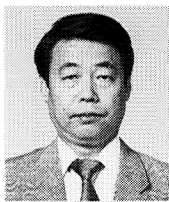
とおもわれるが、本卓上型X線分析顕微鏡の場合はXGTの開発が最も大きく寄与したものと考える。

今後、この卓上型X線分析顕微鏡が持つ物質や生体の表面や内部を非破壊で観察・分析できる機能を通じて、研究分野のみならず品質管理や故障解析へと多くの分野で役に立つことを期待している。

最後になったが、本装置の開発にあたり、各種のご指導をいただいた科学技術庁無機材質研究所の中沢弘基氏ならびに新技術事業団の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Hiromoto Nakazawa, Yosinori Hosokawa, "X-Ray Microscopy in Biology and Medicine", ed. Shinnohara et al., Japan Sci. Soc. Press Tokyo/Springer-Verlag, Berlin (1990), pp.81-86.
- 2) 合志陽一・佐藤公隆編 “エネルギー分散型X線分析半導体検出器の使い方, 日本分光学会測定法シリーズ18”, 学会出版センター(1989).
- 3) 福本, 小林, 倉橋, “生物試料の非破壊計測を目的とした高分解能XRF元素マッピング装置の開発”, 分析化学, Vol.41, No.11, 545(1992).
- 4) K. Furuta, Y. Hosokawa et al., "Intensity of X-ray Microbeam Formed by Hollow Glass Pipe", Vol.62, No.3, Mar. (1991).
- 5) K. Furuta, Y. Hosokawa et al., "Theoretical Consideration of Intensity of an X-ray Microbeam Formed by a Hollow Glass Pipe", Vol.64, No, 1, Jan. (1993).



細川 好則
Yoshinori Hosokawa

開発センター 部長
1970年入社
X線を用いた応用分析装置の
開発に従事

乾式粒度分布測定装置 (LA-910, DPF)

LA-910 Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer and DPF Dry Powder Feeder

湯原 義公
Yoshihito Yuhara

【要旨】

0.02~1000 μm の広範囲を一度に測定できるレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-910の製品化に続き、このほどLA-910用乾式ユニットDPFを製品化した。両者を組み合わせることにより、従来からの測定法であった湿式法に加え、乾式法でも粒度分布の測定ができるようになった。

本稿では、LA-910と乾式測定ユニットの光学系を中心とした特長的な機能と、これらを使った測定例などを紹介する。

Abstract

HORIBA has developed a dry powder feeder (DPF) as an optional accessory for the LA-910 Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer, which can measure samples in the range of 0.02 to 1,000 μm at one time. Attaching this feeder allows the LA-910 to measure even samples, that are soluble in liquid or a similar solution, in a dry state. This paper describes the optical system of the instrument and examples of sample measurement in wet and dry states.

1. はじめに

多くの企業・試験研究機関における研究開発、製造、品質管理の現場では、製品や原材料として扱う粉体の粒度測定が行われている。厳しい粒度管理を行って初めて品質の良い製品が生まれる。これらの現場からは、より多くの試料を素早く、正確に測定することが可能な粒度分布測定装置の供給が望まれている。粒度分布の測定方法は、遠心沈降法、レーザ回折/散乱法、X線透過法、電気抵抗法、ふるい分け法など数多くあるが、使い勝手が非常に良く、短時間に結果の得られるレーザ回折/散乱方式の装置が現在の主流になっている。

当社では、1987年よりレーザ回折/散乱法による粒度分布測定装置LAシリーズを開発・製品化してきたが、より微細粒子をより広い粒度範囲で計測したいとのニーズを受けて、0.02~1000 μm の広範囲を一度に測定できるLA-910(図1)を1992年に製品化した。



図1 レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-910
Laser scattering particle size distribution analyzer LA-910

一方、粒度分布測定装置の応用分野が拡大するにしたがって粉体試料を乾燥させたまま測定できないかとの要望も増えている。そこで当社では、粉体試料を液体中に分散させて測定する湿式法に加え、このたび乾燥状態の粉体の粒度分布をそのまま測定できる乾式測定ユニット(DPF)(図2)を製品化した。

2. LA-910の光学系と全体構成

LAシリーズは、Mie散乱理論に基づいたレーザ回折/散乱法による粒度分布測定装置である。測定原理の詳細は、本誌で既に報告¹⁾しており、本稿では、0.02～1000 μm の広範囲の測定が可能になった光学系を中心に述べる。

2.1 24個の検出器からなる光学系

一般に、レーザ回折/散乱法による粒度分布測定装置では、He-Neレーザ光を粒子に照射し生じる前方散乱光を、集光レンズでリング状に分割された検出器に結像させる^{2)~5)}。この散乱光強度は粒子径に依存した角度分布を持っている。したがって、粒子からの散乱光強度分布を解析することによって粒度分布を算出することができる。

ところが、小さい粒子とくに0.1 μm 以下の微粒子の場合には、前方散乱光だけで粒度分布を算出することは困難で、側方・後方散乱光、偏光散乱光、さらにはHe-Neレーザ光の波長(632.8nm)よりも短波長の光を照射した場合の散乱光などの情報も必要になる。

Mie散乱理論²⁾によれば、散乱光強度は粒子と溶媒の屈折率の比で定義される相対屈折率と、粒子径パラメータに依存する。このパラメータは、粒子の周長と入射波長との比で定義されている。同じ粒子径の粒子に短波長の光とHe-Neレーザを照射したときの粒子径パラメータとを比較すると、短波長光の方がはるかに大きくなり、微粒子を判別できる散乱光強度を得るためには、短波長光を用いなければならないことになる。

LA-910では、図3の光学系部に示すようにHe-Neレーザ光の照射によって生じた散乱光の検出用に、18分割のリング検出器の他に、前方散乱、側方散乱および後方散乱用の検出器をそれぞれ1つつ追加した。これによりより広い角度範囲の散乱光を検出することができる。さらに、タングステンランプからの短波長光を粒子に照射し生じた、前方、側方、後方の三方向の散乱光をそれぞれ一つづ

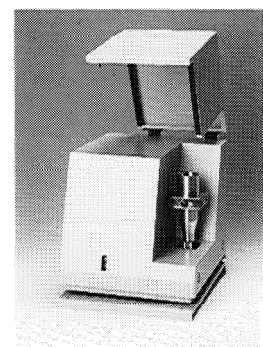


図2 LA-910用乾式測定ユニット(DPF)
Outline of Dry Powder Feeder for LA-910

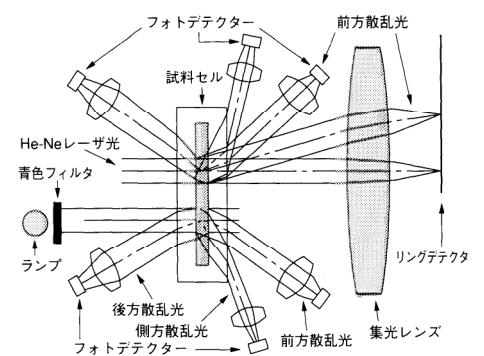


図3 LA-910の光学系
Optical system of LA-910

つの検出器で検出できるように配置した光学系を開発した。

これら二種の光源を使って合計24個の検出器からの情報を演算することによって0.02~1000 μm の広範囲の粒度分布を一度に測定することができるようになった。

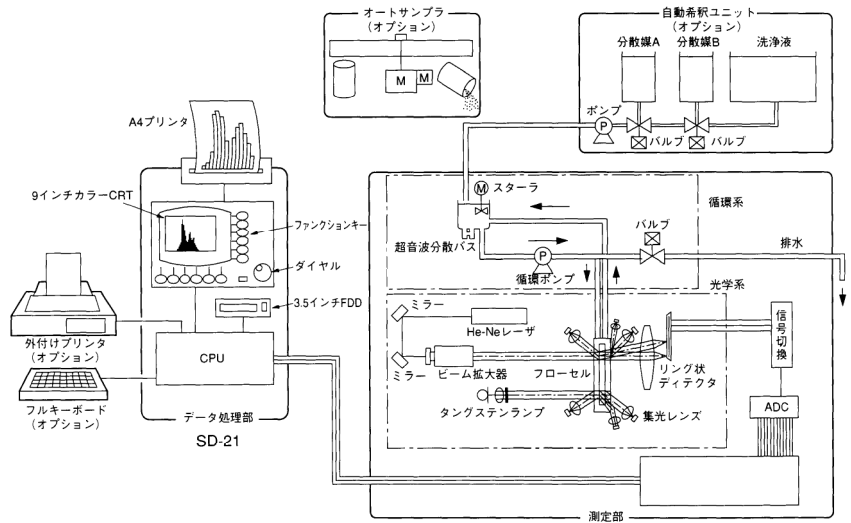


図4 LA-910システム構成
Flow schematic of LA-910

2.2 LA-910の全体構成と動作

湿式法をベースとしたLA-910の全体構成（オプションを含む）を図4に示す。水やアルコールなどの分散媒に添加した試料は、測定部の超音波分散バスで分散、攪拌された後、循環ポンプでフローセルに循環される。ビーム拡大器で拡大されたHe-Neレーザー光は、フローセルあるいは、バッチ式セル(オプション)内の試料に照射される。次にシャッターがレーザー光を遮断し、タングステンランプからの光も同様に試料に照射する。セル中の試料からの散乱光は、前節で述べたように合計24個の検出器で電気信号に変換され、データ処理部のCPUで演算されて、9インチカラー-CRT上に粒度分布が表示される。

測定操作は、データ処理部(SD-21)のCRT/ファンクションキーボードで行う。ファンクションキーとカラー-CRT画面表示内容は、日本語で一対一に対応しているので、キー操作を間違えることなく誰でも容易に操作することができる。測定データは、3.5インチフロッピーディスクに保存・読みだしができ、また、保存されたデータをテキスト変換する事により他のパソコンと組み合わせてデータを処理することも可能である。

また、オプションの自動希釈ユニットとオートサンプラを組み合わせると、1回の操作で最大24個の試料の粒度分布を全自動で測定することもできる。

3. 乾式法的设计コンセプトと測定光学系

粒度の測定方法は以下の二通りに大別される。一つはふるい法に代表されるように最も古くから行われている方法で、乾燥試料をそのまま測定するいわゆる乾式法である。もう一つは、水やアルコールなどの流体に試料を分散させるいわゆる湿式法である。これらの手法は、測定試料の大きさや物理・化学的な性質の違いにより使い分けられている。

湿式法は、精度の高い測定ができるが、反面、適当な分散媒や分散剤の選択、

超音波の最適な照射時間の設定など前処理に手間と熟練を要する。一方、乾式法は、乾燥した試料を特別の前処理をせずに用いるため簡便に測定できる点で有利である。そこで当社は、LA-910に容易に接続できる乾式測定ユニット(DPF)を開発、製品化した。本ユニットの開発に至る経緯を以下に紹介する。

3.1 乾式測定ユニットの設計コンセプト

まず、市場のニーズとしてどのような試料を乾式測定で測定しようとしているのかを知る必要があった。その結果、最も多かったのが粒子そのままの状態の粒度分布を把握することであった。例えば医薬品の顆粒は、溶液に溶解しやすいため湿式法での測定が困難である。また、インスタントラーメンに代表される乾燥食品の場合も同様の理由により乾式法の測定が望まれている。乾燥食品は、製品の粒度分布が味覚や賞味期限に大きな影響を与えるため厳密な粒度管理がとくに重要である。以上の調査結果をベースにLA-910用乾式測定ユニットは、上述のような粒子のそのままの状態の粒度分布を測定する必要がある分野(乾燥食品、医薬品の顆粒、乾燥塗料、コーティング粒子、鉱物等)をターゲットとして開発した。

3.2 測定光学系

乾式法は湿式法と同じ原理・光学系で測定するが、光源はHe-Neレーザー光だけを使用する。これは、図5に示すように乾燥粉体は、自然状態では粒子間相互に働く静電気力、ファンデルワールス力、磁力などのため完全には分散しない傾向があり、測定対象範囲は0.4~1000 μ mとなる。

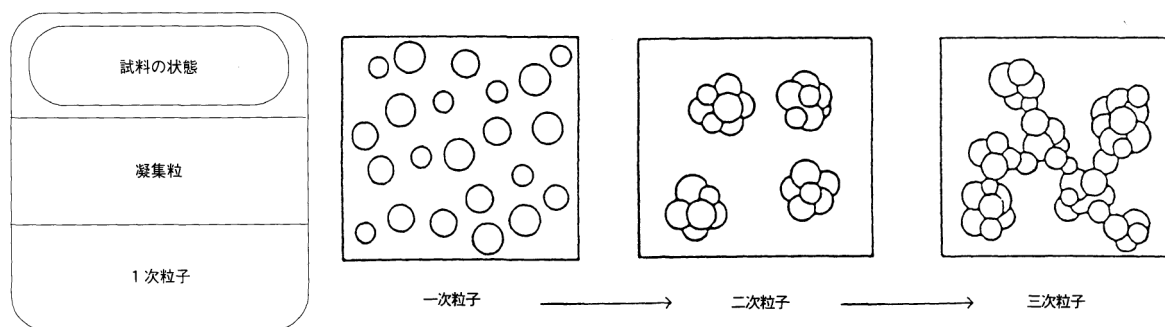


図5 一般的な微粒子の凝集状態
Aggregation of particles
一次粒子がファンデルワールス力などの相互作用により凝集粒(2次粒子)を形成し、さらに高次の凝集粒を形成している。

4. 乾式測定ユニットの装置構成と動作

乾式測定ユニットを接続して測定する場合の全体構成を図6に示す。

操作部(データ処理部:SD-21)のファンクションキーにより吸引器を動作させ乾式専用セル内を常圧から-3.2~-5.6kPaだけ減圧し、サンプリング系に一定の空気の流れを作り出す。コントローラーの圧力センサが、セル内が規程の減圧状態になったのを確認するとCRT画面上にOKサインを表示する。次に乾燥試料をあらかじめ入れたカップをフィーダーに取付け、ファンクションキーより試料カップ振動用モータを駆動する。振動で落下した試料は、LA-910の測定部に取り付けられた乾式専用セルに入る。試料がセル窓を通過すると、試料からの散乱光が検出され粒度分布を演算し、表示する。測定が終わった試料は、吸引器によりセル内から排出される。これらの測定フローを図7に示す。他の測定操作は、湿式法と同様に操作部(SD-21)により全て行うことができる。

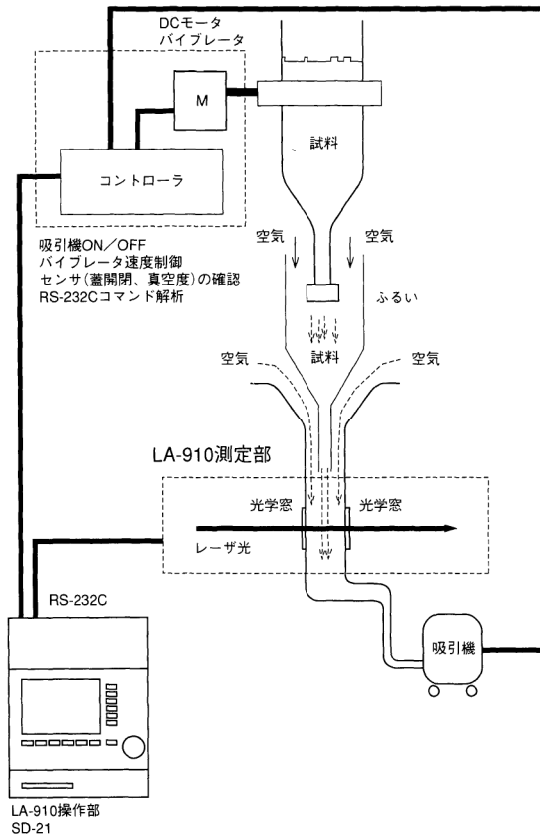


図6 DPFの全体構成
Flow diagram of dry powder measurement system (DPF)

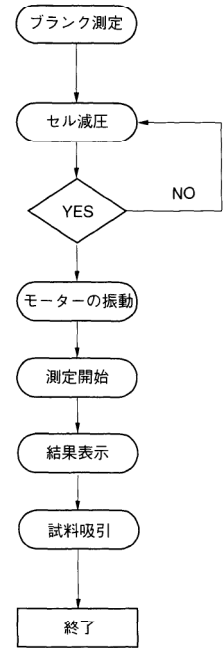


図7 乾式測定フローダイアグラム
Flow diagram of dry powder measurement system

5. LA-910の特長

LA-910には、次のような特長ある。

- ① 0.02~1000 μm の粒子径範囲をレンズの切替え操作なしで一度に測定可能。
- ② 測定範囲を80分割ヒトグラム表示(累積分布も同時表示)。
- ③ 0.4~1000 μm までの簡易粒度分布をリアルタイムに表示(図8)。
- ④ 簡易粒度分布の三次元表示(時系列表示)(図9)。

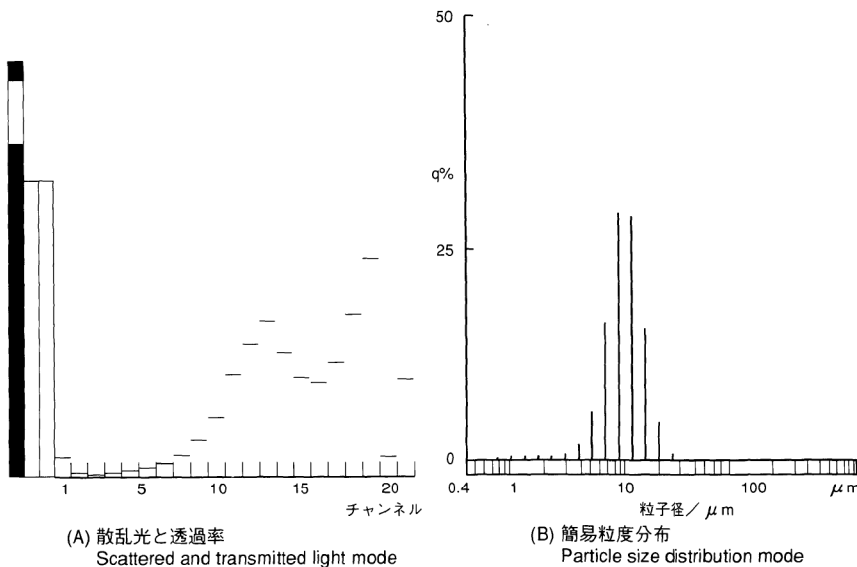


図8 簡易粒度分布のリアルタイム表示
Real-time display in convenience mode

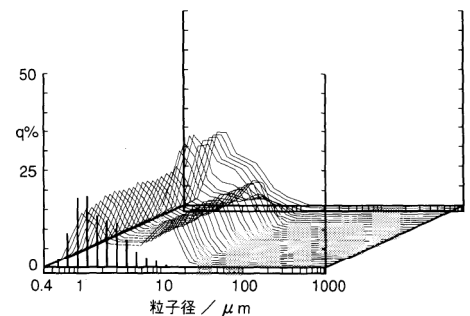


図9 簡易粒度分布の時系列変化を三次元表示
3D display in time series on particle size distribution measurement mode

- ⑤ 測定開始から結果表示まで通常約20秒の高速測定.
- ⑥ カラーCRTと対話形式による高い操作性.
- ⑦ 測定データのプロッピーディスクへの保存, 呼出, 多彩な処理機能を搭載.
- ⑧ 保存データのテキスト変換機能の装備.
- ⑨ 測定データを一時的に記憶しておくクイックメモリー装備(最大5個).
- ⑩ 測定条件, 表示条件変更に伴う粒度分布再演算(再測定なし)可能.
- ⑪ オートサンプラと自動希釈ユニット(オプション)の組み合わせにより24試料の連続全自動測定可能.
- ⑫ 乾式測定ユニット(オプション)の接続により乾燥試料の測定可能(図2参照).

6. LA-910と乾式ユニットでの測定例

6.1 ポリスチレンラテックス(PSL)による直線性の確認(湿式)

図10は, 広く粒度分布測定標準試料として用いられている, 非常に均一で単分散であるポリスチレンラテックス(PSL)粒子を湿式法で測定した結果である. 0.08 μm から1000 μm までの広い粒子径範囲において, 測定値とPSLメーカー公表値の間に直線性が得られている. このことから全測定領域に渡って精度高い結果を得ることができる装置である.

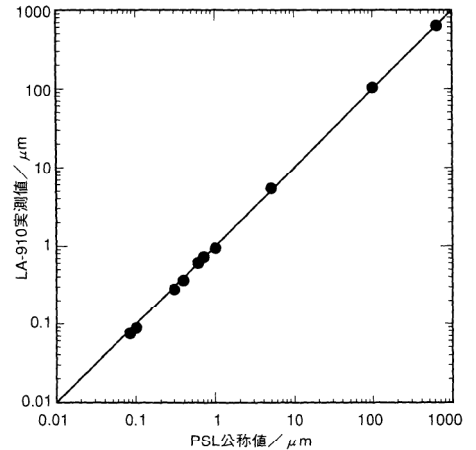


図10 ポリスチレンラテックス(PSL)の測定結果
Measurement results of polystyrene latex (PSL)

6.2 混合物試料による粒度分布分離能の確認

公称値0.2 μm と0.4 μm のPSL二種類を混合した試料を湿式法で測定した結果を図11に示す. それぞれの粒子径の公表値と粒子径がよく一致しており, 本装置が非常に高い分離能を有していることがわかる.

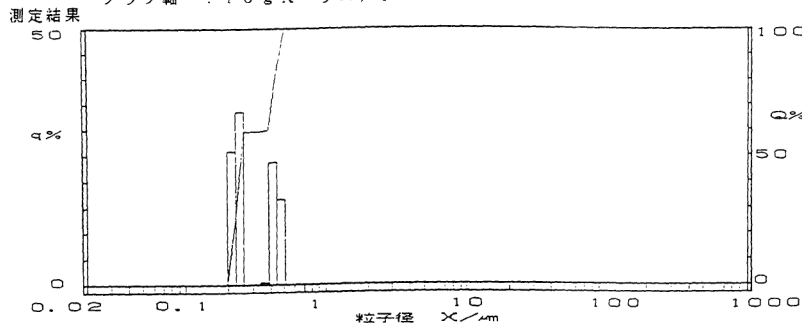
HORIBA LA-910

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置

試料名 : 0.2 + 0.4
ID No : 93 / 06 / 10 - 14 : 27 - 466
ファイル名 : SAMPLE04

測定条件
透過率 レーザ : 89.7% 分布形態 : 単分散
LAMP : 69.1% 取り込み回数 : 10回
屈折率 : 1.19 - 0.00i

表示条件
粒子径基準 : 体積基準 粒子径間隔 : 固定間隔
グラフ軸 : log X-リニア Y



メジアン径 = 0.249 μm 粒子径% (1.000 μm) = 100.0%
比表面積 = 212466 cm^2/cm^3 %粒子径 (10.0%) = 0.208 μm

図11 混合試料による分離能の確認
Particle size distribution of a mixture of different particle size of PSL

6.3 相馬標準砂による湿式法と乾式法の比較

図12は, アメリカ空軍に規定されている航空機類の防塵試験ダストとして用いられている相馬標準砂を湿式および乾式法にて測定した結果で, 両者はよく一致しており, DPFでうまく分散されていることが確認できた.

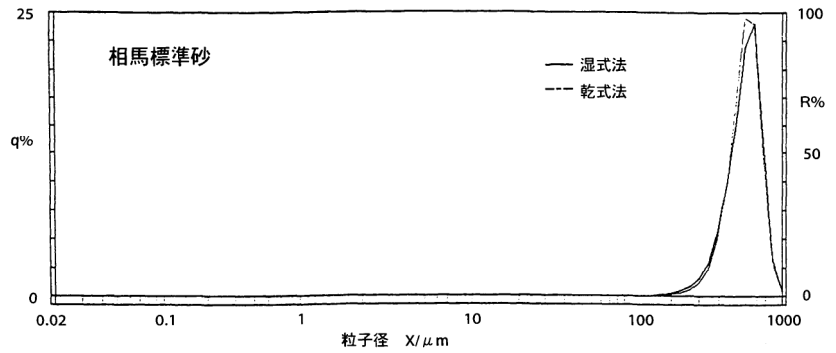


図12 相馬標準砂の湿式法と乾式法による測定結果
Comparison of dry and wet sample measurements of Soma standard sands

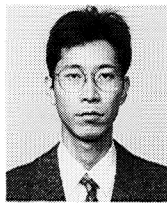
7. おわりに

当社では、遠心沈降式粒度分布測定装置CAPAシリーズを初めとして、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LAシリーズを開発、製品化してきた。今回製品化したLA-910とDPFを用いることによって、より幅広い性状の試料を測定できるようになり、粉体計測関連装置群が一段と充実できたと自負している。

一方、磁性粉のような凝集性の強い試料のペースト法による前処理など、粒度分布測定に関するノウハウを積極的に開発してユーザの皆様のお役に立ちたいと願っている。本稿が、より一層の緊密な情報交換のきっかけになれば幸いである。

参考文献

- 1) 湯原義公, 鈴木哲也, “レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700”, Readout -HORIBA Technical Reports-, No.4, p.30-36 (1992).
- 2) G.Mie, Ann.d.Physik, 25, 4, 429 (1908).
- 3) M.Kerker, "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation" Academic Press (1969).
- 4) H.G.Barth "Modern Methods of Particle Size Analysis", John Wiley & Sons (1984).
- 5) 高橋幹二著 “改著 基礎エアロゾル工学”, 養賢堂(1982).



湯原 義公
Yoshihito Yuhara

製品開発部
1990年入社
光学分析装置の開発・企画に従事

テクニカルプラザ —次世代への分析交流センター—

Technical Plaza —The Hands-on Application Center for HORIBA Analyzers in Tokyo—

横山 政昭
Masaaki Yokoyama

【要旨】

テクニカルプラザは、1984年4月に設置された東京分析センターを引き継いで、1987年3月、テクニカルプラザとしてスタートした。東京という世界一のビジネス都市にあって、当社の重要な情報の受・発信拠点の一つとしての立場にあるテクニカルプラザを紹介する。

Abstract

The HORIBA Technical Plaza was started in March of 1987 as the successor to the Technical Center opened in April of 1984. The service area covered is Tokyo and eastern Japan. This paper describes the dual role of the Technical Plaza. It serves as a service laboratory where users can verify the performance of HORIBA analyzers with their own samples, and as a communications plaza where users and HORIBA staff can discuss technical matters in a friendly atmosphere.

1. はじめに

テクニカルプラザの前身である東京分析センターが設立されたのは1984年4月で、京都本社分析センターに2年遅れてスタートを切った。当初は、わずかな設備で

東京の営業部門の片隅にあった。1987年3月、テクニカルプラザとして正式にスタートしてからは、特にユーザーの方々と営業マンとの間の技術的課題を解明する重要な使命になって、現在に至っている。

東京という土地がらから、ショールームとしての機能が強く要求され、当社の東京の顔としての存在も大きい。当社の東京地区の営業拠点である東京セールスオフィスで行われる各種のイベントの際には、必ずと言って良いほど当プラザの見学会が生まれ、お客様に各種の分析装置を紹介している。

このようなショールームとしての機能に加え、京都本社分析センター同様に依頼分析や分析デモンストレーションによる分析装置評価も重要な業務である。

一方、ホリバの分析装置を応用した新しい分析手法の開拓や、付属装置の開発にも力を注いでおり、各種大学との共同研究などの成果も数多い。本稿ではこのようなテクニカルプラザの機能について具体例を交えて紹介する。

2. テクニカルプラザの概要

テクニカルプラザは地価の高い東京に位置しているため、狭いスペースを有効に活用し、目的に応じた利用がなされている。



テクニカルプラザ
Technical plaza

(1) 受付

東京神田の大通り交差点にある8階建ビルの1階と2階が当社の東京セールスオフィスで、その1階部分がテクニカルプラザである。恵まれた位置に立地していることから、当社の東京の玄関としての機能を果たすように、ゆったりとした受付が設置されている。テクニカルプラザに直接訪問されるお客様はもちろん、東京セールスオフィスや東京支店に来られたお客様にも、気持ち良い第一印象をお持ちいただけるよう工夫している。

(2) 分析装置

基本的にはショールームの形式で、各種分析装置が展示台の上に配置してある。その装置を使って、お客様からの依頼分析や分析デモンストレーションを行っている。スペースの関係で各装置間の仕切りをするゆとりがないのが、かえって自由な雰囲気をかもしだしており、分析デモンストレーションを見学にこられたお客様にも、より広範囲の分析装置の情報を提供している。

(3) お客様用テーブルとイス

シャレた丸テーブルとイス。本格的な商談やセミナーには不向きかも知れないが、とかく堅苦しくなりがちな分析装置周辺の雰囲気の中で、憩いの場を提供している。

(4) 試料準備室

サンプルの前処理を行う場所である。流し、恒温装置、簡易ドラフト、各種化学実験装置、などが準備されている。活性な試料で分析する直前に前処理しなければならない時などに対応できるようにしている。

(5) らせん階段

1階のテクニカルプラザと2階の営業事務スペースを連絡しているのがおシャレならせん階段である。かつてブティックとして使われた配置をそのまま利用し、奥の事務スペースを巧みにカバーするように工夫している。

3. テクニカルプラザの展示分析装置

テクニカルプラザには現在次のような分析装置を展示し、デモンストレーションを実施している。

① 粒度分布測定装置

レーザー回折式粒度分布測定装置(LAシリーズ)

超遠心式自動粒度分布測定装置(CAPAシリーズ)

② 酸素・窒素分析装置(EMGAシリーズ)

不活性ガスインパルス加熱融解法

酸素：NDIR(非分散赤外線吸収法)

窒素：TCD(熱伝導度法)

③ 炭素・硫黄分析装置

酸素燃焼-赤外線吸収法(EMIAシリーズ)

④ 蛍光X線元素分析装置(MESA, SLFA)

⑤ フーリエ変換赤外分光光度計(FTシリーズ)

⑥ 油分分析装置(OCMA)

この分析装置の他に次の分析装置も展示している。

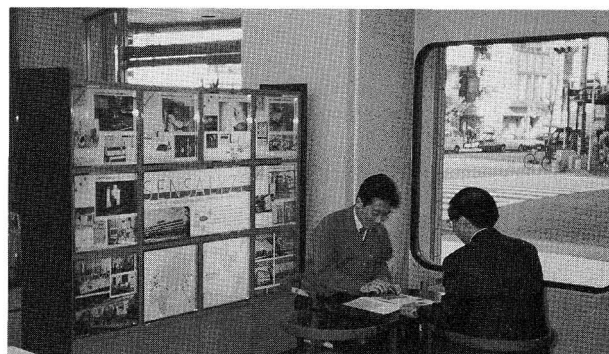
pHメーター、各種イオンメーター

放射温度計(ITシリーズ)

グロスチェッカー(IGシリーズ)

自動電解質分析装置(SERA)

高速自動旋光計(SEPA)



お客様との打ち合せ
Discussion with customers

4. 関連施設

テクニカルプラザには関連施設として次の二カ所がある。

(1) 森の里テクノプラザ

本厚木から車で20分、丘陵地帯の自然の豊かな森の里に、1993年11月にオープンした日製産業(株)の誇る「森の里テクノプラザ」がある。この中にあるS Iセンターには、当社のエネルギー分散形X線分析装置(EMAX)が日立製作所の電子顕微鏡に装着されており、依頼分析や分析デモンストレーションが行われている。

(2) テクノリサーチセンター

茨城県勝田市には日立計測エンジニアリング(株)の「テクノリサーチセンター」がある。ここにも日立製作所の各種の科学機器とともに当社のエネルギー分散形X線分析装置(EMAX)が設置され、分析デモンストレーションが行われている。

5. テクニカルプラザの技術開発

テクニカルプラザでは通常の依頼分析や分析デモンストレーションのほかに、当社の分析装置を応用して新しい分析手法の開拓や、付属装置の開発にも力を注いでおり、各種大学との共同研究などを通じた成果も数多い。それらの実績のいくつかを紹介する。

(1) 蒸着銀薄膜を用いた高感度FTIRの技術開発¹⁾

蒸着銀薄膜を顕微FTIRに利用することにより、高感度微量分析を可能にした。この研究技術については多くの関連報告を出している。

(2) ピンポイント濃縮/顕微FTIR技術開発²⁾

ピンポイント濃縮法の技術開発によって高感度顕微FTIRの領域を拡大した。関連する研究成果もいくつか報告しており、他の研究機関との共同研究も数多い。

(3) 酸性雨被曝植物葉中の硫黄含有量の測定³⁾

主に金属中硫黄含有量測定のため開発してきたEMIAで植物中の硫黄含有量の測定法を確立した。この技術を利用して大学との共同研究により酸性雨を暴露した植物の被害と葉中の硫黄含有量の関連、等を報告している。

(4) その他

分析用付属機器の研究の例も多く、工業所有権の申請数は開設以来17件におよんでいる。

6. おわりに

テクニカルプラザは分析センターとしての業務に加え、東京という立地条件を生かした幅広い役割を果たしている。今後とも、さらにユーザに密着した分析技術の研究開発こそが、科学技術の進歩に向けてのテクニカルプラザの使命と考えている。

参考文献

- 1) Masatosi Osawa and Masahiko Ikeda "Surface-enhanced infrared absorption of p-nitrobenzoic acid deposited on silver island films: contributions of electromagnetic and chemical mechanisms", The Journal of Physical Chemistry, 95, 9914, (1992).
- 2) Masahiko Ikeda and Hiroshi Uchihara "Liquid sample condensation technique using perfluoropolymer film for picogram analysis by FTIR", Applied Spectroscopy, 46, 431, (1992).
- 3) 伊豆田 猛, 大谷知子, 横山政昭, 堀江勝年, 戸塚 績 "モミ苗の成長に対する人工酸性雨の影響", 大気汚染学会誌, 28,29,(1993).



横山 政昭
Masaaki Yokoyama

分析センター テクニカルプラザ 主任
1991年入社
分析機器のデモンストレーションおよび
分析技術の研究開発に従事

開発/設計管理における品質保証システム

Quality Assurance System on the R&D

細居 憲一

Kenichi Hosoi

分析機器に対するお客様のニーズはますます多様化しており、測定技術・性能・機能・コストなど、お客様個々の要求に対応できる広範囲の柔軟な能力が求められます。もちろん、製品やサービスの品質はさらに厳しくなっています。

このような状況下、当社は第三者機関である(財)日本品質保証機構(JQA)殿の品質保証企業登録制度に基づく審査を受け、国際的な品質保証システムの基準であるISO9001規格に適合していると認定【認定番号：JQA-0298】されました。

ここではISO9001規格の中でも、重要な要求事項である開発/設計管理を中心に、当社の品質システムの概要を紹介します。

1. 企画・契約段階での品質保証

<契約内容の見直し>

お客様は、メーカーからの新しいシーズ、購入したい製品の技術知識、あるいは周辺情報などの提供を期待されている。営業部門はお客様の潜在的要望をも掘り起こして、ニーズを的確に把握し、企画書/仕様書として製品化の指示を出す。

開発/設計部門は、企画書/仕様書の内容が技術的に適正か再確認し、問題が発見された場合には、営業部門へフィードバックする。これらの事項を企画書/仕様書の中に反映させ、不明確・不完全あるいは矛盾点を解決させる。

この段階の品質保証を製品化に対する源流の重要な活動として位置づけている。

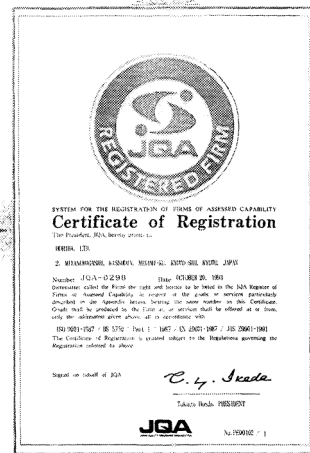
2. 開発/設計段階の品質保証

<計画>

設計の形態は、新たな製品開発を行う開発設計タイプと既存製品のマイナーチェンジを中心とする応用設計タイプに大別される。

開発/設計部門は、営業部門より発行された製品化の起案書、または製作仕様書の内容から、設計の難しさあるいは新規性を考慮して、開発/設計完了までの必要な活動内容を計画書で明確にする。

設計活動計画としては、①組織間の関連と活動の割当、②設計仕様(目標)の設定、③設計工程計画の策定などがある。図に開発設計タイプの基本工程を示す。



<設計>

設計は3つの段階で構成されており、それぞれに次のような作業が割り当てられている。

- ①構想設計段階：構想図面の作成、基礎実験の実施、詳細仕様の設定
- ②試作設計段階：詳細仕様に基づく基本設計、詳細実験の実施、製品化仕様の見直し
- ③製品化設計段階：試作品の結果を反映した製品化設計

設計者は各段階で次の事項を満足させなければならない。

- ①企画書/仕様書および計画書に記載された設計への指示を満たすこと

- ②製品に必要な安全性・固有の機能を決定させる設計特性を明確にすること
- ③生産の段階で実施する合否判断の基準などを、指示書あるいは図面に明記して生産部門に発行すること

<設計検証>

最近、開発/設計のリードタイムが短縮した上に、製品化技術の高度化や生産の合理化がますます必要となっており、設計の節目には多くの部門の意見や評価を加えて、売れる製品、造りやすい製品に仕上げていくことが重要となっている。

設計者は設計内容の適否を検証するため、設計の進捗に応じて、次のような活動を実施している。

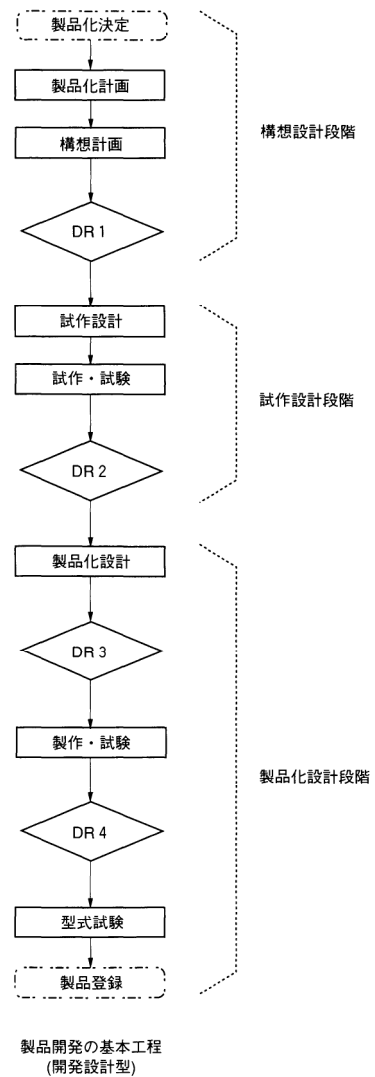
- ①設計審査：設計の各段階に応じて、デザインレビュー(DR1～DR4)を実施する。
- ②型式試験：製品化の最終段階に実施し、総合評価を行う。
- ③製品登録：設計文書の最終確認を行い、生産及び販売に対する情報を提供する。

以上、当社の開発/設計管理を中心とする品質システムを紹介しました。本国際規格の認証取得は技術を旨とする我々メーカーにとっては必要不可欠なものと考えています。分析機器の専門メーカーとしてISO9001規格の認証をいち早く取得できたことは、「お客様に満足いただける製品とサービスを提供する」という、当社の品質方針をまさしく具現化したものであり、今後とも一層の品質向上をめざす決意を新たにしています。



細居 憲一
Kenichi Hosoi

品質保証部 課長
1971年入社
ISO 9001 認証取得のプロジェクトに従事



キャピラリー保護装置

【登録番号】 実用新案登録第1905113号

【考案者】 藤田勲, 池本和幸, 川戸健一

【分野・目的】

本考案は、種々の流量を得るための細管(キャピラリー)及び小型ケースとを備えた保護装置に関するものである。

ここで、キャピラリーとは流体の流れに対し抵抗体として働くもので、その両端に一定の圧力を加えた場合、一定の流量が得られる。その内径及び全長を替えることで、種々の流量を得ることができる。

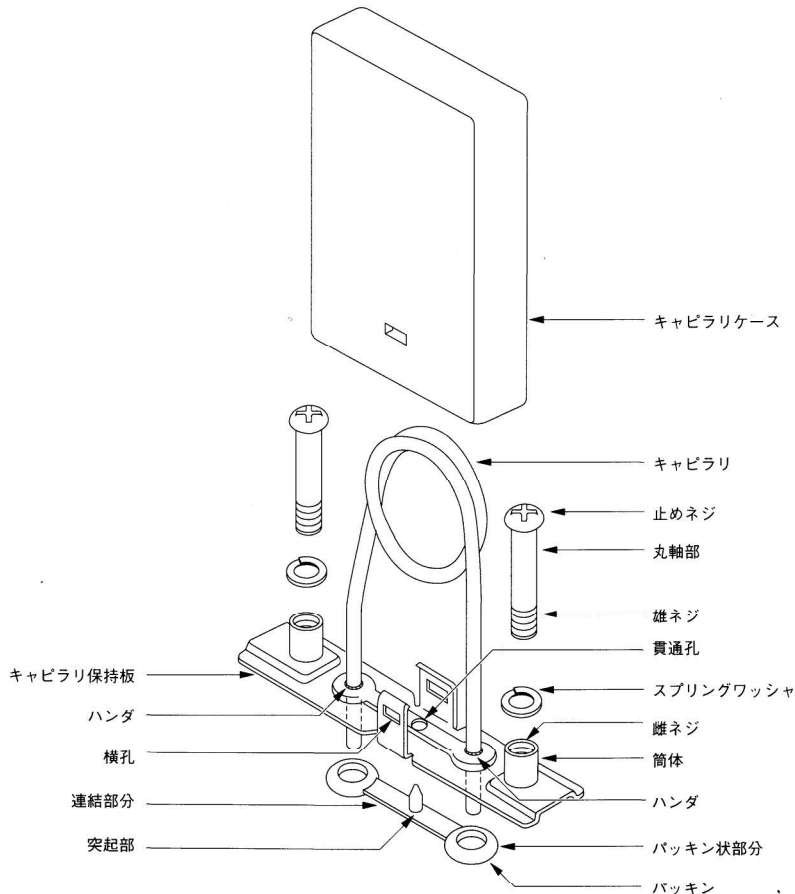
本考案は、従来の機能である簡便な方法によるブロックへの取付けを可能としつつ、キャピラリーを小型ケースに収納保護し、かつ小さなスペースで、パッキンおよび取付けビスの脱落を防止できる装置を提供することを目的とする。

【概要】

キャピラリーを固定する保持板に対し、流量の安定化を図るためにキャピラリーの巻径を一定にして半田付け等で取付け、取外し可能なコンパクトなケース・脱落防止用の突起部を有するパッキン・ブロック取付け用ビス及びそのビス脱落防止のために保持板に固着されたスタッドを一体化した。

【効果】

取付け・離脱時に脱落したり、位置ずれによるシール不良が多かったパッキンを保持板と一体とすることで、簡便な操作で確実なシールが容易である。取付け・離脱時に脱落、位置合せが困難であったビスを保持板と一体とすることで作業性が大幅に向上する。取付け時におけるパッキンのずれによるシール不良が解消される。



内部電極

【登録番号】 実用新案登録第1918138号

【考案者】 岩本恵和, 足利一彦

【分野・目的】

溶液中のpH値やイオン濃度を測定する場合、測定対象イオンに感応して電位を発生する応答膜を有する測定電極と比較用の比較電極が用いられるが、本考案は、その比較電極やガラス電極に用いられる銀/塩化銀内部電極の改良に関する。

この内部電極の働きは、安定な基準電位を提供することにあり、そのためには、塩化銀が一部溶解することは避けられないが、溶解した塩化銀が比較電極の内部液と外部の試料水とを電気的に接合する液絡部において沈殿し、上記目的を達成できなくなることがあった。本考案の目的は、長期間安定な基準電位を保持できる銀/塩化銀内部電極を提供することにある。

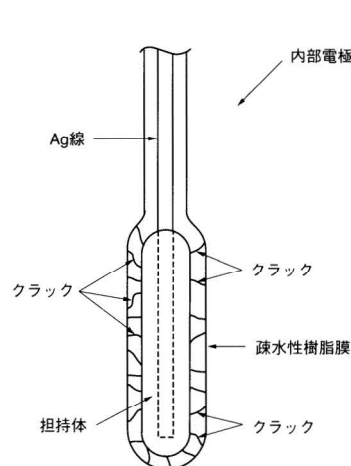
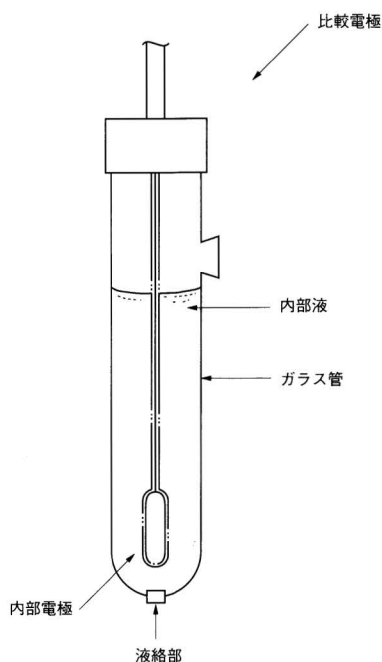
【概要】

銀線の端部に塩化カリウムと塩化銀の溶融物を担持させ、その担持体の表面を疎水性の樹脂膜で被覆するとともに、この疎水性樹脂膜にクラックやピンホール等の内部液に対する液絡部を設けている。

【効果】

従来の銀/塩化銀内部電極は、特に高温下においては、塩化銀の溶解が激しく短寿命となり、また、溶解した塩化銀が比較電極の内部液と外部の試料水とを電気的に接合する液絡部において沈殿し安定な基準電位を得られないことがあった。

本考案においては、内部電極の表面をクラックやピンホールを設けた疎水性樹脂で被覆しているため、塩化銀の溶解を抑制でき、しかも、塩化銀には塩化カリウムを溶融により混ぜ込んでいるため、前記被覆をしても安定な電位を得られる。



▶ 口頭発表

1993年5月～1993年12月

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
Schottky Contacts Formed on Phosphidized InGaAs	1) T.Sugino 1) Y.Sakamoto 1) H.Ninomiya K.Matsuda 1) J.Shirafuji	Spring Meeting the Materials Res.Soc. (San Francisco,USA)	1993年4月12-16日
顕微専用赤外FTIRによる極微量の文化財染色品の同定	2) 佐藤 昌憲 中川 文雄 林 みのり	日本文化財科学会第10回大会 (奈良教育大学)	1993年5月22日
マイクロビーズシリカゲルに吸着したポリ(N-ビニルカルバゾール)の光誘起電子移動課程	吉岡 和憲 2) 牧野 伸治 2) 宮坂 博 2) 板谷 明	第42回高分子学会年次大会 (京都国際会議場)	1993年6月1日
pH電極の特性	大川 浩美	酸性雨講演会 (大阪府立労働センター)	1993年6月14日
Characterization of InP Treated with Hydrogen Plasma	1) Y.Sakamoto 1) H.Ninomiya K.Matsuda 1) T.Sugino 1) J.Shirafuji	第12回液晶エレクトロニクスシンポジウム (ホテル富士見ハイツ)	1994年7月14-16日
半導体検出器を用いたX線応力測定	細川 好則 大澤 澄人 3) 大谷 清兵衛 3) 阪野 明 1) 三好 良夫	日本材料学会第29回X線材料強度に関するシンポジウム (京大会館)	1993年7月22日
酸性雨ネットワークと分析機器の動向	多根井 文男	日本分析化学会中四国支部 (鳴門教育大学)	1993年8月19日
卓上形蛍光X線分析装置における管電圧二段切換方式による分析	大石 誠 内原 博 吉良 昭道 中山 かほる 池田 昌彦	東京討論会 (日本コンベンションセンター)	1993年9月2日
環境分析機器の最近の進歩と開発動向	鈴木 理一郎	第3回地球環境対策セミナー (松下電器産業中央研究所)	1993年9月10日
FTIR方式による排ガス分析・測定技術	山岸 豊 井上 香	自動車技術会関東支部第2回講習会 (堀場製作所東京テクニカルプラザ)	1993年9月10日
化学発光酵素免疫測定装置ルミノマスター2000型の検体搬送システムの接続	河野 猛 沢田 喜行 寺田 邦雄 高橋 弘明 須崎 琢而	日本臨床検査自動化学会第25回大会 (日本コンベンションセンター)	1993年9月18日
プラズマ処理を施したAlInAsの特性評価	1) 山村 育弘 松田 耕一郎 1) 杉野 隆 1) 白藤 純嗣	第54回応用物理学学会学術講演会 (北海道大学)	1993年9月27-30日
X線元素分析装置初の機能 異種材料の組成解析(相分析)	村瀬 潤	分析展新技術説明会 (幕張プリンスホテル)	1993年9月31日
牛骨の音響定数の測定	4) 細川 篤 4) 中村 安宏 4) 大谷 隆彦 平田 治義	日本音響学会平成5年度秋期研究発表会 (山梨大学)	1993年10月5日
不活性ガス融解法による酸素分析—検量線作成用物質としての金属酸化物について—	伴 弘一 岡山 順二	日本分析化学会第42年会 (広島大学)	1993年10月5日
顕微/FTIRによる液体中の微小異物検査法	池田 昌彦 内原 博	日本分析化学会第42年会 (広島大学)	1993年10月6日
X線元素分析装置初の機能(相分析) 異種材料の接合部・異物等の組成解析	村瀬 潤	第14回科学機器展新技術・新製品説明会 (インテックス大阪)	1993年10月14日
高感度、高精度、高機能を実現した煙道排ガス分析装置(ENDA-2000シリーズ)の計測技術	藤原 雅彦	'93国際計測工業展新技術説明会 (晴海国際見本市会場)	1993年10月14日
フーリエ変換赤外線分析計の開発	足立 正之	日本機械学会RC109研究分科会 (堀場製作所本社)	1993年10月15日
新しい油分濃度計の製品紹介と四塩化炭素を用いない油抽出溶媒の紹介	鈴木 理一郎	大阪科学機器展新技術・新製品説明会 (インテックス大阪)	1993年10月16日

社外技術発表リスト

▶ 口頭発表

1993年5月～1993年12月

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
医薬品等品質管理研修 赤外吸収スペクトル測定法	中川 文雄	静岡県保健衛生部平成5年度医薬品等品質管理研修会 (静岡県衛生環境センター)	1993年10月22日
卓上型X線分析顕微鏡の開発	細川 好則 柏原 孝造 勢藤 源史郎 大澤 澄人 河原 博文	第29回X線分析討論会 (九州大学)	1993年11月8日
不活性ガス融解法による酸素分析－検量線作成用物質としての金属酸化物について－	伴 弘一 岡山 順二	第7回窯業関係分析技術者研究発表会 (日本セラミックス協会)	1993年11月12日
Development of Fully Automated Laboratory System Employing The Chemiluminescent Enzyme Immunoassay Equipment LUMINOMASTER™	5) S.Uesugi T.Kouno Y.Sawada T.Suzaki 6) T.Sato	Intern.Cong.Clinical Chemistry(IFCC) (Melbourne,Australia)	1993年11月18日
酸性雨測定ネットワーク－HONEST－	大石 正行	日本環境教育学会関西支部第2回研究大会 (大阪教育大学)	1993年12月11日

注 1)大阪大学 2)京都工芸繊維大学 3)トヨタ自動車 4)同志社大学 5)秋田大学 6)三共

▶ 文書発表

1993年5月～1993年12月

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名	
Effect of Phosphine on Plasma-Induced Traps in n-InP	1) H.Ninomiya 1) T.Sugino K.Matsuda 1) J.Shirafuji	Jpn.J.Appl.Phys.	32,1,L12-L15,1993
Electrical conductivity Measurement in Liquified Hydrogen Chloride	2) Y.Ishihara 3) T.Ohmi 2) H.Hasegawa 2) T.Ikeda 2) T.Takasaki 2) S.Yamane R.Fukushima	Journal Electrochemical Society	141,1,246-270(1994)
Schottky Contacts Formed on Phosphidized InGaAs	1) T.Sugino 1) Y.Sakamoto 1) H.Ninomiya K.Matsuda 1) J.Shirafuji	Mat.Res.Soc.Symp.Proc.	300,231-236,1993
Characterization of InP Treated with Hydrogen Plasma	1) Y.Sakamoto 1) H.Ninomiya K.Matsuda 1) T.Sugino 1) J.Shirafuji	Proceedings 20th Record Alloy Semicon.Phys.Electron.Symp.	147-152,1993,July
pH電極の特性	武市 伸二 大川 浩美	環境技術	22,10,8-11,1993
焦電型赤外線センサの自動照明への応用	操谷 俊之	省力と自動化	24,10,78-82,1993
自動車排ガス分析装置	塚本 時弘 井上 香 足立 正之	内燃機関	32,12(11月臨増),215-220,1993
タイヤゴムの元素分析	4) 小谷 真理奈 4) 田村 育代 石井 啓子	日本ゴム協会誌	66,12,883-889,1993
パソコン通信による酸性雨測定ネットワーク	大石 正行	環境技術	22,12,22-25,1993
3.2 FTIRによる自動車排気ガス測定	右近 寿一郎	新しい工業用分光計測技術(尾崎幸洋編著,アイビーシー刊)	213-251,1993

注 1)大阪大学 2)日本酸素 3)東北大学 4)住友ゴム工業

Readout No. 6 創立40周年記念号 特集●自動車をはかる

□巻頭言 トータルな計測を目指して 堀場 厚
 ■創立40周年記念座談会

—自動車排出ガスと計測技術の今後—
 斎藤 孟・松本 清・中島泰夫
 大浦政弘・石田耕三

□特別寄稿 低エミッションエンジンの展望 池上 詢

□特集寄稿 メタノールエンジン最近の動向 堀 政彦
 水素ロータリエンジンの開発 寺本隆文
 日本における天然ガス自動車の開発状況 中川二三雄
 電気自動車の開発 北村晏一

●特集論文 フーリエ変換赤外分光法を用いた自動車排出ガス分析 加地浩成・山岸 豊
 自動車計測関連製品の現状と課題 上坂博二
 Current Status of Automobile Analysis in the USA R. Neal Harvey
 低濃度測定用自動車排出ガス分析装置 武田賢二
 シャンダイナモメータ上における自動運転装置 野口進治・河原林成行
 トランジェント運転に対応する自動エンジン計測システム 三輪清和・木村信治
 蒸散ガス測定設備SHEDシステム 大橋秀樹
 48インチシングルローラ・シャンダイナモメータ 毛野克彦・宮川久志

□特別寄稿 先端技術と土着技術 飯田賢一
 ■創立40周年記念総説

—堀場製作所40年間の製品と技術— 大志万継影

■創立40周年記念放談会

—中堅ホリバリアンたちが語る技術・製品開発—
 青山剛士・足立正之・井内 稔・内原 博・
 北村裕之・斎藤壽一・真鍋清隆・森 健

◆施設紹介 ホリバ分析センター 小倉淑子

◇一口メモ 半導体中の不純物を容量過渡法で測定する 小島裕子

◇知有権メモ

◇社外技術発表ダイジェスト

◇社外技術発表リスト(1992年5月~1992年10月)

◇バックナンバー掲載記事

Readout No. 7 特集●赤外線ではかる

□巻頭言 堀場と赤外線応用技術 石田耕三

□特別寄稿 赤外分光技術の展望 三石明善

●特集論文 陸上生態系における大気温暖化ガスの動態を測る
 原菌芳信・宮田 明・三笠 元
 HPLC分離/ピンポイント濃縮/顕微FTIRによる界面活性剤の高感度検出と同定法
 磯 節子・池田昌彦
 反射スペクトルのクラマース・クローニッヒ変換による解析 右近寿一郎
 油分濃度計(OCMAシリーズ) 福嶋良助
 自動車整備検査用排ガス測定器(MEXA-324G) 小島建之助
 鼓膜体温計(IT-500M) 松本直之・辻岡唯二・迫田博文
 焦電計赤外線センサ 松本浩一・岡本一隆
 ニューマチック赤外線検出器 青木潤次
 赤外線ガス分析計を支える高機能赤外線多層膜干渉フィルタ 石田正彦

□特別寄稿 旋光計によるアミノ酸、ペプチドおよびタンパク質の研究 泉屋信夫

●一般論文 堀場製作所におけるソフトウエアへの取り組み 酒井俊英
 卓上形蛍光X線元素分析装置(MESA-500) 吉良昭道

◆施設紹介 多層膜干渉フィルタ生産用全自動真空蒸着装置 祇園 聡・壽見芳正

◇一口メモ 血液分析用試薬の保管方法 臼井誠次

◇知有権メモ

◇社外技術発表リスト(1992年11月~1993年4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.8

1994年3月20日発行

編集・発行人 石田 耕三

発行所 株式会社 堀場製作所

〒601 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

電話 (075)313-8121

印刷・製本 阿部写真印刷株式会社

〒550 大阪市西区靱本町1-18-8 電話 (06)446-5177

HORIBA