

Readout

HORIBA Technical Reports

特集

X線ではかる

August 1994 ■ No.9



HORIBA

○誌名について

誌名“Readout”（リードアウト）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)
おとずれる人を待つ早朝のゲート。
からまる蔦や木立をつつむ霧の静けさ。

-
- 巻頭言 米国市場とホリバ製品 林 祐次 ——— 3
- 特別寄稿 X線を用いた分析の動向 —フォトンと物質の相互作用— 岩見 基弘 ——— 4
-
- 特集寄稿 エネルギー分散回折法による非破壊的内部方向応力評価装置の開発
三好 良夫・大澤 澄人 ——— 13
- 生物体内の元素を生きたままではかる —蛍光X線元素マッピング装置による分析—
福本 夏生・柏原 孝造 ——— 23
-
- 特集論文 New Trends in Elemental Analysis with the Use of X-ray Fluorescence in the U.S. Market
Michael C. Pohl ——— 33
- 蛍光X線分析装置MESA-500による各種試料中元素の定量分析
吉良 昭道・大石 誠・千代 光彦 ——— 39
- エネルギー分散形X線分析装置の相分析機能の鉱物と微粒子解析への応用
吉光 克弘 ——— 45
-
- 座談会 今、分析機器メーカーの技術者には何が求められているか ——— 53
-
- 一般論文 FTIR方式エンジン排気ガス測定装置MEXA-4000FT
井上 香・山岸 豊・足立 正之 ——— 63
- 防水形コンパクトpHメータ「ツイン・ウォータープルーフ(B-211, B-212)」
吉岡 伸樹・中嶋 嘉之 ——— 71
- 煙道排ガス分析装置ENDA-2000シリーズ 藤原 雅彦・嘉田 教夫 ——— 77
-
- ◇トピックス 新計量法における濃度計の規制について 寺西 英三 ——— 85
-
- ◆新製品紹介 油分濃度計 OCMA-300 ——— 91
- 運行管理システム HIT-500シリーズ ——— 92
- 自動血球計数装置 LC-121 ——— 94
- ドライバースエイド CRSD-3000 ——— 96
- 表面積計 SA-6200シリーズ ——— 97
- ◇知有権メモ ——— 98
- ◇社外技術発表リスト ——— 100
- ◇バックナンバー掲載記事 ——— 102
-

□Foreword	U.S. Market and Horiba Products Yuji HAYASHI ——— 3
□Guest Forum	Trend in Materials Analysis Using X-rays —Interaction of Photons with Materials— Motohiro IWAMI ——— 4
●Feature Articles	Development of Non-Destructive Internal Directional Stress Evaluation Apparatus by Energy Dispersive Diffractometry Yoshio MIYOSHI, Sumito OZAWA ——— 13
	In-Vitro Elementary Measurement of Living Samples —Analysis by X-ray Fluorescent Element Mapping Spectrometer— Natsuo FUKUMOTO, Kozo KASHIHARA ——— 23
●Feature Articles	New Trends in Elemental Analysis with the Use of X-ray Fluorescence in the U.S.Market Michael C. Pohl ——— 33
	Quantitative Analysis of Elements in Various Samples by X-ray Fluorescence Analyzer MESA-500 Akimichi KIRA, Makoto OISHI, Mitsuhiko CHISHIRO ——— 39
	Application of Phase Analysis Function of Energy Dispersive X-Ray Analyzer to Mineral and Particulate Analysis Katsuhiko YOSHIMITSU ——— 45
□Free Talking	What are Expected from an Analyzer Manufacturer's Engineer, Now? ——— 53
●Selected Topics	MEXA-4000FT: Engine Emission Analyzer utilizing FTIR Kaori INOUE, Yutaka YAMAGISHI, Masayuki ADACHI ——— 63
	Compact Waterproof pH Meter "Twin Waterproof (B-211, B-212)" Nobuki YOSHIOKA, Yoshiyuki NAKAJIMA ——— 71
	Stack Gas Analyzer ENDA-2000 Series Masahiko FUJIWARA, Norio KADA ——— 77
◇Topics	Regulations on Pollution Concentration Monitors in the New Measurement Law Eizo TERANISHI ——— 85
◆New Products	Oil Content Analyzer OCMA-300 ——— 91
	Intelligent Tachometers HIT-500 Series ——— 92
	Automatic Blood Cell Counter LC-121 ——— 94
	Driver's Aid CRSD-3000 ——— 96
	Surface Area Analyzer SA-6200 Series ——— 97
◇Patents	——— 98
◇Technical Reports List	——— 100
◇Articles List of Readout No.7 and No.8	——— 102

巻頭言 Foreword

米国市場とホリバ製品

U.S. Market and Horiba Products

ホリバの商品は“計測機器”というジャンルに入る。一口に計測機器といっても、自動車とか家電とかいう個々の区分と異なり、内容的には非常に広い範囲を含んでいる。我社の商品ラインアップを見ても然りで、超小型のpHメータから自動車用テストセル一式まで、サイズのにも、価格的にもダイナミックレンジは圧倒的に広い。

堀場製作所の米国子会社である HORIBA Instruments Inc. にあっても、現地での開発品も含めて、その取扱商品は非常に多種類になっているが、それ等を米国マーケットと重ね合わせると、米国経済の現状がよく見えてくる。

米国は久方ぶりの好況に沸いている。我々の対象とする業界のうち、自動車、石油、電力などはまさに良くなっており、半導体業界に至っては、最近の活況は目を見張るものがある。しかしながら、さらによく米国の現状を観察すると、必ずしも“全面高”と思えないのも事実である。巨額の財政赤字を受けて、政府プロジェクトはあちこちでカットされているし、冷戦終結を受けて防衛関連産業は大打撃を受けている。また、個別分野内での各企業間の格差は非常に大きく、良い所と悪い所がくっきりと分かれているなということがそこここに感じられる。米国の好況は、平均値をみればまさにその通りだが、中身は“外科手術”で健康になったわけで、その背後には切捨てられた産業や、企業が落ちこぼれているのが実情のようだ。この点が、全てが横ならびで動き、平均値からの偏差が小さい日本社会とは本質的に異なっている。その多様さは日本的常識を大きくこえており、さらに、この広いダイナミックレンジこそが米国の強さの源だとわかってくる。

ホリバは技術を中心として発展してきた企業である。従って、その商品開発は伝統的に“先ず技術ありき”であり、それがホリバの商品の優位性を生み出す原動力となってきた。しかし、販売の前線部隊から見ると、同じ技術に基づいているとは言え、互いに全く関係のないマーケットに商品売りに行くケースも少なくなく、営業効率が悪化しがちであったことも否めない。もしこれがホリバの多様な商品の中身であるならば、少し考え直した方がよさそうだ。米国社会の本質的な強さがその多様性にあるように、ホリバの商品の広いダイナミックレンジを真の強みに結びつけるためには、単純な事だが、“マーケットをきちんと視野に入れた開発”しかないと感じている今日この頃である。



HORIBA Instruments Inc. 社長
林 祐次

Yuji HAYASHI
HORIBA Instruments Inc.
President

X線を用いた分析の動向

— フォトンと物質の相互作用 —

Trend in Materials Analysis Using X-rays

— Interaction of Photons with Materials —

1. はじめに

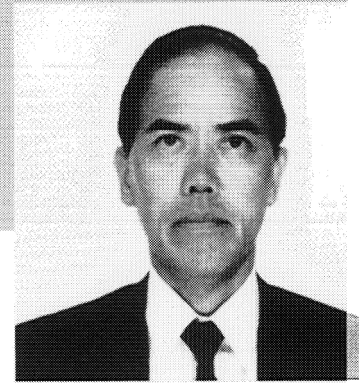
材料の物性に関する基礎知識を得ることは、近年の機能デバイスの急速な進歩の中で必要不可欠のものとなってきている。例えば、半導体デバイスの中には多くの金属、半導体、絶縁体の薄膜接合系が存在するが、半導体と金属とがその接合界面において、室温程度の低い温度においても合金化反応を起こすことが知られている¹⁾。集積回路の高密度化がますます進む中で、このような問題は、半導体デバイスの信頼性を左右するものとなっている。

ここでは、各種の物性評価技術の中から、フォトンを入射あるいは検出粒子として用いる手法のうち、X線から軟X線領域のフォトンを用いた手法に着目する。さらに、物性を調べる対象として、機能デバイスの機能そのものを支配する表面・界面に焦点を当ててみる。一般に、単結晶の母体(バルク)中では結晶構成原子は、その結晶構造を与える規則的な繰り返しで配列しているが、表面・界面では必ずしもバルク中と同じ構造をとるとは限らず表面・界面特有の構造をとることが多い。

2. フォトンと物性研究

物性研究用の光源として最近注目されているのがシンクロトロン放射(SR)光である。SR光には次のような特徴がある²⁾。①ミリ波からX線までの連続スペクトルをもつ、②光の強度が強い、③指向性がよい、④パルス発光である、⑤軌道面内に電気ベクトルをもつ偏光である、などである。シンクロトロン放射光を用いた物性研究ではこれらの特徴のいずれか、あるいは、その組合せをうまく用いている。例えば、固体表面・界面の研究においては、光の強度の強いことが、表面・界面という制約された条件のもとで、物性や構造を調べるうえで、短時間にデータを取ることができることや少量の物質からの情報の得られることなど、非常に有利な条件となっている。また、光の波長が連続的に可変であるから、現在興味の対象となっている元素の、あるエネルギー準位に存在する電子が光電子として放出されるときに平均自由行程を考慮して、微量物質の検出や表面・界面に感度の良い実験を行うことができる。

ここで、シンクロトロン放射光を用いた物性研究用の実験装置は、一般に、①光源の電子蓄積リング、②分光器、③分析室、④試料準備室から成っている。



岡山大学教授

岩見 基弘

Motohiro IWAMI, Dr.Eng.

〈略歴〉

1963年：京都大学工学部卒業
1968年：同博士課程単位取得退学
1968年：大阪大学工学部助手
1971年：京都大学工学博士
1978年：大阪大学工学部講師
1986年：岡山大学理学部教授
附属界面科学研究施設，
薄膜物性学部門
1993年：岡山大学理学部長

3. フォトンの散乱，回折効果の応用

フォトンが物質中で散乱や回折を起こすことを応用すると，各種接合界面に関する興味深い情報が得られる．一つのグループはEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)やXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)で，ある原子のまわりの極く近傍の原子配置等についての知識を与えてくれる．いま一つは，X線領域でのフォトンを利用し，その結晶による回折効果を使うもので，前者のグループと異なり，原則として周期的な領域をもつことを前提としている．

3.1 EXAFS

試料中のある原子に入射したフォトンが二次粒子を放出すると，その二次粒子の波はまわりの原子の存在により干渉を起こし，その強度に変調を受ける．その結果，試料によるX線の吸収を測定すると，吸収端よりフォトン・エネルギーの高い部分に，その強度に変調のかかった信号が現れる³⁾．詳細は省略するが，このような変調を受けた信号をフーリエ変換することにより，注目している原子のまわりの原子配列に関する情報が得られる．試料中に微量に含まれる元素に対しても，その元素に固有な信号を取り出すことにより感度のよい測定が可能となる．例えば，固体表面に微量の異種元素が吸着している系に応用するには，2次粒子として吸着原子から放出されるオージェ電子を測定するなどの工夫が行われている．約1原子層前後の異種原子(A)が単結晶基板表面へ吸着したような場合，A原子に固有の信号(オージェ電子など)を測定する等の工夫を行う．このような方法をとくにSEXAFS (Surface EXAFS)という．SEXAFS信号のフーリエ変換後の結果から，表面での原子配列の情報が得られる．たとえば，Ag-Si(111)7x7系での報告では，次のことが結論されている．Agの被覆率 θ (θ は，例えば， $\theta=1$ をバルクSi(111)面内原子数と定義)を変化させると， θ (Ag) $\sim 1/3$ ではAg原子の周りはSi原子であるが， θ (Ag) ~ 1 の段階ですでにAg-Ag原子間距離に対応する信号が現れる．即ち，この吸着段階でAgの島状成長の起こっていることを示している．これは，高速イオン散乱による結果とも矛盾しない．

3.2 X線定在波法，X線回折法

この方法では，例えば，X線を試料表面すれすれの全反射条件で入射させ，入射波と反射波の干渉によって定在波をたてることにより界面構造を明らかにしようとするものである．即ち，ブラッグ・ケースでは，全反射条件でフォトン入射角を少し変えることにより，定在波の腹と節の位置が，結晶の格子面に対して顕著に変化する．すると，2次粒子(蛍光X線，光電子など)の放出に顕著なX線入射角に対する依存性が観測される．

この方法のNiSi₂-Si接合界面への応用により、A-タイプのNiSi₂ (NiSi₂単結晶と基板Si単結晶とがその結晶方位を変えずに接しているものがA-タイプ、エピタキシャルNiSi₂が基板Si単結晶と双晶の関係にあるものをB-タイプと言う)は、そのSi面がSi基板と接していることが結論されている。Ni-シリサイドとSiとの界面でのショットキ障壁の高さ(ϕ_b)はA-, B-タイプとで異なるとする報告と、異なるとする報告とがあることを考えると、このようなNiSi₂-Si界面での原子配列に関する知見が得られれば現象の解明に大いに役立つことが期待される。また、機能素子への応用の観点から注目されているGaAs(111)表面に硫黄(S)を吸着させた系の表面での三次元構造決定⁴⁾など、その後興味深い報告がある。

表面やその近傍の界面での原子配列を調べるのに、基板からの影響をなるべく少なくして、X線の回折を応用することも試みられている。それは、X線を試料表面にすれすれに入射させ、全反射する条件で測定することにより、X線の試料への侵入深さを小さくし表面感度を上げる方法や、基板をエッチングにより薄くし、垂直入射でも表面や界面からの信号が十分な強度で得られるようにしているもの⁷⁾である。この場合も、SR光の強度の強いことが表面や界面での測定を容易にしている。

4. 蛍光X線法

試料を構成するある元素の内殻電子の結合エネルギーより大きいエネルギーをもつX線を試料に入射させると、試料からその元素に特有の特性X線が放射される。その強度は対象としている元素の数に比例している。詳細は別稿にゆずるが、この手法により試料の元素分析が可能である。また、上述の反射法とも併用できるので、表面(層)に敏感な測定も可能である。

5. 光電子放出(PES: Photo-electron Spectroscopy)

5.1 半導体-金属接合での低温界面合金化初期過程⁵⁾

フォトン・エネルギーが100eV前後の軟X線領域のSR光を用いた研究の一例として、Au-Si(111)2x1系をとりあげてみる。価電子帯のPESスペクトルに現れているAu(5d)シグナルの2つのピーク(ダブル・ピーク: 5d_{5/2}と5d_{3/2})のピークとピークのエネルギー差[これを、 ΔE [Au(5d)] と表す]をAuの被覆率 [θ (Au)] との関係でみると、 θ (Au) ~ 1を境に、 ΔE [Au(5d)] の値が次のように変化する。即ち、Auの1原子層付近までは ΔE [Au(5d)] は、ほとんど変化しないが、 θ (Au) ~ 1以上の被覆率の段階では θ (Au)の増加とともに ΔE [Au(5d)] の値が増加しはじめ

る。さらに、 $\theta(\text{Au}) \sim 20$ でその傾向は飽和し、それ以上Auの被覆率が増加しても変化を示さなくなる。さらに興味深いのは、 $\Delta E[\text{Au}(5d)]$ の飽和値がバルクのAuのそれとは明らかに異なることである。急冷により製作した $\text{Au}_{1-x}\text{Si}_x$ 薄膜における、XPS(X線光電子分光)による $\Delta E[\text{Au}(5d)]$ 測定の結果から、 $x \sim 0.3$ での値はバルクAuのそれとは上記の結果と同様の相違のあることが知られている。また、 $\text{Au}_{1-x}\text{Si}_x$ 薄膜系では、 $x \sim 0.15$ を境に非金属-金属転移の起こることが知られており、また、数10nmの厚さのAu膜を清浄なSi基板の表面に堆積させると、室温において試料の表面にAu-Siの合金相の形成されることも知られている。これらXPSの結果などと、軟X線領域のSR光を用いた実験からの $\Delta E[\text{Au}(5d)]$ の $\theta(\text{Au})$ 依存性を比較すると次のことが言える。即ち、Si(111)2x1清浄表面上にAuを少しずつ堆積させたAu-Si(111)2x1系では、 $\theta < 1$ においては非金属的であり、 $\theta(\text{Au}) \sim 1$ 以上では金属(合金)化が始まり、 $\theta > 20$ では合金化が完了し、その表面には、Au-Siの合金相が存在する。Au(4f)、Si(2p)内殻電子の光電子スペクトルから求めた結合エネルギーの変化に、 $\Delta E[\text{Au}(5d)]$ のそれと対応する $\theta(\text{Au})$ 依存性のあることも報告されている。これらの結果から、 $\theta(\text{Au}) \sim 1$ でのAu-Si化学結合の形成がAu-Si(111)2x1系での界面合金化に重要な役割を果たすとする、化学結合モデル(chemical bonding model)が提案されている。

このような研究を行う際、SR光を用いると、光電子放射に対するcross-section(σ)の違いを使って、特定の元素に敏感な実験が可能となる。例えば、d電子を含む金属(Mと表すことにする)のM(nd)電子の90eV程度の光子に対する σ は、Si(3s, 3p)に対するそれより10倍程度大きく、Siバルクの表面に、金属(例えば、Au)がごく微量堆積した段階からM(nd)(今の例では、Au(5d))信号を感度よく測定することができる。一方、ある光子・エネルギーではM(nd)の σ が非常に小さくなる(Cooper minimum という)現象が起こる。その場合は、Si(3s, 3p)電子について感度のよい実験が行える。さらに、光子・エネルギーを変化させると、試料より放射される光電子のエネルギーを変化させることができ、非破壊的に深さ分析をすることも可能となる。

5.2 半導体ヘテロ接合におけるバンド端不連続

禁制帯幅(E_g)の異なる2種類の半導体(E_{g1} , E_{g2})を接合させると、 $\Delta E_g = E_{g1} \sim E_{g2}$ の存在のために、価電子帯、または、伝導帯に不連続が生じる。前者を ΔE_v 、後者を ΔE_c と表す。このバンド端不連続は、ヘテロ接合を含む半導体素子の特性を支配するものであるが、これらの値は、ヘテロ接合の電気特性や、光学特性を調べることにより、間接的に調べられていることが多い。これがSR光を用いることにより直接決定ができるという報告がある。最初、Aという半導体の価電子帯スペクトルを測定しておく。次に、その表面に、Bという半導体を薄く(数Å)成長させ、

価電子帯スペクトルを測定すると、AとBの価電子帯スペクトルを重ねあわせた信号が得られる(もちろん、スペクトルの現れ方は、A、B半導体の組合せ、および、Bの厚さに依存する)。Bを十分厚く成長させると、Bに固有の価電子帯スペクトルとなる。このようなスペクトルから、 ΔE_v が直接決定される。

5.3 共鳴光電子放出

SR光を用いた実験では、入射光の波長を連続的に変化させて実験を行うことができるために共鳴光電子放出という興味ある実験を行うことができる。共鳴光電子放出については、多くの報告があるが、半導体-金属接合系に应用されている例は少ない。典型例というわけではないが、筆者らによるAu-Si(111)2x1系での結果について次に示そう⁶⁾。

Au($\theta \sim 1$)-Si(111)2x1試料において、フォトン・エネルギー($h\nu$)を100eVの前後で変化させたときの価電子帯領域の光電子スペクトルには次のような現象がみられる。この100eVのフォトン・エネルギーはSi(2p)内殻電子励起のしきい値(threshold)付近のエネルギーである。フォトン・エネルギー($h\nu$)の99.5eVを境に、それ以上では、光電子の結合エネルギー(E_b)=7eV付近のシグナル[Au(5d)の光電子に対応]に顕著な信号の増大が見られる。同様の共鳴的なシグナルの増大がバルクSiにおいても観測されること、およびSi(LVV)オージェ信号の存在を考慮し、バック・グラウンド信号を差し引くと、この信号の増大が共鳴的なものであることが分かる。このように、Si(2p)内殻電子の励起のしきい値付近のフォトン・エネルギーの領域において、Au(5d)電子の放出が共鳴的に増加することは、 θ (Au) ~ 1 の段階で、Au-Siの化学結合の生じていることを明白に示している。この事実は、Au-Si(111)2x1系における化学結合モデルを支持するものであるとされている。

6. 軟X線分光法：埋もれた界面の非破壊分析法

上述の蛍光X線法では、通常比較的高いエネルギーの放射X線を観測するが、価電子帯から浅い内殻準位への電子遷移に伴い放射されるX線のエネルギー・スペクトルの測定(放射軟X線分光法: Soft X-ray Emission Spectroscopy: SXES)から興味深い結果が得られる。一般に、価電子帯は物質を構成する元素のすべての価電子の寄与により構成されている。従って、上述のように、d-価電子を含む金属とSiとの化合物の価電子帯のPES測定から、価電子帯の電子状態の詳細を議論するためには様々な工夫が必要である。ところで、フォトンの放射や吸収を伴う電子遷移に基づく手法(SXESなど)では、双極子選択則のために、価電子帯の電子状態に関する情報が、試料を構成する元素と、その波動関数の対称性に分離して得ることができ

る。例えば、導電性がよく、Si基板上にエピタキシャル成長するために注目されているNiSi₂の価電子帯構造のSXES測定からフェルミ準位付近での、Si(s)電子の重要な寄与が初めて報告されている⁷⁾。また、上述のようなSXEスペクトルの化学結合状態による変化と、物質を構成する原子の内殻電子の励起粒子として電子を用い、そのX線生成深さが電子エネルギーに依存することを併用することにより、このSXES法を薄膜接合系の“埋もれた界面”の非破壊分析法として用いることもできる⁸⁾。この場合、電子のX線生成深さのエネルギー依存性を用いているため、上述のように電子の平均自由行程を利用する方法にくらべ非破壊分析できる深さがずっと大きくなる。

7. 高感度・高分解能分析

近年、機能デバイス、とくにエレクトロニクス素子の小型化、高密度化が急速に進む中で、高感度・高分解能分析への要求が高まっている。高分解能という場合、空間的、エネルギー的、時間的、等々さまざまな観点がある。このような高感度・高分解能測定にはSR光のような強力な光源の必要性が一層高まる。

7.1 高空間分解能測定

これまで述べてきた手法の多くは比較的広い面積、あるいは深さにわたっての平均的な情報を取り出している。しかし、横方向や深さ方向あるいは立体角的、に必要な分解能をもつ情報も要求されるようになってきている。例えば、光電子分光において、面内の分解能をよくするためには、光源側で絞る方法と、放出された電子をポジション・センシティブ・ディテクタで検出することにより2次元分解する方法があり、ミクロン程度の分解能が実現されているが、電子などの価電粒子を用いる方法には今のところ及んでいない。しかし、前者では、SR光と適当な集光系を使いサブミクロンが実現されており、一層の改善が期されている。

深さ分解能についても、その目的実現のために種々の努力がなされている。例えば、試料から放出される情報を担った電子の表面に対する出射角を変えることにより、深さ分析を非破壊に行うことができる。また、入射(あるいは放射)X線の試料表面となす角を非常に小さくすることにより表面や界面の原子層レベルの高分解測定が可能である。

角度分解測定を短時間に行う工夫として、例えば、放出電子の回折現象を使い、ポジション・センシティブ・ディテクタで取り込むことなどが行われている。

7.2 高エネルギー分解能測定

試料から放射される光子や電子などのエネルギー・スペクトルを測定する際に、そのエネルギー分解能を上げることができれば、画期的に新しい情報の得られることがある。上記の「6項」で述べたのがその一例で、回折格子を用いた分光により、シリコン原子のSi(2p)内殻準位のスピン-軌道分裂、 $\sim 0.6\text{eV}$ に対応した信号が明瞭に分離して観測されている。このような、高エネルギー分解能の価電子帯の放射軟X線スペクトルから、遷移金属シリサイドなどの価電子状態の詳細が議論されている。

7.3 高時間分解測定

これまでのお話の多くは、ある現象を時間を止めて観測するという手法が主であった。しかし、現象を実時間で観測したいという要求は少なくない。分子線エピタキシー(MBE)では、原子レベルの層状成長の様子を反射高速電子回折(RHEED)を用いることにより、その場(*in situ*)観測している。しかし、RHEEDでは、比較的高真空が要求される。実用的には、もっと低真空、あるいは大気圧、でのモニターを必要とする場合が多い。このような目的にはSR光のような指向性のよいX線を用いているとよい⁹⁾。例えば、有機金属を用いた気相からの結晶成長(MOCVD)において、X線の結晶表面からの回折強度を観測することにより、MBEに対するRHEEDと同様のモニターが可能である。

また、実時間観測という場合、一つの目安はテレビレートでの観測である。この場合、30コマ/秒の速度が要求される。X線回折に対して、イメージインテンシファイヤを用いて、このレベルでの実時間観測が行われている。

構造に関する情報の他に、ときには、電子状態に関する情報も要求される。これは、例えば、化学反応を実時間で追跡したいような場合である。このような系では、テレビレートよりさらに高速が要求されよう。

8. おわりに

以上、X線(軟X線を含む)を用いた分析法のいくつかについて、主としてシンクロトロン放射光を用いて調べている例をいくつか挙げて述べた。この分野の今後の動向として注目されるのは高分解能測定である。高い分解能という場合、それは、量的、エネルギー的、空間(*lateral, in-depth*)的、時間的、等々の側面をもつ。いずれの目的にも強度の強い光源を得ることがその目的達成の助けとなる。

参考文献

- 1) 岩見基弘, 平木昭夫; 日本金属学会会報, 127(1980)2662.
- 2) G.Margaritondo; Introduction to Synchrotron Radiation, Oxford University Press, 1988.
- 3) D.C.Koningsberger and R.Prins, ed.: X-ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES, J. Wiley & Sons (1988).
- 4) M.Sugiyama, S.Maeyama, and M.Oshima; Phys. Rev. B48(1993)11037.
- 5) M.Iwami, T.Terada, H.Tochihara, M.Kubota and Y.Murata; Surf. Sci. 194(1988)115.
- 6) M.Iwami, M.Kubota, T.Koyama, H.Tochihara and Y.Murata; Phys. Rev. B38(1988)1047.
- 7) H.Nakamura, M.Iwami, M.Hirai, M.Kusaka, F.Akao and H.Watabe; Phys. Rev., B41(1990)12092.
- 8) M.Iwami, M.Hirai, M.Kusaka, M.Kubota, S.Yamamoto, H.Nakamura, H.Watabe, M.Kawai and H.Soezima; Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)1353.
- 9) D.W.Kisker, G.B.Stephenson, P.H.Fuoss, F.L.Lamelas, S.Brennan and P.Imperatoni; J. Cryst. Growth 124(1992)1.

Trend in Materials Analysis Using X-rays

— Interaction of Photons with Materials —

Analytical studies using X-rays including soft X-rays, e. g., those from a synchrotron radiation source, are briefly reviewed, where photons are used either incident or emitting particles.

“先覚の教え”

最近、30年前に書かれた蛍光X線分析に関する講演要旨を読んだ。これは、1963年秋に日本分析化学会が主催した第1回X線工業分析討論会の中で、U.S. Research LaboratoryのL. S. Birksが“蛍光X線分析法：現在の限度と将来発展の傾向”と題して講演したときの要旨である。3世代(30年)を経た今、蛍光X線分析装置の設計・開発を担当する技術者として、少なからざる感慨を覚えた。

<EDXの活躍>

まず気がつくことは、当時、蛍光X線分析といえば波長分散法(WDX)のことで、エネルギー分散法(EDX)に関する記述がほとんどないことである。また半導体検出器が開発途上にあった当時としては当然かも知れないが、EDXの出荷金額が蛍光X線分析装置全体の1/4を越えた現在でも、WDXが全てであるといった認識が残っていることは、われわれEDXを担当する立場からは非常に残念なことである。

EDXが年々増加している理由は、Birksが蛍光X線分析法の利点にあげている「迅速・非破壊」という点がとくに際だっているからに他ならない。彼のあげた長所“1つ元素の測定がわずか1~2分でできる”は、現在では、“10種以上の元素測定が高々1~2分でできる”に変わっている。

このような短時間測定が可能になった最大の立役者は、当時まだX線の計測に使われていなかったシリコン半導体検出器である。(当時はリチウムドリフト法が考案されて5年ほどで、Si(Li)検出器も荷電粒子用に使われていただけである)

Birksがいった“しかし、もし…さらに(1コのX線量子により生ずるイオン数が比例計数管より)十倍程度大きな計数管が得られれば、波高の分離は十分隣接元素を分離するほど改善され、したがって、波高分析を

行なうだけでよいことになるのである”はシリコン半導体検出器によって現実となったのである。

もう一つ、彼が指摘した“Naより軽い元素の測定”は、その後大きく進歩した。現在では、WDXならばBeからの分析が、EDXではCまでの分析が可能になっている。

<パソコンの普及と元素分析の非専門化>

さらに、この30年間に大きく変わったのは、パソコンの普及であろう。Birksは、定量分析において、蛍光X線による他元素の蛍光X線の励起(2次蛍光)効果を含んだ解析に、電子計算機を利用することについても述べている。

今日では、パソコンを使って、いとも簡単にこのような計算ができるようになっている。当時は、蛍光X線分析といえば専門の分析者がその技能を発揮してはじめて満足いく結果が得られるものであったが、今日では、全くの門外漢でも簡単に元素分析できるようになっている。

このように、30年間にEDXの実用化により大きく進歩した蛍光X線分析ではあるが、検出限界や測定精度といった点では、それ程ではない。さらに一層の向上が必要になるだろう。

いずれにせよ、30年前、すでに現在の蛍光X線の方角を見つめて研究を進めていたことを知って、あらためて先人の英知に驚嘆と感謝の気持ちを禁じ得ない。今後は、蛍光X線分析の発展に少しでも役立つような仕事をしたいものであると心を新たにしたい。

L. S. Birks(桃木弘三訳)，“蛍光X線分析法；現在の限度と将来発展の傾向”，化学の領域No.66，X線工業分析第2集，1965年。

エネルギー分散回折法による非破壊的内部方向応力評価装置の開発

Development of Non-Destructive Internal Directional Stress Evaluation Apparatus by Energy Dispersive Diffractometry

三好 良夫*・大澤 澄人
Yoshio MIYOSHI*, Sumito OZAWA

【要旨】

エネルギー分散X線回折法を用いた応力解析装置を開発して、側傾法により鋼材中の4点曲げ応力の測定を試みた。

その結果、側傾法を用いて測定したエネルギー $\sin^2\psi$ 線図は、従来の $2\theta - \sin^2\psi$ 線図と同等の直線関係と精度が得られ、機械的応力とX線応力との間に直線関係が見いだされた。そして、表面から $80\mu\text{m}$ の深さまでの内部応力の分布を測定することができた。この方法は、非破壊内部応力測定法として有効な方法として結論づけられる。

Abstract

Stress Analyzing Instrument was developed with Energy Dispersive X-ray Diffractometry 4-point bending stress in steel material was tried to measure using Side-Inclination method As a result, Energy- $\sin^2\psi$ (En- $\sin^2\psi$) diagram which correspond to $2\theta - \sin^2\psi$ as Side-Inclination method was given good linearity and accuracy as same as conventional method It was found that relationship between mechanical stress and X-ray stress was linear And this method could be measured inner stress distribution depth from surface to $80\mu\text{m}$ In conclusion, this method is useful to non-destructive internal stress measurements

1. 何故、内部方向応力か？

近年の科学技術の進歩に伴い、各種機械構造物や機器に対する高速化・高性能化・高機能化の要求はますます高まりつつある。しかし、これらの要求を満たすためには、各種機構の改良・改善は勿論のこと、耐熱・耐食・耐摩耗特性などに優れた、新素材や材料改質技術の開発が重要課題となる。

このような現状に鑑み、構造部材に関しては、ファインセラミックス、金属系・セラミックス系複合材料などの各種先進材料が、また異種接合やCVD・PVD法などの被覆技術から、各種溶射膜の生成のための溶射技術といった傾斜機能材料開発のための先進技術の開発が進められている。一方、各種材料表面に圧縮残留応力を導入して、疲労強度を始めとする各種強度の改善を図る方法として用いられているショットピーニングは最も古い表面改質技術であるが、今日も各種分

*大阪大学基礎工学部助教授

野で広く利用されていることを考えると、この技術も古くて新しい技術といえる。

これら先進材料や先進技術による傾斜機能材料はそれぞれに多くの優れた機能や特性を有している。しかし、これらの材料がそれらの機能や特性を十分に発揮するには、その製造や処理過程に導入されるひずみ、いわゆる残留応力をいかに制御するかが重要課題なる。

特に、セラミックスと鋼材との異種接合材、TiCやTiNなどの被覆処理材、またセラミックス溶射材などのような傾斜機能材料では、互いに熱膨張係数の異なる材料を高温下で接合するために、材料間の膨張係数の差による熱応力に起因して残留応力が発生する。それらの応力がすべて圧縮である場合には、強度的には問題はないが、力学的バランスにより、いずれかの材料には引張残留応力が導入されることになる。したがって、基本的には、いずれの材料にも残留応力が導入されない各種処理プロセスがあれば、より有効であるが、現実には、材料間に緩和材を置くことにより、残留応力の発生を緩和するなどの手段が講じられている。

しかしながら、より有効な処理プロセスを開発するためには、それらのプロセスで発生する残留応力をいかに評価するかが、それにも増して重要課題となるが、現在、最も有効な手法として、非破壊的に残留応力が評価できることからX線応力測定法の適用が検討されている。

X線応力測定法は材料の疲労損傷評価を始め、材質劣化など材料の強度評価手段として、各種工業分野で広く利用されている。従来のこの方法では、X線源として特性X線を用いるために、得られるX線情報は測定対象物の極表面層に限定される。ところが、通常の構造部材を含め、上述の各処理材においても残留応力は材料表面から内部方向に分布しており、工学的には表面の情報のみでは、十分な設計情報とはならない場合が多い。特に、被覆膜や溶射膜のように、基材と膜材の接合強度が接合境界部に生成される化合物によっても支配されようなものにおいては、そこにおけるそれらの生成物を知ることもその強度評価の重要パラメータとなる。従来法で、この要求を満たすためには測定対象物表面を逐次除去する必要があり、X線法といえども、非破壊法とは言えなくなる。そのため、X線分野においても、表面から内部に至るひずみを始め、合金元素や化合物を含めた情報を得ることの重要性が叫ばれている。しかし、これらのうち、ひずみに関しては、最近、中性子回折や放射光を用いた応力測定法が提案され、成果を挙げつつある。確かに、これらの手段も有用であるが、これらの線源を用いた現場の装置を開発することはほとんど不可能に近い。

このような現状から、筆者らは、内部方向の残留応力分布や元素ならびに化合物分析が可能な手法を模索してきた。その結果、線源として、従来の特性X線ではなく、加速電圧を変化させることにより、任意にその波長を変化させることが可能な連続X線(白色X線)を利用することに行き着いた。しかし、多結晶体を測定対象とする応力測定において、連続X線を照射して得られる回折X線を捉えるための検出器として、どのようなものが最適であるかが問題となる。この問題は半導体検出器(SSD)を用いれば解決できる。すなわち、測定物にある回折角(θ)で連続X線を入射すると、種々のエネルギーを有するX線はその角で回折条件を満足する格子面を選んで回折するが、半導体検出器ではこれら各種格子面からの回折X線に対応したエネルギーを求めることが可能であるので、ひずみに対応したそのエネルギー変化を知ることにより、応力測定が可能となる。また、この回折X線エネルギーの差異は、材料内部へのX線侵入深さに対応するため、このエネルギー値から異なった深さの情報が得られることになる^{1~6)}。ここでは、まず、連続X線の特長と半導体検出器のそれを利用して、回折X線のエネルギー値変化から

ひずみ測定を行なう、エネルギー分散回折法(以下EDX法と呼ぶ)を用いたX線応力測定装置の開発とその原理について紹介する。然る後に、それを4点曲げ負荷重下の応力測定に適用して、その妥当性を検討するとともに、内部方向応力分布の非破壊的評価の可能性を検討した結果をも合わせて紹介することにする。

2. EDX法によるひずみの測定原理

一般工業材料である多結晶体といえども、それを構成する個々の結晶は、格子面と呼ばれる規則正しく配列した原子の重なった構造となっている。いま、これら多結晶体の1個の結晶粒、すなわち単結晶に波長 λ を有する特性X線を入射した場合を考える。ここで、格子面間隔を d 、X線入射角度を θ とすると、 θ が次式のBragg回折条件式を満足する時に、回折が起こる。

$$2d\sin\theta = \lambda \quad \dots\dots (1)$$

一方、X線のエネルギー E_n はその波長 λ に反比例することから、それらの関係は次式で与えられる。

$$\lambda = hc/E_n = 12.398/E_n \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 h はPlanck定数で、 c は光速である

いま、(1)式に(2)式を代入して、整理するとBraggの回折条件式は、

$$d = 6.199/E_n \sin\theta \quad \dots\dots (3)$$

と、X線のエネルギーの関係式で表される。

EDX法では、試料に対する入射角、すなわち回折角 θ を一定とするため、回折面 hkl は回折X線のエネルギー E_n を測定すれば、格子面間隔 d (以下回折面間隔と呼ぶ)が求められるので、それより決定できる。

ここで、(3)式を E_n について微分し、(3)式に代入して整理すると、

$$\Delta d/d = -\Delta E_n/E_n \quad \dots\dots (4)$$

が得られる。(4)式から、 $\Delta d/d$ 、すなわちひずみ(ϵ)はエネルギーの変化率 $|\Delta E_n/E_n|$ に比例し、エネルギー変化からひずみの測定が可能なることがわかる。また、ひずみはエネルギーレベルの高い回折X線、すなわち高次の回折面ほど高感度で測定できることがわかる。なお、EDX法では、回折角 θ を適切に選べば、測定対象の回折面からの回折X線を高エネルギーレベルに移動させることができる特徴があるが、同じ回折面であっても θ の値によりX線の侵入深さが異なるので、その点の考慮が必要である。

3. EDX法による応力測定の実理

一般に、X線応力測定では、互いに結晶方位を異にする微細結晶粒の集合体である多結晶を測定対象とし、その解析においては等方均質材料であるとして扱われる。また、X線侵入深さが試料の極表面層に限られることから、平面応力状態 ($\sigma_3 = 0$) が仮定される。

いま、図1のように、試料面上の測定位置を0点として、主応力を $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 、主ひずみを $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ とすると、応力とひずみの関係は、

$$\varepsilon_1 = (\sigma_1 - \nu \sigma_2) / E \quad \dots\dots (5)$$

$$\varepsilon_2 = (\sigma_2 - \nu \sigma_1) / E \quad \dots\dots (6)$$

$$\varepsilon_3 = -\nu (\sigma_1 + \sigma_2) / E \quad \dots\dots (7)$$

で与えられる。なお、Eはヤング率、 ν はポアソン比である

また、この0点で、互いに直交する2方向の応力を σ_x, σ_y 、ひずみを $\varepsilon_x, \varepsilon_y$ とすると、(5)、(6)、(7)式は、

$$\varepsilon_x = (\sigma_x - \nu \sigma_y) / E \quad \dots\dots (8)$$

$$\varepsilon_y = (\sigma_y - \nu \sigma_x) / E \quad \dots\dots (9)$$

$$\varepsilon_z = -\nu (\sigma_1 + \sigma_2) / E \quad \dots\dots (10)$$

のように表される。

ここで、求めたい応力を σ_x として図1のOP方向のひずみ $\varepsilon_{\phi\psi}$ とすると、それは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\phi\psi} &= \varepsilon_1 \cos^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_2 \sin^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_3 \cos^2 \psi \\ &= (\varepsilon_1 \cos^2 \phi + \varepsilon_2 \sin^2 \phi) \sin^2 \psi + \varepsilon_3 (1 - \sin^2 \psi) \quad \dots\dots (11) \end{aligned}$$

また、

$$\varepsilon_x = \varepsilon_1 \cos^2 \phi + \varepsilon_2 \sin^2 \phi \quad \dots\dots (12)$$

と書けるので、(11)式は

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \varepsilon_x \sin^2 \psi + \varepsilon_3 (1 - \sin^2 \psi) \quad \dots\dots (13)$$

となる。(13)式に、(7)、(8)、(10)式を代入して整理すると、

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (1 + \nu) / E \cdot \sigma_x \sin^2 \psi - \nu / E (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \dots\dots (14)$$

となる。これらの関係式を図示すると図2のようになり、 $\varepsilon_{\phi\psi}$ が $\sin^2 \psi$ に対する回帰直線で表されることがわかる。この回帰直線の勾配をMとして、応力値 σ_x を表すと次式のようなになる。

$$\begin{aligned} M &= \Delta \varepsilon_{\phi\psi} / \Delta \sin^2 \psi \\ \sigma_x &= E (1 + \nu) \cdot M \quad \dots\dots (15) \end{aligned}$$

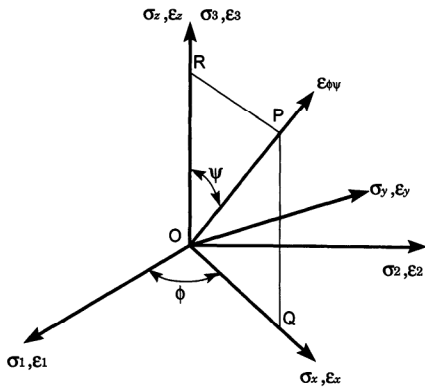


図1 応力とひずみの3次元方位
Three-dimensional orientation of stress and strain

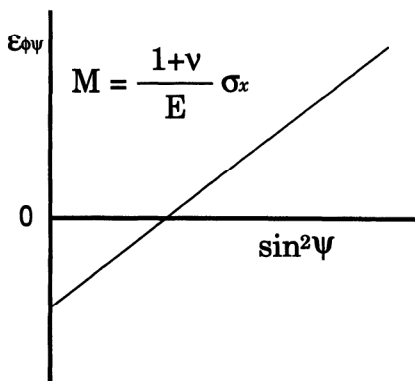


図2 $\varepsilon_{\phi\psi} - \sin^2 \psi$ 線図
 $\varepsilon_{\phi\psi} - \sin^2 \psi$ diagram

この式はX線応力測定法の基礎式で、別名 $\sin^2 \psi$ 法と呼ばれるものである⁷⁾。

一方、EDX法においては、(4)式で E_n を無ひずみ状態の回折X線のエネルギー E_{n0} とおき、(15)式に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} M &= -(1/E_{n0}) \cdot \Delta E_n / \Delta \sin^2 \psi \\ \sigma_x &= E_n / (1 + \nu) \cdot M \end{aligned} \quad \dots\dots (16)$$

が得られる。

(16)式より、EDX法による応力測定も $\sin^2 \psi$ 法と同様に、種々の ψ 角についてエネルギーのピーク位置を求め、 $E_n - \sin^2 \psi$ 線図を描き、その勾配 M を求めれば、応力 σ_x が算出できる。なお、EDX法では、回折角 θ を固定する必要があるために、従来法の並傾法は採用できず、側傾法のみしか利用できないが、それも本法の特徴といえる。

4. EDX法による応力の深さ方向分布の測定原理

X線を試料に入射すると、X線は減衰しながら試料内部に侵入・透過するが、その回折を考えると、回折X線として試料表面に還る情報は表面を含めたある深さからのものとなる。

いま、検出される回折X線の全強度 I_0 のうち、 $I_0 \cdot (1 - 1/e)$ の強度が測定される深さを、有効侵入深さ $t_e(E)$ と定義すると、側傾法におけるそれは、次式で表される。

$$t_e(E) = \sin \theta \cdot \cos \psi / 2 \rho \mu(E) \quad \dots\dots (17)$$

ここで、 θ は回折角、 ψ は試料に対する入射角、 ρ は試料の密度、 $\mu(E)$ は試料の質量吸収係数である。

(17)式における質量吸収係数 μ は、試料の材質やエネルギー値によって決まる値であるが、一般には、エネルギー値が高くなるとその値も小さくなる。すなわち、エネルギー値が高くなると、有効侵入深さが深くなり、試料内部からの情報が得られることを示している。いま、質量吸収係数とエネルギー値の関係の1例をFeについて示すと図3のようになる。

一方、X線応力測定によって得られる応力値は表面からX線が侵入する深さまでの重みつき平均値であるので、内部方向応力分布を $\sigma(Z)$ 、試料の厚みが有効侵入深さに比べて十分に厚いと仮定すると、測定される応力値 σ は

$$\sigma = \frac{\int_0^\infty \sigma(Z) \cdot \exp(-Z/t_e) dz}{\int_0^\infty \exp(-Z/t_e) dz} \quad \dots\dots (18)$$

で与えられる。いま、応力の内部方向分布を簡単にするために、(19)式のように直線分布であると仮定する。

$$\sigma(Z) = a_0 + a_1 \times Z \quad \dots\dots (19)$$

ここで、(19)式を(18)式に代入し、整理すると

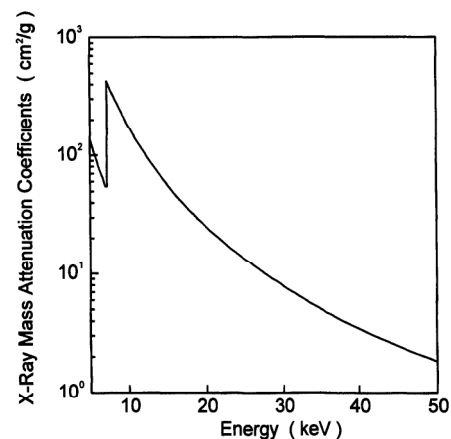


図3 Feの質量吸収係数とエネルギーの関係
Relationship between Fe's mass attenuation coefficient and energy

$$\sigma = a_0 + a_1 \times t_e \quad \dots\dots (20)$$

となる。

(20)式は、応力が内部方向に直線分布する場合の有効侵入深さ位置のそれを示している。したがって、EDX法で、異なるエネルギーを持つ複数の回折X線ピークを用いて求められる各回折面についての応力値は、それらの有効侵入深さ位置のものとなるので、各有効侵入深さに対して各回折面の応力値をプロットしてやれば、応力の内部方向分布を知ることができる。

5. EDX法による応力測定装置の概要

図4はEDX法による応力測定装置の概念図およびX線光学系を示したものである。図からわかるように、本装置は大きく分けて、

- ①連続X線を発生させるX線発生部
- ②平行X線束を得るためのスリット系
- ③応力測定時に試料の ψ 角を変化させるためのクロスタイプゴニオメータ部
- ④試料からの回折X線、蛍光X線を計測するための検出部
- ⑤検出器からの信号を処理するための信号処理部
- ⑥処理信号をさらに解析するための信号解析部

から構成されている。

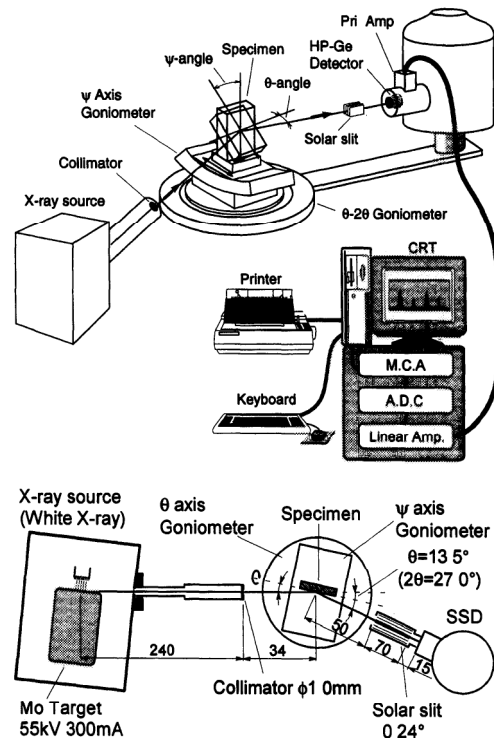


図4 EDX法による応力測定装置の概念
Schematic illustration of stress measuring instrument by EDX method

これらの構成要素のうち、X線発生部には、計数効率を高めるための回転対陰極タイプの強力X線発生器を用い、スリット系としてはX線入射側にコリメータタイプを、検出側に発散角 0.24° のソーラースリットを採用した。また、クロスタイプゴニオメータには、 ψ 角が $\pm 45^\circ$ と大きく採れるものを用い、これを汎用のX線回折用ゴニオメータ上に設置して、回折角 θ を任意に変化できるようにした。こ

れらに加え、試料のセットには、レーザ変位計を用い、入射角 ψ の変化による回転中心やX線照射位置のずれを補正する機構を備えた。さらに、検出器には、ひずみに対するエネルギー変化量を感度良く捉えるために、X線検出効率が高エネルギーまで高感度で検出できるGe半導体検出器を使用し、信号処理部は、これらの構成機器に対する温度の影響を除去するために、その周囲温度を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に制御した。

なお、信号解析部は、信号処理により得た各回折面のX線エネルギーのピーク位置を正確に求め、それより $\sin^2\psi$ 線図を作成するとともに、応力値を算出するものであるが、これらの解析にはパーソナルコンピュータを援用した。

以上が本装置の概要であるが、その各部の仕様は一括して表1に示したとおりである。

X線発生部	X-ray tube	Max 60kV 300mA, Mo target, Focus size 1mm×1mm
スリット部	Collimator	$\phi 1.0\text{mm}$ (equivalence 0.24°), $\phi 1.7\text{mm}$ (equivalence 0.30°)
	Solar slit	Divergence angle 0.24°
ゴニオメータ部	ψ angle goniometer	Angle $-45^\circ \sim +45^\circ$, Min step 0.01°
検出器部	SSD	HP-Ge, Resolution 160eV at 5.9keV, 100mm ² ×10mm Crystal
信号処理部	ADC	Differential linearity $\leq \pm 0.75\%$
	MCA	4096ch
信号解析部	Computer	32bit personal computer

表1 解析装置の仕様
Specifications of analyzer

6. EDX法によるX線プロフィールの実験

図5はエネルギー分散回折法(EDX法)により、いかなる回折X線強度分布曲線が得られるか、また回折角 θ 値により、その分布曲線がどのように変化するかを炭素鋼(S50C)を用いて調べた結果である。なお、測定条件は表2に示した通りである。

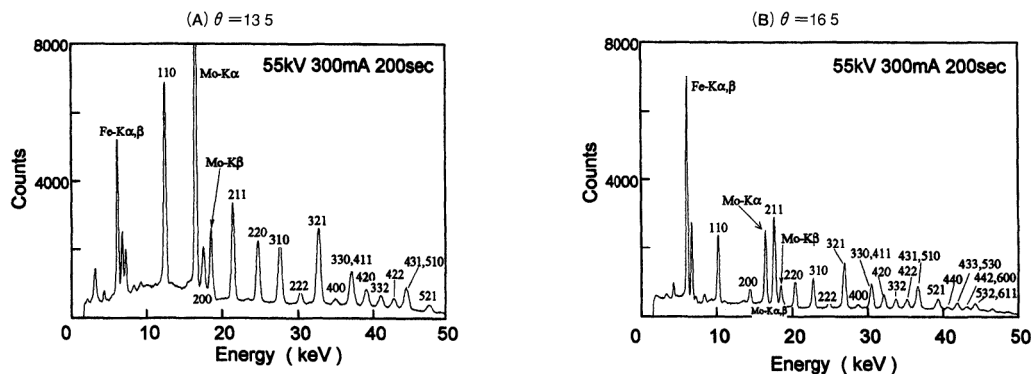


図5 EDX法による回折X線プロフィール
X-ray diffraction profiles obtained by EDX method

Tube voltage	55kV
Tube current	200mA
Filter	Ti ($20\ \mu\text{m}$)
Diffraction plane	110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 431,510, 420, 332, 422, 431,510, 521
Diffraction angle	$13.5^\circ, 16.5^\circ$
Measure time	1000sec/angle
Strain	0.105, 0.500, 1.00, 1.50, 2.00, 2.26 ($\times 10^{-3}$)
Incident angle ψ	$0^\circ, 12.92^\circ, 18.43^\circ, 22.78^\circ, 26.56^\circ, 30.00^\circ, 33.21^\circ, 36.27^\circ, 39.23^\circ$

表2 応力測定のためのX線回折条件
X-ray diffraction conditions for stress measurement

図5において、多数のピークプロフィールが観察されるが、それらのピークで面指数を振ったものは回折X線からのものであり、それら以外のピークは試料からの蛍光X線であるFe-K α , β と、X線源の対陰極のMoからの特性X線の散乱線であるMo-K α , β である。このように、EDX法では、1回のX線照射で多数の回折X線ピークを始め、試料成分元素からの情報をも得ることができる。

また、図5 (A)と(B)は回折角 θ を変化させて得たピークプロフィールであるが、これらを比較すると、全く同じ試料で、同じ領域からのものであっても、それらのピーク位置は回折角 θ により変化し、 θ が大きくなると、各ピーク位置は低エネルギー側にシフトするとともに、高エネルギーに新しい回折ピークが出現しているのがわかる。また、蛍光X線や特性X線の出現位置は変化しないが、全体的に各ピーク強度が低下しているのが認められる。これは、回折角 θ によりX線の侵入深さが異なり、それが大きくなるとその侵入深さが増すことを示している。したがって、EDX法では、回折角 θ を大きくすれば、より内部情報を得ることが可能なることがわかる。しかし、同時に、回折X線強度も低下するので、それによるピーク位置決定精度の低下をも考慮して回折角 θ を決定する必要がある。また、EDX法で、 $\sin^2\psi$ 法を採用する場合には、 ψ 角を変化させた時に回折角 θ が変化しないようにすることも測定精度を高める重要因子となる。

一方、角度分散法によるX線応力測定では、回折角 2θ の大きい回折面を用いるほど、ひずみの測定感度が上昇するので、測定精度も上昇する。このことは、EDX法においても同様であり、回折X線のエネルギー値が大きいほど測定精度が向上する。それには、図5からわかるように、同じ回折面でも回折角 θ を小さくしてやれば、その回折X線ピークが高エネルギー値に移動するので、これを利用すれば、回折X線強度が増加する効果をも加わるために測定精度も向上する。このことは、できるだけ回折角 θ を小さくして、強度の強い回折X線のピーク位置を高エネルギー側に移動してやれば測定精度が向上することを示している。

7. EDX法による応力測定の実際

上述のように、EDX法は連続X線を試験片に入射し、従来法と同様に、その角度 ψ を種々変化させて、得られた各回折面からの回折X線のピークエネルギー値を求めて、それより $\sin^2\psi$ 線図を作成し、その勾配から応力値を算出するものである。このプロセスからすれば、何ら従来法と異なるところはないが、本方法では、側傾法のみしか利用できない。この点は、その意味で、短所かもしれないが、内部方向応力が非破壊的に測定可能である点を考えると、その欠点を補ってもまだ、余りあるものがあるといえる。

ここでは、本法によるX線応力測定が可能であるか、否かを実証するために、4点曲げ治具により曲げ荷重を負荷し、その時のひずみゲージによる機械的応力とEDX法によるX線の応力の対応関係を調べた結果を述べることにする。

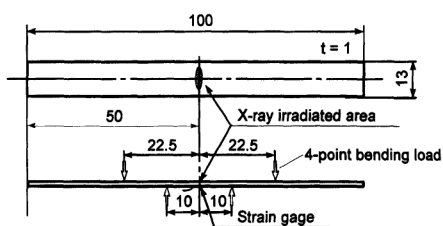


図6 試験片形状・寸法
Shape and size of specimen

7.1 試験片と実験方法

用いた試験片は図6に示すような形状寸法を有するバネ鋼SUP10である。X線応力測定法は $\sin^2\psi$ 法による側傾法で、回折角 θ は 13.5° とした。なおこの角度は、各回折面からの回折X線のスペクトルが分離し、しかも試験片からの蛍光X線やMo対陰極の散乱X線とが重ならない最適条件であったために採用した。また、実験条件は表2にまとめて示した。

7.2 実験結果および考察

従来法では、回折X線プロフィールのピーク位置の決定方法に半値幅法が一般的に用いられている。しかし、EDX法では求められるデータがデジタル量で得られることから、半導体検出器の特性として、回折X線プロフィール形状がガウス分布を示すことから、ピーク値の算出にはガウシアンフィッティング法を採用した。また、EDX法では、1回のX線の照射で多数の回折X線ピークを同時に得ることができるが、ここでは、従来法と比較するために、まず各負荷ひずみについて求めた211面の $E_n - \sin^2 \psi$ 線図について検討した。図7はその結果の一例を示したものである。図7より、 E_n と $\sin^2 \psi$ の間にはよい直線関係が成立しており、ひずみ量の増加とともに、 $E_n - \sin^2 \psi$ 線図の勾配も増大することがわかる。また、これらの結果は、従来の角度分散法を用いて、鋼について求められる $\sin^2 \psi$ 線図と全く同じものになっていることから、本法でも $\sin^2 \psi$ 法の適用が可能なることがわかる。

図8は本法により求めた曲げ負荷荷重下のX線の応力 σ_x とひずみゲージにより求めた機械的応力 σ_m の関係を示したものである。ここで、各点の誤差棒は75%信頼限界値である。これらの応力値の算出で、機械的応力 σ_m には機械的弾性定数206GPaを、X線の応力 σ_x には従来法で推奨されている211面についてのX線の弾性定数 $E/(1+\nu)=175\text{GPa}$ を用いた。図8より、 σ_x は σ_m の増大につれて増加し、それらの間により直線関係が成立することがわかる。なお、負荷荷重が零であるにもかかわらず、すでに-98MPaと大きな圧縮の σ_x が測定されている。これは、試験片が何らかの加工を受けたことにより導入された残留応力と考えられる。このことは、EDX法によっても、従来法と同様に残留応力の測定が可能であることを示すものである。しかしながら、図8の結果で σ_x と σ_m の対応関係をみると、残留応力を考慮してもそれらの絶対値は1対1に対応しておらず、EDX法によるものの値が小さく、安全側の値を示している。その原因としては、EDX法のように高エネルギーの回折X線を用いて応力測定を行うと、曲げ負荷のように内部方向に応力分布を持つ場合にはその影響が表れてしまうためと考えられる。

図9は各回折面からの各プロフィールを用いて内部方向応力分布を求めた結果である。一般に、回折面によりX線の弾性定数は異なるが、現在のところ、実験的にそれらの値を計測していないため、ここでは、Krönerのモデルを用いて計算により求めた各回折面ごとのX線の弾性定数を用いた⁹⁾。なお、内部応力分布の測定はその変化を最も大きくするために、ひずみ量 2.26×10^{-3} ストレインの場合について行った。また、残留応力の影響を排除するために、各回折面について求めたX線の応力 σ_x と機械的応力 σ_m の関係から、 $\sigma_x = \sigma_m$ と仮定して、その σ_m が0のときの σ_x が残留応力値になると考え、それを計算値から差し引いた。各回折面の有効侵入深さは式(17)を用いて計算した。図中の縦誤差棒は75%信頼限界値であり、点線は応力分布が直線近似できると仮定してひずみゲージの値から求めた応力分布直線である。

図9から、極表層部においてひずみゲージによる計算値から外れているが、全体的には良く一致していることがわかる。なお、極表層部において応力値が計算値よりも小さくなっているが、これは、試験片表面を機械加工のままで測定していることから、表面あらかの影響などが考えられる。

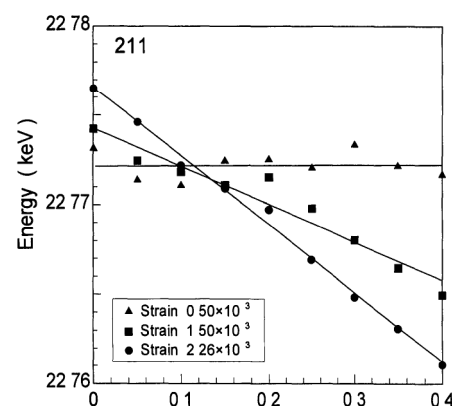


図7 $E_n - \sin^2 \psi$ 線図
 $E_n - \sin^2 \psi$ diagram

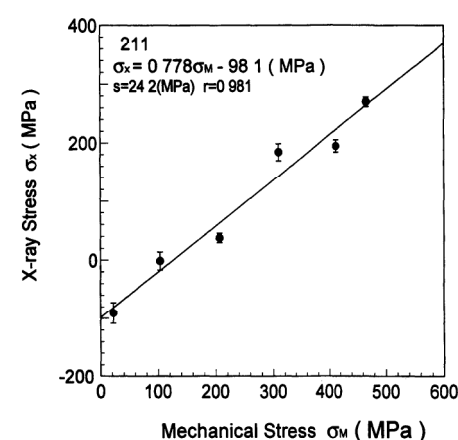


図8 X線応力と機械的応力の関係
Relationship between X-ray stress and mechanical stress

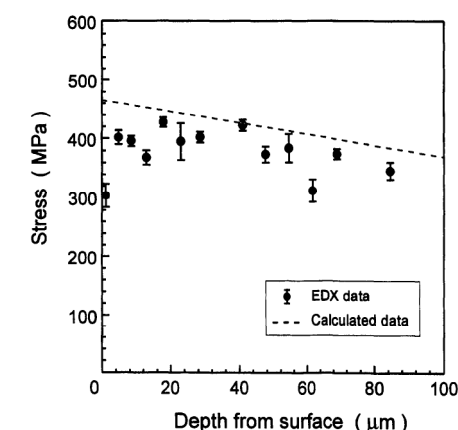


図9 EDX法による非破壊内部方向応力測定
Measurement results for non-destructive internal directional stress by EDX method

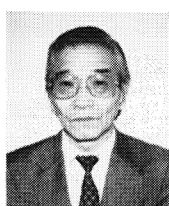
8. 将来への課題と展望

以上の結果から、著者らの開発したEDX法による応力測定装置により、従来の手法と遜色のない測定精度が得られることが、また、内部方向応力分布の非破壊測定への可能性が確認された。しかしながら、将来への課題として、内部方向の測定範囲をどこまで拡大できるか、また、応力分布が非線形であるような場合にその取扱いをいかにするかなどがあげられるが、これらの課題がクリアされるならば、材料の強度を始め、材料評価への展望が開かれるとともに、工学的には下記のような適用が考えられる。

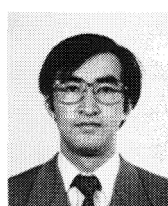
- ①各種材料の加工にともなうひずみの管理
- ②各種被覆膜の密着性の評価やそのメカニズムの解明と品質管理
- ③高周波焼入れ、窒化処理、浸炭処理などの各種熱処理の管理
- ④ショットピーニングを始めとする各種表面改質処理技術の開発や管理
- ⑤各材料の破壊事故原因の解明
- ⑥各種傾斜機能材料の開発技術支援と管理など

参考文献

- 1) 白岩俊男, 阪本喜保, 第21期学術講演会前刷集, 日本材料学会, 179 (1972)
- 2) 長尾真人, 楠本詔, 材料, 26, 576 (1977)
- 3) 細川好則, 大澤澄人, 大谷清兵衛, 阪野明, 三好良夫, 関西支部第68期定時総会講演会前刷集, 日本機械学会, 150 (1993)
- 4) 坂井田喜久, 原田慎太郎, 三好良夫, 田中啓介, 細川好則, 大澤澄人, 第29回X線材料強度に関する講演論文集, 日本材料学会, 80 (1993)
- 5) 細川好則, 大澤澄人, 大谷清兵衛, 阪野明, 三好良夫, 第29回X線材料強度に関する講演論文集, 日本材料学会, 86 (1993)
- 6) 柴田純一, 鶴銅隆好, 但野茂, 第29回X線材料強度に関する講演論文集, 日本材料学会, 92 (1993)
- 7) 日本材料学会編, X線応力測定法 p56, 養賢堂 (1981)
- 8) 日本材料学会編, X線応力測定法 p80, 養賢堂 (1981)
- 9) E Kröner: Zeitschrifts Phys, Vol 151, 504, (1958)



三好 良夫
Yoshio MIYOSHI, Dr Eng
大阪大学基礎工学部助教授
工学博士



大澤 澄人
Sumito OZAWA
開発センター
1991年入社
X線を利用した分析装置の
開発に従事

生物体内の元素を生きたままでかはかる

— 蛍光X線元素マッピング装置による分析 —

In-Vitro Elementary Measurement of Living Samples

— Analysis by X-ray Fluorescent Element Mapping Spectrometer —

福本 夏生*・柏原 孝造

Natsuo FUKUMOTO*, Kozo KASHIHARA

【要旨】

中空ガラス製X線導管(XGT)により細いビームに絞った蛍光X線元素マッピングを開発して、さまざまな生体試料について非破壊計測の可能性について検討した。マメ科草本植物であるセイヨウミヤコグサの葉中元素分布の経時変化、脳石灰化病患者解剖標本の分析、水棲昆虫体内の金属元素分布などを実測例として示す。また、これらの研究を通して、より高感度、高分解能な分析装置に必要な要素技術課題についても検討した。

Abstract

X-ray fluorescent element mapping spectrometer with a fine beam excitation by a hollow X-ray guide tube (XGT) of glass was developed and a possibility of non-destructive measurement for various biological samples has been studied. Time drift of the elemental distributions in the leaf of the bird's-foot trefoil, which is a herbaceous plant of the legume family, analysis of an anatomical specimen of a Fahr's disease patient, metallic elemental distributions in the body of an aquatic insect, etc. are shown as actual examples of measurement. In addition, elemental technology to achieve higher-sensitivity, higher-resolution analyzers have also been studied during our research.

1. はじめに

蛍光X線分析法は、励起・検出ともにX線を使用するため、各種の試料を何ら前処理を施さずに、ほとんどダメージを加えることなく元素の定性・定量分析が可能であるという長所を有している。とくに、エネルギー分散形検出器を使用すると、試料中のほとんどの元素を同時に短時間で分析することができるため、生産現場での品質管理などに広く用いられている。また、電子線やイオンのような荷電粒子を利用する手法と違い、通常は大気中で分析ができるというの大きな利点である。

一方、生命現象に関する研究の分野では、生体になるべく外乱を与えず、生きたままで分析を行いたいという要望が非常に強い。とくに、生体に何らかの刺激

*工業技術院物質工学工業技術研究所

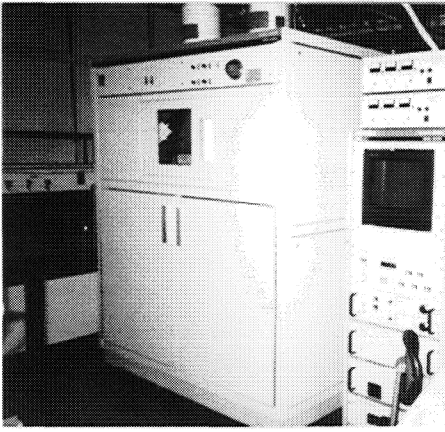


図1 蛍光X線マッピング装置 (MESA-2000K)
X-ray fluorescent element mapping spectrometer (MESA-2000K)

を与えたとき、それに対応して生体内で物質移動する状況などを実時間で観測することができれば、刺激応答や生体の防御機構の解明にきわめて有用であることが知られている。このニーズを満たす分析手法は未だに十分開発されているとはいえない。このため、1988年度より6ヶ年にわたり、科学技術庁の科学技術振興調整費により「生体の分子レベルにおける高感度・高分解能、非破壊計測技術の開発に関する研究」がおこなわれた。本プロジェクトでは、NMR法、および赤外線からX線までの各波長の分光法を用いた生体の非破壊計測技術に関して研究がなされ、多くの先進的な成果をあげることができた。本稿で紹介する蛍光X線元素マッピング装置による研究はその一端である。

2. 蛍光X線元素マッピング装置の開発

本研究はガラス製のX線導管(X-ray Guide Tube:XGT)を使った蛍光X線マッピング装置(MESA-2000K)を開発して行った(図1)。

2.1 X線の集束

X線は荷電粒子ではないため、電子線やイオンビームのように電場や磁場を用いて収束させることはできない。また、極めて波長の短い光であるため、通常の光学レンズや反射鏡を用いて集束することもできない。従来、この様な理由から、蛍光X線分析法は微小領域の分析を行うにはあまり適していないと考えられてきた。したがって、市販の分析装置の多くは、直径1cm以上の試料全体の平均組成を分析することを前提に設計されている。金属製のコリメータを用いた微小領域用蛍光X線分析装置が販売されてはいるが、励起X線を集束していないため、得られる信号強度がX線ビーム径の二乗に反比例して弱くなり、高分解能化と高感度化を同時に達成することが困難である。

しかし、近年になってX線の全反射効果*1を利用した斜入射型反射鏡や、湾曲結晶モノクロメーターを用いたX線の集光技法が注目され、それらを用いた微小ビームX線源の開発も行われてきている。初期の研究例は、シンクロトロン放射(Synchrotron Radiation:SR)光源を使用したものが多かった。SRの場合は、光源自身が高輝度である上に発散角が小さいために、斜入射型反射鏡を用いると比較的効率の高い微小X線光源を得ることができる。高エネルギー物理学研究所(つくば市)のSR光源を用いて、東大の合志、筑波大の青木、高エネルギー研の飯田らは、高分解能の蛍光X線分析などに利用できる光学系¹⁾を開発した。

しかし、現在のところSRはきわめて限られた施設でしか使用できず、必要ときにいつでも身近で使える光源となるのは、まだかなり先のことであろう。このため、実験室で使用可能な封入管や、回転対陰極型X線源を用いて微小ビームを発生する方法が注目されており、世界のいくつかの研究グループがそれらの研究にとりくんでいる。たとえば、スウェーデンのレルソンらは、図2のように、封入型X線管球の窓部に水銀を満たしたX線シールドを介してX線導波管を接続することで高強度を達成した²⁾。また無機材質研の中沢は微小結晶の構造解析への応用を意図してXGTの開発を行い、ピンホール型のコリメータと比較して20~30倍の強度が得られることを示した³⁾。

*1 全反射効果

固体表面にすれすれの角で入射したX線は全反射をおこす。その臨界角は $\theta_c = 2(1-n)$ となる。 θ_c はふつう3~10mrad程度で、X線の波長が長く、表面組成原子の原子番号が大きいほど大きい。

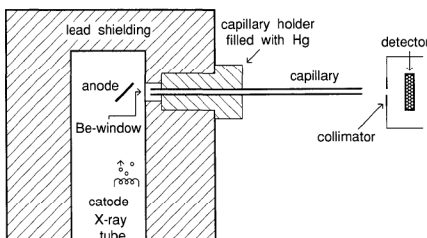


図2 X線管球とX線導波管の接続例

XGTを可能な限り窓面に近接させられるようシャッター等の安全装置は全て取り外しており、X線の漏洩を防止するため水銀を満たした金属容器を使用している。

Example of connection of X-ray bulb and X-ray guide tube

All the safety devices, e.g. the shutter, have been removed to enable to approach the XGT to the window surface closest proximity possible. A metallic vessel filled with mercury is used to prevent X-ray leakage.

2.2 XGTの開発

XGTは、X線の全反射を利用したX線光学素子の一つである。X線は、滑らかな固体表面に非常に小さい角度(数mrad以下)で入射すると、固体内部で吸収されることなく全反射する。したがって、中空のガラス細管にX線を軸方向に沿って入射させると、内壁で全反射を繰り返し、減衰することなく出射端まで導くことができる。

ところで、X線を効率良く伝えるためにはXGTの内面の形状が重要になる。内部形状が回転放物面型の場合には、出射ビームをある一点に集光でき、高い輝度が得られる。そこで筆者らはXGTの開発にあたり、最適形状をコンピュータによるシミュレーションと実験により求めた。XGTの製作方法は、基本的には一般のファイバーの製作方法に準じているが、温度管理など形成工程のより厳密な制御が必要となる。図3にXGTの形状と出射強度の関係を示す。XGTの形状が理論曲線に近づくにつれてX線出射強度が増大することがわかる。

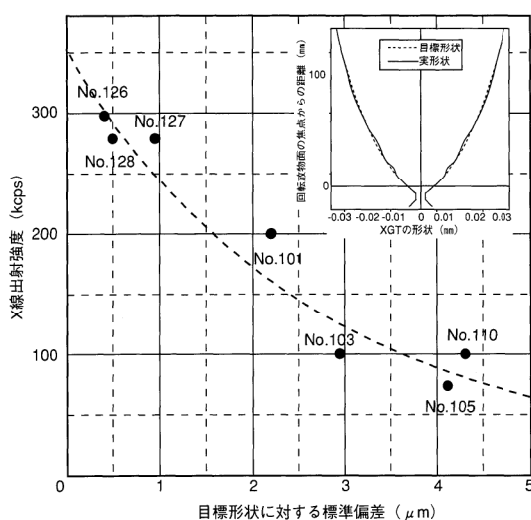


図3 XGTの形状とX線強度
Shape of XGT and X-ray intensity

2.3 蛍光X線マッピング装置の動作原理

本装置の基本機能は、試料へのX線の照射、照射位置の制御、および蛍光X線の測定である。X線管から出射されたX線を、新たに開発したXGTによって細いX線ビームに絞って試料に照射すると、微小な照射点の元素に固有な蛍光X線が発生し、この蛍光X線を測定・記憶する。さらに、試料を二次元面内を移動させ、各測定点の位置情報と対応させて蛍光X線を測定・記憶する。測定対象領域すべてを測定した後、各測定点の測定値と位置情報とから蛍光X線マッピング画像として、試料の元素分布図を得ることができる。

装置は分析部、制御部、およびデータ処理部とから構成されている。分析部は、X線発生機、X線集束部、試料ステージ、X線検出器などから構成されており、それぞれX線の発生、集束、試料の移動、試料からの蛍光X線の検出を行っている。制御部は高圧電源と透過X線検出器の回転操作用コントローラとから構成されている。データ処理部は、パルスプロセッサ*2、マルチチャンネル波高分析器*3、コンピュータなどから構成されており、分析部から送られてくるデータを画像情報としてCRT上に表示する。

*2パルスプロセッサ(pulse processor)
前置増幅器からのパルス信号を整形して、マルチチャンネル波高分析器の入力範囲に整合するように十分な増幅処理を行なう比例増幅器

*3 マルチチャンネル波高分析器(multichannel analyzer: MCA)
パルスプロセッサからのパルス信号の波高を一定区間(チャンネル)毎に計数し、波高の分布を計数する装置

画素数	128×128, 64×64, 32×32を選択
測定時間	最小1秒 最大100秒 (1点あたりのスペクトル測定時間)
X線管	封入型ファインフォーカスX線管 最大60kV, 35mA ターゲット 銅
X線集光部	直管型XGT 出射ビーム径 16 μm (X線管電圧 30kV印加時の半値幅)
検出器	Si(Li) 半導体検出器 (×3) 有効面積 80mm ²
試料ステージ	ストローク 50mm 最小移動量 2 μm
高圧電源	最大出力電圧 60kV 最大出力電流 50mA

表1 MESA-2000Kの主な仕様
Major specifications of MESA-2000K

2.4 MESA-2000Kの特長と仕様

本装置は、とくに生体試料へのX線照射によるダメージを避けるため、少ないX線で短時間に蛍光X線マッピング像が得られるように、X線検出器を試料ステージの上部に2個備えている。さらに、透過X線および回折X線の測定用として、試料ステージの下部に1個備えている。MESA-2000Kの構成を図4に、表1に主な仕様を示す。

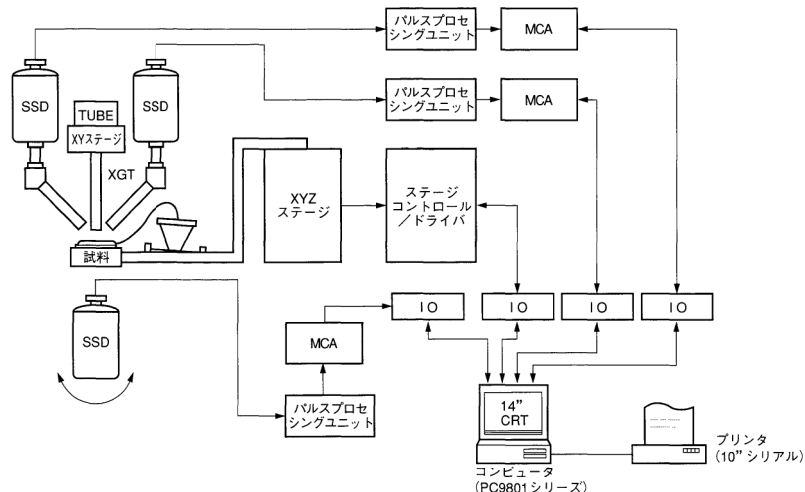


図4 MESA-2000Kの構成
Schematic diagram of MESA-2000K

3. 生体非破壊分析への応用

生体中元素分布の計測には電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Microanalyser: EPMA) が広く用いられている。EPMAは、真空中で測定するため、生体試料のように水分を多く含んだものは、あらかじめ十分乾燥しなければならない。そのため、生きたままの生物体を測定することは困難で、また試料によっては乾燥時の元素移動が問題となる。

一方蛍光X線法は、水分を含む試料を大気中でそのまま分析することが可能である。X線の照射は、生物体に対して完全には無害であるとはいえないが、一定量以下の照射線量であれば、少なくとも短期的にはその影響は無視して差し支えない。蛍光X線元素マッピング法では各測定点の照射時間は数秒以内であり、ビーム強度もそれほど強くないため生体に対するX線照射のダメージについては通常考慮する必要はない⁴⁾。

これらの点から、本手法により従来EPMAでは不可能であった同一個体・同一部位における多元素マッピング観察を、生物の生育期間を通して継続的かつ反復的に行うことが可能となった。

また本手法は、生きたままの生体以外に、貴重な標本試料などを簡便かつ非破壊的に観察するのに適している。以下にそれらの応用例のうちいくつかを紹介する。

3.1 植物試料への応用例

近年大気汚染による酸性雨の被害が世界各地で大きな問題となってきた。酸性雨は、動植物や建造物に直接被害を与えるほか、土壌中の金属の溶出を促進するため、金属過剰による植物の生育障害が発生することが知られている。通常土壌およびマンガン過剰土壌でマメ科草本植物のセイヨウミヤコグサを栽培して、それらの葉中元素分布の経時変化を蛍光X線マッピング法を用いて観察した。本

研究は前述の科学技術振興調整費による課題で、農林水産省農業環境技術研究所・資材動態部の渡辺久男、川崎晃、越野正義の各氏らとの共同研究として行われたものである⁹⁾。

図5に発芽約2ヶ月および3ヶ月後の正常及びマンガン過剰の場合のセイヨウミヤコグサ葉中元素分布の例を示す。マンガン過剰の場合ネクロシス斑点と呼ばれる褐色の斑点が葉面に多数見られ、その部分では極めて高いマンガン濃度を示したが、斑点部位以外では正常土壤の場合よりもマンガン濃度は低くなっていた。

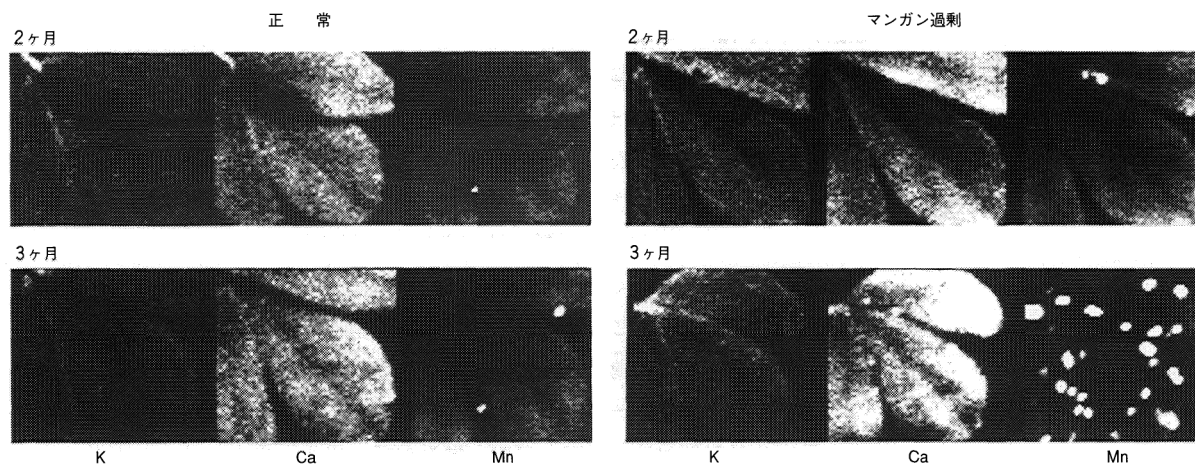


図5 発芽約2ヶ月および3ヶ月後の正常及びマンガン過剰の場合のセイヨウミヤコグサ葉中元素分布の例
マンガン過剰の場合には、ネクロシス斑点という褐色の枯死部が生じており、マンガン濃度が非常に高くなっている。それ以外の部位では、マンガン濃度が正常な場合よりも低くなっている。
Examples of elemental distributions normal bird's-foot trefoil leaves and bird's-foot trefoil leaves with excessive manganese respectively 2 months and 3 months after budding
The leaves with excessive manganese have been affected by brown withered and dead parts called necrotic spots, where the manganese concentration has become very high. In other parts, the manganese concentration has become lower than when normal.

また土壤酸性度の影響を調べるためMn過剰土壤(Mn0.4%を添加)でセイヨウミヤコグサを栽培し、炭酸カルシウムを0.3%添加してほぼ中性に調整した土壤の場合と、カルシウムを添加しない土壤の場合との、それぞれその元素分布を観察した。図6がそれぞれの土壤で栽培したセイヨウミヤコグサ葉の、発芽後約80日目の元素分布である。カルシウム未添加の場合にはマンガン及びカルシウム等の集積斑点が顕著にみられたのに対し、カルシウム添加した土壤で栽培したものは元素の集積はほとんど見られなかった。

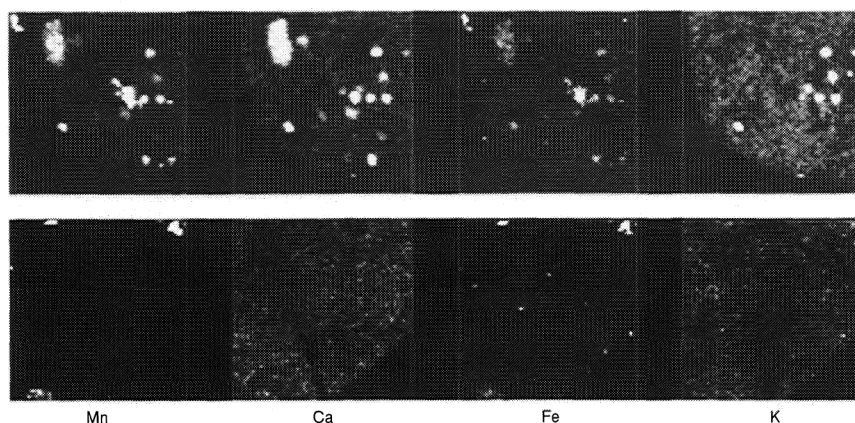


図6 Mn過剰土壤(Mn 0.4%添加)で栽培したセイヨウミヤコグサ葉の発芽後約80日目の元素分布
上段は炭酸カルシウムを0.3%添加してほぼ中性に調整した土壤の場合。下段はカルシウムを添加しない土壤の場合。
カルシウム未添加の場合にはマンガンやカルシウムなどの集積斑点が顕著にみられたのに対し、カルシウム添加した土壤では元素の集積はほとんど見られなかった。
Elementary distributions on about 80days after budding leaves of bird's-foot trefoil cultivated in soil with excessive Mn (Mn added at 0.4%)
The upper level shows the case of soil adjusted to almost neutral by adding calcium carbonate at 0.3%. The lower level Shows the case of soil not added with calcium.
While cumulative spots of manganese, calcium, etc. are apparently observed where calcium was not added, accumulation of elements is hardly observed in soil added with calcium.

3.2 動物組織試料・標本への応用例

医学分野への応用例として希少な症例標本の元素分布測定と、環境科学的興味から生体の元素濃縮機構の研究の一助としての生体中元素分布測定の応用例を紹介する。本章で紹介する医学標本は東京大学付属病院第3内科教室、本田英輔博士に、水棲昆虫標本は群馬大学工学部応用化学科、角田欣一助教授にそれぞれご提供いただき、筆者らとの共同研究に供されたものである。

3.2.1 医学標本への応用例

—脳石灰化病患者解剖標本の分析—

医学の分野においては希少な症例標本について複数の分析・評価手法を用いた総合的な解析が必要となることが多々ある。このような場合に非破壊で簡便に元素分布を得ることができる蛍光X線元素マッピング法は有用な手段となる。

Fahr病は、脳組織内に石灰質の結石を生じて脳機能障害を引き起こす病気で、その症例は非常に少なく、発病の原因についても解明されていない。今回供試したのは42歳で別の原因により死去した女性患者の死後解剖で摘出された脳結石を、アクリル樹脂固定して約0.2mmの薄片に切りだした標本である。同一試料は密着ラジオグラフィーやレーザ顕微鏡等に供試された。図7に本試料中の毛細血管断面と推定された部分の元素マップの一例を示す。カルシウム、リンが円形に分布しているのが見られるが、これは“血管の内壁にリン酸カルシウムを主成分とする結晶が析出し、それが結石に成長する”という仮説を支持すると考えられるものであった⁶⁾。発病機構の解明には多くの病理学的知識と多様な解析手法による情報を総合する必要があるが、元素マッピングが直ちにその解明につながるものではないが、元素分布の情報はその有用な助けとなるものであるといえる。このように同一試料を複数の手法で観察する必要がある場合、本手法の非破壊性が有効となる。

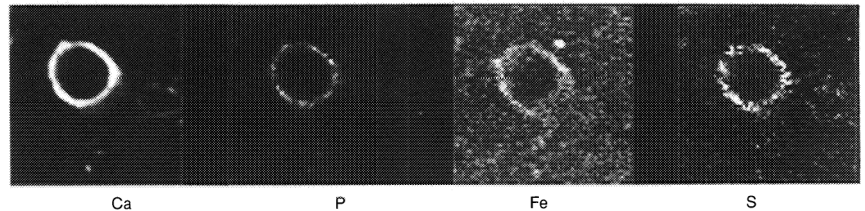


図7 Fahr病患者の死後解剖で摘出された脳結石を、アクリル樹脂固定した標本の元素マップ
毛細血管断面と推定された部分にカルシウム、リンが円形に分布しているのが見られる。
(Fahr病は、脳組織内に石灰質の結石を生じて脳機能障害を引き起こす奇病)
Elementary map of acrylic resin-fixed specimen of cerebral calculus extirpated by
autopsy of Fahr's disease patient
Calcium and phosphorus are observed to be distributed in a circle in the part estimated to be a cross
section of a capillary vessel. (The Fahr's disease is a strange disease to incur mental retardation by form-
ing a calculus in the cerebral tissue.)

3.2.2 水棲昆虫体内の金属元素分布の測定

生物はその棲息する環境から各種の元素を吸収し、そのうちの多くのものを体内に集積することが知られている。特に水棲生物は呼吸及び食餌の際に環境水や水中の微生物等を多く摂取しているため、その集積作用が顕著であることが知られている。

群馬大学工学部の在る桐生市内を流れる渡良瀬川は上流に廃銅山跡があるため、重金属濃度が高いものと考えられている。実際に渡良瀬川と桐生市内の別の水系の水質を比較すると、銅、亜鉛、カドミウム等の濃度が高くなっているという結果が得られた(ただしこれらの値は環境基準の定められている金属についても、基準値を大幅に下回っている)。そこで河川中に棲息する水棲昆虫の一種であるトビゲラを、渡良瀬川及び銅山の影響を受けていない桐生川で採取して分析を行っ

た。表2が両地点での河川水中の金属濃度及びそこで採取したトビゲラ体中の元素濃度を湿式分析(原子吸光およびICP質量分析)法で測定した結果である。各元素とも河川水中での濃度比よりも生体中の濃度比が大幅に上回っており生体による濃縮作用の起こっていることがよくわかる。次にこれらの元素がどの様に分布しているかを調べるため、採取したトビゲラをパラフィンに固定してその断面の元素分布を蛍光X線元素マッピング法で観察した。図8に渡良瀬川で採取したトビゲラ体中の鉄、カルシウム及びマンガンの分布の一例を示す。試料は正中断面とよばれる、背中の中央から腹に向かって刃物で切断した面で右下が頭部、左上が背部に相当する。本マップでは正確に元素の集積部位を特定することはできないが、鉄は大部分が水中の微小な砂粒とともに不溶態として体内に存在するのに対し、マンガンなどはイオン態で体内に存在し臓器等に蓄積している可能性が高いことが示唆された。さらに亜鉛、銅、ヒ素等の分布も興味深い銅管球を励起源に使用する限りこれらの元素の分析は困難であり、より高いエネルギーのX線を利用した装置の開発が期待される場所である。

金属種別	Cu		Zn		Cd		Ni	
	生体中 μg/g (ppm)	河川水中 μg/l (ppb相当)	生体中 μg/g (ppm)	河川水中 μg/l (ppb相当)	生体中 μg/g (ppm)	河川水中 μg/l (ppb相当)	生体中 μg/g (ppm)	河川水中 μg/l (ppb相当)
渡良瀬川 (桐生大橋)	490	2.35	280	13.49	8	0.04	114	0.73
桐生川 (天神橋)	52	1.65	147	3.89	1	0.04	13	0.26

表2 渡良瀬川および桐生川において採取したトビゲラの、体内と河川水中の重金属濃度の比較
生体中濃度は硝酸・過酸化水素分解後桐生川原子吸光法、水中濃度はICP質量分析法によってそれぞれ測定したものである。
Comparison of heavy metal concentrations in bodies of caddis-flies sampled in Watarasegawa and Kiryugawa and in river water.

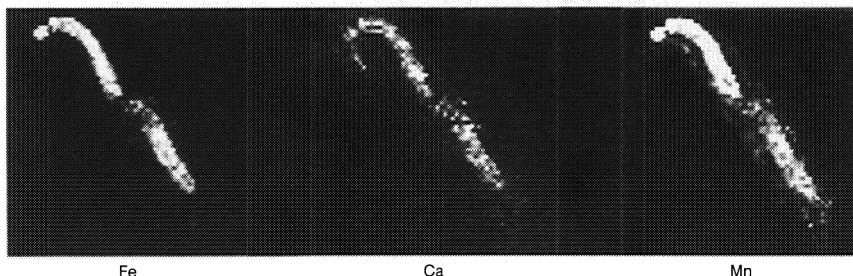


図8 渡良瀬川で採取したトビゲラ体中の鉄、カルシウムおよびマンガンの元素分布の一例
試料は、正中断面とよばれる、背中の中央から腹に向かって刃物で切断した面で、右下が頭部、左上が背部に相当する。
Example of elemental distributions of iron, calcium and manganese in body of caddis-fly sampled in Watarasegawa River
The specimen shows the so-called median plane of having been cut from the center of the back toward the abdomen with a cutter. The lower right corresponds to the head and the upper left to the back.

4. 非生体試料への応用

生体試料以外の試料の分析では多くの場合EPMAの使用が可能であり、必ずしも蛍光X線マッピング法に頼る必要はない。しかしながら水分や溶剤を多く含む試料をEPMAで分析する場合には真空引きに長時間を要する上、真空引きによる試料の破壊や脱水・脱溶媒時の元素移動が生じる場合がある。蛍光X線マッピング法は大気中で湿潤状態の試料にも適用可能であるので、このような試料には本法が有利となる。また試料が非常に少量しか得られないような場合、従来の蛍光X線分析装置では非常に測定が困難であったが、XGTを用いた微小ビームX線分析装置を使用すれば一辺の長さが十数μmの試料でも元素定性が容易に行える。

単結晶 X 線回折法で金属錯体等の構造解析を行う場合試料中に特定の金属が含まれているか、という情報が事前に知られていると構造解析の信頼性が非常に高くなる場合があり、そのような場合に本手法は有効である。筆者らの研究グループにおいても X 線構造解析に先立つ予備試験として蛍光 X 線マッピング装置を使用する試みがなされている。

5. さらに高感度・高分解能をめざして

以上述べてきたように、蛍光 X 線元素マッピング法は生体試料をはじめとしてさまざまな試料について、その非破壊性、高感度性、簡便性などの利点を活かした応用が可能である。一方、目的によっては、より高分解能で、さらに低濃度の元素を迅速にマッピングしたいとの要望もある。本手法の利点を活かしつつ、さらに高性能化をはかる可能性について検討してみる。

5.1 要素技術の開発

X 線源としては、より高出力でしかも焦点面積の小さい高輝度のもの、さらに、XGT との組み合わせを考えると、対陰極と窓面の距離はできるだけ近いものが望まれる。

XGT の材質・形状・加工精度などを改善し、より広いエネルギー範囲 (Mo K α 線 (17.4keV) 程度まで) の X 線を効率よく伝達できるものが期待される。

高感度化には、X 線を強くするとともに、試料から放出される蛍光 X 線の検出効率を高めることが必要である。検出器の面積が一定の場合には、X 線の検出効率が試料と検出器の間の距離の 2 乗に反比例するため、両者はできるかぎり近づけなければならない。とくに、軽元素の K α 線などの低エネルギー X 線の場合は、大気による減衰を避けるために重要になる。一方、エネルギー分散形蛍光 X 線分析に用いる検出器 (Solid State Detector: SSD) は、図 9 に示すように、シリコン素子や FET などを液体窒素温度に冷却しながら使用しなければならない。このために、現状では検出素子に比べ検出器の外形寸法がかなり大きくなっており、この差を小さくして、両者を近づけることは今後の課題の一つである。

また、マッピング時間の短縮は、生体試料に与えるストレス (X 線照射以外) を軽減させるためにも重要で、これには要素技術の開発と同時にデータ処理の高速化も必要となる。

5.2 卓上型 X 線分析顕微鏡の開発

堀場製作所では、以上のような技術課題の検討と合わせ、手軽に蛍光 X 線マッピング像を得たいとのニーズに対応して、現在卓上型 X 線顕微鏡の製品化を進めている (図 10)。

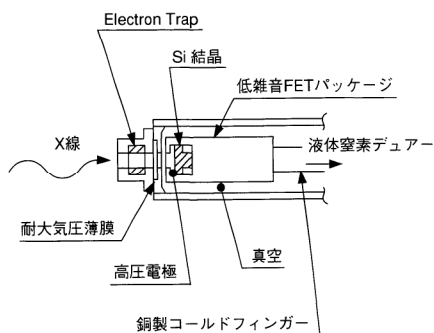


図9 シリコン半導体検出器の内部構造
Internal structure of silicon semiconductor detector

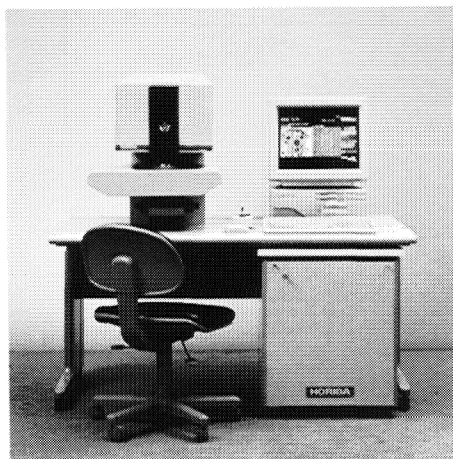


図10 試作した卓上型 X 線分析顕微鏡
Test-produced desktop X-ray analytical microscope

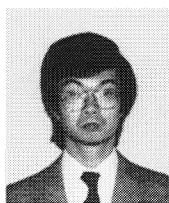
6. おわりに

生物体内の元素分布を生きたままでモニタリングするという一見大胆な試みも、少なくとも植物葉については十分実用的な成果が得られることが確かめられた。生命現象にともなう元素の移動を生きたままの状態を観察できる蛍光X線元素マッピング法は、動・植物の病気や生育障害等の発生機構の解明のための強力な支援となることが期待できる。X線を微小なビームにする技術や蛍光X線を高い効率で検出する技術は現在も日々進歩をとげており、感度、分解能、適用可能元素範囲などについてさらに優れた装置が世に出るのもそう遠い先のことではなさそうである。

もちろん生体試料以外にも微小な機械・電子部品などの工業製品や文化財・工芸品、事件証拠品など、本手法の非破壊性や簡便性を活かした応用分野は多々あげることができる。それらの用途ごとに感度、分解能、コストを最適化したマッピング装置を実現して、本手法が実用的な分析法として広く普及することを期待している。

参考文献

- 1) Y. Gohshi, S. Aoki, A. Iida, S. Hayakawa, H. Yamaji, K. Sakurai, "A Scanning X-Ray Fluorescence Microprobe with Synchrotron Radiation" Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1260-1262 (1987).
- 2) S. Larsson P.Engstrom A. Rindby and B.Stocklassa "X-ray Capillary Microbeam Spectrometer", Advances in X-ray Anal., 33, 623-628 (1990).
- 3) H. Nakazawa, "X-ray Guide Tube for Diffraction Experiments" J. Appl. Cryst. 16, 239-241(1983).
- 4) H. Watanabe and Y. Kobayashi "X-ray induced Transport of Inorganic Elements in Living Rice Leaves Observed with X-ray Fluorescence Element Mapping Spectrometry", Agric. Biol. Chem. 50, 2077-2082 (1986).
- 5) 川崎 晃, 越野 正義, "高分解能蛍光X線元素マッピング装置による植物中の元素分布の非破壊計測", 農林水産省・農業環境技術研究所年報 平成2 (1990)年度, P.74-78.
- 6) 福本夏生, 小林慶規, 倉橋正保, "生物試料の非破壊計測を目的とした高分解能蛍光X線元素マッピング装置の開発", 分析化学, 41, 545-550 (1992).



福本 夏生

Natsuo FUKUMOTO

工業技術院
物質工学工業技術研究所
主任研究官



柏原 孝造

Kozo KASHIHARA

開発センター 係長
1990年入社
X線顕微鏡の開発に従事



琵琶湖のコハクチョウ

New Trends in Elemental Analysis with the Use of X-ray Fluorescence in the U.S. Market

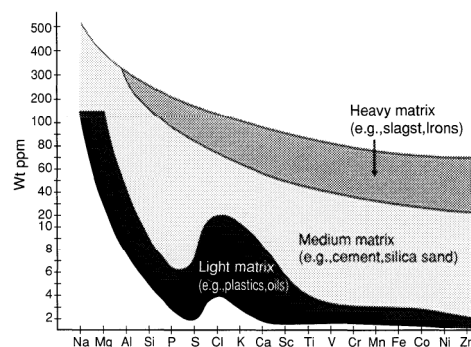
Michael C. Pohl*

Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectroscopy is now a well established analytical technique which is applied to elemental analysis. It can trace its roots to developments in the 1960's. Following this understanding of the general principles, the first commercial instruments were introduced in the 1970's. Throughout the 1980's and 1990's this technology has evolved through the use of improved components and the implementation of computer technology. The result is an ever improving offering of products which provide customers superior value for their money. There has also been an ever increasing number of applications which have adopted this technology. For a comprehensive review of new technological developments in this area, Reference 1 should be consulted.

Some of the popularity of this approach relates to its great versatility. It can be applied to both laboratory and on-line quality control types of analysis. In general, the samples require no treatment prior to analysis of the product. The ruggedness of the instrumentation and the ease of operation allow the technique to be used in routine process type applications. The training requirements for operators is now so simple that spectroscopists are no longer required for routine analysis. These very positive features make it a very attractive technique, especially for routine trace level analysis.

A critical area of concern is the lower limit of detection for various elements in different matrices. Since samples comprised of solids, powders or liquids may be analyzed, this issue is critical to consider. The lower limit of quantitation is drastically affected by the material surrounding the element of interest. This effects is dramatically illustrated in Fig.1²⁾.

As can be readily seen, the determination of all the elements are strongly affected by the matrix in which they are present. Also, the lighter elements are much more difficult to measure than the heavier ones. These two trends must be kept in mind when the use of EDXRF is contemplated. It has been the key driving force in limiting the use of this technique in trace analysis.



Rh L α , T=200s, X-ray tube: 40kV, 5mA

Fig. 1 Typical detection limits for various elements²⁾

* Horiba Instruments Inc.

Within these inherent limitations, a wide variety of applications have been developed. These span a broad spectrum of industries and are used to solve very specific problems. Some examples would include chlorine measurement in transformer oil to determine PCB contamination. Wear metals analysis in used oil is often measured to determine engine wear in mechanical devices. Another area is the determination of various coating material thicknesses to ascertain the final performance properties of the substrate. Finally, various additive concentrations for formulated food products can be determined to predict the taste and dietary characteristics of the food. These and countless other measurements are routinely performed by EDXRF.

One of the most profound trends has been the development of instruments dedicated to a specific application. In the past, a general instrument was developed and minor modifications, typically in software, were made for specific samples. This approach certainly maximizes the use of the instrument, but the trade-offs may be unacceptable for the customer. This realization has led to the design of the instrumentation customized for the problem of interest. A typical example is the measurement of sulfur in petroleum products. General purpose instruments to perform this analysis have been around for some time, but within the last year most major U.S. suppliers have introduced new products devoted to this market. This has been the method to make the products acceptable to customers.

Another area of change has been the source of energy to cause the excitation. Traditionally the X-rays were produced by a radioactive isotope source. These are reasonably inexpensive and the selection of 3 or 4 key isotopes allows a user to analyze a large percentage of periodic table. This flexibility was critical to handling the variety of applications normally encountered. The move to more dedicated types of analyzers has made it easier to select very distinct characteristics for the source. This has permitted X-ray tubes to be designed and manufactured to tight tolerances to meet the specific application requirements. The inherent safety and ease of use of these tubes suggests that this trend will continue into the future. Most major instrument manufacturers now have X-ray tube devices available.

As the interest in trace element analysis has increased, so has the need for more powerful X-ray tubes. Analysis by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) analyzers has always been marked by the use of tubes with power levels of several thousand watts. The area of EDXRF is now adopting a similar type of strategy. A generally accepted barrier of 500 watts has been used as the separation of low wattage versus high wattage. Most of the EDXRF units are still in the low wattage regime, but they are beginning to approach high wattage. This trend is expected to continue as lower

and lower levels of elements become to interest to potential users.

As the preceding trends have evolved, one of the results has been that EDXRF instruments have been able to displace WDXRF instruments in many areas. The primary benefit of reduced cost (typically 10-20% the cost of a WDXRF instrument) has been the primary driving force behind this shift. However, many of the previously mentioned benefits of EDXRF also apply in comparison to WDXRF. A critical consideration is the ease of use of EDXRF instruments. This leads to faster analysis, less operator training, reduced service and maintenance requirements and lower cost persample analyzed. These benefits will continue to drive the routine analysis of well defined elements in uniform samples to be done by EDXRF.

An example of this trend is the EPA implementation of the 1990 Clean Air Act. Part of this law required that the sulfur level permitted in diesel fuel be reduced to 500 ppm's. The implementation, which was promulgated in 1990, is shown in Fig.2. In this ruling the EPA established ASTM Procedure D2622 (WDXRF instrumentation) as the referee procedure for measurement. However, ASTM Procedure D4294 (EDXRF instrumentation) was accepted as an alternative under controlled operating conditions. This concession to a pragmatic solution is being adopted in an increasing number to industries.

This example of the determination of sulfur content of petroleum products can also be applied to the other trends previously discussed. This industry is confronted by some perplexing problems which EDXRF is well suited to analyzing. One of the overriding problems is that sweet crude oil is becoming harder to find for subsequent processing. This trend is shown in Fig.3³⁾. It is very clear that the average sulfur level is increasing worldwide. Especially in the case of U.S. crude, it is increasing dramatically. Thus, there is a strong drive to be able to accurately measure the sulfur at the percentage level. The cut-off point between sweet and sour crude (0.5wt%) is especially critical to measure accurately. These high sulfur levels are easily analyzed on current EDXRF instruments.

On the other side of the coin, environmental regulation organizations throughout the world are requiring lower and lower levels of sulfur in the finished petroleum products. This trend is well illustrated in Table 1³⁾.

Wednesday
August 21, 1990

Part II

Environmental Protection Agency

40 CFR Parts 80 and 86
Regulation of Fuels and Fuel Additives:
Fuel Quality Regulations for Highway Diesel Fuel Sold in 1993 and Later Calendar Years; Final Rule

federal register

Fig.2 EPA regulations for fuels and fuel additives

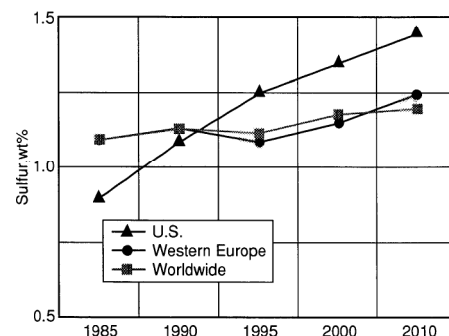


Fig.3 Typical sulfur levels in crude oil
Source: DOE EIA Petroleum supply annual, vector associates, PIRA

		Sulfur levels, wt ppm	
		Current	Target
1993	U.S.on-highway diesel	2,500	500
1996	U.S.-CARB gasoline	300	40
	Europe-motor diesel	3,000	500
	Asia-motor diesel	2,000	500
1997	Asia-boiler fuel	5,000	500
1998	U.S.-CAA complex model gasolin	400	300-350
1999	Europe-heating diesel	3,500	1,000
	Europe-bunker oil	33,000	10,000
2000	U.S.-CAA phase II gasoline	400	50-100

Table 1 Environmental regulation on sulfuur

In all cases, the sulfur levels are being reduced into the lower ppm range. This is, again, a range where EDXRF instruments can perform very adequately. This cost effective technique can be directly applied to both the raw material and the finished products. This eliminates the need for multiple instruments to perform the analysis. In the very competitive petrochemical industry, this represents a major cost savings.

As attempts are made to use EDXRF instruments for applications that have traditionally been for WDXRF, a critical issue will be the equivalency of the two types of technology. In the case of the sulfur in diesel regulation, this was actually mandated. Initial attempts at this were performed by groups of users of the technology. Examples of this type of study are work performed by Marathon Oil and a joint study by Mobil-Sun-Caleb Brett. In this work the two technologies were compared and found to produce essentially equivalent results. An example of these results are shown as Fig.4⁴. This type of data validated the expectation that the two techniques are capable of producing equivalent results.

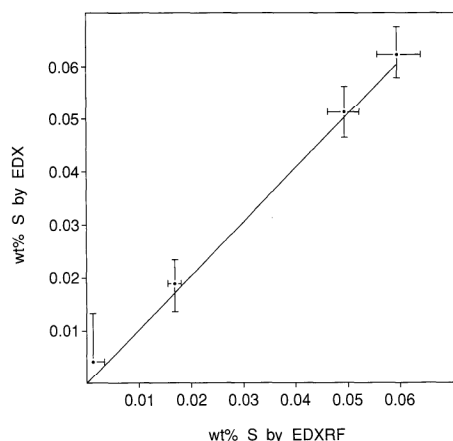


Fig.4 Means and three-sigma error bands for EDXRF (HORIBA SLFA-188/1100) and WDXRF instruments on low sulfur diesel fuel measurements in Caleb Brett Study

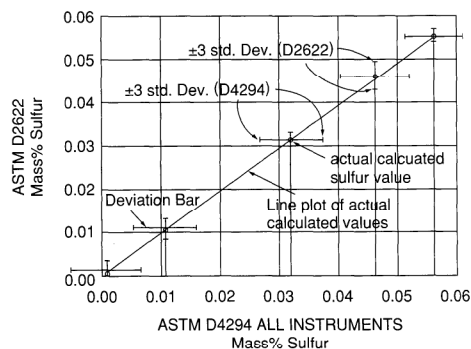


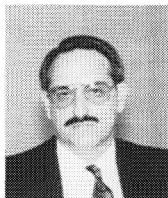
Fig.5 Method comparison ASTM D2622 vs ASTM D4294 (Modified)

In order to generalize these conclusions, an exhaustive study was performed under the auspices of the Alberta Research Council. This study incorporated data from both types of equipment at a variety of customer locations. This data is represented as Fig.5⁵. Again the conclusion was the same. At least for this application there is more than adequate proof of equivalency. As Table 1 indicates, the levels of sulfur in petroleum products is expected to continue dropping in the near future. The foregoing studies proved equivalency at 500 ppm, but that is a far cry from 40 ppm, which is anticipated. This lower level will surely require the development of new EDXRF instrumentation. These sorts of requirements have driven the evolution of new technology in the past and will again be operative. Horiba is preparing now to supply the new products in the market. This implies an instrument capable of measuring samples at 1/10 of the concentration set

forth in the regulation. This new equipment will undoubtedly be evaluated exhaustively prior to acceptance. This should lead to a whole new next generation of EDXRF products.

[Reference]

- 1) B.Yokhin and R.C.Tisdale, "High-sensitivity Energy-dispersive XRF Technology", in American Laboratory, July 1993, p.24C-24H.
- 2) B.J.Price, "X-ray Fluorescence Acids QA/QC", in PI Quality, Second Quarter 1991, p.18-21.
- 3) D.J.Monticello, "Biocatalytic Desulfurization", in Hydrocarbon Processing, February 1994, p.39-45.
- 4) T.E.Stauffer, "1993 Diesel Specification Equivalency Statement", Horiba publication dated August 1993, p.4.
- 5) R.W.Wasel, "Determination of Low Level Sulfur Concentration in Diesel Fuel Round Robin (S-120)", Alberta Research Council report dated December 6, 1993, p.45.



Michael C. Pohl, Ph.D.

HORIB Instruments Inc.
Vice President

米国市場における蛍光X線を使った元素分析の動向

エネルギー分散形蛍光X線分光分析法(EDXRF)は手軽な汎用元素分析装置として開発され発展してきた。

EDXRFは、周囲の元素組成の影響(マトリックス効果)や軽元素の検出感度などの課題はあるが、だれもが容易に操作でき、コスト・パフォーマンスが高いなどの特長を生かして、変圧器用油中の塩素の分析や廃油中の磨耗金属の測定など、各種産業のルーチン分析用として幅広く使われている。

近年の環境問題の高まりを受け、米国では1990 Clean Air Actに対応して、EPAがディーゼル燃料中の硫黄を500ppmまでに減少させようとするなど、各種石油製品中の硫黄含有量の規制はますます厳しくなりつつある。EPAでは、波長分散形蛍光X線分光分析法(WDXRF)を公的な硫黄分析法(ASTM D2622)とすると同時に、ある条件下では、EDXRFを代替分析法(ASTM D4294)として認めている。現在ホリバでは、規制濃度の1/10を測定できるEDXRF装置の開発を進めており、次世代のEDXRFとして牽引力となるものと期待している。



嵐山, 大堰川

蛍光X線分析装置MESA-500による各種試料中元素の定量分析

Quantitative Analysis of Elements in Various Samples by X-ray Fluorescence Analyzer MESA-500

吉良 昭道・大石 誠・千代 光彦
Akimichi KIRA, Makoto OISHI, Mitsuhiko CHISHIRO

【要旨】

固体、粉体、液体などあらゆる形態の試料に含まれる元素の量を、非破壊でしかも標準試料を用いることなく、きわめて容易にかつ高精度で分析することができるエネルギー分散形蛍光X線分析装置MESA-500の特長と応用例を紹介する。

Abstract

Features and an example of application of the energy dispersive fluorescent X-ray analyzer MESA-500, which allows to analyze the amounts of elements contained in a sample in every phase, e.g. solid, powder and liquid, very easily and to a high precision non-destructively and without using a standard sample, are introduced.

1. はじめに

税関、繊維検査協会、消費者センターなどの公的検査機関、大学、工業高校などの教育機関、廃棄物処理など環境関係、その他、食品、薬品、ゴム、石油、メッキ、石灰、セラミックス、触媒、家電、半導体、電子材料、金属など、あらゆる産業分野において、手軽な元素分析のニーズが高まっている。これには、設置場所を選ばない小型の装置であることと、前処理が不要で試料をそのままの形で分析できるエネルギー分散形蛍光X線分析装置が適している。特に、当社のMESA-500は、分析を専門としない人でも安心して操作できる元素分析装置で、条件と判断をすべて機械に任せる自動測定、記憶させたルーチン作業をその通り実行するプログラム測定などがワンキー操作で実行できるなど、操作する人に注意力を消耗させないというコンセプトを徹底した製品である。

2. MESA-500の特長

エネルギー分散形の蛍光X線分析法が原理的にもっている測定の簡便さに加えて、MESA-500にはさらに操作を簡単にするため、以下のような機能が測定のみさまざまな段階に盛り込まれ、極めて調和のとれた形で統一的に働くようになっている。

①スタンダードレス定量ソフト

標準試料による校正、スペクトル登録などの事前準備が一切不要。

②自動定性機能

測定元素の指定不要。

③管電圧自動切り換え機能

試料と測定元素に応じて管電圧を選択する作業が不要。

④管電流自動調整

試料に応じて管電流を選択する作業が不要。

⑤真空度をモニターして自動的にスペクトル測定開始する機能

測定スタートのタイミングに対する注意が不要。

⑥分析時のみの液体窒素による検出器の冷却

保管時には液体窒素で常時冷却する必要がなく、装置管理が簡便。

⑦付属の試料を使った自動メンテナンス

付属のメンテナンス試料を設置し、画面メッセージにしたがった数回のキー操作で自動的に装置校正(2ヶ月に一回程度)。

以上の機能によって、試料に応じて装置の条件を選択するという作業が不要となり、未知の試料を事前の検討や準備なしに、だれもが元素分析できるようになった。結局、測定者は最低限⑥⑦だけを行ってれば、あとは装置に電源を入れることだけである。ただし、生物、液体、密閉容器など、真空にしてはならない試料に対しては注意が必要である。一見、真空にできそうなライターなどは特に注意が必要である。

図1にMESA-500の試料室、図2にMESA-500のシステム構成、表1に主な仕様を示す。



図1 MESA-500の試料室
MESA-500's sample chamber

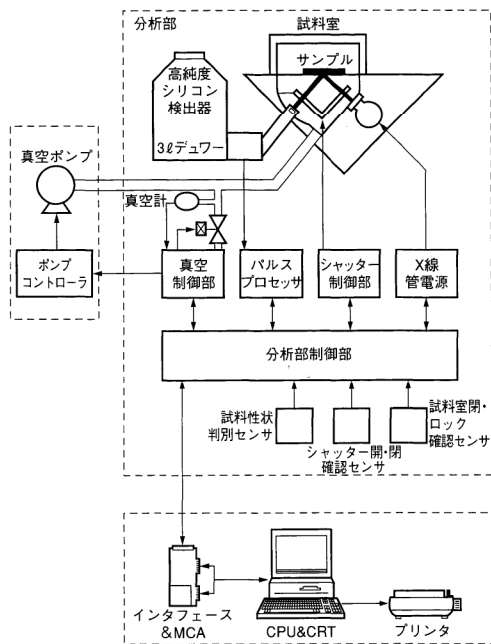


図2 MESA-500のシステム構成
MESA-500 system composition

試料形状	最大径 φ150mm～φ125mm (試料厚により変化) 最大厚 75 mm
試料室雰囲気	大気、真空
照射面積	φ5mm
X線管ターゲット	Rh (ロジウム)
X線管電圧	①15kV ②50kV
X線管電流	1～500 μA (15kV) 1～240 μA (50kV)
検出器	高純度シリコン検出器XEROPHY
デュワー容量	3リットル
液体窒素消費量	1リットル/日以下
定性分析	自動定性およびマニュアル
定量分析	(1) 基礎パラメータ法 ①スタンダードレス ②1点校正 (2) 検量線法
プログラム機能	操作手順の記憶により任意の自動操作可能
周囲温度	10～35℃
周囲湿度	20～80% (相対湿度)
電源	AC100, 120, 220, 240V±10%, 50/60Hz, 1kVA (ユーティリティとしてアース付コンセントが2個必要です)
外形寸法	分析部 450(W)×600(D)×295(H)mm ポンプ 265(W)×350(D)×305(H)mm
重量	分析部 約55kg ポンプ 約13kg

表1 MESA-500の主な仕様
Major specifications of MESA-500

3. 応用例

MESA-500は、さまざまな分野で、いろいろな使われ方をしている。分析室から飛び出して現場での分析が可能になった例など、その一部を紹介する。

3.1 スクラップの分析

金属回収品には、銀塊、銀の薄板片、銀線、金合金、白金線、白金塊、ニッケル合金、錫タンタル合金、タングステンなどのように、高価な金属が混在しているものがあり、その正確な組成分析によって商品価値が生まれる。回収品はさまざまな形状をしているが、MESA-500は表面の凹凸影響を受けにくいいため、そのままの形で簡便に分析することができる。

トラックで運ばれてきた鉄、ダイス、特殊鋼、連続鋳造の端部の鋼片などのスクラップ材は、電気炉で再溶解する際に、特殊元素が混入しないように事前の組成確認が必要である。組成の確認は、従来、分析室に持ち込んで行われていたが、MESA-500の使用によって、受け入れ現場で直ちに実施することが可能となり、スクラップ材料の分類管理が簡便・迅速になった。

図3にスクラップの蛍光X線分析例を示す。

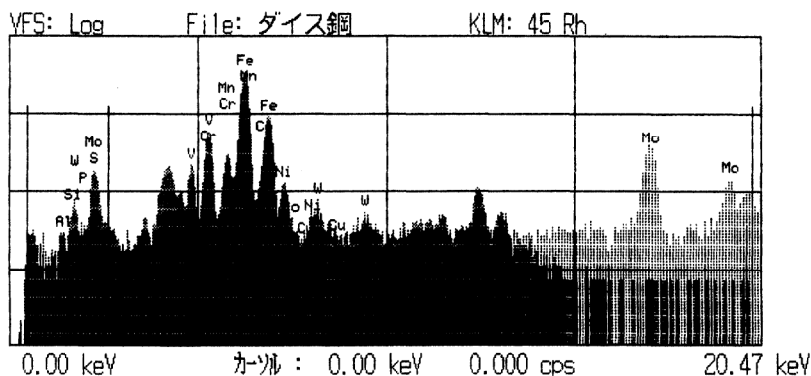


図3 スクラップの蛍光X線分析例
Example of analysis of scrap

	測定条件		定性結果		
	#1	#2	記号	元素名	判定
日付	'94/02/22	'94/02/22	16S	硫	○
時刻	11:49:10	11:49:10	23V	バナジウム	○
電圧	15kV	50kV	24Cr	クロム	○
電流	52 μA	5 μA	25Mn	マンガン	?
時間	50秒	50秒	26Fe	鉄	○
DT%	22%	21%	28Ni	ニッケル	?
試料セル	なし	なし	42Mo	モリブデン	○
試料室	真空	真空	13Al	アルミニウム	
			14Si	けい素	
			15P	りん	
			27Co	コバルト	
			29Cu	銅	
			74W	タングステン	

鋼種	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Co
SUS316	0.43	1.41	9.65	17.41	2.12			
SKS31	0.00	0.91		1.08		1.29		
SKH4	0.02	0.23		3.81		17.34	1.17	9.34
SUS403	0.28	0.82		11.74				
SUS416	0.94	1.11		12.41				
SKS94	0.51	0.64		0.20				
SKH51	0.04	0.26		4.22	5.21	6.16	1.88	
SUS430F	0.64	1.05		16.38				

測定条件：真空、管電圧-50kV、測定時間-100秒、(単位：wt%)
 定量法：FPM-1点校正

表2 鋼種判別測定例
 Example of steel type judging measurement

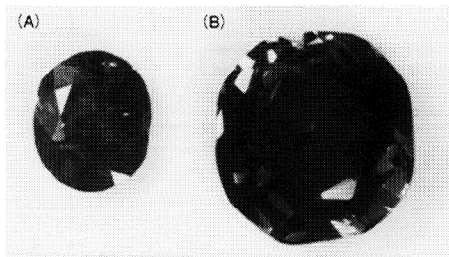


図4 ブルーサファイア
 (A) 天然品 (B) 合成品
 (A) Natural blue sapphire
 (B) Synthetic blue sapphire

成分	天然品		合成品	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Al ₂ O ₃	99.66	99.76	99.76	99.74
TiO ₂	0.02	0.04	0.11	0.10
Fe ₂ O ₃	0.32	0.20	0.13	0.16
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

(単位：wt%)

測定条件：真空、管電圧：50kV、定量法：FPM、測定時間：200秒

表3 天然・合成ブルーサファイアの分析例
 Example of analysis of natural and synthetic blue sapphire

再現精度(場所を変えて測定)、FPM1点校正定量
 HORIBA MESA-500 定量結果平均値

コメント：真空 200秒 15kV

測定数 10

成分	濃度平均値	標準偏差
Fe ₂ O ₃	1.05270	0.1010
SiO ₂	44.66980	0.0946
CaO	33.86610	0.1719
Al ₂ O ₃	10.94480	0.1743
MgO	4.63850	0.1419
MnO	4.82770	0.0276

表4 スラグ測定例
 Example of measurement of slag

3.2 鋼種判別

ステンレスなどの線材コイル製造工場では、製品の検査に使用されている。溶鋼時の波長分散形蛍光X線分析法による分析値と比較して、目的の鋼種であることを最終チェックするもので、従来は火花分析(グラインダーから飛び出す火花の長さや形と色から定性的に鋼種判別)で特別な資格者が巡回測定していた。MESA-500の使用によって、コイルの端を切断して置くという操作だけで、3~15mmとさまざまな径の線材が、現場担当者で分析可能となり、同時に外部出力によるデータ転送で品質管理データの蓄積が自動化できるようになった。一部表面部分に黒被があるものについては、簡単に削り落とすだけで良い結果が得られた。表2に鋼種と分析例を示す。

3.3 天然・合成ブルーサファイアの鑑別

ブルーサファイアの魅力的な青色はサファイア中に含まれているチタンおよび鉄に由来するものであり、その色の濃さは両者の含有量に依存する。図4にブルーサファイアの写真を示す。(A)は天然品で、(B)が合成品である。天然品は合成品と比較して、鉄の含有量が多く、チタンの含有量が少ないという特徴が分かってきた¹⁾。それらをMESA-500を使用し定量することにより、非破壊で簡単・迅速に天然品と合成品の鑑別ができるようになると思われる。表3に分析例を示す。おもに宝石の特徴的な色は、含まれている元素の種類とその割合によって決まるため、それら元素を宝石の原石、あるいはカボションカットやファゼットカットのような研磨された宝石、もしくは指輪やネックレスなどの製品そのままの姿で簡単に測定できるMESA-500の利用が期待できる。

3.4 スラグ分析

鉄鋼スラグの元素分析は、製鉄製鋼工程の管理およびスラグの再資源化への品質管理などのために重要である。従来、スラグの元素分析は波長分散形蛍光X線分析法で行われていた。この分析法は試料の前処理が重要で粉末ブリケット法や溶融ガラスビード法が使われている。しかし、製鉄製鋼の工程管理には、迅速性が最優先されるため、現場分析が可能なMESA-500が検討された。結果は、従来約30分かかっていた分析時間が、約5分と大幅な短縮化となった。また、精度は、変動係数(CV値)が0.2~3%と、製鉄製鋼工程の管理用として十分なものであった。場所を変えて測定した10回の統計データをプリントアウトした例を表4に示す。Fe₂O₃の標準偏差が大きいのは偏析の影響であろうと考えている。

3.5 タイヤゴムの無機成分測定

タイヤゴムには各種配合剤が添加されている。加硫剤として硫黄や酸化亜鉛が、充填剤としてシリカやチタン、クレー、炭酸カルシウムなどが、またゴムとスチールコードの接着剤としてコバルト塩が使用されている。

これら無機成分の測定にあたり、従来は灰化処理後、酸処理をして原子吸光法や赤外分光法などで測定していたが、灰化処理などの前処理には非常に時間がかかっていた。MESA-500により、ゴム中に配合されているMg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Co, Znなどの配合元素が、簡便で迅速しかも正確に定量できるようになった²⁾。

4. おわりに

従来の元素分析装置は、測定原理を熟知した専任の分析者のためのものになりがちであったが、MESA-500はこの先入観を取り払い、堅牢・簡便でだれもが安心して使える分析装置として、さまざまな分野から注目を集めている。今後、より多くの試料での可能性を試し、幅広い分野でお使いいただく基礎資料としていきたい。

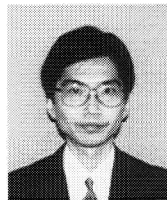
参考文献

- 1) 林政彦, 丸茂克己, “FT-IRとEDSによるコランダムおよび合成ダイヤモンドの分析例” 平成6年度宝石学会(日本)講演会発表論文要旨集.
- 2) 小谷真理奈, 田村育代, 石井啓子, “タイヤゴムの元素分析” 日本ゴム協会誌, 第66巻, 第12号(1993).



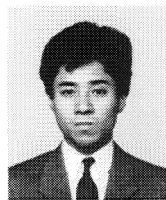
吉良 昭道
Akimichi KIRA

製品開発部 係長
1974年入社
X線分析装置の開発企画に従事



大石 誠
Makoto OISHI

テクニカルプラザ 主任
1990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



千代 光彦
Mitsuhiro CHISHIRO

分析センター 主任
1986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

コラム

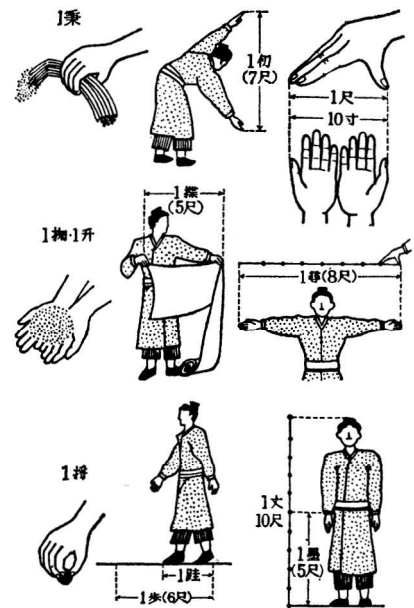
“^{あた}一咫半の知恵”

文明の発達と“はかり”には密接な関係があった。お前の田は“これ”だけの広さだから、“これ”だけの年貢を納めよとお達しがあった。ところが、この“これ”が難物であった。はかりには必ず基準となる単位があるが、これが地域や時代で異なる。ときには、為政者の都合で豹変することもあった。

はかる行為は、人類が社会的な共同生活をするようになってから始まったのだろう。自分の作った米を、他人の採った貝と交換しようとしたときに生みだされた、知恵の産物だったのだろう。そして、そのころの単位の基本になったのが人間の体を使った度量衡だった。地域が異なるし、背の高さも違えば、手の長さも違う。ここらが、単位に地域差が生じた一因ではなかろうか。

津軽塗の箸は、長いほうが23cm、短いほうは20cmほどだったという。一咫とは手を開いたときの親指と中指の間の長さである。一咫半、これが最も扱いやすい箸の長さ当たる。(飯田賢一“技術史”放送大学教育振興会、1990年)

数百億光年からナノメートルまで、日常生活とほど遠い世界を云々する今日、計測の原点が人間の体にあったことを、ときには思いだすことも必要ではなかろうか。



身体から出た度量衡
(出典：貝塚茂樹・藤野岩友・小野忍編“角川漢和中辞典”1959年、1311ページ)

エネルギー分散形X線分析装置の相分析機能の鉱物と微粒子解析への応用

Application of Phase Analysis Function of Energy Dispersive X-Ray Analyzer to Mineral and Particulate Analysis

吉光 克弘
Katsuhiko YOSHIMITSU

【要旨】

物質の組成ごとの元素の分布状態を容易に測定・解析できる「相分析」機能をもったエネルギー分散形X線分析装置(EMAX-5770XRP)を開発した。

本稿では、鉱物試料測定・解析の実例をもって相分析機能を解説する。さらに、相分析をクリーンルーム内部の微粒子の解析・評価法として導入することにより、半導体製造プロセスの歩留まり向上のための管理システム構築へと発展できる事例を紹介する。

Abstract

The energy dispersive X-ray analyzer (EMAX-5770XRP) having the “phase analysis function” has been developed. With this function, the distribution of each elements in the substance can be easily analyzed.

In this paper, the phase analysis function is explained using an actual example of mineral sample analysis. Furthermore, an example of being able to develop into the construction of a control system for improving the semiconductor manufacturing process yield by introducing phase analysis for particulates in the clean room is introduced.

1. はじめに

近年、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)に半導体型X線検出器を搭載したエネルギー分散形X線分析装置(Energy Dispersive X-ray spectrometer:EDX)が、物質の研究開発や生産の現場で幅広く使われている。

ところで、複数の元素からなる物質をSEMだけで観察すると、得られる反射電子像は、試料の平均原子番号が大きいものほど輝度が高く示され、試料中の組成(相)の違いをある程度は観察できるが、構成元素の種類や量など詳細を知ることはできない。

一方、SEMにEDXを組み合わせることで、組成の違いを各元素ごとに定性的・定量的に把握することができるうえに、測定結果を二次元画像として表示・解析することにより、より多くの物質情報が得られる。このため、EDXでは元素

分布のマッピングおよび解析機能の充実(特に複雑な組成(相)から構成されている試料の場合)は重要な課題となる。

そこで組成ごとの分布状態を容易に判断できるものとして開発されたのが「相分析」機能を持ったエネルギー分散形X線分析装置(EMAX-5770XRP)で、図1に走査型電子顕微鏡(日立 S-2400)に装着したものを示す。



図1 エネルギー分散形X線マイクロアナライザ EMAX-5770 XRP (日立製作所 走査電子顕微鏡S-2400と組み合わせたもの)
Energy dispersive X-ray micro-analyzer EMAX-5770 XRP
(A combination with scanning electron microscope S-2400 manufactured by Hitachi, Ltd.)

2. 鉱物の相分析

鉱物試料を用い、EMAX-5770XRPによる相分析の測定原理を紹介する。

2.1 X線強度散布図による相分析

図2(A)にセダー(Cedar)隕石の反射電子像を示す。この像で、明るい部分はカマサイト、ターナイト、トロイライトという、Fe、Niなどの比較的重い元素からなる鉱物である。暗い部分はカンラン石、輝石、斜長石などで、SiO₂、MgOなど軽い元素を主成分とする鉱物である。このように反射電子像により、鉱物の分布がわかる。しかし、含まれる元素が異なっても、平均原子番号が同じ場合には、鉱物を見分けることはできない。また、反射電子像だけでは個々の鉱物の組成もわからない。

図2(B)~(H)は同じ試料のNa、Al、Mg、Si、S、Ca、Feの計7元素の特性X線マッピングで、元素ごとの分布がわかる。Feの分布から鉱物の分離を行った結果を図3に示す。図3(A)はFeの特性X線のマッピングで、図3(B)はFeの存在頻度を示すヒストグラムである。後者は横軸にX線強度を、縦軸にX線強度に対応する領域の面積を示している。ヒストグラムに現われる個々のピークは、Feの含有量が異なる鉱物に対応する。それぞれのピークに色を割り当てることにより、Feの濃度が異なる5つの鉱物に分離されている。

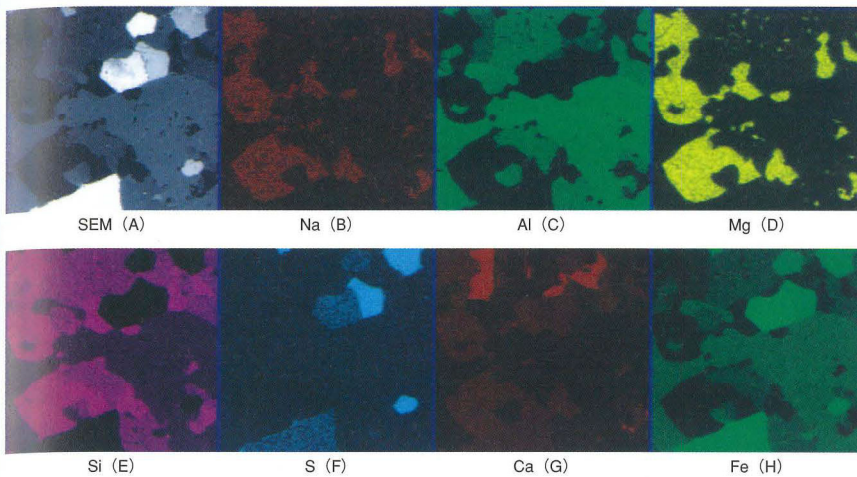


図2 セダー隕石のSEM (反射電子) 像と特性X線マッピング像
SEM (reflected electron) image and characteristic X-ray images of cedar meteorite

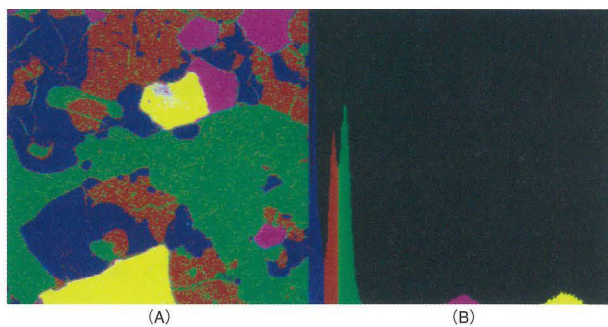


図3 Fe-元素のみの情報による組成分離結果
(A) Feの特性X線像 (B) Feの特性X線強度ヒストグラム
Phase separation results by information of Fe element only
(A) Characteristic X-ray image of Fe (B) Characteristic X-ray intensity of Fe

しかし、単一の元素だけに着目して相を分離することは困難で、複数の元素の分布を用いる必要がある。図4 (A)はSiとFeとの2元素の散布図である。縦軸にSiのX線強度、横軸にFeのX線強度をとり、対応するX線強度になる領域の面積を輝度としたものである。散布図上に現われた、雲状の輝点の集まりをクラスタと呼ぶことにする。個々のクラスタは、それぞれ、SiとFeの含有量が同じ鉱物に対応する。図4 (B)のように散布図上のクラスタに色を割り当てると、図4 (C)のように6種の構成鉱物を分離することができる。FeのX線強度差だけでは分離できなかった斜長石と単斜輝石が、SiのX線強度の差も見ることにより分離されている。

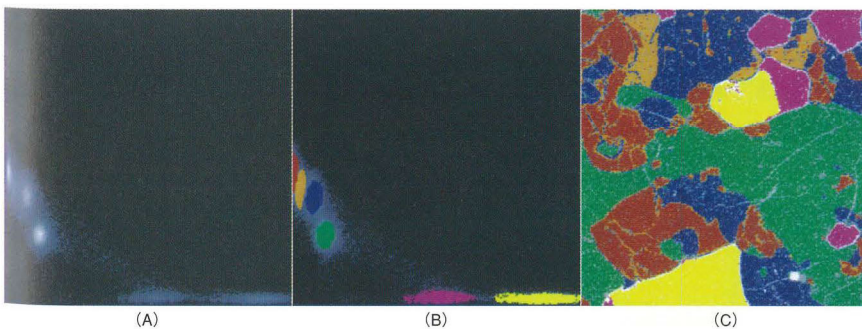


図4 (A) SiとFe 2元素散布図 (B) Si-Fe 元素散布図(クラスタに色づけ) (C) 6種の構成鉱物の相分離
(A) Scatter diagram of 2 elements of Fe and Si (B) Fe-Si elementary scatter diagram (cluster colored)
(C) Phase separation of 6 kinds of component minerals

2.2 主成分分析

さらに、3元素以上の情報を同時に利用することができれば、理論的には、より正確な分離ができるはずである。ところが、3元素、4元素の散布図は3次元、4次元の空間に配置されることになってしまうが、現実には2次元への投影が必要となる。そこで、主成分分析法¹⁾を用いて次元を小さくする。

主成分分析は、失う情報をできるだけ少なくしながら、次元を縮小する手法である。特定の元素の変動だけが大きい場合や元素の変動に相関がある場合に次元の縮小が可能になる。

この試料の7元素の特性X線強度に対して主成分分析を行なうと、第一主成分(P₁)と第二主成分(P₂)はそれぞれ

$$P_1 = 0.85I_{Fe} - 0.45I_{Si}$$

$$P_2 = 0.96I_S$$

という変数が導かれる。ここでI_{Fe}、I_{Si}、I_Sは、それぞれの元素の特性X線である。

この試料では、Feが多い部分ではSiが少ない傾向があるため、I_{Fe}とI_{Si}を独立に扱う必要がなく、P₁という一つの変数にまとめることができる。

図5(A)は縦軸に第一成分を、横軸に第二成分をとった散布図で、図5(B)のようにクラスタに色を割り当てると、7つの鉱物に分類することができる(図5(C))。本図が示すように、Fe-Siの散布図では分離できなかったターナイト(FeSi)とトロイライト(FeS)とが、Sの情報によって識別できている。

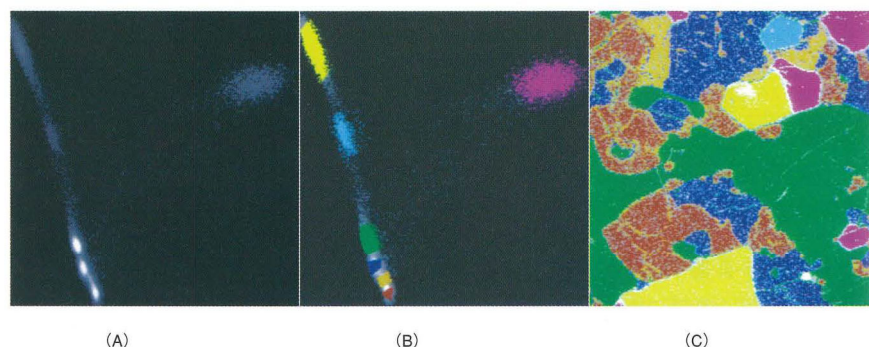


図5 (A) 7元素の情報による主成分散布図 (B) 主成分散布図(クラスタに色づけ)
(C) 7種の鉱物の相分離
(A) Major component scatter diagram results by information of 7 elements
(B) Major component scatter diagram (cluster colored) (C) Phase separation of 7 kinds of minerals

2.3 クラスタリング

EMAX-5770には、散布図上で手操作で分離された領域を判定し再度分離する機能があり、これをクラスタリングと呼んでいる。画像上の1点ずつについて、X線強度の最も近い領域を探し、相方の領域の平均X線強度との差が統計的に許される範囲であれば一つの領域に含める機能である。

クラスタリング機能を使うと、全ての元素をX線強度で判定するため、散布図上でクラスタが重なっていても分離することができる。また、画像の上で任意の場所を指定すると、その場所と同じ組成の領域を探しだし、色を付けることもできる。

図6 (A)は主成分散布図で分離した領域をクラスタリングで再分離したものである。

左の画像で色が抜けている部分は、散布図上では他のクラスタが重なっているため、手操作では正確に分離できなかった領域である。図6 (B)のように画像上で場所を指定し、再度クラスタリングを行うと、この鉱物も分離することができる(図6 (C))。

分離された鉱物の組成は、それぞれの領域での、構成元素の平均X線強度や濃度を表示することによりわかる。図6 (D)は個々の鉱物の主要3元素の特性X線強度の表示したものである。

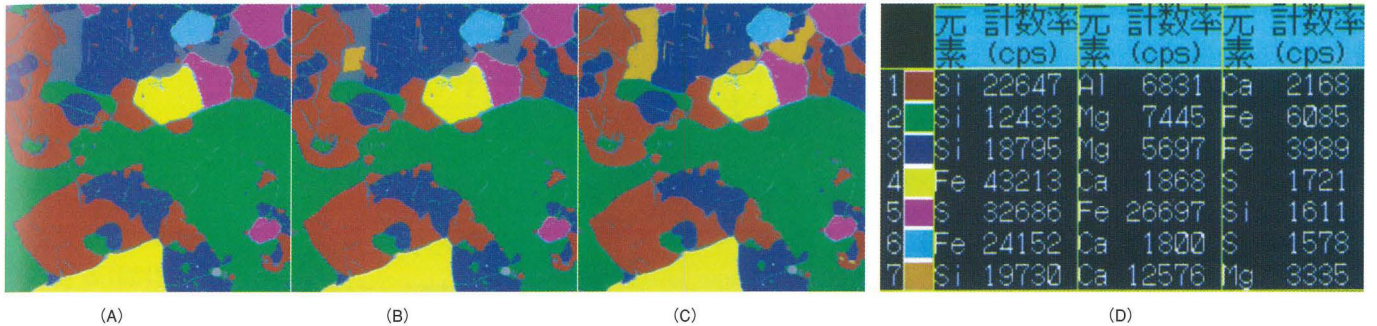


図6 (A)主成分をクラスタリングで再分離 (B)組成分離するためのSEM上での色指定 (C)セダー隕石の相分析結果 (D)個々の鉱物の主要3元素の特性X線強度
 (A) Re-separation of major components by clustering (B) Color designation in SEM for composition separation (C) Phase analysis results for cedar meteorite (D) Characteristic X-ray intensities of major 3 elements of each mineral

以上のように、X線マッピングをもとに主成分散布図をつくり、相分析を行なうことによって、組成の異なる領域を正確に分離し、組成を容易に知ることができるのである。

3. 相分析の微粒子の評価・解析への応用

相分析にはさまざまな用途が考えられるが、ここでは半導体プロセスにおける微粒子の評価・解析へ応用した例を紹介する。

3.1 半導体製造プロセスにおけるダスト管理

半導体の製造現場では、プロセスにおけるダストの混入が不良品の発生の第一の原因となっており、ハイクラスのクリーンルームが導入されている。このためクリーン度の維持・管理のために、歩留まり向上のための製造環境の微粒子評価システム(図7)の構築が重要な課題となっている。とくに、最近では不良発生後の事後対策ではなく、不良発生を未然に防止するためのフィード・フォワード型の品質管理が不可欠となっている。

3.2 微粒子評価システム

ダスト管理に用いる微粒子評価システムのフローチャートを図8に示した。以下、それぞれについて概要を述べていく。

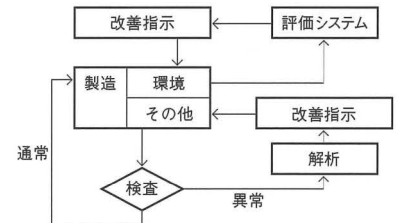


図7 歩留まり向上のための製造環境の微粒子評価システム
 Particulate evaluation system for manufacturing environment for yield improvement

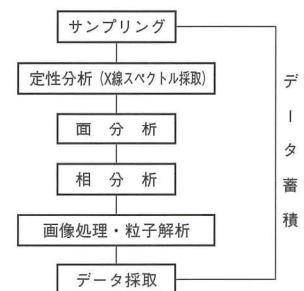


図8 微粒子評価システムフローチャート
 Particulate evaluation system flowchart

(1) サンプリング

クリーンルーム内の各所で発生するダストは、換気扇の羽根や部屋の壁に両面テープなどを用いて直接採取する方法、あるいは、換気口、洗浄機の排水口や循環途中のフィルタで補集する方法などで定期的に採取する(図9)。

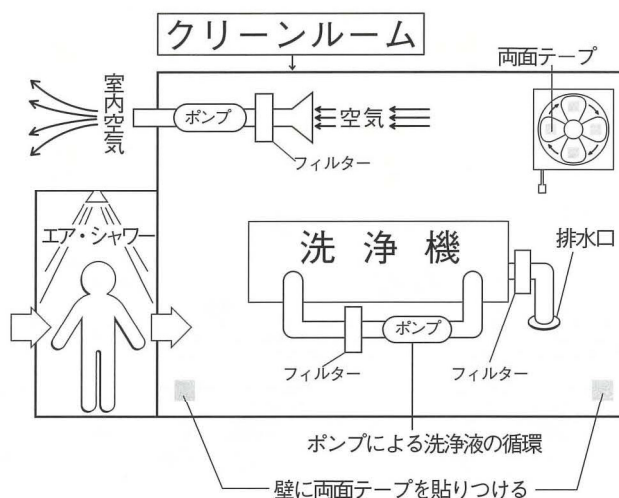


図9 クリーンルームでのダストのサンプリング例
Example of dust sampling method in the clean room

(2) 定性分析

まず採取したダストの分布状態をSEMで確認後(図10), EDXで平均X線スペクトルを測定し, 微粒子中の元素の種類を確認する(図11)。

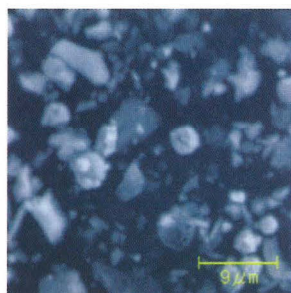


図10 フィルター法で採取したダストのSEM像
SEM image of th dust taken by filtering method

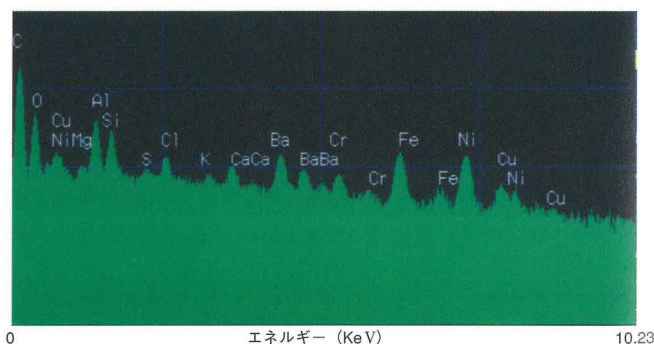


図11 ダストの平均X線スペクトル
Average X-ray spectrum of sampled dust

(3) 面分析

次に検出したすべての元素についての面分析(元素ごとの分布状況)を行なう。本システムはエネルギー分散形で多元素を同時に検出できるため、短時間に測定ができる。なお、ダストの面積が小さく平均X線スペクトル上に検出されなかった場合でも、「その他のMAP」機能を使うことにより、バックグラウンド中の微小の元素も同定することができる。図12にダストのDBC面分析の結果を示す。

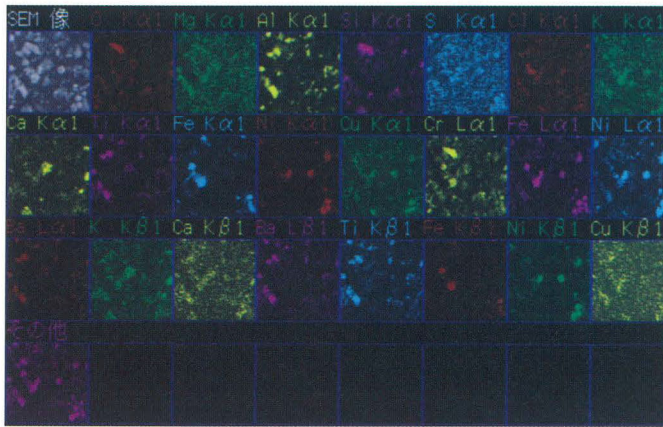


図12 ダストについてのDBC面分析結果
DBC face analysis results for sampled dust

(4)相分析

次に面分析データを基に主成分分析法で組成ごとの分布状態を識別する。これにより測定対象の各ダストを1点ごとに調べることなくダスト全体を組成別に識別できる(図13)。

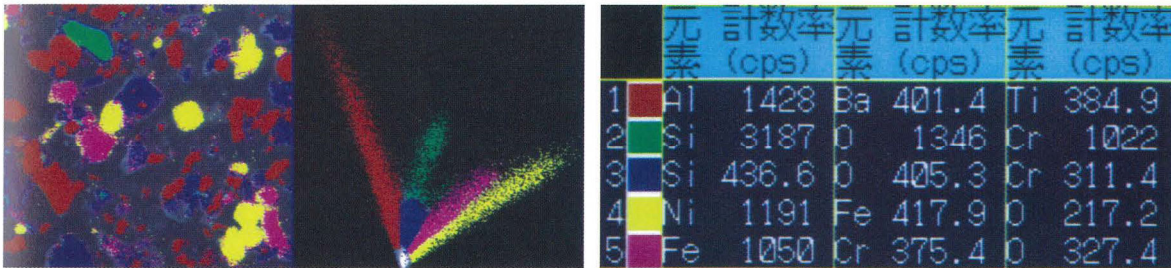


図13 サンプリングしたダストについての相分析結果
Phase analysis results for sampled dust

(5)画像処理・粒子解析

更に相分析により識別できたそれぞれの組成のダストについて画像処理後、粒子解析を行ない、それぞれの組成ごとにダストの個数・粒子径・面積などを計測する(表1)。

(6)データの蓄積・運用

定期的にダストを計測し、データの蓄積を行なうことでクリーン度の平常レベルの認識ができる。たとえば、ある組成をもつダストが異常に増加したり、新たに異種の組成のダストの発生を検出した場合は、不良品発生の可能性が高まっており²⁾、その原因解析を行ない、必要な対策を行なう。このシステムの1測定点あたりのモニタリング能力の一例を表2に示す。

(7)効果

従来のダストを1つつ分析している方法では、ダストの平常レベルを認識し、異常状態を判断するには、定期的に数百以上の粒子(ダスト)について測定する事が必要になるが、これでは長時間を必要とし実用化は困難である。一方、微粒子評価システムは数百以上もの粒子(ダスト)が容易に短時間で解析でき、ダストの異常を早期に発見し、工程への迅速フィードバックが可能となる。

相	μm	0.1~1	1~2	2~3	3~4	4~	合計
No.1	赤	69	21	11	2	2	105
No.2	緑	26	0	0	1	0	27
No.3	青	21	14	4	2	1	42
No.4	黄	56	8	4	2	2	72
No.5	ピンク	168	6	2	1	0	177
合計		340	49	21	8	5	423

表1 組成ごとの粒子分析結果
Particulate analysis results per composition

ダストサイズ	約0.1~10/1~100 μm
データ処理サイクル	1~2時間
組成数	最大16
最大計測数	500個

表2 微粒子評価システムにおけるモニタリング能力
(1測定あたり)
Monitoring capacity (per measurement) in
particulate evaluation system

4. おわりに

EMAXに相分析の機能が加わったことにより組成の数およびその分布状況を知ることが容易になった。今後はさらに、相分析における定量マップ、軽元素定量や多点定量などの機能を加え半導体や新素材、品質管理などさまざまな分野での活用を願っている。

参考文献

- 1) 南茂夫編 “科学計測のための波形データ処理” CQ出版社(1986), p212-226.
- 2) 服部毅 “半導体製造における微粒子の影響とその対策” セラミックス, Vol.29, No.2, p97-103 (1994).



吉光 克弘

Katsuhiro YOSHIMITSU

分析センター

1993年入社

XMAの分析業務に従事

長い不景気の向こうに、やっと一筋の光が差ししてきたと言われる日本経済だが、ミクロに見ると多くの課題を残している。その一つが製造業の量から質へのダイナミックな体質転換で、この改革の中心は、それぞれの企業の第一線で働く技術者達のマインド・イノベーションであろう。そこで今回は、当社の3人の技術顧問と、科学計測機器の研究開発を担当する7人の技術者達が集まり、分析機器メーカーの技術者たちには、今何が求められおり、今後はどのように対応していかなければならないかを話し合った。

○出席者

中井 祥夫・京都大学名誉教授

小沢 国夫・元日本原子力研究所固体物理研究室長

Rudolf Herrmann：堀場製作所開発センタ(元フンボルト大学教授)

辻 勝也・製品開発部 課長 勝木 賢・科学・ME計測製造部 係長

平野 彰弘・科学計測開発部 係長 伊申 達夫・科学計測開発部 主任

坂東 篤・科学計測開発部 主任 南 孝明・科学計測開発部 主任

(司会)

松田 耕一郎・第一生産統括部長

司会

科学技術が巨大化・尖鋭化していく中で、より微量、迅速、高精度、さらには、得られた結果をどのように分析対象に働きかけていくのかまで、もちろん安価にと、分析機器メーカーへの市場要求はますます厳しくなっています。

そこで、今日は3人の顧問をお迎えして、われわれ分析機器メーカーの技術者には何が求められ、どう応えていくかを話し合いたいと思います。

まずとっかかりとして、小沢顧問から話題の提供をお願いします

<今、パラダイムの変革が求められている>

小沢

先日、ホリバの東京テクニカルプラザで若手とのセミナーの際に 企業の技術者の基本スタンスとしては、“科学技術”という融合形か、それとも“科学と技術”という分離形の、どちらを重視すべきかについての討論になりました。国語的な論議はともかく、科学も技術も革新的な進歩をとげるには、“パラダイム*1の変革”が必要になるのではないかと議論が白熱しました。

20世紀を代表する科学技術にレーザーがあります。ホログラフィー、レーザー顕微鏡からデータ光通信まで、今やレーザーは計測とは切り離せないキーテクノロジーとなっています。原子のエネルギー準位変化の利用のルーツは、アインシュタインが1916年に発表した誘導放射の概念にあります。その後、1960年にヒューズ社のメイマンが赤色ルビーレーザーの発振に成功するまで、科学者と技術者を巻込んだ、約半世紀にわたる熾烈な研究開発競争の歴史がありました。俗にいう、“レーザー開発をめぐる7人の侍たち*2”です。



小沢 国夫

Kunio OZAWA, Dr. Sci

元日本原子力研究所固体物理研究室長
前日立製作所エネルギー研究所研究主管
理学博士

高温超伝導体や常温核融合、炭素クラスターなどの“世紀末科学”の調査 研究

*1 パラダイム
 もともとはT S クーンが著書『科学革命の構造』の中で、「広く人々に受け入れられている業績で、一定の期間、科学者に、自然に対する問い方と答え方のモデルを与えるもの」と定義した概念 例えば、ニュートンの『プリンキピア』などがそれに当たる 普通、科学者はパラダイムの業績をまねながら新しい問題に当てはめて謎を解いていく、その活動を通常科学という 通常科学の伝統の中で進歩が積み重ねられていくうちにパラダイムに合わない変則性が現れ、目立つようになってくると、そのパラダイムは危機に陥る そこで科学者たちは別のパラダイムを模索し、新しいパラダイムが古いものにとって代わると、科学革命が完了する これがクーンの科学史の発展スキームである ニュートンからアインシュタインへの転換は、科学革命の代表的な例とされる この考え方は社会科学や政治体制論にも拡大適用され、一般に「思考の枠組み」という意味の使い方をされている (出典 朝日現代用語 94朝日新聞社1994)

- *2 レーザ開発をめぐる7人の侍たち
- ①アルベルト アインシュタイン 誘導放出の概念を提唱(1916年)
 - ②チャールズ タウンズ マイクロ波の誘導放出(メーザ)に成功(1954年)
 - ③アーサー ショーロウ タウンズと共にレーザに関する特許を申請(1958年)
 - ④ニコライ バソフ タウンズの発表と同時にメーザを発表(1954年)
 - ⑤アレクサンドル プロコロフ タウンズ、バソフと同時にメーザを発表、3人は1964年にノーベル物理学賞を受賞
 - ⑥ゴードン グールド 世界で初めてレーザ(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)という用語を権利化(1957年)
 - ⑦セオドア メイマン 合成ルビーで世界で最初にレーザ発振に成功(1960年)



辻 勝也
 Katsuya TSUJI

科学計測機器の開発企画を担当、1977年入社入社以来、材料分析機器の設計開発に従事してきました その後、科学計測機器の開発企画を担当し、早や5年がすぎようとしています ホリバと私は同じ1953年生まれ、新たな展開を切り開くべく、われわれ世代のパワーを発揮していきたいものです

アインシュタインの概念をメーザという形で実現した大学院の学生タウンズと、彼の教え子でレーザの着想を実験ノートに書き付けていち早く弁護士の証明をもらったグールドの特許係争はその典型でした 後に、タウンズは他の侍たちとともにノーベル賞をもらい学者としての榮譽を手にしたのに対し、グールドは特許料で巨万の富を得ました。一方、実際に世界で最初にレーザを発振することができたのは、結晶成長からエレクトロニクスまで幅広い知識を持った、貴方達と同じ、若き技術者のメイマンだったのです。

このようにレーザの夜明け前には歴史に残る猛者(つわもの)たちの足跡があるのですが、ここで注目したいのは、そこには学問面、技術面だけではなく、人間的社会的な面でも飛躍があった点です 科学史家トーマス クーンの言葉を借りると、世の中を変えるような一大発見や発明には、必ずパラダイムの変革が必要になります そして、これは発見・発明の大小にかかわらず、科学技術全般に当てはまる基本だと思えます

司会

示唆に富んだお話を有難うございました 熟成期間と問題意識はともかく、パラダイムの変革は、最も難しい課題ですね

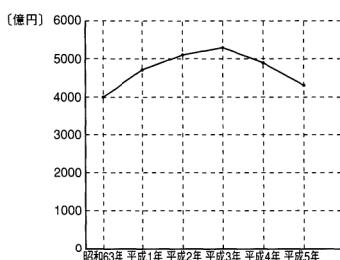
次に、辻さんからは、新製品の開発を企画する立場から、材料関連の計測分析機器の市場動向についてのお話をお願いします。

<性能至上主義から使い易さ追及の時代に>

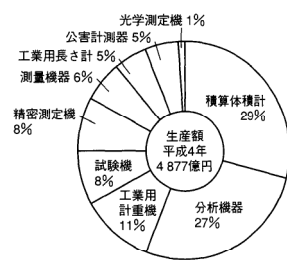
辻

小沢顧問のお話とはだいぶ次元が違いますが、お客様が今なにを望んでおられ、われわれ分析機器メーカーはどう対応していかないと生き残れないかについて独断と偏見を交えてお話しします。

通産省の機械統計によると、計量計測機器の国内の市場規模は約4900億円(平成4年生産実績)で、バブル崩壊後ご多分にもれずマイナス成長の厳しい状況が続いています。計測分析機器は用途面からはプロセス用とラボ用に大別されますが、市場のニーズは、高感度化 微量化など高性能化と、使い易さや保守性などの高機能化との同時追及が起っています。もちろん、徹底したコストダウンはすべての基本ですが、話を具体的にするために、私が担当している素材分析を例に、市場ニーズの動向を紹介します。



日本の計量計測器の生産高の推移 (出典：通産省機械統計を編集)



平成4年の計量計測器の分野別生産高 (出典：通産省機械統計を編集)

プロセス用分析の例としてシリコン ウエハー上の微粒子があります。半導体デバイスメーカーでは微粒子の計測 管理は、その良否が社運を左右するとまで言われるほど重要な課題の一つです 従来はウエハーを分析室に持ち込み、光学顕微鏡やX線分析装置で微粒子の分析や解析をしていました ところが、ウエハーの投入からデバイシング・プロセスの完了までを三日間で終えようとする昨今、そんな悠長なことは言うておられません 分析機器をワンボックス センサ化してインラインで使おうと言うものです インラインだから当然、分析センサ単体ではことはすみません プロセスの他の機器とどの様に組み合わせるのか、トータルコストの引下げにどれだけ寄与できるか、などなど、小沢顧問のお話ではありませんが、分析機

器メーカーのパラダイムの変革が求められています

もう一つのラボ用分析機器では、超高感度化 極微量化 局所化に対応するために、例えば、ICP-MS、SORを使ったX線顕微鏡など分析装置の複合化 大型化が進んでいます 一方、研究開発の現場でも分析専門技術者の確保が困難になっています 試料の前処理に始まり、機械の操作からデータの解析 評価、さらには、機器の維持 管理までをまるごと面倒を見る、いわば“トータル分析”が要求されています この傾向は生産現場の品質管理部門ではより切実で、米国の医薬品や食品業界の分析現場では、GMP*3やGLP*4などの“施設の最適運用基準”に従って運営されています

先般のピッツバーク コンファレンス'94で強く感じたことは、これからの分析機器メーカーは、単に機器の性能的な優秀性を追及するだけでなく、どのように使えばお客様が望む情報が得られるのか、いわば“問題解決型の分析支援システム”の提案こそが、差別化のポイントではないかということです。

司会

有難うございました 辻さんのお話には、設計開発の管理を担当する立場から付け加えると、いかに安い費用でニーズに応じていけるかが、われわれ分析機器メーカーが今後生き残るための絶対条件ですね。

次に、小沢顧問と辻さんのお話をベースに、本日のテーマである“分析機器メーカーの技術者たちの対応”に話題を進めたいと思います。中井先生は永年にわたる光物性の研究を通じて数々の業績を上げてこられました。その中にはきっとダイナミックな発想の転換をされたことがあったかと思います いかがですか

<科学と技術の協調がブレークスルーを生む>

中井

以前、本誌(Readout No 2 & No 3)に載りましたので詳細は省きますが、アルカリハライド結晶の発光機構の件について話します 当時の学会の常識では、NaBrの固有発光は π 発光成分のみで、同じ系列のKBrのような早い発光成分(σ 発光)がないというのが定説でした。ところが、これら2種類の結晶をさまざまな組成比で混合した、いわゆる混晶を作って、注意深く発光スペクトルと減衰特性を測定しているうちに、NaBr発光の中にも早い成分のあることが確かめられたのです 多少おもしろい言い方になりますが、日本人の研究成果が世界をうならせた成果の一つだったと自負しています。

ここで経験した発想の転換とは、できるかぎり純粋な物質を使ってさまざまな物理機構の解明をしようとするのが多い物性研究の中で、混晶という不純物の塊みたくない物質を通して、思いもよらない成果を得たことです

勝木

NHKテレビではないが、まさに“目からうろこ賞”でしょうね もっとも、当時の結晶化技術や計測技術は今日ほど高くはなく、これらの事実の検証には辛抱強い実験と深い洞察力があればこそでしょうが

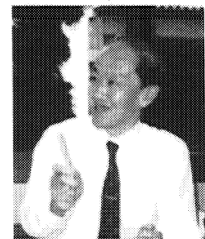
私は、アルカリハライド結晶を使ったシンチレータ(放射線検出器)の研究から生産までを一手に引き受けております よう化セシウム シンチレータは、主に高エネルギー物理学分野の研究用として使われていますが、最近、減衰時間の短い発光特性を持ったものが要求されています 現在、当社の製品が世界中で最も性能が良いとの評価を得ています この特性は、結晶の純度や欠陥に大きく左右されるため、日夜、原材料の精製や再結晶に明け暮れております。中井先生のお話は人変参考になりました

*3 GMP

Good Manufacturing Practiceの略語で、優れた品質の医薬品を製造し、市場に供給するために1968年にWHOが決議 勧告した最適施設基準

*4 GLP

Good Laboratory Practiceの略語で、研究 試験に関する最適施設基準



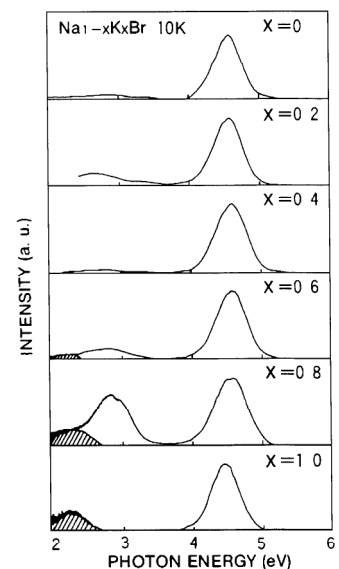
中井 祥夫

Yoshio NAKAI, Dr Sci

京都大学名誉教授

理学博士

アルカリハライドを中心とする絶縁体結晶における、色中心ないし励起子の実験的研究



NaBr-KBr混晶の発光スペクトルと発光の時間減衰。最上段に示す純粋NaBr(X=0)の発光帯には σ 発光に相当する早い減衰成分(15ナノ秒)が含まれている。このことは、KBrとの混晶で、スペクトルの変化を追うことから確かめられた (出典：中井祥夫，“アルカリハライド光物性今昔物語(その2)”，Readout, No 3,p 67-73(1991)

中井

でも本当のところは、CsIが“どのようにして光るのか”はいまだにはっきりとは解っていないんですよ（笑） 現在もいくつかの研究が進んでいます

小沢

同じことが高温超伝導体にも言えますね BCS理論とか、ポーラロンモデルとか色々言われていますが、決定的な理論体系はまだできていません それでも、液体窒素温度をはるかに越えた高温超伝導体が次々と開発されています 一方、レーザーの開発は、理論の確立から実用化まで50年かかっています まさに、サイエンスワールドとテクノロジーワールドが綾なす妙味でしょうね

ヘルマン

私は以前、最近10年間の固体物理における大きな成果として、高温超伝導体の発見と走査型トンネル電顕(STM)の開発があり、これらはいずれもIBMのチューリッヒ研究所で生まれたことを例に、科学と技術の相補関係を紹介しました (Readout No 8, "New Trends in Solid State Physics") 科学技術の発展には、新しいものへのあくなき探求心、と同時に、両者がうまく噛み合うことが重要だと考えています

<クレームが教えてくれる市場ニーズ>

司会

座談会の成果がこんなに早く得られるなんて、やはり、科学と技術を分けて考えること自体ナンセンスなことなのですね（笑）

結晶は研究用途的な性格が強いのですが、次に、生産で使われる分析機器という点から論議したいと思います 平野さんは鉄鋼中の炭素や水素の濃度をはかる金属分析計の開発設計を担当していますね 今までの話とはだいぶ様子が違うでしょう

平野

金属分析計は、主に鉄鋼メーカーで品質管理用に使われており、とくに高い測定精度と省力化が求められています。比較的少量の炭素や水素が含まれている試料の場合は分析装置のハードウェアがしっかりしてさえいればまず問題ありませんでした 最近はシングルPPMレベル(一桁)を云々しなければならず、われわれ自身が前処理を含め、客先がどんな試料をどの様にして測定されているのかについても適確に把握しておくことが重要です。

こんなことがありました 鉄鋼中の炭素の測定ですが、このレベルになると試料表面に付着、あるいは燃焼用ルツボに含まれている微量の炭素が大きく影響してきます そこで、ある鉄鋼メーカーの方と協力して、昇温分析や試料の注意深い前処理などによる精度の向上について検討しているうちに、ある種の試料の分析値に誤差を含んでいることが分かりました 早速、内外の学会や研究会で報告すると大きな反響を得ました 現在この成果がヨーロッパでも認められ、今後の発展が期待されています。

これはお客様と旨く連携できて得られた典型例ですが、実際は、分析機器メーカーが顧客サンプルの中に立ち入ることは困難な場合が多く苦慮しています

伊串

クレームがお客様の状況を知るのに絶好の機会になることが少なくないですね。私が担当する粒度分布測定装置も、金属分析計と同様、材料の製造現場の品質管理に使われています セラミックスから医薬、食品まで対象とする業界はたいへん広く、試料も多種多様です。したがって、サンプルの氏 素性や客先の使用方法などを把握することが重要ですが、お客はめったに教えてくれません しかし、クレームに対応していると思ってもよらない情報が得られることがあります もっとも、クレーム処理に追われ、悠長なことをいってがおれないことが大半ですが。



Prof Dr Rudolf HERRMANN

堀場製作所開発センター
元フルボルト大学教授、理学博士
半導体、高温超伝導体を中心とする固体の電子
磁気、量子的性質の実験的研究



平野 彰弘

Akihiro HIRANO

材料分析機器の開発設計を担当、1979年入社
入社するまではpHメータくらいしか知らなかったが、分析計と言ってもピンからキリまであるのに驚いた記憶があります 自分の製品を愛着を持って育てていきたいと頑張っています

平野

確かにクレーム情報は大切ですね われわれ技術者には、自分が開発した製品にはそれなりの自信と愛着があり、新製品のクレームという言葉には非常に敏感になります 顧客のミスに起因する場合は、正直いって困ってしまいます でも、冷静に考えると自分自身の至らなさが原因となっていることが多く、またまた反省です (笑)

中井

そういえば、顧客からのクレームが動機の一つとなり、あのベル研究所ができたのは有名な話ですね “ノイズばかりで電話が聞こえない”との苦情対策のために発足したのが、ベル ラボで、今日では世界一の科学技術の研究開発の拠点となっています。クレームを、単にトラブルとしてネガティブに捕らえるのか、追い風と見て積極的に活用できるかは、われわれ科学者あるいは技術者を問わず、常に根本から考え直して、本質を見抜く力によっているのではないかと思います

勝木

中井先生のコメントに乗せられて、一つ、私の体験を披露します

私は以前、セラミックス強誘電体の赤外線センサの開発を担当していましたが、周囲温度を下げていくとセンサが誤動作するというクレームに悩まされた事があります 不良品の山を横目で見ながら原因を追及しました。結果は、バルクハウゼンノイズというやつで、温度変化により誘電体中に電荷がたまり、ある瞬間にドメインが反転することによって緩和する、結果としてスパイク状ノイズが発生することだとわかりました セラミックス材料にとっては避け難い本質的な難問でしたが、なんとか解決できました

ここで得た教訓は、急がば回れで、“クレームは根から絶たねばだめ”ということでした

<マンマシン・インターフェースこそ今後の課題>

司会

“クレームは製品開発の母である”は若手の技術者にも是非学んでもらいたい話です。

赤外線センサの話がでしたが、ヘルマン先生、センサにまつわる最近の動向を一、二ご紹介下さい

ヘルマン

最近の固体センサに関連するキーワードとしては、“薄膜”とシリコンを中心とする“マイクロ加工”が上げられます 赤外線センサでもはっきりとこの傾向がでてきます 例えば、強誘電体薄膜とFETとを組合わせたIR-OPFETや、高温超伝導体薄膜によるボロメータなどはその典型だと思います 一方、強誘電体薄膜は、圧電現象に着目して超音波アクチュエータ/センサや、電気光学現象を使って光スイッチなど幅広い用途が提案されています

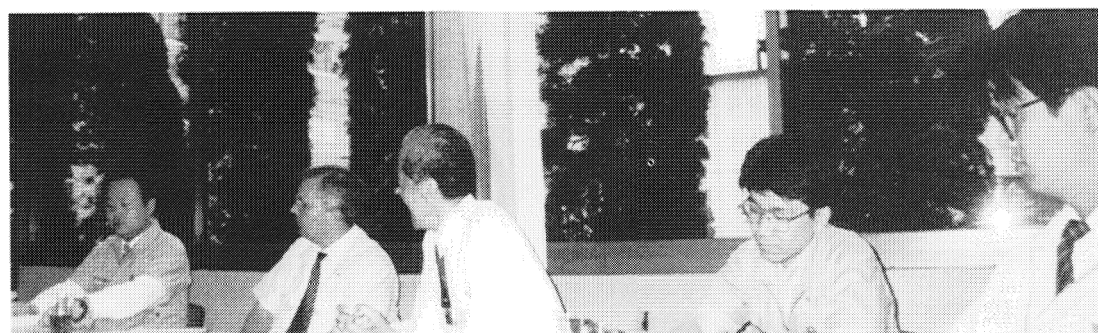
私自身は主にバルクを扱ってきましたが、いずれにしても物性の研究には状態分



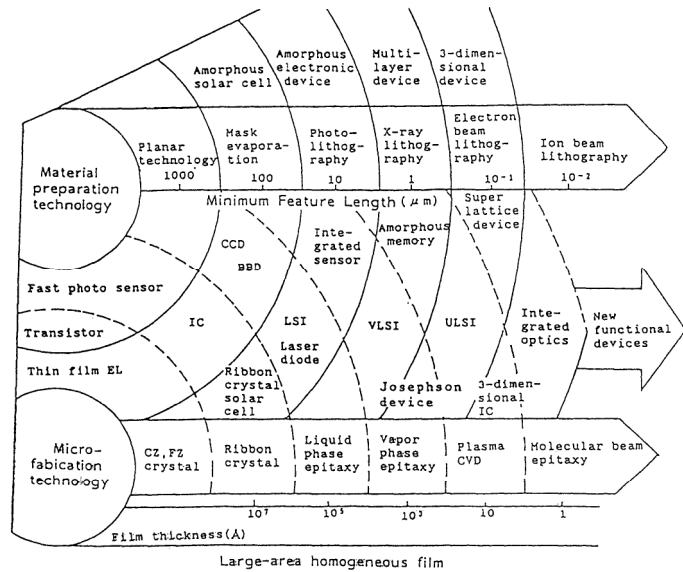
勝木 賢

Ken KATSUKI

結晶の開発 製造を担当、1976年入社
結晶ビジネスには体力と頭が必要ですが、ともに不足気味で弱っています 宇宙での結晶成長が話題になっていますが、重力存在下でも捨てがたいものがあります



析が欠かせません 物質の組成分析などもその一つですが、X線分析装置の開発を担当している技術者は、この製品の将来をどのように考えていますか



Progress in microfabrication technology and material preparation technology and their interction yield some new functional devices

(出典：Yoshiro Hamakawa, "Recent Advances of Thin Film Sensors and Their Technologies", Technical Digest of The 12th SENSOR SYMPOSIUM, June 2~3 1994, Senri Life Science Center, OSAKA)



坂東 篤
Atsushi BANDO

材料分析機器の開発設計を担当、1985年入社 X線分析装置の製品まとめを担当していますが、さまざまな雑用に追いたてられる毎日です 最近、製品をまとめあげて行くためには、広く浅くではなく、広く深い知識がないといけないなと、つくづく感じています

坂東

私には組成分析技術全体の将来動向についてはとても云々できませんが、入社以来ずっと、非分散形X線検出器を使ったX線マイクロアナライザの設計開発を担当してきて感じることは、X線分析技術のハードウェアはかなり“枯れてきた”ということです もちろん、今のお話のように、高温超伝導体センサによる高感度化など、部品レベルの改善は今後もどんどん続くでしょうが、X線分析装置全体の製品としてかなり安定してきているという意味で枯れてきたのです

今後重要なことは、マン/マシン・インターフェースの充実ではないかと思っています。現在ホリバでも、元素分布をカラー マッピング表示し、相分析できる装置を製品化していますが、今後はこれをもっと高速化、充実しなければいけないと考えています

南

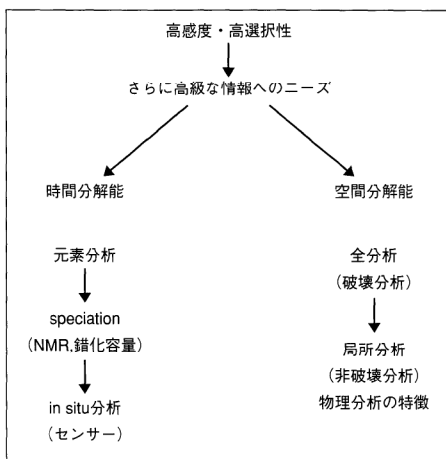
従来、われわれ理学系の技術者は、未来技術というのと、ややもするとハードの優秀さや新規性に目が行きやすいのですが、もっと人間サイドに立って製品開発すべきでしょうね

辻

X線マイクロアナライザだけではなく、金属分析計にも同じことが言えますが、日本はこれらの材料用の分析機器開発の市場環境に恵まれています 日本の素材産業は、技術、市場規模ともに世界のトップレベルにあります。言いかえると、分析機器のユーザが身近にあり、顧客のニーズを直接入手できる有利さがあります それだけに、仕様、コストともに厳しい要望が入ってきます。製品企画の立場からすると、開発・設計を担当する技術者は、とくにこの利点を活用してもらいたいと考えています

小沢

マンマシン・インタフェースの究極は、さらに踏み込んで“だからどうなんだ” また“どうすりゃいいんだ”と、いわば“物質診断”ではないかと考えています これからは、分析機器メーカーの技術者も物性についてもっと勉強が必要となります。



化学分析の将来動向 (出典：一國雅己“物質の科学 -化学分析-”，放送大学教育振興会，1994)

<目標仕様の決定が全てを決する>

司会

市場の潜在的なニーズが分かった次は、具体的な製品を開発する番です。もちろんわれわれメーカーは、これを安定的に世の中に継続的に供給していく義務があります。ビジネスとして成立させるためには、適当な利益を確保しなければなりません。

南さんは入社以来、とくに採算の厳しい製品の開発を手掛けてきましたが、ここではどんなことが重要になりますか。

南

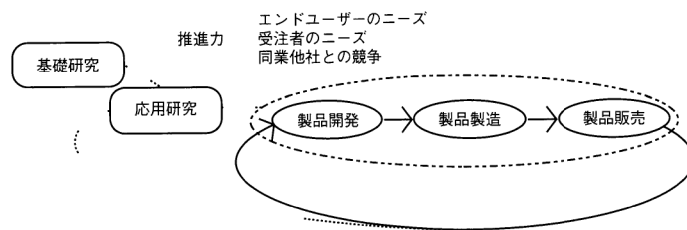
現在は新しい原理の元素分析装置の開発に取り組んでいます。私自身は“新しもの好き”で、それなりにおもしろいのですが、社内ではこの分析法のパラダイムというべきものがないので、なかなか話が通らないところがあります。この技術は、元素分析技術としてはとくに目新しくはないのですが、どのように製品にするかが一番の問題となるので、今は、社内・社外を問わず、少しでも多くの情報、とくにユーザーからのご意見が欲しいのです。

勝木

南さんが開発中の分析装置を何回か利用させてもらったことがあります。大変有効な分析手段だと思います。この他、粒度分布測定装置も結晶の研磨材の品質管理用として重宝させてもらっています。でも、ユーザーとして意見を求められたら嬉しいですよ（笑）。

平野

そうですね、新製品開発に一番問題なのは目標仕様の決定なのです。どんな物をつくるのか、ターゲットがはっきりすれば、開発作業の半分は終わったようなものだと思います。



新製品の技術革新プロセス（出典：通称産業省編“産業科学技術の動向と課題”1992年を一部編集）

辻

目標仕様の決定、これこそ営業と開発を結ぶわれわれ製品企画部門の仕事でしょうが、これがまた難しい。世界市場を相手にする場合は、それぞれの国や地域にあわせなければならないので、とくに困ります。

ヘルマン先生はユーザーの立場から見て、日本製の分析機器に対しどんな印象を持っていますか。

ヘルマン

分析機器に限りませんが、日本製品は梱包を開いたら直ぐに使えるという信頼感があります。ただし、われわれ研究者は、出来上がったセットより、実験の目的ごとに各自で組み立てます。このような場合には、必ずしも日本製品を選択するとは限りません。フレキシブルに対応できるものを探します。



南 孝明

Taka-aki MINAMI

材料分析機器の開発設計を担当、1987年入社。前回担当していた装置の重さは35kgだったのに、今回はなんと1トン、小さく軽い装置を創ることこそ顧客ニーズの第一歩と信じてチャレンジしています。



伊申 達夫

Tatsuo IGUSHI

材料分析機器の開発設計を担当、1985年入社
大学で実験用計測を自分で組んでいたのが高じて入社後、主に光関連技術を応用した材料分析機器の開発設計を担当しています 一年間、カルフォルニア大学アーバイン校でアトマイザーの計測の研究をする機会に恵まれ、以来、世の中を見る目が少し変わってきました

司会

多様な市場ニーズの中から、共通項目と個別項目をうまく切り分けて、ビジネスとして成り立つ仕様にまとめ上げていくのが開発設計技術者の腕の見せ所でしょう。伊申さんの担当する粒度分布測定装置は海外にも相当でていますが、国内と海外では仕様はだいぶ違いますか

伊申

表示が英語と日本語という当り前の差から、右ハンドルと左ハンドルクラスの社会的、文化的な違いまでさまざまです、総じていえば、ファンクション・キー操作の国内に対し、欧米ではパソコン操作、データの修飾機能などをより重視します

<試行錯誤が可能な科学技術>

司会

ニーズをつかみ、目標仕様も決まり、いよいよ“もの”を作る番ですが、これを実現する生産技術が次の課題です 伊申さんはここでも苦労していますね。

伊申

一口に生産技術といっても幅が広い。新しく高性能なものを作る技術、複雑なものを使いやすくする技術、安く作る技術などなど、これらは一見別々のようだが、どこか共通点があります それは、決して一筋縄では行かない泥臭さで、実際、失敗の連続に悩まされます

中井

科学技術者が医者や政治家と違う点は、実証にやり直しがきくことです 医者が頭だけで考えたこと全てを患者に適応したら、たまったものでありません。この点、科学技術者は納得するまで繰り返す、とくに技術は再現性のあることが絶対条件だからトライ&エラーは不可欠でしょうね

司会

確かに試行錯誤は技術開発の基本だと思いますが、一方で、得られた成果を蓄積し伝達することは、組織で動く企業の場合にはとくに重要になります ところが、一般に技術者はペーパーワークやコミュニケーションが下手で、この点もこれからの技術者には是非備えておかなければならない素養の一つだと思います

<標準を忘れずに>

司会

最後に標準について少し論議したいと思います。

伊申さん、粒度分布測定の標準物質はどうなっていますか。

伊申

粒度分布測定装置は、レーザー光の散乱 回折現象と物理 数学的には明快な測定原理に基づいていますが、実際のサンプルは、形状、密度、光学定数など物性がさまざまなため、粒径という単純な指数一つで表すことだけでは多少無理があります 一方、各種の粉末材料を扱う製造現場では、もはや欠くことができないプロセスモニタとなっています 現在、国内の中立機関が中心となり、粒度の標準化を進めており、もちろんホリバも積極的に参加しています

辻

標準試料の問題は、一見地味な仕事ですが、計測の根幹に関わる重要な課題です。かと言って、分析機器メーカー1社だけで対応できるものではありません。ISO活動を含めて、国内・海外の周辺環境も順次整備されていくでしょうが、機器開発技術者は、どのようなお客様に迷惑がかからないかを常に考えて設計することが重要だと思います。

司会

パラダイムの変革から標準物質まで熱い討議が続き、予定時間を大幅に超過してしまいました。

今日のまとめとしては“フュージョン(融合)”としたいと思います。科学と技術の融合、ニーズとシーズの融合、人間と機械の融合、さらには経済と非経済の融合(コスト パフォーマンス)などなど、われわれ分析機器メーカーの技術者への課題は、究極的には融合ではないかと思います。そして、このための王道は、本質を見抜く力を養成し、地道に一歩、一歩積み上げることしかないことを再認識しました。今日は長時間にわたるご協力を有難うございました。

(文責編集部)



松田 耕一郎

Koichirou MATSUDA, Dr. Sci

1984年入社、理学博士
第一生産統括部長として、科学計測機器および医用計測機器の研究開発から生産までを統括管理

What are expected from an analyzer manufacturer's engineer, now?

While it is said that a dash of hope of recovery has appeared in Japanese economy after a long period of recession, many problems are still remaining from a microscopic viewpoint. One of them is the dynamic constitutional change from quantity to quality of the manufacturing industry. The center of this renovation would be the mind innovation of the engineers working at the front line of each company. So, this time, our company's three technical advisers and seven engineers in charge of research and development of scientific analytical instruments got together and discussed what are expected from an analyzer manufacturer's engineers now and how to continue to meet these expectations in the future.



嵯峨野, 広沢池

FTIR方式エンジン排気ガス測定装置 MEXA-4000FT

MEXA-4000FT: Engine Emission Analyzer utilizing FTIR

井上 香・山岸 豊・足立 正之

Kaori INOUE, Yutaka YAMAGISHI, Masayuki ADACHI

【要旨】

排気ガス中に含まれる多成分の同時連続測定法として、フーリエ変換赤外分光法を用いるものがある。著者らは、この方法によるエンジン排気ガス測定装置の開発をすすめており、最近、広いダイナミックレンジと高速応答を特長とするMEXA-4000FTを開発した。MEXA-4000FTは、定容量希釈サンプリング装置を用いた希釈測定、および、希釈装置を介さないダイレクト測定の両方が可能である。濃度値出力間隔は1秒ごとであり、応答速度は90%応答として7秒以下を実現した。測定対象はガソリン、ディーゼル、メタノールの各エンジンからの排気ガスが標準であるが、オプションとして、圧縮天然ガスエンジン、液化石油ガスエンジンの排気ガスも測定可能となっている。本稿では、MEXA-4000FTの構成、および、エンジン排気ガス測定例について述べる。

Abstract

Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) can be used as an engine emission analyzer which is capable of multi-component continuous measurement. The MEXA-4000FT has been developed through ongoing efforts to improve FTIR utilization for automotive analysis.

The MEXA-4000FT features (1) wide dynamic ranges of measurement concentration which enables both non-diluted measurement and CVS diluted measurement, (2) fast response, and (3) shaped up system configuration. The interval of concentrations output is one second and the system's 90 percent response time including sampling and data calculation is less than seven seconds. A standard set of measurement components is dedicated for the measurements of emissions from gasoline, diesel, and methanol engines. Also, LPG and CNG dedicated component sets are available as options.

Detailed descriptions of the development concepts, system configuration, and obtained results are presented.

1. はじめに

近年、大気汚染をはじめとする環境問題への対応が、ますます重要さを増してきている。このような状況の中、自動車などのエンジンについても、排出物が環境に与える影響を低減するため、さまざまな見地から研究がおこなわれている。それにともない、エンジン排気ガス計測の分野では、より微量の成分、あるいはこれまで計測が困難であった成分を測定する必要性が高まっている。エンジン排気ガス成分のうち、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素酸化物、全炭化水素は、通常、非分散赤外吸収法(Non-Dispersive Infrared Detection:NDIR)、化学発光法、水素炎イオン化法などによって測定される。一方、最近一台の分析装置で多くの成分が測定可能な方法として、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy:FTIR)がエンジン排気ガスの測定に応用されはじめている¹⁻⁵⁾。FTIR法は、NDIR法と同様、ガス成分の赤外吸収を利用して濃度を測定する方法である。排気ガス中のほとんどの成分は、FTIRで測定可能な400~4000 cm⁻¹の波数範囲に吸収をもっている。加えてFTIRでは赤外光を分光しており、波数分解能および波数精度も高い。このためNDIRでは測定の難しいホルムアルデヒドやアンモニアなどを含む、排気ガス中の多成分を同時分析することができる。さらに高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform:FFT)や多変量解析法⁶⁾による濃度演算処理に高速のコンピュータを使用することで、数秒ごとの濃度出力による連続分析が可能である。

著者らは、以前よりこのFTIR法によるエンジン排気ガス測定装置の開発をおこなっている。本稿では、最近新たに開発したMEXA-4000FTの構成および排気ガス測定例について紹介する。

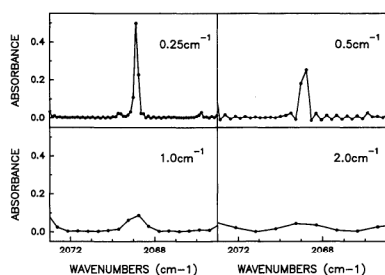


図1 (A) FTIRの波数分解能と吸収ピークの形状⁵⁾
Wavenumber resolution of FTIR and shapes of absorption peaks⁵⁾

2. FTIR法エンジン排気ガス測定装置のパラメータ

FTIR法による排気ガス計測法の原理については、本誌既刊等で以前に紹介している^{3,4)}。そこで、本稿ではその応答速度およびダイナミックレンジの両方に非常に大きく影響する要素として、FTIR分析計の波数分解能およびガスセルの構成について述べる。

2.1 FTIR分析計の波数分解能

FTIR法による測定間隔は、移動鏡が一往復するのに必要な時間、および、検出器から得られる信号の処理に要する時間に依存する。これらの時間は、いずれも、FTIR分析計の波数分解能を低くするほど短縮できる。また波数分解能は、得られる分光スペクトルのS/N比に影響するため、測定可能な濃度のダイナミックレンジにも関係している。

(1) 波数分解能と吸収スペクトル形状

図1 (A)に波数分解能の違いによる一酸化炭素の吸収ピークの形状を、図1 (B)に吸収のない波数領域でのスペクトルノイズの変化を示す。図中の各分解能のスペクトルは、同一のインターフェログラムをもとに、FFTに使用するデータ量を変えてコンピュータ上で作成したものである。このように、高分解能であるほど情報量が多く吸収ピークもシャープになり、他の成分との分離に有利である。その一方、吸収スペクトル中のノイズは低分解能ほど小さくなる。実際の装置では、低分解能であるほど検出器に入る光量を増やせるため⁷⁾、得られるス

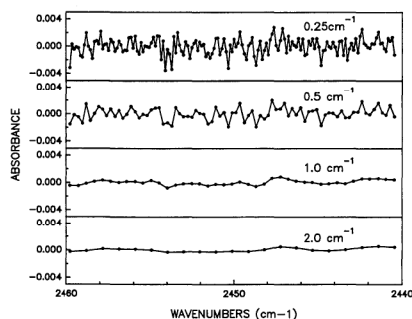


図1 (B) FTIRの波数分解能と吸収スペクトルのノイズ⁵⁾
Wavenumber resolution of FTIR and absorption spectrum's noise⁵⁾

ベクトルのノイズはさらに減少する。そのため、スペクトルのS/N比は波数分解能の低い方が高くなる可能性もある。

(2)波数分解能と分析性能

図2に、各波数分解能のスペクトルに基づいて多成分の濃度計算をした場合の、濃度値のゼロ点におけるばらつき(ゼロノイズ)と他成分から受ける干渉影響の大きさを算出した例を示す。計算に使用した各分解能のスペクトルは、図1におけると同様に、実際のインターフェログラムのうちFFTに用いるデータ量を変えて作成したものである。ホルムアルデヒドでは、分解能を下げるとゼロノイズおよび干渉影響ともやや増加しているが、他の成分ではほぼ横ばいである。また前述したように、低分解能のFTIR分光計で実際に得られるスペクトルのノイズは、ここで使用したスペクトルにおけるものよりもさらに小さいと見込まれるため、ゼロノイズの増加は抑制できる可能性が高い。この例から、0.25~2.0 cm⁻¹の範囲であれば、いずれの分解能を用いても多成分の分離定量は可能と考えられる。

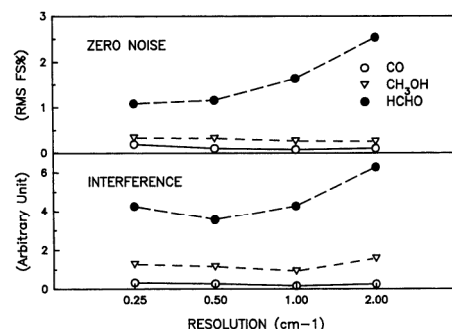


図2 波数分解能と定量性能(ゼロノイズ・干渉影響)⁵⁾
Wavenumber resolution and quantitative performance (zero noise and effect of interference)⁵⁾

2.2 ガスセルの構成

より速い応答を得るにはガスセルの小容積化が不可欠である。ガス分析によく用いられるセルに、内部に反射鏡を設けた多重反射型セルがある。このタイプのセルの場合、反射鏡間の距離と反射回数の組み合わせが、セルの容積と吸収スペクトルのS/N比の両方に大きく影響する。スペクトルのS/N比におけるシグナル、つまり吸収強度をあげるには、反射鏡間の距離および反射回数を大きくして長光路セルにする必要がある。ところが、反射鏡における光の反射率は100%ではないため、反射回数を増やすと光量が低下してノイズも増加する。また、反射鏡間の距離を長くするほど、セルの容積を小さくすることは難しくなる。

図3に、多重反射型セルの反射鏡間距離を固定した場合に、得られるスペクトルのS/N比が総光路長によってどのように変化するかを計算した例を示す。図中、白丸等の上の数字はセル内での反射回数である。同一の光路長では、反射鏡間の距離が長い、すなわち反射回数が少ないほど光量のロスが小さいため、S/N比は高い。また、反射鏡間の距離が一定の場合、S/N比はある反射回数(光路長)で最大になる。セル容積を小さく抑えるためにはセルの反射鏡間距離は短いほどよいが、たとえば、その距離を0.1mとするとS/N比からは光路長2~4m程度が望ましいことがわかる。

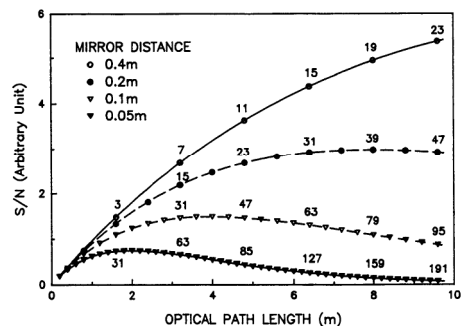


図3 ガスセルの構成と吸収スペクトルのS/N比⁵⁾
Construction of gas cell and S/N ratio of absorption spectrum⁵⁾

3. MEXA-4000FTの構成

3.1 装置の構成

図4に、MEXA-4000FTの外観を示す。装置は、ガスサンプリング部、分析部(FTIR干渉計およびガスセル)、演算処理部(操作・表示部を含む)に大きく分けられる。このうち、分析部と演算処理部は19インチラック1本に収納されている。サンプリング部は別架台で、最長15mの加熱導入管で本体架台内の分析部と接続するようになっている。

図5に、試料ガスのサンプリングフローを示す。ダイレクトサンプリング^{*1}、および、定容希釈サンプリング装置(Constant Volume Sampler:CVS)^{*2}による希釈サンプリングの両方が可能である。サンプルガス流量は20ℓ/min.となっている。また、排気ガス中の水蒸気の凝縮を防止するため、試料採取点から分析部

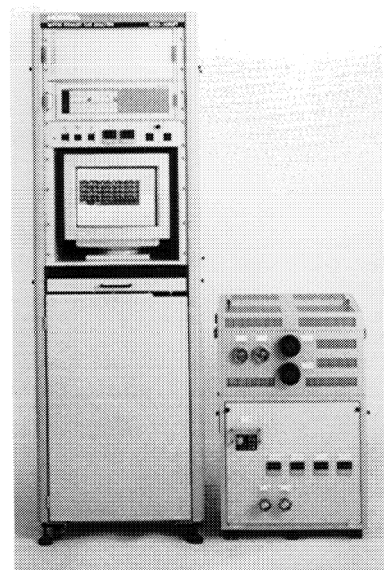


図4 MEXA-4000FT 外観
Appearance of MEXA-4000FT

*1 ダイレクトサンプリング
エンジンからの排気ガスを希釈せず、その一部を直接分析計へサンプリングする方法。

*2 定容量希釈サンプリング装置
エンジン排気ガスの希釈測定に一般的に用いられる装置。排気ガスを全量採取し、排気ガス流量と希釈空気流量の和が常に一定になるように希釈する。希釈された排気ガスの一部をそのまま分析計に導入して連続分析する場合と、希釈された排気ガスの一部を一定流量でバッグにサンプリングしておき、サンプリング終了後、バッグにたまったガスを分析計で測定する場合とがある。

までのラインはすべて加熱されている。これにはアルコール類の吸着と分解の両方を避ける目的もあり、温度は113℃となっている。

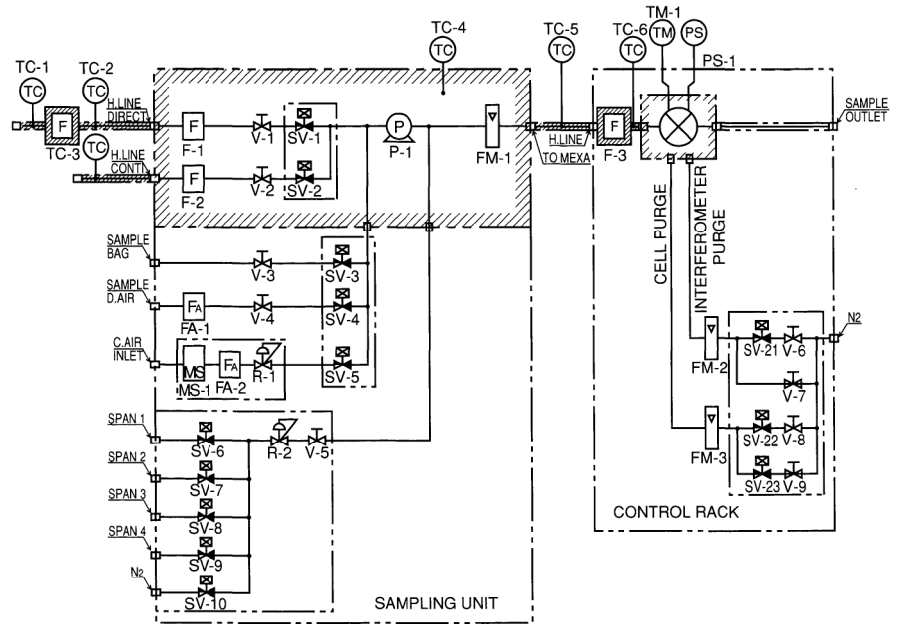


図5 MEXA-4000FT ガスサンプリングフロー
Gas sampling flow of MEXA-4000FT

3.2 分析部

分析部は高さ約80cmのユニットで、本体架台の下部に収納される。ガスセルは他のサンプリングライン同様、113℃で温調されている。このセルの容積は約600mlで、セル単体のガス置換速度は T^{90} (90%応答)として3秒以内となっている。なお、サンプリング架台の入口からガスを流した場合、装置全体としての応答は T^{90} として7秒以内である(ともに一酸化炭素の場合)。また、干渉計の移動鏡が一往復するのに要する時間、および濃度測定値の出力間隔はいずれも1秒となっている。

3.3 測定成分

MEXA-4000FTの測定成分の特長としては、ダイレクト測定に対応するため比較的高濃度まで測定可能となっていること、およびオプションとして圧縮天然ガス(Compressed Natural Gas:CNG)エンジン、液化石油ガス(Liquid Petroleum Gas:LPG)エンジンからの排気ガスも測定対象としていることがあげられる。

表1に、MEXA-4000FTの測定成分・レンジを示す。表中、標準セットは、ガソリン、ディーゼル、メタノールエンジンからの排気ガスを測定対象としている。CNGセットとLPGセットは、ともに標準セットを基本として、ほとんど排出されないと考えられるメタノールやメチルターシャリブチルエーテルなどを削除し、逆に、排出が予想されるプロパンとブタンを追加している。このように標準セットとCNG・LPGセットを分けた理由は、CNG・LPGエンジンの排気ガス組成は通常のエンジンに比べて単純であり⁹⁾、測定対象を限定することで測定結果の信頼性の向上がはかれるためである。なお、通常のガソリンエンジンなどでは、排気ガスに含まれる炭化水素の種類が非常に多いため、吸収スペクトルに特徴の少ない炭素数3以上のアルカンを分離定量するのは難しい。

測定範囲 (レンジ)		測定成分 (レンジ)		
		標準*	CNG (オプション)	LPG (オプション)
一酸化炭素	CO	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm 0-2% 0-10%	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm 0-2% 0-10%	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm 0-2% 0-10%
二酸化炭素	CO ₂	0-1% 0-5% 0-20%	0-1% 0-5% 0-20%	0-1% 0-5% 0-20%
一酸化窒素	NO	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm
二酸化窒素	NO ₂	0-200ppm	0-200ppm	0-200ppm
亜酸化窒素	N ₂ O	0-200ppm	0-200ppm	0-200ppm
水	H ₂ O	0-24%	0-24%	0-24%
アンモニア	NH ₃	0-500ppm	0-500ppm	0-500ppm
二酸化硫黄	SO ₂	0-200ppm	0-200ppm	0-200ppm
ホルムアルデヒド	HCHO	0-500ppm	0-200ppm	0-200ppm
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	0-200ppm	0-200ppm	0-200ppm
メタノール	CH ₃ OH	0-500ppm 0-2000ppm	—	—
アセトン	CH ₃ COCH ₃	0-100ppm	—	—
メチルターシャリブチルエーテル	(CH ₃) ₃ COCH ₃	0-200ppm	—	—
蟻酸	HCOOH	0-100ppm	0-100ppm	0-100ppm
メタン	CH ₄	0-500ppm	0-500ppm 0-2000ppm 0-1%	0-500ppm
エチレン	C ₂ H ₄	0-500ppm	0-200ppm	0-200ppm
エタン	C ₂ H ₆	0-200ppm	0-500ppm	0-200ppm
プロピレン	C ₃ H ₆	0-200ppm	0-100ppm	0-200ppm
プロパン	C ₃ H ₈	—	0-200ppm	0-500ppm
1,3-ブタジエン	1,3-C ₄ H ₆	0-200ppm	—	—
イソブチレン	iso-C ₄ H ₈	0-200ppm	—	—
n-ブタン	n-C ₄ H ₁₀	—	0-100ppm	0-100ppm
イソブタン	iso-C ₄ H ₁₀	—	0-100ppm	0-100ppm
ベンゼン	C ₆ H ₆	0-500ppm	—	—
トルエン	C ₇ H ₈	0-500ppm	—	—
(NO+NO ₂)		加算値	加算値	加算値

*: 標準セット—ガソリン・ディーゼル・メタノール車用

表1 MEXA-4000FTの測定成分・レンジ
Measurement components and ranges of MEXA-4000FT

4. 自動車排気ガスの測定例

4.1 測定条件

図6に、測定システムの構成を示す。自動車をシャシダイナモメータ*3上で走行させ排気ガスをサンプリングした。MEXA-4000FTはダイレクト測定、CVS希釈測定の間方が可能であるため、サンプリングラインも二系統あり、測定時にいずれか一方を選択した。

*3 シャシダイナモメータ
排気ガスの試験の際に自動車を室内に固定して走行させるための装置。路上走行時の負荷を再現できるようにしたローラの上に自動車をのせて走行する。

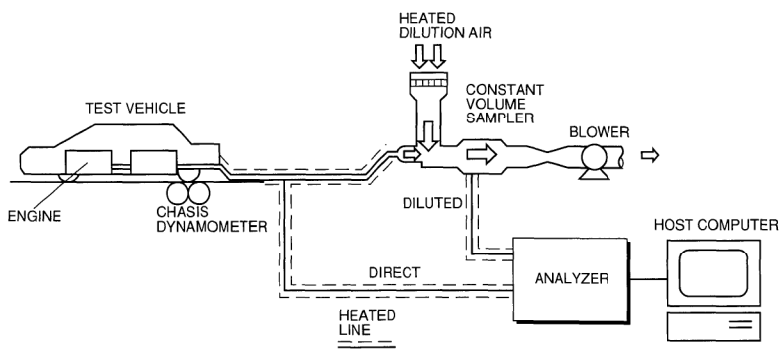


図6 自動車排気ガス計測システムの構成
System configuration for automotive emission measurement

*4 走行モード：
日本や欧米各国におけるエンジン排気ガスの規制では、排出成分の測定の際に自動車(またはエンジン単体)を運転する速度パターンが定められている。

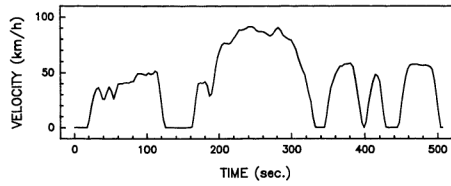


図7 走行モード
(FTP75モード, コールドトランジェント)⁵⁾
Traveling mode (FTP75 mode, cold transient)⁵⁾

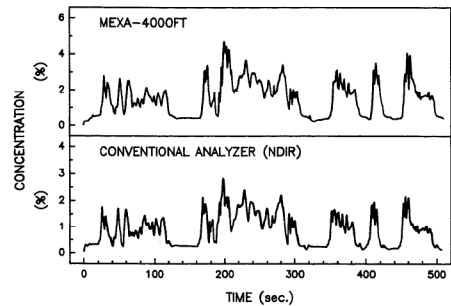


図8 ガソリン車排気ガス測定例
(CVS希釈測定, 二酸化炭素)⁵⁾
Example of gasoline car exhaust gas measurement (CVS dilution measurement, carbon dioxide)⁵⁾

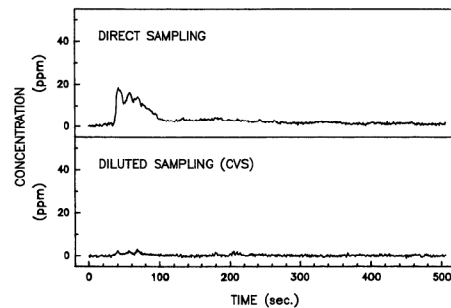


図9 MEXA-4000FTによるガソリン車排気ガス測定例(ホルムアルデヒド)⁵⁾
Example of gasoline car exhaust gas measurement by MEXA-4000FT (formaldehyde)⁵⁾

図7に、測定時の走行モード*4を示す。これは、米国で自動車の認証テストに用いられるFTP75モードのうち、コールドトランジェントとよばれる0～505秒の部分である。このモードは、エンジンが冷えた状態から試験を開始するため、炭化水素成分などが比較的高濃度で排出されやすい。

4.2 ガソリン車測定例

(1)CVSによる希釈測定

図8に、MEXA-4000FTと従来のNDIR法分析装置との、ガソリン車排気ガス測定結果の比較例を示す。成分は二酸化炭素で、サンプリングにはいずれもCVSを使用している。ただし、希釈流量、測定日時、試験車両等の条件は異なっている。このように、CVSを用いた測定では、MEXA-4000FTはNDIR法分析装置とほぼ同等の応答を示していることがわかる。

(2)ダイレクト測定

図9に、MEXA-4000FTによる、ガソリン車排気ガスのダイレクトおよびCVS希釈測定例を示す。成分はホルムアルデヒドである。CVS希釈測定の場合は排出は認められるものの、その濃度は数ppm程度である。一方、ダイレクト測定では、触媒が活性化していない40～100秒付近で、最高20ppm弱のホルムアルデヒドが排出されている。このように、ダイレクト測定を用いることで、低濃度成分が検出しやすくなることがわかる。なお、これらのデータは同一車両によるものであるが、同時に測定したものではない。

4.3 CNG車測定例

図10に、MEXA-4000FTによる、CNG車排気ガスの測定例を示す。プロットされている成分は、すべて同時に測定されたものである。サンプリングにはCVSを用いた。この測定例では、排出された炭化水素の大部分はメタンであり、次にエタンが多い。エチレン・プロパンは多少排出されているが、プロピレン、n-ブタン、イソブタンの排出はほとんどみられない。

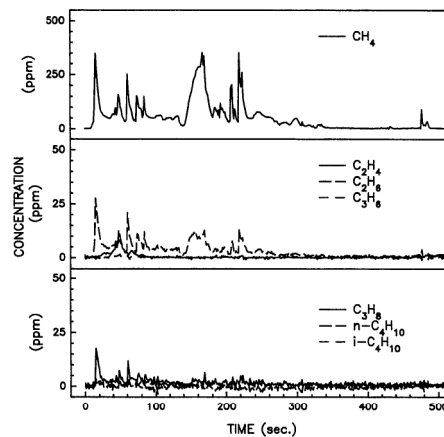


図10 MEXA-4000FTによるCNG車排気ガス測定例
(CVS希釈測定)⁵⁾
Example of CNG car exhaust gas measurement by MEXA-4000FT (CVS dilution measurement)⁵⁾

5. おわりに

本稿では、FTIR方式エンジン排気ガス測定装置 MEXA-4000FTについて述べた。このMEXA-4000FTの主な特長としては、90%応答7秒以下、データ出力間隔1秒と、NDIRなど他の排気ガス分析計にかなり近い応答速度が得られること、さらに、一台で希釈測定・ダイレクト測定両方が可能であることがあげられる。また、オプションとしてCNG・LPGエンジンも測定対象とすることができた。これらの特長と、従来法では測定困難だった成分を含む多成分同時測定ができるという利点を活かし、MEXA-4000FTがエンジンの研究に貢献できるものと期待している。

参考文献

- 1) Heller, B., et al. "Performance of a New System for Emission Sampling and Measurement (SESAM)", SAE Paper, 900275 (1990).
- 2) Adachi, M., et al. "Automotive Emission Analyses using FTIR Spectrometer", SAE Trans., Vol.101, Section4, p.820-827 (1992).
- 3) 加地造成, 山岸豊 "フーリエ変換赤外分光法を用いた自動車排出ガス分析" Readout, No.6, p.38-43 (1993).
- 4) 井上香, 山岸豊, 足立正之 "FTIR 法による自動車排気ガス測定" 自動車技術, Vol.47, No.3, p.22-27 (1993).
- 5) 井上香, 山岸豊, 足立正之 "FTIR 法による自動車排気ガスの計測: 応答性の改善とダイレクト測定" 自動車技術会学術講演会前刷集, No.943, p.121-124 (1994).
- 6) Haaland, D.M. "Computer-Enhanced Analytical Spectroscopy, Vol.3" Plenum Press (1992).
- 7) Griffith, P.R., et al. "Fourier Transform Infrared Spectrometry" Wiley (1986).
- 8) California Air Resources Board "Proposed Regulations for Low-Emission Vehicles and Clean Fuels" (1990).



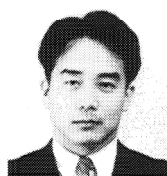
井上 香
Kaori INOUE

エンジン計測開発部 主任
1987年入社
エンジン排気ガス測定装置の
開発に従事



山岸 豊
Yutaka YAMAGISHI

エンジン計測開発部 係長
1973年入社
エンジン排気ガス測定装置の
開発に従事



足立 正之
Masayuki ADACHI

エンジン計測開発部 主任
1985年入社
エンジン排気ガス測定装置の
開発に従事

コラム

“はかりながら作るはかり”

フーリエ変換赤外線分光光度計 (FTIR) の重要な光学部品の一つにビーム・スプリッタ (BS) がある。この部品は、赤外線を透過光と反射光とに分けて、FTIRの心臓部であるマイケルソン干渉計に送り、そして、合わせる役割 (ビーム・コンバイナ) を持っている。したがって、BSの光学的特性、とくに、平面度の良し悪しがFTIR全体の性能を左右する。このため、大きな結晶の全面にわたり、少なくとも $1/4\lambda$ 以上の平面度が必要となる。

このBSは、赤外線を透過しなければならないため、臭化カリウム (KBr) などのアルカリ・ハライドの単結晶が用いられる。ところが、NaCl製の液体セルの取扱いで悩まされた方も多いと思うが、アルカリ・ハライドは、潮解しやすく、熱的・機械的にも弱い。このため、ガラス・レンズのように機械研磨だけで高い加工精度を得ることは難しく、最終仕上げは、ベテランの研磨技能者の腕に頼らなければならない。

彼等は、特別に調合した研磨材や、長年使い込んだ研磨治具を駆使して、手に伝わってくる微妙な感覚と研ぎ澄まされた勘で磨き上げていく。ちょっと磨いては、フィゾーの干渉計で干渉縞をはかり、また磨く。結晶と手と干渉計が一体になったとき、初めて、高い平面になっていることを示す、真っ直ぐな干渉縞が得られるという。

防水形コンパクトpHメータ「ツイン・ウォータープルーフ(B-211, B-212)」

Compact Waterproof pH Meter “Twin Waterproof (B-211, B-212)”

吉岡 伸樹・中嶋 嘉之
Nobuki YOSHIOKA, Yoshiyuki NAKAJIMA

【要旨】

このほど開発したコンパクトpHメータ「ツイン・ウォータープルーフ(B-211, B-212)」は、従来のシート型複合電極を用いたpHメータの特長を生かしつつ、水中に落としても大丈夫な防水性能を有している。また、利用分野の拡大にともない、測定用途に応じた機能アップがはかられている。

本器の特長である防水構造、すくい取り測定、センサガードを中心に、計器の構成とその機能、性能を概説する。

Abstract

Our newly developed compact pH meter "Twin Waterproof (B-211, B-212)", while maintaining the features of the conventional pH meter using the sheet-type composite electrode, has such waterproof performance that its functions are not affected even if it should be dropped into water. Moreover, its functions have been upgraded for each application of measurement to meet the expansion of fields of use.

In this paper, the Twin Waterproof's construction as well as its functions and performance are outlined centering on its features of the waterproof structure, scoop-up measurement and the sensor guard.

1. はじめに

pHメータは、マイコン搭載により高機能システム化が進む一方で、簡便で野外でも測定できるような小型、低価格のものが求められてきた。当社でも、「化学屋のテスター」感覚の製品として、シート型複合電極(平面センサ)を用いたカード型pHメータ「カーディ」やスティック型pHメータ「ツイン」を開発してきた¹⁾。小型で低価格のpHメータは、従来のように大学や企業の研究所などだけでなく、酸性雨測定にみられる市民グループの活動や、小・中・高校での環境教育、あるいは鑑賞魚飼育水の管理などといった個人の趣味の分野でも広く利用されるようになった。これらの利用分野の拡大にともない、pH測定に慣れていない人でも、容易に、安心して使えるような、より一層の操作性の向上、用途に応じた簡単で便利な機能の充実が求められるようになってきた。

このような要望に応えるものとして、このほど当社では、防水型コンパクトpHメータ「ツイン・ウォータープルーフ(B-211, B-212)」を開発した。

本稿では、本器の特長な機能と構造を紹介する。

2. 計器の構成と特長

2.1 計器の構成と仕様

B-211, B-212の外観を図1に示す。

本器は、表示部と操作キーなどからなる本体部と平面センサが組み込まれたセンサ部とで構成され、コネクタ方式でセンサ部の交換ができる構造となっている。センサ部には、センサガードが装着されており、平面センサを保護するとともにサンプルをセンサ部で直接すくい取って測定することができるようになっている。B-211, B-212の仕様を表1に示す。



図1 防水形コンパクトpHメータ
ツイン・ウォータープルーフ (B-211, B-212)
Compact Waterproof pH Meter
“Twin Waterproof (B-211, B-212)”

形式名称	B-211	B-212		
測定方式	ガラス電極法			
表示方式	LCDによるデジタル表示			
測定範囲	pH2~12			
再現性	±0.1pH			
使用温度	5~40℃			
機能	自動1点校正 (校正値バックアップ機能)	自動2点校正 (校正値バックアップ機能)		
	*防水構造、オートパワーオフ機能 平面/浸漬/すくい取り測定			
寸法・重量	165×29×19mm 約53g			
電源	3V×2 (リチウム電池CR-2032 2個)			
主な材質	ABS樹脂			
付属品	標準液 pH7 (14ml)	1個	標準液 pH7 (14ml)	1個
	リチウム電池CR-2032	2個	標準液 pH4 (14ml)	1個
	スポイト	1個	リチウム電池CR-2032	2個
	取扱説明書	1部	スポイト	1個
	保管ケース	1個	取扱説明書	1部
	防水パッキン	1個	保管ケース	1個
			防水パッキン	1個

※本器の防水の程度は、JIS-C0920 [電気機械器具および配線材料の防水試験鉄則] の保護等級7防浸形に準じています

表1 B-211, B-212の仕様
Specifications of B-211, B-212

なお、B-211はpH7標準液による自動1点校正ができ、B-212はpH7標準液とpH4標準液による自動2点校正ができる仕様となっている。

2.2 特長となる機能

(1) 防水構造

計器全体を防水構造とした。これにより、使用中誤って水中に落としたり、水がかかっても、浸水によって計器を破損する心配がなくなった。

(2) 平面/浸せき/すくい取り測定

従来の平面/浸せき測定に加えて、サンプルをセンサ部で直接すくい取って測定できるようにした。これにより、スポイトやビーカなどを使わずにサンプルを直接採取できるようになった。

(3) センサガード

平面センサ部にセンサガードを設けた。これにより、平面センサ部を保護し、うっかりぶつけても応答部を破損しないようにした。

3. 防水構造と性能

3.1 ケース構造

本器の構造の概略を図2に示す。

防水の信頼性を上げるため、本体部とセンサ部のケースをそれぞれ袋構造の筒状にして、シール部分を極力少なくする構造にした。

本体部には、透明な表示窓とスイッチ操作部が必要となる。そこで、窓、スイッチ部にエラストマーと透明樹脂の二重成形を採用した。これにより、防水性とスイッチ操作部の柔らかな操作感を実現した。

一方、センサ部はシート型複合pH電極をセンサケースに組み込み、主としてKCl溶液からなるゲル状内部液を充填して封じた構造となっている。

3.2 防水の種類と性能

「電気機械器具及び配線材料の防水試験通則」(JIS C 0920-1982)に規定された防水の種類を表2²⁾に示す。

保護等級	種類	用語の意味
0	—	無保護のもの
1	防滴Ⅰ形	鉛直から落ちてくる水滴によって有害な影響のないもの
2	防滴Ⅱ形	鉛直から15度の範囲で落ちてくる水滴によって有害な影響のないもの
3	防雨形	鉛直から60度の範囲の降雨によって有害な影響のないもの
4	防まつ形	いかなる方向からの水の飛まつを受けても有害な影響のないもの
5	防噴流形	いかなる方向からの水の直接噴流を受けても有害な影響のないもの
6	耐水形	いかなる方向からの水の直接噴流を受けても内部に水が入らないもの
7	防浸形	定められた条件で水中に没しても内部に水が入らないもの
8	水中形	指定圧力の水中に常時没して使用できるもの
—	防湿形	相対湿度90%以上の中で使用できるもの

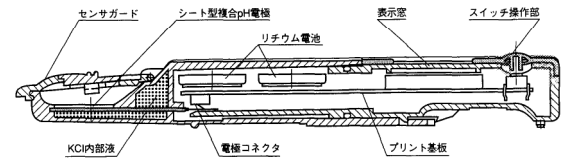


図2 B-211, B-212の構造
Sketches of structures of B-211, B-212

表2 防水の種類及び用語の意味²⁾
Types of waterproofing and definition of terms²⁾

本器は、水中に落としても水が内部に侵入しないように、この規格の保護等級7(防浸形)の性能を満足している。防浸形の性能及び試験方法を表3²⁾に示す。

保護等級	種類	性能
7	防浸形	4.9の(1)に示す方法で試験したとき、機材の内部に浸水の形跡がないこと 又は(2)に示す方法で試験したとき、気泡を生じないこと

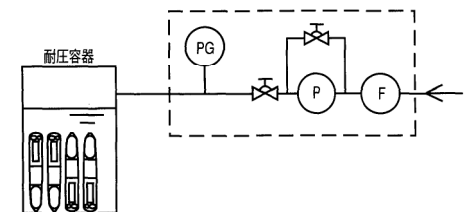
4.9 保護等級7(防浸形)に対する試験 次のいずれかの方法による
(1) 機材の最上部が水面下150mmより深く、最下部が水面下1mより深い位置になるようにして30分間水中に放置する
(2) 機材の外表面に石けん液を塗布するか、又は機材の上部表面まで水中に没し、機材内部に0.05kgf/cm²(4.90kPa)の空気圧を1分間加える

表3 保護等級7(防浸形)の性能及び試験方法²⁾
Performance of protection grade 7 (immersion-proof type) and its test method²⁾

また、本器の防水機能の限界を確認するため、水の入った耐圧容器内に本器を入れて加圧を行い、破損及び水の侵入の有無を調べた。その試験結果を表4に示す。この結果、仮想水深約8mでも異常は見られなかった。本器は水中に落としても浮く構造になっおり、実用上十分な防水性能を有している。

仮想水深 (m)	1	2	3	5	6	7	8
圧力 (kPa)	9.8	19.6	29.4	49.0	58.8	68.6	78.4
結果 外観 (水の侵入有無)	異常なし (なし)	異常なし (なし)	異常なし (なし)	異常なし (なし)	異常なし (なし)	異常なし (なし)	異常なし (なし)

表4 B-211, B-212の防水試験結果
Waterproof test results for B-211, B-212



試験方法
10~80kPaまで順次30分加圧させ、外観および水の有無を確認した

4. すくい取り測定とセンサガード

センサガードの構造を図3に示す。

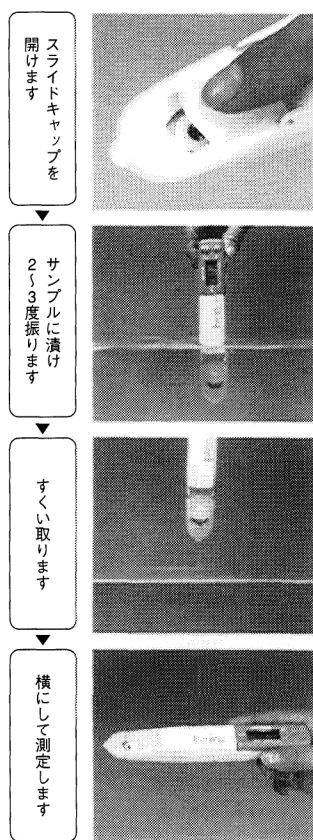


図4 すくい取り測定の方法
Scoop-up measurement method

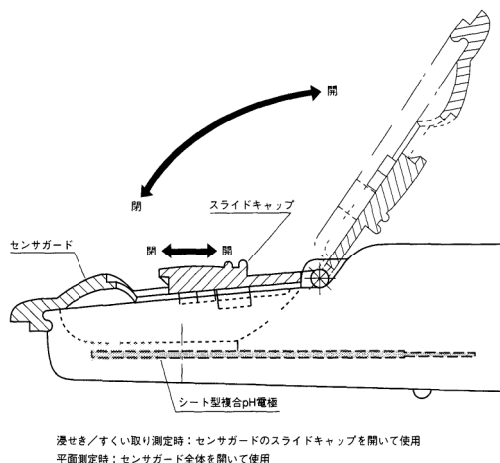


図3 センサガードの構造
Structure of sensor guard

平面センサの周囲をスプーン状にして、その上に蓋をかぶせるようなかたちでセンサガードを装着した。これによりセンサ先端部をバケツ構造にして、採取口の狭い場合などでは、直接サンプルを垂直にすくい取って測定できるようにした。もちろん、センサ先端部の形状を利用して、スプーンですくうようにサンプルを採取することもできる。センサガードにはスライド式のキャップが付いていて開閉できるようになっている。また、センサガード全体もセンサ部より開くことができる。

すくい取り測定方法を図4に示す。また、すくい取り測定によるサンプル採取量を表5に示す。これは、サンプルの種類、特に表面張力の差によって、サンプル採取量が変わると思われるため行ったものである。本器は、平面センサの応答部に0.1mlのサンプルを採取すれば測定ができるので、センサガード部をサンプルに漬けて、軽く2〜3度振ってからすくい取ることにより十分測定が可能である。

単位：ml

サンプルの種類		採取方法		
		①	②	③
イオン交換水	10回の平均採取量	0.57	0.71	1.03
	最大採取量	0.64	0.76	1.30
	最小採取量	0.52	0.64	0.90
PH7の標準液	10回の平均採取量	0.61	0.78	1.13
	最大採取量	0.70	0.84	1.23
	最小採取量	0.54	0.73	0.99
1%の中性洗剤水	10回の平均採取量	0.61	0.81	1.05
	最大採取量	0.70	0.90	1.21
	最小採取量	0.50	0.70	0.88

- ① センサガードの開口窓の下端までサンプルに漬けてすくい取る
- ② センサガード全体を完全にサンプルに漬けてすくい取る
- ③ センサガード全体を完全にサンプルに漬けて左右に軽く振ってからすくい取る

表5 すくい取り測定によるサンプル採取量
Sampling amount by scoop-up measurement

次に、平面センサ部を覆うようにセンサガードを装着しているの、応答部に採取したサンプルがうまく入れ替わるか置換応答を確認した。低pH緩衝能溶液(pH4液とpH10液)を交互に置換させたときの置換応答を表6に示す。また、高pH緩衝能溶液(pH4液)から低pH緩衝能溶液(pH10液)に置換させたときの置換応答を表7に示す。

応答時間	pH4液→pH10液			pH10液→pH4液		
	①	②	③	①	②	③
10秒後	96	96	94	40	43	44
20秒後	99	98	98	41	42	42
30秒後	100	99	99	41	41	41
40秒後	100	99	100	41	41	41

溶 液) ●pH4液 : 10⁻⁴mol/l HCl溶液
 ●pH10液 : 10⁻⁴mol/l NaOH溶液
 測定方法) ①浸漬測定(従来法 液置換の前にイオン交換水洗浄し、キムワイブで水滴を除去)
 ②すくい取り測定(液置換の前にイオン交換水をすくい取り、水をきる)
 ③すくい取り測定(液置換の前のイオン交換水洗浄なし)

表6 低pH緩衝能溶液による置換応答
 Substitution response by pH buffer solution

応答時間	pH4液→pH10液		
	①	②	③
10秒後	54	88	92
20秒後	54	93	96
30秒後	53	94	98
40秒後	51	94	99
50秒後	50	94	99

溶 液) ●pH4液 : 0.05mol/l フタル酸水素カリウム溶液
 ●pH10液 : 10⁻⁴mol/l NaOH溶液
 測定方法) ①すくい取り測定(液置換の前にイオン交換水洗浄なし)
 ②すくい取り測定(液置換の前にイオン交換水をすくい取り、水をきる)
 ③すくい取り測定(液置換の前のイオン交換水すくい取り洗浄を2回繰り返し、水をきる)

表7 高pH緩衝能溶液から低pH緩衝能溶液に置換させたときの置換応答
 Substitution response when high pH buffer solution is substituted for by low pH buffer solution

表6から分かるように、サンプルがpH緩衝能の低い溶液の場合は、置換するときの残留液による汚染の影響はほとんどみられない。表7から分かるように、校正に用いるpH標準液のようなpH緩衝能の高い溶液を測定した後、別のサンプルを測定する場合は、測定の前にイオン交換水を2回すくい取って洗浄することにより、残留液の汚染影響を取り除くことができる。いずれにしても、センサガードを開いて、きれいに洗浄して水滴を拭き取ったりする必要はなく、イオン交換水をすくい取って洗う程度で繰り返し測定ができる。

5. おわりに

防水構造、すくい取り測定、センサガードといった特長となる機能を中心にコンパクトpHメータ「ツイン・ウォータープルーフ」を紹介した。

「ツイン・ウォータープルーフ」は、従来のpHメータの高い性能を維持した上で、厳しい測定現場で、簡単に便利に取り扱える機能を充実させたものである。多くの人々に利用され、pH測定がより生活に身近なところにも広がることを期待している。

参考文献

- 1) 富田勝彦, 大川浩美, 小島淳二 “平面型電極を用いたコンパクトイオンメータとその応用”, Readout, No 1, p 27-29 (1990)
- 2) 電気機械器具及び配線材料の防水試験通則 JIS C 0920-1982



吉岡 伸樹
Nobuki YOSHIOKA
科学計測開発部 主任
1983年入社
電気化学分析装置の開発に従事



中嶋 嘉之
Yoshiyuki NAKAJIMA
科学計測開発部 係長
1980年入社
理化学計測器の設計に従事

煙道排ガス分析装置 ENDA-2000シリーズ

Stack Gas Analyzer ENDA-2000 Series

藤原 雅彦・嘉田 教夫
Masahiko FUJIWARA, Norio KADA

【要旨】

煙道排ガス分析装置は、発電プラントにおいて煙突から放出される大気汚染物質の濃度管理や燃焼管理用として数多く使用されている。近年各種の公害防止技術が発展するのにもない、高精度・高信頼性・長期安定性を強く要求されている。

本稿では、新たに開発した煙道排ガス分析装置(ENDA-2000シリーズ)の測定原理、仕様、特長などを紹介し、また発電所での長期間にわたる実装試験の結果、高い安定性が得られた事を報告する。

Abstract

Many stack gas analyzers have been used for the concentration control for air pollutants emitted from the flue and for combustion control at power generation plants. With the advances in various pollution control technology in recent years, high precision, high reliability, long-term stability have been strongly clamored for.

In this paper, the principle of measurement, specifications, features, etc. of our newly developed stack gas analyzers (ENDA-2000 Series) are introduced as well as it is reported that high stability was obtained as a result of actual installation tests over a long term at a power generation plant.

1. はじめに

近年経済活動の拡大に伴い、地球レベルでの大気汚染・水質汚濁等の環境破壊がクローズアップされている。

大気汚染の発生源としては、工場・事業所などの煙突から排出される固定発生源、自動車に代表される移動発生源、自然発生源(火山活動等)がある。

固定発生源排ガス中の大気汚染物質濃度の測定については、その施設規模に応じ、大気汚染防止法や地方公共団体の条例により規制されている。

さらに公害防止の観点から、排出物質に対する規制はますます厳しくなっており、各種燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物(NO_x)の低減対策としては、燃焼改善や燃料転換などによる対応が行われている。厳しい NO_x 規制に対応するためには排煙脱硝装置が効果的であり、すでに多数の発電用ボイラに適用されている。

とくにアンモニアを還元剤として用いる選択接触還元法(Selective Catalytic Reduction:SCR)は、最も信頼性の高いNOx低減技術として評価されている^{1~5)}。

煙道排ガス分析装置は最近濃度測定だけでなく、燃焼管理やボイラの制御にも使用されている。また濃度出力は、市や県などにテレメータを通じて送られており、公害防止に役だっている。

煙道排ガス分析装置として、最新の技術を導入して開発したEN-2000シリーズを紹介する。

2. 煙道排ガス分析装置の設置

ここでいう煙道とは、例えば電力会社における発電用の燃焼ボイラから煙排出用の煙突までを指す。煙道には、図1のように排煙脱硝装置、電気集塵機、排煙脱硫装置などが必要に応じて設置されている。煙道排ガス分析装置は、脱硝装置の出入口、脱硫装置の出入口、煙突の入口などに設置され、常に排出ガスの濃度の測定を行っている。

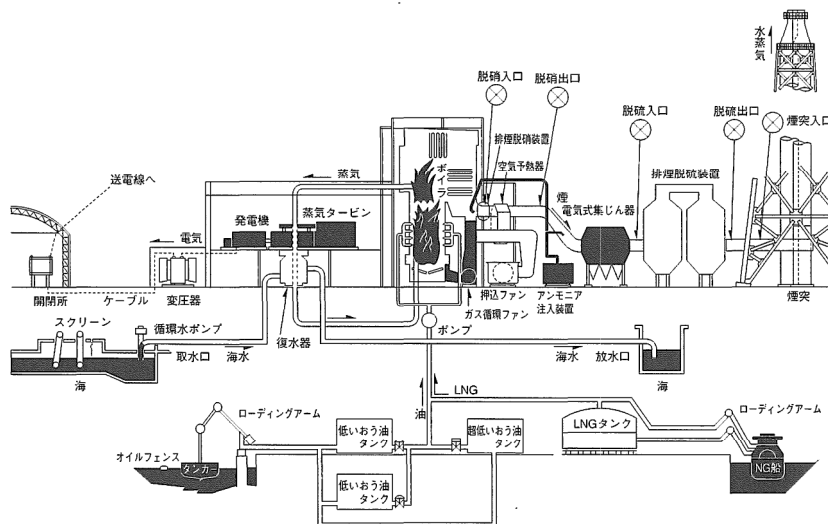


図1 発電所の仕組みと煙道排ガス分析計の設置場所
Mechanism of power generation plant and installation place of stack gas analyzer

3. ENDA-2000シリーズの特長

(1) サンプリング系におけるドレンの高い分離能力

ボイラなどからの燃焼排ガスは多量の水分を含む高温のガスである。この排ガスを分析部に導入する前には、ガス温度を分析計の設置されている環境温度以下にまで下げるため多量のドレンが発生する。サンプリング系における気液の分離能力が不足する場合には、サンプル配管中にドレンが析出し、分析計の指示に影響を及ぼす事がある。

このため、プリクーラーの設置、サンプリングラインでの加圧部分の低減などによりドレンの凝縮や混入防止等処理能力を向上させた。さらに三段除湿を採用し、ドレン中へのNO₂やSO₂の溶解損失の低減を図った。

(2) 自己診断機能の充実

- バッテリー低下 ● 電磁弁停止 ● 流量低下 ● 校正不能
- CPU停止 ● 除湿器露点上昇 ● 検出器温度異常 ● 電源断

などを検出機能として標準装備し、故障発生時に原因の早期発見や、装置が正常に動作していることの確認を迅速に行うことができる。

(3) 間欠的な運転に適したサンプリング系

従来、サンプルガスの流量の制御は、ある一定の高さに保った水柱の中をバブリングすることによりサンプルガスの圧力を一定にしたのち、毛細管(キャピラリー)を介して定流量化していた。しかしコンバインドサイクル発電のように、起動や停止の多い場合には、常にサンプルガス中からドレンが供給されないため、水面の高さが蒸発により変化し、圧力が一定に保てないことがある。

このため定流量サンプリング法として、水を使用しない調圧器による圧力制御方法を採用することにより、サンプルガスからの水分の供給状態に左右されない安定した圧力制御が可能となった。

(4) 幅広い設置環境条件

電源電圧変動の許容範囲は100V±15%、電源周波数変動の許容範囲は基準周波数±5%、環境温度の許容範囲は-5~50℃(オプション)と外乱の影響を受けにくく、幅広い設置条件にも対応可能である。

(5) 高い部品の信頼性

測定の再現性の向上やノイズの低減のために、ガス流路の切換えに長寿命の電磁弁を使うなどして信頼性を高めた。

(6) 操作性を高めた前面操作

前面のLCDパネルには、各種情報を表示し、装置の操作性をやすくし、メンテナンス性の向上を追求した。

4. 煙道排ガス分析装置(ENDA-2000シリーズ)の概要

煙道排ガス分析装置ENDA-2000シリーズは主に電力会社向けに作った、高性能・高感度・高機能の分析計である。

4.1 測定原理

固定発生源のNO_xの測定法としては、非分散型赤外線分析法(Non-dispersive Infrared Analyzer:NDIR)と化学発光法(Chemiluminescence Detector:CLD)などがあるが、小型、構造が簡単、妨害成分の影響が少なく、また高感度であるなどの点から流体変調方式(Cross Flow Analysis:CFA)のNDIRを採用した。

図2にCFA方式のNDIR分析計の測定原理を示す。

4.2 仕様

主な仕様を表1に示す。

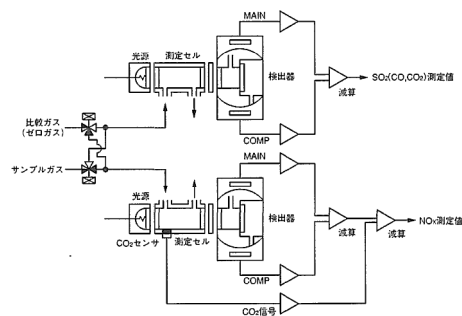


図2 CFA方式 NDIRの測定原理図
Diagram of principle of NDIR using CFA

測定対象成分	NO _x , SO ₂ , CO, CO ₂ , O ₂
測定成分数	O ₂ を含む最大3成分
測定レンジ レンジ比10倍 (3レンジ)	NO _x 10ppm~5000ppm
	SO ₂ , CO 50ppm~5000ppm
	CO ₂ 5vol%~50vol%
	O ₂ 5vol%~25vol%
再現性	フルスケールの±0.5%
CO ₂ 干渉補正	CO ₂ 濃度に応じた干渉補正(NO _x 計のみ)
O ₂ 換算値	NO _x , SO ₂ (2成分)

表1 ENDA-2000シリーズの仕様
Specifications of ENDA-2000 series

4.3 特長

NDIR法を採用したことによる特長を以下に述べる。

(1)高感度

高効率脱硝技術や低NO_xタービンの開発により、近年、排ガス中のNO_xは低濃度化しており、分析計の測定レンジも高感度化する必要がある。CFA法を採用したことにより、NDIR法としては最高感度であるフルスケール10ppmを実現した。

(2)CO₂干渉の補正

CO₂干渉は、パイロセンサを用いた専用のCO₂干渉補正用センサを搭載する事により、ほとんど無視できるまでに低減化された。

図3のデータはCO₂干渉補正機能が搭載されていない場合と、搭載されている場合の干渉値の比較を行ったデータである。NO_x10ppm計において、CO₂のガス濃度を順次変えていき、その時のCO₂干渉を確認したが、干渉補正センサによる補正機能の効果が顕著に現れている。

(3)半透膜除湿器による高い除湿

サンプルガス中の水分除去は、半透膜を使った除湿器(Perma Pure Dryer:PPD)を使用して水分露点として-20℃程度まで下げている。

NDIR法のNO_x計の場合、煙道排ガス中の干渉成分としては水分が最大であり、PPD出口の水分露点の変化は測定精度に影響を与える場合がある。従来、PPDの除湿能力を簡易に確認する方法がなかった。本装置では、専用シーケンス及び水分干渉補正用の検出器の信号のみを濃度演算する回路の追加により、ワンタッチでPPD出口のサンプルガス露点を確認することにより高い除湿能力のチェックが可能となった。

(4)用途別の充実したシステム

発電に使用される燃料は石炭、重油、LNGなどさまざまで、さらに混焼や燃料の切換えもあり、このため排ガスの組成も種々に変化するので燃料に応じた最適なサンプリングシステムと光学系を構成する必要がある。表2にその一例を示す。

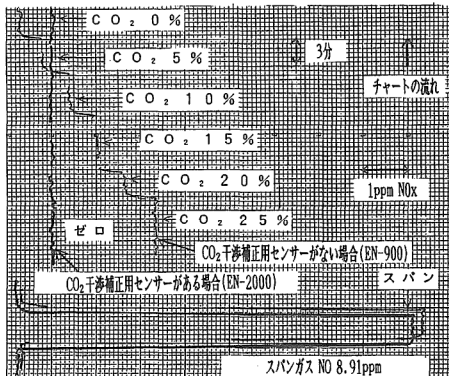


図3 CO₂干渉の補正データ
Compensation data of CO₂ interference

燃 料	問 題 点	対 応 方 法
石 炭	ダストが多い	フィルタの強化・ブローバックシステムの採用
重 油 ・ L N G 燃 料 切 換	SO ₂ 計のCH ₄ 干渉	LNGの場合S分は極めて少ないが、SO ₂ とCH ₄ は赤外吸収が重なっているため一般的に干渉がある。LNG中の未燃のCH ₄ が存在する場合干渉を低減するLNG用のCH ₄ 干渉補正形のSO ₂ 計を準備
LNG (ガスタービン)	ガス温度が高い	排ガス温度に適した最適な材質の選択

表2 各種燃料に応じた対応方法
Methods to meet various types of fuel

4.4 実装試験

煙道排ガス分析装置はいろいろと異なった環境に設置され、連続測定機として年間を通じての長期で安定した性能が要求される。

ある発電所に1年間実際に分析計を設置して、連続測定による安定性の試験を行った結果を図4～7に示すように非常に安定していることが分かる。なお、測定条件は次のように設定した。

試験機 型式 ENDA-2400 (NO_x/SO₂/O₂計)
測定レンジ NO_x 0～50ppm
SO₂ 0～100ppm
O₂ 0～25vol%

試験条件 1週間に1回の自動校正を行い校正後の指示ドリフトの偏差をプロット。

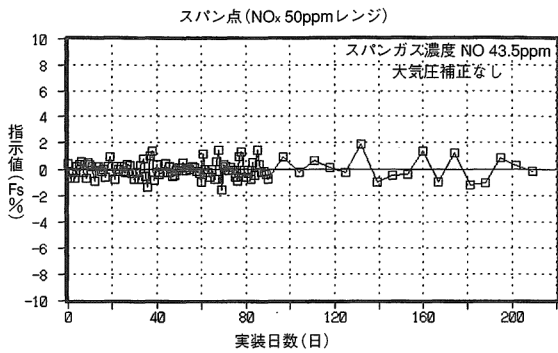


図4 NO_x計スバンドリフト
NO_x analyzer span drift

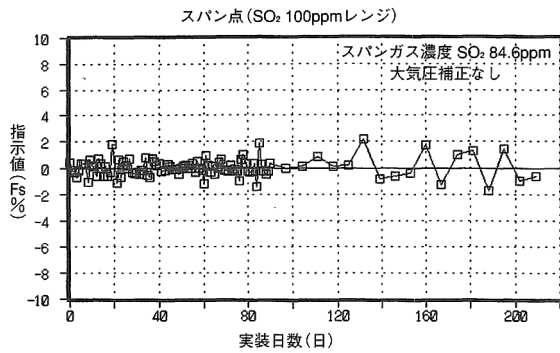


図5 SO₂計スバンドリフト
SO₂ analyzer span drift

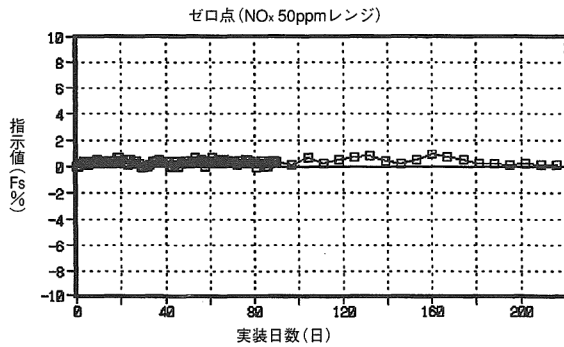


図6 NO_x計ゼロドリフト
NO_x analyzer zero drift

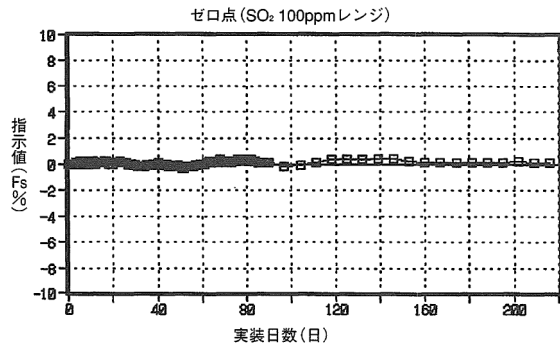


図7 SO₂計ゼロドリフト
SO₂ analyzer zero drift

5. 煙道排ガス分析装置(ENDA-C2000シリーズ)

5.1 NH₃測定法

煙道排ガス中のNH₃連続測定法としては表3に示すようなさまざまな方法がある。しかしマイクロ波吸収法や紫外線吸収法はNH₃のドレンに対する溶解損失を避けるため、分析計内部や分析計までのサンプル配管を高温に加熱する必要があり、保守する上で扱いにくい点がある。そのためできる限りサンプル採取点に近い所でNH₃を別のガス種に変換し、またNH₃を高感度に測定する必要性から、化学発光法を用いた還元方式と酸化方式が現在主流の測定方法となっている。

測定原理	化学発光法		赤外線吸収法	マイクロ波吸収法	紫外線吸収法
	還元方式	酸化方式			
検出対象	NO	NO	NO	NH ₃	NH ₃
測定方式	NO _x -NH ₃ の還元反応によって減少するNO濃度を検出し、還元反応を伴わないラインのNO濃度との差をNH ₃ 濃度とする	一つのコンバータでNO _x →NOとし、もう一つのコンバータでNH ₃ +NO _x →NOとし、両者の差をNH ₃ 濃度とする	化学発光法と同様であるが検出器として赤外線吸収を利用	NH ₃ のマイクロ波吸収(例えば23870MHZ)を利用	NH ₃ の紫外線吸収(例えば2090Å)を利用
サンプリングシステム	煙道中に設けたコンバータにより、NO _x -NH ₃ の還元反応を行わせ、サンプリング導管を通して検出器へ導く。	NH ₃ コンバータ(酸化器)でNH ₃ をNOに変換し、サンプリング導管を通して検出器へ導く		ダスト除去後、煙道ガス組成のまま検出器に導く。高温の加熱サンプリング導管を使用	
長所	<ul style="list-style-type: none"> ●NO_xとNH₃を同時に測定できる ●高温の加熱導管が不要 	<ul style="list-style-type: none"> ●NO_xとNH₃を同時に測定できる ●高温の加熱導管が不要 	<ul style="list-style-type: none"> ●NO_xとNH₃を同時に測定できる ●高温の加熱導管が不要 	<ul style="list-style-type: none"> ●直接測定である 	<ul style="list-style-type: none"> ●直接測定である
短所	<ul style="list-style-type: none"> ●排ガス中のNO_xとNH₃の反応を行わせるためNO_x>NH₃の条件が必要 	<ul style="list-style-type: none"> ●コンバータが高温(約700℃)のため、酸化触媒の耐久性に問題がある 		<ul style="list-style-type: none"> ●吸収セル内を減圧にしており、保守性に問題がある ●加熱サンプリング導管及び加熱セルを使用するため、消費電力が大きい 	<ul style="list-style-type: none"> ●加熱サンプリング導管及び加熱セルを使用するため、消費電力が大きい ●SO₂の干渉がある

表3 NH₃連続測定法
Continuous measurement method for NH₃

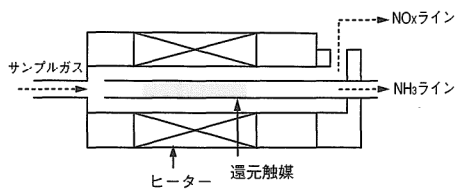
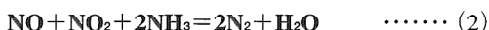
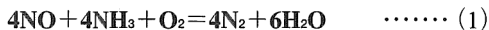


図8 前処理装置の概略図
Sketch of pre-treatment device

5.2 測定原理(還元触媒法)

還元触媒法は、図8に示すように二つの流路を持った前処理装置で入ってきたサンプルガスを二つに分ける。NH₃ラインでは、還元触媒上で(1)、(2)式に示すようにNO_xとNH₃を1:1の当量反応を行わせることにより、NH₃に相当する分だけNO_xを減少し、残ったNO_xだけを分析部へ導く。一方、NO_xラインではNO_xがそのまま通過し、分析部へ導かれる。それぞれのラインのNO_x濃度の差を演算し、NH₃濃度として出力する。



ENDA-C2000ではCLDを採用したが、理由は次の通りである。

- ①高感度にNO_xが測定できる。
- ②マイクロ波吸収法や紫外線吸収法の直接測定法のように高温の加熱サンプリング導管が不要。
- ③前処理段階でNH₃を反応させるため、NH₃のドレンへの溶解損失による測定誤差がない。
- ④当社のNDIR法と比較してサンプリング流量が少流量で測定可能なため、前処理装置のSV値(Space Velocity, 触媒の単位容積当りのガス流量, 単位はhr⁻¹)を低減させることができる。

測定レンジ	NH ₃ 10ppm~
再現性	フルスケールの±0.5%
応答速度	装置入口より90%応答 1分以内
O ₃ 発生法	紫外線ランプ
NO _x 同時測定	検出器1台で同時測定

表4 ENDA-C2000の仕様
Specifications of ENDA-C2000

5.3 仕様

表4にENDA-C2000の仕様を示す。

5.4 特長

ENDA-C2000には次のような特長がある。

(1) 分析部の高い安定性

NO_xとNH₃の両方を1台のNO_x検出器で測定するため、検出器間のバラツキやドリフトなどに影響されない安定した測定系となっている。

(2) 過渡応答およびライン指示差補正機能

5.2項で述べたように、NH₃の測定にはサンプルガスを二つに分けてそれぞれの差を検出しているため非常に高感度が実現できた。このためサンプリングラインが長くなることにより過渡応答やラインの指示の差が生じることがあるが、これらは信号処理を工夫して完全に補正した。

(3) 高濃度NH₃の測定と触媒効率の自動モニタ機能

既知濃度のNOを添加してNO_x濃度以上の高い濃度のNH₃を測定できる機能、および触媒還元効率を自動的に判定する機能をオプションとして備え、広範囲の測定対象を長期間安定して測定できるようにした。

5.5 NO_x計の高感度化

従来の反応槽の構造を改良し、反応槽の中心でサンプルとO₃を反応させ、ガスの流れを渦巻状にしてできる限り全発光量を検出器で受光できるような構造とした。更に反応槽と検出器の距離を短くし、NO_x計としての感度向上を図った。これらにより従来の当社のNO_x計に比較して約2~3倍の感度向上を図ることができた。

5.6 NO_x/NH₃同時測定の実理

図9に示すように三つの電磁弁によりNO_xライン→ゼロガス→NH₃ライン→ゼロガス→NO_xライン→……というように一定周期でガス流路を切替、アナログスイッチで検出器の信号を同期整流、同期平滑しアナログ信号に変換している。

NH₃濃度は、NO_xラインのNO_x出力とNH₃ラインのNO_x出力の差を演算し出力している。

5.7 酸化触媒法の適用

還元触媒法の場合では、NH₃濃度がNO_x濃度より高い場合には、NO_xが不足するため、正確な測定ができない。(このような状態は、ボイラ立ち上げ時や、緊急時にNH₃を過剰に注入する場合に発生しやすい)。

このような時にもNH₃を正確に測定する方法として酸化触媒法がある。この方法は次式のようにNH₃をNO_xに変換するため、還元触媒法のようにNH₃とNO_xとの濃度比を考慮する必要はない。



一方、NH₃を酸化するためには、触媒を約700℃にまで加熱する必要があるため、触媒の劣化が早くなる。そこで現状ではサンプル組成の比較的クリーンなLNG焚に適用が限定される。

表5に還元触媒法と酸化触媒法の特性比較を示す。

項目	還元触媒法	酸化触媒法
変換方法	NH ₃ とNO _x との脱硝反応を利用	NH ₃ のNO _x への酸化反応を利用
触媒温度	約350℃	約700℃
NH ₃ 測定方法	差量法	差量法
長所	①触媒温度が低いため、触媒の熱的劣化が少ない。 ②あらゆる燃料排ガスに適用できる。	①NO _x 濃度<NH ₃ 濃度の時でもNH ₃ 測定が可能。 ②NO _x やNH ₃ 濃度がどつう条件でもNO _x /NH ₃ の同時測定が可能。
短所	①NO _x 濃度<NH ₃ 濃度の時はNH ₃ の測定は不可。 ただしNO添加を行うとNH ₃ 測定は可能となるが、NO _x を同時測定することはできない。	①触媒温度が高いため、熱的劣化が進みやすい。 ②酸化触媒の被毒を考慮すると、LNG焚等のクリーンな排ガスに限定される。

表5 還元触媒法と酸化触媒法との比較
Comparison of reduction catalytic and oxidation catalytic methods

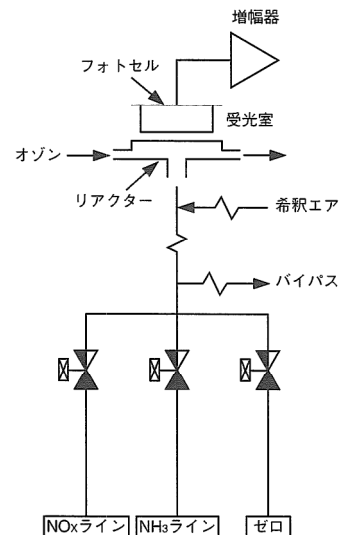


図9 電磁弁によるガス切替方式
Gas switching system by solenoid valve

6. おわりに

電力需要が今後ますます増大していく中で、ボイラやガスタービン発電、これらを組み合わせたコンバインドサイクル発電など一層熱効率の高い発電システムが要求されている。また昼夜間の電力需要変化を吸収する負荷調整機能も火力発電に求められている。

このような中で煙道排ガス分析装置は性能、機能、信頼性、安定性の高いものが要求されており、さらに操作性や保守性の向上、省エネルギー化やランニングコストの低減などが一層必要となっている。

今後ともより高性能で使いやすい排ガス分析装置の開発・販売を通じて、少しでも地球にやさしい環境づくりに貢献できることを願っている。

参考文献

- 1) 飯山敬之 “燃烧講座69 脱硝装置”, 工業加熱, Vol.28, No.2, p63-70 (1991).
- 2) 手塚真 “排煙脱硝の技術”, 安全工学, Vol.27, No.6, p367-372 (1988).
- 3) 加藤公 “最近のボイラにおける低NO_x技術について”, 紙パ技協誌, Vol.45, No.5, p560-567 (1991).
- 4) 井上明 “触媒と化学工業 第8回 その他の公害防止触媒”, 化学経済, Vol.1, 37, No.11, p94-100 (1990).
- 5) 永井智幸, 相楽和男, 高塚汎, 出本昌則, “脱硝装置におけるアンモニア注入予測制御”, 三菱重工技報, Vol.25, No.1, p32-36 (1988).



藤原 雅彦

Masahiko FUJIWARA

環境・工業計測開発部 主任
1984年入社
環境用・工業用ガス分析計の
開発に従事



嘉田 教夫

Norio KADA

環境・工業計測開発部 係長
1980年入社
環境用・工業用ガス分析計の
開発に従事

新計量法における濃度計の規制について

寺西 英三

Eizo TERANISHI

平成5年11月1日に施行された新計量法は、旧計量法を全面的に改正したものである。濃度計の規制対象機種、製造・修理の事業規制、型式承認・検定の制度、濃度計検定の合格要件となる技術基準などが、旧法と比較して、新法ではどのように変わったを中心に、その概要を解説した。あわせて、新法で新たに創設された指定製造事業者制度の要点と、新法施行に際して設けられた各種の経過措置・猶予期間の中で、とくに濃度計の規制に関して重要なものの概要を解説した。

1. まえがき

平成5年11月1日に施行された新計量法は、旧法及び関係政令・省令・告示等を全面的に改正したもので、各種の計量器の規制については相当大きな変化がある。

新法が目指した改革の大筋は、次の3点である。

- ①法定計量単位のSI単位化の徹底
- ②計量器の校正体系の計量法への取り入れ
- ③規制対象計量器の範囲の明確化と、規制の合理化
(指定製造事業者制度の創設を含む)

ここでは、計量器を濃度計に限定し、③の計量器の規制関係について、新法では何がどのように変わったのかの要点を解説する。

法律の解説には、法律・政令・省令等の原文を参照することが不可欠であるが、それらの条文を文中に引用することは紙面の都合もあり到底不可能である。ごく一部の重要な条文はこの小文の中に添付したが、決して十分とは言えない。文中では関係法律、政・省令等の条項を記載するに止めているが、計量器の規制と関係ある業務に従事される方々は、是非、引用した条項の原文を参照しつつお読みいただきたい。

また、本解説をお読みいただいた上で、疑問等が生じた場合には、必ず関係法律、政・省令等の原文を確認していただくようお願いしたい。

2. 濃度計の規制対象機種はどう変わったか。

2.1 規制対象機種

新計量法で規制の対象となる計量器は、法第2条により「特定計量器」として計量法施行令(政令)で規定されることになっている。これを受けて、濃度計は、施行令第2条十七号イよりルにわたって詳しく示されている。

計量法第2条 4項

この法律において「計量器」とは、計量をするための器具、機械又は装置をいい、「特定計量器」とは、取引若しくは証明における計量に使用され、又は主として一般消費者の生活の用に供される計量器のうち、適正な計量の実施を確保するためにその構造又は器差に係る基準を定める必要があるものとして政令で定めるものをいう。

計量法施行令第2条 17号(イ～ル)

- 濃時計のうち、次に掲げるもの
- イ ジルコニア式酸素濃度計のうち、計ることができる最高の濃度が5体積100分率以上25体積100分率以下のもの
- ロ 溶液導電率式二酸化硫黄濃度計のうち、計ることができる最高の濃度が50体積100分率以上のもの
- ハ 磁気式酸素濃度計のうち、計ることができる最高の濃度が5体積100分率以上25体積100分率以下のもの
- ニ 紫外線式二酸化硫黄濃度計のうち、計ることができる最高の濃度が50体積100分率以上のもの
- ホ 紫外線式窒素酸化物濃度計のうち、計ることができる最高の濃度が25体積100分率以上のもの
- ヘ 非分散型赤外線式二酸化硫黄濃度計
- ト 非分散型赤外線式窒素酸化物濃度計
- チ 非分散型赤外線式一酸化炭素濃度計のうち、最小の目量が100体積100分率未満のもの及び最小の目量が100体積100分率以上200体積100分率未満のものであって計ることができる最高の濃度が5体積100分率未満のもの
- リ 化学発光式窒素酸化物濃度計のうち、計ることができる最高の濃度が25体積100分率以上のもの
- ヌ ガラス電極式水素イオン濃度検出器
- ル ガラス電極式水素イオン濃度指示計

まず、ガス濃度計(イ〜リ)では、これらの機種は旧法では検定対象であった。旧法では、法規制の対象とする計量器は[法定計量器]とされ、濃度測定に使用し得るあらゆる原理・方式・測定対象物の濃度計が法定計量器とされ、その極く一部のみが検定対象機種とされていた。

新法では、旧法の検定対象機種のみを特定計量器としたため、法規制の対象となる濃度計の範囲は、旧法よりも著しく狭くなっている。すなわち、旧法で法定計量器であったが検定対象機種ではなかったその他の濃度計(ポーラログラフ、ガルバニー電池式濃度計、原子吸光光度計、ガスクロマトグラフなど)は、すべて特定計量器から除外された。したがって、これら除外濃度計を取引・証明に使用したり、製造や修理をすることは、計量法のサイドからは特に規制は受けず、自由である。唯一つの規制は、法第8条、9条に規定された[取引・証明における法定計量単位による表示]だけである。

特定計量器では、測定の原理・方式、測定対象物質、および測定濃度範囲(一部の濃度計)が指定されており、いずれか一つでも外れる場合には、計量法の規制対象外となる。ただし、複数の測定レンジを有する濃度計は、後に述べるように注意を要する。

ガラス電極式水素イオン濃度計(pHメータ)は、同号のヌとルに規定されているように、[検出器]と[指示計]の二つの特定計量器に分けられることになった。しかし、旧法でもpHメータは[検出部]と[指示部]の二つに分けて、検定等の規制が行われていたから実質的にはそれほど大きな変化ではない。

このように、濃度計は、新たに規制を受けることになったものではなく、規制対象範囲は著しく狭くなった。したがって、濃度計に関する限り、“取引・証明に使う計量器は、必ず検定を受けたものでなければならない”という意識(旧法でもこれは厳密には正しくはなかったが)を捨て、“検定計器を取引・証明に使用するならば検定を受けたもの、あるいは、指定製造事業者の表示のあるものを使用しなければならない。”と正しく認識する必要がある。

2.2 規制対象となる測定濃度範囲

特定計量器として規制対象となる測定濃度範囲は、非分散形赤外線式一酸化炭素濃度計(CO計)以外は、旧法の規定と同じである。

CO計に関し、新しい規定の意味は次の通りである。

- ①最小目量が100ppm未満のCO計は、測定濃度範囲にかかわらず、すべて特定計量器として規制の対象となる。
- ②最小目量が100ppm以上200ppm未満で、測定できる最高の濃度が5%未満のCO計も特定計量器として規制

される。ただし、この場合、測定最高濃度が5%以上の時は、5%未満の測定レンジも含めて、すべて特定計量器の規制対象から除外される。(例えば、測定最高濃度が10%で、フルスケール1%のサブレンジを持つ100等分目盛りのCO計の場合、サブレンジの最小の目量は100ppmであるが、このサブレンジも含めてすべて特定計量器ではなくなる)

このように変更した理由は、新法では[目盛り]に替わって[目量]が用いられることになり、それがアナログ式では目盛り相当量を、デジタル式では最小桁のデジット相当量を意味することを考慮し、道路運送車両法の規制を受ける自動車の車検・整備用CO計を計量法の規制対象から除外するための新たな線引きのためである。

2.3 濃度計以外の関連計量器の規制

濃度計とともに用いることの多い排ガス・排水体積計や排ガス・排水流量計は、特定計量器ではあるが、法第16条の使用制限の適用対象外機種であり、検定対象ではない。(施行令5条)

(使用の制限)

計量法第16条1項

次の各号の一に該当するもの(船舶の喫水により積載した貨物の質量の計量をする場合におけるその船舶及び政令で定める特定計量器を除く.)は、取引又は証明における法定計量単位における計量(第二条第一項第二号に掲げる物象の状態の量であって政令で定めるものの第六条の通商産業省令で定める計量単位による計量を含む。第十八条、第十九条、第十九条第一項及び第百五十一条第一項において同じ.)に使用し、又は使用に供するために所持してはならない。

- 一 計量器でないもの
- 二 次に掲げる特定計量器以外の特定計量器
イ 通商産業大臣、都道府県知事、日本電気計器検定所又は通商産業大臣が指定した者(以下「指定検定機関」という.)が行う検定を受け、これに合格したものととして第七十二条第一項の検定証印が付されている特定計量器
ロ 通商産業大臣が指定した者が製造した特定計量器であって、第九十六条第一項(第百一条第三項において準用する場合を含む。次号において同じ.)の表示が付されているもの
- 三 第七十二条第二項の政令で定める特定計量器で同条第一項の検定証印又は第九十六条第一項の表示(以下「検定証印等」という.)が付されているものであって、検定証印等の有効期間を経過したもの

3. 製造・修理・販売の事業規制はどう変わったか。

3.1 登録制から届出制へ

- (1)旧法では製造・修理・販売の事業は登録制だったが、新法では、製造・修理は事業の区分毎(濃度計はpH検出器、pH指示計、ガス濃度計の3区分)の届出制となった。(法40条、法46条、施行規則5条)
- (2)非自動はかり、分銅及びおもり、ガラス製体温計、抵抗体温計、アネロイド型血圧計以外の特定計量器の販売は届出も不要。(法51条、施行令13条)
- (3)付帯事業としての修理を届出によって行っていた販売

事業者は、修理事業を続けるためには、あらためて修理事業の届出をする必要がある。(法46条)

- (4) 申検・整備用のCO計は、旧法では検定対象からは除かれていたが、法定計量器のため、製造・修理・販売は計量法の規制を受けていた。新法では、このCO計は実質的に特定計量器から除外されたため、その製造・修理の事業も一切、計量法の規制を受けないことになった。

3.2 事業の届出事項及び事業者の義務

- (1) 届出事項、届出事項の変更についての届出義務等は旧法とはほぼ同じである。
- (2) 届出製造事業者の他、修理事業者も検査設備、検査規程を備え、検査を行う義務が明示された。(法43, 47条, 施行規則8, 13条)

4. 型式承認・検定制度はどう変わったか

4.1 検定制度における型式承認の位置付け

- (1) 型式承認の位置付けは旧法と同じである。型式承認を受けた濃度計では、個々の検定の検査項目は原則として[器差検定]だけになる。ただし、その他の検査項目は、検定に際して、抜取的に検査されることがある。(法71条, 通達5機局714号5項[平成5年11月1日])

(合格条件)
計量法第71条
検定を行った特定計量器が次の各号に適合するときは、合格とする。
一 その構造(性能及び材料の性質を含む。以下同じ。)が通商産業省令で定める技術上の基準に適合すること。
二 その器差が通商産業省令で定める検定公差を超えないこと。
2 前項第一号に適合するかどうかは、通商産業省令で定める方法により定めるものとする。ただし、第八十四条第一項(第八十九条第四項において準用する場合を含む。以下この項において同じ。)の表示が付された特定計量器(第五十条第一項の政令で定める特定計量器であって第八十四条第一項の表示が付されてから特定計量器ごとに通商産業省令で定める期間を経過したものにあつては、第五十条第一項の表示が付され、かつ、同項の表示が付されてから通商産業省令で定める期間を経過していないものに限る。)は、その検定に際しては、同号の通商産業省令で定める技術上の基準(性能に関するものであってこれに適合するかどうかを個々に定める必要があるものとして通商産業省令で定めるものを除く。)に適合するものとみなす。
3 第一項第二号に適合するかどうかは、通商産業省令で定める方法により、第二百二条第一項の基準器検査に合格した計量器(通商産業省令で定める特定計量器の器差については、通商産業省令で定める標準物質)を用いて定めるものとする。

- (2) 全ての濃度計が型式承認の対象で、指定検定機関が(財)日本品質保証機構(JQA)である点は旧法と同じ。

4.2 型式承認申請手続き

- (1) 型式承認申請書に製造方法・製造工程に関する書類を添付することが必要になった。(検定規則30条)

(申請等)
特定計量器検定検査規則第30条
法第七十六条第二項(法第八十一条第二項又は第八十九条第三項において準用する場合を含む。)の申請書は、様式第七による。
2 前項の申請書に添えて提出する試験用の特定計量器及び構造図その他の書類は、次の各号に定めるとおりとする。ただし、通商産業大臣又は日本電気計器検定所が特に認める場合にあっては、次の各号に掲げる事項の範囲内で、通商産業大臣又は日本電気計器検定所が指定したものとする。
一 試験用の特定計量器(最大需要電力計、電力量計及び無効電力量計にあっては五個まで、令第二条第十七号イからリまでに掲げる濃度計(以下「ジルコニア式酸素濃度計等」という。)及びガラス電極式水素イオン濃度指示計にあっては二個まで、その他の特定計量器にあっては三個までとする。)並びに第十二条に規定する分離することができる表示機構を有する特定計量器にあっては当該分離することができる表示機構
二 試験用の特定計量器の構造図、作動原理図、製造工程図その他の試験用の特定計量器の構造、使用方法、使用条件及び製造の方法を説明した書類
三 次に掲げる機能についての構造図、作動原理図その他の説明書
イ 料金を表示する機能を有するものにあつては、その計算方法、計算機構及び表示機構
ロ 販売時点情報管理装置その他の電子計算機と接続して使用することができる特定計量器にあっては、パルス数、定格電圧その他の接続条件及び接続方法
四 型式の承認を受けた型式に属する特定計量器について軽微な変更を加えて型式の承認を受ける場合にあっては、前各号に規定するものの範囲内で、最大需要電力計、電力量計及び無効電力量計に係る場合にあっては日本電気計器検定所、その他の特定計量器に係る場合にあっては通商産業大臣が指定する書類
3 第一項の申請書には、当該申請に係る特定計量器が構造に係る技術上の基準に適合していることを通商産業大臣が指定する者(外国に住所を有するものに限る。)が明らかにする書面を添付することができる。
4 前項の書面に係る部分については、通商産業大臣又は日本電気計器検定所が行う構造検定の方法は、当該書面の審査とすることができる。

- (2) あらゆる計量器に共通に、型式承認の有効期限5年が設けられることになった。(法83条, 施行令23条)
ただし、延長申請は可能で、有効期限の6ヶ月前から受け付けられる。(検定規則33条)この有効期限は、製造事業者のみに対する規制であり、使用者は型式承認表示が付されている限り、有効期限後も型式承認を得たものとして再検定をうけることができる。

4.3 型式承認の検査項目、検査方法

- (1) 検査項目は旧法と大体同じであるが、一部追加されたものがあり、検査方法、合格基準についても変化している所がある。詳細は8項[技術基準]を参照されたい。
- (2) 型式承認申請をする場合、通産大臣が指定する者(海外に住所を有する者に限る)が技術上の基準に適合することを証する書面を付した時は、書面に係る部分については書面審査とすることができる。(検定規則30条3, 4項)
- (3) 同一型式、軽微な変更型式は、型式試験の全部あるいは一部省略される。この範囲の変更は修理時や承認申請時に重要となる。(施行規則12条, 検定規則30条2項四号)
それぞれの範囲の判断区分は、6計研第177号[型式

の承認に関する事務取扱規則] (平成6年1月31日 工業技術院計量研究所長) にその詳細が記載されているが、旧法で用いられてきた [型式承認取得のための手引き] (平成元年4月 機械電子検査検定協会) に、同一型式、追加型式の範囲として示されているところと殆ど同じである。

4.4 承認製造事業者の基準適合義務

型式承認を得た製造事業者は、承認を得たものと同じの構造・性能のものを製造する義務がある。(法80条)

具体的には次の諸点である。

- ①通産省令で定める技術基準に適合すること。(法80条)
- ②検査義務を守ること。(法43条, 施行規則5条, 8条)
- ③輸出用特定計量器の製造の届出義務を守ること。

承認製造事業者が輸出用に技術基準外のものを製造する時は、あらかじめ都道府県知事に届出ることが必要。(法80条)

5. 検定の合格要件

詳細は [技術基準] の項に記載し、ここでは公差と有効期間だけについて述べる。

5.1 検定公差

- (1) pHメータは実質的に旧法と同じ。(8.1(3)項参照)
- (2) ガス濃度計はフルスケールの4%となり、旧法の5%より厳しくなった。

5.2 検定有効期間

pHメータ検出器は1年、pHメータ指示計は3年、ガス濃度計は5年と旧法と同じである。(施行令18条)

6. 指定製造事業者制度とは

6.1 制度の概要

本制度は新法で創設されたもので、申請によって製造事業者の品質管理状況を審査し、基準を満たす者を事業の区分に従い事業場ごとに指定製造事業者として指定する。型式承認を得た特定計量器は、初期検定を免除し、検定証印に替わる表示を付することを認める制度である。事業の区分は前述(3.1(1))と同じである。(法91条, 92条2項, 96条, 省令77号8条)

6.2 品質管理審査基準及び検査

- (1) ISO9002に準拠した一般的な大筋を省令で規定し、別に個々の計量器についての具体的な審査細目が定められている。(省令77号3条別表一, 省令77号3条2項)ここでは、部品・材料の購買、工程管理(外注管理を含む)、完成品管理(完成品検査を含む)、製造設備および検査設備、実地検査等の各項目について詳細な社内品質管理規程を作成し、それを遵守して製造に当たることが規定されている。[省令77号に基づく品質管理の方法の細目]
- (2) 指定を申請する場合、通産大臣が指定するもの(海外に住所を有する者に限る)が基準に適合することを明らかにする書面を付した場合は、書面に係る部分の検査は書類審査とすることができる。(省令77号11条3項, 4項)
- (3) 品質管理状況の検査を行うのは都道府県知事であるが、指定検定機関の調査を受け、合格書面を添付して申請する場合には、実地検査は免除される。(法91条, 93条)
- (4) 審査の開始時期は、pHメータ検出器は平成6年5月1日、pHメータ指示計は平成8年5月1日、ガス濃度計は平成9年5月1日となっている。(法附則19条, 政令330号2項)
- (5) 指定製造事業者は、少なくとも、[最終組立て]と[完成品検査]を自ら行うのであれば認められない。したがって、完全な [OEM] 製品の指定は認められない。

7. 標準物質の使用はどのように変わったか。

使用方法等の制限の場合(法18条関係)

(1) 標準ガス

旧法では単に“JIS K0055 4.2に適合する方法により調整をして使用すること”と規定されていたが、新法では、“JIS K0055 4.2に適合する方法で、標準供給に関する認定事業者が特定2次標準物質による値付けを行った標準物質を用いて、調整して使用しなければならない”と規定されている。

(2) pH標準液

旧法では単に“JIS Z8802 7.2.2に適合する方法で調整をして使用”と規定されていたが、新法では“JIS Z8802 7.2.2に適合する方法であって、特定2次標準物質による値付けを行った標準物質を用いて、調整して使用しなければならない”と規定されている。(法18条, 施行令9条, 施行規則3条)

8. 濃度計の技術基準はどのように変わったか。

主な変更点のみを次に示す。

8.1 pHメータ関係

- (1) 性能, 検定方法についての表現は, 標準液, 標準液等価電圧に基づいた表現に変更された。実質的内容は旧法と大差はないが, 最近急速に普及しつつある自動校正機能への対応を考慮したものである。(検定規則951-963条)
- (2) 表示の最小目量は, アナログ式は“0.2pH以下”で旧法と同じだが, デジタル式は, 新たに“0.02pH以下”と規定された。(検定規則941条)
- (3) 検定公差
 - ① 検出器: 起電力として1pH当たり3mV(25℃)において(検定規則923条)
 - ② 指示計: アナログ式 目量0.1pH以下; 0.05pH
アナログ式 目量0.1pHを越える; 0.1pH
デジタル式 目量0.01pH以下; 0.05pH
デジタル式 目量0.01pHを越える; 0.1pH
(検定規則953条)

8.2 ガス濃度計

- (1) 流量変動影響
試験項目にガス流量の変動影響を加え“5%の流量変化に対して2%以内の計量値変化”とされた。これはJISとの整合を図ったものである。(検定規則892条)
- (2) 安定性
旧法では“最大値と最小値の差が2%以内”だったが, 新法では“最大値及び最小値と初期値との差が2%以内”とし, JISとの整合を図った。(検定規則889条)
- (3) 絶縁抵抗
500Vを加えたときの絶縁抵抗値は, 旧法では“2MΩ以上”であったが, 新法ではpH指示計との整合から“5MΩ以上”となった。(検定規則894条)
- (4) 機構
校正ガス導入口, オゾン分解処理機能, 電池式の電圧許容範囲の表示機能が加えられた。(検定規則885条)
- (5) 干渉影響
旧法と最も大きく異なる点である。(検定規則891条)
 - ① 一酸化炭素濃度計(CO計)以外は, 干渉成分, 濃度, 干渉の限度値は, できるかぎりJISとの整合が図られている。
 - 限度値は, 旧法は成分毎に値を規定していたが, 新法では[含量]で規定している。
 - アンモニアは二酸化硫黄濃度計の干渉成分から除外。

● 窒素酸化物濃度計は, アンモニアの影響は, 別の890条第3項で規定しており, 干渉成分からは除外。

- ② 非分散型赤外線式二酸化硫黄濃度計, 窒素酸化物濃度計では, 水分の干渉影響の検定は“窒素を温度25度で水分を飽和させたとき, 50度で水分を飽和させたときとの差を計量する”と明示している。(検定規則902条)
- ③ 非分散型赤外線式CO計の干渉成分及びその濃度, 測定最高濃度の区分は, 旧法と同じになっている。理由は, 次の通りである。

CO計については規制測定濃度範囲の限界はなく, 証明用であれば環境大気用, 固定排出源用, 自動車用, トンネル用, 燃焼器具検査用の総てが規制対象となる。測定濃度範囲は既に著しくオーバー・ラップしており, 濃度範囲で使用目的を区別することはもはや不可能である。ところが, これらの使用目的により環境条件は大きく異なり, 干渉成分の量も全く異なっている。このため, 使用目的を指定しなければ干渉成分の量及び干渉影響の限度を有意義に規定できない。このことから, 干渉限度値を含量で規定することと, その値をJISと整合すること以外は旧法のままの規定が残されている。(検定規則891条)

8.3 “軽微な修理”と“簡易修理”の範囲

使用者ができる“軽微な修理”と, 製造事業者または修理事業者がしなければならないが, 検定証印の破棄を要しない“簡易修理”の範囲は旧法と実質的に同じ。(施行規則10条, 11条)

8.4 複数のレンジを持つ表示機構

各レンジごとに検定規則14条の適用を受け, 特定計量器の定義に当てはまらないレンジには, “検定対象外”の表示を付する必要がある。(検定規則14条)

8.5 使用中検査

濃度計は, 計量証明検査(法第116条)と立入検査(法第148条)がこの使用中検査に該当する。

- (1) 使用中検査の項目(性能検査および器差検査)
 - ① pH検出器は, 検定規則914条の[pH7の起電力], 同916条の[繰り返し性], 同939条の[器差検査], (検定規則936条)
 - ② pH指示計は, 同945条の[繰り返し性] および同967条の[器差検査], (検定規則964条)
 - ③ ガス濃度計は, 同887条の[器差試験], 同888条の[繰り返し性] および同911条の[器差検査], (検定規則908条)
- (2) 合格要件(性能検査および器差検査)

- ①器差は使用公差(検定公差の1.5倍)以内であること
 - ②pH指示計の[繰り返し性]は使用公差以内であること
 - ③ガス濃度計の[器差試験]は使用公差以内で、[繰り返し性]は最高濃度の3%以内であること
- (3)濃度計は、計量証明検査および立入り検査の一部が、この“性能検査”と“器差検査”に該当する。使用中検査全体の合格要件としては、このほかに構造に係る検査(検定規則第12条から15条の各項目)に合格する必要がある。(検定規則51条)



寺西 英三
Eizo TERANISHI, Dr. Sci.
技術情報室技術顧問
理学博士

9. 経過措置はどうか。

今回の計量法改正は全面改正であったから、多数の経過措置、猶予期間が規定されている。

特に濃度計に関しては次のような規定がある。

9.1 旧型式に属する特定計量器に係る

基準適合義務に関する特例

旧法の型式承認を得たものは、平成5年11月1日付で新法の型式承認を得たものとみなされるが、これらは新法の技術基準に必ずしも適合しないので、法第80条の基準適合義務を満たさないことになる。(4.4項参照)

このため、濃度計では平成12年10月31日まで基準適合義務の猶予期間が認められている。この間は旧型式をそのまま製造することができる。(検定規則附則11条)

旧型式のものが、実質的に新法の技術基準を満たしていても、それを猶予期限後も製造し続けるためには、期限までに新法による型式承認を取り直す必要がある。

9.2 旧型式ガス濃度計の検定公差および

使用公差に係る特例

旧法の型式承認表示の付されたガス濃度計は、旧法の技術基準(検定公差：5%，使用公差：7.5%)で、検定、再検定あるいは使用中検査を受けることができる。たとえば、旧法の検定を受けた濃度計は、有効期限内の再検定は、旧法の基準(検定公差：5%)で受けることができる。このことに関しての期限はない。また、基準適合義務の猶予期間中に製造され、旧法の基準による型式承認表示を付した濃度計も同様である。(検定規則附則48条)

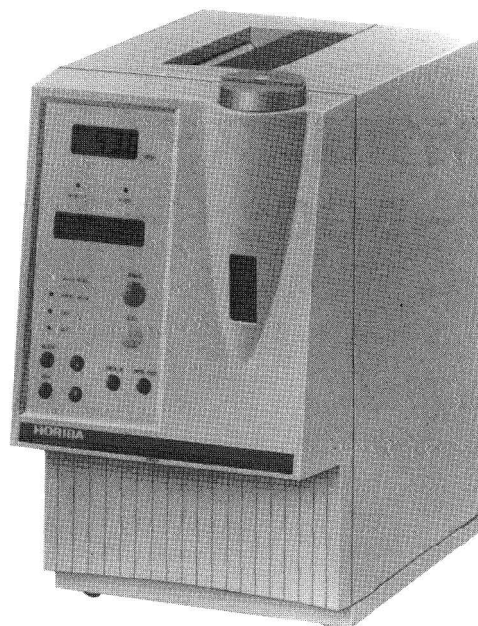
注 検定規則：通商産業省令70号 特定計量器検定検査規則 平成5年10月26日

省令77号：通商産業省令77号 指定製造事業者の指定等に関する省令 平成5年11月9日

Regulations on Pollution Concentration Monitors in the New Measurement Law

The new Measurement Law enforced on November 1, 1998 totally revises the old Measurement law. The new law is outlined, in comparison with the old law, mainly on the scope of regulated pollution monitor, regulations on their manufacturing & repairing operation, control on the type approval and verification and technical requirements for them. Some statements are given on the new system of certified manufacturer which replaces legal initial verification by authorized organization. Also some comments are stated on temporary controls in the transition period and legally approved delay period.

油分濃度計 OCMA-300



油分濃度計OCMA-300は、溶媒を使用して水中の油分濃度を赤外線吸収法により測定するものです。

溶媒は従来四塩化炭素が使われていましたが、本装置は人体に影響の少ないクロロフロロカーボンS-316を使用しています。測定対象は、工場排水から海水まで、広範囲にわたり適用できます。

1. 特長

- スイッチひとつで、油分抽出から測定、排出まで自動で実行。
- レンジ切換え不要の0~200mg/lダイナミックレンジ。
- 安全性にすぐれた抽出溶媒S-316の採用。
- 装置の動作状況、エラー内容を日本語表示。
- 最大50件までデータメモリが可能。
- 試料水および溶媒を定量するための、専用のシリンジを付属。

2. 主な仕様

測定範囲	0~200mg/ダイナミックレンジ
表示分解能	0.0~99.9mg/l, 100~200mg/l
測定方法	S-316抽出非分散赤外線吸収法
測定対象	水または海水中の油分
表示方式	バックライト付3桁LCD(測定値用) バックライト付キャラクタ表示LCD (メッセージ表示用)
再現性	0~10mg/l ±0.2mg/l ±1digit 10~100mg/l ±2mg/l ±1digit 100~200mg/l ±4mg/l ±1digit

所要量	10ml(溶媒), 20ml(試料水)
抽出溶媒	S-316
周囲温度	0~40℃

3. 用途例

- 各種工場排水中の油分測定
- 下水処理工場の排水中の油分測定
- ワーク表面の残留油分の評価・管理
- 自動車整備工場やガソリンスタンドからの排水中の油分測定
- タンカーにおけるバラスト水、ビルジ排水などの排水監視
- 環境基準に基づいた環境調査
- 廃油処理施設での排水中の油分測定と油水分離装置の性能確認
- タンカーや石油化学工場における事故発生時の油分拡散調査
- 原油・石油基地における貯蔵タンクの洗浄排水の水質監視
- 研究室・実験室での油分濃度測定

4. 測定の概要

試料水を抽出溶媒S-316とよく混合し、試料水中の油分をS-316に抽出する。油分を含んだ溶媒のみが、測定部に導入され測定を行う。

運行管理システム HIT-500シリーズ



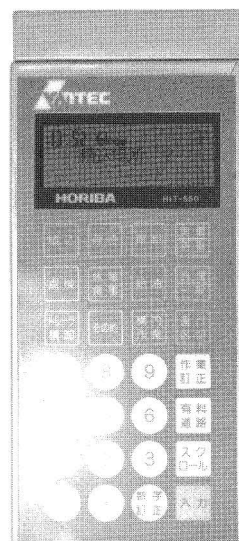
読取装置

車載装置

運行管理システムHIT-500シリーズは、トラック運送業などで日常作成される乗務記録を、手書きにかわり自動的に記録しコンピュータにて処理する装置です。運行記録は車載型端末機に、運行時にいつでも入力することができます。入力された運行データは、帰社後、事務所の読取装置にて運転日報や各種帳票を作成します。本器は、車載装置と読取装置の2つで構成されています。

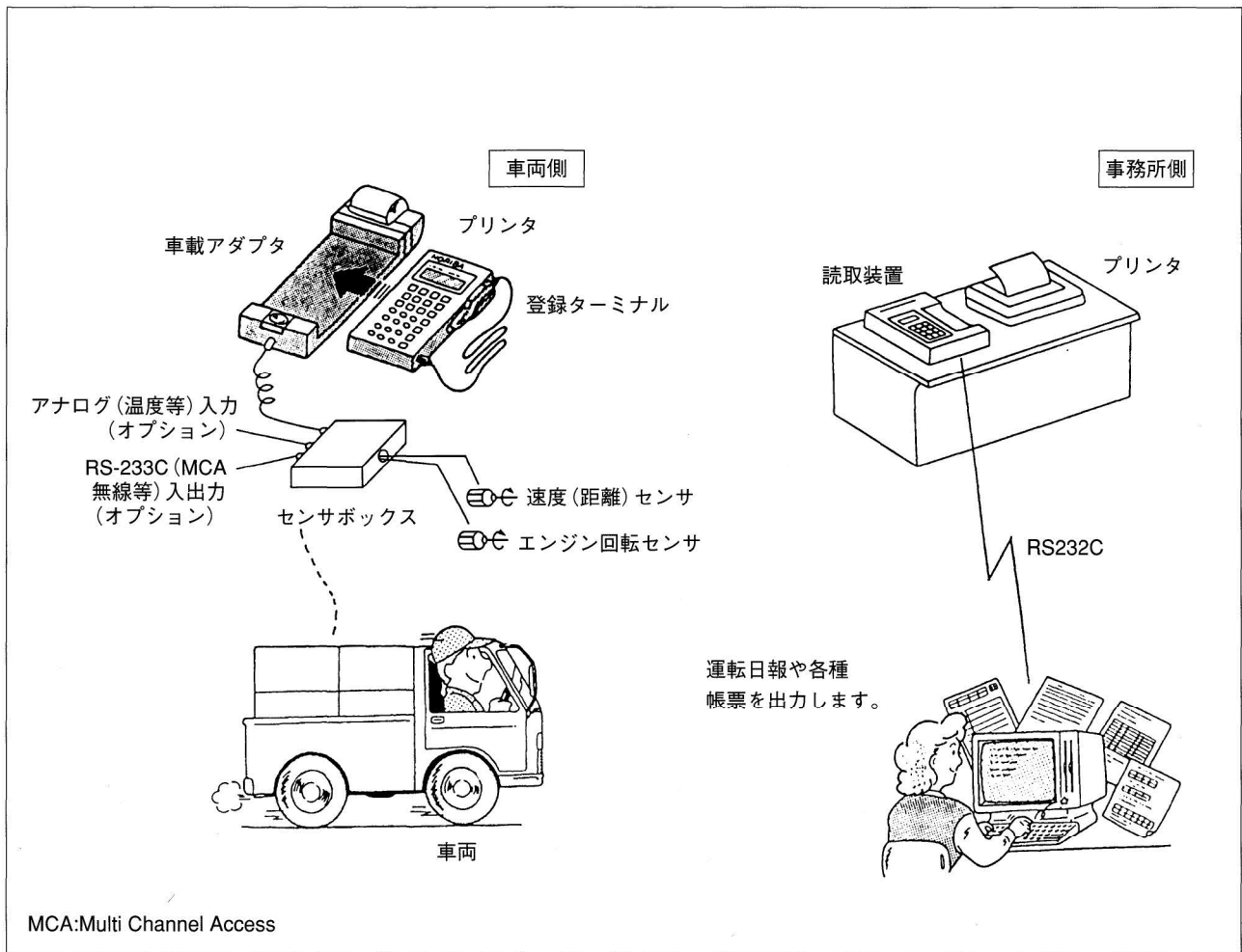
1. 特長

- 速度、エンジン回転数、走行距離、時間および作業内容を自動記録できる。
 - 車両から取り外し操作ができる。
 - バーコードリーダによる荷物管理ができる。
- 具体的な作業メリットとしては、
- ①従来の手作業による運転日報作成業務を自動化し、日報への信頼性が向上する。
 - ②物流情報のデータ化により、集配送情報のリアルタイム化、誤集配の回避など、物流を正確に行える。
 - ③タコグラフ解析を自動化し、労務を軽減できる。
 - ④給与計算が自動化できる。
 - ⑤各種統計資料を自動作成できる。
 - ⑥燃費節減資料として有効。
 - ⑦安全運転の推進に効果的。
 - ⑧運行、物流上の問題点の発見が容易になり、作業改善が図れる。
 - ⑨車両メンテナンスが合理化し、無駄が回避できる。
 - ⑩タイヤ、チューブ費など消耗品費の合理的抑制が図れる。



車載装置タッチパネル(HIT-550)

- ⑪恒常的、突発的な交通渋滞ルートが把握でき、回避が図れる。
- ⑫空車走行などのデータ化により、不採算対策が検討できる。
- ⑬TQCなどの検討データとして役立てられる。
- ⑭顧客(荷主、依頼主など)へのデータサービスに有効。



2. 仕様

■読取装置仕様

表示 16文字2行(5×7ドットマトリクス), 時刻
 メモリ容量 32Kバイト
 オプションとして512Kバイト(メモ리카ード)
 出力 RS232C(コンピュータ接続用)
 セントロニクス(プリンタ接続用)

■車載装置仕様

表示(照明付) 16文字2行(5×7ドットマトリクス), 時刻
 実車/空車 高速道路/一般道路(絵表示)
 メモリ容量 32Kバイト
 寸法/重量 ターミナル 181(L)×81(W)×22(H)mm/300g
 アダプタ 221(L)×81(W)×33(H)mm/300g
 センサボックス 175(L)×100(W)×36(H)mm/1kg
 電源 DC 12/24V 7.2W以下

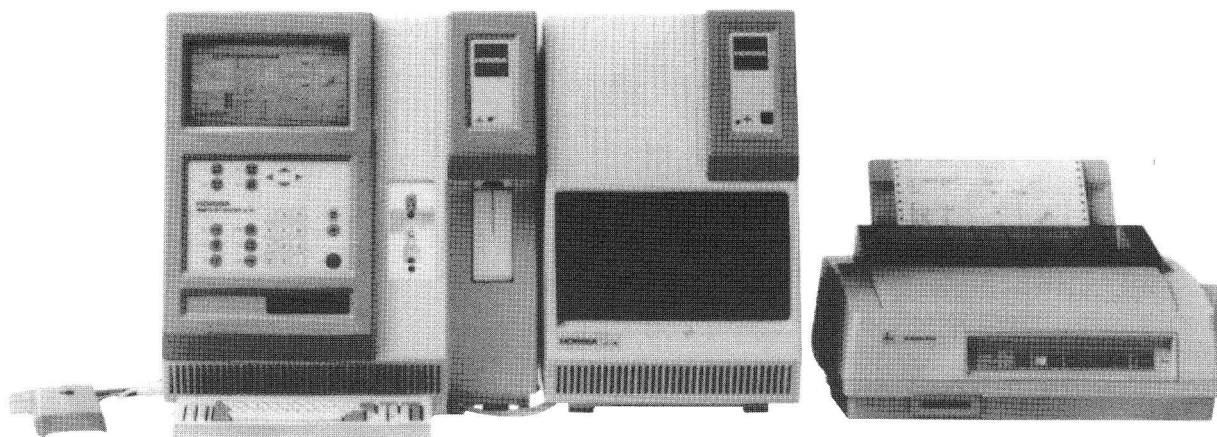
3. 応用例

MCA無線によるデータのリアルタイム処理.

GPS(人工衛星による位置検知システム)を利用し, 現在位置を知らせる. 保冷車などの温度データの処理.

処理方法および管理手法により, 運行管理だけでなく, 運送システム管理を総合的に行える可能性を持っている.

自動血球計数装置 LC-121



自動血球計数装置LC-121は血液中の有形成分である赤血球、白血球、血小板など血球の分類計数と、それに関わる成分の分析を行う装置です。

本装置は臨床検査室などで手作業で行われていることが多い白血球分類の測定を、粒子計測法である電気抵抗方式と染色細胞を光学的に測定する方式とを組み合わせ自動化した小型でコンパクトな装置です。

1. 特長

- 白血球5分類に細胞染色技法を採用。
- キャップピアスモードでは全血150 μ lで白血球5分類を含む22項目測定可能。
- マニュアルモードでは全血25 μ lで18項目測定可能。
- 異常検体には各種フラグメッセージを表示。
- 操作は簡単なディスプレイ対話方式。
- 検体番号はバーコード入力対応。
- RS-232C搭載でホストコンピュータとの接続可能。
- 豊富なプログラムによる精度管理機能搭載。
- 120検体分のデータ記憶およびそれらのフロッピーディスクへの保存が可能。

2. 主な仕様

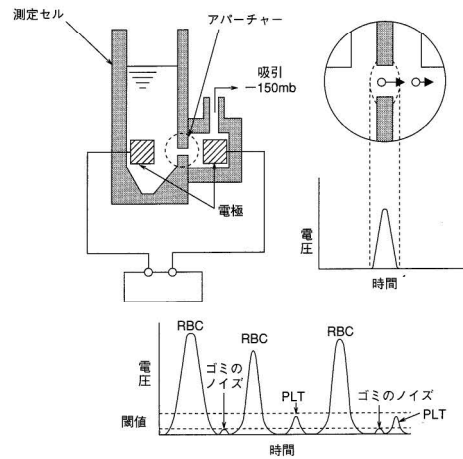
測定方法 白血球(WBC)、赤血球(RBC)および血小板(PLT)計数と粒度分布：電気抵抗法
 ヘモグロビン濃度(Hgb)：シアンメトヘモグロビン法
 白血球5分類：電気抵抗+透過度測定

検体量	マニュアルモード：25 μ l キャップピアスモード：150 μ l
検体処理能力	マニュアルモード：80検体/時間 キャップピアスモード：70検体/時間
測定項目	血球計数：WBC, RBC, Hct(ヘマトクリット値), PLT ヘモグロビン濃度：Hgb
演算項目	白血球分類：LYM%, MON%, NEU%, EOS%, BAS% 赤血球恒数など：MCV(平均赤血球容積), MCH(平均赤血球ヘモグロビン量), MCHC(平均赤血球ヘモグロビン濃度), RDW(赤血球粒度分布幅), MPV(平均血小板容積), PDW(血小板粒度分布幅), Pct(血小板クリット値)

3. 測定原理

血球計数：電気抵抗法

右図に示すように直流電流を流した通常の $100\mu\text{m}$ の細孔(アパーチャー)に、導電性希釈液で希釈した血液を一定速度で通過させると、血球容積に応じた希釈液が排除されるため、電極間の電気抵抗に変化が生じる。この抵抗変化を電圧パルスに変換し、増幅、検出して、パルス数から血球の計数を、パルスの高さから血球の容積を測定する。



白血球5分類：細胞染色技法を用いた光学的測定法および電気抵抗法

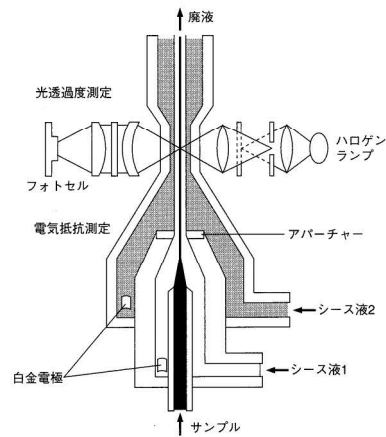
本装置では、次のような2つのチャンネルにより、白血球分類を行う。

- マトリックスチャンネル

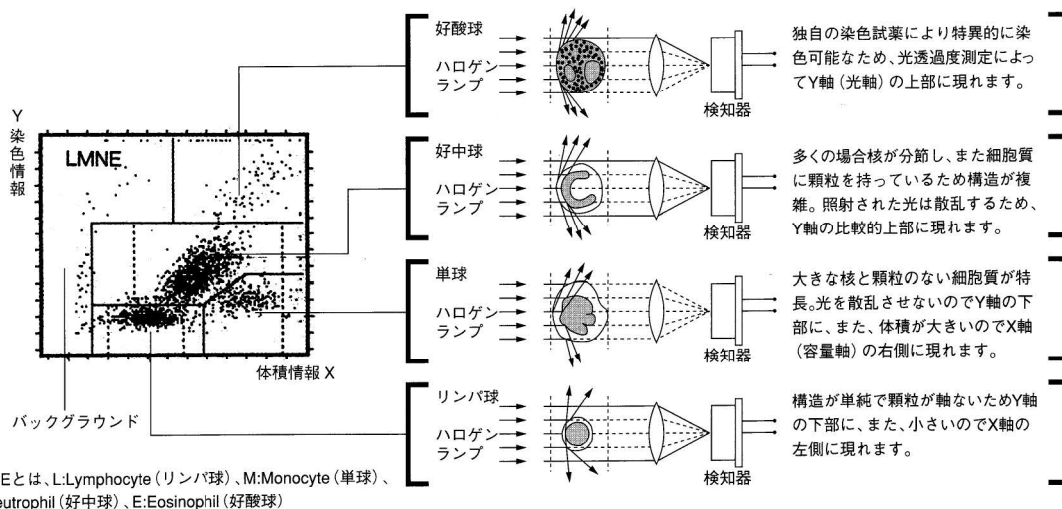
血液を独自の染色試薬と反応させ、電気抵抗測定により白血球の大きさと光透過度測定により染色強度と細胞組織に関する情報を得て、これらを2次元マトリックスとして分類する。

- パンチャンネル

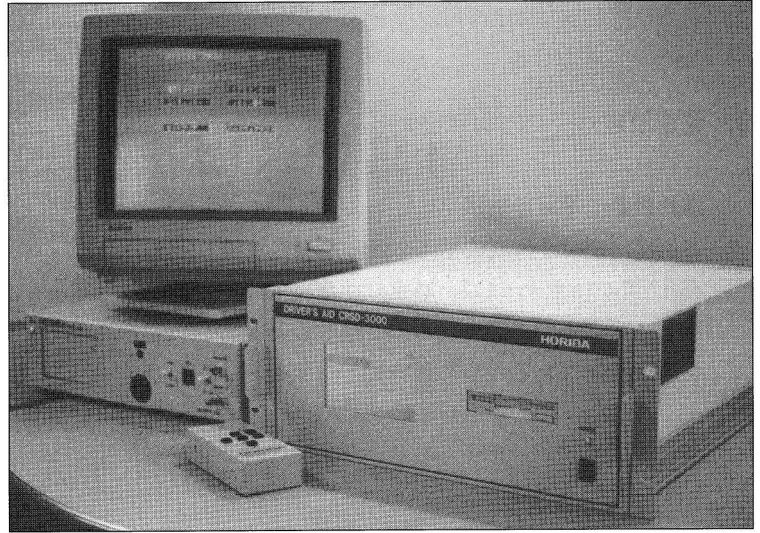
血液に好塩基球を特異的に残す溶血剤を反応させ、残った細胞を電気抵抗により計数する。



白血球5分類の細胞質中の粒度分布状況を表示するLMNEマトリックス



ドライバーズエイド CRSD-3000



ドライバーズエイドCRSD-3000はシャーシダイナモ上で車を運転する時に、走行車の車速パターンを表示する装置です。排気ガステストや路上走行を再現するのに必要な走行パターンをCRT上に表示します。

ドライバーはシャーシダイナモ上でドライバーズエイドの走行パターンを見ながら車を走行させ、法規則で決められた排気ガステストや実際に路上走行で得たデータを再現(シュミレーション)することができます。

1. 特長

①使いやすさ

●タッチパネル

本装置は本体、ドライバーCRT無線リモコンおよびリモコン受信ボックスで構成されている。計測室に設置される本体の操作(例えば車速パターンやシフトパターン選択等)をすべてタッチパネルにすることで、使いやすさが向上した。

●無線リモコン(赤外線式)

設定画面をドライバーCRTに表示し、それをドライバーが無線リモコンにて選択することができる。

●日本語表示

表示内容がメニューを含めて全て日本語。

●ドライバーやオペレータに必要な情報の分離表示

走行中ドライバーとオペレータの必要とする情報がそれぞれ異なるので、本体タッチパネルとドライバーCRTの表示の情報を別々に表示している。

②リプレイ機能

ドライバーやオペレータは走行後、走行結果の確認を行なうため、簡単にCRT上に再現できる。

③設定データの編集機能

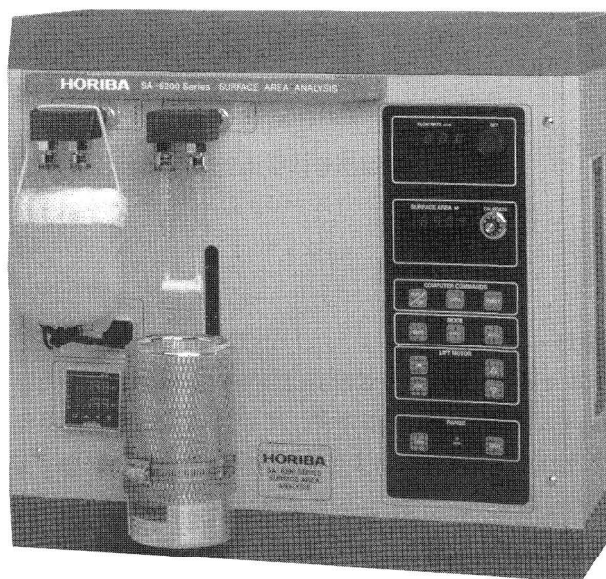
Lotus 1-2-3*を使用してオリジナルの車速パターンやシフトパターンのデータを作成できる。

2. 主な仕様

標準走行モード	10,11,10.15モード(日本規制)
(4輪)	ECE15.04,15.05モード(欧州規制)
法規制モード	LA4モード, ハイウェイ, ニューヨークモード(アメリカ規制)
カスタムモード	
サンプリングレート	100msec
スクロールレート	10sec/1画面 20sec/1画面選択
ダイナモ車速入力	パルス/アナログ選択
液晶CRT	タッチパネル付きモノクロ液晶CRT
	サイズ168(幅)×110(高さ)mm
アナログ出力	車速パターンと実車速の2ch.出力
ホストI/F	RS-232C
ドライバCRT	15インチカラーCRT
リモコン	赤外式

*Lotus 1-2-3はロータス(株)の登録商標です。

表面積計 SA-6200シリーズ



表面積計SA-6200シリーズは、窒素ガスの粉体表面への吸着量から粉体の表面積を測定する装置です。

機能性材料の1つとしての触媒や吸着剤などは、その材料の多孔性や表面活性などの特性が利用されています。粉体の表面積も粒子径データなどと照合することにより、その材料の表面機能を有効に利用する上で極めて重要な情報を提供します。

本装置は、連続流動式(BET法)を採用しており、操作を自動化することでオペレータを拘束せず、またスピーディな測定が行えます。

1. 特長

- 連続流動式により、短い測定時間で簡単に表面積が測定できる。(3~8分/3検体(SA-6203))
- 自動運転ができるため、測定中にオペレータが拘束されない。(試料セット後「RUN」を押した後は、測定終了まで操作不要。)
- ゼロ調整が測定毎に自動化されている(SA-6200を除く)ため、室温変化等による検出器のゼロ点変化の影響を受けず、信頼性の高い測定ができる。
- 校正バルブを内蔵しており、校正ガス(N₂ガス)の注入および測定が自動でおこなえる。
(校正バルブがない場合には、オペレータがシリンジでN₂ガスを配管途中に注入する必要がある)
- RS-232C 1/F内蔵により、測定データをパソコン等へ転送できる。(SA-6200を除く)
- 前処理用脱ガス部を内蔵しているため、別途、前処理装置を用意する必要がない。(SA-6203を除く)
- 小型軽量のため、大きな設置場所を必要としない。

2. 主な仕様

お客様の使用状況に合わせて、下表のように4機種およびオプションを用意している。

形 式	SA-6200	SA-6201	SA-6202	SA-6203
方 式	連続流動式(B.E.T.法)			
測 定 点	1点(多点測定も可能)			
測 定 範 囲	0.10~2000m ² /g			
再 現 性	0.5%以下			
測 定 時 間	3~8分/3検体(SA-6203)			
検 体 数	1	1	2	3
自 動 化	マニュアル	自動測定/自動ゼロ調整		
デ ー タ 通 信	RS-232C			
試料脱ガス用ヒーター	1			-

3. 応用分野

セメント、触媒、セラミックス、薬品、化粧品、顔料、肥料、金属、イオン交換樹脂、活性炭、粉末食品などの工程管理、品質管理、研究開発などに利用できる。

弊社では、粒度分布計(LAシリーズ、CAPAシリーズ)および粒子解析機能を備えたエネルギー分散形X線分析計(EMAX-5770XP)を販売している。これらの分析計と組合わせて使用することにより、表面機能性物質に対して総合的な解析データ情報を提供することが可能。



コンバータ

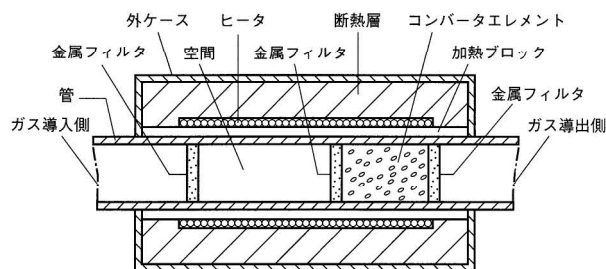
【登録番号】 実用新案登録1929003号

【考案者】 今木隆雄，網本宏之，岡山順二

【分野・目的】

本考案は、NO_x分析装置におけるNO₂をNOに、またはNOをNO₂に変換するNO_xコンバータや、CO分析装置におけるCOをCO₂に変換するコンバータ等の構造に関するものである。ここで、かかる変換を生じさせるためには、当該ユニットに導入されるガスを一定温度に加熱する必要がある。

本考案は、上記コンバータユニットにおけるガスの温度上昇を極めて簡単に行い、ガス変換効率が高く、しかも、軽量かつコンパクトで安価なコンバータを提供することを目的とする。

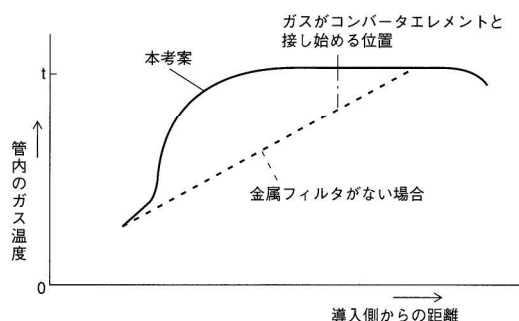


【概要】

本考案は、管内にコンバータエレメントを充填し、その上流側に一定の空間を隔てて伝熱効果の高い発泡メタルまたは金属メッシュを多層状にした金属フィルタを設けるとともに、当該管の外側にこれら全体を加熱するヒータを設けたことを特長とする。この発泡メタル等および一定の空間の存在という極めて簡単な構成により、ガスの変換に必要な温度上昇を得ることができる。

【効果】

ガスの温度上昇のための余熱空間の必要性から管が長くなり全体が大型であったが、本案によりコンパクト化が可能となる。コンバータエレメント前後のフィルタの前段に更にフィルタが追加されることになり、清浄化が向上し、フィルタ交換が容易となる。金属フィルタの使用によりガスの清浄化のみならず、NO₂等の吸着防止及び余熱の均一化を図ることができる。



イオン電極法を用いた微量サンプルの測定方法

【登録番号】 特許第1683200号

【考案者】 白井誠次, 河野猛

【分野・目的】

本発明はイオン電極法を用いた微量のサンプルの測定方法に関する。

イオン電極法による希釈式電解質分析装置において血清を測定する場合、血清は少なくとも $200\mu\text{l}$ の液量が必要である。しかし、乳幼児患者の場合、これだけの血清を得ることが困難で、通常 $50\mu\text{l}$ 程度しか得ることができない。そのため、あえて血清を測定しようとするなら、微量の血清を水溶液で希釈して測定必要量まで液量を増やさなければならない。しかし、このように微量の血清を希釈すると、血清中の電解質(Na^+ , K^+ , Cl^- 等)の濃度が下がるため、校正用基準液との濃度差が大きくなり、その結果応答速度が遅くなり、またキャリオーバーが大きく、安定した正しい電位が得られないという欠点を生じる。この場合、微量血清を測定必要量まで希釈した後の電解質濃度に対応した校正液を新たに調整すれば、上記の欠点は解消できるが、それでは大人の血清を測定する場合の校正用基準液と合わせて二種類の校正液が必要で取り扱いに不便である。従って、なるべく現行の校正用基準液だけを用いて微量血清をも安定して測定できることが望まれる。

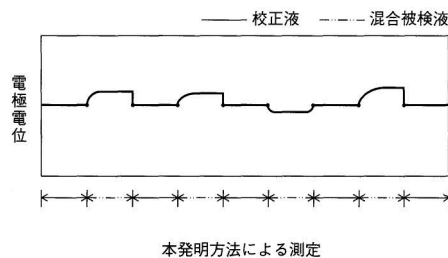
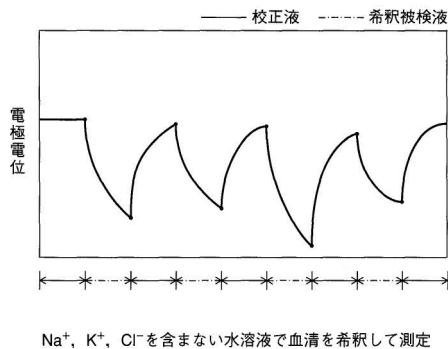
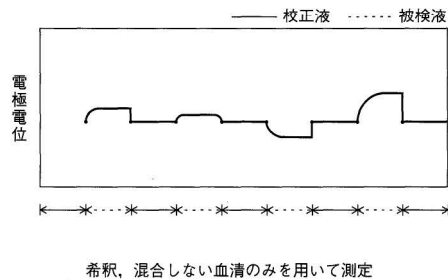
本発明はこのような点にあって、微量なサンプルであってもその濃度を著しく下げることなく、それでいて測定に必要な量を確保することができ、従って、現行の校正用基準液とあまり濃度差のない状態で測定できる新規方法を提供するものである。

【概要】

本発明は、微量の血清に校正用基準液を追加して液量を測定必要量まで増やしてから、測定を行なうようにしたことを特長とするイオン電極法を用いた微量のサンプルの測定方法である。

【効果】

校正時と測定時との間で濃度差がほとんどなく、従って電極の応答遅れがなく、キャリオーバーもなくなり、また直線性のある濃度領域で測定が可能となり安定した正しい測定が実施できる。



社外技術発表リスト

▶ 口頭発表

1994年1月～1994年6月

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
Multiplicity and Lattice Relaxation of DX Ceter Studied by Electron emission spectra	1) K.TAKARABE 1) N.SHIRASE 1) S.MINOMURA 2) H.KATO 2) Y.WATANABE K.MATSUDA	12th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium (ホテル富士見ハイツ)	1993年7月14-16日
A Scanning X-ray Analytical Microscope for High-precision Element Analysis	Y.HOSOKAWA K.KASHIWARA G. SETOU S.OOZAWA H.KAWAHARA 3) H.NAKAZAWA 3) S.SHIMOMURA	'94 Pittsburgh Conf. (Chicago,U.S.A)	1994年2月28日
牛骨内部における音波の伝搬特性－海綿骨中の伝搬波形の観測－	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6年度春季研究発表会 (千葉工業大学)	1994年3月23日
酸性雨の草の根計測ネットワーク	永井 博	日本化学会第67春季年会 (青山学院大学)	1994年3月31日
Realtime Exhaust Emission Analysis for Vehicle Utilizing FTIR	K.ISHIDA Y.YAMAGISHI M.ADACHI	Intern. Soc. on Optics Within Life Sciences (OWLS) III (早稲田大学)	1994年4月12日
レーザ回折/散乱式粒度分布計LA-910と新表面積計	湯原 義公	最新科学機器展 (名古屋市中小企業振興会館)	1994年4月21日
SEM-EDX最新機能とその応用例	吉良 昭道	最新科学機器展 (名古屋市中小企業振興会館)	1994年4月22日
EDXによる内部方向残留応力の非破壊計測法の検討	細川 好則 大澤 澄人 5) 大谷清兵衛 5) 阪野 明 6) 三好 良夫	第74回日本材料学会 破壊力学部門委員会 (内田洋行大阪支店)	1994年5月12日
エネルギー分散形蛍光X線分析装置	吉良 昭道	九州科学機器展 (博多スターレーン)	1994年5月20日
エネルギー分散型XMAによる超清浄化技術の為の微粒子トータル評価システム	吉光 克弘 村瀬 潤 坂東 篤 大堀 謙一 池田 昌彦	平成6年度日本分光学会春季講演会 (東京医科大学)	1994年5月20日
蛍光X線による有機物中の元素分析	大石 誠 石井 啓子 千代 光彦 大浦 俊彦 池田 昌彦	平成6年度日本分光学会春季講演会 (東京医科大学)	1994年5月20-21日
脱脂洗浄後の残留油分の評価に適した油分濃度計の紹介 新製品油分濃度計 OCMA-300	鈴木理一郎	'94JEMIMA関西計測プラザ (大阪OMM)	1994年6月8日
環境大気自動計測器の現状と応用	青木 剛	'94JEMIMA関西計測プラザ (大阪OMM)	1994年6月8日
レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-910による各種試料の測定技術	中山かおる 大石 誠 湯原 義公 大浦 俊彦 池田 昌彦	第55回分析化学討論会 (富山大学)	1994年6月11-13日

注 1) 岡山理科大学 2) 関西学院大学 3) 無機材質研究所 4) 同志社大学 5) トヨタ自動車 6) 大阪大学

▶ 文書発表

1994年1月～1994年6月

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名
Structure of Reacting and Nonreacting, Nonswirling, Air-Assisted Sprays, PARTI: Gas-phase properties	1) V.G.MCDONELL M.ADACHI 1) G.S.SAMUELSEN	Atomization and Sprays 3, 389-410, 1993
Structure of Reacting and Nonreacting, Nonswirling, Air-Assisted Sprays, PARTIII: Drop Behavior	1) V.G.MCDONELL M.ADACHI 1) G.S.SAMUELSEN	Atomization and Sprays 3, 411-436, 1993
環境計測機器の現状	三笠 元	レーザ技術研究会報 88, 65-71, 1994, 1月
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, 246-250, 1994
Characteristics of Electron Trap Induced in n Inp by Hydrogen Plasma Exposure	4) T.SUGINO 4) H.NINOMIYA K.MATSUDA 4) J.SHIRAFUJI	Jpn.J.Appl.Phys. Part2 33, 3A, L267-270, 1994
Electron Traps in AlInAs Treated with O ₂ Plasma	4) I.YAMAMURA K.MATSUDA 4) T.SUGINO 4) J.SHIRAFUJI	Tech.Rep.Osaka Univ. 44, 35-41, 1994
燃焼-赤外線吸収法による炭素・硫黄の微量分析	伴 弘一	まてりあ 33, 4, 391-393, 1994
FTIR法による自動車排気ガスの計測 - 応答性の改善とダイレクト測定 -	井上 香 山岸 豊 足立 正之	自動車技術会学術講演会前刷集 943, 121-124, 1994, 5月
Calibration Method for Determination of Nitrogen Content in Steel by Thermo-conductimetry after Fusion in the Current of an Inert Gas	5) A.ONO 5) Y.HAYAKAWA 5) K.UEKI J.OKAYAMA K.BAN	Analytical Science 10, Jun., 393-398, 1994
日本粉体工業技術協会編集『微粒子工学-分散の基礎と応用-』	鈴木 哲也	項目分担執筆 1994年6月25日, 朝倉書店刊

注 1) Univ.of California Irvine 2) 日本酸素 3) 東北大学 4) 大阪大学 5) 新日本製鉄

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
	焦電形赤外線センサ	松本浩一・岡本一隆
	ニューマチック赤外検出器	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ェアへの取り組み	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		

Readout	No. 8	特集 ●電気化学法ではかる
□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
□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
●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
●特集論文	堀場の電気化学分析装置	大川浩美
	コードレスpHメータ F-20シリーズ -pHではかる-	森 健
	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・隅田晋一
	工業器計へのイオン電極の応用 -イオンではかる-	足利一彦
	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
	ジルコニア式酸素計 -固体電解質ではかる-	衣斐寛之
□特別寄稿	New Trends in Solid State Physics	Rudolf Herrmann
◇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”	
●一般論文	卓上型X線分析顕微鏡	細川好則
	乾式粒度分布測定装置(LA-910, DPF)	湯原義公
◆施設紹介	テクニカルプラザ -次世代への分析交流センター-	横山政昭
◇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
◇知有権メモ		
◇社外技術発表リスト(1993年5月~1993年12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。

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.9

1994年8月31日発行

編集・発行人 石田 耕三

発行所 株式会社 堀場製作所

〒601 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

電話 (075)313-8121

印刷・製本 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