

ISSN 0915-9916

Readout

HORIBA Technical Reports

特集

量から質へ 環境分析

March 1995 ■ No.10



HORIBA

○誌名について

誌名“Recidout”（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)
陽を求めて細く伸びる木々。
褪色の樹林はモノクローム。

-
- 巻頭言 量から質への発展を 大浦政弘 ——— 3
- 特別寄稿 環境の質を求めて —有害物質のリスクと微量計測— 森田 昌敏 ——— 5
Tunable Diode Laser Spectroscopy
-a High Resolution Analysing Technology for Pollutant Trace Gases
Karin Herrmann ——— 10
-
- 特集論文 掘場の環境用計測装置への取り組み 宇野 敏彦 ——— 21
乾式法による大気汚染監視システム 米田 有利 ——— 27
紫外線酸化分解法を用いた全窒素、全りん測定装置
福嶋 良助・平田 秀一 ——— 33
ポータブル型自動車排ガス測定器 MEXA-Jシリーズ
日下 竹史・小島 建之助 ——— 41
船舶用排ガス分析計 EXSA-240 福島 宏和 ——— 47
油分濃度計 OCMA-300 藤井 洋・川本 隆司 ——— 53
高精度・高感度硫黄分析計 SLFA-1800H 長尾 俊治 ——— 59
-
- 特別寄稿 Instrumentation Needs in Environmental Monitoring
Adrian Demayo ——— 64
Luftreinhaltung in Deutschland am Beispiel Berlins
Hans-Jürgen Abraham ——— 68
-
- 特集論文 米国における有害大気汚染物質の規制と分析の動向
志賀 哲雄 ——— 79
-
- ◇トピックス 市民参加型ハイテク教室 不思議大発見展を検証する ——— 87
-
- 一般論文 微量炭素・硫黄分析装置 EMIA-800シリーズ
谷本 正博 ——— 93
近赤外線吸収法を用いた半導体洗浄プロセス用薬液濃度モニタ CS-200シリーズ
井上 克・横山 一成 ——— 99
-
- ◇知有権メモ ——— 106
◇社外技術発表リスト ——— 108
-

□Foreword	Transition from Quantity to Quality Masahiro OURA ——— 3
□Guest Forum	Environmental Quality —Risk Assessment and Chemical Measurement— Masatoshi MORITA ——— 5 Tunable Diode Laser Spectroscopy —a High Resolution Analysing Technology for Pollutant Trace Gases— Karin Herrmann — 10
●Feature Articles	HORIBA's Commitment to Environmental Measuring Systems Toshihiko UNO ——— 21 Air Pollution Monitoring System Using the Physical (Dry) Method AP-360 Series Aritoshi YONEDA ——— 27 Total Nitrogen Monitor and Total Phosphorous Monitor Ryousuke FUKUSHIMA, Syuichi HIRATA ——— 33 Portable Gas Analyzer for Automotive Emission MEXA-J Series Takashi KUSAKA, Kennosuke KOJIMA ——— 41 Portable NO _x /O ₂ Analyzer for Measuring Exhaust Gas from Marine Engines EXSA-240 Hirokazu FUKUSHIMA ——— 47 Oil Content Analyzer OCMA-300 Hiroshi FUJII, Ryuji KAWAMOTO ——— 53 Highly Precise, Highly Sensitive Sulfur-in-oil Analyzer SLFA-1800H Shunji NAGAO ——— 59
□Guest Forum	Instrumentation Needs In Environmental Monitoring Adrian Demayo ——— 64 Luftreinhaltung in Deutschland am Beispiel Berlins Hans-Jürgen Abraham ——— 68
●Feature Articles	National Emission Inventory for Hazardous Air Pollutants and Their Analysis Tetsuo SHIGA ——— 79
◇Topics	Citizen Participation High-tech Course "Analyzing" the Mysterious Inventions Show ——— 87
●Selected Topics	Trace Carbon/Sulfur Analyzer EMIA-800 Series Masahiro TANIMOTO ——— 93 CS-200 Series Concentration Monitor Utilizing NIR Absorption Method for Measuring SC-1 in Semiconductor cleaning Masaru INOUE, Issei YOKOYAMA ——— 99
◇Patents	——— 106
◇Technical Reports List	——— 108

かつて、分析の主要課題は“分散”で、光や電子の分散技術が競われ、これを基本とした分析機器が飛躍的に進歩した。これが機器分析のはしりと言えよう。次に、“クロマト技術”がクローズアップされた。この技術は、サンプルが気体にしろ液体にしろ、分析の基本が物質の分離にあるという点で、分散技術とともに機器分析のハードの主体として拡大してきた。

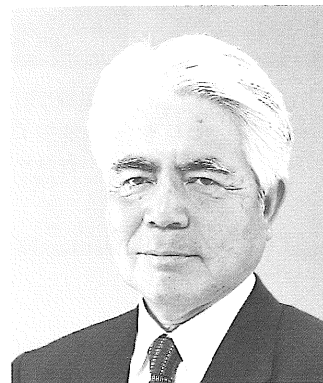
しかし、近年、分析機器の主要な課題はハード単体から総合システムに移りつつある。いつか、“CAC(Computer Aided Chemistry)”という言葉が合言葉のように使われたが、当時はまだ総合システムというより、個々のハードから得られるデータを素早く処理する程度であった。その後、分析プロセス全体を把握することがより重要で、中でも、試料の採取と前処理こそが分析の妥当性を左右するものであることが指摘された。そこで、これら採取系や前処理系を機械化して、分析精度や再現性の向上を求める試みがなされてきた。一方、複合化による分析感度の向上も一つの大きな流れで、目的に合わせてハードを組み合わせる技術にも多くの進歩があった。

このように、分析機器メーカーの過去の主な課題が機器本体の技術開発にあったのに対し、今や、分析プロセス全体を含めた総合システムがその中心となりつつある。つまり、試料の採取点の適否から始まり、試料と適当な相互作用を示す分析ハードの選択、多様なデータ処理、さらに分析結果の解析まで、総合システムの構築が必要となっている。このためには、分析の対象と目的をしっかりと把握しておくことが必須条件となる。

従来、この部分は分析機器を使う側にあった。しかし、これからは機器メーカー自身が分析そのものに踏み込むことが必要となる。つまり、分析機器メーカーは、単なるハードの提供者ではなく、問題解決型の集積システムの提供を求められているのである。

今日、ハード造りを取り巻く環境は非常に厳しくなっている。これまで日本の産業界が通ってきた道「ハードの量の拡大」による展開が困難になりつつあり、今後は「ソフトの領域の発展」が必須となる。たとえば、これからの社会を引っ張っていくといわれているマルチ・メディアにしても、ハードはいくらでも造ることはできるが、それに乗せる情報（ソフト）が貧困な我々日本の社会では、マルチメディアが大きな柱とはなり得ないのではないかという危惧がある。我々の分析機器の領域でも同じような状況で、一般的にソフトは貧弱で、問題解決型の集積システムの提供にはソフトの拡大が急務となっている。

分析機器の応用分野の中で、大きく伸びようとしているものの一つに環境分析がある。ここでも、その手法は大きく変わろうとしている。



代表取締役副会長
理学博士

大浦 政弘

Masahiro OURA, Dr.Sci.
Vice chairman

最近、発表された新しい有害化学物質としては、まず第一段階として175種類が取り上げられている。それらは個々の物質を対象とするもので、当然、極微量を取り扱うことになり、既存の測定技術の限界を越えるものもある。一方、ダイオキシンへの対応の遅れが指摘されており、有害化学物質に対する規制が早まるものと思われる。有害化学物質の分析には、サンプリング技術や濃縮技術など、ソフト面の開発を含めた総合システムの開発が今後の大きな課題の一つである。

これまで我々分析機器メーカーは、古典的な環境汚染物質に関しては、相当に高いレベルで対応してきた。しかし、有害化学物質には新たな対応が必要になろう。

日本の分析機器メーカーの基礎技術面での立ち遅れの原因の一つは、量の確保を求めるあまり質への発展を評価してこなかったためではないだろうか。

未来の発展のために問題解決型の総合システムの提供、つまり、我々自身が分析そのものに踏み込むことが、『量から質への発展』につながるものと考えている。

環境の質を求めて

—有害物質のリスクと微量計測—

Environmental Quality

— Risk Assessment and Chemical Measurement —



国立環境研究所化学環境部長
工学博士

森田 昌敏

Masatoshi MORITA, Dr.Eng.

1. 時代的背景

第二次世界大戦後の食糧増産、そしてその後の工業復興と高度成長により派生した環境汚染問題は、1970年頃にいわゆる公害という社会問題としてピークを迎えた。この時期に大気汚染防止法、水質汚濁防止法が制定され、その応急的対応により危機的な状況は寛解した。

一方、環境汚染により何らかの影響をうけている人の状況は、水に浮かぶ氷にたとえられよう。水面上に浮かぶ氷の部分は、汚染による重大中毒と明確に判断できる人々であり、全体の一部にすぎない。水面下にはそれよりずっと多数の人口集団があり、ここには軽い中毒者、あるいはその個々人について因果関係を明確にすることが必ずしも容易でない人々がいる。有害な化学物質を少量づつ長期に摂取したようなケースは、後者のような影響が発現することが多い。このような水面下の悪影響を防止することが今日の課題である。

家庭におけるミネラルウォーター使用の急増、浄水器の普及の急増を見ると、環境のより高い質が求められる時代にはいったといえよう。

2. 有害物質のリスクとは

すべての物質は何らかの毒性を人体や環境中の生物に与えるものである。それが有害と認識されるためには、次の事柄が必要である。

- ①有害性を示すに十分な量の物質を摂取、吸入あるいは接触すること
- ②発生する悪影響の頻度が十分に高いこと

許容摂取量という考え方があがる。これは有害物質を1日あたり何グラムまで摂取しても安全とみなしうるかという判断である。従来より行われてきたこの方法は、動物実験での無作用量(毒性等が全く観察されない投与量)をもとに算出される。

これに対して、最近になって、発ガン性物質に対しては実質安全量(VSD)という考え方が採用されるようになってきている。これは発ガン性にはしきい値(無作用量)がなく、投与量の低下と共に作用は弱まり、0に近づくという前提にたっている。ここでは、有害性は危険の確率として示され、それを受認できるレベルを選択することとなる。発ガン確率 10^6 (人口百万人あたり一人のガンの発生率)が提案されるが、実行上 10^5 レベルで許容基準を考えることも多い。多くの発ガン性物質の場合、ADIとVSD(10^5)との間には1ケタの差があり、VSDの方が厳しい数字となる。

農薬をはじめとする多種多様の化学物質が利用され、それを含む食料品等が国境を越えて動き、ゴミ焼却炉やリサイクル過程で非意図的に化学物質が発生し環境に

〈略歴〉

1967年：東京大学理学部化学科卒業
1972年：同大学博士課程終了(工学博士)
1972年：東京都立衛生研究所 研究員
77～78年：海外(北米研修)
1978年：国立公害研究所計測技術部生体化学計測研究室 主任研究員
1989年：国立公害研究所計測技術部 部長
1990年：国立環境研究所化学環境部 部長

〈併任〉

1980年～：東京大学医学部講師(衛生学)
1986年～：徳島大学薬学部講師
1989年：中央公害対策審議会 専門委員

〈学協会など〉

1988年～：IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) Commission V2 member
International Journal of Environmental Analytical Chemistry Regional Editor

〈専門〉

分析化学、環境化学、毒性学

〈趣味〉

囲碁

放出されている現状においては、このような汚染物質の個々の環境中濃度をできるだけ低くおさえることが安全性を確保する上で重要となってくる。そして、そのために微量計測が重要となっている。

3. 重金属等の元素の分析法

重金属などの微量元素の測定において、過去25年の間によく用いられてきた方法は、比色法、原子吸光法、原子発光法、中性子放射化分析法、ポーラログラフ法、質量分析法などである。分子の吸収スペクトルを利用する比色法は今なお公定法の一部に生き残っているが、他の手法に比較して感度が悪い。一方で蛍光スペクトル分析法は高感度、高選択的であるので、微量元素の分析法としてなお発展の余地がある。原子吸光法はフレーム型とフレームレス型があり、両者の併用により広い範囲をカバーすることができる。多元素同時ではなく一元素ずつの分析であるが、オートサンプラーを接続することにより分析処理時間は短く、相当に多量のサンプルをこなすことも可能である。原子発光法は、今後の発展が待たれる。

多元素同時分析は他の元素の組成についても同時に情報が得られるので大変役立つことが多い。XRF(エネルギー分散型)、PIXE(荷電粒子蛍光X線分析)、ICP発光分析、ICP質量分析、放射化分析等が用いられる。

XRFは、定性的に土壌試料や生物試料を観察するためには極めて便利である。また非破壊であるため、生きた生物をそのまま測定にかけることも可能である。励起源として、陽子などの荷電粒子を用いるPIXEは、感度面で有利である。放射化分析法は非常に高感度であり、依然として重要な方法である。

ICP発光分析法は環境試料の分析への応用が急速に行われている分析法である。ICP質量分析法はICP発光分析法よりも感度がよく、溶液濃度でpptのオーダーの検出が可能である。また多くの元素について余り感度が変わらずに高く、かつ定性機能が極めて高い。環境分析の公定法として、ICP発光法、及びICP質量分析法が組み込まれてきており、急速に普及するであろう。

重金属類の分析と関連して重要な点は、重金属類の毒性はその化学形態と密接な関係があるという点である。例えば無機水銀とメチル水銀、3価クロムと6価クロムなどはそれぞれ毒性を全く異にしており、これらを区別して分析する手法を発展させなければならない。これらを区別することをスペシエーション(Speciation)とかキャラクターゼーション(Characterization)とか呼んでいる。

このような手法として発達してきているのは、前述の元素分析法とクロマトグラフを結合した手法である。例えば、ヒ素のスペシエーションに応用した高速液体クロマトグラフィ-ICP質量分析法がある。ヒ素は有害元素として悪名高いが、海産

生物—海草，エビ，カニ，貝，魚などに高濃度で濃縮蓄積されている。これらを我々は毎日食用としている訳であるが，中毒しない。その理由として，食用海産物中のヒ素は無毒化された化学形態のヒ素ではないかということが考えられる。実際いろいろな海産動物を分析してみると，主とした化学形態はアルセノベタインと呼ばれる化合物であり，有毒な亜ヒ酸やヒ酸は検出されない。このようなスペシエーションの技術は，今後多くの重金属分析に広げていかなければならないであろう。

4. 有機化合物の分析

多くの微量有機化合物の分析に中心的役割を果たしてきたのは，ガスクロマトグラフであった。各種の検出器が発達し(表1)，ガスクロマトグラフの分析を選択的，かつ高感度なものとしてきた。また質量分析を用いることにより，同定がほぼ完全な形で行えるようになったことも大きい。また，各種のガスクロマトグラフ検出器群に加えて，ガスクロマトグラフ自体が，パックドカラムからキャピラリーカラムに移り，分離能が飛躍的に向上し，環境分析のように複雑な混合物の分析において極めて有利となっている。

検出器	感度	選択性	対象物質の例
電気伝導度	10 ⁹ g	なし	汎用
水素炎イオン化(FI)	10 ⁹ g	なし	〃
電気伝導度(ECD)	10 ⁹ g	ハロゲン、硫黄、リン	有機塩素化合物、有機硫黄、有機リン化合物
クーロメトリー(CD)	10 ⁹ g	ハロゲン	有機塩素化合物など
電子捕獲(ECD)	10 ¹⁰ g	多ハロゲン物質	有機塩素化合物など
蛍光分光(FPD)	10 ¹⁰ g	リン、硫黄、スズ	有機リン、有機硫黄、有機スズなど
アルカリイオン化	10 ⁹ g	窒素、リンなど	窒素化合物
表化イオン化(SID)	10 ¹⁰ g	三級アミンなど	三級アミン
マイクロ波プラズマ発光(MED)	10 ¹¹ g	多数の元素	有機金属、有機リン等、汎用
光イオン化(PID)	10 ¹⁰ g	高い	ハロゲン化合物など
質量分析計(MS)	10 ¹³ g	高い	汎用

表1 ガスクロマトグラフのいろいろな検出器と，感度，選択性及び対象物質

有機塩素化合物の分析については，電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフの発明に負うところが大きい。放射線源を有する電子捕獲検出器 (Electron Capture Detector : ECD) は，極めて高感度であり，最近のチャンピオン記録では，ある種のヨウ素化合物に対しアトグラム単位 (10⁻¹⁸g) の検出下限を得ている。Hall検出器のような電気伝導度検出器の利用も広がるものと思われる。電気伝導度検出は非放射性

であるというメリットも大きい。

水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector: FID)や熱電導度検出器(Thermal Conductivity Detector: TCD)は、それぞれ感度面での向上が見られているが、環境分析のような複雑な対象物に対しては、選択性が重要であり、その利用は限定される。水素炎の中での発光(分子発光)を検出する炎光検出器(Flame Photometric Detector: FPD)は、有機リン化合物、有機イオウ化合物に広く用いられてきた。同じく炎を利用するアルカリイオン化検出器は、窒素やリンに対し選択性があり、感度もまずまずである。表面イオン化検出器(Surface Ionization Detector: SID)は、三級アミンのような特別な化合物に対して高い選択性がある。マイクロ波プラズマ発光検出器(MID)は、有機金属化合物に高い選択性と感度をもつとされる。

ガスクロマトグラフの発展と共に、質量分析計の発達は著しいものがある。また高分解能測定が可能となり、高分解能選択イオン検出法により、選択性の向上も著しい。ガスクロマトグラフ質量分析計の発展によって可能となった分析の例として、ダイオキシンの分析があげられる。米国環境保護庁(EPA)は、ダイオキシン(2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-P-ダイオキシン)の環境水基準として0.0131ppq (pg/L)を提案している。この濃度の分析は、現在の超微量分析の最高水準をもって可能である。ダイオキシン分析に用いられた高分解能選択イオン検出法やタンデム質量分析法が今後の発展方向となりそうである。ガスクロマトグラフ検出器としてのFT-IRの利用は徐々に進みつつあるが、普及はこれからである。

有機化合物分析の研究のもう一つの方向は、従来分析が困難であった極性化合物、蒸気圧の低い化合物の分析に向っている。主として高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いるものであるが、選択性をもたせるための技法——例えば蛍光ラベル化、あるいは質量分析計(MS)——の接続が追求されている。LC-MSについては若干の成果が得られつつあるが、イオン化に難点があって必ずしも汎用性が確立していないが、有害化学物質の新領域を開拓する上で、今後の発展が待たれる。

5. サンプリングとその問題点

環境計測値の意味を決定づける大きな要因としてサンプリングがある。その後の分析が正確に行われたとしても、適正なサンプリングがなければ、環境の評価は正しいものとはならない。大気を例にとるならば、大気中の汚染物質の濃度は、風などの影響をうけやすく変動をうけやすい。このため時間的に密度の高い測定、あるいは時間積分値的な測定が必要である。計測はそのような考えに基づいて測定され、1時間平均値のような値で自動測定されている。

大気中の未規制物質についても、このような手法をとることは原理的に可能であ

る。例えば、大気中の成分を適当な方法でトラップし(例えば1時間吸引サンプリングで吸着剤上にトラップ)、脱着したのちGC/MSで分離定量を行う。

大気中のトリクレン、パークレン等の、発ガン性の疑いのある物質の場合、瞬間値以上に全暴露量が問題であり、したがって、NO_x、SO_x等と同じような1時間値のような測定値が好ましい。このための自動モニタリング法は、すでにフロンのモニタリングや有機塩素系化合物のモニタリング法として一部に利用されている。

また一方で物質によってはあらかじめ分離精製しなければ、あるいはそれと併せて高倍率の濃縮をかけなければ分析機器による測定が不可能の場合もある。このような例としてアルデヒド類やダイオキシンがあげられよう。

また、現場で測定する方法も重要であり、その一部は実用化されている。例えばTAGA (Transportable Atmospheric Gas Analyser) と呼ばれるシステムは、自動車につきみこんだMS/MSシステムであり、現場において瞬時にガス成分を検出することが出来る。実験室に持ち込む従来型の分析以上にこのような現場の分析法が重要となってこよう。発生源のモニタリングとしては、FT-IRのような方法も有力となろう。

Environmental Quality

— Risk Assessment and Chemical Measurement —

Environmental quality is discussed based on risk assessment and chemical measurement of hazardous environmental pollutants. Environmental risks are discussed in terms of potential toxicity of chemicals. Development of measurement method is important for the prevention, recognition, countermeasure and decontamination processes of chemical pollution.

The role of sensitive and multi-elemental analysis is emphasized for heavy metals and other toxic elements. Speciation analysis is also important for those pollutants. The analysis of organic pollutants has been well developed by using GC-technique including GC/MS. Further development is necessary for non-volatile or very polar compounds. The importance of sampling methodology is discussed referring to atmospheric pollutant measurement.

1. Introduction

Remote sensing of natural and urban atmosphere using spectroscopic techniques at infrared wavelengths, where every molecular species has characteristic absorption bands owing to its rotational and vibrational motions, greatly increased our knowledge of its detailed composition and structure. The sophisticated application of infrared absorption spectroscopy to the different problems in gaseous remote sensing provides a selective and sensitive means to monitor molecular concentrations in a direct and nondestructive way. This was possible due to two events: the first of these was and is up to now the development of sensitive, fast-response detectors, tunable laser light sources with high radiation densities, compatible optical materials and fast computers. The second was the discovery that man-made chemicals can affect a wide range of scales of environmental concern: from global (CO₂ - green house effects, N₂O - induced stratospheric ozone depletion and the overall radiation balance of our planet), through continental (SO₂ and NO_x - induced acid rain), to regional (NO_x - and unburned hydrocarbon -induced photochemical smog) and local events (CO-, NO - health effects, HCl and H₂SO₄ acid corrosion, C₆H₆ and 1,3 butadiene induced cancer, PAH and chlorinated hydrocarbon health effects a.s.o.).

The identification of the species from the measured absorption peculiarities in complex gaseous mixtures is based on the macroscopic absorption law by Lambert-Beer:

$$I(\nu, z) = I_0 \cdot \exp(-k(\nu) \cdot c \cdot z) \quad \dots\dots (1)$$

where I , I_0 denotes the absorbed and initial light intensities at wave number ν , $k(\nu)$ is the specific absorption coefficient normalized to the gas concentration c (dimension $\text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^3$) or the gas pressure ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) and z is the thickness of the absorbing medium.

The further theoretical treatment splits the absorption coefficient of a single absorption line in the vicinity of a line center ν_0 in a product of the wave number independent line strength or the integrated absorption coefficient S and the normalized line shape function $\Phi(\nu - \nu_0, \Delta\nu)$, i.e.

$$k(\nu) = S \cdot \Phi(\nu - \nu_0, \Delta\nu_{L,D,V}(\text{FWHM})) \quad \dots\dots (2)$$

The line shape functions most commonly used are the Lorentz profile for natural and collisional broadened (index L) lines with full line width at half maximum $\Delta\nu_L$ (FWHM), the Doppler profile (index D) with $\Delta\nu_D$ (FWHM) and the convolution of both, the Voigt profile (index V) with $\Delta\nu_V$ (FWHM).

If more than one molecular species i contributes to the absorption of the radiation at

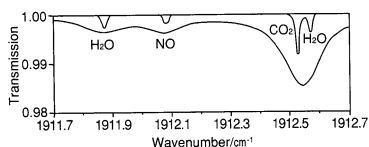


Fig. 1 Computed transmission spectra of exhaust gas with 15% CO₂, 15% H₂O and 10ppm NO for 20cm optical path length at atmospheric pressure (lower trace) and 38Torr (upper trace)



Prof. Dr. habil
Karin Herrmann,

Professor of Humboldt University,
(Germany)
Scientific guest of HORIBA Ltd.

< Experience >

- 1969: Assistant professor at Humboldt Univ.
- 1976: Professor at Humboldt Univ.
- 1988: Visiting professor at Ritsumeikan Univ., Kyoto

< Research Activities >

- 1960-1970: Transport and optical properties in III-V and group IV semiconductors.
- 1970-1976: Low temperature physics in semiconductors.
- 1976-1986: Crystal growth, fabrication and properties of lead chalcogenide diode lasers.
- 1987-: Application of diode lasers in environmental research high resolution molecular spectroscopy of gaseous pollutants using diode lasers.

a given wavenumber, then $k(\nu)$ is taken over all species i , active at ν :

$$k(\nu) = \sum_i k_i(\nu) \quad \dots\dots (3)$$

Either the determination of the molecular parameters ν_0 , S , Φ and $\Delta\nu$ (FWHM) or of the gas concentration c for a given path length z in equ.1 and equ.2 for all absorption lines and gases requires precise spectroscopic transmission measurements within a range of specific absorption. This is demonstrated in Fig.1¹⁾. Without the knowledge of the spectroscopic line positions, line strengths and line broadening parameters the analysis of a measured transmission spectrum similar to the here computed simple gas mixture of H₂O, NO and CO₂ at atmospheric pressure would be impossible or very inexact. The interpretation of such complex spectra is more than ever a task involving basic research groups and essentially stimulates the further development of theoretical molecular physics.

Therefore in the last decade precise, quantitative measurements of molecular parameters and gas concentrations for groups of related molecular species were started. In Table I are listed some of the interesting molecules in earth's atmosphere, detectable by infrared techniques. Typical concentrations of minor constituents are in the ppmv-, of trace gases in the ppbv- and subppbv- - regions.

Major constituents	N ₂ , O ₂
Minor constituents	H ₂ O, CO ₂ , O ₃ , N ₂ O, CO, CH ₄
Trace gases:	
nitrogen oxides	NO, NO ₂ , N ₂ O ₅ , HNO ₃ , HO ₂ NO ₂
halogens	CCl ₃ F, CCl ₂ F ₂ , CHClF ₂ , CCl ₄ , CF ₄ , SF ₆ HF, HCl, CH ₃ Cl, ClONO ₂ , COF ₂ , HOCl
sulphur oxides	OCS, SO ₂
others	H ₂ S, HCN, NH ₃ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₆ , C ₆ H ₆

Table 1 Atmospheric molecules detectable by IR remote sensing²⁾

The ability to determine the concentrations of these various species simultaneously, in-situ, nonintrusive and with fast response are some of the most important advantages of high resolution infrared absorption techniques. The Infrared Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (IR-TDLAS) and the Infrared Fourier Transform Spectroscopy (IR-FTS) in the best way fulfil the demands, mentioned above. While the IR-FTS is widely used for overall view spectra in the multi-component gaseous analysis (spectral resolution of instruments not better than 10⁻³ cm⁻¹ at reasonable dimensions and prices), the IR-TDLAS is a spectroscopic finger print method. It allows to determine very low molecular concentrations of different species in smaller wavelength regions, with high spectral resolution better than 10⁻⁴ cm⁻¹, fast response times better than 10⁻³s, comparable small dimensions of the instruments and enables open path sensing.

The aim of this paper is to give a short report of modern trends in TDLAS and its applications in the last semi-decade.

2. Principles of TDLAS

Principles, instrumentation and performance of the TDLAS - technique are determined by the properties of the diode lasers, of course. To demonstrate the principles of TDLAS in Fig.2 and Fig.3 the experimental arrangements for an inexpensive, portable ammonia monitoring system based on GaAs diode lasers³⁾ and a high resolution diode laser spectrometer operating with different diode laser compounds are compared.⁴⁾

In Fig. 2 the GaAs diode operating near $1.5\mu\text{m}$ (Mitsubishi ML 9702) is mounted on a Peltier cooling element (ILX LDM-4412). The temperature and current were regulated by a commercial diode controller (ILX LDC-3742). After focussing by plastic lenses the laser beam was splitted through a sample cell (30 cm length) and a reference cell (100cm length). The beams were detected by In GaAs photodiodes, the signals preamplified and sent to lock-in amplifiers. The diode laser controller and so the photosignal lock-ins were connected to a computer or a single micro-processor with the necessary control software. By current tuning the laser temperature was changed and the most intensive rovibrational line of ammonia near 6400 cm^{-1} was chosen and calibrated with a confocal etalon and the known HDO and D₂O absorption lines. In order to achieve maximum sensitivity frequency modulation for the diode laser and $2f$ detection for the sample beam was utilized. Because of temperature fluctuations the laser frequency was stabilized by third derivate line-locking to the reference gas cell. Thus a stable zero base line was obtained. The sensitivity and the stability of the system were tested. At atmospheric pressure the sensitivity was 2.2×10^{-2} Torr. m (29ppm), the measurements were carried out with a time constant of 1 s and a S/N - ratio of 1. The line locking was stable over several days. The material cost of such an ammonia monitor were below 6000 Dollars (1992).

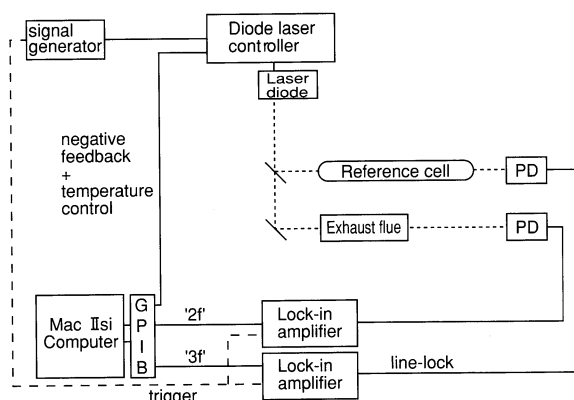


Fig. 2 Experimental arrangement for the near-infrared ammonia monitoring system. PD's, photodiodes.

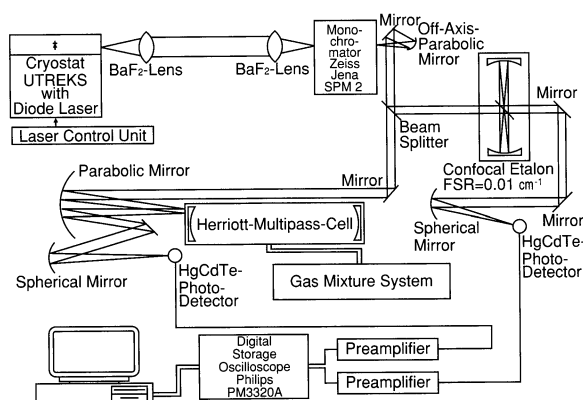


Fig. 3 Experimental setup of the diode laser spectrometer.

Compared with this simple arrangement the prototype of a diode laser spectrometer in Fig.3 is more sophisticated. It allows the spectroscopic analysis of very dif-

ferent molecular gases and their mixtures with resolutions about 10^4 cm^{-1} . In the case discussed here the spectrometer optics consist of BaF_2 lenses, a grating monochromator for mode separation and two optical channels with sample and reference cells and two Mercury Cadmium Telluride (MCT) photodiodes (time constant about 100 nsec). The laser diodes are mounted in a helium cryostat with a temperature control unit, which allows to select any temperature between 10K and 300K within 3×10^{-3} K precision and are driven in pulsed mode (pulse lengths up to 2 ms, duty cycle 100Hz, current pulses up to 2A).

The reference channel was used for wave number calibration and, if necessary, for DL frequency stabilization with the help of a boxcar signal averager. The boxcar windows were set to sample the absorption line at half-maximum points on both sides of the line center, their outputs were differentially amplified and the resulting error signal was added to the laser current in negative feedback. Temperature drifts during signal averaging could be reduced drastically. This driving mode for the lasers can be used for lead salt diodes as well as for III-V diodes⁵⁾. The relative wave number calibration was done with an internally coupled confocal etalon with a free spectral range of $\text{FSR} = 0.0104 \text{ cm}^{-1}$ or an Ge etalon. The first type of etalon can also be used as an open path cell for accurate calibration or analysis of the atmosphere demanding low optical path lengths.

The sample cell was of Herriot-multipass-type with different geometrical and optical path lengths up to 10 m, but small cell volumes. The resolution of the spectrometer was $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

In lead salt lasers a rough tuning of the emission wave number by some 100 cm^{-1} is possible, varying the operating temperature at a rate of 2 to $4 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. The ultimate fine tuning uses the transient pn-junction heating during applied current pulses. Typical for all Fabry-Perot diode lasers is a continuous fine tuning over 1 to 3 cm^{-1} , followed by a mode jump. So a photodiode signal represents a transmission spectrum of one of the optical channels. This is demonstrated in Fig.4 showing a detail of an absorption spectrum for SO_2 within a $200 \mu\text{s}$ long laser pulse⁶⁾ (page 249,1992).

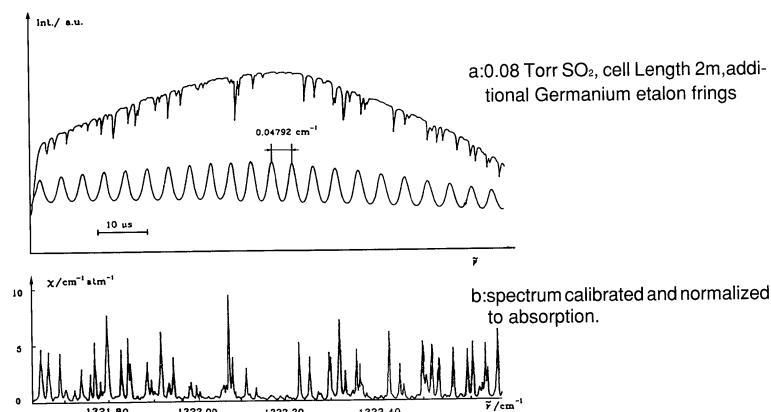


Fig.4 Part of the SO_2 spectrum near 1322 cm^{-1}

For data acquisition and analysis in this case the spectra were recorded in single-shot mode. Taking at least 50 shots of the absorption spectrum and the reference channel, the signal-to-noise ratio was strongly improved. Each single shot was linearised using the appropriate etalon spectrum and accumulated according to the peak of a selected absorption line. This procedure provided a better wavenumber and line shape accuracy than others. For the analysis of measured lines were used special fitting procedures OPTIMIZE 4.0 (nonlinear least-squares fit, blind search, evolution fit strategy). Up to five lines could be fitted simultaneously with line position ν_0 , line strength S , Doppler - $\Delta \nu_D$, Voigt- $\Delta \nu_V$ and collisional widths $\Delta \nu_L$.

After individual line fits for various pressures the collisional broadening line widths for every line can be plotted against the total pressure p and allow to determine the individual line broadening coefficient γ for different collision partners X with the partner Y : $\Delta \nu_L$ (FWHM) = $\gamma_{X-Y} \cdot P_Y$. The parameter γ strongly changes even for neighboring absorption lines of the same gas (up to 20% or more) and can have a strong influence on the form of the envelope (see Fig.1) of the absorption lines at atmospheric pressure.

The experimental arrangement in Fig.3 made it possible to measure and calculate for selected, best suitable absorption lines (single lines or well pronounced absorption structures and strong intensities) and its known γ_{X-Y} - values the product of the minimum detectable molecular concentration and the optical pathlength $c_{\min} \times z$. Some results are shown in Table II and compared with the values for the Air Quality Standards TA LUFT IW1 and IW2 and the Maximum Working Concentrations (MAK - values), valid for Germany⁷⁾ and the most countries of the EC.

Gas	TA LUFT IW1		TA LUFT IW2		MAK		(C . Z)	Wavenumber
	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm		
SO ₂	0.14	0.05	0.40	0.150	5.0	2.0	1.1	1382
CO	10.00	8.73	30.00	26.200	33.0	30.0	0.15	2150
NO ₂	0.08	0.04	0.20	0.110	9.0	5.0	0.20calc	1600
NO	-	-	0.15	0.120	-	0.40	-	1900
O ₃	-	-	0.10	0.050	0.2	0.1	0.75calc	1055
H ₂ S	-	-	0.10	0.070	15.0	10.0	15.6	1180
C ₆ H ₆	-	-	0.01	0.003	cancerogen		31.1	1038
Toluen	20.00*	5.3*	-	-	380.0	100.0	-	-
Xylen	-	-	-	-	440.0	100.0	-	-
CF ₂ Cl ₂	-	-	-	-	5000.0	1000.0	0.1	1161
N ₂ O	-	-	-	-	200.0	100.0	-	-

Table II Experimentally determined (c.z) values, obtained for a S / N ratio of 100 in and best suitable wavenumber in comparison with air quality standard values TA Luft⁷⁾ from 1986 for annual mean values IW1 stress values IW2 and maximum working concentration MAK; *-VDI values.

Besides the pulse measuring techniques discussed above traditional amplitude modulation and more recent frequency modulation (FM) techniques, demanding higher quality diode lasers in cw tuning regime are widely used⁶⁾. The competition for the best system approach is still undecided and will surely differ for the various analysing tasks. Ultrasensitive detection limits for FM spectroscopy arising from the quantum

statistics of the photodetection process itself are already reported⁸⁾. Experimentally determined sensitivities of 10^{-7} in a 1Hz bandwidth have been demonstrated for the detection of CO and CO₂ at 4.8 μ m and a lead salt laser with high spectral quality.

3. State -of- the - art of Tunable Diode Lasers

Tunable Diode Lasers (TDL) are characterized by the high monochromacy of a single mode (spectral line width (FWHM) much smaller than the Doppler line widths of any molecule) and its rapid tunability. These two properties are used to identify the absorption line of a gaseous species even in a gas mixture with high absorption line density and to measure its concentration.

Recently, three groups of diode lasers became of particular interest for TDLAS : the **near -infrared III-V compound diode lasers, the first MCT-diode lasers and the lead salt compound diode lasers in the MIR.** By this, a wide spectrum of infrared diode lasers manufactured mainly by HWE - (hot wall epitaxy), LPE - (liquid phase epitaxy) and MBE - techniques (molecular beam epitaxy) as double heterostructures or multi quantum well structures is now available. An survey is given in Table III.

Traditionally the **lead salt diode lasers** are more generally used for high -sensitivity detection of molecules because they emit in their fundamental rotation - vibrational bands in the middle infrared (MIR). However, lead salt diode lasers several disadvantages: (1)they still operate below 200 K (in cw regime), (2) they are low

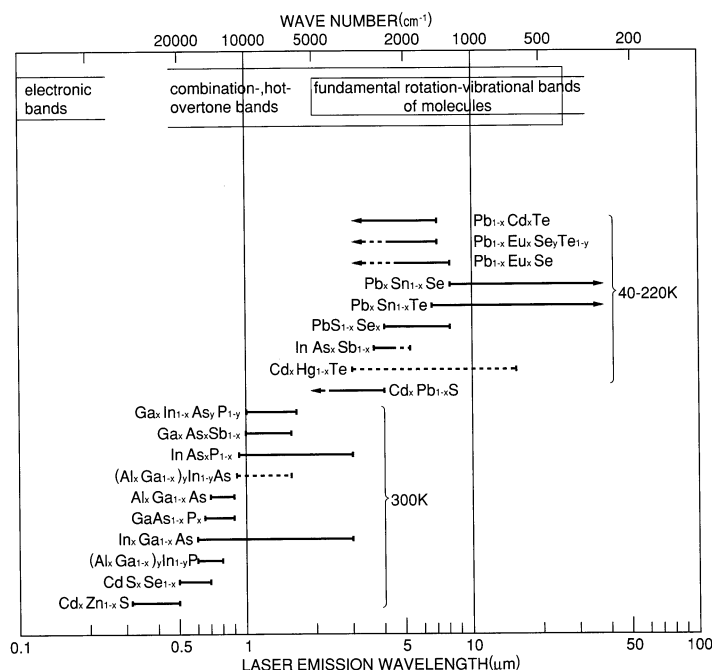


Table III Molecular absorption bands and laser emission wavelengths either presently (full line) or potentially (dotted line) available with III-V, II-VI, IV-VI hetero-structure lasers /20 and this work /

power devices ($< \text{mW}$), usually with multimode characteristics, (3) they are more expensive than the III-V diode lasers in the NIR-region, (4) they are available only from a small number of suppliers.

Since 1963⁹⁾, large efforts were made to manufacture sophisticated diode laser structures from lead salts alloyed with group IV-VI elements, with emission in the MIR spectral region from 3 to 30 μm and maximum operating temperatures around 250 K in pulsed current regime¹⁰⁾. Lasers emitting at even longer wavelengths were not manufactured, because of the very low density of states that can participate in the lasing process in such small energy band gap materials ($E_G < 0.04 \text{ eV}$) and due to the strong free carrier absorption losses at these wavelengths.

Besides the lead salts and their classic alloys many recent studies were concentrated on their alloys with rare earth monochalcogenides, especially with europium and strontium. The europium compounds, e.g. EuTe, has a large energy band gap about 2 eV and the best stability of its +2 state, its lattice constant differs from that of PbTe only about 2%. Similar properties has EuSe. Therefore double heterostructure diodes in stripe geometry and with corrugated end surfaces for monomode emission, single or multiple quantum well diode lasers have been manufactured in the PbEuTe-PbTe¹¹⁾, PbEuSnSe-PbSnSe¹²⁾ and PbSnTe-PbSeTe¹³⁾ systems and have operated up to 170 K cw and 243 K pulsed, to 165 K cw and 220 K pulsed and 130 K cw and 204 K pulsed, respectively. Single mode operation with a power of 1.7 mW at 50 K and operating temperatures 105 K cw and 144 K pulsed was reported, too¹⁴⁾. The record value 270 K for pulsed PbEuSeTe diodes at 3.9 μm was reported in 1988¹⁰⁾.

The two desirable properties of diode lasers are obtained for the lead salts, too: single mode operation combined with a wider continuous tuning range (about 10 to 20 cm^{-1}) and operating temperatures for pulsed diodes above 200 K. The first one enables the application of the laser as a local oscillator in the heterodyne detection for the analysis of distant gaseous sources. The second one is an essential step to the critical 220K mark, which allows the diode operation with thermoelectric coolers and meets the interests of instrument makers. It should be mentioned, that the number of publications and institutions dealing with the growth and optimization of lead salt diode lasers decreased in the last five years, while the number of publications attached to their spectroscopic applications is strongly and steadily increasing (see e.g. J.of Molecular Spectroscopy).

Due to their widespread use in optical communication industry, the **III-V diode lasers** used in TDLAS¹⁵⁾ are now not longer fixed to some selected wavenumbers. They are available in a variety of structures, operate at ambient temperatures and have a wider tunable wavenumber region in single mode regime. The last property was obtained by employing lasers with distributed feedback (DFB) or distributed Bragg reflector (DBR) structures. In many cases, high power (mW) single mode III-V

lasers are available at relatively low costs.

Therefore, in the last years the analysis of gases in the weaker overtone and combination bands in the near infrared (NIR) from 0.6 to 3 μ m became of growing interest¹⁶⁾. However for spectroscopic applications, the III-V lasers are restricted to a relatively small number of molecules with low molecular weights, that have overtone and combination bands in the NIR spectral region. But as already discussed in Fig.2, interesting applications at low costs for special gases are to be expected.

In contradiction to earlier theoretical predictions, which principally rejected the preparation from this bulk material diode laser structures, in 1991 on the **first mercury -cadmium - telluride double heterostructure injectionlaser** at 2.86 μ m and 77 K was reported¹⁷⁾. The diode laser was obtained by MBE and operated under pulsed current at temperatures between 40 and 90 K. Similar results were obtained by LPE from other groups¹⁸⁾.

For HgCdTe injection lasers in the short wavelength region the situation is different compared with that of the III-V lasers. The industrially use of MCT for photodiodes and focal plane arrays operating at liquid nitrogen temperatures at 10 μ m is based on low carrier concentrations in the material. In contradiction, for diode lasers relatively high carrier concentrations in the active region are necessary.

In MCT the Auger recombination is proportional to the cube of the carrier concentration. Even in active layers with quantum well structures and lower carrier concentrations the Auger process, which is a nonradiative one, will dominate the radiative recombination above a critical operating temperature. It will depend on further success in basic research, especially on the realization of optimum confinement structures in MCT, to obtain high operating temperatures for the diode lasers and to demonstrate their application in TDLAS.

4. Conclusions

Since the first demonstration of high resolution spectroscopy using lead tin telluride diode lasers by Hinkley and co-workers at MIT Lincoln Laboratory¹⁹⁾ in 1970 IR -TDLAS has become a standard technique for the chemical analysis of gases²⁰⁾ and complex gas mixtures in various environment²¹⁾. TDLAS systems are now available for a wide wavelength range from 0.67 to 30 μ m, with detection limits as low as 25 pptv and a dynamic range of more than 4 orders of magnitude. The rapid time response has been used to make eddy correlation flux measurements and to get good spatial resolution from fast moving aircraft. TDLAS measurements have been carried out in very clean troposphere and in the stratosphere, in polluted urban and rural air, smog chambers, coal mines, industrial sites, in indoor work places and automobile exhaust, on mobile vans, ships, aircraft, balloons and rockets (see, e. g. ⁶⁾) Recently, the spectroscopic analysis of free radicals and ions²²⁾, as well as of isotopomers²³⁾,

were reported. There is no doubt that with further success in the optimum confinement of the laser parameters for the different groups of diode lasers, the spectrum of possible technical applications for environmental analysis, discussed here, becomes a wide field for instrument makers.

< Literature >

- 1) W. Thiel , W. Hübner , R.Grisar , W.J.Riedel , H.Wolf ,1994 SAE Int.Congress, Detroit Paper no.94 08 25, (1994)
- 2) L.R.Brown , C.B.Farmer , C.P.Rinsland , R.Zander , Spectroscopy of Earth Atmosphere and Interstellar Medium, p.100, Academic Press, San Diego, (1992)
- 3) M.Feher ,P.A.Martin ,A.Rohrbacher ,A.M.Soliva ,J.P.Maier , Appl.Optics, Vol.32 , 2028 , (1993)
- 4) V.V.Pustogov, F.Kühnemann ,B.Sumpf ,Y.Heiner ,Ka.Herrmann , J.of Mol. Spectrosc. ,Vol. 167 , 288 , (1994)
- 5) V.G.Avetistov , A.I.Nadeshdinski ,A.N.Khusnutdinov ,P.M.Omarova , M.V.Zyrianov, J .of Mol. Spectrosc. , Vol. 160 , 326 , (1993)
- 6) R.Grisar et.al. eds.“Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers”, Vol.4 , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht , to be published in (1995)
R. Grisar , H.Böttner, M.Tacke, G.Restelli eds., “Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers”, Vol.3, Kluwer, Academic Publishers Dordrecht , (1992),
R.Grisar ,H.Preier ,G.Schmidke ,G.Restelli eds.,“Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers”, Vol.2, Academic Publishers Kluwer, Academic Publishers Dordrecht, (1987)
- 7) K.Hansmann, TA LUFT , Technische Anleitung zur Reinerhaltung der Luft Verlag , C.H.Beck, München , (1987)
- 8) C.B.Carlsle, D.E.Cooper, H.Preier, Appl.Optics , Vol.28, 2567 , (1989)
- 9) J.F.Buttler , A.R.Calawa ,R.J.Phelan ,A.J.Strauss,R.H.Rhediker, Appl.Phys.Letters Vol. 5 , 75 , (1964)
- 10)D.L.Partin , Trans.IEEE J. Quant. El. ,Vol. 24 , 1716 , (1988)
- 11)H.Ebe , Y. Nishijima , K.Shinohara , Trans.IEEE J. Quant. El. , Vol. 25,1381 , (1989)
- 12)Y.Shani ,A.Katzir , M.Tacke ,H.Preier , Trans IEEE J.Quant. El ,Vol. 25, 1828 , (1989)
- 13)K.Shinohara ,Y.Nishiyima ,H.Ebe , A.Ishida ,H.Fujiyasu, Appl. Phys.Letters , Vol.47, 1184 , (1985)
- 14)Y.Nishiyima, K.Shinohara, Appl.Optics , Vol. 32 , 4485 (1993)
- 15)D.T.Cassidy , L.J.Bonnell, Appl.Optics ,Vol.27 , 2688 , (1988)
- 16)J.Sakai , H.Segawa , M. Katayama , J. of Mol. Spectrosc. Vol. 164 , 580 , (1994)
- 17)M. Zandian , J.M.Arias ,R.Zucca ,R.V.Gil ,S.H.Shin , Appl.Phys.Letters , Vol.59 , 1022 , (1991)
- 18)A.Ravid , A.Zussman, J.Appl.Phys , Vol. 73 , 3979 , (1993)
- 19)E.D.Hinkley, Appl. Phys.Letters ,Vol.16 , 351 , (1970)
- 20)H.J.Schiff, G.I.Mackay, J.Bechara, Chapter 5 in “Air Monitoring by Spectroscopic Techniques”, edit. M.W.Sigrist , Wiley , Interscience , (1994)
- 21)G.I.Mackay, D.R.Karecki , H.J.Schiff in “ Measurement of Atmospheric Gases”, Proc. SPIE , Vol. 1433, 104 , (1991)

波長可変型ダイオード・レーザ・スペクトロスコピー
—大気汚染性微量ガス成分の高分解能分析—

波長可変ダイオード・レーザを使った赤外線吸収分光分析法 (IR-TDLAS) は、1970年にMIT Lincoln LaboratoryのE.D.Hinnkleyらにより報告されて以来、有力な環境中のガス状物質の分析方法として発展してきた。

TDLASの高感度・高選択・高速応答などの優れた特性は、大気中の微量ガス成分の遠隔測定にとくに威力を発揮し、現在では、 $0.67\sim 30\mu\text{m}$ の波長領域にわたり、最小検出感度として25ppt/vのものが達成されている。

TDLASの中核をなす波長可変型ダイオード・レーザ素子は、①Ⅲ-V族の4元系半導体化合物、②水銀-カドミウム-テルル系 (MTC)、③鉛塩系化合物の3つのグループが開発・市販化されてい

る。中赤外用として広く使われている鉛塩系は、シングルモードで可変幅が最大 50cm^{-1} のもの、動作温度が200K (パルス発振) のものなどが報告されている。一方、液体窒素温度以上で使える2重ヘテロ構造の注入型のMTC系は、室温作動は難しいだろうが、検出器と一体化するなど、新たな応用展開が期待される。

最近、フリー・ラジカルやイオン、同位体の分析なども報告されており、今後、TDLASの応用がますます拡大していくことは間違いないだろう。本稿では、IR-TDLASとその応用に関する最近の研究成果を紹介する。

(文責 編集部)

“オゾンの分子(O₃)はどんな形だろうか？”

まず答を書きますと、オゾンの分子は正三角形ではなくて二等辺三角形であります。理化学辞典には各辺の長さや頂角の大きさ(117°)まであたえられております。ただしどういふわけで、そのように決まったのかは書いてありません。実は環境問題でオゾンの吸収スペクトルなどについて調べておりましたとき、私なりの勝手な理屈で3個の酸素原子はどれも等価だからオゾン分子は正三角形だろうと決め込んでいました。同種の原子3個で出来た安定な3原子分子が他にもあるのかどうかはよく知りませんが赤外スペクトルのパイプルであるヘルツベルグの教科書*でO₃の形が二等辺三角形と決まるに到った経緯をふとした機会によみましたので、専門の方々にはよくご存知のことかもしれませんが、簡単にご紹介します。

オゾンは反応性の強い気体であるため、不純物の除去が難しく、赤外スペクトルの研究は簡単ではありません。例えば880cm⁻¹と1355cm⁻¹の2本のバンドは長い間オゾンの吸収とされてきたのですが実際はN₂O₅によるものと判明しました。

さて、もしオゾン分子が正三角形(対称記号はD_{3h})であるとすれば、赤外の振動バンドはただ1本だけのはずなのですが、実際は少なくとも4本観測されています。このため、正三角形というモデルはまず第一に除外せざるを得なくなります。このように書いてあるところをみますと、始めの頃は誰もが正三角形と予想し

ていたらしいと思ってよさそうです。蛇足かも知れませんが正三角形モデルが除外されたのとよく似た論法で3個の酸素原子が一直線に並ぶという配置の可能性もまた除外されます。

従って、分子モデルとしては二等辺三角形が、三辺の長さが全て異なった一般の三角形かのどちらかとなります。この両者のうちのどちらであるかは振動スペクトルの解析から簡単に決めることができますので、割合すんなりと二等辺三角形(対称記号はC_{2v})に決まったわけです。その結果、ν₁(1043cm⁻¹)、ν₂(710cm⁻¹)、及びν₃(1740cm⁻¹)の3本のバンドがそれぞれ3ケの基準振動モードに当てはめられました。先ほど赤外振動のバンドが4本観測されるといいましたが、第4のバンドの振動数はν₁の振動数のほぼ2倍に相当しておりましてこの振動モードは基準振動モードとは考えられておりません。

その後、電子回折の研究からも分子の構造について同じ結論が出されておりました。オゾンに対する二等辺三角形モデルは確実なものになりました。

以上が赤外振動スペクトルのアサインメントのご紹介であります。

(太陽紫外線防御研究会ニュースNo.7(1993)より
(京都人学名誉教授 中井祥夫, 物性光学)

*G.Herzberg: "MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR STRUCTURE"
II INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF POLYATOMIC MOLECULES.
D. VAN NOSTRAND CO.1949,p.285.

堀場の環境用計測装置への取り組み

HORIBA's Commitment to Environmental Measuring Systems

宇野 敏彦
Toshihiko UNO

【要旨】

21世紀を目前にし、人類は物質的な豊かさを得た反面、失われつつある快適な環境をいかに守っていくかが最大の課題となっている。当社は各種の環境用計測・分析機器の開発・製品化を通じて環境保全に貢献したいと願っている。

当社の環境用分析機器の概要とともに、ますます複合化・多様化する環境問題に対応するために、低価格で使いやすく、また、誰でも取り扱うことができる製品の開発、パーソナル化に取り組んでいる。

Abstract

In stark contrast to Man's material wealth, the major issue facing us as we enter the 21st century is how to protect an environment that is gradually being lost. In this respect, HORIBA hopes to contribute to environmental conservation via the development and marketing of various environmental measuring systems and analyzers. In response to increasingly complex and diversifying environmental problems, HORIBA is proceeding the problem of developing low-cost, easy-to-use products for personal use that can be operated by anybody.

1. はじめに

国境を越えて降る酸性雨や降下ばい塵、大気中に放出された炭化水素が光化学反応を起こして有害な光化学スモッグを発生するなど、環境問題はますますグローバル化、複雑化している。このような中、環境汚染の現状を正確かつ多面的に解析するために分析・計測機器がますます重要となっている。

当社は、大気汚染測定装置（APシリーズ）や自動COD測定装置（CODA）などの大気・水質汚染計測機器のほか、自動車排出ガス分析装置や重油中硫黄分析計など、環境を直接・間接に評価する各種の計測・分析機器を製品化している。

本稿では、大気・水質汚染計測機器を中心に、当社の環境用分析機器の概要と、地球環境問題の解決への取り組みを紹介する。

2. 大気・水質汚染計測機器

環境保全の第一歩は、大気や水質の現状を正確に把握することから始まる。当社では、大気・水質汚染計測機器を、用途別に、大気計測、発生源計測、および水質計測の3分野に分類している。これらの機器は、理化学用分析機器のようにサンプルを実験室に持ち込んで使うのではなく、計測機器を測定点の近くに設置し、無人運転させることが多い。従って、検出感度や測定精度などの基本的な性能が高いことはもちろん、厳しい設置環境にも耐え、しかも、メンテナンスを含めた作業性の高いものが要求される。

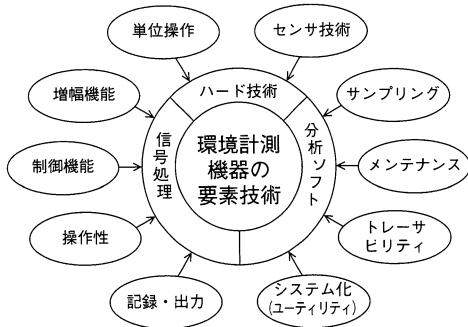


図1 環境分析の要素技術分類
Element technology categories in environment analysis

2.1 要素技術

環境分析の要素技術は、①ハード技術、②分析ソフト、③信号処理の3つのグループに分類される(図1)。

ハード技術には、サンプリングを含めた単位操作とセンサ技術がある。これは、サンプリングの良否がセンサの性能を左右するためである。

分析ソフトは、最適な機器の設置条件の事前調査からトレーサビリティの確保まで、信頼性の高い計測を行うために重要な要因となる。

信号処理は、計測の目的に合致させた情報を提供するとともに、機器の操作のしやすさや安全にかかわる重要な要素である。

2.2 測定原理

大気・水質汚染の測定には種々の方法がある(表1)。

環境汚染の種類	環境分析装置の測定原理方式		電極法 電気伝導率センサ ジルコニアセンサ/磁気圧方式
	紫外線吸収光度法	可視吸収光度法	
大気計測	APモニタリング 温室効果 酸性雨	O ₃ CO HC/CH ₄ NO _x SO ₂ CO ₂ /N ₂ O CH ₄ CH ₄	pH ^{#1} Cond
発生源計測	工場排ガス 脱硫 脱硝プラント 燃焼管理	SO ₂ CO ₂ NO _x CO CO ₂ HC SO ₂ CO/CO ₂ NO _x /NH ₃ O ₂	O ₂
水質計測	水質モニタリング 富栄養化 工場排水 河川・飲料水	濁度 TN ^{#2} /TP ^{#3} UV ^{#4} TN/濁度/油分 UV/TP UV 重金属	pH ^{#1} Cond DO COD NH ₄ ⁺ pH F ⁻

測定項目 ※1 Cond: 電気伝導率 3 TP: 全りん
2 TN: 全窒素 4 UV: 紫外吸光度(Abs)

表1 環境汚染物質と分析方法
Environmental pollutants and methods of analysis

信頼性が高く安定な計測を行うためには、サンプルの性状や計測機器の設置環境条件、ランニング・コスト、さらには、規制条件などを考慮して、それぞれの目的に最も適した測定原理を選択しなければならない。

2.3 用途別の製品群

(1) 大気汚染監視用測定装置

現在、大気汚染の公定計測法としては、日本国内では湿式(ウエット)法が、欧米諸国では乾式(ドライ)法が採用されている。当社では、いずれにも対応できるように湿式・乾式合わせて5成分、5機種を用意し、目的に応じて任意の機種の選択・組み合わせができるようラインアップしている。

表2に主な大気計測装置と用途を示す。

また特殊な用途として、今、注目をあびている地球温暖化ガス観測装置がある。南鳥島にはWMO(世界気象機関)の全球観測所(図2)があり、当社の非分散赤外線分析計(二酸化炭素：VIA-510R，メタン，一酸化炭素：GA-360S)が過酷な気象条件下で24時間連続観測を行っている。

製品名	測定原理	用途
大気汚染監視測定装置 AP-360シリーズ	乾式法	国・地方自治体の環境監視 地域の環境監視(計測コンテナ) 移動式環境監視(計測バス)
APMA-360	*CF式非分散形赤外線分析法	大気中のCO ₂ 濃度監視
APSA-360	紫外線蛍光法	大気中のSO ₂ 濃度監視
APOA-360	CF式紫外線吸収法	大気中のO ₃ 濃度監視
APNA-360	CF式化学発光法	大気中のNO _x 濃度監視
APHA-360	CF式水素炎イオン化法	大気中のHC濃度監視
APDA-360	β線吸収法	大気中のSPM濃度監視
大気汚染監視用測定装置 AP-3000シリーズ	湿式法	国・地方自治体の環境監視 地域の環境監視(計測コンテナ) 移動式環境監視(計測バス)
APSA-3100	ザルマン試薬-吸収法	大気中のSO ₂ 濃度監視
APOA-3100	中性KI-吸収法	大気中のO ₃ 濃度監視
APSA-3100	溶液導電率法	大気中のSO ₂ 濃度監視
微量ガス分析装置 GA-360シリーズ VIA-510Rシリーズ	CF式非分散形赤外線吸収法 比較方式分散形赤外線吸収	地球温暖化ガス(CO ₂ /CH ₄)の 基準観測 CH ₄ 、N ₂ O

*CF式は流体変調方式のこと

表2 大気計測関連製品
Atmospheric measuring systems



図2 南鳥島全球観測所
Minamitorishima (marcus) island global observatory

(2) 固定発生源排出ガス測定装置

大気の保全のためには、大気汚染度を測定・監視する一方で、汚染源からの排出状態をリアルタイムに計測し、燃焼管理や脱硫・脱硝装置の運転管理を行い排出源にフィードバックすることが重要となる。

当社では、大気汚染防止法が制定された直後に国内最初の煙道排出ガス測定装置を開発して以来、各種の固定発生源排出ガス測定装置を開発・製品化している。表3に主な固定発生源排出ガス測定装置と用途を示す。

また、産業や生活のエネルギー源である電力や蒸気を発生する火力プラントの運転は、燃料の多様化(石炭、LNG、重油など)、エネルギー効率の追求および環境保全に全力で取り組んでいる。ここに使用される煙道排ガス分析装置は高感度化、高精度化および長期安定計測が要求される。

製品名	用途
煙道排ガス分析装置 ENDA-1000 600シリーズ	一般ボイラ、排ガス、廃棄物焼却プラント用分析
煙道排ガス分析装置 ENDA-2000、C2000	脱硫 脱硝プラント用及び煙道排ガス分析
トンネル用CO検出装置 APTA-2000	トンネル内のCO監視

表3 固定発生源計測関連製品
Fixed source measuring systems

(3) 水質汚濁測定装置

水質汚濁の場合は、大気汚染のように、個々の汚染物質を測定することだけでは不十分で、化学的酸素要求量(COD)や全窒素・全リンなど複合的な指標を使って評価している。とくに、液体は気体のように自由に拡散しないため、水質汚濁の測定は、瞬時濃度と排出総量の両方の評価が必要となる。表4に水質汚濁測

定装置と用途を示す。

製品名	用途
自動COD測定装置 CODA-200	工場排水,河川,海水中のCOD監視
有機性汚濁物質測定装置 OPSA-120	工場排水,河川,海域水の有機性汚濁物質の監視
水質汚濁負荷演算器 ALM-120	工場排水,河川,海域水の水質総量規制に対応するためのデータ処理
自動全窒素測定装置 TONAシリーズ	河川,湖沼,閉鎖性水域の全窒素濃度監視 工場排水の監視
自動全りん測定装置 TOPAシリーズ	河川,湖沼,閉鎖性水域の全りん濃度監視 工場排水の監視
河川水質自動監視装置 WARA-25	河川,湖沼の水質(pH,溶存酸素,導電率,濁度,温度)の連続測定
油分濃度計 OCMA-300	試料水中の油分濃度の測定
自動フッ素イオン測定装置 FLIA-100	工場廃液中のフッ素イオン濃度監視

表4 水質計測関連製品
Water quality measuring systems

3. 新たな環境用計測機器を目指して

地球環境時代に対応するよう、当社も新たな観点から環境用計測機器の開発・製品化に取り組んでいる。

その一つがランニングコストを含めたトータルコストの削減で、低価格で使いやすい製品は、とくに、工業化の著しい発展途上国における環境対策の推進に役立つものと期待している。

もう一つは、コンパクト化・パーソナル化で、だれもが手軽に環境計測機器に親しむことにより、一般市民も対象とした環境教育に寄与できるものと考えている。

3.1 ランニングコストの削減

(1) 乾式大気汚染監視装置

2.3で述べたように、当社では大気汚染監視用測定装置の乾式化を積極的に推進している。吸収液や発色剤を必要とする湿式法は、計測機器自体も大きくなり、また、ランニングコストも高くなるためである。NO_x計における乾式法と湿式法のランニング・コストを比較すると、当社製の試算で、1/3～1/5への削減が見込まれる。

(2) 全窒素・全りん測定装置

琵琶湖や瀬戸内海など、いわゆる閉鎖性水域の水質汚濁は、水中の過剰な窒素・りに起因していると言われている。現在、JISでは、全窒素・全りん測定法として高温下でのオートクレーブを用いた酸化分解法を採用している。このため、試薬の補給量や消費電力などの問題も少なくない。

そこで、当社では紫外線酸化を用いた全窒素・全りん測定装置の開発・製品化を進めている。紫外線酸化法とオートクレーブ法を使ったものの電力および試薬の消費量を比較すると、電力では1/20、試薬量では1/3への削減が見込まれる。

3.2 コンパクト化・パーソナル化

(1) 卓上形油分濃度計

排水中の油分濃度計の測定は、JISでは溶媒抽出ー赤外線吸収法が規定されている。水質汚濁の一つの指標である油分は、我々の生活や産業活動の場で身近に発生する汚染物である。油分濃度計OCMA-300シリーズはこれらの少量サンプルを高感度かつ短時間で測定できる卓上形油分分析装置である。本装置は手軽に持ち運びができ、工場排水を連続して測定する定置形の油分濃度計OCMA-25に比べ、大幅に小型化・軽量化が図られている(重量比ではOCMA-300:OCMA-25=1:20以下となっている)。

(2) 酸性雨測定ネット“HONEST”

地球環境の保全には一般市民の積極的な参加が必要という観点に立ち、当社ではペン型のパーソナルpHメータ/導電率計“TWINシリーズ”を製品化している。さらに、市民の皆様が、これを使って得られた計測データを互いに交換し合うためのパソコン・ネットワーク“HONEST”を開局した 環境計測機器メーカーの社会への貢献の一つになればと考えて積極的に取り組んでいる。

図3に酸性雨測定キット(キット pH5.6)を示す。



*パソコンはオプション

図3 酸性雨測定キット(キット pH5.6)
Acid rain measurement kit (pH 5.6)

4. おわりに

以上、当社の大気・水質汚染計測に関連する製品と新たな取組みの一部を紹介した。本誌の特集テーマである“量から質への転換”を達成する分析・計測機器とは、結局、“市場ニーズにより密着した製品”ではないかと考えている。

今後とも、高性能、低価格で使いやすい製品の提供を通じて、社会のお役に立ちたいと願っている。



宇野 敏彦

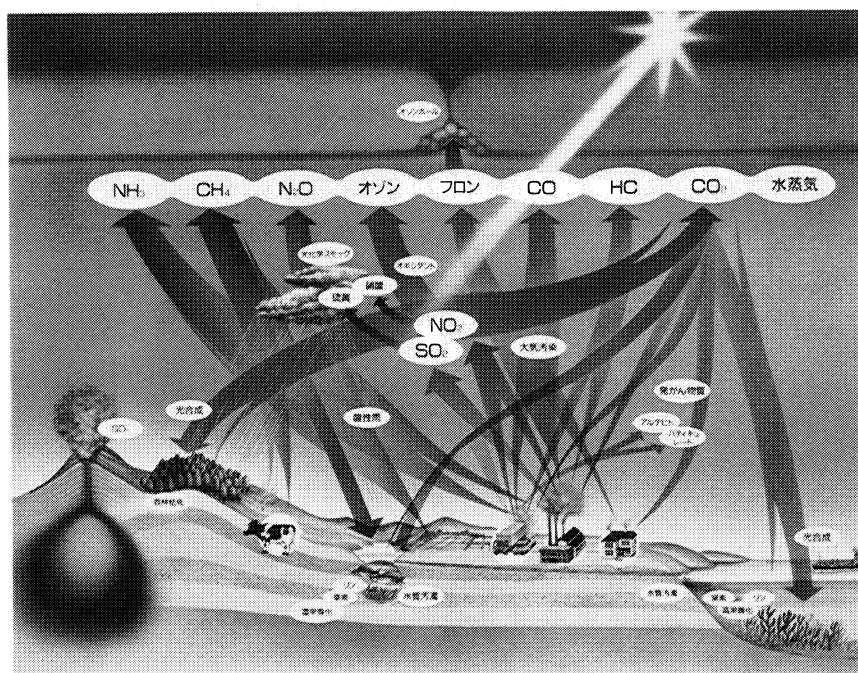
Toshihiko UNO

第3開発統括部長

1974年入社

環境 工業用計測装置の開発企画を
統括

地球環境汚染のしくみとホリバの環境分析計



- センサライズタワー
- 大気汚染測定装置
(CO, CO₂, HC, O₃, NO_x, SO₂, ダスト)
- 微量ガス分析計
- 植物同化作用測定装置
- 煙道排ガス分析装置
(CO, CO₂, HC, O₃, NO_x, SO₂, NH₃)
- 水質モニタ, 水質チェッカ
- pHメータ
- イオンメータ
- 導電率計
- 全リン測定装置
- 全窒素測定装置
- 有機汚濁物質測定装置
- アンモニウムイオン測定装置
- 自動車排ガス分析装置
- CO・HCアナライザ
- 硫黄分析計
- 燃焼器具排ガス測定装置
- COD測定装置
- 油分濃度計
- 濁度計
- 溶存酸素計



京都 嵯峨嵐山 吉永秀

乾式法による大気汚染監視システム

Air Pollution Monitoring System Using the Physical (Dry) Method AP-360 Series

米田 有利
Aritoshi YONEDA

【要旨】

地球規模での大気汚染が問題とされる今日、大気汚染監視システムの果たすべき役割は非常に大きく、より多くの地域での設置が望まれている。わが国では、大気汚染の公的測定法として湿式法が採用されているが、諸外国では、連続測定が可能でメンテナンス性にすぐれた、乾式法が主流である。本稿では、当社の乾式法の大気汚染測定装置、AP-360シリーズの特長および機能を説明し、それらを用いた、コンパクトで操作性の高い、大気汚染監視システムを紹介する。

Abstract

Today, air pollution is a global problem. Consequently, the role of air pollution monitoring systems is all more important, with systems required in more and more locations throughout the world. In Japan, the wet method is applied as the official method for measuring air pollution. However, overseas the dry method, that allows continuous measurement and easier maintenance, is the main means of measurement.

This paper describes the features and functions of the AP-360 series, and introduces a compact, very easy-to-use air pollution monitoring system.

1. はじめに

近年、大気汚染は先進国だけの問題ではなく、地球全体の問題として取り扱われている。大気汚染を防止するためには、世界各地での汚染状況の的確な把握と地球規模での対応策をたてる必要がある。

大気汚染監視のネットワークを全世界に広げるには、保守性にすぐれた信頼性の高い測定機と、それらから得られるデータを収集し、処理するシステムを低価格で提供しなければならない。

当社では、全世界に大気汚染監視のネットワークを広げることを願って、測定機として乾式法のAP-360シリーズ(図1)、データ収集、処理システムとしてパーソナルコンピュータ(以下パソコンという)を用いた大気汚染監視システムを開発した。

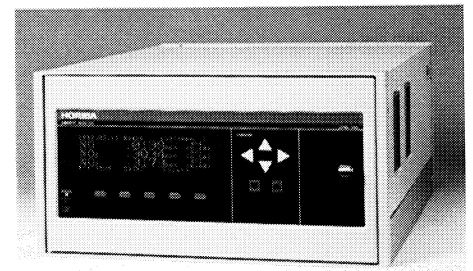


図1 AP-360シリーズ
AP-360 Series

2. AP-360シリーズの特長と機能

2.1 特長

AP-360シリーズは、全機種に乾式法を採用しており、表1に示すように大気汚染測定に必要なすべての機種をラインアップしている。1成分ごとに小型、軽量の19インチラックに収納しており、多成分計へのシステムアップ(図2)も容易で、湿式法に比べ大幅な省スペースが可能となる。また、運転には試薬が不要なため、日常的な試薬の調製、交換および廃液処理が不要となり、保守工数が大幅に削減できる。さらに、湿式法のように、一定時間サンプルガスを試薬に通気して平均濃度を求める必要がなく、常に瞬時値として連続測定が可能のため、より迅速な対応が可能となる。

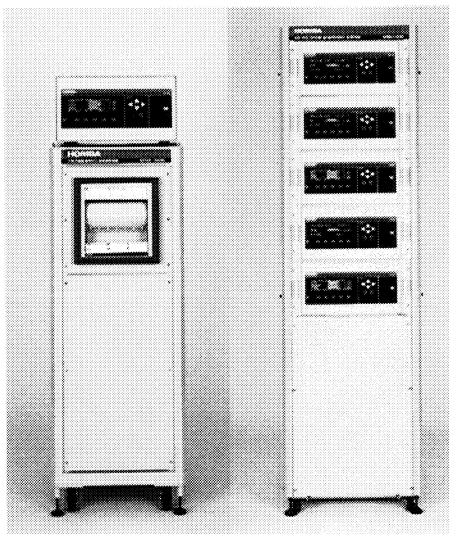


図2 システムアップ例
Example of enhanced system

測定対象	CO	SO ₂	O ₃	NO _x , NO ₂ , NO	THC, NMHC, CH ₄	SPM
形式	APMA-360	APSA-360	APOA-360	APNA-360	APHA-360	APDA-360
測定原理	クロスモデュレーション方式 非分散赤外線分析法	紫外線蛍光法	クロスモデュレーション方式 紫外線吸収法	クロスモデュレーション方式 セミア減圧化学発光法	クロスモデュレーション方式 選択燃焼+水素炎+イオン化検出器	β線吸収法
レンジ	標準 0~10/20/50/100ppm 0~5/10/20/50ppm 0~100ppmの間で任意の 4レンジ(レンジ比MAX10倍) 最小レンジ0~5ppm	0~0.05/0.1/0.2/0.5ppm 0~10ppmの間で任意の 4レンジ(レンジ比MAX10倍) 最小レンジ0~0.05ppm	0~0.1/0.2/0.5/1ppm 0~10ppmの間で任意の 4レンジ(レンジ比MAX10倍) 最小レンジ0~0.1ppm	0~0.1/0.2/0.5/1ppm 0~10ppmの間で任意の 4レンジ(レンジ比MAX10倍) 最小レンジ0~0.1ppm	0~5/10/25/50ppmC 0~100ppmCの間で任意の 4レンジ(レンジ比MAX10倍) 最小レンジ0~5ppmC	0~(0.25)/(0.5)/1/5mg/m ³ 測定周期30分/1/(3)/ (12)/(24) 時間切替可
最小検出感度(最小レンジ)	0.05ppm(2σ)		0.5ppb(2σ)		0.05ppmC(2σ)	10μg/m ³ (1時間測定)
繰返し性(再現性)	±1.0%F.S.		±1.0%F.S.		±2.0%F.S.(等価膜)	
指示誤差(直線性)	±1.0%F.S.		±2.0%F.S.		±1.0%F.S.	
ゼロドリフト	±0.1ppm/日または 2.0%F.S./日の大きい方 ±0.2ppm/週または ±4.0%F.S./週の大きい方	±1.0ppb/日または±1.0%F.S./日の大きい方 ±2.0ppb/週または±2.0%F.S./週の大きい方	±1.0ppb/日または±1.0%F.S./日の大きい方 ±2.0ppb/週または±2.0%F.S./週の大きい方	±1.0ppb/日または±1.0%F.S./日の大きい方 ±2.0ppb/週または±2.0%F.S./週の大きい方	±0.1ppmC/日または ±2.0%F.S./日の大きい方 ±2.0ppmC/週または ±4.0%F.S./週の大きい方	±2.0%F.S./日
スバンドリフト	±2.0%F.S./日 ±3.0%F.S./週	±1.0%F.S./日 ±2.0%F.S./週		±2.0%F.S./日 ±4.0%F.S./週	±2.0%F.S./日 ±4.0%F.S./週	±3.0%F.S./日(等価膜)
応答速度(T90)	60秒以下	180秒以下	120秒以下		60秒以下	—
干渉影響	±0.4ppm (2% ^{v/v} H ₂ O, 100ppmCO ₂ にて)	±3.0ppb (2% ^{v/v} H ₂ O, 0.14ppmNO _x にて)	±2.0ppb (2% ^{v/v} H ₂ O, 1ppmトルエンにて)	±2.0ppb (2% ^{v/v} H ₂ O, 0.2ppmNH ₃ にて)	±0.2ppmC (2% ^{v/v} H ₂ Oにて)	—
補助ガス	なし			H ₂ (燃料ガス)	なし	
表示	測定値、レンジ、アラーム、保守画面					
アラーム	CAL PRES 電源断 BATT CAT FLOW	CAL PRES LAMP BATT CAT 電源断 FLOW	CAL PRES LAMP BATT DO 電源断 FLOW	CAL PRES 電源断 BATT CONV FLOW	CAL PRES FLAM BATT PUR 電源断 FLOW NMC	FLOW COUNT FILTER 電源断
入出力	●0~1Vまたは0~10Vまたは4~20mA(瞬時値及び積算値または平均値の2系統) ●接点入出力(レンジ、モード、外部リセット、テレメ故障、アラーム等) ●RS-232C					0~1/10V, 4~20mA

表1 AP-360仕様
AP-360 Specifications

2.2 機能

AP-360シリーズは、CPUを搭載することにより高機能と高操作性を備えている。以下に主な機能を紹介する。

(1) データメモリー機能

360シリーズでは3種類の平均値出力を記録することができる。1時間値の場合は、1ヶ月分以上のデータが記録できる。この機能を利用すれば、通信網を持たなくても、1ヶ月に1度測定機のある現場へ行き、記録されたデータを収集するだけで、大気汚染のデータを取得することができる。

(2) 自動校正機能

乾式法の特長として、動的校正*1の容易さがあげられる。一定周期で動的校正を行うことにより、信頼性の高い測定を長期間にわたって維持することができる。360シリーズでは、校正用の電磁弁を内蔵しており、校正ガスを接続するだけで簡単に校正が行える。校正機能には、現場で操作パネルより行うワンタッチ校正、無人運転時に外部よりの信号にて行う外部自動校正、および内部のカレンダータイマーによって行う内部自動校正がある。

(3) 自己診断機能

表1に示したアラーム機能の他に、主要部品(電磁弁、ポンプ、触媒等)の通電時間、温度・圧力等のデジタル表示、光源光量の経時変化のグラフィック表示があり、保守を容易にしている。

*1 動的校正

校正ガスを用いて目盛を校正する方法であり、実測時と全く同じ工程で行われるため、精度の高い校正が可能である。

(4) データ演算・出力機能

計測データは瞬時値、鋸歯状積算値、移動平均値、および単純平均値の4種類に演算され、いずれか2出力が選択可能である。瞬時値、平均値とも自動的にレンジ切り換えが可能で、急激な濃度変化も確実にとらえることができる。

(5) RS-232Cによる外部入出力機能

外部入出力は、シリアルインターフェイスとしてデジチェイン可能なRS-232Cを用意している。このことにより、図3に示すように1つのRS-232Cで複数の360シリーズと通信ができる。通信内容には、瞬時値、平均値、レンジ、アラーム、レンジ切換、校正スタート等がある。

この他にも、画面表示は日本語の他に英語、独語、仏語と4ヶ国語対応しており、単位もppmとmg/m³の切り換えが可能である。

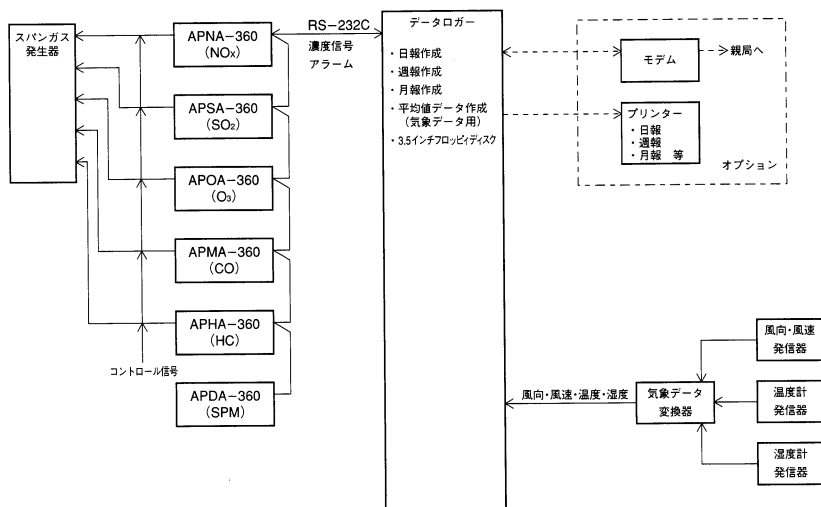


図3 大気汚染監視システム(子局)
Air pollution monitoring system(sub-station)

3. 測定局

測定局には、環境大気汚染状況を監視する一般測定局と、自動車排出ガスによる汚染状況を監視する自排測定局がある。自排測定局では、交通量の多い道路または交差点の周辺に設置されるため、とくに省スペースが要求される。湿式の測定機を設置した従来の測定局では、10~20m²の面積が必要であったが、AP-360シリーズを用いた測定局では、図4に示す様に、約3m²に抑えることができる。

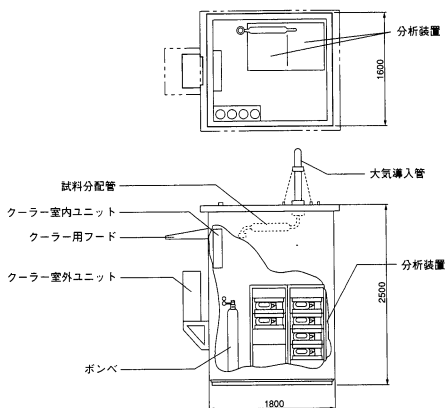


図4 固定局
Fixed station

測定には決められた場所に設置して使用される固定局の他に、バスやトレーラーに測定機器を設置した移動局がある。移動局は、各地域でのアセスメント調査、汚染問題に関する状況調査、および固定局を補完する短期間の臨時測定局として使用される。そのため、移動局では固定局以上に小型化が要求される。AP-360シリーズを搭載した移動局の例を図5に示す。従来のバスタイプに比べ、約1/2のスペースに大気汚染測定に必要な機器を搭載でき、しかも普通免許で運転ができる。また、移動局では断続的な運転が行われるため、試薬の処理等を必要としない乾式法は保守が簡単で有利である。

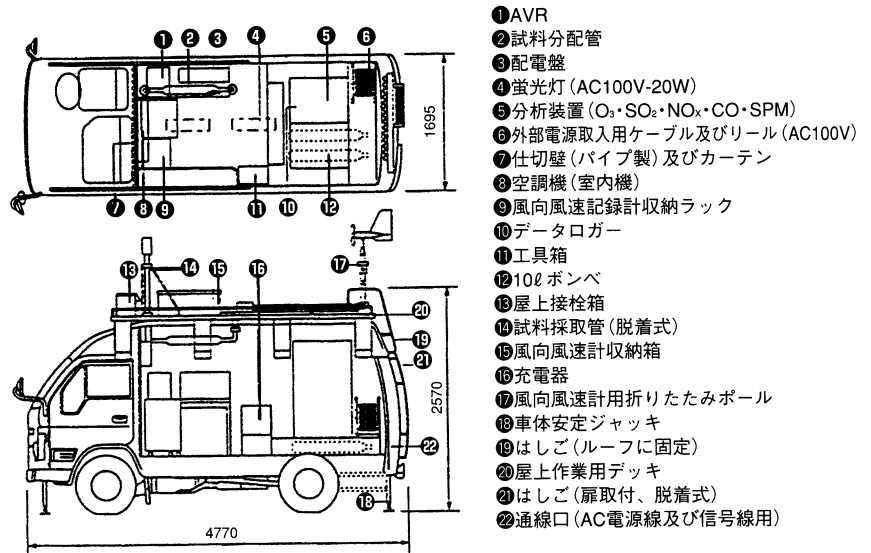


図5 大気汚染観測車
Air pollution monitoring vehicle

4. 大気汚染監視システム

大気汚染監視システムは図6に示すようにデータ伝送系(収集系)、データ処理系(解析系)、データ変換系、同時通信系の4つのサブシステムから構成されている。

従来、テレメータ親局、オンラインデータ処理、オフラインデータ処理装置には、処理速度とデータ量を考慮して、ミニコンピュータ、または汎用コンピュータが使用されていた。しかし、近年のコンピュータ技術の進歩により、これらの処理はすべてパソコンで行えるようになった。

パソコンを用いたシステム(図7)には次のような特長がある。

- ・低価格、省スペース。
- ・開発期間が短い。
- ・システムの変更、追加が容易。
- ・データの解析、整理に市販ソフトも使用可能。

今回開発したシステムは、大気汚染監視システムには不可欠なデータ伝送系と処理系を中心に構成しており、外部データ読み込み機能、帳票出力条件設定機能、帳票出力機能、画面表示機能、データ編集機能およびデータ管理機能を持っている。データ交換系、同時通報系はパソコンを増設することで付加できる構成となっている。

当面の開発のターゲットは子局数十局以下程度のシステムだが、必要に応じ子局数、数十局の規模でも十分対応できる能力を持っている。

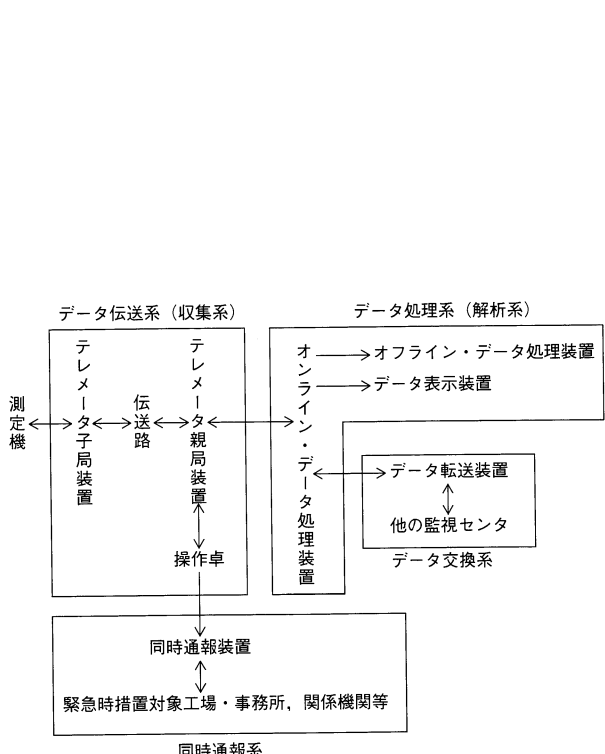


図6 大気汚染監視システムの構成例
Example configuration of air pollution monitoring system

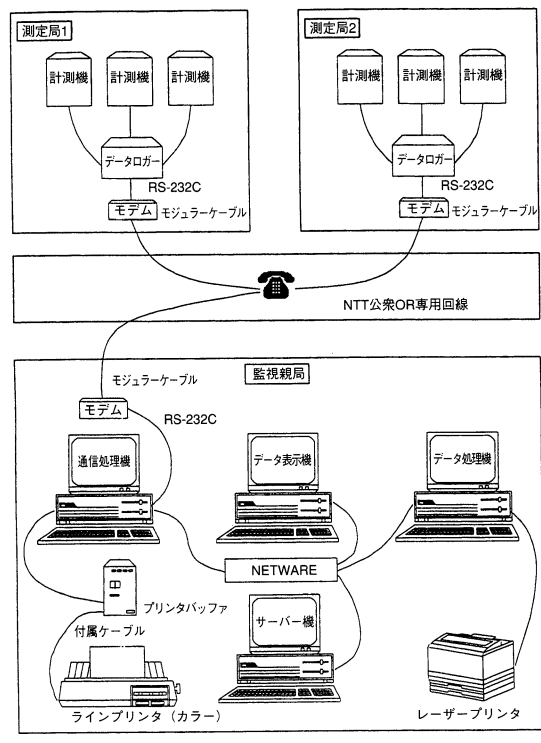


図7 システムの構成図
System configuration

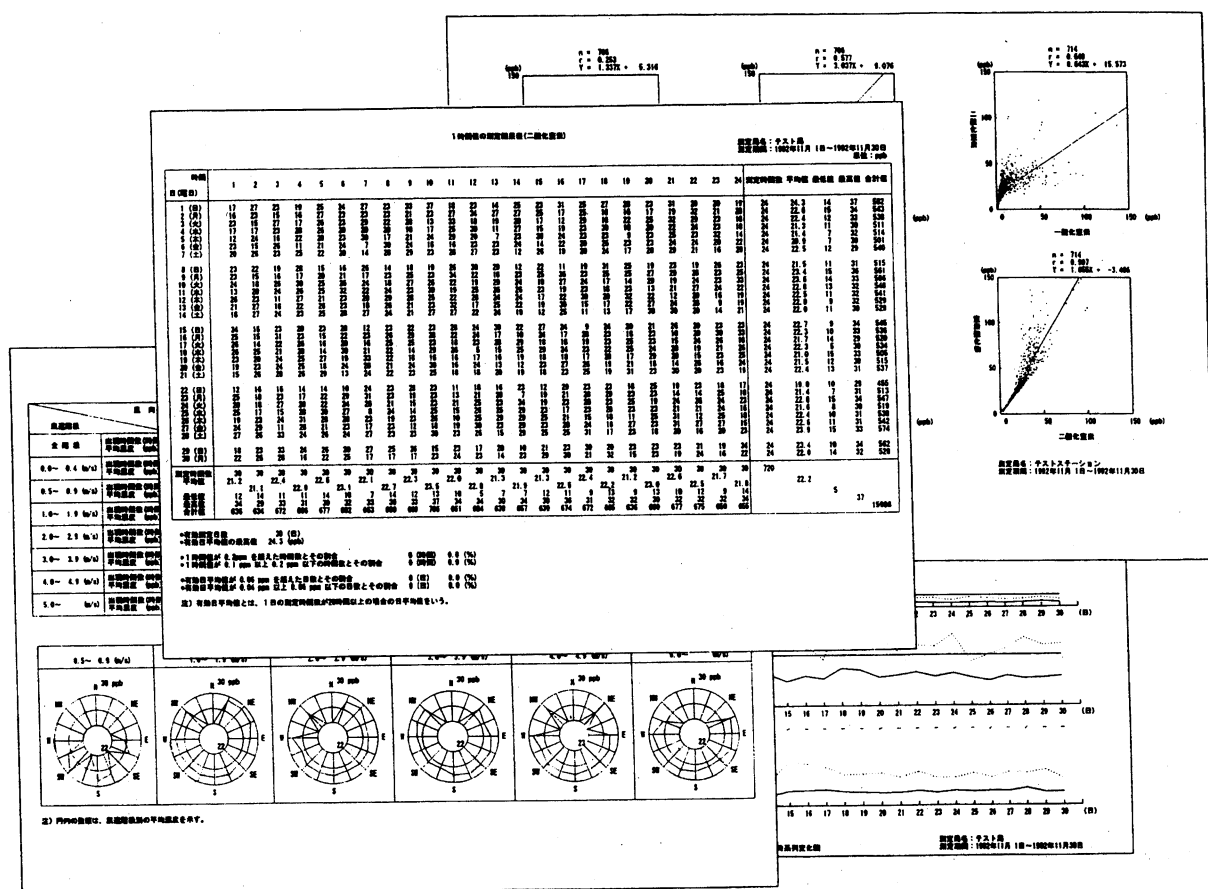


図8 帳票出力例
Report output example

*2 Windows

米国マイクロソフト社が開発したパソコン用オペレーティング・エンバイロメント(OE)の商標。

- 本システムは先に述べた特長の他に
- ・対話形式の画面のため操作が簡単.
 - ・基本ソフトウェアにWindows*2を採用しており、使用できるパソコンの機種が豊富.
 - ・オフラインによるデータ収集、保管が可能(移動局、または他地域の測定局のデータ処理が可能).
 - ・月報、風配図など14種類の帳票を出力(図8)でき、報告書、資料等の作成が容易.
 - ・日本語、英語の2ヶ国語対応.
- といった特長があり、大気汚染監視システムを設置していなかった地域でも短期間で設置、使用できるシステムである。

5. おわりに

わが国では、大気汚染の常時監視用測定機として湿式法が公式測定法として使用されてきた。しかし、最近、測定技術の開発が国内外において進展し、乾式法が国際的に広く認知され、先進国ではむしろ乾式法が主流となっている。わが国でも環境庁の委託事業として乾式法の検討がなされており、湿式法と良い相関が得られている^{2,3,4)}。

本稿で紹介したように種々の特長を持った乾式法をベースとしたAP-360シリーズおよび大気汚染監視システムが日本を含む世界中で使用され、環境改善に貢献することを期待している。

参考文献

- 1) “環境大気常時監視マニュアル”，環境庁大気保全局(1990)，P216.
- 2) 自動測定機の精度に関する研究(二酸化硫黄自動測定機)，京都府(1983年3月).
- 3) 自動測定機の精度に関する研究(窒素酸化物自動測定機)，京都府(1987年3月).
- 4) 三笠元，袖山恵司，中橋薫，“乾式自動測定機の現状”，第35回大気汚染学会講演要旨集，盛岡(1994)，P146～P149.



米田 有利

Aritoshi YONEDA

環境工業計測開発部 係長
1978年入社
環境・工業用製品の開発・設計

紫外線酸化分解法を用いた全窒素, 全りん測定装置

Total Nitrogen Monitor and Total Phosphorous Monitor

福嶋 良助, 平田 秀一
Ryousuke FUKUSHIMA, Syuichi HIRATA

【要旨】

富栄養化による赤潮や青潮の原因物質の一つとして窒素やりんが取り上げられており、その規制が本格的に検討されている。すでに実施されている有機汚濁負荷量と同様、いずれは総量規制への移行も見込まれている。

環境保全を推進するには高性能で信頼性の高い計測器が不可欠であり、特に、広く一般に使用されるためには、使い易くコストの低い測定器の提供が大切になってくる。

ホリバでは、このようなニーズをもとに、新しく紫外線酸化分解法を用いた全窒素計, 全りん計を開発した。標準物質や実試料の測定、フィールドでの実装試験の結果から、日本工業規格 (JIS K 0102) による測定結果とよく一致することが確認できた。本稿では、測定原理、装置の構成、特長、仕様ならびに性能評価の結果を紹介する。

Abstract

In recent years, substantial restrictions have come to be placed on nitrogen and phosphorus as causative substances of red and blue tides arising from eutrophication. In either case, the movement towards the restriction on total volumes is in sight just like the restrictions currently being implemented on organic contamination loads.

High-performance, highly reliable analyzers are indispensable for promoting environmental safety. In particular, the supply of an easy-to-use, low-cost analyzer is important for wider and more general application.

HORIBA has developed the total nitrogen and total phosphorus monitors in response to these needs. These monitors apply the new methodology of ultraviolet oxidization decomposition. From the measurement and field testing results of standard substances and actual samples, we have been able to prove that results satisfactorily match measurement results compliant with JIS standard K 0102. This paper introduces the measurement principles, configurations, features, specifications and results of evaluating the performance of these two monitors.

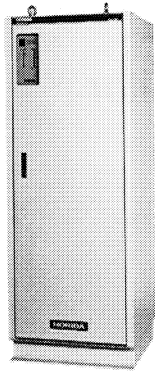


図1A 全窒素計 (TONA-200)
External view of total nitrogen monitor
TONA-200

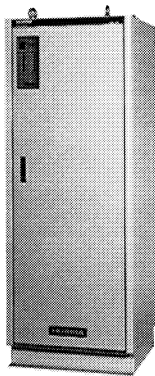


図1B 全りん測定装置 (TOPA-200)
External view of total phosphorous monitor
TOPA-200

1. はじめに

閉鎖性水域では、富栄養化によってプランクトンや藻類が異常に増殖して赤潮や青潮の原因となっている。その原因物質の一つとして窒素やりんが取り上げられているが、それらの主な排出源が第一次産業や生活排水であることが、汚濁防止を難しくしている。また、閉鎖性水域において一旦汚濁が進行すると、水質の回復には時間がかかる。そこで、湖沼に対して、昭和57年に環境基準が改正され、2年後には湖沼水質保全特別措置法が制定されて具体的に規制が始まった。まず、琵琶湖を始めとしていくつかの湖沼が指定され、関係自治体は全窒素計、全りん計を導入して水質の監視を始めた。さらに平成5年には、海域にも規制対象が広がられた。

全窒素計や全りん計は、すでに一部の自治体で導入されているが、今後、民間企業も含めて広く普及していくためには、安価で使い易い計測器が必要となる。しかし、現在市販されているものの多くは、このニーズに対応できていない。そこで当社では、紫外線酸化分解法を使った、保守性が高く、ランニングコストの低い自動全窒素測定装置 (TONA-200) (図1A)、自動全りん測定装置 (TOPA-200) (図1B)を開発した

2. 全窒素・全りんの測定法

水中では、窒素やりんは種々の形態で存在している。窒素やりんの全量を測定するためには、窒素化合物やりん化合物に前処理を行って、ある一つの形態に変換した後定量する方法が採られている。このことから、全窒素や全りんを測定するには、(1)前処理の方法、(2)定量法の二点が重要な技術的ポイントになる。

2.1 全窒素の測定法

(1)前処理方法

全窒素測定における前処理方法は、「湿式酸化法」と「熱分解法」の二つに大別される。

「湿式酸化法」は、試料に酸化剤を添加して酸化分解を行い、窒素化合物を全て硝酸イオンに変換する方法で、JISには、酸化剤であるペルオキソ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液を試料に加え、120℃で30分間加熱する酸化分解法が記載されている¹⁾。また、これをフローインジェクション分析法に適用した例も報告されている²⁾。そのほか、試料に酸化剤などの試薬を添加して紫外線を照射し、酸化分解させる方法も提案されている³⁾。

一方、「熱分解法」は、試料を高温で触媒分解して一酸化窒素などを生成させる方法で、熱分解法としてJISに採用されている¹⁾。

(2)定量法

湿式酸化で前処理を行ったときは、生じた硝酸イオンの220nm付近の紫外吸収の測定¹⁾、または、硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元してナフチルエチレンジアミン吸光度法¹⁾で定量する。

熱分解で窒素化合物を一酸化窒素に変換したときは、これをオゾンと反応させて生じる化学発光の強度を測定して定量することができる¹⁾。

2.2 全りんの測定法

(1) 前処理方法

全りん測定では、前処理によってりん化合物をオルトリン酸イオンとする。

ペルオキシ二硫酸カリウムを酸化剤に用い、試料を120℃で30分間加熱する酸化分解法がJISで採用されており⁴⁾、これもフローインジェクション法への適用が検討されている²⁾。

そのほか、オゾン⁵⁾、マイクロ波⁶⁾、紫外線⁷⁾を利用して前処理を行う方法も、それぞれ報告されている。

(2) 定量法

オルトリン酸イオンがモリブデン(VI)との間につくる黄色の錯体(モリブデン黄)を還元剤と反応させて得られるモリブデン青の吸光度を測定してりんを定量する方法⁴⁾が一般的である。マラカイトグリーンと呼ばれる色素との間にさらに錯体を形成させて高感度化する方法も知られている⁸⁾。

また、モリブデン黄を電解還元し、その還元電流から濃度を求める方法も報告されている⁹⁾。

3. TONA-200, TOPA-200の概要

3.1 普及型装置の必要性

自動計測器が普及するためには、以下に示すニーズに応える必要がある。

(1) 行政面からの要望

- ・測定結果が公定法とよく一致すること。
- ・高い稼働率が維持できる装置であること。
- ・広く普及するために、価格的な負荷が小さい装置であること。

(2) ユーザからの要望

- ・価格的な負荷が小さく、ランニングコストも低減された装置であること。
- ・維持管理が容易であること。
- ・稼働率が高いこと。
- ・排水系に対応できる性能を有する装置であること。

	TONA-200	TOPA-200
測定原理	アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線酸化分解-紫外線吸光度法	ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線酸化分解-モリブデンブルー法
測定時間	30分間	←
測定レンジ	0～ 2mgN/L 標準測定レンジ 0～ 50mgN/L 1段希釈仕様 0～100mgN/L 2段希釈仕様	0～ 0.5mgP/L 標準測定レンジ 0～ 10 mgP/L 1段希釈仕様 0～250 mgP/L 2段希釈仕様
測定レンジ数	1レンジ	←
測定ポイント	1点 2～3点 (オプション)	←
再現性	±3%/FS以内(標準測定レンジ) ±4%/FS以内(1段希釈仕様) ±5%/FS以内(2段希釈仕様)	←
外部出力	測定値アナログ出力 (DC4～20/0～16mA 切替可) 装置状態接点出力 各種警報接点出力	←
外部入力	測定開始 校正開始 強制スタート 時刻修正	←
外形寸法	600×590×1600	←
重量	約150kg	←
電源	AC100V±10V 600VA 50/60Hz	←

表1 TONA-200, TOPA-200の主な仕様
TONA-200/TOPA-200 abridged specifications

3.2 測定原理

前項のニーズを満たすことができる装置とするため、TONA-200、TOPA-200では、前処理方法を紫外線酸化分解法とした。紫外線による酸化分解は比較的低温（100℃以下）・常圧下で行うため、分解容器の耐熱性や耐圧性の負担が軽減される。これまで、分解容器は高価なうえ劣化が激しく、維持コストや保守性の面で障害になっていたが、紫外線酸化分解法の採用により、それらの問題点は大幅に改善される。

それぞれの概略仕様を表1に示す。

(1) TONA-200

TONA-200の測定フローを図2に示す。

まず一定量の試料を採取する。ただし、濃度の高い試料の場合は希釈を行う。次に、ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を試料に加え、紫外線を15分間照射する。この過程で、窒素化合物は硝酸イオンへと酸化される。

分解後の溶液を一定量計量し、そこに塩酸を注入してpHを2～3に調整した後、220nmの紫外吸収を測定して全窒素濃度を算出する。

(2) TOPA-200

TOPA-200の測定フローを図3に示す。

計量した試料にペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を加えて紫外線を照射し、りん化合物をオルトリン酸イオンに変える。ここにモリブデン酸アンモニウム・酒石酸アンチモニルカリウムの硫酸溶液とL-アスコルビン酸水溶液を加えてモリブデン青を発色させ、880nmの吸光度を測定して全りん濃度を算出する。

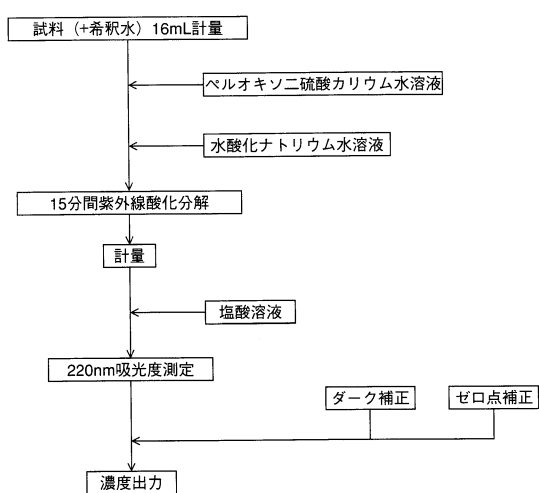


図2 TONA-200の測定フロー
TONA-200 Measurement flow chart

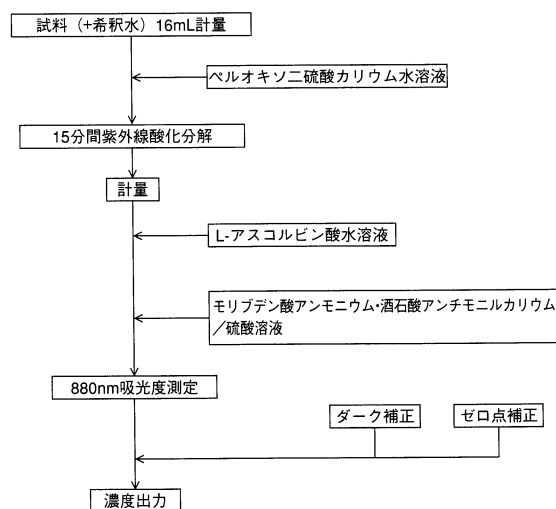


図3 TOPA-200の測定フロー
TOPA-200 Measurement flow chart

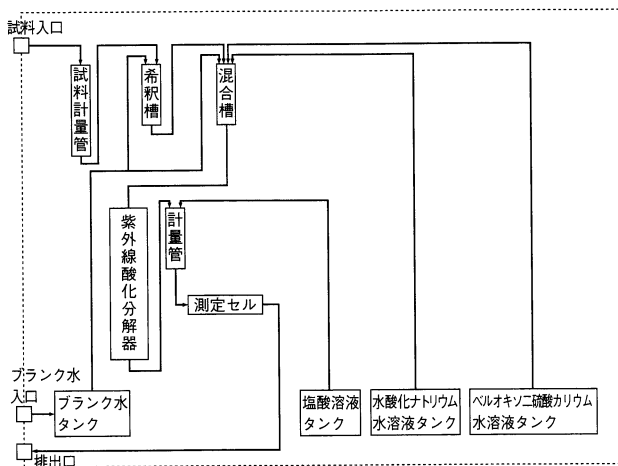


図4 TONA-200の装置ブロック
TONA-200 Analyzer block diagram

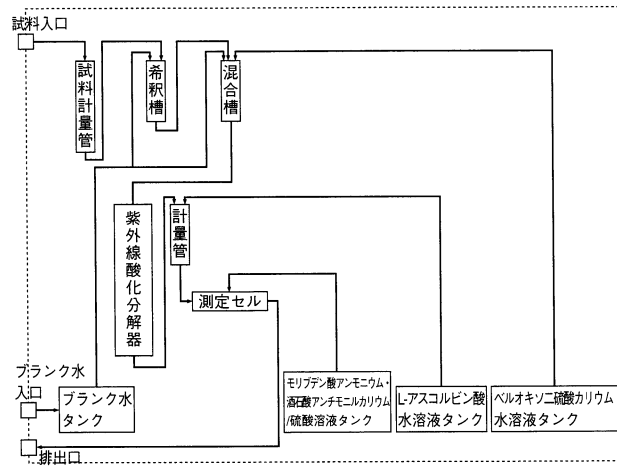


図5 TOPA-200の装置ブロック
TOPA-200 Analyzer block diagram

3.3 装置の構成

TONA-200とTOPA-200のブロック図をそれぞれ図4、図5に示す。両装置の構成要素は共通部分が多い。

これらの構成要素のうち技術的なポイントについて、簡単に説明する。

(1) 試料計量

試料の計量には、当社の自動COD測定装置(CODA-200)で実績のあるサイフォン方式を採用した。この方式は、シンプルな系で精度よく計量できることが長所である。

(2) 酸化分解用紫外線ランプ

酸化分解を起こすための紫外線源には、冷陰極型低圧水銀ランプを用いた。これは、熱陰極型の低圧水銀ランプなど他のランプに比べて低コストで長寿命であり、また、形状を自由に設計できることから、コンパクトな酸化分解ユニットの中で効率よく紫外線を照射する構造にできる利点を持つ。

(3) 吸収測定用光源

TONA-200の吸収測定用光源には、パルス点灯型のキセノンランプを使用し、干渉フィルタと組み合わせて220nmの波長を取り出している。

TOPA-200の吸収測定用光源には中心波長が880nmの発光ダイオード(LED)を採用し、長寿命化と信頼性の向上を図った。

3.4 機能と特長

本装置には次のような機能とそれに伴う利点がある。

- ①自動ゼロ点補正……測定値の安定化
- ②測定周期や校正回数の任意設定……省力化
- ③自動ゼロ・スパン校正……任意の時間に無人で校正可能
- ④計器異常の自己診断……保守性の向上
- ⑤装置の動作の外部制御……遠隔地操作可能
- ⑥標準装備のプリンタによる測定値、日報、各種設定内容の印字
- ⑦過去2週間分の測定データの記憶……プリンタのバックアップ
- ⑧1次式による手分析換算

また、本装置は次のような特長を有している。

- ①1回の測定時間を30分間に短縮
- ②試薬消費量を削減し、ランニングコストを低減
- ③工場排水など濃度の高い試料は、装置内で最大500倍までの希釈で測定可能
- ④紫外線酸化分解法による保守性の向上

4. 性能評価

4.1 TONA-200の性能評価

(1) 標準物質による評価

TONA-200による標準物質の測定結果とJIS法手分析値(JIS K 0102「45.2 紫外線吸光光度法」)との比較を表2に示す。用いた標準物質は、「窒素・りん測定方法技術指針」⁹⁾の「窒素化合物の回収率」表を参考にして選択した。

TONA-200による測定値は手分析値とよく一致している。

表2に示した中で、アンチピリンは、低い回収率ながら計器値と手分析値が極めて近い値となっている。照射している紫外線は、化合物を直接分解するよりはむしろ、ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化分解の促進に寄与しているものと考えられる。

(2) 実試料による測定評価

河川や事業所排水など数種類の実試料をTONA-200とJIS法(JIS K 0102)で測定した結果を表3に示す。いずれの実試料も良好な結果が得られた。

試料	TONA-200		JIS法手分析	
	回収率(%)	再現性(%FS)	回収率(%)	再現性(%FS)
1000mgN/L 硫酸アンモニウム	99.4	0.4	97.7	1.4
1000mgN/L チオシアン酸ナトリウム	95.1	1.1	97.2	2.3
1000mgN/L 亜硝酸ナトリウム	97.8	2.9	93.2	3.6
1000mgN/L 塩化ヒドロキシルアンモニウム	97.6	2.2	88.6	3.8
500mgN/L P-ニトロフェノール	102.8	0.7	102.9	0.2
500mgN/L L-グルタミン酸	100.8	0.4	101.9	0.8
500mgN/L スルファニルアミド	92.5	0.9	98.1	0.8
500mgN/L トリプファン	83.2	2.8	96.5	5.5
500mgN/L 尿素	95.4	0.7	93.9	1.6
500mgN/L アンチピリン	41.4	1.1	43.3	1.0

表2 標準物質による全窒素の測定結果 (n=3)
TONA-200:1000mgN/L計, JIS法手分析: 500倍に希釈して測定
Results of measuring standard substance using TONA-200 (n=3)
TONA-200: 1000 mgN/L meter
JIS analysis method: Measurement after diluting by 500:1

試料	TONA-200		JIS法手分析	
	測定値 (mgN/L)	再現性(%FS)	測定値 (mgN/L)	再現性(%FS)
桂川・桂大橋西詰	3.04	2.6	3.02	1.3
事業所・一般排水	2.10	1.1	2.22	2.2
発電所・ブロー水 (1)	1390	0.6	1406	1.4
A下水処理場・処理水 (2)	8.44	0.9	8.05	0.5
B下水処理場・処理水 (2)	14.8	1.2	15.1	2.4
し尿処理場・原水 (3)	971	0.3	987.5	0.3
し尿処理場・一次処理水 (4)	19.3	0.3	21.6	0.5

(1) 1000倍に希釈して測定 (3) 500倍に希釈して測定
(2) 10倍に希釈して測定 (4) 20倍に希釈して測定

表3 実試料中の全窒素の測定結果 (n=3) TONA-200:2mgN/L計
Results of measuring actual sample using TONA-200 (n=3)
TONA-200: 2 mgN/L meter

(3) 実装試験

TONA-200を下水処理場に実装し、連続測定したときの結果を図6に示す。また、その中のある一日について、JIS法(JIS K 0102)との相関を図7に示す。試験期間中、ほとんどの測定値が8 mgN/L付近に集中してはいるが、相関係数(r)は0.942が得られた。

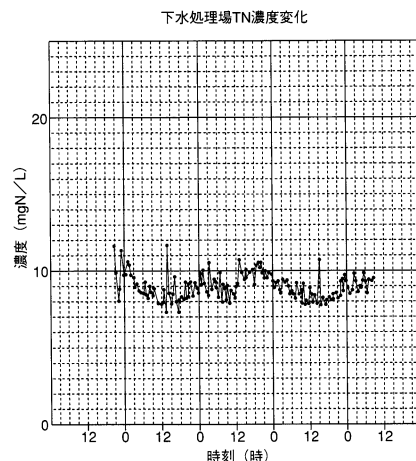


図6 TONA-200の実装試験結果
TONA-200 Mounted test results

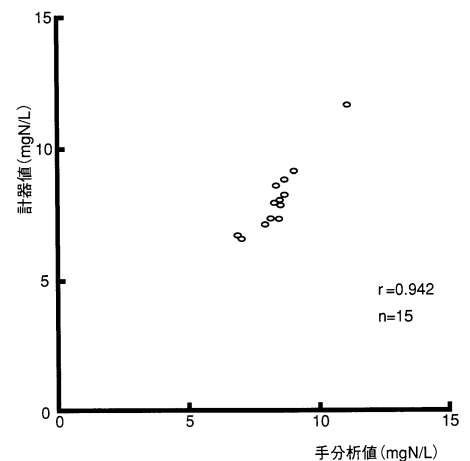


図7 TONA-200の実装試験結果
TONA-200 Mounted test results

4.2 TOPA-200の性能評価

(1) 標準物質による評価

「窒素・りん測定方法技術指針」⁹⁾を参考に標準物質を選択した。

TOPA-200による標準物質の測定結果とJIS法手分析値(JIS K 0102「46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法」)との比較を表4に示す。

全りんの測定においても公定法とよく一致した結果が得られた。また、再現性についてもほぼ同程度であった。

(2) 実試料による測定評価

全りんの実試料測定は、現在試験中で、良好な結果(表5)が得られつつある。

試料	TOPA-200		JIS法手分析	
	回収率(%)	再現性(%FS)	回収率(%)	再現性(%FS)
0.200mgP/L ホスフィン酸ナトリウム	99.1	0.4	100.8	0.5
0.200mgP/L ホスホン酸二水素ナトリウム	99.1	0.3	99.8	0.5
0.200mgP/L 塩化ベンジルトリフェニルホスホニウム	99.7	0.5	100.8	0.5
0.200mgP/L フェニルリン酸二ナトリウム	100.7	0.5	101.7	0.5
0.200mgP/L β-グリセロリン酸二ナトリウム	98.0	0.5	98.9	1.0
0.200mgP/L 5'-AMP	92.1	0.7	94.3	0.5

表4 標準物質による全りんの測定結果 (n=3) TOPA-200:0.5mgP/L計
Results of measuring standard substance using TOPA-200 (n=3)
TOPA-200: 0.5 mgP/L meter

試料	TOPA-200		JIS法手分析	
	測定値 (mgP/L)	再現性(%FS)	測定値 (mgP/L)	再現性(%FS)
桂川・桂大橋西詰	0.06	0.2	0.08	1.0
事業所・一般排水	0.21	0.6	0.22	1.0
下水処理場・処理水	0.28	0.5	0.28	1.5

表5 実試料中の全りんの測定結果 (n=3) TOPA-200:0.5mgP/L計
Results of measuring actual sample using TOPA-200 (n=3)
TOPA-200: 0.5 mgP/L meter

5. おわりに

閉鎖性水域の水質悪化は現在も進みつつあり、汚濁した水質を再び元に戻すには、長大な時間を必要とする。より早い対策が環境保全上重要である。

本稿で紹介した紫外線酸化分解法を利用した全窒素計、全りん計は、使い易さと保守性の良さできっと満足いただけるものと確信している。普及型として一台でも多くお使い頂くことにより、環境保全の推進のお役に立つことができれば幸いである。

参考文献

- 1) 日本規格協会, JIS K 0102 “工場排水試験方法”, 169-177 (1993).
- 2) 黒石忠文, “フローインジェクション法による全窒素, 全リンおよびフェノール類の分析”, HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS, 36 (2), 8-11 (1994).
- 3) Hennie Kroon, “Determination of nitrogen in water: comparison of a continuous-flow method with on-line UV digestion with the original Kjeldahl method”, Anal.Chim.Acta, 276, 287-293 (1993).
- 4) 日本規格協会, JIS K 0102 “工場排水試験方法”, 178-187 (1993).
- 5) 篠原泰三, 松永岩夫, “下水処理水の全燐濃度の自動測定”, 第24回下水道研究発表会講演集, 508-510.
- 6) S.Hinkamp, G.Schwedt, “Determination of total phosphorus in waters with amperometric detection by coupling of flow-injection analysis with continuous microwave oven digestion”, Anal.Chim.Acta, 236, 345-350 (1990).
- 7) J.T.H.Goosen, J.G.kloosterboer, “Determination of Phosphates in Natural and Waters after Photochemical Decomposition and Acid Hydrolysis of Organic Phosphorus Compounds”, Anal.Chem., 50 (6), 707-711 (1978).
- 8) M.Aoyagi, Y.Yasumasa, A.Nishida, “Rapid Spectrophotometric Determination of Total Phosphorus in Industrial Wastewaters by Flow Injection Analysis Including a Capillary Digester”, Anal.Chim.Acta, 214, 229-237 (1988).
- 9) 環境庁水質保全局, “窒素・りん測定方法技術指針”, 1-55 (1983).



福嶋 良助
Ryosuke FUKUSHIMA

環境・工業計測開発部 課長
1972年入社
環境・工業用水質分析装置の研究・
開発



平田 秀一
Syuichi HIRATA

環境・工業計測開発部 主任
1989年入社
環境・工業用水質分析装置の研究・
開発

ポータブル型自動車排出ガス測定器 MEXA-Jシリーズ

Portable Gas Analyzer for Automotive Emission MEXA-J Series

日下 竹史, 小島 建之助
Takeshi KUSAKA, Kennosuke KOJIMA

【要旨】

安全で快適な生活環境との欲求が高まるなか、自動車からの排出ガスは、ますます広範囲に、きびしく規制されようとしている。このような世界的ニーズに対応するため、当社では使用過程車の排出ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、炭酸ガス(CO₂)を高精度にしかも手軽に測定できるポータブル型自動車排出ガス測定装置MEXA-Jシリーズを開発・製品化した。本測定器は各種の排出ガス測定に関する技術・機能基準に適合している。本稿ではHC/CO/CO₂の3成分計MEXA-554Jを中心に、主な仕様と特長を紹介する。

Abstract

The call for a safe and comfortable living environment has led to even wider and stricter restrictions being placed on gases emitted from automobiles. In response to these global needs, HORIBA has developed and has put on the market the MEXA-J series of portable gas analyzers for automotive emission. The MEXA-J series is capable of measuring at high accuracy and by simple operation hydro-carbons (HC), carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO₂) in emissions from automobiles. These portable gas analyzers comply with technical and performance standards for measuring various emissions. This paper introduces the main specifications and features of mainly the 3-component analyzer MEXA-554J that is capable of measuring HC, CO, and CO₂.

1. はじめに

車を使用する場合には、国内では必ず定期的に車検を受けなければならない¹⁾。この時、同時に排ガス規制によるCO・HC濃度の検査が行われる。海外でも欧州統合による各国間の規制の整合や、中進諸国の車社会への発展に伴い、車検制度の導入と排ガス規制の強化が図られている。

使用過程車(中古車)の排出ガス計測に使用される測定器は高い安定性・高精度なことはもちろん、使いやすく、頑丈で、軽量かつ持ち運びが容易なこと、さらに省エネ、長寿命、低価格のものが要求される。このような諸条件に適合した測

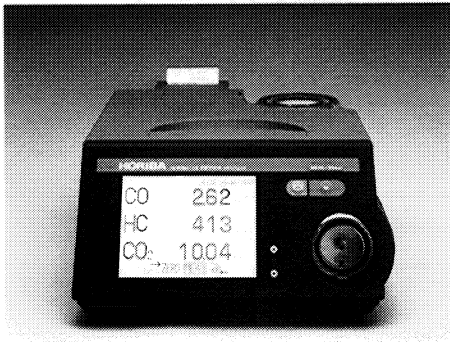


図1 MEXA-554J

定器として、ポータブル型自動車排ガス測定器MEXA-Jシリーズ(MEXA-324J:CO/HC 2成分計, MEXA-554J:CO/HC/CO₂/AFR/LAMBDA/O₂ 6成分計, 図1)を開発・製品化した。本稿ではMEXA-554Jを中心にMEXA-Jシリーズの仕様・特長などを紹介する。

2. ポータブル型自動車排出ガス測定器の必要機能

車のサービスステーションや整備工場で使用されるポータブル型排出ガス測定器としてまとめると次のような項目があげられる。

- ①使い易い。
- ②性能・信頼性が高い。
- ③エンジン診断や調整にも活用できる。
- ④世界諸国の技術・機能基準に適合している。
- ⑤軽量・コンパクトでどこへでも持ち運べる。
- ⑥メンテナンス性が容易である。
- ⑦低価格でランニングコストが安い。

3. 仕様と特長

3.1 外観と機能

MEXA-554Jの外観と各部の機能を図2に示す。また、MEXA-554Jの出力表示と警報表示を図3に示す。表1にMEXA-324JとMEXA-554Jの主な仕様を示す。

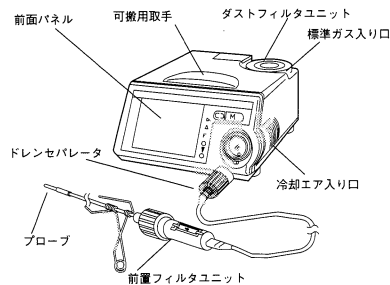


図2(A) MEXA-554Jと各部の機能 前面
Names and functions of MEXA-554J
front panel

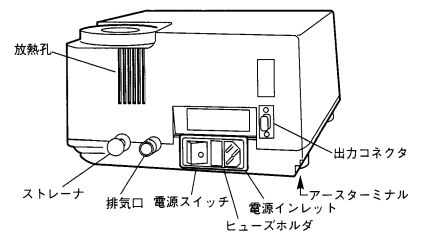


図2(B) MEXA-554Jと各部の機能 後面
Names and functions of MEXA-554J
rear panel

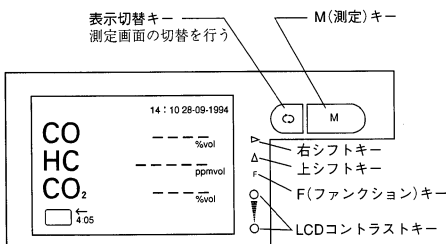


図3(A) MEXA-554Jの前面パネルの表示
Display on MEXA-554J front panel

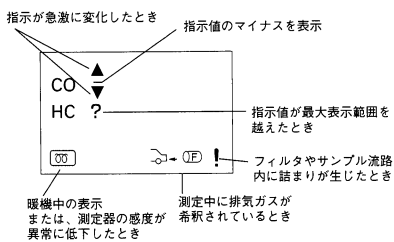


図3(B) MEXA-554Jの前面パネルの警報表示
MEXA-554J front panel alarm display

	MEXA-324J	MEXA-554JE
測定成分	CO/HC	CO/HC/CO ₂ /AFR/LAMBDA/O ₂
測定レンジ ()内は最小目盛	CO 10.00%VOL(0.01) HC 10,000PPM (1<2,000PPM) (10≧2,000PPM)	← ← ← CO ₂ 20.00%VOL(0.02) AFR 10.0~30.0(0.1) LAMBDA 0.50~2.50(0.01) O ₂ 25.00%VOL(0.02)
表示	LCD240×320 ドットマトリクス バックライト付き	←
字高	和文字 約23mm	英文字 約18mm
操作部	タッチキー方式	←
出力	DC 0-1V	DC 0-1V
電源電圧	AC100/120/220/240共用	←
電源周波数	50/60Hz共用	←
消費電力	約60W	←
寸法	271W×143H×366D	←
重量	約4kg	←
適合規格	運輸省技術基準	OIML R99 CLASS I ISO 3930 (CATEGORY II)

表1 MEXA-324J, MEXA-554Jの主な仕様
Main Specifications of MEXA-324J and MEXA-554J

3.2 特長

(1) 高信頼・高性能

測定器の心臓部を構成する光学系ユニットの構成部品である赤外光源，試料セル，赤外線多層膜干渉フィルタ，焦電形赤外線センサなどは全て自社生産しており²⁾，これらと8ビットワンチップマイコンとを組み合わせることで高い信頼性を確保している。図4に信号処理系のブロック図，図5に各規格における最大許容誤差を示す。MEXA-554Jは全ての規格に適合している。また本器では自動校正機能として定期的(30分毎)に自動ゼロ/内部感度校正を行って長時間測定の実安定化を図った。

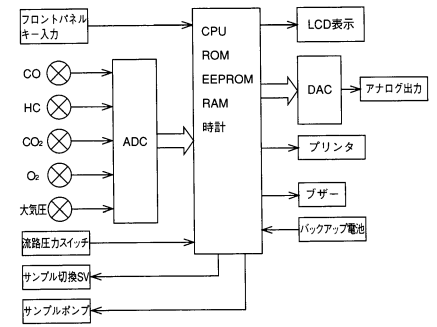


図4 MEXA-554JEの信号処理系
Signal processing system of MEXA-554J

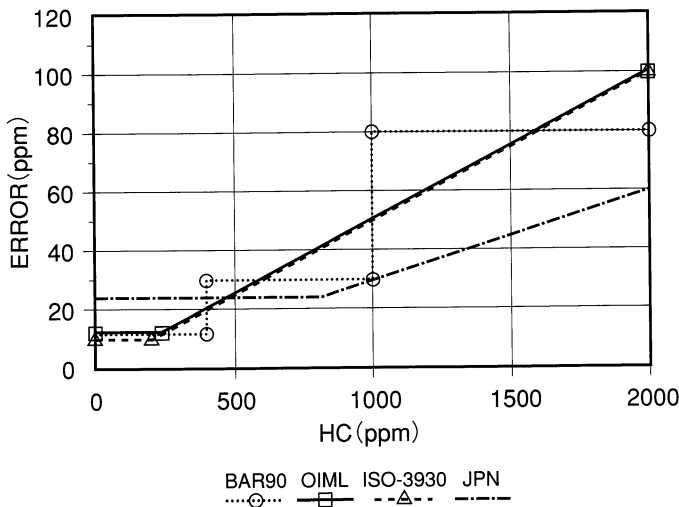


図5 各種の自動車排出ガス測定基準における許容誤差
Tolerable error in various automotive emission analyzer standards

(2) 多機能

本器には次のような様々な機能が搭載されている。

① 自己診断機能

HCハンガアップテスト(サンプルラインの残留HCの監視)，リークチェックテスト(始業前の流路内気密性のチェック)。

②カーボンバランス法^{*1}により，AFR^{*2}，LAMBDA^{*3}成分測定。

③燃料の種類により水素：炭素比(H/C)や，酸素：炭素比(O/C)の設定が可能。

④測定モードで30分以上放置されると自動的にスタンバイモードに移行。

⑤スタンバイモードで30分以上放置すると表示LCDの保護のため消灯。

⑥プログラマブルプリンタで規制値の合否判定および，検査者名・住所が入力可能(オプション)。

⑦豊富な警告表示ができる

- a. 排ガス測定中の希釈
- b. 指示値が急激変化中
- c. 分析部の±30%以上のゲイン変化
- d. ガス校正時の校正ガスの種類
- e. 測定値のフルスケールオーバー
- f. サンプルラインのつまり

*1 カーボンバランス法

使用した燃料中の炭素(C)量と排ガス中のCO，CO₂，HCに含まれる炭素の総量が等しいことを利用して，排出ガス分析の結果から空燃比を算出する方法。

*2 AFR(空燃比)

エンジン内部で燃料が燃焼するときの空気と燃料の比率。燃料を完全に燃焼させるのに理論的に必要な空気量との比を理論空燃比と言う。通常のガソリン車では14.7付近となる。空燃比は車の燃費・加速など性能を決める大きな要素となる。

*3 LAMBDA(空気過剰率)

実際の空燃費を理論空燃比で割った値。燃料が濃い(リッチ)場合は1.0より小さく，反対に薄い(リーン)場合は1.0より大きくなる

(3) 外乱影響要因対策

本器は安定な指示が得られるよう次のような外乱影響対策がなされている。

- ① 大気圧センサによる大気圧変動補正。図6にHC計の大気圧変動影響に対する安定性を示す。
- ② ケース内面に電磁シールド膜を付け周囲電磁波影響からの保護(IEC-801-3レベル3をクリア)。
- ③ 排ガスを強制冷却し水分分離能力をアップし分析部への混入を防いだ。
- ④ 周囲温度変化に対する安定化。図7にHC計が周囲の温度変化に対して安定なことを示す。

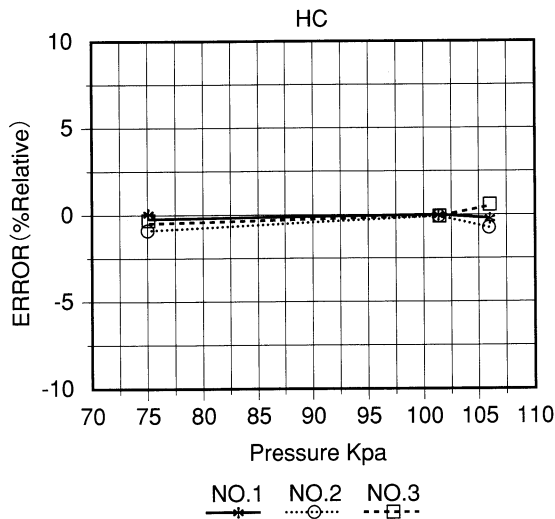


図6 大気圧変動に対する安定性
Stability with respect to atmospheric pressure fluctuations

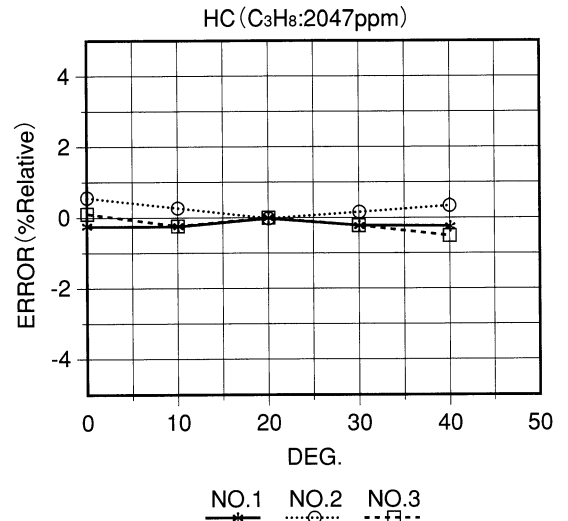


図7 周囲の温度変化に対する安定性
Stability with respect to ambient temperature fluctuations

(4) 使い易さ

- ① 測定の開始、終了は“測定キー” 1つを押すだけ。図8に測定のフローチャートを示す。
- ② 暖機時間は5分に(従来機比1/2)短縮。
- ③ 暖機終了時間とゼロ/内部感度校正時間をカウントダウン方式で表示(図9)。
- ④ 操作は全てワンタッチキー方式。
- ⑤ ガス校正や据付時のデータ入力の操作手順は対話方式で表示。
- ⑥ フレキシブルなプローブでさまざまな車種に対応可能。
- ⑦ LCD表示は字高18mmと大きく、バックライト付きで見やすい。

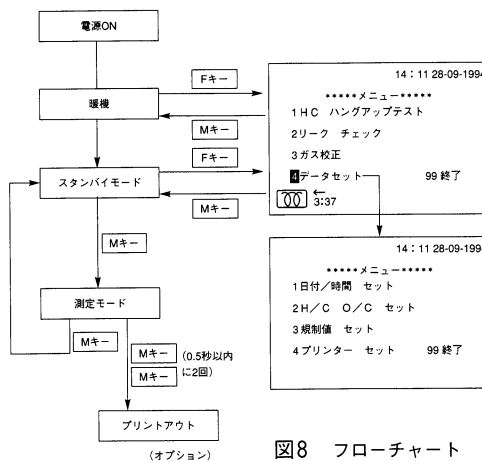


図8 フローチャート
Flow chart

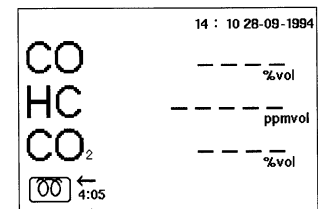


図9 暖機表示
Warming up display

(5)世界の技術基準に適合

- ①国際規格OIML*4 R99 CLASS I, ISO3930 CATEGORY IIに適合.
- ②AC100~240V/50・60Hz電源の共用化.
- ③絵表示を採用した画面表示.

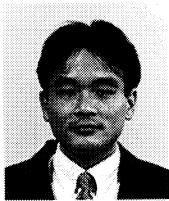
*4 OIML
ORGANISATION INTERNATIONALE DE MÉTROLOGIE LÉGALE (R99 Edition) : 国際法定計量機関

4. おわりに

自動車排出ガスは今後ますますきびしく規制されるものと予想され、これを支える自動車排ガス測定器もまた、高性能で使いやすいものが要求されている。MEXA-Jシリーズはこれらのニーズに十分に応えるものとして、国内はもちろん欧米や途上国など世界中で幅広くお使いいただけるものと期待している。今後は、光化学スモッグの原因物質の一つであるNO_xの測定など、より多くの成分の手軽な分析を通じて、環境保全に貢献したいと考えている。

参考文献

- 1)小島建之助, “自動車整備検査用排ガス測定器(MEXA-324G)”, Readout, No.7,45-51(1993).
- 2)石田正彦, “赤外線ガス分析計を支える高性能赤外線多層膜干渉フィルタ”, Readout, No.7,72-80(1993).



日下 竹史

Takeshi KUSAKA

エンジン計測開発部
1990年入社
排ガス分析装置の研究開発に従事



小島 建之助

Kennosuke KOJIMA

エンジン計測開発部 係長
1975年入社
排ガス分析装置の研究開発に従事

コラム

“エンジン開発と排出ガス計測”

自動車排出ガスの計測は、1960年代にCOを規制することから始まり、その後、HC、NO_xの規制強化とともに発展してきました。前後して、エンジン開発にも自動車排出ガス分析計が多用されるようになり、感度、応答速度は30年間に約100倍と性能は飛躍的に向上しました。

一方、排出ガス浄化用の触媒は、触媒開発担当者たちからは、「温度は-30~1,000℃、流量は数十倍も変わり脈動も大きい、その上、振動の大きな自動車に触媒を乗せるなんて非常識極まりない！」と当初はさんざんでしたが、現在では常識となっています。これには、排出ガスから空燃比を測る技術が、開発・実用化されたことが大きく寄与しています。

空燃比とは、エンジンが吸入した空気と消費した燃料の重量比のことで、空気流量と燃料消費量を測って求めています。ところが、両者はいずれも脈動流であるために、サージ・タンクや時間平均値を使って測っています。また、空気吸入量を測るために流量計を取り付けると、エンジンの特性を変えてしまいます。

計測の基本は、系を変えない、場を乱さないことで

すが、この点、排出ガスによる空燃比の測定は理想的といえましょう。現在では排出ガス空燃比測定が常識となっており、最近話題のリーンバーン・エンジン(希薄燃焼)の開発にもお役にたったと思っています。

その他、排出ガス計測は、ミスファイア(失火)の検出や、エンジンオイルの消費量の計測、NO_x排出量低減のためのEGR(排ガス再循環)量の計測など幅広く使われています。

また、従来は燃焼室にガラス窓をつけたり、ファイバースコープを突っ込んだりしてエンジン内部の燃焼状態を観察していましたが、排気バルブの近くに高速排出ガス分析計(30ms以下の応答速度)を取り付ければ、ある程度推察できるようになっています。

胃カメラを飲まされたり、バリウムを飲んで逆さにされたりする時に、検便・検尿でことが済ませられればいつも思います。排出ガスの計測はまさに自動車の排泄物でエンジンの健康診断をしているようなもので、今後のさらなる発展が望まれています。

(第2 統括開発部 塚本時弘)

船舶用排ガス分析計 EXSA-240

Portable NO_x/O₂ Analyzer for Measuring Exhaust Gas from Marine Engines EXSA-240

福島 宏和
Hirokazu FUKUSHIMA

【要旨】

現在、船舶から排出されるNO_xが大きな環境問題となっているなか、NO_x削減の声が高まっている。またその一環として船舶からの排出ガスを測定する分析計が要望されている。そこで船舶用分析計としての必要条件を満たすNO_x/O₂分析計、EXSA-240の開発を行った。

本稿では、分析計の構成と原理を述べるとともに、船舶用として過酷な設置条件にも耐えられる特長、標準規格と仕様などを紹介する。

Abstract

Currently, NO_x emitted from marine engines is a major environmental problem that has led to calls for reduced levels of NO_x. This has also created a demand for analyzers capable of measuring exhaust gas from marine engines. HORIBA has developed the EXSA-240 NO_x/O₂ analyzer capable of fulfilling the conditions required of an analyzer for marine engine exhaust. This paper describes the structure of the EXSA-240 and its principle of operation, and also introduces the features, standard ratings and specifications that allow the EXSA-240 to stand up to the exacting installation conditions of use on board marine vessels.

1. はじめに

現在、地球規模の環境問題が注目されているなか、酸性雨の源でもある船舶からの排出ガス中のNO_x削減を求める声が高まってきている。また船舶は世界中を移動するため、世界の環境を守るという見地からも、NO_x低減の対策は急務である。このような状況の中で、船舶からの排出ガス中のNO_xを容易に測定できる分析計が要望されている。

陸上、海上ともに対応できる船舶用エンジンの排出ガス分析計の必要条件は、容易に持ち運びができ、耐腐食性、耐振動性に強いことである。

そこでこれらの必要条件を満たした軽量でコンパクトなNO_x/O₂分析計、EXSA-240の開発を行った。

2. 分析計の構成と測定原理

分析計の構成は、船舶の煙道の排出ガス採取用フランジ部からプローブにて排出ガスのサンプリングを行い、NO_x分析部までを55℃以上に加熱する方式を採用している(ISO 8178*1準拠)。

このように加熱を行うことにより、サンプリングラインで水分が凝結することによるNO₂の溶解損失*2を抑え、精度の高い測定を可能としている。そのうえ凝結水分量を補正する必要がないため、エンジンからの排出ガス流量を測定値に乗じることにより単位時間当たりの排出ガス質量を容易に求めることができる。

また、NO_xの分析と同時にO₂の分析も行っている。EXSA-240の外観図を図1に、フロー図を図2に示す。

*1 ISO 8178

オフロード用往復動内燃機関の排出ガス・排出物の計測方法について定めた国際的な規格。

*2 NO₂の溶解損失

NO_xのうちNOはほとんど水に溶けないが、NO₂は水に溶け込むため、サンプルガス中の水分の凝結にともない一部失われる。



図1 船舶用排ガス分析計 EXSA-240
Portable NO_x/O₂ analyzer for measuring exhaust gas from marine engines EXSA-240

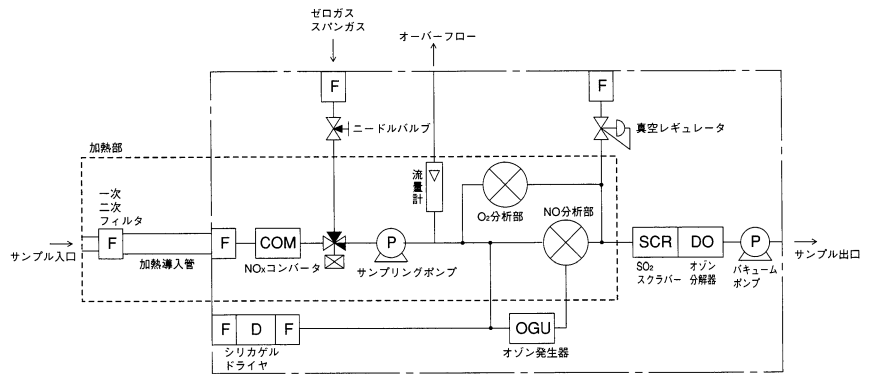


図2 EXSA-240のフロー図
EXSA-240 Flow chart

2.1 NO_x測定原理

NO_x測定原理として実用化され、よく知られているものは以下の3種類である。

- ①化学発光法(Chemiluminescence Detector:CLD法)
- ②非分散型赤外分析法(Non-Dispersive Infrared:NDIR法)
- ③定電位電解法(Electro Chemical Cell)

本分析計は、船舶内での測定ということから振動に強く、また国際規格であるISO 8178に明記されている①化学発光法(以下CLD法とする)を採用した。

2.1.1 CLD法(Chemiluminescence Detector)

NOはO₂と接触するとゆっくり反応してNO₂へと酸化されるが、オゾンを用いて急激に酸化させると、その中の10%程度が励起状態のNO₂*となる(温度によって割合は変わる)。このNO₂*はエネルギー的に不安定であり、すぐに安定(基底状態)なNO₂に変化する。このとき、両エネルギー準位のギャップに相当する光(波長:590~2500nm)を放出する。

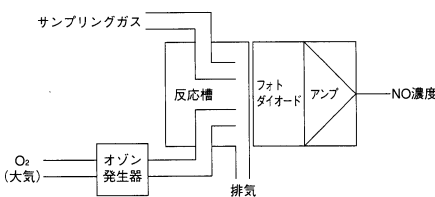
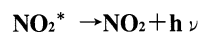
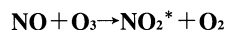


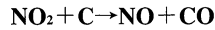
図3 CLD法原理図
Principle of CLD method



この光エネルギー(hν)は、NOの存在量に比例するので、この光量を測定することによりNOの濃度を求めることができる。この手法をCLD法という。原理図を図3に示す。

2.1.2 コンバータ

CLD法は、本来NO濃度を測定する方法であるため、排出ガス中のNO_xを測定するには、分析部に導く前にNO₂をNOに還元する必要がある。このためにコンバータを用いる。コンバータ内部には還元触媒(モリブデン-炭素系)が入っており、次のような反応を起こさせている。



このように、サンプル中のNO₂はコンバータの後段ではNOとなり、NO_xを精度よく測定することができる。

2.1.3 オゾン発生

CLD法で必要なオゾンを得る方法としては、放電法、電解法、光化学法等があるが、本分析計には安定で信頼性の高い放電法を採用している。原理は、電極間に高電圧をかけて放電をおこさせ、酸素からオゾンを発生させている。

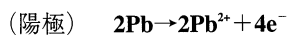
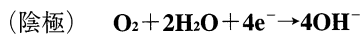
酸素の供給源は大気を利用してポータブル化を行っているが、大気中に水蒸気があるとオゾン発生能力の低下が生じる。そこで、大気をシリカゲルにて乾燥させた後、放電部を通過させる構造にしている。

2.2 O₂測定原理

O₂測定原理には、①磁気力式 ②磁気圧式 ③ジルコニア式 ④電気化学式があり、本分析計では、構造が簡便であり、ISO 8178¹⁾に明記されている④電気化学式であるガルバニ電極法を採用した。

2.2.1 ガルバニ電極法

原理は、図4に示すように陰極にAu、陽極にPbを用い、電解液にKOHやKClを用いる。この電極に適当な負荷抵抗を接続すると、酸素は気体透過膜を通してセル内部に入り、酸素は次に示すような電気化学反応により陰極で還元される。



このとき生じた起電力を測定することにより、酸素濃度を検出している。

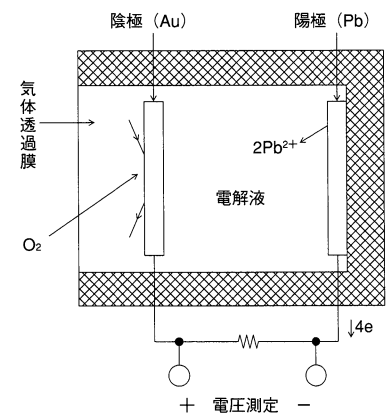


図4 ガルバニ電極法原理図
Principle of galvanic electrode method

3. 船舶用分析計としての特長

3.1 腐食対策

船舶からの排出ガス中のSO₂濃度は、200~1000ppmと広範囲にわたっており、その濃度は燃料である重油のS含有量(表1)に依存する。さらにこのSO₂は液化した水分が存在すれば硫酸ミストを生成し、配管系腐食の原因となる。

本分析計ではその対策として、サンプルガスと接触する部分にステンレスおよびテフロンを用い腐食性ガスの対策を行っている。またサンプル入口からNO_x分析部までの間を加熱することにより、ミストの発生を防いでいる。

	軽油	A重油	B重油	C重油
密度(15℃)	0.824	0.838	0.897	0.936
硫黄分(wt%)	0.49	0.89	1.99	2.44

表1 燃料油分析表
Combustion oil analysis result

3.2 ダスト対策

船舶からの排出ガス中のダスト量は多く、分析計の配管を詰まらせ、光学系の窓を汚染し測定値の変動を引き起こす原因にもなる。そのため、サンプリング部に、ろ過径が比較的大きな2段のフィルタ(前段はメッシュが粗く後段はメッシュが細かい)を設け、さらに分析部入口に保護用フィルタを設置している。また、フィルタの清掃・交換も容易な構造としている。

3.3 振動対策

船舶という設置環境面で特徴的なことの一つに、エンジンから発生する振動が挙げられる。

振動影響の参考として国際規格ISO 6954²⁾の規格値を図5に示す。この規格は、5~100Hzの周波数において、振動の最大速度が9mm/s、加速度は100Hzのときが最大で0.577Gと厳しい条件が見込まれる。

そこで、分析部は振動に強いCLD法、ガルバニ電極法を採用している。図6に振動試験結果を示す。測定結果からもわかるように、1G程度では、ほとんど振動影響を受けていないのがわかる。

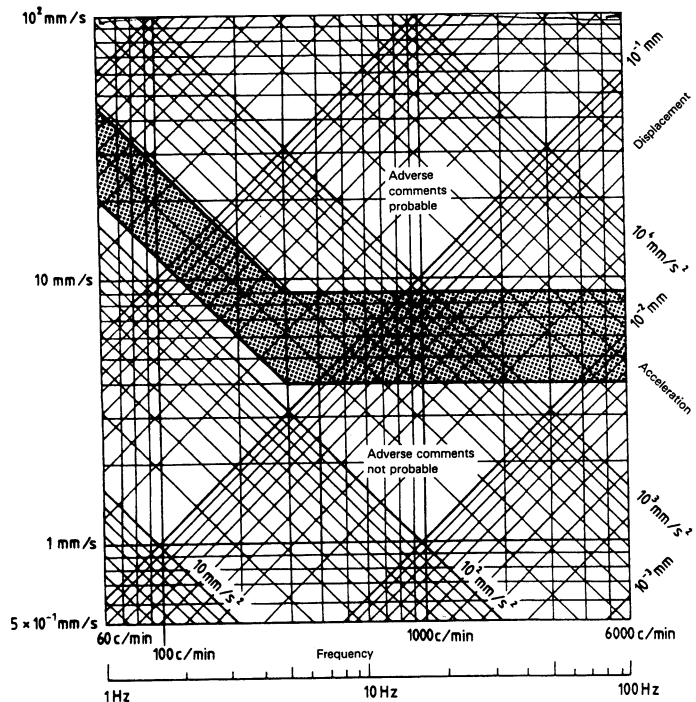


図5 ISO 6954振動基準²⁾
ISO 6954 vibration criteria

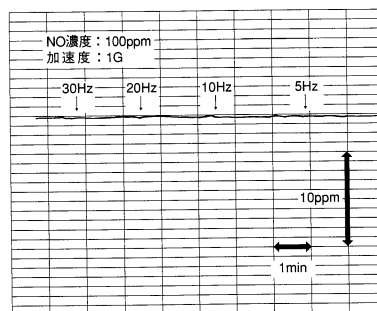


図6(A) NO分析部振動試験結果
NO Analyzer vibration test results

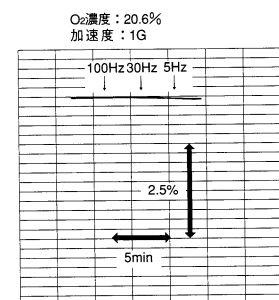


図6(B) O₂分析部振動試験結果
O₂ Analyzer vibration test results

3.4 O₂換算NO_x表示機能

NO_x排出量測定においては、測定ガス濃度を燃焼空気量によって補正する必要があり、通常酸素濃度がその補正に用いられる。

補正式は、次の関係式で表される。

$$C = \frac{21 - O_n}{21 - O_s} \cdot C_s$$

- C:換算したNO_x濃度 (ppm)
- O_n:基準酸素濃度 (%)
- O_s:排出ガス中の酸素濃度 (%)
- C_s:排出ガス中のNO_x濃度 (ppm)

本分析計は、NO_x濃度、O₂濃度から上式にもとづく演算をCPUにておこない、O₂換算NO_x濃度を出力している。なお、基準酸素濃度はキー操作により設定可能としている。

3.5 平均濃度プリントアウト機能

NO_x測定の試験方法はエンジン負荷を一定条件にした、定常モードにおける計測が予想される。そのため、瞬時濃度を測定している状態から(アベレージ)キーを一度押すだけで、NO_x、O₂、換算NO_x濃度の平均値を計測日時とともにプリントアウトする機能を備えている。

3.6 シリカゲル再生機能

本分析計では、ポータブル化のためCLD法で必要となるオゾン供給源は大気としている。ところで、2.1.3で述べたように安定なオゾンを確認するには、除湿した大気が必要となる。このためにシリカゲルにて除湿を行っているが、その除湿能力が低下した場合には、分析計内蔵のヒータにて加熱を行い、シリカゲルを再生できる機能を備えている。

3.7 多種電源対応

電源仕様は、船舶ごとに異なるため、分析計の電源電圧は、100, 120, 200, 220, 240Vのいずれにも、周波数は、47~63Hzの範囲に対応できるものとしている。

4. 標準規格と分析計仕様

船舶は、世界中を移動するので、本分析計仕様は国際規格を基本とした。

ISO 8178は、オフロード用往復動内燃機関の排出ガス・排出物の計測方法について定めた国際的な規格であり、全体は、7つのパートに分かれている。その概要を表2に示す。

パート1は陸上での試験、パート2は船上での試験について記されており、パート2の概要は、パート1に準拠している(計測方法、負荷条件、精度等について、船上での測定が困難な場合には公的機関の了解の基に可能な方法を選定しても良いとの記述がある)。

1.ガス状及び粒子状排出物の台上試験
2.ガス状及び粒子状排出物の現地計測
3.定常状態における排出ガスマークの定義と計測方法
4.各種エンジン用途の試験サイクル
5.試験用燃料の特性
6.測定結果の報告と試験報告
7.エンジンファミリーの決定

表2 ISO 8178概要
ISO 8178 outline

表3にパート1, パート2に記されている分析計に関する規格とEXSA-240の仕様を示す。

このように, EXSA-240はISO 8178¹⁾に適合した仕様となっている。

	ISO 8178規格	EXSA-240仕様
測定原理 窒素酸化物 酸素	NO _x コンバータを備えた化学発光分析計 (CLD法) NO _x コンバータを備えた加熱形化学発光分析計 (HCLD法) パラマグネチック検出器 二酸化ジルコニア計 電気化学計 (ガルバニ式)	HCLD法 電気化学計 (ガルバニ式)
レンジ	測定される排出ガス濃度が測定レンジの15~100%以内	NO _x : 0-2500ppm O ₂ : 0-25%
測定誤差	干渉ガスによる影響も含めて指示値の±5%あるいはフルスケールの±3.5%以内	±2%FS 以内 (直線性)
再現性	±1%FS 以内	±0.5%FS 以内
ゼロドリフト	2%FS/1h 未満	±1%FS/4h 以内
スバンドリフト	2%FS/1h 未満	±1.5%FS/4h 以内

表3 ISO 8178の規格とEXSA-240の仕様
ISO 8178 standards and EXSA-240 specifications

5. おわりに

船舶におけるNO_x測定は, 環境問題面からますます重要となっている。今回は, 船舶という過酷な設置条件にも耐えられる軽量コンパクト, 操作が容易なNO_x/O₂分析計EXSA-240についての報告を行った。

EXSA-240が, 船舶のNO_x測定を通じて地球規模の環境問題に貢献できることを願っている。

参考文献

- 1) ISO 8178 Reciprocating internal combustion engines - Exhaust emission measurement -.
- 2) ISO 6954 Mechanical vibration and shock - Guidelines for the overall evaluation of vibration in merchant ships - (1984) .



福島 宏和

Hirokazu FUKUSHIMA

エンジン計測開発部 主任
1992年入社
排ガス分析装置の研究・開発に従事

油分濃度計 OCMA-300

Oil Content Analyzer OCMA-300

藤井 洋, 川本 隆司
Hiroshi FUJII, Ryuji KAWAMOTO

【要旨】

工場排水や河川水中の油分濃度を手軽に、しかも高精度に測ることができる油分濃度計を開発した。本器は、試料水中の油分を、安全性の高い有機溶媒(CFC-316)で抽出する工程から、非分散形赤外線分析計で油分濃度を測定する工程まですべてが自動処理なので、誰でも簡単に操作でき、しかも環境適合型の油分濃度計である。

本稿では、OCMA-300の測定原理や特長を述べ、さらに、最近急増している、精密部品の洗浄効果の確認の用途についても紹介する。

Abstract

HORIBA has developed an oil content analyzer capable of measuring the content of oil in industrial waste water and rivers to high precision. The OCMA-300 automatically analyzes all the processes from sampling of the oil content in water by the highly safe organic solvent CFC-316 through to measurement by non-dispersive infra-red analysis. The OCMA-300 can be operated by anyone, and is environmentally compatible. This paper describes the principle of operation and features of the OCMA-300, and introduces applications for checking the cleanliness of precision components.

1. はじめに

工場や下水処理場からの排水中の油分、また河川や海水中の油分の測定・管理はますます重要となっている。環境保護のためには、連続的な測定を行うとともに、どこでも測定可能な小型でポータブルな油分濃度測定機器が必要となる。

従来、油分濃度の測定方法としては、n-ヘキサン抽出法、ソックスレー抽出法、浸漬法、乳化濁度法、蛍光光度法、赤外吸収法などがあるが、中でも、取り扱いが容易で信頼性の高い非分散形赤外線吸収法は、ポータブルタイプとして優れている。

当社では、永年にわたる赤外線分析技術をベースとして、このたびスイッチ一つで油分の抽出から測定・排出までを自動で実行できる油分濃度計OCMA-300(図1)を開発、製品化した。

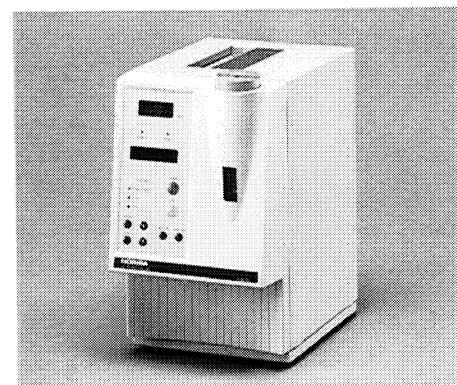


図1 油分濃度計 OCMA-300
Oil content analyzer OCMA-300

2. 測定原理

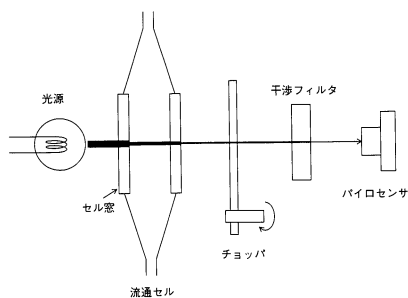


図2 光学系の原理
Principle of optical system

OCMA-300による油分の測定は、試料水中から油分を溶媒中に抽出する工程と、抽出した油分の濃度を赤外線吸収法で測定する二つの工程からなる。

まず抽出工程では、油分が水には溶解せずクロロ・フルオロカーボン(CFC-316)などの有機溶媒にはよく溶解する現象を利用して、試料水中に含まれている油分が溶媒中に抽出される。

次に抽出した溶媒は、水と分離した後、非分散形赤外線分析部に送られる。非分散形赤外線分析部では、図2に示すように、光源からでた赤外線が測定セルを透過する際にセル内の溶媒に含まれる油分により吸収され、チョップで光を断続させて変調した後に油分の固有吸収波長領域(3.4~3.5 μ m)だけを透過させる干渉フィルタを介して検出器に導き、その減衰量から油分濃度を測定する。

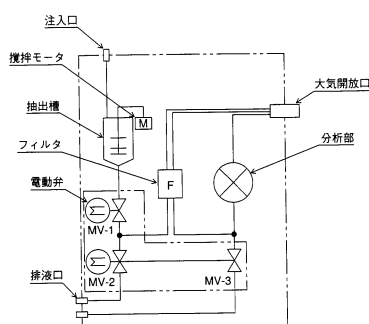


図3 OCMA-300のフロー
OCMA-300 flow chart

3. 基本構成

OCMA-300は図3に示すように、分析部は、試料水から油分を溶媒へ抽出する抽出槽、水と溶媒を分離する水分離フィルタ、油分を検出する非分散赤外線検出器、サンプリングフローを制御する自動切替弁、および配管によって構成される。表示部は、濃度を表示するバックライト付き液晶、動作状況や、エラー内容を表示するキャラクタ表示液晶、および8つのタッチキーより構成される。

4. 仕様と特長

本器の特長として以下の事項があげられる。

- ① サンプルラインに自動切替弁を採用し、試料水と抽出溶媒を定量入れてスタートキーを押すだけで、後は抽出、測定セルへの液送、測定、測定後の排出まですべての操作は自動で行われる。
- ② 測定レンジの切り換えは0~200mg/ℓの広い測定範囲で不要。
- ③ 最大50件までデータメモリが可能。
- ④ RS-232C、セントロニクスインターフェースを標準装備しており、外部のコンピュータで測定、データ処理が可能。
- ⑤ 50/60Hz電源周波数を共通化し、全国どこでも使用できる。
- ⑥ 測定値の自動安定判別機能を装備。常に安定したデータが得られる。
- ⑦ 測定異常や装置異常を表示する自己診断機能を装備。

表1にOCMA-300の主な仕様を示す。

形式名	OCMA-300
測定方式	溶媒抽出-非分散赤外線吸収分析法
測定対象	試料水から溶媒に抽出され波長3.4μm~3.5μm付近に赤外線吸収を示す物質
測定レンジ	0~200mg/ℓ
分解能	0.99.9mg/ℓ:0.1mg/ℓ 100~200:1mg/ℓ
再現性	0~9.9mg/ℓ:±0.2mg/ℓ±1dig. 10.0~99.9mg/ℓ:±2.0mg/ℓ±1dig. 100~200mg/ℓ:±4mg/ℓ±1dig.
表示方式	バックライト付3桁LCD(測定値表示用) バックライト付キャラクタ表示LCD(16×2文字)(メッセージ表示用)
校正方法	ゼロ、スパン校正:液注入後自動校正
試料水採取量	2:1(試料:溶媒)
抽出溶媒	S-316
抽出溶媒所要量	0~200mg/ℓ:10mℓ
抽出方法	分析部に付属の抽出機能による
周囲温度	0~40℃
電源	AC100V~240V±10% 50/60Hz
消費電力	約80VA
外形寸法	342×200×315(H×W×D)
重量	約7kg
外部出力	RS-232C出力 プリンタ出力(セントロニクス)
測定フロー	液注入後、自動測定(自動切替シーケンス) および、手動測定
その他	50件のデータメモリ機能自己判別機能 測定安定値表示機能 対話形表示形式 時計機能

表1 OCMA-300の主な仕様
OCMA-300 specifications

5. 抽出溶媒

5.1 CFC-316の特長

従来、油分抽出溶媒としては、国内では四塩化炭素(JIS)が、海外ではCFC-113(EPA)が使用されているが、これらの物質はオゾン層保護のため特定フロン、ハロンに指定されており生産及び使用が制限されている。掘場では、次のような特長を持つクロロフルオロカーボン(CFC-316)を採用している。

- ・ 人体に対する毒性が少なく、安全性が高い。
- ・ 炭化水素基の吸収波長である3000cm⁻¹にほとんど赤外線吸収がない。
- ・ 蒸気圧が小さく揮発しにくいいため正確な測定ができる。
- ・ 不燃性のため爆発の危険性がない。
- ・ 特定フロンではない。

表2にCFC-316の物性表を、図4に各種油分とCFC-316の赤外線吸収スペクトルを示す。

5.2 使用済み溶媒の再生

CFC-316は、再生して使用し、ランニングコストを低くすることができる。このため当社では使用済みCFC-316の再生器(SR-300)を開発した(図5)。SR-300は、活性炭と活性アルミナの油分吸着の性質を利用し、溶媒から油分を除去して再度測定溶媒として使用する。また、操作方法はCFC-316のボトル1本分を水分離槽に注ぐと、自動的に再生、回収される。

6. 測定手順

OCMA-300の試料水中の油分測定手順を図6に示す。

通常、測定を行う場合、前回測定した液の影響を取り除くため、試料水を用い

物性	S-316	
化学式	Cl(CF ₂ -CFCl) ₂ Cl	
分子量	304	
沸点(℃)	+134	
凝固点(℃)	-143	
比重(g/ml, at 25℃)	1.75	
表面張力(dynes/cm, at 25℃)	27	
粘度(cst, at 25℃)	0.96	
蒸気圧(mmHg)	at 25℃	11.5
	at 50℃	38
屈折率(n _D)	1.380	
水の飽和溶解度(ppm)	5℃	45
	25℃	48
	50℃	55
水への溶解度(ppm)	25℃	4.5
	50℃	7.5
急性経口毒性(LD ₅₀)	52.5g/kg以上	

表2 CFC-316の物性
CFC-316 Physical properties

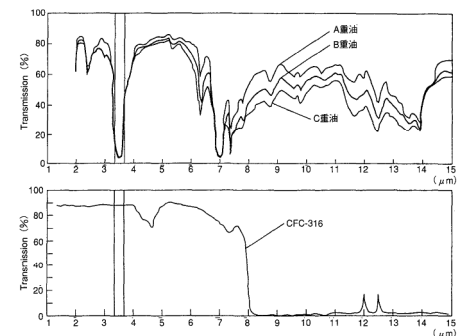


図4 各種油分とCFC-316の赤外線吸収スペクトル
Various oil contents and infra-red spectra of CFC-316

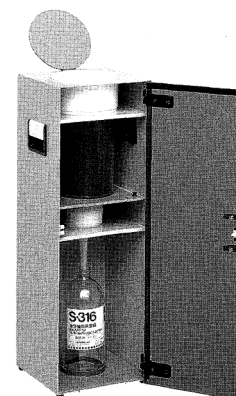


図5 溶媒再生器 SR-300
Solvent reclaimer SR-300

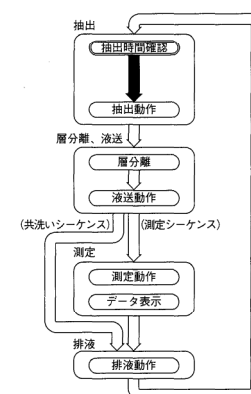


図6 OCMA-300測定手順
OCMA-300 Measurement procedure

て2回ほど共洗いをした後、測定を行う。

- ①抽出溶媒10ml，試料水20mlを付属のシリンジで抽出槽に入れ，塩酸1滴を加え，スタートキーを押す。
- ②共洗い工程の場合は自動的に，抽出，層分離，液送り，排液を行う。
- ③測定工程の場合は自動的に，抽出，層分離，液送り，測定，排液を行う。
- ④測定結果を表示し，データをセントロニクス，あるいはRS-232Cを通して，プリンタあるいはコンピュータへ自動的に出力を行う。

7. 試料中の油分測定における留意点

試料水中の油分測定を高い精度で行うには次のような点に留意する必要がある。

- ①試料水中に洗剤，乳化剤のような界面活性剤を含まないこと。

乳化剤が混入すると，溶媒と試料水とが分離せず，測定値に誤差を生じ分析計の故障にもつながる。

- ②試料水中に砂粒や有機物などの懸濁物を含まないこと。

懸濁物により，水分離フィルタが目詰まりを起こし測定液を送らなくなる。上記の様な試料水の測定時には，装置で直接抽出せず，あらかじめ外部の振とう器などの抽出器で前処理をすることを推奨する。

8. 部品の付着残留油分の測定

OCMA-300は，水溶液中の油分を測定するために開発されたものであるが，最近，部品の洗浄効果を確認する方法として油分測定器を利用する場合が増えてきている。この場合は，部品の残留油分をCFC-316で抽出した後，OCMA-300で測定する方法がとられている。

部品の溶媒による抽出方法は，①部品を抽出溶媒(CFC-316)に漬けて放置する
②超音波洗浄器を用いて油分抽出を行うような2通りの方法がある

油分量は，次の計算式より算出される。

$$a = b (\text{mg}/\ell) c (\text{ml}) \times 2 \div 1000 (\text{mg})$$

a : 部品に残留していた油分量 (mg)

b : OCMA-300の指示値 (mg/ℓ)

c : 抽出に要した溶媒の体積 (ml)

なお，指示値を2倍しているのは，OCMA-300では抽出比率2:1(試料水:溶媒)としているため，これを補正するために必要となる。

9. おわりに

以上述べたように，OCMA-300は高性能で使いやすいポータブル油分計としてさまざまな特長を有しており，発表以来幅広い分野でご利用いただいている。本稿の中でもその一部を紹介したが，最近，精密部品の洗浄管理や，土壌の油汚染の分野でも手軽に使える油分濃度計として用途が広がりつつある。そこで当社では抽出部を取り除き，外部で抽出操作をした後，サンプル液中の油分濃度を簡単

に測定することができる油分濃度計を現在開発中である。本稿で紹介したOCMA-300と合わせて適当な機種を選択することにより、より幅広い分野で使っていただけるものと期待している。

参考文献

- 1) 日本工業規格, JIS K0102 “工場排水試験方法”。
- 2) 福嶋良助, “油分濃度計 (OCMAシリーズ)”, READOUT, No.7, p39-44 (1993)。



藤井 洋
Hiroshi FUJII

環境・工業計測開発部 主任
1987年入社
水質分析装置の設計開発



川本 隆司
Ryuji KAWAMOTO

環境・工業計測開発部
1985年入社
水質分析装置の設計開発



京都 洛西 松尾神社 吉永秀

高精度・高感度硫黄分析計 SLFA-1800H

Highly Precise, Highly Sensitive Sulfur-in-oil Analyzer SLFA-1800H

長尾 俊治
Shunji NAGAO

【要旨】

大気汚染の原因となる燃料油の硫黄分は、米国をはじめ世界各国でいろいろな規制によって制限されてきた。地球環境の問題がますますクローズアップされている今日、さらに厳しい規制が行われようとしている。

蛍光X線方式の硫黄分析計SLFA-1800は1991年8月に発表以来、非常に多く生産され、これらの規制に伴う燃料油の硫黄濃度の管理に貢献してきた。しかしさらに厳しくなる規制に対応するためには、今までよりも低濃度の硫黄分を測定することが必要になってきている。

1994年9月に発表したSLFA-1800Hは、従来のSLFA-1800の機能を受け継いだ上、検出限界5wtppmという高感度測定を実現し、規制上必要な低濃度の硫黄分の測定ができ、また、高濃度の試料も従来の10分の1の時間で測定できるようになった。

Abstract

The sulfur content in combustible oils is a major cause of air pollution. Strict regulations are being imposed on sulfur content in the US and other countries around the world. With the spotlight being focused more and more on global environmental problems, greater attention is being placed on the sulfur content of oil. The SLFA-1800 fluorescent X-ray analyzer was first introduced in August 1991. Since then, many of these analyzers have been produced, each of which have helped manage the sulfur level in combustible oils. However, a need for measuring even lower concentrations of sulfur has arisen in response to even tougher regulations. In September 1994, HORIBA introduced the SLFA-1800H. Besides inheriting the regular features of the SLFA-1800, the SLFA-1800H achieves a high measurement accuracy of a detection limit of 5 wtppm, thus allowing the analyzer to measure more than the required amount of sulfur content. The SLFA-1800H also allows you to measure high-concentration samples in $1/10$ of the regular time.

1. はじめに

SLFAはエネルギー分散形蛍光X線分光分析法(EDXRF)を用いた硫黄分析計である。その操作の容易性、コストパフォーマンスの良さから、いろいろな分野で使用されてきた。とくに各種石油製品の硫黄濃度の測定は、地球環境問題への関心の高まりとともに重要性を増しており、SLFAの主な用途の1つとなっている¹⁾

燃料油を燃やすとその中に含まれる硫黄分により亜硫酸ガスが発生し、大気汚染を引き起こしたり、酸性雨の原因となる。そのため、燃料油の硫黄濃度は世界各国で法律により規制されている。これらの規制は近年さらに厳しくなっており、より精度の高い硫黄濃度測定が求められている。

本稿ではまずこれらの規制の概要を述べ、この規制に対応するために開発された、従来のSLFA-1800をさらに高感度化したSLFA-1800Hの特長や性能について紹介する。

実施年	規制地域：対象	規制値(wtppm)	
		実施前	実施後
1992	日本：ディーゼル車の燃料	5,000	2,000
1993	米国：ディーゼル車の燃料	2,500	500
1996	米国カリフォルニア州：ガソリン	300	40
	米国：船舶用ディーゼル燃料	—	500
	欧州：ディーゼル車の燃料	3,000	500
1997	日本：ディーゼル車の燃料	2,000	500
1998	米国：ガソリン(CAAA:complex model)	400	300~350
1999	欧州：暖房用ディーゼル燃料	3,500	1,000
	欧州：船のタンク内の燃料	33,000	10,000
2000	米国：ガソリン(CAAA:phase II)	300~350	50~100

表1 世界各国の燃料中の硫黄濃度の規制³⁾
International Sulfur-in-oil Regulations
CAAA:Clean Air Act Amendment

2. 高感度機種開発の背景

表1に各種燃料油の硫黄濃度の規制の一部を表す。この中には将来行われる予定の規制も含まれている。最近では、1993年に米国環境保護局(EPA)によりディーゼル燃料の硫黄濃度が500wtppm以下に規制されている。1991年に発売を開始したSLFA-1800は検出限界*1 20wtppmと規制値よりも1桁低い濃度を測定できるため、この規制値に十分対応することができた。また、このレベルの規制は、表1に示す通りこれより先2000年までの間にヨーロッパや日本において導入されようとしている。このように環境問題の面から燃料油の硫黄濃度測定の重要性が増している。また、1996年には米国カリフォルニア州でガソリンの硫黄濃度が40wtppm以下に規制されようとしており、さらにこのレベルの規制は2000年には米国全土で行われる見込みである。

これに対応して、当社では1994年9月に検出限界5wtppmの性能を持つ高感度機種SLFA-1800Hの販売を開始した。

*1 検出限界
0wt%付近での測定値の標準偏差の3倍と規定している

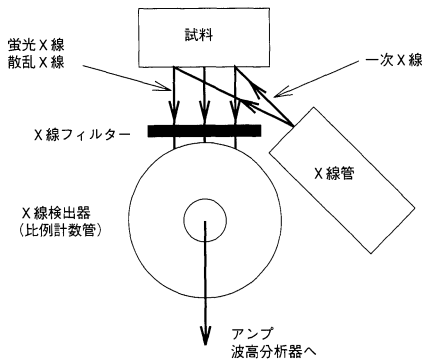


図1 SLFA-1800Hの測定原理
SLFA-1800H:Principle of measurement

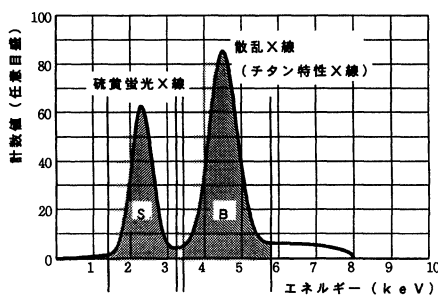


図2 EDXRF法で得られる硫黄のエネルギースペクトル(模式図)
Energy Spectrum of Sulfur Measured by
Fluorescent X-ray Analyzer

3. 装置概要

3.1 測定原理

EDXRFについては、JIS K 2541(原油及び石油製品硫黄分試験方法)で規定されている測定方法に該当し、以前に本誌でも解説されている²⁾ので、詳細についてはそちらを参考にさせていただきたい。ここではSLFA-1800Hにおける原理上の特長について述べる。

図1に示すように、X線管で発生した一次X線を試料に照射すると、その試料に含まれる硫黄の固有の蛍光X線(2.3keV)が発生し、X線検出器(比例計数管)でエネルギーに応じた電気信号に変換される。また、試料で散乱されたX線(主にタタンの特性X線(4.5keV))も同じように変換される。図2はこれらの信号を処理して得られた硫黄の蛍光X線と散乱X線のエネルギースペクトルである。

横軸はX線のエネルギー、縦軸はX線の計数值(強度)を表している。硫黄の量は蛍光X線の量(図3のS内の計数值)と散乱X線の量(B内の計数值)から求められる。つまり、あらかじめ硫黄の濃度のわかっている試料を測定して検量線を

作っておけば、計算によって硫黄濃度が求められる。

SLFA-1800Hでは検出限界が5wtppmにまで下げられているが、前に述べたように検出限界は硫黄濃度の測定値の標準偏差で決まる。EDXRFではX線の計数値から濃度を求めているため、標準偏差は装置の安定性よりも、放射線計測でよく知られているように主に統計誤差により決まっている。そのため、硫黄濃度の標準偏差を小さくするためには、X線の計数値を大きくすればよいことになる。理論上は、X線の計数値をn倍にすれば濃度の標準偏差は $1/\sqrt{n}$ になることが知られている。X線の計数値を増やす方法としては、次の3つが考えられる

- ①測定時間を長くする。
- ②X線管、試料、検出器の位置関係(図1参照)の変更や検出器の改善により検出効率を上げる。
- ③X線照射強度を上げる。

この内、①については、分析効率を下げることになり実用的でない。②についても、現状の検出効率では実用的でない。そこで我々は主に③の方法、すなわちX線管の出力計数率を大きくする方法を採用した。そのため、従来のX線管よりも出射強度の高いX線管を開発し、同じ測定時間での計数値を大きくすることにより、検出限界を5wtppmまで低くすることができた。



図3 蛍光X線硫黄分析計SLFA-1800H
SLFA-1800 Fluorescent X-ray Analyzer
for Sulfur Concentration in Oil

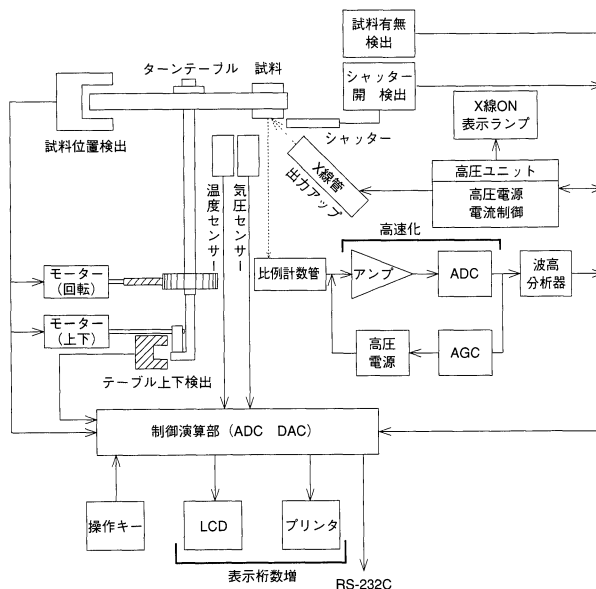


図4 SLFA-1800Hの構成
SLFA-1800H Block Diagram

3.2 SLFA-1800Hの構成

図3にSLFA-1800Hの装置外観を、図4に構成図を示す。装置の外観は従来機のSLFA-1800をほとんど変えていない。このようにX線管をより出力の大きなものに変更し、分析計の大きさ、形状を従来のものと全く変えることなく大出力化を行った。もちろんX線管の変更にともない、その制御回路(高圧ユニット)の定数や制御方法は一部変更した。

X線管の大出力化によってX線の計数率(1秒あたりの計数値)が増加した場合、X線信号の処理回路(アンプ、A/D変換回路)が適当でないと、X線管の管電流と処理回路の出力計数率の関係は図5の①のようになってしまう。これは管電流が大きくなりX線出力が大きくなった時に、信号の処理速度が、信号の入ってくる数に追いつかなくなり、処理回路の計数率が頭打ちになってしまうからである。これではX線管の出力を大きくしてもX線の計数値を大きくすることがで

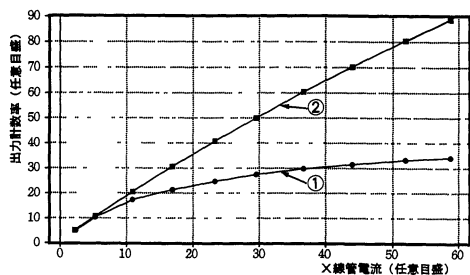


図5 X線管電流と信号処理回路の出力係数率の関係
Relationship between X-ray Tube Current and Output Coefficient of Signal Processing Circuit

きない。

そこで計数値を大きくできるように、処理回路の部品や回路設計を見直して信号の処理速度の高速化を行った結果、図5の②のようにX線の出力にほぼ比例して処理回路の出力が得られるようになった。

また、測定値の液晶表示、プリンタの印字については、検出限界が5wtppmと低くなるので、数wtppmオーダーの測定に対応するため表示(印字)桁数をwt%表示において従来の小数点以下4桁から小数点以下5桁に増やしている。

3.3 追加機能

SLFA-1800Hには、さらに幅広い用途に対応するために新たに次の3つの機能を追加した。

(1) 検量線自動選択機能

SLFA-1800では検量線を5本まで作成、記憶することができる。本機種ではこの検量線の内、測定試料に最適な検量線を自動で選択して測定値の計算に使用する機能を追加した。もちろん、従来のように検量線を指定することもできる。

(2) 繰り返し回数手入力機能

SLFA-1800では測定の繰り返し回数を1, 3, 5, 10, 99回の中から選択できるようになっている。本機種では、1, 3, 5, 10回の固定回数に加え、1~99回内の任意の回数に設定できる機能を追加した。

(3) 検量線次数指定機能

SLFA-1800で検量線を作成する時は、作成時に用いる試料(標準試料)の数とその濃度の範囲から検量線の次数を1次、2次のどちらかに自動的に設定している。本機種では1次、または2次に固定するか、従来のように次数を自動的に設定するかの3つから選択できるようにした。

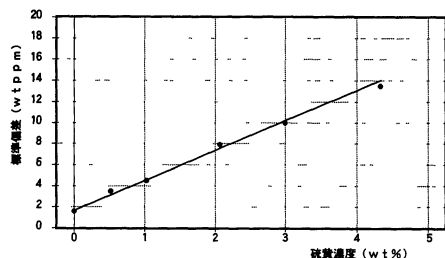


図6 SLFA-1800,SLFA-1800Hの硫黄濃度と標準偏差の関係
Relationship between Sulfur Concentration of SLFA-1800H and Standard Deviation

4. SLFA-1800Hの性能

4.1 検出限界

図6にSLFA-1800Hの硫黄濃度による標準偏差の変化を示す。測定原理の項で述べたように、X線の計数値を大きくすることによって、硫黄濃度の測定値の標準偏差を低濃度でも高濃度でも今までよりも小さくすることができた。その結果、0wt%付近の標準偏差は16wtppm以下となり、その3倍の値で表される検出限界は5wtppm以下とすることができた。

4.2 測定時間

図7にSLFA-1800, SLFA-1800Hの1wt%の試料を測定時間を変えて測定した時の標準偏差を示す。SLFA-1800に比べて、SLFA-1800Hは同じ測定時間の標準偏差が小さくなっている。言い換えれば同じ程度の標準偏差の測定であれば、SLFA-1800HはSLFA-1800より短い時間で測定できるということである。図7をみると、従来の約10分の1の時間で測定できることがわかる。

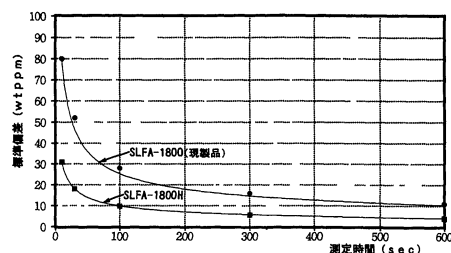


図7 SLFA-1800,SLFA-1800Hの測定時間と標準偏差の関係
Relationship between Measurement Time and Standard Deviation of SLFA-1800 and SLFA-1800H

5. まとめ

本稿では、低濃度対応の蛍光X線硫黄分析計SLFA-1800Hの特長、装置概要、

性能について簡単に紹介した。今回X線管の出力アップとX線信号の処理回路の高速化により、標準偏差を16wtppm以下に抑えることができた。本機が地球環境を守るためにお役に立てるものと期待している。今後もさらに高性能で使い易い分析計の開発を目指していきたいと考えている。

本稿をお読みいただいた方々にとって少しでも参考になることがあれば幸いです。

参考文献

- 1) Michael C Pohl, "New Trends in Elemental Analysis with the Use of X-ray Fluorescence in the U S Market", Readout No 9, p 33-37 (1994)
- 2) 岡田義明 "蛍光X線分析計 SLFA-1800" Readout No 5, p 43-51 (1992)
- 3) D J Monticello, "Biocatalytic Desulfurization", Hydrocarbon Processing, February 1994, p40



長尾 俊治
Shunji NAGAO

理化学開発部 主任
1985年入社
X線分析装置の研究開発に従事

Instrumentation Needs in Environmental Monitoring

Recently, I visited the capital city of a Latin American country and met some of the staff of the Ministry of Environment, one of the first to be established on the American continent. Less than a year ago, as a result of elections, a new government came to power and, as in many other countries, most of the senior management in this Ministry was replaced. Although, usually quite disturbing to the organization, such changes also offer a good opportunity for a program review and overhaul.

This was exactly what was happening in the Ministry I visited. The senior managers were taking stock of what has been accomplished to date and, especially, what the current issues were. They were also working on establishing priorities and reexamining the existing programs in light of the philosophy, approach, and goals of the new government. In other words, the senior management of this Ministry was reexamining everything, forced partly by a tough economic situation and a reduced operational budget. In the final instance, decisions had to be made on the allocation of very limited resources to a series of activities, all seemingly very important. The approach chosen in this particular case was to select from a long list of important activities the ones that contributed directly to the basic objectives and functions of the Ministry of the Environment.

Although the specifics change from country to country, the basic objective of a Ministry of the Environment is to "Protect and conserve the environmental quality of the country while contributing to the improvement in the quality of life for its population". This is usually accomplished through a basic set of activities consisting of, for example, the preparation of environmental legislation and regulations, their enforcement, monitoring of environmental quality, management of environmental impact assessment process, preparation for and attending to environmental emergencies, and supporting environmentally related research, environmental education and public awareness efforts.

Monitoring, in my opinion, is a legitimate activity for government environmental agencies. The dictionary defines monitoring as a systematic observation or measurement of a given process, activity or characteristic, usually over a long period of time. An environmental monitoring program can have different purposes:

- Define the spatial and temporal variabilities of water, air, ... quality and the major factors affecting them, e.g., geology, land use, climate, and industrial and municipal sources
- Establish suitability of water or soil for various uses
- Support development of legislation, standards and regulations
- Determine compliance with standards and regulations
- Determine the contributions of the point and non-point pollution sources
- Determine long term trends



Adrian Demayo, Ph. D

The World Bank, Latin America 2
Environment & Urban Division
Environmental Specialist

< Education >

1969: Ph.D (Chemistry), Carleton,
Ottawa

1978: Diploma in Management
Sciences, University of Ottawa

1979: Master in Business Administration,
University of Ottawa

< Profile >

Currently, Dr. Demayo advises the governments of several Latin American countries on how to strengthen their environmental protection and conservation programs.

Before joining The World Bank, Dr. Demayo spent over 27 years working for the Canadian Department of the Environment as well as for several international organizations active in the environmental field.

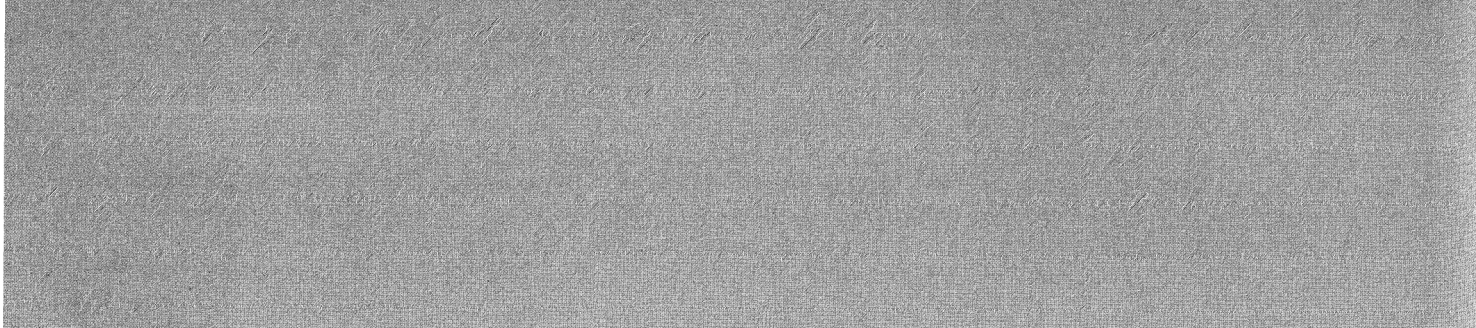
In his career, Dr. Demayo carried out research in analytical methods and the environmental kinetics of some organic compounds, developed computer applications for analytical laboratories, recommended ambient water quality guidelines, and worked in the environmental data analysis, presentation and interpretation.

- Improve the understanding of the processes, e.g., transport, chemical and biological, taking place in the environment and their effects on the ecosystem, including the human life
- Determine the effectiveness of pollution control measures
- Report on the state of the environment
- Support of the economic and social planning
- Support environmental impact assessment

This is a long list. Because each objective listed here has its own data collection requirements, e.g., what is being measured, where, what frequency, sampling and measurement methodology, it is difficult to do justice to several objectives within a single monitoring program. Unfortunately, more often than not, this is exactly what happens, i.e., data collected for a particular goal are used for purposes for which was not intended and for which might not be suitable. This is understandable. Faced with rapidly shifting objectives and reduced budgets, like in the country I visited, the managers are looking for ways to cut the operational costs of their organization. In the specific case of environmental monitoring, they are looking for methods/systems that would provide reliable data for a variety of objectives, in a cost-effective and efficient manner. The scientific and technological advances in the last several years provides partial solutions to this challenge.

Traditionally, monitoring consisted of sampling, physico-chemical and/or biological analysis, and data analysis and interpretation. In the 1950s and 60s when the concerns about the environmental quality started to grow rapidly, monitoring emphasized the measurement of basic physico-chemical variables. In water quality monitoring, for example, the variables that were being measured were conductivity, colour, turbidity, hardness, alkalinity, and eventually dissolved oxygen and carbon dioxide. Although important in terms of water chemistry, these variables said little about the effects on human and aquatic life of other substances, present in water at much lower concentrations, but with very significant effects on the ecosystem integrity. It is also true that with the field and laboratory instrumentation available 30 years, say, measuring very low concentrations, e.g., parts per billion, was very difficult if not impossible.

Currently, the environmental monitoring is focusing more and more on measuring those variables that really count in terms of their effects on environmental quality, with the toxic substances being the major concern. Unfortunately, although today's laboratory instrumentation allows us to analyze for a very large number substances, the cost of environmental analysis is high. When the costs of sampling, data storage and interpretation are added, the result is an expensive program that few governments can afford. When the cost factor is coupled with the technical difficulties of sampling, analyzing, and interpreting the data, it is not difficult to understand why



reliable environmental data are hard to obtain.

How can the costs be reduced and at the same time obtain high quality, reliable data for decision making? One way is to optimize the design of the monitoring programs. Another, complementary approach, is to have fewer, but better equipped laboratories rather than many, small, poorly equipped ones. Typically, in such a laboratory the instruments will be in use 16 to 24 hours/day, and the professional staff will have the critical mass that will allow for meaningful consultations and professional development. When distances are large and response time is important, many government organizations are opting for portable equipment and mobile laboratories equipped with such instruments like gas chromatographs and atomic absorption that allow on site measurements for many of the substances of interest. An added advantage of this approach is the fact that the measurements are made soon after the sample collection or "in situ" thus removing some of the uncertainty in the data resulting from sample preservation, transportation, and/or storage before laboratory analysis. A further additional advantage of the mobile laboratories and portable instrumentation approach is its higher visibility for the agency doing the monitoring. This, in turn, should translate in better public awareness and support of the government/agency efforts in environmental protection.

What else is needed? Perhaps of the several basic functions of an environmental ministry, the enforcement of legislation is the one that receives lots of attention. Low cost sensors that can detect (qualitatively) a variety of toxic substances in the waste streams of various industries above preset thresholds would be ideal for monitoring compliance with regulations and would significantly contribute to improvements in environmental quality (in addition to making money for their developer!). Even better, would be sensors that measure quantitatively the same substances in the waste streams. The next logical step would be to have sensors that measure the toxic substances in the receiving environment, where the concentrations are of orders of magnitude lower. It is my belief that today's technology allows such developments. Why such sensors have been slow in becoming a reality is a mystery to me. Perhaps, some of the readers can answer this question. Even better, perhaps some of the readers have already advanced a great deal on this road. All of us would be thrilled to hear such news!

「環境モニタリングにおける計測機器の必要性」

このほど南米大陸初の環境庁を訪ねたが、スタッフは1年前とはすっかり入れかわっていた。彼等は、厳しい経済環境の下で、政府の環境政策の見直しや限られた予算をどのように振り分けるかについて精力的に活動していた。

環境行政の基本的な目的は、「自国の環境の質を保護・保存すると同時に、住民の生活の質の向上をはかる」ことにある。この目的の達成のために、法規制の策定・実施、環境の質の監視、影響の評価、さらには、大衆への啓蒙活動などを行っている。

環境のモニタリングには次のような目的がある。

- ①水質や大気に影響を及ぼす主要な要素、たとえば、地質、土地利用、気候、産業汚染源などの短期的・長期的な変動の把握。
- ②法律、標準、規制などを策定し、それらへの適合性の判定。
- ③環境汚染源の把握と、その抑制効果を判定。
- ④交通、化学的・生物学的プロセスが生態系に及ぼす影響への理解。
- ⑤経済的・社会的計画と環境アセスメントの支援。

これらの目的を達成するためには、モニタリング・データの蓄積と適切な活用が必要となる。実際は、方針の変更や予算削減などにより少なからず困難を伴うが、近年の科学技術の発展がその解消に役立っている。

従来、環境水質のモニタリング項目としては、導電率、色、濁度合、硬度、pH、溶存酸素などの

物理・化学量であり、人体や水圏生物への影響は、ほとんど何もわからなかった。生態系の維持には他の微量物質が重要な影響を及ぼしている。

現在、環境モニタリングの焦点は、環境の質への影響要因、とくに、有害物質に移りつつある。既存の実験室用の分析機器を使えば分析は可能ではあるが、コストがかかり過ぎ、この費用を捻出できる政府はきわめて限られてしまう。また、信頼性の高いデータを得るためには、高度な技術が必要となる。

コストを削減し、質が高く、信頼性の高い環境計測方法はないのだろうか？

一つはモニタリング・プログラムの最適化で、もう一つは、数は少ないが質の高い設備の整った実験室を整備することだろう。時には、専門のスタッフが、24時間常時監視の機器を備え、移動式実験室や携帯用の機器を持って現場にでかける。これが、大衆の意識高揚につながり、政府機関の努力支援にもなっていく。

この他、廃棄物中の有害物質を定性的・定量的に検出して、規制値との適合性を監視することも重要だ。廃棄物の物流にローコストなセンサを導入できれば、有害物質の濃度は数桁低くできるだろう。今日の技術レベルからすると、このようなセンサの開発は可能だと思う。

本誌の読者の中には、この方面の研究を進めている方がおられるはずだ。吉報を期待している。

(文責 編集部)

Luftreinhaltung in Deutschland am Beispiel Berlins

1. Gesetzgebung

Die Probleme der Luftverschmutzung gewannen erst mit der industriellen Revolution in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine generelle Bedeutung. Die erste Luftreinhaltévorschrift mit allgemeinem Charakter ist die 1831 in Preußen erhobene amtliche Forderung nach mindestens 60 Fuß hohen Schornsteinen an Dampfkesseln in bebauten Gebieten. Es geht hier erstmals um den Schutz von Menschen, die sich dauernd in der Nähe der Raucherzeuger aufhalten. Ein öffentliches Genehmigungsverfahren für gefährliche oder belästigende Anlagen wurde mit der preußischen Gewerbeordnung 1845 eingeführt, welche 1871 in der Reichsgewerbeordnung für das gesamte Deutsche Reich bindend wurde. Nach mehr als 100 Jahren wurde sie erst 1974 durch das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BlmSchG)¹⁾ abgelöst und fortgeschrieben. Dieses Gesetz wurde 1990 durch den Einigungsvertrag auch auf die neuen Bundesländer übertragen.

Das BlmSchG beinhaltet den Schutz vor den Umweltbeeinträchtigungen Lärm, Erschütterungen, Licht und sonstige nicht ionisierende Strahlen neben den im Mittelpunkt stehenden Luftverunreinigungen. Im Gegensatz zur alten Gewerbeordnung mit seinen streng anlagenbezogenen Instrumentarien zur Luftreinhaltung regelt das BlmSchG im wesentlichen:

- den anlagenbezogenen Immissionsschutz,
- den produkt- und stoffbezogenen Immissionsschutz,
- den gebietsbezogenen Immissionsschutz.

Zusätzlich enthält es noch Regelungen über die Berücksichtigung des Immissionsschutzes bei raumbedeutsamen Planungen. Das BlmSchG wird durch Rechtsverordnungen, von denen sich zur Zeit die 23. BlmSchV²⁾ in der Abstimmung befindet, fortgeschrieben bzw. ergänzt.

ドイツにおける大気清浄化の動き

—ベルリンを例として—

Dr. Hans-Jürgen Abraham (ベルリン特別州環境局大気観測室部長)

1. 法制の動き

大気汚染が注目され始めたのは、19世紀前半の産業革命からである。大気浄化のための最初の法令は1831年にプロシヤで制定されたが、都市部の蒸気ボイラー用の煙突の高さは、近傍に住む人々の健康のために、60フィート以上であることが要求された。その後この法令は、1845年のプロシヤ営業令に、さらに、1871年のドイツ帝国営業令 (Reichsgewerbeordnung) へとつながって行った。約100年経過した1974年になって、この法令は、ドイツ連邦大気汚染防止条令 (Bundes-Immissionsschutzgesetz:BlmSchG)¹⁾ へと発展的に解消された。1990年の統一後、BlmSchGは旧東ドイツを含む連邦全体に適用されるようになった。



Dr. Hans-Jürgen Abraham,

< Tätigkeiten >

- 1966-1979:
Assistant für organische Chemie an der Ingenieur-Akademie Beuth in Berlin.
- 1968-1978:
Lehrbeauftragter an der Pädagogischen Hochschule in Berlin.
- 1979-1981:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Bundesgesundheitsamt in Berlin.

< Arbeitsbereiche >

- 1966-1979:
Synthesen von heterocyclischen Verbindungen.
- 1970-1976:
Luftverunreinigungen in Innenräumen, Gaschromatographische Verfahren.
- 1981-:
Immissionsmessungen in Berlin, Durchführung von Ringversuchen mit Schadstoffen in Stäuben.

Die erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum BImSchG von 1986, auch "Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft"³⁾ genannt, enthält die Vorschriften zur Luftreinhaltung, die einheitlich von den Vollzugsbehörden der Bundesländer bei der Genehmigung und der Überwachung von Anlagen zu beachten sind. Wichtige Bestandteile sind

- Genehmigungsverfahren,
- Altanlagenanierungen,
- Emissions- und Immissionsmessungen,
- Emissions- und Immissionsgrenzwerte zur Konkretisierung des Begriffes "schädliche Umwelteinwirkung" sowie
- Richtwerte zur Konkretisierung des "Standes der Technik".

Durch den Verein Deutscher Ingenieure (VDI) wurden seit 1974 in Richtlinien mit mehreren Blättern maximale Immissionskonzentrationen (MIK-Werte) festgelegt, bei deren Einhaltung eine gesundheitliche Beeinträchtigung empfindlicher Personen sowie Vegetationsschäden ausgeschlossen werden⁴⁾.

Ferner enthalten Richtlinien der Europäischen Union Grenz- und Richtwerte. Die Inhalte dieser Richtlinien müssen von den Mitgliedsstaaten in verbindliches nationales Recht umgewandelt werden. Die für diesen Bericht relevanten Immissionswerte sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

2. Messung von Luftverunreinigungen

Das BImSchG sieht vor, Untersuchungsgebiete auszuweisen, in denen Luftverunreinigungen auftreten oder zu erwarten sind, die wegen

BImSchGは、大気汚染の他に、騒音、振動、光その他非イオン化性放射などからの環境保護策を定めたものである。この点は旧営業令が大気汚染に限ったうえで、個々の施設を対象にしていた点とは異なっている。

BImSchGは、基本的には次の項目を規定している。

- ①施設に関する大気汚染規制 (Immissionsschutz)
- ②製品および物質に関する大気汚染規制 ()
- ③地域に関する大気汚染規制 ()

さらに、BImSchGは国土計画を行うさいの排出規制も定めている。また本法は、これまでに政令により修正・補足を受けているが、現在のところ第23連邦大気汚染防止条令(23.BImSchV)²⁾が上呈されている。

1986年に定められたBImSchGに関する初めての一般的な政令は、「大気浄化の技術指針

Komponente	MIK-Werte nach VDI-2310			Immissionswerte nach TA-Luft ¹		Grenz- bzw. Schwellenwerte der Europäischen Union	
	1/2h	24h	Jahresmittel	IW1 Jahresmittel	IW2 98%-Wert	Wert	Erläuterung
Schwebstaub	0.50 ²	0.25 ⁷ 0.15 ⁸	0.075	0.15 0.14	0.30 0.40	0.15 0.30	Jahresmittelwert 95%-Wert aus Tageswerten
Schwebstaub (SO ₂)	1.00	0.30		0.08	0.20	0.12/0.08 ² 0.18/0.13 ³ 0.35/0.25 ⁴	Median ⁵ des ganzen Jahres Median ⁵ des Winterhalbjahrs 98%-Wert aus Tageswerten
Stickstoffdioxid (NO ₂)	0.20	0.10		-	-	-	-
Stickstoffdioxid (NO)	1.00	0.50		10	30	-	-
Kohlenmonoxid (CO)	50	10		-	-	-	-
Ozon (O ₃)	0.12	-		-	-	0.180 0.360 0.110 0.200 0.065	1h-Wert zur Information und 1h-Wert zur Warnung der Bevölkerung 8h-Wert für den Gesundheitsschutz 1h-Wert und 24h-Wert zum Schutz der Vegetation

1) Bezogen auf die Beurteilungsfäche. Die Immissionswerte (IW) beziehen sich bei Staub auf Tageswerte, sonst auf 1/2-Werte. Die niedrigen EG-Grenzwerte für Schwefeldioxid gelten bei Überschreitung der zugehörigen Grenzwerte für Schwebstaub von 2) 0.15mg/m³ 3) 0.12mg/m³ 4) 0.35mg/m³ 5) berechnet aus Tageswerten 6) Bezugszeitraum 1 Stunde 7) bei einmaliger Exposition 8) an aufeinanderfolgenden Tagen

Tabelle 1: Immissionswerte zur Beurteilung der Luftqualität (in ug/m³, Ausnahme Kohlenmonoxid in mg/m³)

- der Häufigkeit und Dauer ihres Auftretens,
- ihrer hohen Konzentration oder
- der Gefahr des Zusammenwirkens verschiedener Luftverunreinigungen

schädliche Umwelteinwirkungen hervorrufen können. Das gesamte Gebiet von Berlin (West) wurde mit einer Verordnung von 1976⁵⁾ zum Untersuchungsgebiet erklärt. In Untersuchungsgebieten sind nach den BImSchG⁶⁾ Immissionsmessungen durchzuführen sowie ein Luftreinhalteplan zu erstellen, der Emissions-, Traktions- und Wirkungskataster sowie Ursachenanalysen und Maßnahmepläne enthalten soll. Für Berlin wurde der erste Luftreinhalteplan 1986 vorgelegt. Untersuchungsgebiete gibt es in fast jedem deutschen Bundesland, folglich werden auch dort entsprechende Messungen durchgeführt.

(Technische Anleitung zu Reinhaltung der Luft, 通称TALuft,³⁾)」と呼ばれ、大気汚染防止規則が盛り込まれている。この規則は、各州の行政官庁が施設の認可や監視のさいに守るべきものである。主な内容は次の通りである。

- ①認可の手続き
- ②旧式の施設の改善
- ③大気汚染発生源および大気汚染 (Emissions- und Immissionsmessungen)
- ④「環境への有害な影響」という規定を具体化するための大気汚染発生源および大気汚染の限界値 (Emissions- und Immissionsgrenzwerte)
- ⑤「技術水準」の具体化のための指標

1974年以来、ドイツ技術者協会 (Verein Deutscher Ingenieure:VDI) は、健康と植物への影響を考慮して、有害物質最大濃度 (Maximale Immissionskonzentrationen:MIK-Werte) を定め

Jahr	SO ₂	CO	Schwebstaub	NO _x	O ₃
1975	28	-	-	-	-
1976	31	-	-	-	-
1977	31	-	-	-	-
1978	31	8	-	-	-
1979	31	10	1	-	-
1980	31	10	1	-	-
1981	31	10	2	-	-
1982	31	10	4	-	-
1983	31	10	9	-	-
1984	32	11	10	1	1
1985	35	12	10	5	3
1986	37	15	13	8	5
1987	40	18	13	11	6
1988	40	21	25	18	9
1989	32	20	36	21	9
1990	38	20	42	22	10
1991	38	20	42	22	10
1992	38	20	42	22	11

Tabelle 2 : Entwicklung des Berliner Luftgüte-Meßnetzes (BLUME)

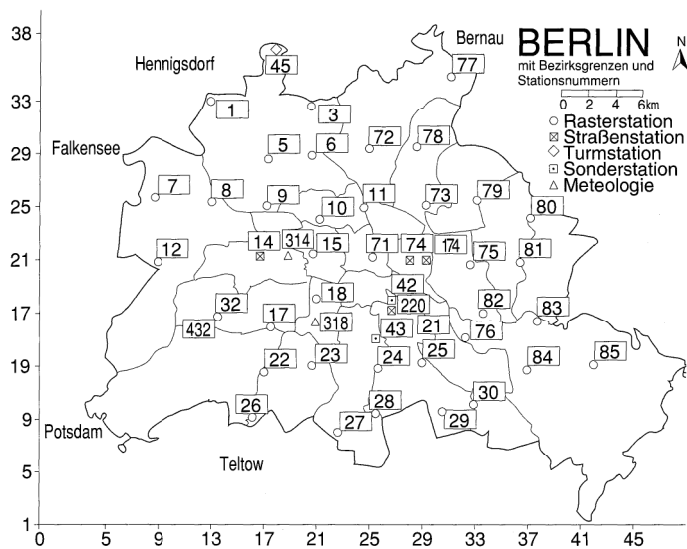


Bild 1: Das Berliner Luftgüte-Meßnetz (BLUME)

2.1. Das Berliner Luftgütemeßnetz (BLUME)⁷⁾

Der Aufbau des BLUME wurde 1975 mit der Komponente Schwefeldioxid im 4 km-Raster begonnen und bis jetzt auf ca. 10 Meßkomponenten an ca. 50 Meßorten mit insgesamt ca. 150 Meßgeräten und ca. 250 Meßkanälen weiter ausgebaut (siehe Tabelle 2 und Bild 1).

Dabei wurden bis 1984 die Messungen vorwiegend aus vorhandenen Gebäuden und ab 1987 fast ausschließlich aus Meßhütten in Containerbauweise⁸⁾ durchgeführt. Die Meßwerte der automatischen Meßgeräte (bei den gasförmigen Komponenten werden vorwiegend Monitore der Firma Horiba, bei Schwebstaub der Firma FAG-Kugelfischer eingesetzt) werden hierbei alle 3 Minuten mittels einer Datenleitung zur Auswertung und Weiterbearbeitung in die Meßnetzzentrale übertragen.

た指針を作成してきた⁴⁾. 欧州共同体 (EU) のガイドラインには種々の限界値や指標が盛り込まれているが、これらが拘束力を持つのは、各国で国内法として認められてからである。本稿に関連する排出値を表 1 にまとめておく。

2. 大気汚染の測定

BImSchGは、次のような理由により、環境に悪影響を及ぼす大気汚染の発生、あるいは発生が予測される地域の特定を指示している。

- ①大気汚染の頻発化と長期化
- ②高濃度の大気汚染
- ③大気汚染物質の相互作用により生じる危険性

1976年の法令⁵⁾により、西ベルリン全域は対象地域に指定された。指定地域は、BImSchG⁶⁾

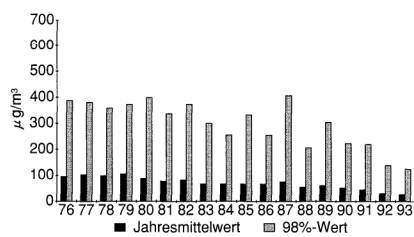
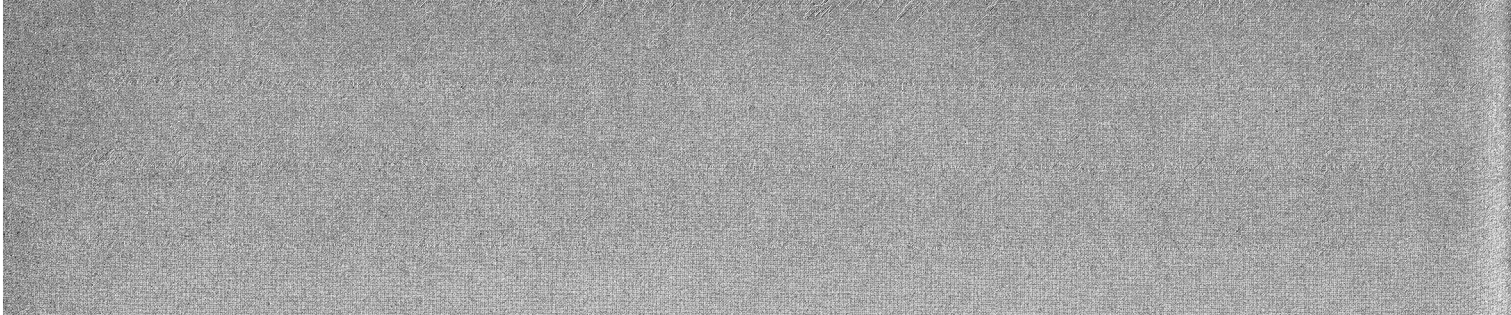


Bild 2: Entwicklung der SO₂-Immission in Berlin

Das Meßnetz dient hierbei

- der Messung der Luftverunreinigungen (Vorbelastungsmessungen),
- der Ermittlung der Immissionsquellen,
- der Überprüfung der Auswirkungen von Luftreinhaltmaßnahmen sowie der Feststellung von Smog-Situationen und der Smog-Alarm-Auslösung.

2.2 Meßergebnisse

Im folgenden werden Meßreihen unterschiedlicher Schadstoffe vorgestellt. Die Ergebnisse werden auch in Zusammenhang mit durchgeführten Maßnahmen zur Reduzierung der Emissionen diskutiert und eine Abschätzung der Schadstoffentwicklung in der Zukunft vorgenommen.

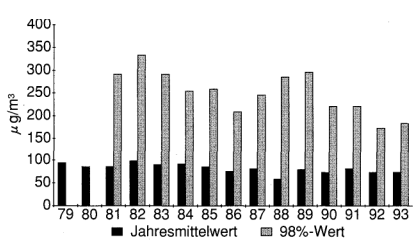


Bild 3: Entwicklung der Schwebstaub-Immission in Berlin

Die folgenden Bilder zeigen bis auf Ozon die Entwicklung der Schadstoffe an einer innerstädtischen, nicht unmittelbar am Verkehr gelegenen Meßstation. Die Ozon-Abbildungen stammen aus einer Stadtrandstation ohne Verkehrseinfluß. Stickoxide und Kohlenmonoxid haben in Verkehrsnähe deutlich höhere Konzentrationen.

Die in der Vergangenheit für Berlin typischen Luftverschmutzungen aus Feuerungsanlagen - vom Kachelofen bis zum Kraftwerk - sind im Laufe der letzten Jahre erheblich zurückgegangen.

Besonders deutlich ist dies bei Schwefeldioxid (Bild 2) - hier ist die Belastung seit 1976 auf ein Drittel zurückgegangen. Bei Schwebstaub (Bild 3) hat die Belastung auf die Hälfte abgenommen. Das sind die beiden Schadstoffe, die in Berlin zu der häufigen Auslösung von Smog-Alarmen geführt haben. Die wichtigsten emissionsmindernden Maßnahmen waren die Umstellung auf saubere Energieträger wie Gas und Fernwärme und die Begrenzung des Schwefelgehaltes in den Brennstoffen - insbesondere im leichten Heizöl und in den Braunkohlen sowie die Entschwefelung und

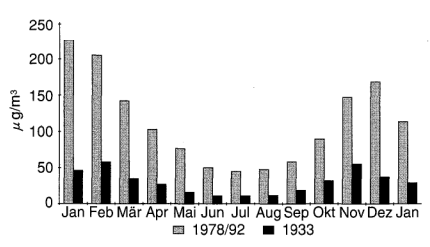


Bild 4: Jahresgang der SO₂-Immission in Berlin

に従って、排出量を計測し、大気の浄化計画が策定される。この計画には、排出状況とその影響の記録、原因の解析、対応策などが含まれる。1986年にはベルリンで最初に計画が策定され、現在は、ドイツ連邦のほとんどの州で指定地域があり、同様な測定を行うことになっている。

2.1 ベルリン大気観測網 (Das Berliner Luftmeßnetz:BLUME)⁷⁾

BLUMEは、1975年に4Km四方ごとにSO₂濃度を測定することから始まり、現在では、およそ150台、250チャンネルの測定装置により、50箇所の測定点で、10成分を測定するネットワークに拡張・強化されている(表2, 図1)。これらの測定は、1984年までは既存の建物内で、1987年からは主に計測用コンテナ⁸⁾を設置して行われている。自動測定装置(ガス成分の測定には主にホリバの製品を、浮遊物質にはFAG-Kugelfischer社の製品を使用)の出力は、3分ごとにデータ・センタに送られ、解析されている。

Entstaubung der Rauchgase bei Kraftwerken. Noch 1985 wurde in dem gesamten dicht bebauten Stadtgebiet der Grenzwert für die Kurzzeitbelastung von Schwebstaub überschritten. Im Jahr 1992 wurde der Wert an keiner Meßstelle mehr erreicht.

Die Grenzwerte für diese beiden Schadstoffe werden in den nächsten Jahren - auch in den am höchsten belasteten Gebieten in der Innenstadt - voraussichtlich nicht mehr überschritten werden. Der Jahresgang der Schadstoffe mit einem Wintermaximum wie beim SO₂ (Bild 4) wird sich auf niedrigem Niveau stabilisieren.

Bei der zweiten für ein städtisches Ballungsgebiet typischen Gruppe von Schadstoffen sieht die Entwicklung nicht so günstig aus. Die Belastung durch Stickstoffdioxid (Bild 5) und Kohlenmonoxid (Bild 6) hat seit 1987 kaum abgenommen. Die Zunahme des Stickoxids durch den Kraftfahrzeugverkehr wurde offensichtlich durch die Zunahme des Anteils der Pkw mit geregeltem Drei-Wege-Katalysator sowie einer zunehmenden Entstickung von Kraftwerken so weit kompensiert, daß keine Zunahme der Schadstoffkonzentrationen verursacht worden ist.

Eine weitere Zunahme des Kfz-Verkehrs und insbesondere des Lkw-Verkehrs kann in den nächsten Jahren zu einer geringen Zunahme der Stickstoffdioxidbelastung führen. In den Jahren nach 1996 werden die bereits von der EU festgelegten Begrenzungen der Lkw-Emissionen wieder zu einer schwachen Abnahme führen.

Die Belastung durch Kohlenmonoxid liegt auch an den durch den Kfz-Verkehr hochbelasteten Meßpunkten nur bei 10-30% der jeweiligen Grenzwerte. Sehr viel kritischer muß die Belastung durch die kanzerogenen Schadstoffe aus dem Kfz-Verkehr, wie insbesondere durch Dieselruß und Benzol, gesehen werden. Hier kann es nur darum gehen, das Krebsrisiko durch Emissionsminderungsmaßnahmen soweit wie möglich zu begrenzen. Konzentrationswerte für Dieselruß und Benzol, bei deren Überschreitung Verkehrsbeschränkungen in Betracht gezogen und geprüft werden müssen, sind in der 23. BImSchV der Bundesregierung enthalten (Tabelle 3).

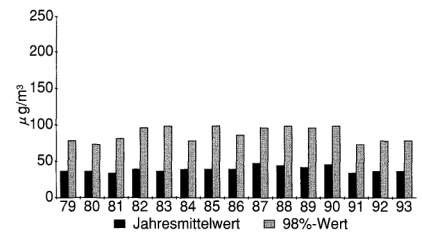


Bild 5: Entwicklung der NO₂-Immission in Berlin

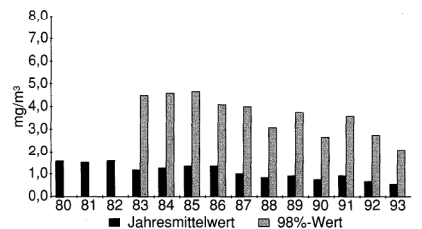


Bild 6: Entwicklung der CO-Immission in Berlin

Schadstoff	nach 23. BImSchV		nach TA Luft	
	JM	P98	JM	P98
Kohlenmonoxid mg/m ³			10	30
Stickstoffdioxid µg/m ³	160		80	200
Benzol µg/m ³	10 (15)			
Dieselfuß µg/m ³	8 (14)			

JM=Jahresmittelwert, P98=98%-Wert
Die Werte für Benzol und Ruß sollen ab 1.7.1995 bis 30.6.1998 gelten, die eingeklammerten Werte von 1.7.1995 bis 30.6.1998

Tabelle 3: Beurteilungswerte nach der 23. BImSchV

BLUMEは次のような役割を果たしている。

- ①大気汚染の測定
- ②汚染発生源の調査
- ③大気汚染削減の検証
- ④スモッグ発生状況の確認と警報の発令

2.2 測定結果

各種汚染物質の測定結果は、排出削減策や将来の見込と関連付けて報告される。図2～図8は、ベルリン都心部の計測センタ近傍(多くの自動車が往来してはいないが)におけるオゾンを含む汚染物質の測定結果である。ただし、オゾンは郊外で測定している。窒素酸化物とCOは交通量と深く関連している。

Die Werte für Benzol und Dieselruß werden an einigen stark belasteten Straßen erreicht und überschritten.

Die Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz hat ein Konzept zur Immissionsentlastung der Berliner Innenstadt durch den Kfz-Verkehr entwickelt. Der Leitgedanke des Konzeptes besteht darin, daß zur Minderung der Abgas- und Lärmbelastung in der Innenstadt Berlins nur noch Pkw dieses Gebietes befahren dürfen, die über die derzeit bestmögliche Abgasreinigungstechnik verfügen.

Diese sind bei Pkw und leichten Nutzfahrzeugen (bis 3.5 t zul. Gesamtgewicht)

- mit Otto-Motor: geregelter Katalysator.
- mit Dieselmotor: Partikel-Emission 0.08g/km (0.4 g/km)

Schwere Nutzfahrzeuge über 3.5 t zulässiges Gesamtgewicht müssen ab 2000 die Abgasanforderungen nach Euro II (Richtlinie 91/542/EWG) erfüllen.

Die konsequente Umsetzung und Befolgung dieser Maßnahmen läßt eine erhebliche Minderung der Emissionen von Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Kohlenmonoxid des Pkw-Verkehrs erwarten. Falls der Kfz-Verkehr sich nicht wesentlich erhöht, werden die vorgesehenen Beurteilungswerte der 23. BImSchV einhaltbar sein.

Bei Pkw ist durch die Richtlinie 91/441/EWG die Senkung der Abgasemissionen bis 1996 in zwei Stufen vorgesehen. Eine dritte Stufe für 2000 ist in der Diskussion (Tabelle 4). Durch die Regelung für dieselmotorbetriebene Fahrzeuge kann erwartet werden, daß auch der Dieselrußwert eingehalten werden kann.

Die zu erwartende Reduzierung der Kohlenwasserstoffe wird auch einen mindernenden Einfluß auf die Produktion des bodennahen Ozons haben. Die Ozonkonzentration (Bild 7) liegt seit Jahren auf gleichem Niveau; Unterschiede, besonders im 98%-

(1) SO₂と浮遊粒子状物質

家庭用暖房器具から発電所まで、各種の燃焼源による大気汚染は、ベルリンでは、ここ数年でかなり減少している。とくにSO₂は顕著で1976年の約1/3に(図2)、また、浮遊粒子状物質は半分に(図3)になっている。

汚染物質低減の主な原因は、ガスや集中暖房などクリーン・エネルギーへ切り替えたこと、とくに、軽油や褐炭中の硫黄含有量を抑制したことである。浮遊粒子状物質は、1985年には都心部全域で短時間許容値を越えていたが、1992年には全ての地域でクリアしており、今後ともこれを越えることはないだろう。とくにSO₂は、従来は高くなる冬でも低い値で安定している(図4)。

(2) 自動車排出ガス

一方、第2グループの汚染物質は都市部で事情が異なっている。NO₂(図5)とCO(図6)

	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe (Im der Diskussion)
Benzinmotor	CO	3,16g/km	2,2 g/km
	HC+NO _x	1,13g/km	0,5 g/km
	CO	3,16g/km	1,0 g/km
Dieselmotor	CO	3,16g/km	0,5 g/km
	HC+NO _x	1,13g/km	0,7 g/km
	Partikel	0,18g/km	0,08g/km

Tabelle 4: Abgasgrenzwerte der EG für Pkw

Wert, basieren auf unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen. Der Jahresgang (Bild 8) zeigt ein durch Sonneneinstrahlung bedingtes Maximum im Sommer.

3. Zukünftige Entwicklungen

Die zu erwartenden Emissionsminderungen (Tabelle 5) bei den klassischen Schadstoffen führen zu einer veränderten Meßstrategie. Die Anzahl der Meßpunkte für diese Schadstoffe werden drastisch reduziert werden können (in Berlin um 50%), dafür werden andere Schadstoffe verstärkt oder neu gemessen werden müssen. An der Spitze werden organische Stoffe wie Benzol, andere Aromaten sowie niedermolekulare verzweigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe als wichtige Ozonvorläufer-

	1989 t/a	1996 ¹⁾ t/a	Reduction %
Sulphur dioxide	70 436	19 260	73
-plants with subject to licensing	60 470	15 000	75
-house heating systems	8 526	3 900	54
-traffic	1 440	360	75
Nitrogen oxide	65 701	19 260	36
-plants with subject to licensing	41 757	15 000	64
-house heating systems	2 454	2 454	0
-traffic	21 490	24 400	+14
Particulates	18 175	8 950	51
-plants with subject to licensing	11 730	4 000	66
-house heating systems	2 992	1 500	50
-traffic	3 450	3 450	0

Tabelle 5: Entwicklung der Emissionen in Berlin

は1987年以後ほとんど低トしていない。これは明らかに、3元触媒搭載車の増加と発電所からの窒素酸化物の減少とが相殺しているためである。

NO₂は、今後しばらくはトラックの増加とともに増えるだろうが、EUの貨物自動車排出規制により、1996年以降は若干減少するものと考えられる。一方CO濃度は、規制値のわずか10~30%減少しただけである。

自動車から排出される発癌物質、たとえばベンゼンやディーゼルのばい煙は極めて重大である。23.BImSchVには、これら2つの物質について、交通規制を検討・チェックされねばならないとする濃度限界が明記されている(表3)。交通量が極めて激しい一部の地域では、すでにこの値を越えてしまっている。

ベルリン特別州の都市開発・環境保護局(Die Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz)は、ベルリン都心部での自動車からの排出物削減案をまとめたが、これに

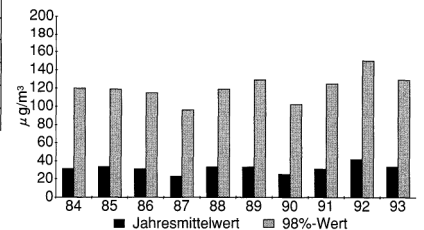


Bild 7: Entwicklung der O₃-Immission in Berlin

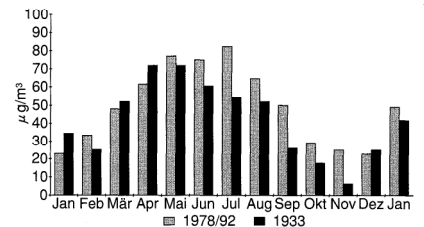


Bild 8: Jahresgang der O₃-Immission in Berlin

substanzen stehen. Die dazu notwendige Meßtechnik muß neben guten Trennleistungen auch die Messung von Konzentrationen unter $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ realisieren. Auch die Bestimmung partikelgebundener Schadstoffe wie Dieselruß (gemessen als elementarer Kohlenstoff) oder Benz- α -pyren¹⁰⁾ in automatischen Meßnetzen wird sich etablieren. Die Meßgeräte der nächsten Generation werden sich zu Vielkomponentenmeßgeräten, voraussichtlich auch in miniaturisierter Größe entwickeln. Die Vielfalt der Luftschadstoffe sowie die fortschreitende Herabsetzung der Erfassungsgrenzen bei Meßgeräten sowie die Absenkung von Grenz- und Richtwerten durch die Politik wird die Schadstoffmessung in der Umwelt auch in der Zukunft nicht überflüssig machen.

よると、現段階で最高の排出ガス浄化対策を施した車だけが、都心部を通ることができることになる。

例えば3.5ton以下の自動車では、ガソリン・エンジン車には制御触媒の取り付けがきめられ、ディーゼル・エンジン車では粒子状物質の排出量が $0.08\text{g}/\text{Km}$ 以下に押さえられる。一方、3.5ton以上の重量車は、2000年からは、ガイドライン EURO II (Richtlinie 91/542/EWG) に適合しなければならない。この結果、炭化水素、CO、NO_xが減少し、23.BImSchVの範囲内に押さえることが可能となる。また、乗用車の場合には、ガイドライン (Richtlinie 91/441/EWG) により、1996年までに2段階の低減が予定されており、さらに、2000年を目指した第3段階も検討中である(表4)。また、ディーゼル規制により粒子状物質の低減も期待される。

炭化水素の減少は、地表近くのオゾン濃度の減少にわずかだが影響するであろう。オゾ

Reference

- 1) Bundes-Immissionsschutzgesetz 15. März 1974 (BGBl. IS. 721, 1193/GVBl. S. 648, 1388), zuletzt geändert am 10. Dezember 1990 (BGBl. IS. 2634)
- 2) Dreiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten -23. BImSchV).
Beschluss des Bundesrates, Drucksache 531/93 (Beschluss) vom 18. März 1994
- 3) Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft vom 27. Februar 1986 (GMBI.S.95)
- 4) VDI-Richtlinie 2310, maximale Immissionswerte, Blatt 1-29
- 5) Verordnung über die Festsetzung von Belastungsgebieten vom 13. September 1976 (GVBl. S. 2162)
- 6) Vierte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum BImSchG (Ermittlung von Immissionen in Belastungsgebieten-4. BImSchVwV) vom 08. April 1975 (GMBI.Nr.14,S.358)
- 7) Luftreinhalteplan für das Belastungsgebiet Berlin, Informationsreihe zur Luftreinhaltung in Berlin Nr. 1 der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, 1986
- 8) Das Luftgütemeßnetz (BLUME), Informationsreihe zur Luftreinhaltung in Berlin Nr. 5 der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Neuaufgabe 1992
- 9) Richtlinie über die Wahl der Standorte und Bauausführung automatisierter Meßstationen in telemetrischen Immissionsmeßnetzen. Rundschreiben des Bundesministers des Innern vom 02. Februar 1983 (GMBI.S.78)
- 10) Vorschlag für eine Richtlinie des Rates über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 94/C 216/04 vom 06. August 1994

ン濃度はここ数年あまり変わっていない。98%値の差は気象条件によるものであろう(図7)。また、1年間内での変動(図8)の原因は、夏期の太陽の影響であろう。

3. 今後の展開

従来の汚染物質の排出量が期待通り低減(表5)できれば、測定方法に対する戦略を変更して、ベルリンでの測定点を半分に減らすことが可能になろう。一方、他の有害物質の測定には、さらに努力が必要となろう。3,4-ベンゾピレンのような有機化合物、その他の芳香族、枝分かれした低分子あるいは不飽和の炭化水素などが、オゾン生成の前駆物質となる。そこでは、高い選択性と $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高感度な測定技術が必要となる。ディーゼルのばい煙のような粒子状物質(単体炭素として計測)やベンゾピレン¹⁰⁾も測定の対象となろう。

次世代の測定装置としては、多成分の測定が可能で、しかも小型のものが必要となる。大気汚染物質が多様化し、行政による排出規制が厳しくなるなか、全ての汚染物質に対する測定技術が、今後ますます重視されなければならない。(抄訳 編集部)

“温故知新の温室効果と世紀末現象”

46億年の地球の歴史で人類の出現は、6,500万年前の恐竜の絶滅から始まった新世代も終わりに近い300万年前でした。一方、地質史上で地球が経験した劇的な変化は、200万年前から南北両極に冠氷帯が出現し、生長・消衰して、氷河期を繰返す一連のサイクルです。冠氷帯は4万年及び10万年の周期を持ち、地球の温度は平均5℃の上昇及び降下を示しました。この温度差は、21世紀地球温暖化時代に、人類が経験するであろう変化と殆ど同等であります。

この氷河期に形成されたグリーンランドや南極の氷には、過去の大気を閉じ込めた考古学的な小さな気泡が存在します。80年代初頭の東西対立時期に、ソ・仏・米の科学者は、旧ソ連の南極ポストーク基地から深さ2,000mの氷床標本を採取し、クロード・ロリアス教授をリーダーとする仏のグルノーブル氷河・環境物理学研究所で測定した結果を、87年ネイチャ誌に発表しました¹⁾。2,000mの深さの氷は、16万年前に降った雪の化石に相当し、この分析から16万年B.P. (Before Present)以降のCO₂ガスの量や気温が推定出来ました。

地球は過去2万年前と15万年前に2回の氷河期と間氷期を体験しましたが、CO₂濃度は、間氷期の280ppmに対し、氷河期は30%も少なく地球上で植物が炭酸同化作用を行える限界値の190ppmを示しました。さらに、氷の成分である¹⁶Oに対する¹⁸O同位体の相対量を調べると、温度の低い氷河期の¹⁸Oは間氷期の氷に含まれる量より1.6‰少なく、¹⁸Oを古代用寒暖計として当時の気温推定に使用出来たのです。推定した気温と氷に閉じ込められた空気中のCO₂量の間、密接な相関が存在するという、地球科学上の大発見を明らかにしました。このことは海水中の分子量の大きいH₂¹⁸O同位体の方がH₂¹⁶Oに比較して飽和蒸気圧が1%程低いので蒸発しにくいことに起因しています(図1)¹⁾。また最近200年間の氷床分析²⁾やハワイ島、マウナ・ロア観測所の大気濃度データは³⁾、18世紀後半の産業革

命いらい、人類の化石燃料使用が大気中のCO₂を増加させ続けて、最近では350ppmを越え、気温も歩調を合せ上昇する、いわゆる地球の温室効果(Greenhouse Effect)の存在を示しました(図2)^{2,3)}。

1億年を要して、太陽エネルギーの蓄積による化石燃料を、100年のスケールで放出する所に、エネルギー・物質収支の点で「地球の掟」を侵した問題が顕在化したことを人類は認識すべきです。即ち、世紀末現象という由縁であります。

(技術顧問 小沢国夫, 固体物理)

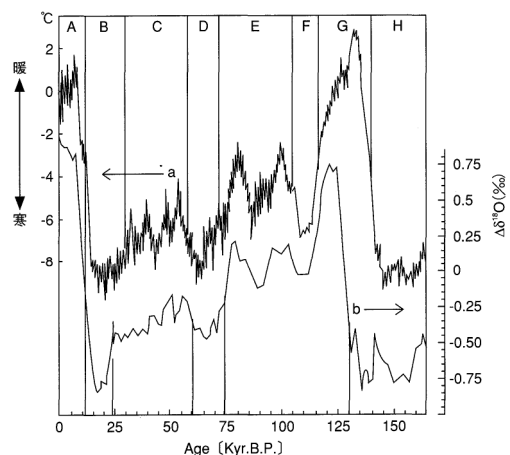


図1 南極氷床中のCO₂濃度の¹⁸O相対量から明らかにされた、氷河期および間氷期の温度(a)とCO₂(b)サイクル¹⁾

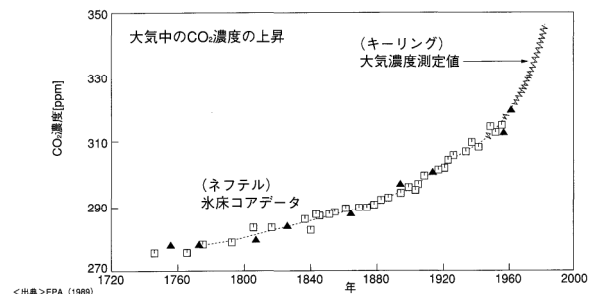


図2 18世紀産業革命以降の大気中のCO₂濃度増加曲線³⁾

- 1) J.Jouzel, C.Lorius et al., Nature, 329,403-408,(1987).
- 2) A.Neftel, et al., Nature, 313,45-47(1985).
- 3) C.D.Keeling et al., Rep. of EPA(1989).

米国における有害大気汚染物質の規制と分析の動向

National Emission Inventory for Hazardous Air Pollutants
and Their Analysis

志賀 哲雄

Tetsuo SHIGA

【要旨】

米国では、1990年のClean Air Act Amendments (CAAA'90)の成立により、環境大気清浄化の動きに拍車がかけている。一つは従来からの大気汚染物質として、CO, NO₂, SO₂, 揮発性有機化合物, 粒子状物質に関する義務付けであり、もう一つは発ガン性物質を含む189種の有害大気汚染物質のリストアップと基準設定作業である。

発生量, 基準値, 基準達成の将来見込みと, CAAA'90に対応するEPAの動向ならびに最近の分析機器開発の動向を研究・評価し, これからの分析法の発展方向を考察した。

Abstract

The 1990 Clean Air Act Amendments are accelerating the improvements of air quality. One issue is that the states are required to submit emission inventory data of air pollutants, CO, NO₂, SO₂, VOC, PM10 for the nonattainment areas. Another issue is that 189 Hazardous Air Pollutants including carcinogens are listed and the standards for these are to be made by year 2000.

In this paper, the research and consideration are made on the latest emission inventory, air quality of South Coast Air District of California, recent developments of analytical instruments for air quality and requirements for analytical instruments to meet more with 1990 Clean Air Act Amendments.

1. CAAA'90の成立と有害大気汚染物質

アメリカでは、1970年に定められた大気清浄法 (Clean Air Act:CAA)に基づいて、1981年から1987年にかけて、O₃, NO₂, CO, SO₂, PM10(粒状物質), 鉛の減少をめざす環境大気質基準 (National Ambient Air Quality Standard:NAAQS)が設定された。この推進策として、1990年には改正大気清浄法 (Clean Air Act Amendments of 1990:CAAA'90)が成立し、環境大気清浄化の動きに拍車がかけている。

CAAA'90により、環境大気質基準を達成できていない地域を持つ州には、その地域での大気汚染物質の発生量データと積極的基準達成手段を、連邦環境保護庁

(EPA)へ報告することが義務づけられた。「固定発生源所有者」には測定、見積と排気モニタリングの報告を求めている。あわせて、人体への影響重視の観点から、新たに発ガン性物質を含む189種の有害大気汚染物質がリストされた。

これらに対応して連邦EPAは、従来の大気汚染物質発生量の現状把握データの信頼性を高め、測定、見積、報告の実施を促進するために、実測プロジェクトと見積法の見直しを進めている。

また、189種の新たな有害大気汚染物質については、技術とリスクに基づいて、排出基準を2000年までに設定するように、実測、評価、設定作業を開始した。

発生源分類ごとに、修正された見積法によるCO、NO_x、SO₂、揮発性有機化合物(Volatile Organic Compound:VOC)、PM10の発生量絶対値を、1994年EAPのTrends Reportに発表した。これらの発生量の割合は、CO:NO_x:SO₂:VOC:PM10=4:1:1:1:2となっている。

2. 環境基準と汚染状況

カリフォルニア州内で大気汚染の最も深刻なロサンゼルス郡とその周辺の郡からなる南海岸大気質管理地区(SCAQMD)の、1993年の最大汚染時の状況(図1)は、O₃、CO、PM10が連邦とカリフォルニアの環境基準(表1)を大きく上回っている。

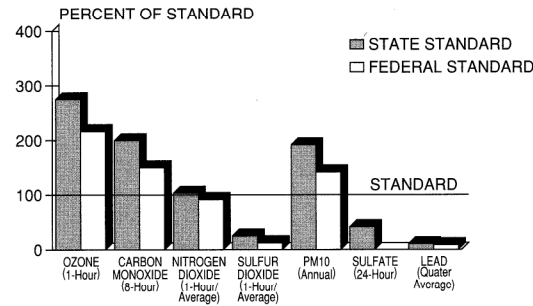


図1 SCAQMDの大気汚染現状¹⁾
1993 air quality in the south coast air basin¹⁾

Air Pollutant	Ozone	Carbon Monoxide	Nitrogen Dioxide	Sulfur Dioxide	PM10
Federal Primary Standard Concentration/Average Time	0.12 ppm, 1-hr. avg.	9 ppm, 8-hr. avg. 35 ppm 1-hr. avg.	0.053 ppm, aan. avg.	0.03 ppm, ann. avg. 0.14 ppm, 24-hr. avg.	50 ug/m3, ann. arithmetic mean 150 ug/m3, 24-hr. avg.
State Standard Concentration/Average Time	0.09 ppm, 1-hr. avg.	9.0 ppm, 8-hr. avg. 20 ppm, 1-hr. avg.	0.25 ppm, 1-hr. avg.	0.04 ppm, 24-hr. avg. 0.25 ppm 1-hr. avg.	30 ug/m3, ann. geometric mean 50 ug/m3, 24-hr. avg.

表1 連邦およびカリフォルニア州EPAの基準値¹⁾
Ambient air quality standards¹⁾

SCAQMDでは、(1)O₃は連邦基準を2010年に、カリフォルニア州基準を2010年以降に、(2)COは連邦の8時間平均基準とカリフォルニア州の1時間と8時間平均基準を2000年に、(3)PM10は連邦の24時間平均基準を2000年に、年間平均基準を2006年に、カリフォルニア州の24時間と年間平均基準を2010年以降にとそれぞれ下回るものと予想している。

連邦EPAがアメリカ全体のCO、NO_x、SO₂、VOC、PM10の発生量を発生源別に見積った結果を表2に示す。

ハイウェイの自動車、発電所、工場燃焼炉は、規制対象として従来から重視されていたが、新たに、有機溶剤使用工場、廃棄物処理場、貯蔵所、船舶、飛行機が対象として注目されている理由は、有害大気汚染物質、発ガン性物質の割合がとくに高いからである。

なお、リストアップされた189種の有害大気汚染物質は工業別分類に指定されている。本論文末に主な発ガン性物質と測定方法を参考に示す。

Source Category	emissions (million short tons) of Years 1985 and 1993									
	CO		NO _x		SO ₂		VOC		PM-10	
	'85	'93	'85	'93	'85	'93	'85	'93	'85	'93
Fuel Combustion Electric Utility	*	**	6.9	7.7	16.3	16.1	*	**	*	**
Fuel Combustion Industrial	*	**	3.2	3.2	3.2	2.9	*	**	*	**
Fuel Combustion Other	6.7	4.8	0.7	0.7	0.6	0.4	*	**	0.9	0.9
Chemical & Allied Product Mfg	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
Metals Processing	2.2	2.7	*	**	1.0	0.7	*	**	*	**
Petroleum & Related Industries	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
Other Industrial Processes	*	**	*	**	*	**	*	**	0.3	0.3
Solvent Utilization	*	**	*	**	*	**	5.8	6.0	*	**
Storage & Transport	*	**	*	**	*	**	1.8	1.8	*	**
Waste Disposal & Recycling	*	**	*	**	*	**	2.3	2.2	*	**
Highway Vehicles	77.4	59.8	8.1	7.6	0.4	0.4	9.4	6.0	*	**
Off-Highway	13.7	15.2	2.7	2.9	*	**	2.0	2.4	0.4	0.4
Natural Sources	N/A	N/A	0	0	0	0	0	0	3.6	1.0
Miscellaneous	6.1	9.2	*	**	*	**	*	**	41.9	42.0
Total All Sources	112.1	96.9	22.9	23.1	23.1	21.9	25.4	22.8	48.4	48.4

Note: * & ** mean emission amounts are too small to consider as major sources, but they are included in the total all sources.

表2 発生源分類別の年間発生量²⁾
National emission estimates, comparison of 1985 and 1993²⁾

3. 分析の動向

3.1 発生源に近い大気的直接測定へ

現在、大気中の汚染物質は、以下の測定により見積っている。

- (1) 工場などの固定発生源の場合には煙道での実測。
- (2) 自動車のような移動体の場合には試験室での測定。
- (3) 土壌中の廃棄物や地下貯蔵物からリークして拡散する揮発性物質や金属のような場合には土壌の測定。

実測データがない場合には、化合物の排出係数(emission factor)や物質収支などの間接的方法が適用されている。

もちろん、大気を直接法で分析の方が確実だが、拡散段階で気象条件や地形などの影響を受けやすく、濃度が減少するなどの問題は避けられない。また、定点観測はサンプリング、分析感度、再現性、精度などに課題が多く、従来の大気汚染物質に比べて濃度の低いものが多い有害大気汚染物質や発ガン性物質については限界があると考えられる。

そこで、分析方式は発生源に近い大気を直接測定する方向に動いている。この場合には、大気に放出された物質を拡散過程の初期に直接測定するため、①対象物の濃度が高い、②拡散範囲が狭いために高い精度が得られる、③発生源を特定しやすいなどの利点がある。

新しい分析方式としては次のような動きがある(表3)。

	従来	新しい動向
スタックガス	Extractive sampling	In-situ sampling, Open-path analysis
自動車排ガス	Labo analysis	Open-path analysis
土壌からの拡散	Purge sampling,	In-situ analysis
	Labo analysis	
大気ガス	Extractive sampling, Open-path analysis	Point analysis

表3 発生源別の新しい分析方式
Trend recent trial of analysis

3.2 189種の有害大気汚染物質の分析

新たな有害汚染物質・発ガン物質が測定対象に加わり、測定方法のリスト化が進行中である。古くから注目されていた物質の測定方法はすでにリストされているが、大半はいまだにされていない。

古くから知られている発ガン性物質の測定法としては、金属は原子吸光(AA)が、石綿以外の物質には高速液体クロマトグラフ法(HPLC)、ガスクロマトグラフ法(GC)、質量分析法(MS)などがある。これらは、従来の大気汚染物質分析の多くが光学的な分析法であるのと異なっている。

連邦のEPA、カリフォルニア州のEPA、SCAQMDのEPAそれぞれの発ガン性物質と測定方法のリストを本文末の参考資料に示す。

これらの物質は、人体へのリスクが大きいことから、発生源を特定し、その管理者には敏速な対応を通知することが求められる。このため、分析機器としては、

高感度・高速分析・連続監視が必要である。

新しい分析手法として次のような試みが行われている。

(1) GC法

- ①検知器のマイクロチップ化により濃縮効果を出して高感度化をはかる³⁾。
- ②クライオトラップを使ってサンプルを瞬時にカラムへ注入することにより高分解能・高速化をはかる⁴⁾。

(2) MS法⁵⁾

- ①希ガスを利用した化学イオン化による断片イオン発生防止と、飛行時間差方式(TOF)⁶⁾により高感度・高速化をはかる。

3.3 スタック(煙道排出)ガスの連続モニタ

現在は、古典的な大気汚染物質(NO₂,NO,SO₂,CO,O₃)は従来の手法で、また、VOCはTHCとして測定している。表4に測定対象物質と分析原理を示す。

新しい分析手法として次のような試みがある。

- (1)非分散形赤外線ガス分析法(NDIR)⁷⁾では、サンプル取り出し方式(Extractive Sampling:ES)、へのガス・フィルター相関法(Gas Filter Correlation:GFC)と2波長法(Dual Wavelength Spectroscopy:DWS)の併用。
- (2)オープンパス方式の紫外線吸収差スペクトル法(Differential Optical Absorption Spectroscopy:DOAS)⁷⁾により廃棄物処理場のガスを分析。本方式によるSO₂,NO,NO₂,NH₃,HCOH,C₆H₅OH分析はTUEVの認証を受けており、さらに、CO,HCl,H₂O分析は評価段階にある。赤外線DOSも評価段階にある。
- (3)ES方式のFTIRにより、廃棄物処理場でのCO,CO₂,NO,NO₂,SO₂,HCl,NH₃,H₂O分析が評価段階にある⁷⁾。
- (4)高感度(1ppb)で保守性に優れ、高速応答で大気圧操作が可能なIon Mobility Spectrometerは、HF,HNO₃,SO₂,H₂S,NH₃,HCN,HClなどの無機性ガスや、ホルムアルデヒド、イソシアネート、アクリロニトリル、ニトロ化合物、ハロゲン化合物、アミン、ケトン、エステルなどの有機化合物を分析できるCEMとして注目されている⁸⁾。
- (5)光検出器にはホットダイオード・アレイがある。
- (6)新たな報告義務のために、データの取り込みとレポート作成機能が追加されている。

ガス成分	分析方法
NO ₂ , NO, SO ₂ , NH ₃ CO, CO ₂ , HCL, H ₂ O	非分散形赤外線吸収法 (NDIR)
NH ₃ , NO ₂ , O ₃	化学発光法(CLD)
SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃	紫外線吸収法(UV-abs)
TH(VOC)	フレイム・イオン化法(FID)

表4 従来のスタックガス分析方法
Conventional stuck gas analyzing method

3.4 大気分析

従来からの大気汚染物質(NO₂, NO, SO₂, CO, O₃)の測定は、ES方式では化学発光法(CLA), 蛍光法, NDIR法, UV法に対抗して、オープンパス方式によるUV DOAS, FTIRおよび近赤外線ダイオードレーザ(NIR-DLS)が、また、ES方式では赤外線波長可変ダイオードレーザ(IR-TDLAS)の評価テストがすすめられている。

以下にそれらの試みに対する評価を紹介する。

- (1)CLA法は光化学反応性の高い有機ニトロ化合物を60%程度しかカバーできないと言われている⁷⁾。
- (2)オープンパス方式のUV-DOASは評価テストが盛んで、誤差精度・直線性が良さそうである⁷⁾。
- (3)オープンパス方式のFTIRは、CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, HCl, CH₄, C₂H₂, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₄H₆, C₂H₅OH, C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₄(CH₃)₂等の評価テストをしているが、EPA要求の誤差精度10%以下を越え、バックグラウンド、スペクトルシフト、大気成分(CO₂,H₂O等)による干渉が大きいと言われ

ている⁷⁾。

- (4) オープンパス方式のNIR-DLSは、NO₂、HF、HBr、H₂O、HI、NH₃、C₂H₂、H₂S、CH₄、HCl、CO、CO₂、NOの分析評価テストをしており、NIR-DLSと干渉計を使用したNH₃、NO、NO₂、SO₂、COの分析もある。
- (5) 多重反射セルを用いたIR-TDLASによるCH₄、HCl、N₂O、H₂O、HNO₃分析もある。

3.5 路上走行自動車

路上走行中の自動車からの排出ガスの測定法についても新たな試みがある。

- (1) オープンパス方式のNDIRで、COを誤差精度±0.5%で分析したとの良い結果を出している。また、ダイオードアレイ検知器を使ったNDIRもある⁷⁾。
- (2) オープンパスFTIRの適用試験は、始まったばかりであるが、設置上の問題、再現性の問題が大きいと言われている⁷⁾。

3.6 土壌からのリーク物分析

VOC分析にはポータブルタイプのGCが⁸⁾、土壌中金属にポータブルタイプの蛍光X線分析(XRF)がある。

3.7 光学分析器用高出力レーザー

有害大気汚染物質分析の中核をなす光分析の基本部品として、新しいレーザーの研究開発も進んでいる⁷⁾。

- (1) Extended Cavity型レーザーとしてミラー、グレーティング、またはダイオードアレイを動かすことによって945~975nm、816nm、824nmの出力70mW(1.5A)のTunable Diode Laserが試作されている。
- (2) 室温操作、2.78 μm、出力30mW(1.7A)のInGaAsSb/AlGaAsSb IRレーザーが作成されている。

4. 「地球環境を救い守る」の実現に向けて

有害大気汚染物質、発ガン性物質の分析では従来の大気汚染物質に比して高感度が必要になることは必然である。サンプリング段階での濃縮、選択、高感度検知器の機能の組み合わせで地道に高感度を達成することが現実的な対応となる。

GCの項で述べたクライオトラップでサンプルを蓄積し、瞬時にサンプルをパルス的に注入し、GCのピーク幅をシャープにすることにより高感度化・高速化につなげる方式はサンプリング段階での濃縮と選択と分離を1つの分析器のなかで実行する重要な考え方の1例である。

この考え方は他の分析器にも適応できる。たとえばTOFMS、MS自体も分離と高感度検知の両機能をそなえている。

MSおよびIon Mobility Spectrometerの高感度への共通した考え方は、ドーバントからのエネルギー移動による化学イオン化で断片イオン生成を防止し、親イオンを優先的に形成して高感度化する。高感度の検知手段は光電子または電子による増幅であろう。

人類だけではなく全ての動物、植物の生命を育む地球を救い守ることが、私たちの任務である。地球を守るための「規制」と「達成」の歴史において、「規制」ではアメリカが世界をリードし、「達成」では日本がリードする傾向が見られる。これは「発想のアメリカ vs 地道な努力の日本」、「広大なアメリカ vs 過密の日本」、

「Green Powerと個人のアメリカ vs 産業と団体の日本」というそれぞれの国の特性に起因するところもあると思われる。

高感度分析の達成は濃縮、選択、高感度検知器の機能の組み合わせにより実現されるだろう。独走的発想と地道な努力の組み合わせで、はじめて達成できるものであり、達成しなければならないものである。

日本が先進工業国の仲間入りする以前の時代には、「独創的発想の欧州 vs 地道な努力による製品化のアメリカ」があり、「発想のアメリカ vs 地道な努力の日本」に変わり、さらにその次へと変わりつつあるが、発想と努力の組み合わせによっていつも世界は動いてきたし、これからも変わらないだろう。国際共同協力なしでは地球環境を救い守れるものではない。境界のない国際共同協力で取り組まねばならない課題である。

日・米・欧の7カ国で実際に国際共同研究・開発に長年従事してきた経験を生かし、地球環境を救い、守るため、今新たな情熱と使命感を深めている。

参考文献

- 1) "1994 Air Quality Management plan", SCAQMD.
- 2) EPA 454/R-94-027,US.
- 3) R.Siemers, D.Heigel and A.Spikin, American Laboratory, 44L, March (1991).
- 4) M.Klemp, A.Peters and R.Sacks, Environ.Sci.Technol., 28,369A (1994).
- 5) USP 4975576
- 6) H.Wollnik et al, Rapid Communication, Univ.Giessen (1993).
- 7) Symposium on Optical Sensing for Environmental and Process Monitoring, Nov.7-10, 1994, Malean, Virginia, Sponsored by Air & Waste Management Society, SPIE-International Society for Optical Engineering, In Cooperation with U.S.EPA, U.S.DOE, Chemical Manufacture Association.
- 8) T.Bacon, Pollution Equipment News, Oct,1993.



志賀 哲雄

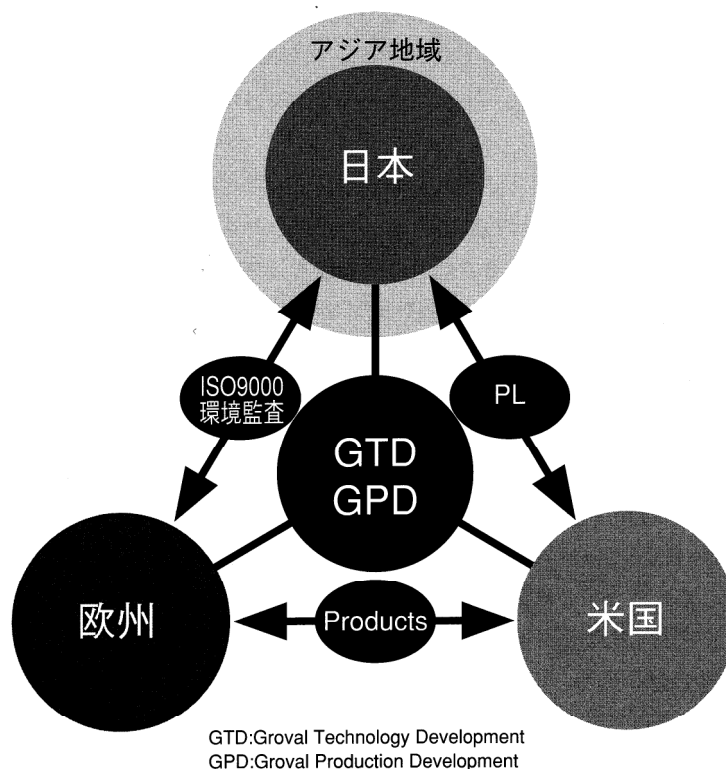
Tetsuo SHIGA, Dr. Eng., Ph.D., FRSC

開発センターGTD Project 部長

(HORIBA Instruments Inc, Senior Director)

1990年入社、米国で製品・技術の国際開発の戦略・企画・コーディネーション

ホリバの開発・生産のグローバル&ローカリゼーション



主な発ガン性物質と分析法
Carcinogenus and their test method

	U.S. EPA	CA. EPA	SCAQMD
	Method (Method No.)	Method (Method No.)	Method
Acetaldehyde	X	HPLC (430)	N/A
Acrolein	HPLC/UV (TO5)	X	X
	HPLC (TO11)		
Acrylamide	X	X	N/A
Acrylonitrile	X	X	N/A
Arsenic and compounds (inorganic)	AA (7060) As only	AA (423)	N/A
		AA OR ICP (436)	
Asbestos	N/A	ELECTRON MICROSCOPE (427)	N/A
Benzene	GC (18)	GC/PID (410A)	N/A
	GC/MS (TO1)		
	GC/MS (TO2)		
	GC/FID or ECD		
	GC (TO14)		
Benzidine (and its salts)	GC/MS (8250)	X	N/A
Benzotrifluoride	N/A	X	X
Benzyl chloride	GC/MS (TO1)	X	X
	GC/FID or ECD (TO3)		
	GC (TO14)		
Beryllium	AA (104)	X	N/A
Bis (2-chloroethyl) ether	X	X	N/A
Bis (chloromethyl) ether	N/A	X	N/A
1,3-Butadiene	X	GC/ECD (422)	N/A
Cadmium and compounds	X	AA (424)	N/A
Carbon tetrachloride	X	GC/ECD (422)	N/A
Chlorinated dioxins and dibenzofurans (TCDD equivalents)	X	GC/MS (428)	N/A
Chromethyl eteten	X	GC/ECD (422)	N/A
Chromethyl methyl ether	N/A	X	X
Chromium (hexavalent)	AA (7195)	AA (425)	N/A
Coke oven emissions	N/A	X	N/A
1,2-Dibromo-3-chloropropane	X	X	N/A
p-Dichlorobenzene	X	X	N/A
3,3-Dichlorobenzidene	X	X	N/A
Dimethyl sulfate	N/A	X	X
Di (2-ethylhexyl) phthalate	X	X	N/A
2,4-Dinitrotoluene	X	X	N/A
1,4-Dioxane	X	X	N/A
Diphenylhydrazine	X	X	N/A
Epichlorohydrin	X	X	N/A
Ethyl imine	N/A	X	X
Ethylene dibromide	X	GC/ECD (422)	N/A
Ethylene dichloride	X	GC/ECD (422)	N/A
Ethylene oxide	N/A	GC/TCD (431)	N/A
		GC/PID (410A)	
		GC/FID (410B)	
Formaldehyde	X	HPLC (430)	N/A
Hexachlorobenzene	X	X	N/A
Hexachlorocyclohexanes	X	X	N/A
Hydrazine	X	X	N/A
Lead	AA	AA (12)	X
Methyl hidrazine	N/A	X	X
Methylene Chloride	X	GC/ECD (422)	N/A
Nickel and compouds	X	AA (433)	N/A

< 参考資料 >

* Proposed rule in CFR, Apr.1994

* EPA/600/s-4-89/018, Mar. 1990

* SW-846 Test method

* CFR Title 40 part 6 & 60

* CAL Air Toxic "Hot Spot", 1992 Risk Assessment guideline

* SCAQMD Rule 1401 & 1402

コラム

“暦と記念日アラカルト”

蓄積リングからの放射光が日本で初めて観測されてからはや20年が経過したと言うことで東京都田無市にある東大物性研究所の軌道放射施設でお祝いの式典があり、先日参列してきました。義士の討ち入りと同じ12月14日がその記念日です。世界で初めての物性実験専用の軌道放射光源をめざしてすでに建設が始まっていたのですが、出来上がった電子蓄積リングの円形軌道(直径約4メートル)への高速電子流の「打ち込み」と貯蔵に初めて成功したのが1974年12月14日(土)夜半で、リーダーの佐々木泰三氏のもとに実験していたグループの面々にとってはまさに感激の一瞬であったことだと思えます。噂によりますとこの感激の一瞬が実は丁度四十七士の面々が吉良邸へ「討ち入った」とほぼ同じ時刻(正確には12月15日未明)なのだそうです。ただしこの洒落は多くの他の記念日と同様に、新暦と旧暦(または太陽暦と太陰暦)とを無理にドッキングさせたもので、欧米人に面白がって貰うのにはかなり骨が折れます。

しばらく前の天声人語にもありましたが吉良邸討ち入りの元禄15年師走の14日という日付は新暦では西暦1703年1月30日に当たるとのことで、新暦の12月14日とは季節感にかなりのずれがあります。しかし新暦の1月30日というのなら東京地方で雪の降りやすい時期でもあり、芝居でおなじみの討ち入りの夜の雪景

色は納得のゆく話となります。

記念日と言えばやがて訪れる西暦2000年(今世紀最後の年だそうです)は閏年かどうかご存じでしょうか。グレゴリオ暦の取決めによりますと下2桁が00となる西暦年は4の倍数であるにもかかわらず閏年とはしないことになっています。しかし、このようにすると400年に1日だけずれてきますので、400年に1回は閏年を復活し、下2桁が00となる西暦年のうちで上2桁の数字が4で割れる西暦年は閏年とすることが決まっております。『すなわち、西暦2000年は閏年で、西暦2000年の2月は29日間となります』。もしそうなら、400年前の西暦1600年も閏年だったのだろうかと気になりまして図書館で調べたところ西暦1600年の2月はちゃんと29日間になっておりました！日本では関ヶ原の合戦の年です。そこで西暦2000年の2月29日を400年に1回の意義ある記念日として、例えば地球規模の国際『○○』休日とするのはいかがでしょうか。○○の中身は国連で議論して決めるとよいと思います。例えば不戦、非戦、停戦などが考えられますが、環境問題も重要です。条約には各国の批准が必要ですから今からではもう遅いかも知れませんがとりあえず提案いたします。

(京大名誉教授 中井祥夫, 物性光学)

市民参加型ハイテク教室 不思議大発見展を検証する

Citizen Participation High-tech Course “Analyzing” the Mysterious Inventions Show

ホリバ主催の『分析と遊ぼう 不思議大発見展』が高島屋京都店で開催され、一般の人々が分析機器に親しみながら、おもしろおかしく「不思議大発見」を体験した。

さて、主催者側が大発見したものは？

このイベントの企画、実行に携わったホリバリアン達に、分析機器を一般市民に親しんでいただくことになった経緯や会場での模様をインタビューし、不思議大発見展の意義と今後の可能性を探ってみた。

平成6年8月4日～9日、平安建都1200年記念事業として、ホリバ主催の『分析と遊ぼう 不思議大発見展』が高島屋京都店イベントギャラリーで開催された。会場では、日頃おもに大学や工場における研究・生産用として使われている分析機器20種、45台を使って、古代遺跡や隕石の分析、手持ちの宝石や貴金属の元素分析、身近な食品や水の測定、さらには、お肌のpHチェックまで、さまざまな試料の分析が行われた。また、酸性雨パソコンネットワークHONESTによって、全国の酸性雨情報をリアルタイムに公開するコーナーも設けられた。

わずか6日間ではあったが、親子づれを中心に17,000名もの人々が訪れ、分析機器に直接触れ、身近な暮らしや環境を「おもしろ おかしく」分析した。



分析機器というと、研究や生産の場で専門家が扱う難しいものというイメージがありますが、その分析機器を一般の人々に公開、解放することになったきっかけは何だったのでしょうか。

＜広い分野の人々からニーズをキャッチする＞

池田 分析センターでは、当社製品の購入を検討しておられるお客様からサンプルをお預かりして試験的に分析する、いわゆる販売支援と、すでに購入いただいたお客様に対する分析ノウハウの提供などを行っています。さらに、そういった活動を通じて、潜在するお客様のニーズをいち早くキャッチし、営業や開発現場にすばやくフィードバックするという重要な役割もっています。

ところが、産業や科学技術の発展があるレベルまで達した現在、今までどおりのセンスで活動していたのでは、ニーズをキャッチすることは難しくなっています。そこで、専門家だけでなく、もっと色々な分野の人々から幅広いニーズを探っていくことを模索していたんです。

そのためには、分析依頼以外の目的でお越しになったお客様にも、我々の製品を身近に体験してもらい、関心を持ってもらうこと、理解してもらうことが必要だと思います。そういった中からこそ、ニーズは生まれてくるものだと考えているからです。

従来、計測・分析機器は、大学や工場で研究・生産用に開発されたものが多く、一般の人にはなじみがなく、分析センターも堅い、難しいというイメージがあります。

特定のサンプルの分析以外でお越しになったお客様に

も関心を持ってもらえるような話題に乏しいんです。堅いムードで難しい装置の話ばかりするわけですから、話も広がらない。分析のおもしろさや素晴らしさ、ホリバの製品を使うと何ができるのかと言ったことを伝え切れていなかった。

そこで、誰もが関心をもてる話題を積極的に提供していこうと言うことになりました。依頼を受けたサンプルではなく、分析センター独自で管理できるサンプルを探して、分析することになったんです。

小倉 いろいろ検討しました結果、ホリバの存在する京都はちょうど平安建都1200年という歴史の都でもあるし、京都の文化を測ろうということになりました。京都市埋蔵文化財研究所から、平安京出土の緑釉陶器と江戸時代の文化財である緒方乾山の陶器をお借りしてきました。実際、分析したら、興味のもてそうなおもしろい結果が出たので、分析センター内で埋蔵物の展示もしようということになったのです。と同時に、分析センターの活動状況を社内PRするために絶好の機会だと、経営トップが出席する開発技術報告会で「京都文化の源流を探る」というテーマで発表しました。



河内 英司
Eiji KAWACHI

広報室長、1971年入社
ホリバの広報活動を一手に引き受け、国内はもちろん世界中でイベントを企画、実行している。一人でも多くのホリバファンを作りたいと夢を語る。

堀場製作所の存在、企業内容、社会の中でどのような貢献をしているのかということを知っていただく良い機会でもあるし、ホリバに直接お越しになるお客様だけにとどまらず、より広い範囲の人々に科学技術に親しんでいただくことができますからね。それも、文化を数値で表すなんて、分析機器メーカーにしかできないような方法で。

どうせなら多くの人に集まってもらいたい。そこで、現在の都市の中の適当なコミュニティゾーン、市民が気楽に行けるような場所を考えたとき、百貨店で展示しようと思ったんです。

古代遺跡の分析は、不思議大発見でも、歴史へのロマンと好奇心を駆り立てるものとして大変な人気だったのですが、きっかけとなった「京都文化の源流を探る」という開発技術報告会での発表は、具体的にはどのような内容だったのですか。

<分析計で古代を解明>



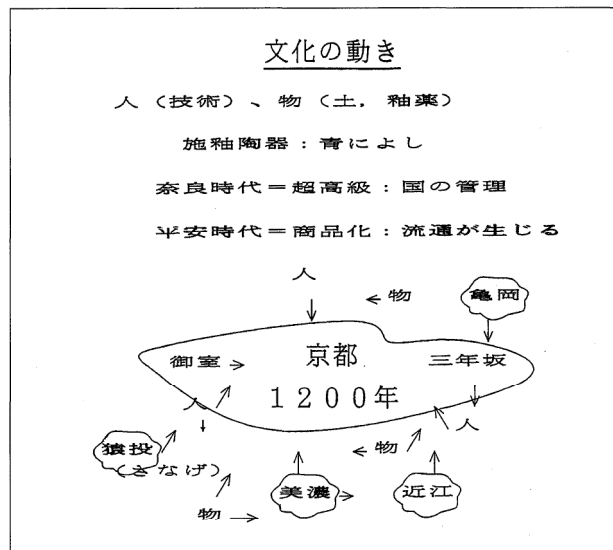
小倉 淑子
Toshiko OGURA

分析センター係長、1985年入社
金属分析担当と仕事は堅いが、感性豊かでやわらかアイデア・レディー。特技を生かしてソフトな分析センター作りを目指す。

小倉 私が担当したのは平安京出土の緑釉陶器の分析なのですが、緑釉陶器というのは緑色のうわぐすりのかかった陶器という意味です。この緑色は、銅が酸化して酸化銅になることによって発色するもので、緑色の濃淡は銅の量に影響されるんです。

文献によりますと、当時、銅は貴重なものらしくて、奈良時代には高貴な人だけが使っていて、銅の含有量も多かったようです。平安時代になると一般の人々も使うようになり、銅の含有量を減らさなければならなくなったようで、奈良時代のものには2%以上の銅が、平安時代のものにはそれ以下の銅が使われてたようです。実際、平安京出土の陶器のうわぐすりのかかった部分の元素分析すると、2%以下の銅が検出され、平安時代のものであることが確認できました。

また、土は産出される地方によって元素組成に特徴があるんです。ですから、陶器の土の部分、胎土部というのですが、この部分を分析しますと、どの地方の土かがわかり、陶器の流通経路までがわかるんです。もっと正確にいうと“わかるらしい”のです。私は考古学者ではありませんので。(笑)



今まで、考古学者が知識と経験から形や作り方を目視する事によって時代や生産地を推定していたのに対して、元素分析を行うことによって、科学的数値から時代や生産地の確定や流通経路の解析ができるなんて素晴らしいことだと思います。

分析部分	釉 薬 部			胎 土 部	
サンプル	No.1	No.2		No.3	No.4
目視分類 (平尾氏)	猿投 (名古屋)	美濃 近江	(奈良 時代)	篠 (亀岡)	篠 (亀岡)
出土地	京都市	京都市	(文 献)	京都市	亀岡市
M E S S A G E	Pb	10 ~30	53 (44 ~67)	0.3	—
	Cu	0.2 ~0.4	0.9 ~1.8	0.02	—
	Mg	—	—	1.2	1.7
	Pb	少	多	—	—
結 論	Cu	2%以下	2%以下	2%以下	—
	Mg	—	—	有	有

蛍光X線分析装置による緑釉陶器の分析 (単位%)



村瀬 潤
Jun MURASE

分析センター課長、1972年入社
X線分析のスペシャリストとして、
隕石や埋蔵文化財、西陣織などの
分析に多くの蓄積を持ち、文化財の
研究者たちからも信頼されている。

村瀬 もう一つ、江戸時代の文化財である陶器の分析を行いました。緒方光琳の弟、緒方乾山は有名な陶芸家で、その陶器には特徴的な青が使われていたそうです。ふつう青というとコバルトを使うのですが、微小なサンプルを分析した結果、乾山の秘伝の青にはバリウムが使われていることがわかりました。ここではX線マイクロアナライザとい

う元素分析装置を使っているのですが、10ミクロンという髪の毛ほどの小さいサンプルから、こんな偉大なことまでわかってしまうのです。

今回の社内報告会では隕石の分析報告はしなかったのですが、こんなおもしろい話もあるんですよ。

隕石の中には隕鉄という種類があって、その特徴はニッケルが入っていることなんです。古代、メソポタミア文明の頃に使われていた鉄にはニッケルが入っているそうです。多分、古代人は、隕石が空から降ってくるのを見ていて、それを使っていたんでしょう。そんな大昔のことまでわかってしまうんですよ。

大変興味深い分析ですね。これなら、日頃分析計になじみの薄い人でも関心を持つことができそうですね。

17000人の来場には大変驚きますが、不思議大発見展では、一般の人に分析をよりおもしろく、わかりやすく伝えるために、どんな工夫や苦労をされましたか。

<相手になりきることが大切>

河内 そうですね。いくら興味のもてるテーマだからといっても、やはり日頃なじみのない分析機器ですから、抵抗なく受け入れられるためには様々な工夫が必要です。

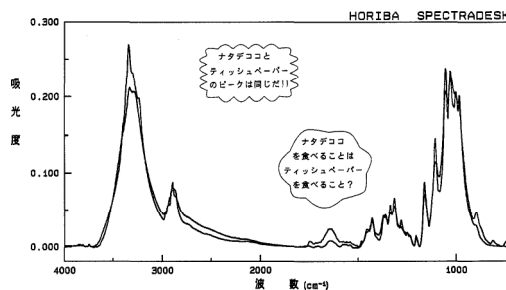
その第一歩として、相手になりきり、共感することから始めてみました。子どもには子どもの文化があるはずですから、実際に彼らの読む本を読み、彼らの日常のこトばや絵で展示パネルを作り、彼らの言葉で語りかけるようにしました。また、しゃがんで、物理的にも彼らの目線と同じにして見て、始めて展示台の高さはどれくらいがよいのかということもわかるんですね。

それからもう一歩進めて考えれば、分析結果の表示や装置の操作方法まで、根本的に考え直す必要があるかも知れませんか。

テレビゲームやパソコン通信などで育った彼らにとつて、機械と人間との友好的な対話は当たり前のことなんです。分析機器においても、単にデータをCRTに羅列するだけではなく、操作方法やアプリケーションの紹介などを、オペレータの自由な意志に応じて自由に操るインタラクティブ性が重要になってくるでしょう。そのためには、分析機器もマルチメディア化、マルチファンクション化を急がねばなりません。

<話題性のある身近なものを>

小倉 なるべく話題性のある身近なものを選ぶようにしたんです。あのころちょっとしたブームだったナタ・デ・ココの分析もそうです。手持ちの時計やアクセサリの分析も身近なもので、大変人気がありました。たとえば、純金は金100%、18金は70%なんて具合にきれいに分析できるんですよ。あと、お肌のpH測定なんかも女性なら気になるところですよ。



FTIRによるナタデココの分析



内原 博
Hiroshi UCHIHARA

分析センター係長、1978年入社
分析センターの中堅技術者として、顧客や社内各部門からの依頼分析を精力的にこなす。不思議大発見展、はかりっこ大会でも大活躍した。

内原 隕石や蝶の羽など、子ども達にとっても興味のもてる物や身近な物がいっぱいあるわけですから、それを糸口にどんどん興味がつのり、つぎつぎといろんな物を分析機器に放りこんで測ってましたね。よっぽどおもしろかったのか、お母さんが「次に、行こう」と言ってるのに分析機器の前を離れるのを嫌がっていた子もいましたし、連日、会場に来ては、熱心にメモしていた子もいましたよ。

池田 身近なものを分析対象に選んでいく中で、日本酒の甘口、辛口を判定できないかというのもあったんですが、これは直ちには対応が難しく、酒を飲んだだけで終わってしまいました。(笑)

いろいろな身近なものを選んでいくなかで、日常生活の中にもいろいろな分析ニーズがあることに改めて気づかされましたね。ただ、我々計測機器メーカーは、日本酒の話じゃないけれど、何が分析できて、何ができないのかを正しく把握しておく必要があります。この判断は分析センターがしていかないとはいけませんね。

ところで、会場ではおもしろさを伝えるだけでなく、HONESTによって全国の酸性雨情報をリアルタイムに公開するコーナーもあったようですが、一般市民や子ども達の環境問題への関心はどうでしたか。

<環境問題に対する市民意識を高めるきっかけに>



金井 香澄
Kasumi KANAI

営業推進部、1992年入社
第一線のセールス・レディーとして、だれもが使えるpHメータ“ツイン”の拡販に当たる。一般市民の方からの積極的な情報提供に励まされる毎日という。

金井 HONESTというのは、当社が2年前から設置している、酸性雨の実態把握のための草の根ネットワークです。全国各地の市民の方々から酸性雨の測定結果をパソコン通信で送ってもらい、リアルタイムで集計データを発信するものです。もちろん、分析機器メーカーが運営するネットワークですから、機器自体はもちろんデータの信頼性が一番

重要になります。

じつは、不思議大発見展に続く第2弾として、次の世

代を担う子供達を対象に「はかりっこ大会」を、夏休み最後にホリバの本社で開催しました。これは、子供達が身近にある飲料水や川の水を持ってきて、最新の分析機器を使って、自分自身で測ろうというイベントです。

場所が百貨店でなく会社ということで、どれだけの人が集まるのかなと心配したのですが、200人近い親子が順番待ちの盛況でした。

子供達の乱暴ともいえる使い方にはハラハラ・ドキドキでしたが、真剣でキラキラ輝く目を見てみると、こうした草の根レベルの活動こそが環境問題解決の第一歩ではないかと実感しました。

河内 環境問題は国や地球規模で対策が考えられていますが、それだけでは解決しないんですね。市民一人一人が資源を大切に、環境を保護していこうという意識をもたなければ、対策は有効にはならないでしょう。そのためには、まず、市民が環境問題の実態を知ることが必要なんです。科学的な手法で正確な情報を把握して、はじめて、その次の対応、方針が考えられるものですから。

広く人々の意識を高めていくことは、環境分析機器を開発しているメーカーとしての社会的役割であると思うのです。

興味深いテーマあり、身近なテーマあり、そして環境テーマありで、一般の多くの方々が「おもしろ、おかしく」分析計を体験できるイベントだったようですね。

不思議大発見展では、技術者の方々も一般の人々の目を通して分析機器を見たわけですが、どのようなものが見えてきましたか？ 感想を聞かせてください。

<生活に結びついた分析計を>

小倉 分析センターのメンバーは、専門家相手の展示会で説明するのは得意なんですが、一般の人だとどのように説明したらよいのか、最初は戸惑ってしまいました。



装置の説明ではなく、生活の中にある実例を用いて感覚的に説明することが大切だということがわかりました。

内原 とにかく触ってもらおうということが、分析機器を身近に感じてもらう近道なんですね。私たちの説明に聞いてくれるのは大人だけで、子ども達には細かいことを言ってもむだです。動く物やめずらしいものを、見ること、さわること、どんどん理解していくんです。とにかく怖がらずに、壊れるのではないかと思うほどに、バンバンさわりまくるのを見てると、この世代が大きくなると分析計も変わるんじゃないかと思いましたね。

金井 子ども達の質問は単純なんです、普段の展示会では聞かれないようなことを質問されて、応えられないこともあったんですよ。(笑)

彼らの好奇心は、時として、新しい見方を提供してくれるのではないかと思います。

河内 子どもの頃に感じた単純な好奇心や不思議に思う心、ワクワクする気持ちは、既成の観念にとらわれない非常に貴重なものですね。これが物を創っていく力、生活を豊かにしていく推進力になっていくと思うんです。多くの場を提供して、大切に育てていくことができればいいですね。

村瀬 一般の人、一般の人といっていますが、我々技術者だって、日常生活を営む一般市民なんですよ。ただ日頃は、専門的な立場でしか分析計を見ていないだけなんです。分析計のおもしろさやすばらしさをわかりやすく説明していく中で、日常生活という観点から、改めて分析計を見直すことができたような気がします。



池田 昌彦

Masahiko IKEDA, Dr.Sci.

分析センター部長、1985年入社、理学博士

お客様により親しんでいただける分析センターを模索する毎日。学会活動などを通じて新たな分析技術の開発にも余念がない。

積極的に情報を発信することによって、日常生活に根ざした新しいニーズや使いやすさとは何かを読み取っていくこと(Readout)が必要だと思います。

池田 人々は、次の段階として、より快適な生活、質の向上を求めています。分析計も、専門家だけの世界から日常生活の中に入りこんできて、生活の質の向上に役立たせるといった観点から考える必要があると思います。

そのためには、一般の人々が分析機器を身近に体験できる、このような場を提供し、

今までのように専門家どうしの橋渡しだけでなく、一般市民との交流も、分析センターの今後に課せられた重要な役割だと考えています。

Citizen Participation High-tech Course “Analyzing” the Mysterious Inventions Show

For six days starting August 4th through 9th 1994,

HORIBA held the “Let’s Play with Analysis—Mysterious Inventions Show.” This show was one of the municipal events commemorating Kyoto’s 1200th year as the Heian capital, and was held at the Event Gallery of the Takashimaya Department Store, Kyoto. At the show, various demonstrations were held using 45 analyzers (20 models) used on a daily basis in universities and factories for research and industrial use. Demonstrations included the analysis of ancient relics and meteorites, the elementary analysis of jewels and precious metals that we carry on us, the measurement of food and water close to us, and the analysis of the pH level of our skin and various other samples. The gallery was also home to a special corner for informing visitors in real time of acid rain levels throughout Japan via HORIBA’s acid rain personal computer network, HONEST.

Despite the show’s short run, 17,000 adults and children visited the show. Here, they were allowed to gain hands-on experience of analyzers, and analyze the living environments that they are so familiar with in more interesting and amusing ways.

In this article, we interviewed HORIBA related personnel involved in the planning and management of this event about the show itself and the background to why they planned to make the general public more aware of analyzers. We also delved into the significance of this Mysterious Inventions Show and the future potential of analysis.

コラム

“割り箸作りと熱帯雨林”

割り箸の使い捨てが、環境破壊を助長するというので問題になっていますが、「割り箸が吉野の杉を救った話」をご存じでしょうか。

割り箸は、徳川時代中期に竹製の引裂箸から始まったもので、現在の様な形になったのは、明治十年に奈良県吉野郡下市町の寺子屋教師の島本忠雄が、吉野杉を利用して、元禄型割り箸や丁六型割り箸を考案したのが最初とされています。

割り箸が吉野の杉を救ったというのは、割り箸作りが林業とうまく調和していると思ったからです。間伐や製材のときにできる大量の廃材を割り箸にする作業は、木を植え、育て、伐採を生業とする吉野の人々にとって、安定な収入をもたらしてくれる格好の副業だったのです。

さて、熱帯雨林消滅の件ですが、これは大木だけを切り取るだけで、小物をうまく活用できていないことにも問題があるようです。目の前の生活に追われ、何世代もの時間がかかる植林や、経済効率の悪い廃材の利用までには手が回らないというのが現実かも知れません。

人類の持続的な発展のためには、単に環境保護を唱えるだけでなく、世界中のだれもが生計を立てられるような手だて(産業振興策)を合わせて考えなければなりません。ここで重要なことは、それらの方策が、それぞれの風土や文化に合致していることでしょう。

そんなとき、「割り箸作りの知恵」が、きっと役に立つのではないかと考えています。

(東京セールスオフィス、永井良典)

微量炭素・硫黄分析装置 EMIA-800シリーズ

Trace Carbon/Sulfur Analyzer EMIA-800 Series

谷本 正博
Masahiro TANIMOTO

【要旨】

近年、工業技術の進歩は目覚ましく、鉄鋼をはじめとしてあらゆる分野で各種の材料特性に対する要求がますます複雑、かつ高度化してきている。また、それらを支えている分析・計測技術の進歩にも著しいものがある。

現在、鉄鋼中の炭素・硫黄分析には、燃焼-赤外吸収法が日常の管理分析に最も広く使われているが、最近、分析装置の高感度、高精度、高速応答に加えて分析データの解析技術や省力化に対しても新たな要求がでてきている。

今回、開発・製品化した炭素・硫黄分析装置EMIA-800シリーズは、これらの要求に対応できる各種の機能を新たに搭載し、さまざまな分析要求に対応できる。本稿では、EMIA-800の概要と装置の特長などについて紹介する。

Abstract

Recent advances in technology have led to increasingly complex and higher demands being placed on the physical properties of steel and other materials. Considerable advances have also been made in the area of analytical and measurement technologies that support these technical fields. At present, the Combustion-NIR Absorption Method is most frequently used for the daily management and analysis of carbon and sulfur in steel. However, new demands are being placed on analyzers—higher sensitivity, higher precision, faster response, improved analysis of results and labor-saving. HORIBA has developed the EMIA-800 series of trace carbon/sulfur analyzer. The EMIA-800 series incorporates new features that respond to these demands, allowing analysis in a wider range of fields. This paper describes an outline of the EMIA-800 series and introduces the features of the analyzer.

1. はじめに

当社の炭素・硫黄分析装置は、1980年に発売したEMIA-1200が最初の製品であり、その後3000、500シリーズを経て、今回の800シリーズで第4世代目を迎える。この間、多くの分野で導入いただき、さまざまな要望やご指導の中から得られた貴重な情報をもとに各種の改良を重ねて現在に至っている。

本装置は、主に研究開発や品質管理の目的で使用されるため、当初より高感度化・高精度化を製品開発の基本ベースにしている。近年、鉄鋼業界の国際競争力の強化のために生産コストの低減化への課題がこれに加わり、分析装置についても高精度と同時に省力化への要求が高まった。当社では、これに応じて装置の自動化対応に積極的に取り組み、鉄鋼メーカー各社のオンライン分析の構築のお手伝いをしてきた。

一方、最近では素材の一層の高品質化のために、不純物の低減化や極微量成分のコントロールがより重要になってきた。このため材料特性の把握や品質管理の断面で、解析や改良に必要な分析技術に対する要求が急速に高まりつつある。とくに、さらなる分析精度の向上に加えて、試料成分の組成中の個別情報を得る、いわゆる形態別分析の充実化、さらにはこれらを活用した迅速分析への要求が高まっており、これらの傾向は鉄鋼分野以外にも広がりつつある。

EMIA-800シリーズでは、従来機種の基本性能のさらなる向上に加えて、今回、試料に応じた最適な燃焼条件を設定するため、新たに燃焼過程で有効な電力や温度を任意に変えられる燃焼コントロール機能を搭載した。この機能は、精度向上のほかに形態別分析にも応用できる。また、今回開発したグラフィックデータ処理機能（オプション）と組み合わせることによって各種の解析作業を支援できる。

以下に本装置の測定原理と主な機能について述べる。

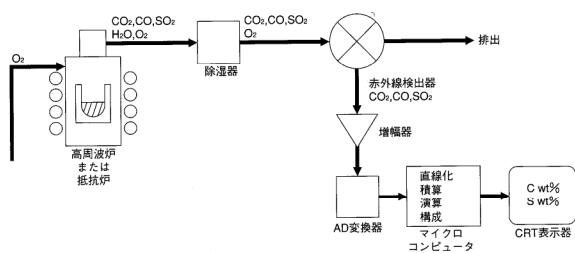


図1 EMIA-820のフローダイヤグラム
EMIA-820 flow diagram

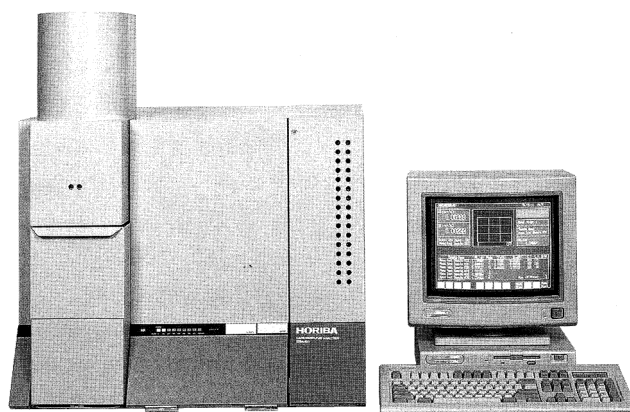


図2 EMIA-820
EMIA-820

2. 測定原理

EMIA-800のフローダイヤグラムの概要を図1に示した。酸素気流中で試料を高周波誘導または管状電気抵抗炉で加熱し酸化反応させると、試料中に含まれるCはCO₂と一部COに、SはSO₂に、HはH₂Oに変換される。このうちH₂Oは試薬（過塩素酸マグネシウム）により除湿し、酸素ガス中のCO₂、CO、SO₂は定流量に制御した後、赤外線検出器に導入する。ここで検出された出力は、CPUにより瞬時流量・濃度・積算値などを演算し試料重量にて割算し、WT PPMまたはWT%で最終結果として分析表示される。

3. 構成

装置の外観(EMIA-820)を(図2)に示す。分析部ユニットと専用パソコンを基本構成として、これに天秤とプリンターを組み合わせている。分析部ユニットは検出器と試料燃焼炉を一体化して装置の小型化と分析操作の容易化をはかり省スペースと保守性を高めている。

EMIA-800シリーズは、試料の燃焼方法により高周波誘導加熱方式(EMIA-820)と電気抵抗炉加熱方式(EMIA-810)の2機種をそろえており、分析対象や用途に応じて、それぞれの方式の特長を生かした機種の選択ができる。

一方、外部出力(RS-232C)を装備して周辺の関連機器との接続が可能でシステム製品としても対応できる。また、ガスフローにおいても可能な限りシンプル化をはかり、特に、日常保守に関わる試薬や部品は極力減らすように配慮した。このほかに、オートクリーニング機構(オプション)や各種の安全機構も充実させて実用面での性能向上を図った。表1にEMIA-820の主な仕様を示す。

測定原理	酸素気流中燃焼-赤外線吸収
測定範囲	炭素 0~6wt%、硫黄 0~1wt% ※試料重量を基準重量より減らす事により、範囲拡大可能
燃焼炉	高周波18MHz±2MHz、陽極出力2.3W、プレート電流任意可変(〜500mA)
精度	炭素 $\sigma_{n-1} \leq 0.0001\text{wt}\%$ 、またはCV $\leq 0.5\%$ のうちいずれか大きい方 硫黄 $\sigma_{n-1} \leq 0.0001\text{wt}\%$ 、またはCV $\leq 0.75\%$ のうちいずれか大きい方
読取感度	0.00001wt%
校正	(ただし0.000001~0.0001wt%選択可) ・多点校正、1点校正可能 ・校正式5本メモリー ・分析データ転用機能
寸法	本体 W680×H570(最大778)×D670mm
電源	・電圧 AC200,220,230,240V(本体) AC100,115V(日本国内のみ) ・周波数 50,60Hz ・電力 5KVA(最大)
ガス	・O ₂ 0.3MPa ・駆動ガス 0.35MPa

表1 EMIA-820の主な仕様
EMIA-820 specifications

4. 特長

4.1 操作性

EMIA-800シリーズは、32ビットCPUと240Mbのハードディスクを搭載し、高速演算とマルチタスク機能により、分析中に抽出カーブの表示処理や次の分析条件の入力作業が並行して実行できる。また表示機能として14インチのカラーCRTを採用して情報密度を高めた。

基本表示画面を図3に示す。画面を機能別に分割し、測定結果の表示、抽出カーブの表示、測定条件表示、測定終了サンプルデータ/測定予定サンプルの一覧表示の4つのエリアに分けて必要な情報を一目で確認できる。なお、これらの表示は日本語または英語での選択が可能である。

また、ハード面においては、普段使用頻度の高いスイッチ類を分析部ユニットに配置したほか、電気抵抗炉タイプの炉の開閉を、高周波タイプと同様に自動化させるなど、操作性の向上を図った。

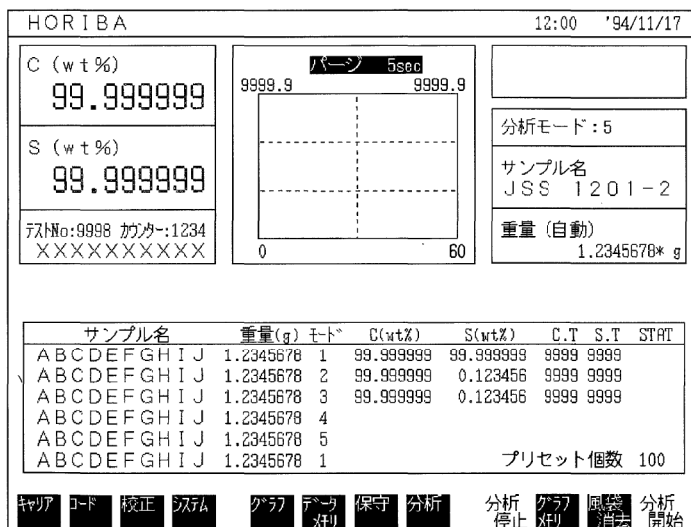


図3 EMIA-820の表示画面例
Example of EMIA-820 display

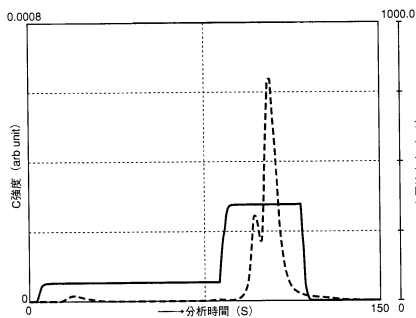


図4 鉄鋼標準サンプルの測定例
Measurement example of standard steel sample

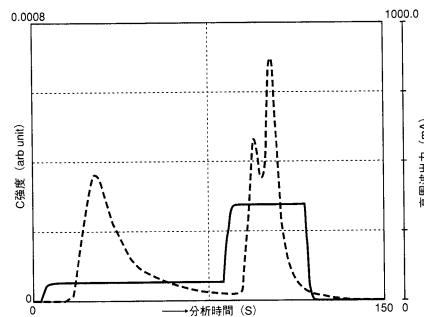


図5 表面汚染したサンプルの測定例
Measurement example of surface-contaminated sample

4.2 燃焼コントロール

高周波燃焼炉と電気抵抗炉の燃焼方式にはそれぞれ特徴があり、一般的には前者は、高い燃焼温度が得られるため様々な組成の試料が分析対象になる。一方、比較的低温でゆっくり燃焼させたい試料に対しては、穏やかな燃焼が可能でダストの発生量も少ない後者の方式が推奨されてきた。新製品では、これらの特長をベースとして、さらに新しい機能を追加した。以下にその概要について述べる。

高周波方式の燃焼状態は、助燃剤の種類や分析試料の組成に左右されやすいが、従来は、燃焼状態を積極的に制御する機能は十分ではなかった。今回、各種試料毎の最適な燃焼条件や、燃焼時のダスト発生を低減化など、目的に応じた燃焼条件を事前にプログラムすることが可能になった。これにより高周波パワーを連続的(50~500mA)にコントロールすることができ、最適な燃焼条件が設定できる。

図4に鉄鋼標準サンプル(JSS-200-11)のEMIA-820での測定例を示す。これは、燃焼条件を2段階で設定したものであるが、最初の設定(60mA)領域で付着炭素と思われる前ピークが検出され、2段階目(350mA)で内部炭素のピークが検出されている。

図5ではこれを顕著に表すため、表面を故意に汚染させた試料を測定した例であり、初段のピーク(表面汚染分)が大きく現れ表面成分と内部の成分が確実に分離されていることが分かる。この機能は、従来から難しいとされていた高周波方式での形態別分析に応用できる可能性を示している。

表2に本機能を使った分析例を示す。従来、高周波燃焼方式では硫黄の0.1%付近のサンプルでは、ダストの発生が多く、燃焼によって発生するSO₂ガスを吸着する現象によりCV=1%程度の精度であった。しかし、EMIA-820に搭載した高周波出力コントロールを用いることにより、ダスト発生量を極力減少させた。この結果、表にあるようにCV=0.4%以下を達成することができた。

一方、精度に関わる要因としては他に試料取り扱い、標準試料のばらつき、装置使用環境等に左右されることもある。高精度分析を行うためには、これらの諸点にも十分な配慮が必要である。

電気抵抗炉についても、従来の単純な温度設定から今回、昇温プログラム機能を付加しその応用範囲をさらに広げた。この機能の特長は、昇温機能が実行中であっても外部から任意にその温度を維持できることである。これは、抽出状態を確認しながら測定する時に有効な機能である。なお、一回の分析サイクルが終了すると昇温も自動的に解除され初期の設定に戻るが、本来、電気抵抗炉は断熱効果が高く炉の冷却には時間を要するので、ガスによる強制冷却キット(オプション)を使用することによって冷却時間の短縮が図れる。

	C % (m/m)	σ_{n-1}/CV	S % (m/m)	σ_{n-1}/CV
JSS 003-3	0.001146	0.000032
JSS 155-11	0.04572	0.1294	0.005965	0.000063
JSS 153-8	0.21978	0.4726
JSS 066-3	0.83664	0.4828	0.009975	0.000078
HSS 7	0.81142	0.2223	CV 0.3665
HSS 9	0.090901
HSS 245-3	0.005089	0.000079

表2 EMIA-820による鉄鋼試料分析結果
Analysis results of steel sample by EMIA-800

4.3 データ処理

一般に、分析中のデータは時事刻々と変化しており、最終結果だけでは不十分で、途中経過をみながら最適条件の判断をする場合が少なくない。EMIA-800シリーズでは新製品は、分析中の瞬時データである抽出波形をリアルタイムでカラーCRTに表示して、分析者に確実な情報をより速く提供することができる。

以下に主要な機能を述べる。

(1) 区間処理機能

分析の結果、得られたデータは、任意の区間ごとに処理しそれぞれの値を求めることができる。これは燃焼温度の差による組成の分離定量を行う場合に有効な機能となる。

(2) コンペアー機能

2つのデータを重ね合わせてその差分を処理する。これは同一の分析条件で測定した2つの異なる試料のデータを比べ、その違いを比較検討したり、その差を求めたい場合に効果が高い。これらの機能は、単独でも十分な効果を発揮してデータの解析を支援できるが、4.2項の燃焼コントロール機能と組み合わせて使用することで、より効果の高い解析が期待できる。

4.4 検出器

燃焼ガス中に含まれる各ガス成分は、赤外線検出器に導入される。図6に非分散形赤外線検出器の原理図を示す。光源から放射された赤外線は、一定周期で光を断続する回転チョッパーを通過し両端を窓板で封じられたガスセルを経た後に、光学フィルタを通りセンサに到達する。センサは光の到達量に応じたアナログ信号を出力し、プリアンプで増幅され、AD変換されてCPUに送られ演算処理される。

セル内にキャリアガス(O₂)のみが流入した場合には、ガスセルを通過する赤外線は吸収されないが、目的成分ガス(SO₂,CO,CO₂)が流入した場合には、その量に応じて赤外線の吸収が起こり、結果的にガスセルを通過する赤外線の量が減少する。通過した赤外線は目的成分の特定吸収波長を選択的に通過させる光学フィルタを通して検出器に到達するため、目的成分のみが検出されることになる。

EMIA-800では、CO,CO₂,SO₂の各成分ガスを直接測定する3成分の赤外センサを内蔵させた専用ベンチを搭載している。なお、ベンチやアンプなどの主要部品は、周囲の外乱影響から保護するため、精密に制御された恒温槽に収納している。また、流量や温度などの変動要因を常時モニタして、リアルタイムでのフィードバック処理を行い、分析値の安定化を図っている。

4.5 各種規制・PLへの対応

近年、世界的に環境問題と人に優しい製品への関心が高まるなかで、電磁波障害や製造物責任(PL)の問題が大きくクローズアップされはじめている。

EMIA-820は高周波電源を搭載しており、国内においては電波管理局への届出が義務付けられている。本装置では設計段階から十分な漏洩防止対策を盛り込んでおり、米国連邦通信委員会(FCC)レベルの規制もクリアしている。

一方機器の使用に際しても、安全性は十分配慮されなければならない。現状では、分析機器は一定の取り扱い教育を受けた人によって操作される場合が多いが、近い将来、誰もが気軽にこれらの装置に触れる機会が多くなるものと思われる。EMIA-820では、可動部である炉の昇降部分にセンサを設けて、一定以上の負荷がかかった場合には、直ちに炉の上昇を止めて指詰めなどの事故を未然に防ぐなど安全には十分な配慮をしている。

5. おわりに

炭素・硫黄分析装置は、これまで主に鉄鋼関連を中心に広く普及してきたが、最近では、非鉄・新素材・セラミックスなどのさまざまな分野で普及しはじめている。また、現場の品質管理から研究開発用途まで幅広く使われており、製品に対する要求も高度でかつ多様化している。

EMIA-800シリーズは、性能面と機能面の両方の向上を行い、これらの要求に

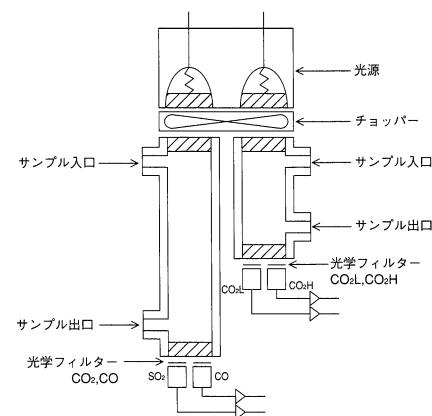


図6 非分散形赤外線検出器の測定原理
Principle of measurement of non-dispersive infra-red detector

お応えできるものと考えている。今後は、お客様からのご指導をいただきながら、より多くの分野に応用、展開を図っていきたい。

参考文献

- 1) 山田 毅, 金属, 臨時増刊号, p.108 (1988).
- 2) 製品カタログ HRA-8724A (1994).



谷本 正博

Masahiro TANIMOTO

理化学開発部 課長

1972年入社

素材分析関連の製品開発に従事

近赤外線吸収法を用いた半導体洗浄プロセス用薬液濃度モニタ CS-200シリーズ CS-200 Series Concentration Monitor Utilizing NIR Absorption Method for Measuring SC-1 in Semiconductor Cleaning

井上 克・横山 一成
Masaru INOUE, Issei YOKOYAMA

【要旨】

水の吸収が少ない近赤外光を用いて、半導体プロセスにおけるウエハ洗浄用の、薬液濃度モニタを開発製品化した。このモニタの特長は、対象とするアンモニア過酸化水素水溶液(SC-1)を、高温度のまま高精度で連続測定し、元の洗浄槽に還流できる点にある。

そのため、空気参照分光方式と温度補償形多変量解析法を併用して、数値計算のみで温度依存性のない濃度測定が可能になった。ここでは、新しい概念を得るに至った技術的背景を含めて、本装置を説明する。

Abstract

HORIBA has developed and put on the market the CS-200 series concentration monitor for use in the wafer cleaning process of semiconductor production lines. The CS-200 series uses NIR light that features little absorption in H₂O. Another feature of the CS-200 is that it can measure SC-1(NH₄OH-H₂O₂-H₂O) continuously in high-temperature states at high precision, and recycle the sample chemicals to the source bath.

The new technologies of air-referred spectrometry and temperature-compensated type multivariate analysis are applied in the CS-200, thus allowing temperature-independent concentration results to be obtained only in numerical calculations from spectra. This paper describes the CS-200 and the technical background by which we arrived at the new concepts applied in the CS-200.

1. はじめに

現在の社会はエレクトロニクスに支えられており、エレクトロニクスはシリコンを基板材料とする半導体デバイスに依存している。この半導体製造ラインで、今静かな流れが引き起こされている。それは、半導体の歩留まりを左右する洗浄などのウェットプロセスで、使い捨て的に廃棄されていた薬液の多重使用・長寿命化の動きである⁹⁾。

時間とともに低下する洗浄液濃度を、一定の許容範囲内に管理できれば、洗浄力を落とすことなく長期使用が可能となる。その上、廃棄薬液による環境汚染の

恐れも薄らぎ、短期・長期に見た地球規模での経済効果を見逃すことができない。

水系試料の分析に好適な近赤外 (Near Infrared: NIR) 分光技術¹⁾と、小型コンピュータの普及に連動したケモメトリックス²⁾ (chemometrics) の多変量解析法を用いた、薬液濃度モニタCS-200シリーズは、このような思考のもとに開発され、製品化された(図1)。

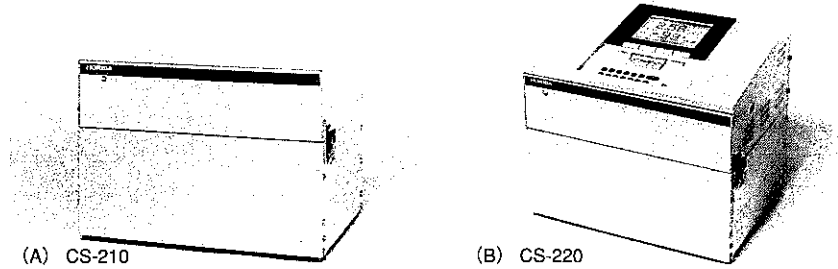


図1 半導体洗浄プロセス用薬液濃度モニタCS-200シリーズ
Chemical Concentration Monitor CS-200 Series for the semiconductor wafer cleaning process

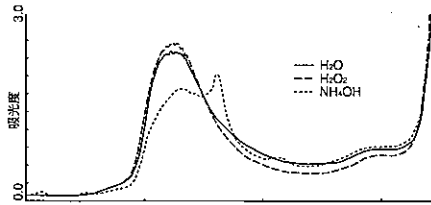


図2 NRI中心部におけるH₂O, H₂O₂及びNH₄OH吸光度スペクトル(室温)
H₂O, H₂O₂ and NH₄OH absorption spectrum in NRI method (room temperature)

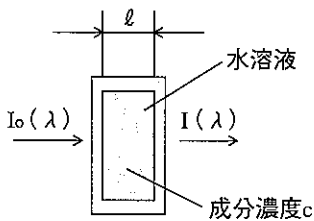
2. 分光分析と多変量解析

ここでは、これまでに実用化されてきた基本技術である、分光分析法³⁾と多変量解析法⁴⁾を簡単に説明する。

2.1 吸収分光分析

汎用の分光器を用いて、例えば図2に示すNIR吸収スペクトルを得たとする。横軸は単位がnm(ナノメートル)の波長で、縦軸はAbs (Absorbance) またはOD (Optical density) と表記される吸光度である。

光路中に置かれた試料による光吸収の度合は、図3に示すランベルト・ベアの法則に基づき波長λの関数として表される吸光度スペクトルA(λ)で示される。これは、光強度の比I(λ)/I₀(λ)である透過スペクトルT(λ)から求まり、試料層の光路中での距離ℓ、試料濃度cに比例する。



$$A(\lambda) = \text{Log}[I_0(\lambda)/I(\lambda)] \\ = \alpha(\lambda) \cdot \ell \cdot c$$

$$A(\lambda) = -\text{Log}[T(\lambda)] \\ = \alpha(\lambda) \cdot \ell \cdot c \quad \dots\dots (1)$$

ここで比例係数α(λ)は、分子吸光係数と呼ばれる物質固有の特性量であって、吸光度スペクトルの波長特性そのものである。この吸光度A(λ)と濃度cとの比例関係を利用して、定量分析が行われる。

分析は図4のように、既知濃度の標準試料を数点測定し、これらの点を直線または単調曲線で結ぶいわゆる検量線を作成する。もちろん、測定する波長は他の物質の干渉が少なく、目的とする物質の吸収が明確なところが選ばれる。したがって該当波長での吸光度A_mを測定すれば、この検量線との交点から濃度C_mを求めることができる。

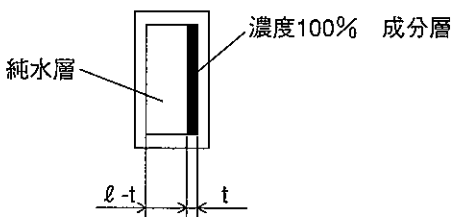


図3 (B) 成分層の厚さの効果
Efficacy of the component layer thickness

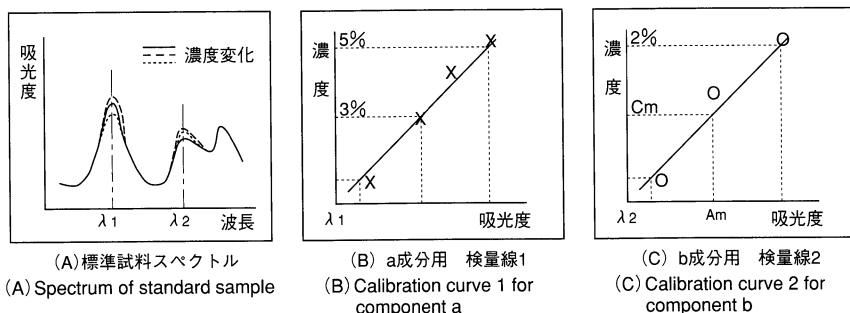


図4 2成分溶液の定量（検量線法）
Fixed amount of 2-component chemicals (calibration curve method)

2.2 NIR分光分析

波長800～2500nm間のNIR領域は、可視域の長波長側への延長部分～1200nmと赤外域の短波長側への延長部分1800nm～とに区別できる。前者は水の吸収も弱く、可視域とほぼ同様の液体セルで水溶液試料が測定できる。ただし、化合物固有の吸収帯が複雑に重なり、単純な検量線法では分析が困難である。

吸収スペクトルの形状から、試料物質を同定する定性分析もこのままでは困難で、多変量解析法の一つである部分最小2乗法 (Partial Least Square:PLS) を用いて、対応する普通赤外スペクトルに変換する試み⁵⁾ もなされている。

一方、定量分析においては、例えば水溶液中の成分濃度を求めれば良いわけで、吸光度スペクトルの変化する複数のデータ点を用いて、いわゆる多変量解析を行えば、スペクトル形状にかかわらず、その変化の要因を統計的に推定できて、これから目的濃度を予測できる。

その他に、NIR分光では、変形された吸収測定とでも言うべき粉体反射法³⁾ が、穀類などの定性、定量分析に用いられている。

2.3 多変量解析法

図2の吸光度スペクトルは、測定波長点の数に等しい個数の変数(変量)からなる多変量である。対象成分の濃度を1つの特性とすると、この特性により多変量データがいかに変化するか解ければ、新たに測定された多変量から、その原因となった特性すなわち濃度を求める (Prediction:予測) ことができる。

この解明過程が多変量解析であって、多変量データの持つ分散・共分散関係または相関関係を、互いに独立な小数個の総合特性値に要約することである。この方法の1つが、本装置で採用した主成分分析 (Principal Component Analysis:PCA) であり、従来から多用されている重回帰分析 (Multiple Regression Analysis:MRL)⁶⁾ や、比較的最近提唱された部分最小2乗法⁷⁾ などがある。

2.4 主成分分析

主成分分析とは、多変量データの中から変量の大きい因子を抽出し、より単純なモデルによってデータを表現しようとするものである。ここで最大の因子が第1主成分となり、元の多変量データから第1主成分の占める部分を除いたデータを用いて、さらに第2、第3の主成分を求めるなら、互いに無相関の少数個の特性項目に対応させることができる。

いま、 m 個の校正条件下で各 n 点の変量を得たとすれば、このデータを m 行 n 列の要素 a_{ij} からなる行列 A (応答行列) で表すことができる。

1次結合式；

$$Z_i = p_1 a_{i1} + p_2 a_{i2} + \dots + p_n a_{in} \quad \dots\dots (2)$$

において、式 Z_i の分散 $V[Z_i]$ が最大になる様な重み係数 p_i の組、すなわちベクトル \mathbf{p} ($p_i: i=1, \dots, n$)を決定すれば、 \mathbf{p} は行列 \mathbf{A} の変量を最もよく説明できる因子となる。ただし、ここでは $\sum_j p_j^2 = 1$ となる様にする。

$$V[Z_i] = \sum_{i=1}^m (Z_i - \bar{Z}_i)^2 / (m-1) \quad \dots\dots (3)$$

を最大にするには、Lagrangeの未定乗数法を用いて、

$$(\mathbf{V} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{p} = 0 \quad \dots\dots (4)$$

が乗数 λ の満たすべき条件である。ベクトル \mathbf{p} は共分散行列 \mathbf{V} の固有ベクトルで、単位行列 \mathbf{I} に係る λ は固有値であるから、式(4)は \mathbf{V} についての固有値問題を用いて解くことができる。

この固有ベクトルが主成分であり、他の固有ベクトルと直交しているから、主成分同士も直交すなわち無相関である。順次得られた h 個の固有ベクトルの集合である、 $h \times n$ 行列 \mathbf{P} (負荷行列)を用いて行列 \mathbf{A} を直交変換すると、

$$\mathbf{A}\mathbf{P}' = \mathbf{T} \quad \dots\dots (5)$$

の様に、 $m \times h$ 行列 \mathbf{T} (スコア行列)が得られる。 l 個の特性値からなる $m \times l$ 行列 \mathbf{C} (濃度行列)を、スペクトル応答行列 \mathbf{A} に対する校正条件(濃度)行列とすると、

$$\mathbf{C} = \mathbf{T}\mathbf{G} \quad \dots\dots (6)$$

なる $h \times l$ 行列 \mathbf{G} を定めることができる。

今、未知濃度試料のスペクトル・ベクトル \mathbf{a} が測定されると、この試料の濃度ベクトル \mathbf{c} は次式で計算(予測)される。

$$\mathbf{c} = \mathbf{a}\mathbf{P}'\mathbf{G} \quad \dots\dots (7)$$

3. CS-200シリーズが採用した新技術

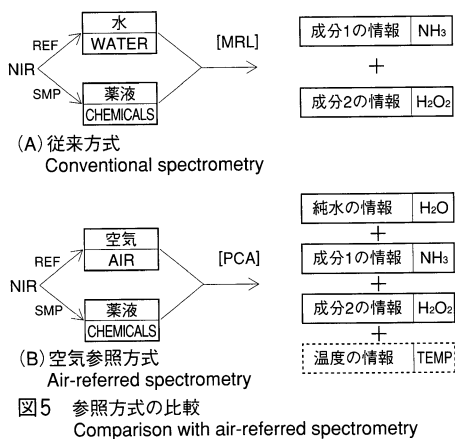
薬液濃度モニタCS-200シリーズは、空気参照方式と、温度補償形多変量解析の新しい技術を用いている。

3.1 空気参照方式

水溶液中の化学成分の定量分析では、純水自体の吸収スペクトルを打消す必要上、分光測定における参照光束は、試料溶液と同じ試料セル中に交換導入した純水を用いていた(図5(A))。

しかしSC-1薬液のように、溶存成分濃度の比較的高い試料に対しては、参照光測定時における純水層と、溶存成分によって押退けられた水溶液中の純水層の光路長が同じと見なせない(図3(B))。さらに、液温によってスペクトル特性が大きく変化する水および水溶液であるから、参照時の純水温度と試料時の溶液温度

注) 行列の右肩の小添字 t は転置(行と列の要素を交換)行列を表わす



を同一にしなければならない。

これに対して空気参照方式には次のような利点がある。

- ①水の濃度も独立に求められる。
 - ②試料セルに導く純水が不要で、試料切替え機構が不要となる。
 - ③2種の液体を用いないから、その温度差に配慮する必要がない。
 - ④SC-1洗浄液の発泡が生じた場合、異常測定となり得るが、この際水濃度も異常に低下するから測定値の取舍に有効な情報を得ることができる。
 - ⑤温度に敏感な純水のスペクトル成分を取込むことにより、逆に温度情報を利用することができる。
- ①④⑤が可能な解析法は次に述べるが、空気参照方式(図5(B))は純水参照方式に比べて、測定信頼性の高い技術だと言える。

3.2 温度補償形多変量解析

前記した水系試料の温度依存性は、成分濃度の誤差として直ちに反映するから、従来は校正時の液温となる様、試料溶液の温度制御が必要であった。また、この温度制御の精度が不十分であると、測定誤差の増大をもたらした。そのため、液温を一定に保つ恒温バスなど、大形化の原因となる前処理装置を必要としていた。

空気を参照して、水溶液のNIRスペクトルを測定し、これを多変量解析法の主成分分析を行うと、当然第1主成分として、純水濃度が特性項目に該当する。SC-1洗浄液中のアンモニア水、過酸化水素の濃度が2個の特性項目となる。

当初著者らは溶液試料の高温範囲に対応させるため、指定温度 t_i ℃毎の校正スペクトルを用いて行列 P_i 、 G_i を複数組用意し、別の温度センサで実測した液温に近い行列 P_i 、 G_i を選択して、濃度ベクトル c を求める予定であった。

しかし、溶液温度も成分濃度と同様1個の重要な特性項目であることに気づき、水の温度依存性を積極的に利用することにした(図6)。この結果、成分濃度と溶液濃度が確実に分離され、濃度からは温度依存性が除かれた。

すなわち、次のような手法を取った。

- ①溶液温度を第4の特性項目とする。
 - ②成分濃度の単位は重量%とし、液温単位は℃を採用する。
 - ③校正条件に、アンモニア水、過酸化水素の濃度の組合わせと共に、液温変化を加える。
 - ④校正スペクトル数 m を増大させぬため、校正条件の最適化をはかる。
 - ⑤温度を特性項目とした時の、スペクトル波長域の最適化をはかる。
- ④⑤は、主成分の数 h を決定するのと同様に、得られた予測値の誤差の2乗和が最小となるよう、繰返し演算で適真値に近付ける方法がより良いと判断している。

4. 構造と構成

薬液濃度モニタCS-200シリーズは、1つの筐体の中に、光学系、フロー系、信号処理系の3部分がコンパクトに納められている。

4.1 光学系

図7に濃度モニタの中核となる小形NIR分光器の光学系を示す。分光器は、400本/mmの平面回折格子を用いた、焦点距離150mmの非対称ツェルニ・ターナ型⁹⁾で

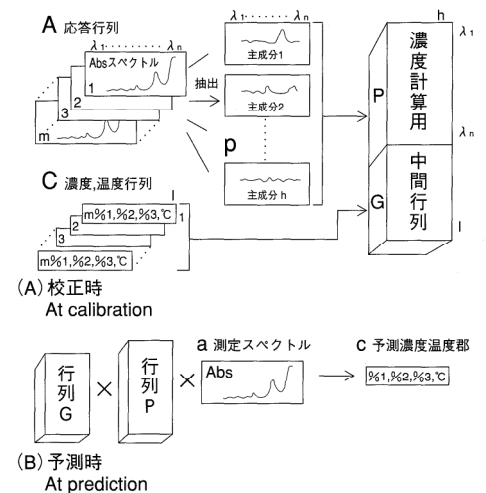


図6 温度補償形多変量解析
Temperature-compensated type multivariate analysis (PCA)

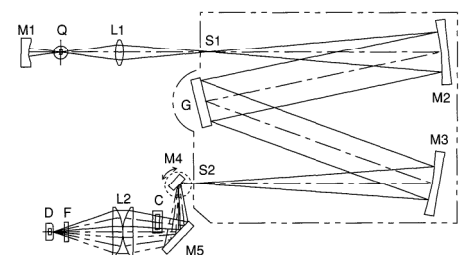


図7 CS-200の光学系
Optical rayout of CS-200

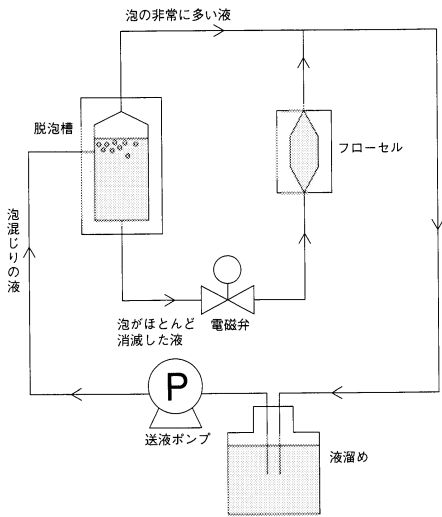


図8 試料液のフロー
Flow of sample solution

あって、使用波長域の中央部でのcoma収差が最小に設計されている。分光器の前にはハロゲン・タンガステン光源が、後には光路切替鏡をかいして石英フローセル、最後に電子冷却型PbS検知器が配置されている。

この分光器の波長走査機構は、単純な偏芯カムをパルスモータで直接駆動する方式で、合計36波長のサンプリングを行っている。電子冷却を用いた理由は、検知器の感度を上げるとともに、温度を一定に保持して安定化するためである。

4.2 フロー系

図8にCS-200の試料液のフロー系を示す。フローセルの前に脱泡槽と電磁弁があり、泡の多い溶液をバイパスすると共に、分光測定に際してセルへのフローを一時停止させている。この結果、SC-1洗浄液中の過酸化水素で常時発生している気泡が、極力液体セル中に入らない様になっている。

4.3 信号処理系

本モニタには、A-D,D-A変換器とCPUと、このCPUを制御するプログラムを記憶したROM、演算結果を一時的に保持するRAMなどからなる、信号処理ボードが備わっている。

信号処理系では、測光値を吸光度に変換し、スペクトルベクトル a を取込み、予め記憶してある校正時の行列 P, G と行列演算を行い、濃度(温度)ベクトル c を求め(式(7))、シリアル通信ポートから送り出す。

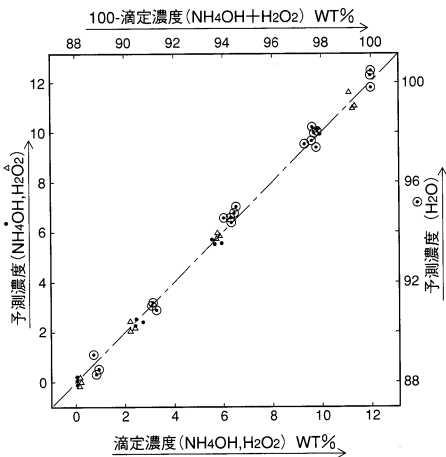


図9 滴定濃度と予測濃度の相関
Correlation between titration concentration and forecast concentration

5. 測定データと特長

図9は、濃度分析法の2つの手法(滴定、本モニタ)間の相関図であり、これから両者が極めて良い一致を示すことが分かる。

図10は、洗浄槽に見立てた液溜めの薬液をモニタした例であり、過酸化水素の濃度低下が初期に生ずるのに対し、アンモニア水はほとんど変化しないことが分かる。

図11は、3濃度の他に予測温度、フローセルに接触させたサーミスタ温度計の出力を重ね記録したもので、変化に良く追従している点が明瞭である。

まとめると、CS-200シリーズは次のような特長がある。

- ①薬液濃度の長時間連続モニタに最適。
- ②空気参照方式により、純水、アンモニア水、過酸化水素の3成分濃度が同時測定できた。
- ③温度補償形多変量解析により、液温の影響を受けない濃度測定が可能にな

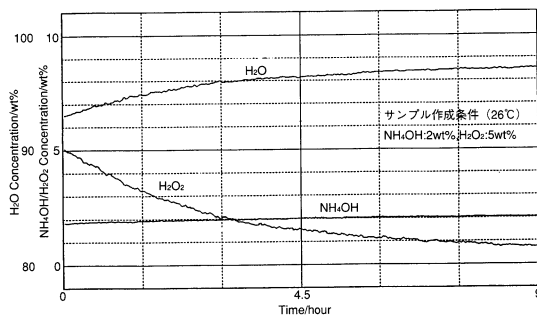


図10 2成分水溶液(SC-1)のモニタ例(室温)
Example of monitoring 2-component solution (SC-1) (room temperature)

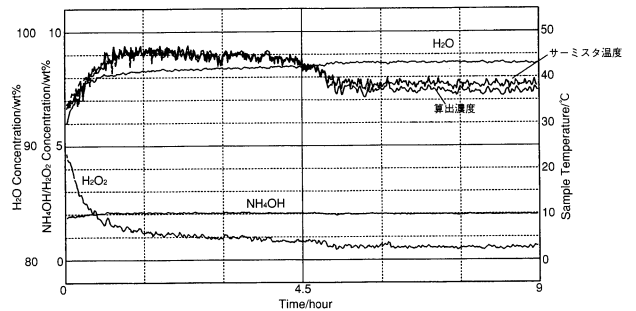


図11 3濃度および液温のモニタ例(35~50°C)
Example of monitoring 3 temperature and solution Temperature (35 to 50°C)

り、副次効果として液体温度自体も測定された。

④濃度の再現精度は、0.3wt%（純水は0.5wt%）以内であるが、校正条件等の最適化により、さらに良くなる可能性がある。

6. 今後の展望

以上、新製品薬液濃度モニタCS-200シリーズについて紹介したが、このNIRと多変量解析の組み合わせは、各種の検出手段として極めて有望である。例えば、図12に示すように様々な分野での応用展開が期待されている。

当社が開発した技術は、複雑な分析装置を目標に置くものではなく、用途を単純化したインテリジェントセンサに好適で、まさに現今の時流にも合致していると言えよう。

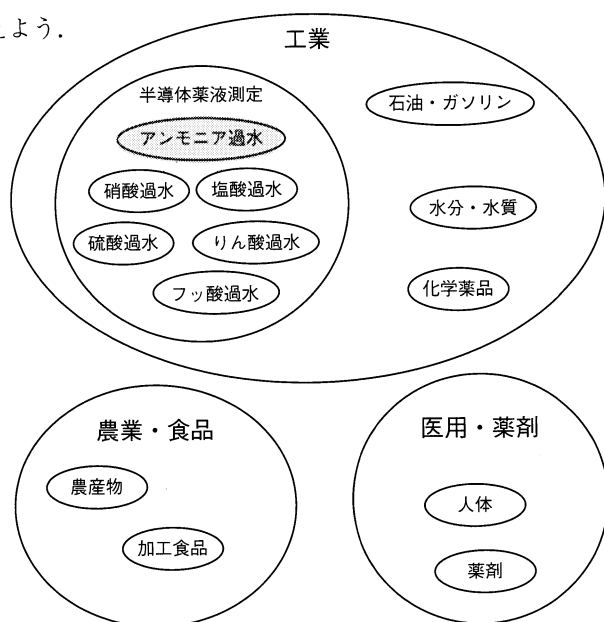


図12 NIR分光+多変量解析法の応用分野
Application Fields of NIR Spectrometry Combined
with Multivariate Analysis

参考文献

- 1) 尾崎幸洋, 第9回非破壊検査シンポジウム講演要旨集, p50 (1993).
- 2) 相島鐵郎 “ケモトリックス”, 丸善 (1992).
- 3) 南 茂夫, 合志陽一編 “分光技術ハンドブック”, 朝倉書店 (1990).
- 4) 奥野忠一 他 “多変量解析法”, 日科技連, (1981).
- 5) R.Lew, S.T.Balke, Appl.Spectrosc.,47,1747-1750 (1993).
- 6) 久米 均, 飯塚悦功 “回帰分析”, p.82, 岩波書店 (1987).
- 7) P.Geladi, B.R.Kowalski, Anal.Chimi.Acta. 185,1-17 (1986).
- 8) J.Reader, J.Opt.Soc.Am.,59,1189-1196 (1969).
- 9) 服部 毅, M&E, 10,126-137 (1994).



井上 克

Masaru INOUE, Dr. Eng.

理化学開発部部长付
1993年入社
応用光学製品の開発に従事,
工学博士 (1966年大阪大学)



横山 一成

Issei YOKOYAMA

理化学開発部 係長
1983年入社
応用光学製品の開発に従事

マルチ流体変調方式による流体分析装置

【登録番号】 特許第1799125号 【発明者】 浅野一朗, 木原信隆, 嘉田教夫, 三笠 元

【分野・目的】

本発明は2つのサンプルまたは、CO、CO₂やNO、NO₂または、メタン、ノンメタン炭化水素といった同種の検出器で測定できる成分を1台の検出器で同時に分析する装置の流体変調の仕方に関する。

流体変調とは、検出器からの出力を交流化するための手段の一つであり、変調の代表的な方法としては、光分析の場合、照射する光を機械的にチョッピングする方法がある。

本発明ではその変調手段として、試料流体と比較流体を一定周期で交互に流す手段(流体変調)を取っており、マルチ流体変調方式とは、この変調周期の異なるサンプルを1台の検出器で同時に検出しても、その検出器の出力信号を周波数分離すれば別々の信号として取出せ、結果的に2つのサンプルを同時に分析できるということを利用したものである。

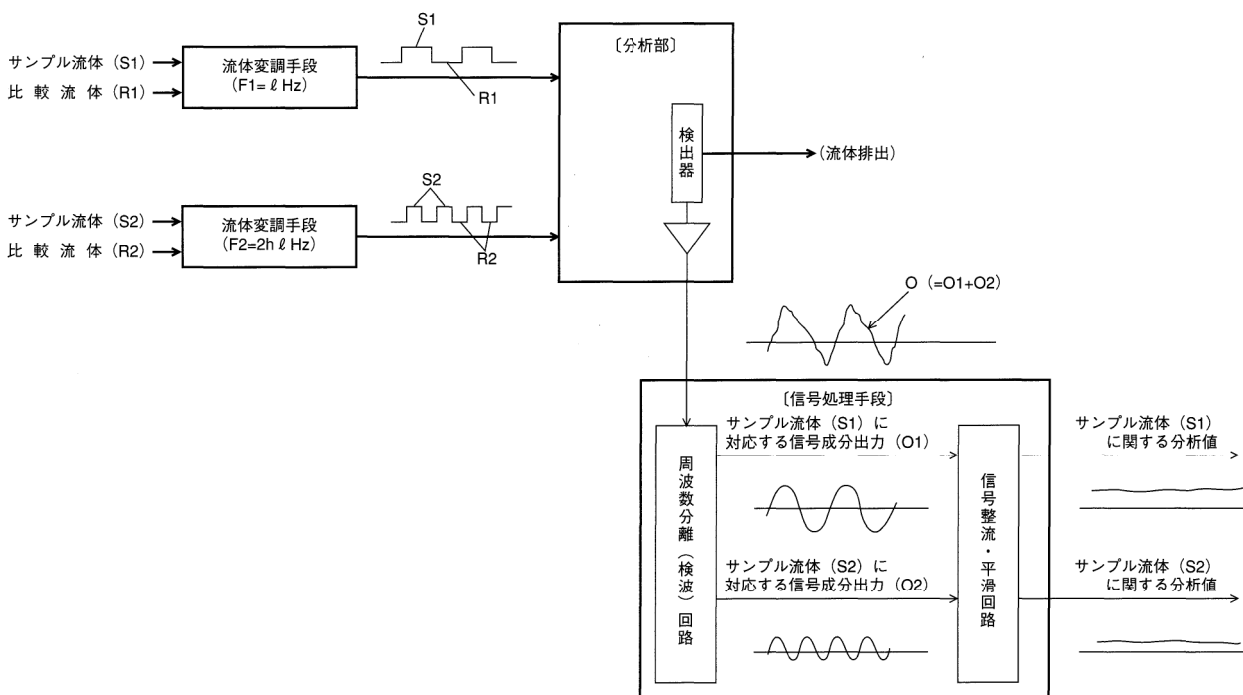
本発明は、この異なる周波数により生じる相互干渉影響を低減することを目的とする。

【概要】

2つの試料流体を比較流体により互いに異なる周波数で流体変調する手段と、1個の検出器を有する分析部と、この検出器の出力信号を各変調周波数の信号成分にバンドパスフィルタで分離し、その後整流及び平滑化するマルチ流体変調方式による分析装置において、前記変調周波数の比が偶数又は偶数分の1になるように設定する。

【効果】

両流体変調周波数を十分に大きく異なるように設定すると、両バンドパスフィルタとして相当に鋭い周波数カット特性を有する高級なものを用いないと相互干渉影響が生じ、分析誤差要因となる。本発明では、変調周波数の比が偶数又は偶数分の1になるように設定するという容易に実施できる手段で相互干渉影響を確実に低減させることができる。



ガス分析計

【登録番号】 実用新案登録第1992347号

【考案者】 米田有利, 水谷 浩

【分野・目的】

本考案は、測光素子としてフォトダイオードを用いたガス分析計のS/N比改善に関するものである。

本考案は、安価で、常温における効率が良好なフォトダイオードを用いたガス分析計において、低濃度ガスの微小信号領域まで測定可能にすることを目的とする。

【概要】

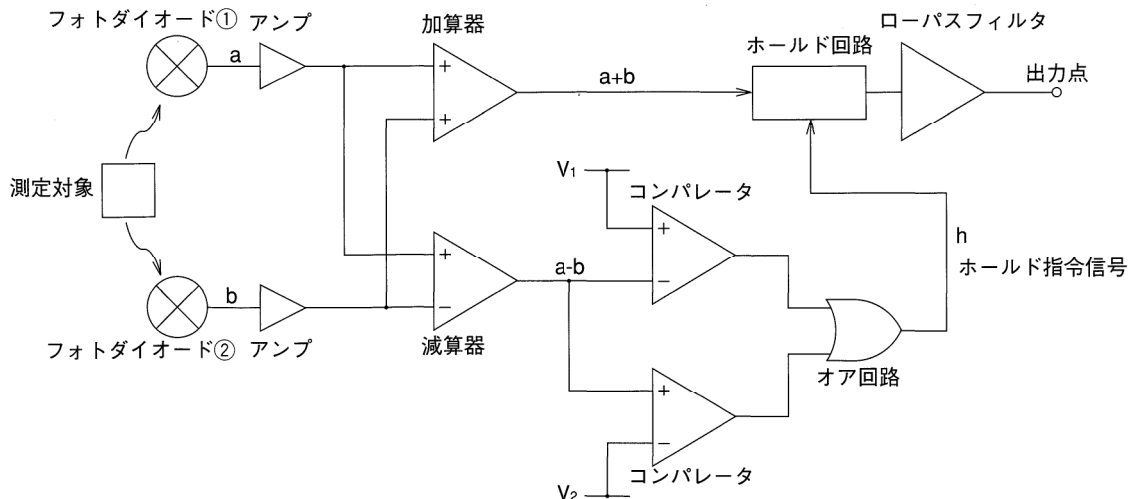
測定対象に対して2つのフォトダイオードを並列に設け、これら両フォトダイオードの出力を比較して差が生じたとき、前記両フォトダイオードの出力の和をホールドするようにしているのので、突発性のスパイクノイズの影響を除去することができるとともに、定常時においては前記フォトダイオード①、②の信号を、濃度信号として加算器で加算することにより、従来比2倍の大きな信号量を得ることができる。

本考案でいうスパイクノイズとは宇宙線または周辺機器から放出される α 線等のことをいい、毎時数発から数百発の間欠的なノイズであり、長時間における連続測定においては測定結果に誤差を生じさせるものであるが、これらは、フォトダイオードそれぞれ固有のものであるから、2つのフォトダイオードにおいて同時に発生する確率は零に等しい。

【効果】

スパイクノイズを除去するため、2つのフォトセンサを用いる分析計はあったが、片方のフォトセンサをスパイクノイズ検知用としてのみ使用していたので信号量が小さく、低濃度ガスを測定する際、分析計に必要な精度でスパイクノイズを検知することができなかった。

本考案においては、両方の信号量を加算して濃度信号とするので、従来比2倍の大きな信号量を得ることができ、低濃度ガスにおいても高精度な測定を行うことができる。



社外技術発表リスト

▶ 口頭発表

1994年7月-1994年12月

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
Characterization of Plasma-Induced Traps in n-InP	1) Y.SAKAMOTO 1) H.NINOMIYA K.MATSUDA 1) T.SUGINO 1) J.SHIRAFUJI	6th International Conference on Indium Phosphide & Related Materials (Santa Barbara,USA)	1994年3月27-31日
Improved Barrier Height of Schottky Junctions Formed on Phosphidized AlInAs	1) T.SUGINO 1) I.YAMAMURA 1) A.FURUKAWA K.MATSUDA 1) J.SHIRAFUJI	6th International Conference on Indium Phosphide & Related Materials (Santa Barbara,USA)	1994年3月27-31日
EDXによる分析	森田 洋二	山梨県教育委員会主催SEM/EDX講習会 (山梨県立機山工業高校)	1994年7月25日
A Table-Top Scanning X-Ray Analytical Microscope Using an X-Ray Guide tube	Y.HOSOKAWA 2) H.NAKAZAWA S.SHIMOMURA K.KASHIWARA G.SETOH S.OHSAWA	43rd Annual Denver Conference on Applications of X-Ray Analysis (Colorad,USA)	1994年8月4日
Non-destructive Depth Profile of Residual Stress Measurement	Y.HOSOKAWA 3) S.OHTANI 1) Y.MIYOSI	43rd Annual Denver Conference on Applications of X-Ray Analysis (Colorad,USA)	1994年8月5日
Multiplicity and Lattice Relaxation of DX Ceter Studied by Electron Emission Spectra Under Pressure	4) K.TAKARABE 4) N.SHIRASE 4) S.MINOMURA 5) H.KATO 5) Y.WATANABE K.MATSUDA	The 6th Intern.Conf.High Pressure Semiconductor Phys. (HPSP VI) (Vancouver,CANADA)	1994年8月22-24日
レーザー散乱法による薬液用パーティクルカウンタ	鈴木理一郎 6) 三平 博	第22回UCTシンポジウム (丸の内公園科学技術館)	1994年8月30日
SEM/EDX分析の新展開 (相分析)	森田 洋二	'94年分析機器展 (幕張メッセ)	1994年10月6日
光子相関法による鎖状エアロゾル粒子のin-situ計測	7) 伊藤 正行 河原林成行 8) 藤田 浩嗣 9) 東野 達	1994年自動車技術会学術講演会秋季大会 (仙台国際センター)	1994年10月6日
脱脂洗浄後の残留油分の評価試験方法について	鈴木理一郎	'94年分析機器展新技術説明会	1994年10月7日
走査形X線顕微鏡の開発と応用	細川 好則 10) 熊澤 峰夫	日本地球化学会1994年度年会 (名古屋大学)	1994年10月13日
X線導管の開発と応用について	細川 好則	日本分析化学会第30回X線分析討論会 (工業技術院筑波支所)	1994年10月17日
海綿骨中の音波の伝搬特性	平田 治義 7) 細川 篤 7) 大谷 隆彦	第39回音波の物性と化学討論会ポスターセッション (金沢工業大学)	1994年10月27日
牛の海綿骨内部における伝搬速度とBIOTの理論の適用	平田 治義 7) 細川 篤 7) 大谷 隆彦	日本音響学会平成6年度秋季研究発表会 (熊本大学)	1994年10月31日
SEM/EDX分析の新展開 (相分析)	森田 洋二	全国科学機器展 (晴海国際見本市会場)	1994年11月11日
A Facility to Trace Dependencies Between PCTE Objects for Software Maintenance	P.FILLON 9) N.MITSUDA 9) A.SAWADA 9) T.AJISAKA 9) Y.MATSUMOTO	Portable Common Tool Environment '94 (Sanfransisco,USA)	1994年11月28日
エネルギー分散蛍光X線元素分析装置による鉄鋼スラグの定量分析	池田 昌彦 石井 啓子 中山かほる 内原 博	平成6年度日本分光学会秋季講演会 (三田出版センター)	1994年11月29日
EDX分析の原理および応用	森田 洋二	電子顕微鏡学会医学・生物学電子顕微鏡技術研究会 (森の里テクノプラザ)	1994年12月9日

注 1) 大阪大学 2) 無機材質研究所 3) トヨタ自動車 4) 岡山理科大学 5) 関西学院大学 6) エステック 7) 同志社大学 8) 神戸商船大学 9) 京都大学 10) 名古屋大学

▶ 文書発表

1994年7月-1994年12月

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名	
Realtime Exhaust Emission Analysis for Vehicle Utilizing FTIR	K.ISHIDA Y.YAMAGISHI M.ADACHI	OPTICAL METHODS IN BIOMEDICAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCES, OWLS III 317-320,July,1994, Pub.ELSEVIER	
パーティクルカウンタによる液体中の微粒子測定技術	鈴木理一郎	クリーンテクノロジー	4,7,41-45,1994
赤外線吸収式を用いた煙道排ガス分析装置	秋山 重之	計装	37,9,46-51,1994

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.10

1995年3月10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

©株式会社堀場製作所 1995 無断転載を禁じます。

HORIBA