

ISSN 0915-9916

Readout

HORIBA Technical Reports

March 1999 ■ No. 18

特集 高機能分析



HORIBA

表紙写真

撮影：松井秀雄氏（二科会写真部関西支部）

誌名について

誌名“**Readout**”（リードアウト）には、「当社が創造・育成した製品・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。

Readout No. 18

特集 高機能分析

□巻頭言	研究・開発のトランスパレンス化 石田耕三	3
□インタビュー	21世紀をに向けた機器分析の高度化 合志陽一／松田耕一郎	5
□特集論文	ネットワーク時代の分析装置とコンピュータ 酒井俊英	12
	最新のエネルギー分散形X線マイクロアナライザと コンピュータ 板東篤／万木利和	17
	微小領域の化学量のイメージング 光走査型顕微鏡 --- イメージングにより広がる分析情報 --- 野村 聡	22
	シリコンウエハ結晶欠陥の検出 中尾 基	28
	マルチ水質モニタリングシステム U-20 シリーズ 小林剛士	32
	分析装置システムのリモートメンテナンス 石倉理有／大森啓司	37
	HORIBA 統合情報システム 新井 修	40
□技術講演会	Fuel Cell --- Advanced Power Generation for the 21st Century --- Dr. Jacob Brouwer	45
□製品紹介	燃料電池専用エンジン排ガス分析装置 MEXA-4000FT-FC	50
□一般論文	FTIR 法エンジン排ガス分析計の多成分定量分析 アルゴリズム 井上 香／足立正之	52
	ポータブル質量分析計 MS-200 平野恭司／米田有利	57
	ダイオキシン対応ポータブル分析計 PG-222A 篠原政良／香川明文／加藤純治	61
◇コラム		65
◇社外技術発表リスト		66
◇知的所有権メモ		68

Readout No. 18

Feature **Multifunctional Analysis**

<input type="checkbox"/> Foreword	Working for Transparency in Research and Development Kozo ISHIDA	3
<input type="checkbox"/> Interview	The Development of Instrumental Analysis for the 21st Century Yohichi GOHSHI / Koichiro MATSUDA	5
<input type="checkbox"/> Feature Article	Analyzers and Computers in the Network Era Toshihide SAKAI	12
	The Latest Energy Dispersive X-ray Microanalyzer and Computers Atsushi BANDO / Toshikazu YURUGI	17
	Imaging of minuscule amounts of chemicals, Scanning Chemical Microscope --- Increasing analysis information through imaging --- Satoshi NOMURA	22
	Detecting Crystal Defects in Silicon Wafers Motoi NAKAO	28
	The U-20 Series Multi-water Quality Monitoring System Takeshi KOBAYASHI	32
	Remote Maintenance of Analytical Instruments Masatomo ISHIKURA / Hiroshi OMORI	37
	New Information System : CAB21 Osamu ARAI	40
	<input type="checkbox"/> Guest Forum	Fuel Cell ---Advanced Power Generation for the 21st Century--- Dr. Jacob BROUWER
<input type="checkbox"/> New Product	Exhaust Gas Analyzer for Fuel Cell MEXA-4000FT-FC	50
<input type="checkbox"/> Selected Article	Multi-component Quantification Algorithms of the FTIR Method Engine Exhaust Gas Analyzer Kaori INOUE / Masayuki ADACHI	52
	Portable Mass Spectrometer MS-200 Takashi HIRAMO / Aritoshi YONEDA	57
	A portable Gas Analyzer for Dioxin PG-222A Masayoshi SHINOHARA / Akifumi KAGAWA / Jyunji KATO	61
<input type="checkbox"/> Column		65
<input type="checkbox"/> Technical Reports List		66
<input type="checkbox"/> Patents		68

Foreword
巻頭言

研究・開発のトランスパレンス化

Working for Transparency in Research and Development

2 1世紀目前にして、我々の取り組んでいる計測分析分野においても、製品開発の潮流にグローバルレベルで大きな変化の兆しがある。計測分析に対するニーズの高度化、多様化に加え、とりわけ変化の速さに追隨して行くため、世界の各社は、様々な形の企業間の提携や事業分野の再編など、経営戦略面から技術開発力、製品力、販売力の強化を図っている。当社もここ数年、新しい分野として医用計測システム事業の強化や、分析システム事業の技術・製品力の強化を図るために、ABX社やISA社など優れた基礎技術を持った企業の買収による事業強化に積極的に取り組んでいる。

また、一方では、開発効率を向上し、一步でも先に市場に新製品を投入しアドバンテージを取ることにより、来るべき新世紀への生き残りをかけている。いずれにせよ、市場ニーズの変化にハイレスポンスで対応できる開発の柔軟性とスピードが重要な課題であると認識している。このためには、製造業でもっとも改革が遅れていると言われている研究開発の生産性向上に正面から取り組んで行くことが必要と考えている。

新製品の開発効率を考える時、その製品の市場性や販売力が確保されているとの前提に立てば、市場に投入する時期の確実性を高めることが重要であり、そのための適正なリソース、とりわけ人的リソースの確保とそのマネジメントがキーとなる。一方、現実的な問題として、たとえ個々の技術者が優秀であったとしても、マネジメントが不十分であるため、多岐に渡る製品を開発しつつ、かつ、開発製品の営業技術的なフォロー、生産工程でのクレームやフィールドでのトラブル対応に追われる、いわゆる「悪魔のサイクル」なるものに陥り、折角の資源が無駄に費やされる結果となっていた。

そこで、当社ではこの「悪魔のサイクル」からの脱出をめざして、開発部門の業務改革に取り組んでいる。脱出のポイントは、基本に立ち返った、後戻りしない完成度の高い製品開発をめざすことである。その一つは、開発から後の工程へ持ち込む問題を極小にするために、「見える開発（見せる開発）」と「開発のかんばん方式」を実現するように活動をしている。イントラネット(HORNET)を介して、開発プロセスをオープンにし、営業、生産部隊に対しても開発情報の共有化を図ることから始めている。しかし、忘れてはならないことは「灯台下暗し」。そこで次のような足元固めも合せて行っている。



専務取締役

石田 耕三

工学博士

Kozo ISHIDA, Dr. Eng.
Senior Managing Director



まずは、この活動を通してチーム内のコミュニケーションの改善に力を入れている。さらには、上司や隣の開発チームメンバー、各技術分野のスペシャリストなどの意見を求めやすい環境作り、周りの人がアドバイスし易い環境作りを推進している。

よく、ソフトウェア開発のマネジメントは難しいと言われるが、この原因はソフトの開発内容が担当者の個人情報としてクローズされ、進捗状況が容易に外から見ることできないためである。一方、個々の製品開発のプロセスにおいてもソフトウェアの開発状況と酷似しており、技術者の個人情報がクローズ化している。我々の開発部隊は、種々の技術分野の共同作業が多く、それぞれの専門技術者が役割を切り分けて開発作業に携わっている。従来は、開発プロセスがある段階に至り、全体機能の突合を図って初めて問題がわかり、調整し直して再スタートするなど、時間的な損失、無駄の繰り返しが大きく発生していた。

しかし、今、開発ルームに入ると、テーマ毎に開発看板が掲げられ、開発目標や日毎の進捗スケジュール管理表、問題点などがオープン化されている。そこでは、個人個人のスケジュールや技術的課題などが誰の目にもとまるようにアレンジされており、チーム間や関連技術者同士でアドバイスや知恵の交換がしやすい環境の整備が進んでいる。これにともない、従来に比較し、開発プロセスの透明性が大いに高まり、開発チーム一人一人の責任感が向上し、さらには、営業や生産部隊では常にリアルタイムで開発工程や問題を把握し、事前に手を打つことにより新製品の立ち上げがスムーズになっている。

若手、中堅の開発メンバーが、今、自ら作り上げつつある、このトランスパレンスな開発プロセスの完成をめざすことで、「世界一の製品」を、「世界一早く開発」し、世界のお客様に満足していただける存在感のあるグローバル企業の実現を願っている。

Interview インタビュー

21世紀に向けた機器分析の高度化

The Development of Instrumental Analysis for the 21st Century

今日の科学技術の発展を基礎から支えきた分析化学。今や、分析機器は、研究・産業を含む全ての分野においてなくてはならない基本ツールとなっています。一方、ダイオキシンや環境ホルモンは、生態系の存続すら危うくしかねない複合的な環境汚染物質といわれています。しかし、だからこそ、環境の実態を正しく把握し評価する分析技術がますます重要になり、分析機器が果たすべき役割はさらに増大しています。

今回は、ゲストに合志陽一 国立環境研究所副所長をお迎えし、「21世紀に向けた機器分析の高度化」をテーマに、次なる世紀に向けて、機器分析の課題について当社の松田耕一郎がお話を伺いました。産・学・官の研究開発の先端で陣頭指揮をとってこられた合志先生から、ご専門のX線分光学の分野での新しい動きを導入口として、「高級な技術と巧みな技術」、「忘れてはならない前処理」、「ダウンサイジング」、そして「創造性と情熱」へと、示唆に富む話題が次々と展開されました。

(ゲスト)

合志陽一 氏 国立環境研究所 副所長

(インタビューア)

松田耕一郎 堀場製作所 開発センタ ゼネラルマネジャー



日時：平成11年1月12日 場所：東京プリンスホテル

Analytical chemistry has been the basis for all modern scientific development. Analytical instruments are now a basic tool indispensable for all areas, including research and industry. Dioxins and other environmental hormones have become a complex pollution problem that is threatening life itself. It is because of this that analyzers that can assist with accurate evaluation of the environment are increasing in importance, with the role they can play increasing accordingly. This time we welcome as a guest, Professor Yohichi Gohshi, Deputy Director General of the National Institute for Environmental Studies, to discuss the theme of "The Development of Instrumental Analysis for the 21st Century" with Dr. Koichiro Matsuda, General Manager in charge of R & D. Professor Gohshi has been in the vanguard of research and development for industry, academia, and the government. The discussion began with his specialty, X-ray spectroscopic analysis, and lead into thought provoking discussion about; high grade technology and ingenious technology; the importance of preparation; downsizing; and creativity and passion.

< 2つの高度技術 --- 「高級な技術」と「巧みな技術」 --- >

松田 本日のテーマは「21世紀に向けた機器分析の高度化」ということで、最初に、来たるべき分析技術についてお話をうかがいます。1950年代に物理学の基礎理論が出そろい、機器分析の基礎の部分はほとんど確立されているようにも思います。しかし、われわれ分析メーカーはとにかく極限を求め、さらに高速に測りたい、高感度に測りたい、微細なところを測りたいというのが至上命題のようになっています。最近の機器分析の最前線ではどのようなことが話題に上っていますか。

合志 たとえば、私の専門分野の話ですが、超高分解能X線検出器の開発が進んでいます。もちろん今までにも分光器としての性格と、検出器としての性格の両方備えたものはありました。例えば、シリコン半導体検出器、それに、シンチレータもプリミティブな意味ではそうですね。ただ、それらは検出器に若干の補助的機能として分光的な特性があるという程度だったのですが、最近、通常分光器並み、あるいはそれ以上の分光性能と検出器としての性能の両方をもったものが現れてきているのです。

光を検出するといっても、波長と光子数を両方とも相当の精度で一度に測ってしまうものは今まではできていませんでしたから、これは注目しておくべきだと思います。

松田 どのくらいの分解能でしょうか？

合志 エネルギーということでいいますと、数エレクトロンボルトくらい、あるいはもう少しよくなるかもしれません。フォトンエネルギーが数キロエレクトロンボルト、場合によってはそれより1桁上のケースもあります。分解能の表示でいえば、検出器だけで、まさに1対1000位のもので出現しつつあるわけです。この検出器は本来、宇宙からの放射を測るという目的で作られ始めたものですが、案外いろいろな実際の用途に使えるものではないでしょうか。もっとも、通常の光の領域ではエネルギーが低いから、そこまでは行かないだろうとは思いますが。

いずれにしても、フォトン数とエネルギーをほとんど同時に精度よく決めることができつつあります。これは機器分析の分野に非常に大きな影響があると思います。それをどれくらい改良できるかがこれからの問題でしょうね。コストも含めて。

松田 ご指摘のコストの点がわれわれの最も苦労するところです。

電磁波を使った分析機器の開発をする際によく思うのですが、波長を横軸にし、マーケット・サイズを縦軸にしてプロットしてみると、可視域に市場規模のピークがあります。ところが、縦軸をこの製品の開発費用に置き換えてみると、逆に、赤外やX線領域の開発費用の方がずっと高くなってしまいます。日ごろ、このジレンマに苦しんでいます。

合志 高度な技術ということの内容には2種類あると思います。一つは、いわゆる「高級な」テクノロジーを使うという意味での高度な技術。X線などの分野にはふんだんに使われていますね。

もう一つは、使っている技術自体は特にそれほど高級なものではないというもの、



合志 陽一 氏

Prof. Dr. Yohichi GOHSHI

国立環境研究所 副所長 日本学術会議会員

1961年 東京大学工学部応用化学科 卒業
 1961年 株式会社東芝 中央研究所 入所
 1981年 東京大学工学部 教授就任 日本分光学会会長, 日本分析化学会会長などを歴任
 1998年 国立環境研究所 副所長就任

例えば、可視光の強度を測る場合です。検出器、光学素材、回路、さらには信号処理のいずれもがとくに目新しい原理が使われているわけではないのですが、それらをいろいろ組み合わせられることによって1個1個のフォトンを検出するということがあります。これは、高級ということではなくて、「かしこい」技術とでもいいでしょうか。一つ一つの要素技術はそれほどシャープなものではないかもしれないが、それがうまく組み合わせられている。近赤外などはそれに近いのではないのでしょうか。

このように、高度な技術には「高級な」ものを使うということと、「巧みでシンプルなもの」を組み合わせたという2つの意味があります。「巧み」の方は、大いに工夫してしかるべき領域だと思います。一方、「高級」の方は、当面の採算を考えなくてもよいのであれば、一つの部分で究極の性能を追求できる可能性は確かに広いです。どちらかという、日本では「高級」で先に走るのには難しいところがありますが、賢明な方、つまり組み合わせの方は本来得意な部分であり、人いにやるべきではないのでしょうか。もちろん、いつまでもそういうふうに行っているわけにもいかず、高級な最先端技術を使うということにも目を離すことはできませんが。

<前処理こそキーテクだ>

松田 最近、ダイオキシンが問題になっています。現在、種々の超高感度分析技術の研究開発が進んでいますが、ここでは分離や濃縮が不可欠だと言われています。微量分析ということでは、100倍、1000倍と濃縮できることに越したことはないのですが、不純物が混じってしまうと干渉物を持ち込むことになり、かえって測定精度が落ちないかという問題を危惧しています。

合志 生態系から見ると、様々な人工物質に潜在的な有害性があるのですが、ダイオキシンだけが目立って大きな問題になってきていますね。ダイオキシンには多くの類似形があり、計測をますます難しくしています。

確かに、濃縮はバラツキの発生源だともいえます。しかし、危険だけれども注意深くやれば非常に大きな効果が得られます。直接測定ができればそれに越したことはないのですが、現実的にはいろいろなものが混じっており、特に微量成分の直接測定は困難です。そこで重要になるのが「適切な前処理」です。

ところが、前処理のすべてのプロセスが十分に解析しきれておらず、そこが問題だと思います。例えば、質量分析計を開発する際に、本体の設計をする場合とほぼ同じ努力をもって前処理の部分を研究しているのかということ、必ずしもそうとはいえない。本体は、ある意味では数人の設計者がきちんとやればできるかもしれませんが、前処理は本体よりももっと注目して技術を磨かなければならない部分です。

大学でも測定原理については一生懸命話がされますが、前処理については、やむを得ないとき以外は、ほとんど話の対象になりません。ところが、卒業して実際に分析の仕事につくと、むしろ、サンプルをいかに取り扱っていくかということが日常的に要求され8割を占めています。しかし、そこには触れないで、ほんの1割か2割しか話していないというのが現在の分析化学の教育になってしまっています。

松田 「前処理こそキーテクだ」と言うことですね。そういう点で反省すべき点はたくさんありますね。われわれは、少しでも使い勝手がいいものをお客様に提供したいという思いで製品開発に望んではいるのですが・。

先生がおっしゃる前処理部は多種多様で共通化が非常に難しい。ここには、化学・物理・生物学などの幅広い科学的な知識はもちろん、分析現場で永年培ってきた経験、いわばソフトの集積が不可欠です。

ソフトに関しては、最近、ようやくお客様からデータ処理のノウハウなどに対してお金を払っていただけるようにはなりましたが、前処理の部分にお金をいただくことはまだまだ困難です。でも、これをしないと、今後環境ホルモンの分析などは難しいのではないかと考えております。

合志 以前はハードが最も重要で、データ処理は二の次のようなところがありました。装置がデータ処理をよくやっているというのはプラスアルファだと。しかし、最近はそのようになってきました。コンピュータの世界でも、ハードに対してソフトの重要性が言われてきています。機器分析の世界でも、次に、前処理の段階でそういうことが起こることになると思います。

前処理がそれほど難しいとは考えにくいのですが、いろいろなファクターが存在しますから実際には大変めんどろで、ご指摘のように経験がものを言う部分です。これをより扱いやすくできるなら、ユーザーにとって非常に価値のあることではないでしょうか。

<賢さへの技術革新 -- ダウンサイジングを軸に>

松田 分析器メーカーとしては、極限を追求するという思想は失ってはならないのですが、素晴らしい技術も多くの人に使っていただかなければそれが実証されません。このような観点から、今後はどのような機能をもった分析機器が期待されてくるのでしょうか。

合志 私が感じている課題の一つは、ユーザーへの負担をもう少し軽くした方がいいということです。量の負担と時間的な負担の軽減化、いわゆるダウンサイジングですね。負担を減らすといえば、もちろんほかにもコストの面などいろいろありますが、少なくとも量と時間を現在よりも1桁下げられるものができれば大変大きな影響があります。今まで試料をとるために1キロ処理しなければならなかったものが100gですむとかね。「天然物質の構造を決定するのに牛を何千頭も殺した」というような話はたくさんあります。それが1桁違ったら画期的な変化になるのです。

松田 ホリバでは十数年前に、半導体プロセス技術を使ってシート型電極を開発し、これを使って名刺サイズのpHメータを製品化しました。これはセンサ自体のサイズが小さくなったことはもちろんですが、従来のように電極をサンプル溶液に浸けて測るのではなく、逆に、微量のサンプルをセンサに滴下して測定する方式です。まさに、量のダウンサイジングです。

実は、その後この技術は顕微鏡技術と組み合わせ、生体試料のpH分布を二次元的

に測定できる「光走査型化学顕微鏡」へと発展しています。最近、化学量のイメージングができる話題になっています。

合志 単独の性質、単独の対象物という点では、機器分析はだいたい行き着くところまで行っているといえるかもしれませんが、形状の測定と組み合わせるといようなことは可能なのではないかと思います。

たとえば、今のマイクロビームは非常に原始的で、一つ一つ測っていくわけです。解決策としてはホログラフィックな方法があるのではないのでしょうか。しかし、ホログラフィを使うにはそれなりの光源が必要ですから、まだまだ先になるかもしれません。

もう一つは、CT(コンピュータ・トモグラフィ)のテクニックです。これは今、非常に広く使われています。医療用ではX線の呼吸を利用していますが、最近新しい方法が提案されています。従来は対象とされていみせんでしたが、柔らかい組織の中をX線が通ると位相が少しずれますから、それを使って画像がとれます。こうした方法はまだこれから発展していくでしょう。形状の測定と性質の測定を同時にやれるような組み合わせは、今後大いに研究していくべき課題だと思います。

松田 性質と形状の両方をとえば、当社のX線分析顕微鏡(XGT)などもその一つだと思います。実は、この分析装置を開発したいきさつにはもう一つの狙いがありました。XGTは微小領域の蛍光X線像を得る装置ですが、最大の特徴は、X線ガイドチューブを使って、小型で使い勝手を追求した点です。最近、科学捜査など新しい分野からも注目していただいております。

合志 例のSpring-8を使ったカレー事件の捜査など、研究所でエキスパートが使う最先端の装置は常に発展していくでしょうが、一方では、専門家以外の人でも容易に扱えるものが待望されているのではないのでしょうか。専門家だけが使える一見難しそうな機器を作るよりも、容易に測れるものを作るほうが本当は難しい技術が必要になると思います。その点では装置の大きさのダウンサイズジグも重要です。小型で自動化されたものへの要望は大きいです。

<クリエイション, オリジナリティー, そして情熱>

松田 最近、社内で「今、分析機器に求められている課題とは」というテーマで話し合ったのですが、結局「詳しく、速く、分かり易く、そして、より安く」がキーワードになりました。でも、「言うは易く、行は難し」。(笑い)

その中で、標準物質が話題になりました。今後、超微量や生体分析に向かうことは間違いないだろうが、はたして信頼できるスタンダードサンプルが確保できるのだろうか? そのあたりは国の機関である国立環境研究所さんをお願いしたいところですが。

合志 「標準」というのは、まさに国の責任だと思います。手本にしてもよいと思うのは米国立標準技術研究所(NIST)、昔の規格基準局(NBS)です。ここは標準というものを世の中に供給してきました。ただ、批判もあり、ある方針転換をしました。つま



松田耕一郎

Koichiro MATSUDA, Dr. Sci.

開発センター
ゼネラルマネージャー
理学博士

り民間だからこそ供給できる標準というものがあるわけです。ある意味では、民間では得意分野ごとの標準はかなり確立されているし、量的にも非常に大量ですからね。そこで、そういう部分は民間にまかせて、民間ではやりにくいもの、今後発生してくるものを中心として供給するようになったのです。それは当然の姿であり、大事なことだと思います。

松田 先生は、東芝さん、東京大学、そして国立環境研究所と、産・学・官のすべてを経験されているわけですが、それぞれが担うべき役割をどのように捉えておられますか。

合志 企業では、たとえ研究所といえどもいずれのテーマもマーケットと密接につながっており、大学では研究者の知的関心で動いていきます。しかし、実は、社会的に必要なだからやるという姿勢がどうしても企業からも大学からも抜けてしまいがちです。それに対して公共の研究所では、この方面への期待が非常に強いと思います。私自身、企業での研究と大学での研究を経験しましたが、社会的に必要な研究にコミットしてやってみたいと強く願っていたことでもあり、国立環境研究所でそれをやれるような状況ができればと思っています。

ところで、ホリバさんは、最近、海外の分析機器メーカーを買収されたようですが、これなどは国際的な役割分担の典型だと思うのですが。

松田 96年に血球カウンタのABX社、97年にはICPやGDSなどの発光分析機器のISA社にホリバグループに加わってもらいました。これらは、互いに長所を伸ばし、シナジー効果を発揮したいという主旨からです。とくに、彼らが持つ基礎技術に対する期待は大きいです。

合志 基礎技術は大学や研究所だけで究められるとは限りませんし、また、オリジナリティーのある仕事というものは、たいていの場合、世の中で素直に認められにくいものです。最初にそういう新しい領域が出てきたときは、どこでも皆が非常に苦労しています。企業の場合は仕事の対象がフォーカスしているわけですから、その中核部分の基礎的なものを何かお持ちになって伸ばしていかれることは不可能ではないし、面白い結果をうむことがあると思います。そこには、良い意味での役割分担と協調が求められます。

松田 いよいよ21世紀が目前ですが、今世紀末初頭にヘンリーフォードが画期的な生産方式で社会を変革したように、機器分析の分野もここで大きく変わるのかなと思います。

合志 歴史は繰り返すけれども、先人がやったことと同じことをやるのではなくて、先人がやろうとしてできなかったことをやるべきでしょう。アナロジーは模倣にすぎないというけど、あれは間違いで、クリエーションというのは、まさにアナロジーからくるのではないのでしょうか。ただ、元とどれだけ離れているかが問題で、元に近づけば模倣になってしまいます。離れていればクリエイティブな、オリジナリティーの

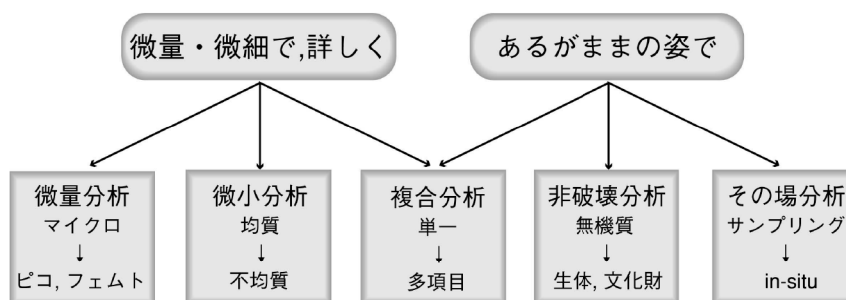
あるものになるわけです。

本当にクリエイティブな仕事をされた方々の話を聞きましても、むしろ、なかには偶然に遭遇してパッとひらめいたということもあるでしょうが、多くの場合は、以前から何か元になるものが頭の中にあり、それがある瞬間に形になるようです。言い換えると、常に、問題意識を持っていることが肝要だということですね。

松田 つまり、21世紀生き残りへのキーワードがクリエイション、オリジナリティー、そして情熱をということでしょうか。

本日の貴重なお話を参考にして、分析器メーカーとして、お客様のお役に立つユニークな製品を創り出す姿勢を持ち続けていきたいと決意を新たに致しました。ありがとうございました。

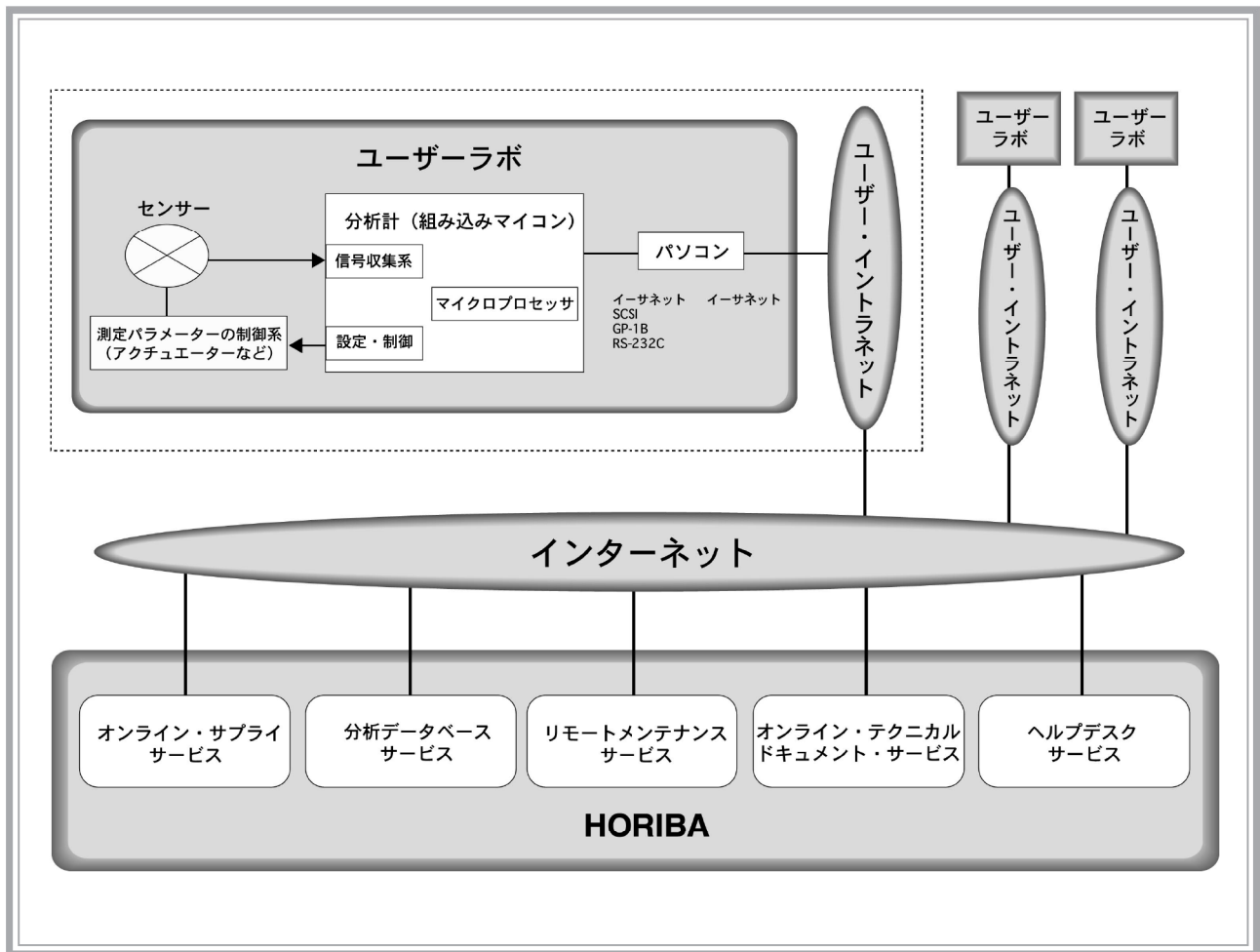
今、分析機器に求められている課題



高性能で、速く、そして、より使い易く

ネットワーク時代の分析装置とコンピュータ *Analyzers and Computers in the Network Era*

酒井俊英



要旨

パソコンとインターネットの爆発的な普及は、分析機器にも革命的な変化をもたらしている。個々の分析計で測定・表示する時代は終わり、研究室や工場において異なる機器を相互に結び、さらには、役割や立場が異なる技術者間で容易に情報交換ができる分析装置が求められている。本稿では、これらの要望に対し、ホリバがどのように取り組んでいるかについて、いくつかの製品を例にとり紹介する。

Abstract

The rapid spread of computers and the internet is also causing revolutionary changes to analyzing instruments. The days when each instrument measured and output their own results is over. Now consumers are after systems where various instruments throughout a laboratory or factory are interconnected, thus making it easier for technicians with different roles and responsibilities to exchange information. This article will look at ways that Horiba is responding to these demands and introduce some of our products as examples.

1. はじめに

ここ数年間における情報技術の大きな変化は、単にコンピュータ業界の変化のみならず社会全体への大きな変革の原動力とも言うべき大きな影響を及ぼしつつある。このようなデジタル革命は、インターネットの爆発的な広がり、携帯電話などのモバイル通信手段の普及、電子マネーや電子商取引(Electronic Commerce: EC)の実験など、まさに情報化社会への移行の真っ只中にあると言える。その中で我々分析機器メーカーは、当然のことながらこの大きな変革を取入れ、製品やサービスの斬新性、スピード、品質およびコストといったモノの本質を国際的に競い合うメガコンペティションの時代に対応しなければならない。このような時代では情報技術の利用の巧拙が製品及び企業の競争力を左右する重要な要素であることは疑いのないところである。とくに、ネットワークやインターネットは21世紀の企業とお客様の接点に大きな変化をもたらす社会的インフラである。これからのビジネス展開は、まずネットワークが存在することが前提であり、それを利用した研究開発、生産、販売、サービスまでのあらゆる段階で仕事の進め方を考えなければならない。

2. ソフトウェア技術の開発動向と分析機器

2.1 リアルタイム処理

計測機器は各種のセンサによって物理・化学量を電氣的信号に変換し、それを連続的あるいは間欠的に捉え様々な信号処理をして測定データとする。正確で安定な計測を行うためには、計測系の条件(例えば温度、圧力、位置など)を制御・調節し、最適な分析条件に予め設定すると同時に、測定系を時系列的に制御し、データを捕らえるタイミングを正確にすることが必要となる。とくに、データサンプリングや制御といった、外部からランダムに発生する事象に対応するためには、同時併行処理が可能なオペレーティングシステム(OS)が必要になる。現在、当社の製品の多くはこのためにリアルタイム・マルチタスクのOSを組み込んでおり、いかに高機能かつ低価格で実現できるが製品の差別化の重要な要素の一つである。

2.2 ヒューマンインターフェース

分析システムを操作する人に対してディスプレイを介して数値データや各種パラメータ情報を表示するのは必要不可欠である。パーソナルコンピュータ

(PC)の発展とともに、OSとしては今や知らない人はいないくらいマイクロソフト社のWindows™が当たり前になっている。さらに、ヒューマンインターフェースの機能向上のため、Windows環境下で働くGUI(Graphical User Interface)または、同等のものを持たない情報機器はもはや商品になり得ないくらいGUIが広く普及している。今日GUIのもとでオペレータに対し、カラフルで図式的にいかにかセンス良く測定結果を表現できるか否かによって商品価値が評価されることは分析機器でも例外ではありえない。

2.3 分析計とパーソナルコンピュータのインターフェース

以前は分析計本体と操作パネルや表示部を一体化して使われていた分析装置は、PCの普及・低価格化とともにGUIが進むに従って、PC本体のディスプレイやキーボードが分析計と人間の接点を担う製品が多くなってきた。

現在、新しく開発した分析装置の新製品としての寿命は1~2年が普通であるが、PCでは3~4ヶ月と比べものにならないくらい短い。とくに、プロセッサの処理速度の向上は驚異的である。分析装置にPCを採用し始めた頃は、専用のインターフェースボードを開発し、これをPCのマザーボードのスロットに差し込んで使用していた。しかし、度重なるPCのモデルチェンジと高速化に対応するため、PC分野で一般的に使用されている通信手段を使って分析計と接続するようになった。その通信手段は、分析計の種類によってその通信データの容量・速度を考慮して最適なものを選択できる技術を培ってきた。

高速性を追求される場合には、ハードディスクのインターフェースに良く使われるSCSI(Small Computer System Interface)を、また、各機器を離して設置する必要がある場合にはイーサネットを使う。一方、比較的低速、小容量の場合にはシリアルタイプのRS232Cを用いることになる。最近、GP-IBを用いることは少なくなったが、中速の通信にはこれが適切といえる。PCの高速化と共に、バス結合による密結合をしないでも高速なSCSIを使うことでほぼそれと同等の処理能力が得られている。このように目的に応じて最適な通信手段を使うことによってPCのモデルチェンジのドグマから逃れ、各分析計本来の能力を発揮する新製品開発やモデルチェンジができるようになった。

2.4 コントローラ・ネットワーク

コントローラ・ネットワークは、フィールドLANあるいはデバイスLANとも呼ばれている。計測機器

業界でも、複数のセンサやアクチュエータなどの配線レベルから、機能性モジュール(ユニット)までの各レベルでネットワーク化することによりオープン化(インターオペラビリティの向上)を図らなければならないと叫ばれはじめて既に数年を経過している。最近、専用のプロトコルを含んだコントローラLSIが開発されており、既存のマイクロプロセッサ等との結合が容易で、これによりアプリケーションソフト開発の負担が軽減化されている。例えば、半導体の製造装置の分野では米国半導体製造者装置協会(SEMI)がインターフェースの標準化を進めており、近い将来にはセンサやアクチュエータのレベルでも、相当な比率でネットワーク化が進められるであろうと考えられる。また、プロセスオートメーション(PA)の分野では、フィールドバスが標準仕様として推進されている。これらは大型装置の内部配線の省力化、コストダウン等の目的で、ユーザーが直接見えない所で使われている場合もある。当社ではARCNET[®]を装置内のインテリジェントなユニット、もしくはモジュールとメインコントローラ間の通信に使用している。(図1)

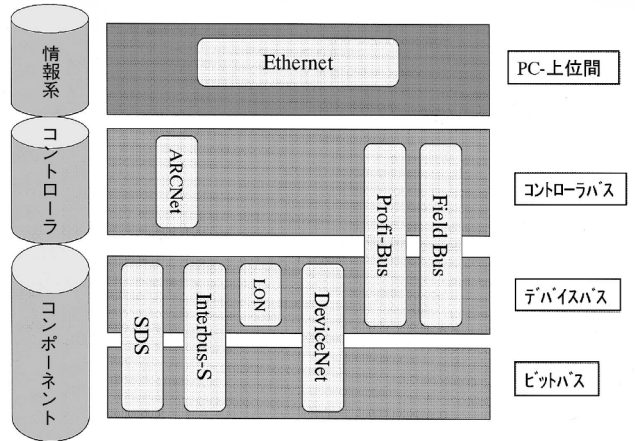


図1 コントローラ・ネットワーク
Controller network

3. ホリバの分析システムとネットワーク化

上述した情報化技術の動きに呼応して、当社の製品を例に、分析システムのネットワーク化の事例を紹介する。

3.1 階層的ネットワーク化の事例

(1) 自動車排気ガス分析装置

当社の代表的製品の一つである自動車排気ガス分析装置 MEXA-7000シリーズの計測ネットワークシステムを図2に示す。

脚注

ARCNET[®]: (Attached Resource Computer Network)
1977年に米国データポイント社が提唱した改良型トークンパッシング方式のプロトコルの名称。1981年にはSMC社よりコントローラLSIが開発され、さらに、1991年には工業用LSIが開発されている。

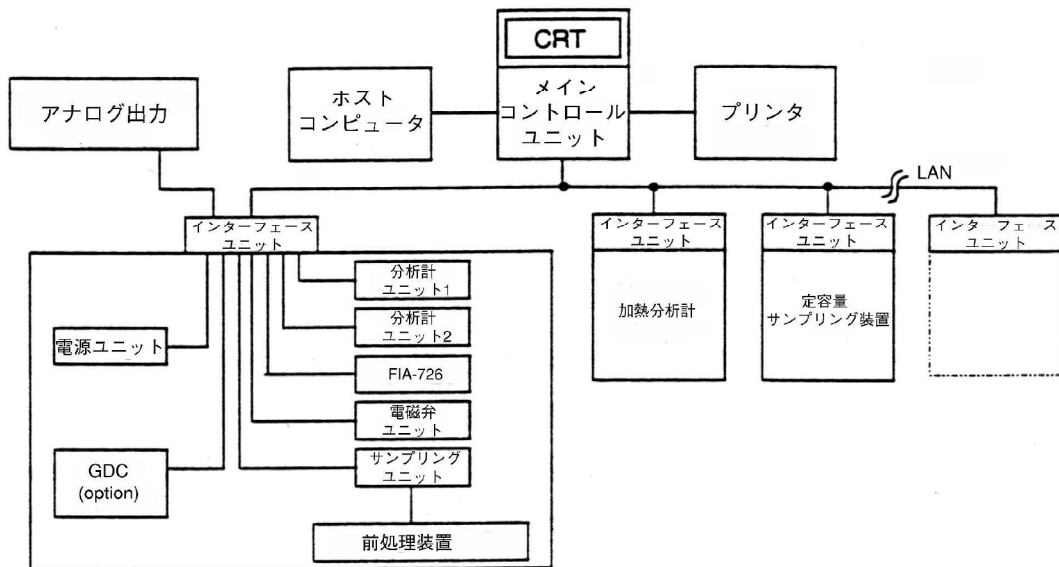


図2 MUCを中心としたMEXA-7000シリーズの通信網
MEXA-7000 series communication network centering on the MCU

本分析装置の制御の中心になるのが MCU(Main Control Unit)で、ハードウェアは市販のPC-AT互換機で、OSにはリアルタイムUNIXを採用している。MCUは測定システム全体の機器制御と情報の収集・保存を行うとともに、オペレータに X-Windows™ ベースの GUIを提供する。MCUは複数のガス分析計を搭載する複数のモジュール IFC(Interface Controller)と LAN(Ethernet)で接続される。ケーブルは使用される排ガステストラボなどの環境を考慮して、10BASE2を用いている。また、IFCは複数の機器ユニット類と RS-485(シリアル通信I/F)を使いディジーチェーン方式で接続される。

このように各ユニット、モジュール間をネットワークで接続したことにより、ユニットの構成や配置の自由度が高い排ガス分析システムとなっている。さらに、MCUは上位のホストシステムと LAN(Ethernet)で容易に接続でき、既存の機器との互換性を保つために、オプションとしてイーサネット以外にも従来の GP-IB や RS232C を使用することも可能となっている。

(2)自動車排気ガス試験装置 VETS-7000NT

自動車排ガス試験システム VETS-7000NT の計測ネットワークシステムを図 3 に示す。

このシステムでは自動車排ガス分析装置の分析結果このシステムでは自動車排ガス分析装置の分析結果をデータベース化してサーバに保存し、データサーバを中心に複数の計測ラボをネットワークで結んでいる。このように、分析計単体、分析ユニット、分析装置、排ガス試験ラボと各段階を階層的にネットワーク化することにより、自動車排気ガス試験が実験計画の立案から、運転、報告書作成まで全てを管理できる総合計測システムが構築できる。

(3)金属分析装置 EMIA-8000 シリーズ

金属分析装置 EMIA-8000 シリーズの計測ネットワークシステムを図 4 に示す。

本装置は、モジュール化と装置内のネットワーク化を実現した製品で、5つのモジュールとそれらを統合するマイクロプロセッサ及び GUI、周辺機器とのインターフェースを担う PC-AT 互換機から構成される。モジュール間の通信は ARCNet を装置内のユニット間通信に使用している。さらに、上位のシステムとの通信機能は RS232C を備えている。これによる配線コストの低減、システム構成の配置のフレキシビリティ、保守性の向上などのメリットが得られる。

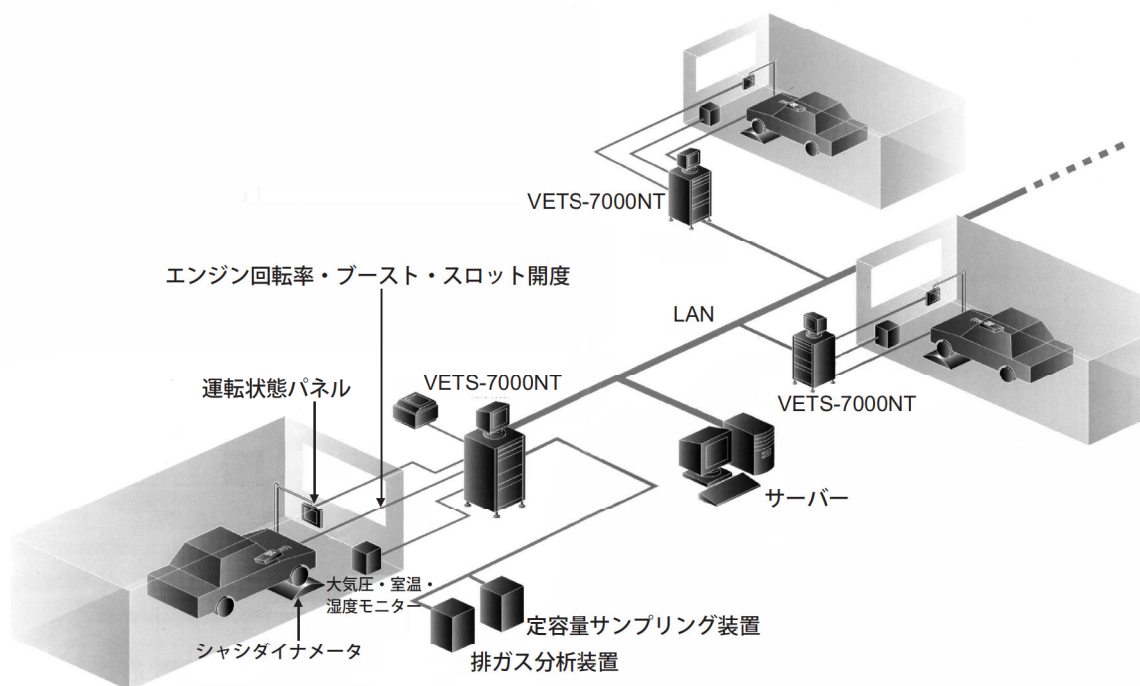


図 3 自動車排気ガス試験装置 VETS-7000NT の計測ネットワークシステム
Instrumentation network of Vehicle Emission Test System VETS-7000NT

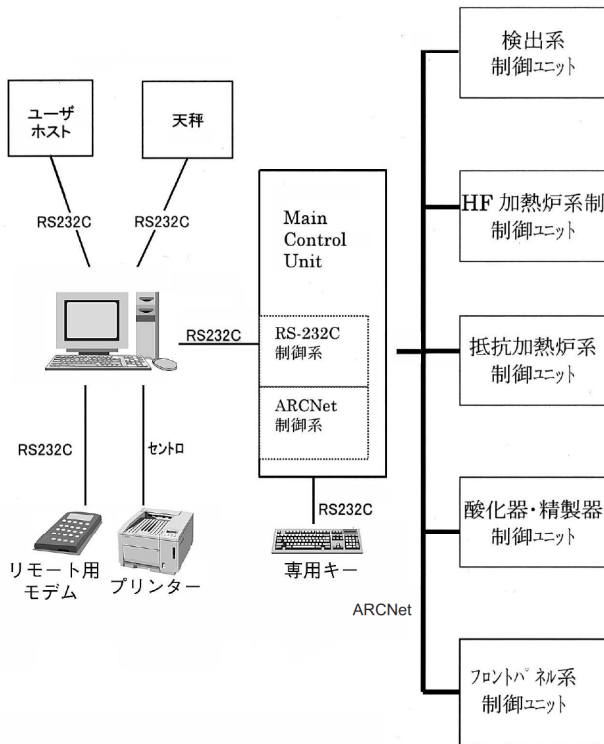


図4 金属分析装置 EMIA-8000 シリーズの計測ネットワークシステム
Data communication network of Carbon /Sulfur analyzer

3.2 リモートメンテナンスへのアプローチ

近年、遠隔地にあるPCをいかにも手元にあるかのごとく操作し、ファイルを相互にやり取りすることは技術的には比較的簡単に出来るようになった。しかし、単にPC間でのプログラムの更新や、ソフトバグの修正のためだけでは分析システムの構築においては価値の低いものといわざるをえない。

当社では現在、分析装置の状態を定期的にモニタし、種々のデータを解析することによって保守修理の必要をチェックし、お客様の妨げにならない最適なタイミングで保守サービスを行うためのシステムを試行中である。ネットワーク技術が物理的な距離の隔たりを圧縮し、時間的な迅速性を高めることは、顧客側でも、我々ベンダー側にとってもメリットは極めて大きい。

しかしながら、リモートメンテナンスシステムの構築は、データのセキュリティに対するお客様とベンダー相互の信頼関係があってはじめて可能で、今後お客様に理解いただくためにはメーカー側として継続的な努力が必要である。一方、インターネットを使った通信ネットワークシステムの構築がリモートメンテナンスのコストを考慮する上で必要となり、そのためには、分析システムにJavaプログラムを利用できるような環境が必要となる。

4. インターネットの活用

お客様と通信をする場合には、世界の情報技術の先端動向と常にマッチしていなければならない。当社は、インターネットを介してホームページ(愛称：GAIAPRESS, <http://www.horiba.co.jp>)を運用して、様々な方法でお客様への情報提供や情報交流を推進している。GAIAPRESSでは、環境問題、2000年問題等の情報提供、酸性雨測定ネットワーク(HONEST)の開設、更には、お客様との製品や分析ノウハウ交流のためのフォーラム"ABC"などを開設している。ここでは、お客様が取得されたデータを基に、インターネットを通じて自動車排ガス分析データベースの検索・同定など、双方向の分析データサービスを試みている(<http://mexa.horiba.co.jp>)。最適な分析技術をお客様と我々メーカーとが協力して作り上げて行く新たなアプローチとして今後の発展を期待している。

また、昨今いろいろところで試行されはじめている電子商取引も近い将来実現される見込みである。製品の購入から、消耗品、予備部品購入などは当然取り入れなければならない。

5. むすび

企業を取り巻く環境はますますグローバル化している。今後、お客様と我々分析機器メーカーとの間の交信にインターネットを利用するケースが確実に、急激に増えていくだろう。当社は、この世界的な大きな変化に積極的に呼応し、最新の情報技術を常に切磋琢磨し、お客様における分析業務の目的達成をお手伝いし、満足感・安心感をお届けすることを切に希望している。そのためのキーワードがネットワーク化である。



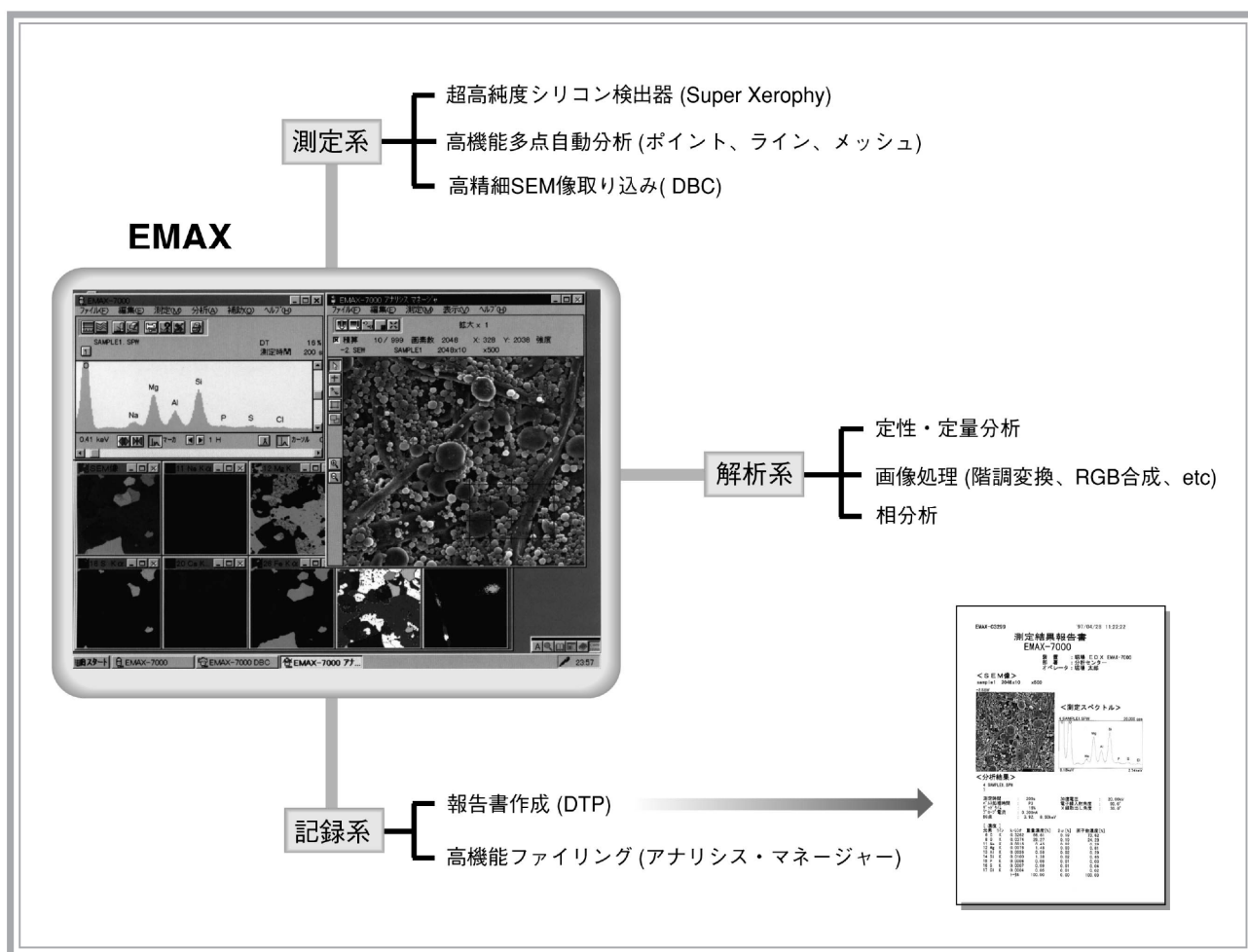
酒井俊英
Toshihide SAKAI

ソフト開発部
部長

Feature Article
特集論文

最新のエネルギー分散形X線マイクロアナライザとコンピュータ
The Latest Energy Dispersive X-ray Microanalyzer and Computers

坂東 篤 万木利和



要旨

近年コンピュータは、分析装置の操作やデータ解析を行なう上で欠く事の出来ないものになっている。本稿では、当社のエネルギー分散形X線マイクロアナライザ“EMAXシリーズ”とコンピュータの関わりを紹介し、コンピュータにより実現されたより視覚的で定量的な測定データの解析例を示す。また、最新のコンピュータによる優れたユーザーインターフェースや、分析担当者の作業効率を高めるための最新機能“アナリシスマネージャ”について紹介する。

Abstract

In recent years, computers have become indispensable to operate and analyze results from analysis equipment. This article will introduce the relationship between Horiba's EMAX series energy dispersive x-ray microanalyzers and computers, describing examples of how computers have improved visibility and quantity of results. You will also see how computers have enabled better user interfaces and improved the efficiency of those analyzing with our analysis manager's latest functions.

1. EMAXの基本構成

EMAXは、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)や透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:TEM)と組み合わせて元素分析を行うエネルギー分散形X線マイクロアナライザ(Energy dispersive Microanalyzer of X-ray)と呼ばれる分析装置である。

電子顕微鏡は、試料に電子線を照射し、試料から得られる二次電子、反射電子、透過電子などの情報を基に主に試料表面の微小領域の形状観察を行う。この時、試料からはX線も同時に発生する。放出されるX線には、試料に含まれる元素固有のエネルギー(波長)を持つ特性X線が含まれる。EMAXは、この特性X線を検出することにより元素分析を行う。

X線を検出する手法には、エネルギー分散形(Energy Dispersive X-ray spectroscopy:EDX)と波長分散形(Wave length Dispersive X-ray spectroscopy:WDX)がある。WDXは、X線の回折を利用して選択的に特定波長のX線を取り出して測定する方法である。一方、EDXは、半導体検出器によって全エネルギーのX線を同時に測定する方法である。EDXはWDXに比べて、分解能では劣るものの多元素を同時に分析が可能で、操作が簡単であるという特徴を持っている。

EMAXの基本的な機器構成を図1に示す。EMAXは検出器・分析部・データ解析部の3つの部分からなり、データ解析部にコンピュータが使われている。

2. EMAXの発展とコンピュータ

当社は、1982年に定量分析を行なうことのできるEMAX-2200を開発した。定量値は、試料中の各々の元素から発生する特性X線強度が濃度にほぼ比例することから求められる。しかし実際は、特性X線強度と濃度の関係は単純な比例関係でなく、複雑な補正計算を行う必要がある。このため、EMAX-2200にはスペクトルの表示や定性分析などを行なうためのマイクロコンピュータに加えて、定量計算用にミニコンピュータ(DEC社製:PDP-11)を搭載していた。また、ミニコンピュータのフロッピーディスクなどの補助記憶装置を利用することで測定データの保存も可能となった。

1985年には電子顕微鏡画像や元素分布像を取り込むDBC(Digital Beam Control)機能を実現したEMAX-3000を開発した。この装置で取り扱う画像データのデータ量は、それまでのスペクトルデータに比べて20倍以上と非常に大きくなり、データ解析を行なうためにコンピュータの重要性がさらに増加した。

1989年に開発したEMAX-2700では、データ解析部にミニコンピュータに代えてパーソナルコンピュータ(日本電気製:PC-9800シリーズ)を採用した。この時期のパーソナルコンピュータは、日本語環境に加えてグラフィック機能も充実してきたこともあり、日本語メニュー、マウス操作によるGUI(Graphic User Interface)を導入することができ、操作性が大幅に向上した。

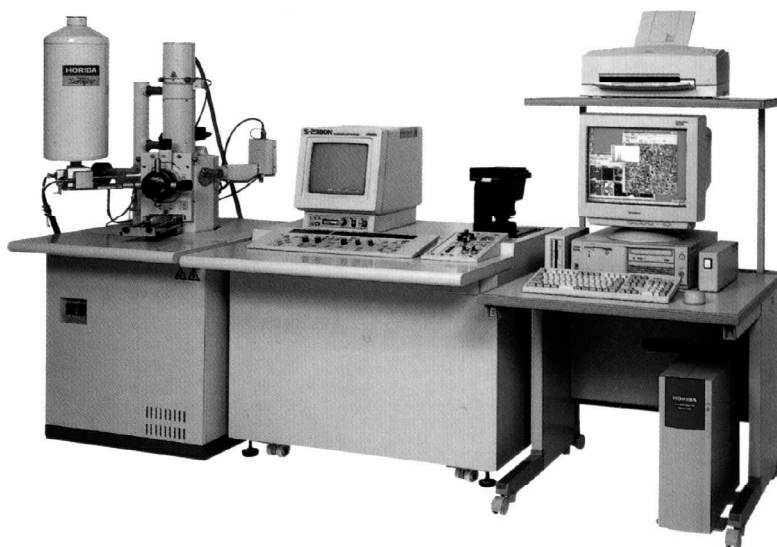


図1 エネルギー分散形X線マイクロアナライザ EMAX-7000シリーズ
The model EMAX-7000 series energy dispersive X-ray analyzer
(日立製作所製 走査型電子顕微鏡 S-2380 と組合せ)

1993年には、元素分布像から組成分布の解析を行なうための相分析機能を持つEMAX-5770XRを開発した。相分析機能は、最大31元素分もの元素分布像を用いた画像処理を行なう必要があるため、パーソナルコンピュータに加えて独自のDSP(Digital Signal Processor: DSP)が分析部に搭載している。

1997年、Microsoft®Windows™の普及に伴ないMicrosoft®Windows™上で動作するEMAX-7000を開発した。これにより、操作が他のWindows環境のソフトウェアと共通になり操作性がさらに向上した。機能面では、測定結果の解析のみではなく、報告書作成や、表計算やワープロなどの市販ソフトウェアもEMAXのパーソナルコンピュータ上で利用できるようになった。

以下に、コンピュータを利用して可能となったのEMAXの代表的な機能について具体例を交えながら紹介する。

2.1 元素分布像データの処理

近年、EDXにおいてDBCによる元素分布像の取り込みは必須の機能となってきた。EMAXにおいても出荷される装置の大半が元素分布像の取り込み機能付きである。元素分布像とは着目している元素がどの様に分布しているかを示す画像のことで、画像の濃淡により元素の分布を視覚的に知ることができる。EMAXの場合、多元素を同時に分析できるEDXの特長を生かし、一度の測定で最大31元素分の元素分布像の同時取り込みを実現している。

図2に元素分布像の一例を示す。図2はドロマイト

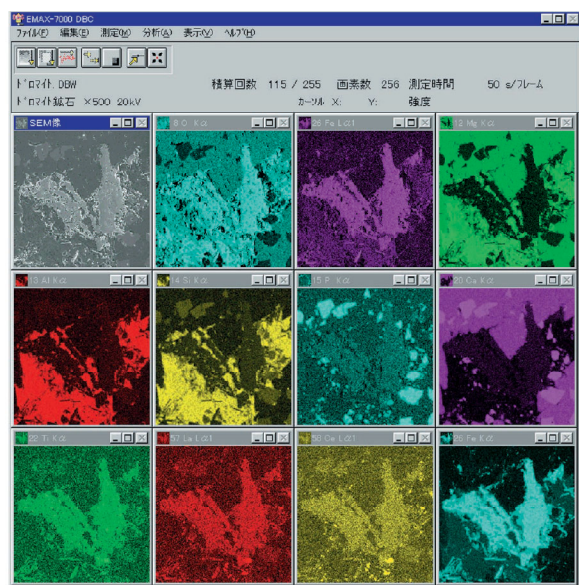


図2 DBC分析例

DBC analysis of dolomite

(試料：ドロマイト鉍石 倍率：500倍)

鉍石をDBCにより分析した例である。この分析例を見てもわかるように、画像で表示するとスペクトルや定量値などの数字だけのデータに比べ視覚的にわかりやすく、説得力の高いデータが得られる。また、点分析ではわかりにくい局所的な元素の偏析なども観察できる。

先に述べたとおり、元素分布像は試料中の元素分布を調べるのに非常に有効である。しかし、31元素分ものデータを同時に取り込むことができるため元素分布像の数が増えると、それらの解析は非常に手間のかかる作業になる。そこでEMAXには元素分布像の解析を行なうためいくつかの画像処理機能が用意されている。本稿では、その中からRGB合成、相分析機能について紹介する。

図3にRGB合成の結果を示す。試料はタングステン

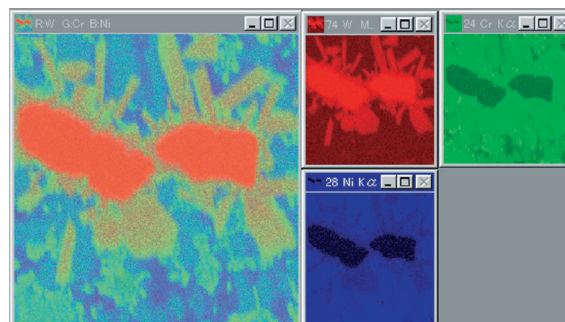


図3 RGB合成例

RGB analysis of tungsten alloy

(試料：タングステン合金 倍率：1000倍)

合金である。RGB合成像は三つの元素の元素分布をそれぞれ赤、緑、青の三つの色に割り当て1枚に合成した画像である。図3の場合、Wを赤、Crを緑、Niを青に割り当てて合成した。3元素分の情報を1枚の画像にまとめる事により、それぞれの元素が分布している場所が明確に判るようになる。

RGB合成像では、最大で3元素までの元素分布を用いた組成の違いしか表現できないが、相分析を用いると、更に多くの元素の情報を基にした組成の違いを表現する事ができる。相分析は、主成分分析と呼ばれる統計的手法を用いて、取り込んだ全ての元素分布の特徴を1枚の主成分散布図に集約して、組成の同じ場所を抽出する機能である。図4に相分析の例を示す。試料は図3と同じタングステン合金である。相分析を行なうとRGB合成では判らなかった炭素(C)の領域(紫色の部分)もあることを知ることができる。

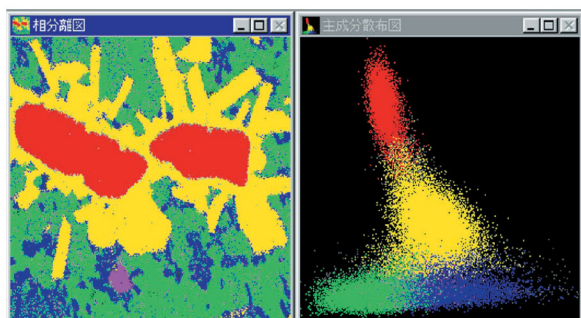


図4 相分析例
Phase analysis of tungsten alloy
(試料：タングステン合金 倍率：1000倍)

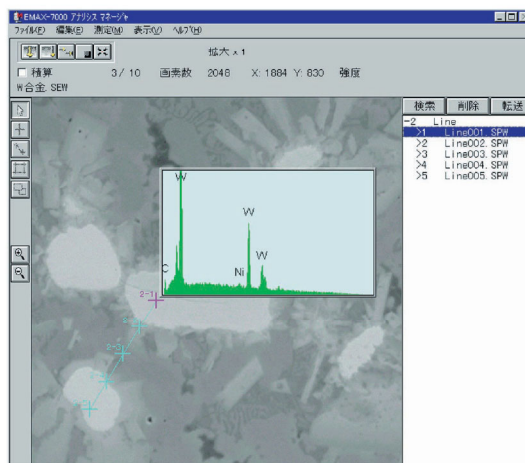


図5 アナリスマネージャ分析例
Analysis manager of tungsten alloy
(試料：タングステン合金 倍率：800倍)

3. 簡単な操作とデータのファイリング

Microsoft®Windows™環境は、非常にビジュアルな操作環境である。最新のEMAX-7000には、その特徴を生かすため、EDXの画面上で分析位置の指定やデータのファイリングが行なえるアナリスマネージャ機能が搭載されている。アナリスマネージャを使うと、EMAXに取り込んだ電子顕微鏡画像上で元素分析したい部位をクリックするだけで、そのポイントに電子線が照射されX線分析が開始できる。また、取り込まれたデータは、電子顕微鏡画像、測定位置、分析条件などと共にディスクに保存（ファイリング）される。図5にアナリスマネージャでの分析結果の一例を示す。

この例では電子顕微鏡画像上に測定したポイントと測定したデータを簡易表示している。従来、EDXで測定されたデータは、①電子顕微鏡画像②分析部位と測定条件 ③定量分析結果 ④測定スペクトルが別々に保存されていたため、分析者が対応づけてデータの整理を行なう必要があった。とくに②～④のデータは相互に関連しており、分析者にとってデータの整理は、時間がかかる負荷の大きい作業であった。アナリスマネージャでは、①～④の情報は1つのファイルとして管理できるため、分析者がデータの対応をとる必要がなくなり、データの取り扱いや整理が容易になった。

4. 報告書作成の支援

EMAXで取り込まれるデータは、スペクトル、定性分析結果、定量分析結果、電子顕微鏡画像、元素分布像など多岐にわたる。従来、分析結果を報告書の形にまとめる場合は、これらのデータを人の手で様々な形に加工する必要があった。しかし、最新の機種ではEMAXのソフトウェア上で報告書の形にまとめることができる。この機能を使うと、スペクトル、定性分析の結果、定量分析の結果、電子顕微鏡画像、元素分布像などのレイアウトを決めて報告書を作成できる。また、分析結果に対するコメントや詳しい分析条件などを書き込むこともできる。しかも作成した報告書のレイアウトには、入力したコメントも同時に保存される。即ち、独自の定型フォーマットを作成しておき、データ測定後、そのフォーマットを呼び出し印刷することで報告書が作成できるようにしてある。図6に報告書の作成例を示す。

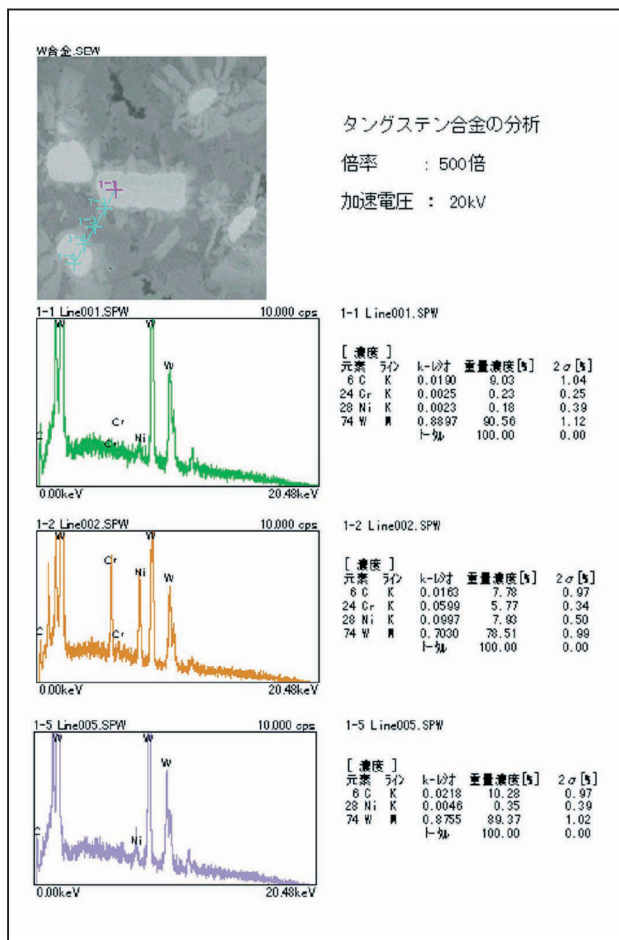


図6 報告書例
 Typical reporting format

5. まとめ

初期のEMAXは、コンピュータを複雑な定量計算を行なうために導入し、測定したデータを保存することを可能にした。最新の機種ではコンピュータは単なるデータ処理のためだけではなく、Windowsにより提供されるGUI環境を用いて高い操作性を実現するためのツールとしても利用している。

近年、インターネットや社内LANなどを介したコンピュータネットワークにより、データ・報告書の共有化や、分析ノウハウの蓄積を目的としたデータの共通化が進んでいる。これら情報インフラの発展は、我々分析機器メーカーからの分析ノウハウの提供や迅速なメンテナンスに対応するための足掛かりになると考えられる。

一方、EDXや電子顕微鏡がコンピュータを使った自動調整や自動測定が可能になり、広い観察範囲(数cm)から微小な異物(数 μ m)を探しだしたり、非常にたくさんの異物、領域を迅速に分析することが容易になっている。今後は、ますます大量のデータを検索したり処理する技術が必要になってくる。EDXは、誰にでも使えるよう操作性を高め、ビジュアルな報告書作成機能を持たせることにより、分析担当者の作業効率をより高めることが求められている。

今後もコンピュータ技術は非常に早い速度で進歩していくものと考えられる。新しい分析装置を開発する上においても、最新のコンピュータ技術をどのように取り込んでいくかという点が重要なポイントの一つになる。我々分析機器メーカーは、分析者にとって何が重要であるかを十分把握した上で、最新のコンピュータ技術を分析装置の機能向上に活用していきたいと考えている。



坂東 篤
 Atsushi BANDO
 分析センター
 ジョブリーダー



万木利和
 Toshikazu YURUGI
 科学計測開発部
 素材分析チーム
 ジョブリーダー

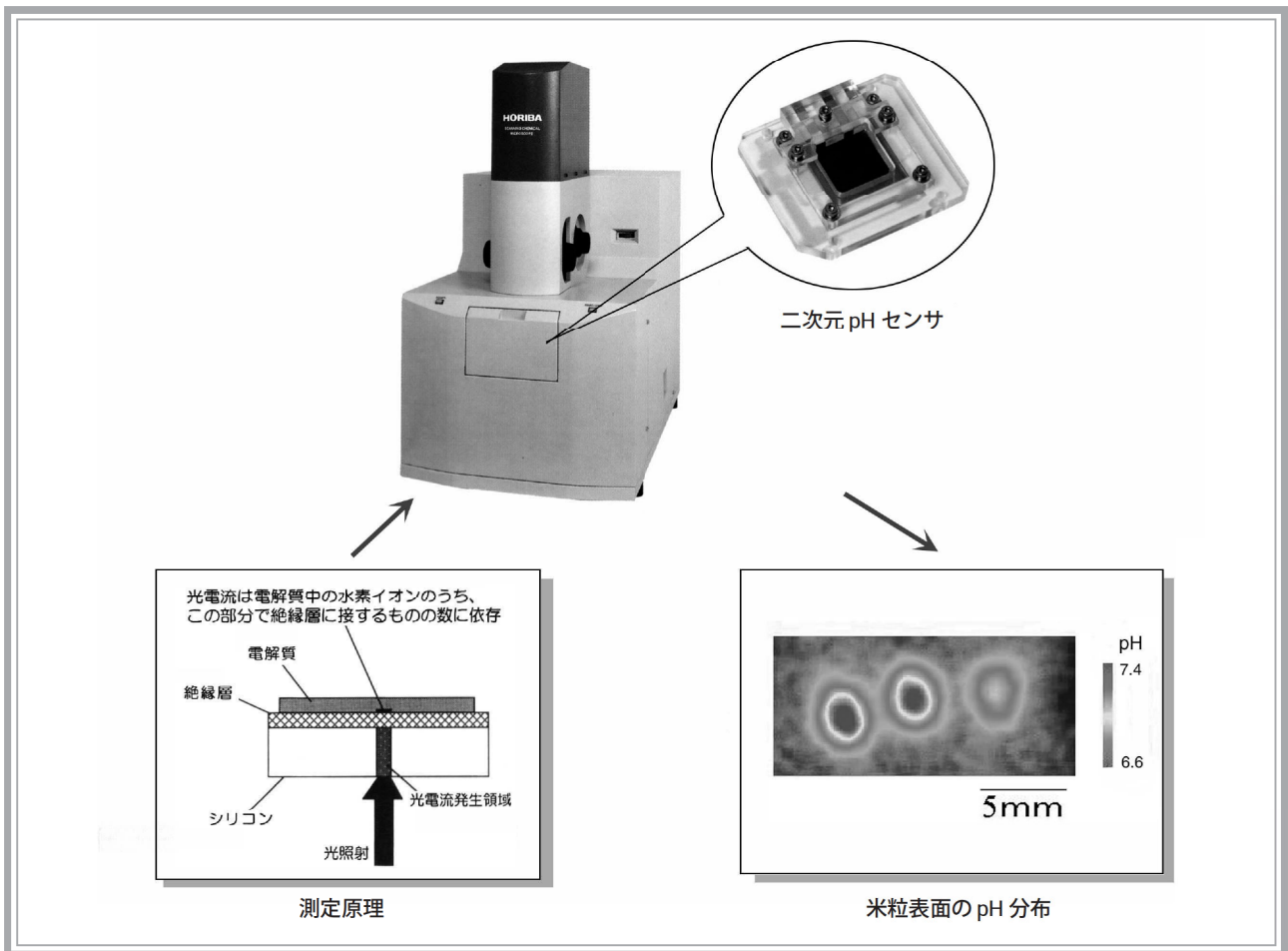
微小領域の化学量のイメージング 光走査型化学顕微鏡

--- イメージングにより広がる分析情報 ---

*Imaging of minuscule amounts of chemicals,
Scanning Chemical Microscope*

--- Increasing analysis information through imaging ---

野村 聡



要旨

半導体を利用した平面型のセンサを用いて、微小な複数の測定点での pH 値を独立して測定し、pH 画像として表示することができる光走査型化学顕微鏡を紹介する。この顕微鏡は pH 測定技術に微小部分分析の概念と、イメージング (画像化) の概念を導入したもので、化学量のイメージング技術として、これまで得られなかった情報を得ることができる技術である。本顕微鏡の測定原理や装置構成を解説するとともに、この顕微鏡によって行なった化学量イメージングの例を紹介する。

Abstract

We have developed a Scanning Chemical Microscope for observing microscopic pH distribution. This microscope employs a two-dimensional pH sensor based on an electrochemical-semiconductor principle, which functions as an array of sensing parts. Each pH value is measured, converted, and then displayed as a pH image. Chemical imaging using this new microscope is expected to contribute to various fields of research. Some examples of imaging are introduced together with a set-up of the instrument.

1. はじめに

光学顕微鏡に始まり、電子顕微鏡、プローブ顕微鏡に至る顕微鏡技術の進歩は、分子や原子のレベルまで微小な領域の形状や構造などを観察することを可能とした。一方で、形状や構造といった物理量の観察が満足されると、観察した領域の元素分布や組成などの化学量を知りたいという要求が生じ、種々の微小部分分析技術が開発されている¹⁾。さらに、複数点での測定結果を位置情報と併せて表示することで分析結果をイメージング（画像化）しようとする試みも行われている。例えば、生物学の分野では、細胞内のカルシウムの分布をイメージングする技術が、生体機能の解明に貢献している²⁾。このような化学量のイメージング技術は、形状観察のみでは得られない情報をわかりやすく、説得力のあるデータとして表示することができ、今後の大きな発展の可能性を秘めている。

当社は、創業以来培ってきた pH 測定技術に、微小部分分析とイメージングによる新たな化学分析の概念を導入することを試みている。そして、半導体を利用した平面型のセンサを用いて、微小領域の pH を複数点で独立して測定し、得られた pH 値を位置座標に対応させてグレースケールや擬似カラーに変換して化学画像として表示する光走査型化学顕微鏡を実用化した。従来、pH 測定は均一な溶液状のサンプルを対象とするものであったが、本稿で紹介する光走査型化学顕微鏡の開発により、pH 測定技術のみならず、化学イメージングと言う計測分野をさらに発展させることが期待できる。本顕微鏡の測定原理や装置構成を解説するとともに、この顕微鏡によって行った化学イメージングの例を紹介する。

2. 光走査型化学顕微鏡

2.1 動作原理

光走査型化学顕微鏡の装置構成を図 1 に示す。本顕微鏡では、平面型の半導体 pH センサを複数の独立したアレイセンサとして機能させ、溶液の pH 値に依存する信号を各測定点で検出する。各測定点の信号強度を位置に対応させて並べるとともに、これらの値をカラースケールに変換し pH の分布を画像として表示する。複数点での測定が可能であるため、溶液中に pH の不均質な偏りが生じている場合には、その分布を観察できる。

平面型 pH センサは、1988 年に Hafeman らによって報告された LAPS (Light Addressable Potentiometric

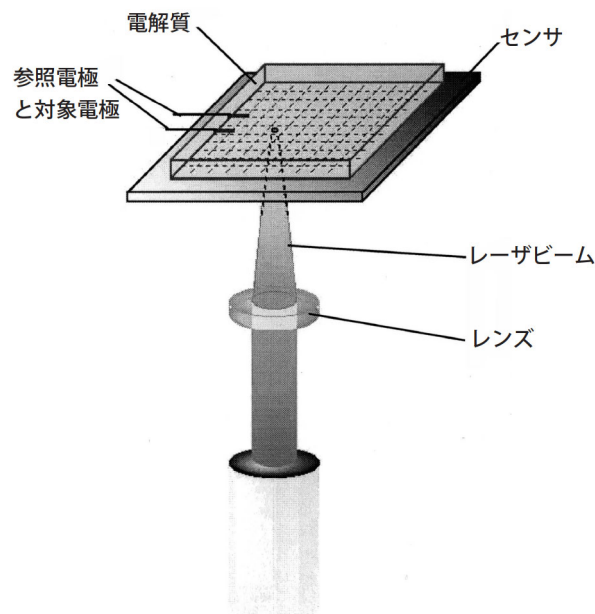


図 1 光走査型化学顕微鏡の構成

Set-up of the scanning chemical microscope

Sensor)³⁾と呼ばれる新規のポテンシオメトリックセンサを用いる。LAPSは絶縁体(SiO₂/Si₃N₄)/半導体(Si) からの構造で、Si₃N₄ 面上に測定対象の電解質を載せ、Si₃N₄ 面と電解質の接触面で pH 測定を行う。このセンサを動作させるためには、シリコンと電解質間にバイアス電圧を印加した状態でシリコン面に光照射を行う。この時シリコン内に発生する光電流の特性は、Si₃N₄ 面で接する電解質中の pH に依存して定量的に変動することから pH の測定が可能となる。ところでこの光電流は、光を照射された部分のみで発生するため、光照射のスポットを小さく絞れば、照射点での pH のみを反映した信号を得ることができる。この照射スポットを走査すれば、1 個の平面センサを複数の pH の測定点に分割しアレイセンサとして機能させることができる^{4,5)}。

2.2 装置構成

本顕微鏡の装置本体は、顕微鏡筐体にレーザー光源と XY ステージを取り付け、ステージに LAPS（以下センサと呼ぶ）を装着できるような構造をとる。レーザー光は個々の測定点を微小にするために対物レンズで集光されて、センサ下部に照射される。センサをステージに載せて走査しながらレーザー光の変調周波数と同期させて光電流を測定すると、複数点での光電流が順に検出できる。

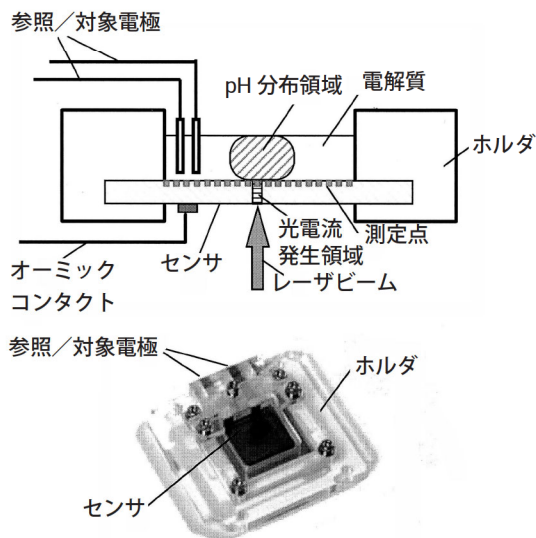


図2 光走査型化学顕微鏡で用いる二次元pH センサ
Sensor part for scanning chemical microscope
センサーは各々の測定点 (■) に分割されたのと等価な機能を果たす。

センサ部分を図2に示す。センサとホルダがそれぞれ、pHが測定される電解質溶液槽の底面と壁を形成するような構造をとる。センサの測定面サイズは2.5cm四方で、この範囲内であれば任意の四角形の領域を設定し、100 μm 以上の任意の間隔で複数点測定できる。センサを動作させるためのバイアス電位は、センサ裏面と電解質溶液に挿入された銀/塩化銀の参照電極の間に、装置本体のポテンショスタットで印加される。光照射で発生した光電流は、白金対極とオーミックコンタクトによって検出される。

光電流値のpH値への変換は、pH既知の複数の溶液での光電流測定から、1pH当たりの信号値の変化量を算出し、その変化量を用いて行われる。

2.3 分析能力

本装置の性能として、pH分解能として0.1pH、また、位置分解能としては100 μm が達成されている。さらに、6.4 mm \times 6.4 mmの領域を100 μm の分解能で測定するのに要する時間は約30 sである。なお、特定ライン上のpH分布のみを1次元像を得る場合には、1cm/s程度での測定が可能である。⁶⁾

3. 光走査型化学顕微鏡の応用例

3.1 pH分布が形成される現象の解析

電解質中に種々の化学反応によってpH分布が形成される簡単な実験を行い、その時形成されたpH分布を光走査型化学顕微鏡にて観察した例を紹介する。

3.1.1 酸溶液によって形成されたpH分布の観察

3.0%の寒天と0.1Mの塩化カリウム溶液からなる厚さ2mmの寒天ゲルの層(以下ゲル層と表記)をセンサ上に形成し、0.1Mの塩酸10 μl をゲル層上部に滴下した(図3a)。また、同様の実験として、直径0.4mmガラスビーズをセンサホルダに充填し、0.1Mの塩化カリウム1mlを満たした状態で、1Mの乳酸溶液30 μl を滴下した(図3b)。酸溶液滴下後、センサ上の複数点にて3分間隔で測定を行い、その結果を画像化して表示した(図4)。

いずれの場合もpHが低下した領域(酸性化領域)が、時間とともに拡散する様子が観察できた。寒天フィルムの場合には、この領域は円形であり拡散方向も均等であった。一方、ガラスビーズ層の場合は形状が崩れており、広がり方も当局的でない。ここで観察したpH分布は、寒天層やビーズ層の最下面でのものであるが、その観察によって寒天がマトリクスとしては均質であるのに対して、ビーズ層ではマトリクスとしての性質が寒天と異なるため、酸溶液の拡散に違いが出たということを示唆している。このような違いを観察できたことが、イメージングの大きな特徴であるといえる。類似の応用例として酸滴のかわりに、カ

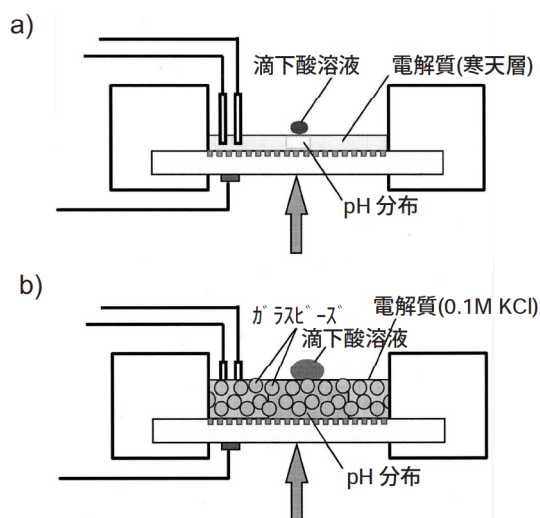


図3 酸溶液によって形成されたpH分布の観察

Imaging of pH distribution formed on the agar film by the addition of an acid solution

電解質: a) 寒天ゲル層
b) ガラスビーズ分散層

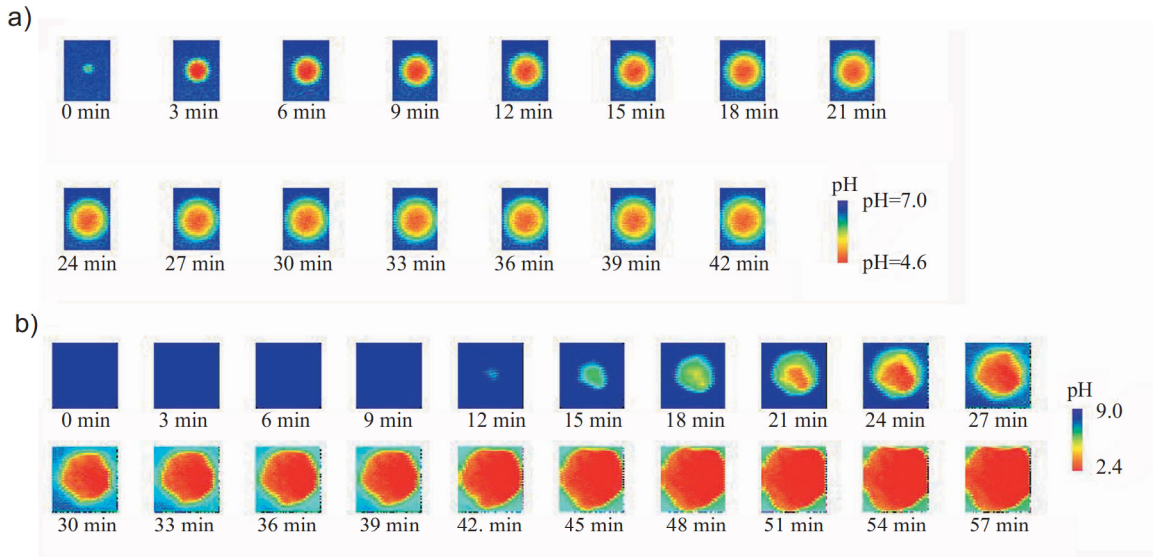


図4 酸溶液によって形成された pH 分布

pH distributions formed on the agar film by the addition of an acid solution

a) 塩酸溶液の寒天ゲル層透過によって形成された pH 分布

測定領域：19.2mm × 14.0mm，測定点数：48 点 × 45 点

b) 乳酸溶液のビーズ充填層透過によって形成された pH 分布

測定領域：20.0mm × 20.0mm，測定点数：50 点 × 50 点

(測定・実験データ提供：東北大学大学院工学研究科 千田教授，井上助教授，楊氏)

チオン交換樹脂一粒を寒天層の上に設置する，微生物コロニーを培養する，あるいは寒天層に挿入した白金電極により電気分解を行い，形成された pH 分布を観察して，イオン交換樹脂のイオン交換反応や交換容量の解析^{6,7}，微生物コロニーの代謝状態の評価⁸，電気分解過程の解析⁹等を行った例がある。

3.1.2 金属腐食現象の解析

1.5%の寒天と生理食塩水からなる厚さ1mmのゲル層をセンサ上に形成し，この上に縦 10mm × 横 5mm × 厚さ 2mm の磁性ステンレス (19Cr-2Mo) と非磁性ステンレス (16Cr-13Ni-2Mo) を接合させたサンプルを載せた。その結果ゲル中に金属の接合面の形状に準じた酸性化領域とアルカリ化領域が形成され，その分布が変化する様子が観察できた。(図 5)

1.5%の寒天と 0.1M の塩化カリウムからなる厚さ 1mm のゲル層をセンサ上に形成し，その上に，半分が銅をめっきされた長さ 1mm の鉄くぎ 2 本を設置した。くぎサンプルは，一方は頭の部分に，また，もう一方は先端部分に銅がメッキされたものを用いた。塩化アンモニウム銅(II)二水和物の溶液にくぎを浸してメッキした¹⁰。

くぎは頭の部分と先端の 2 点でゲルに接触するように設置したが，接触部分に pH 分布が形成され，時間とともに変化する過程が観察された。(図 6)

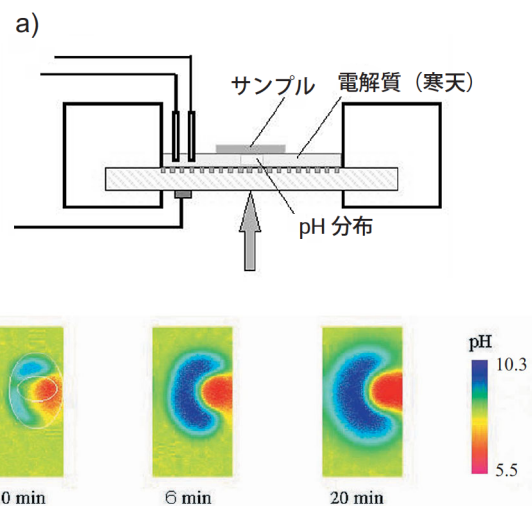


図5 pH 分布画像を用いた異種金属の接合部の評価

Evaluation of metal sample
(ferromagnetic stainless steel)

a) 実験系：センサ部の構成は図2と同じ。

電解質は 0.9% 塩化ナトリウム溶液をゲル化。

b) 得られた pH 分布

測定領域：15.0mm × 7.5mm，測定点数：150 点 × 75 点

白丸はサンプル設置場所を示す。

(サンプル提供：愛知学院大学 歯科理工学教室 伴先生)

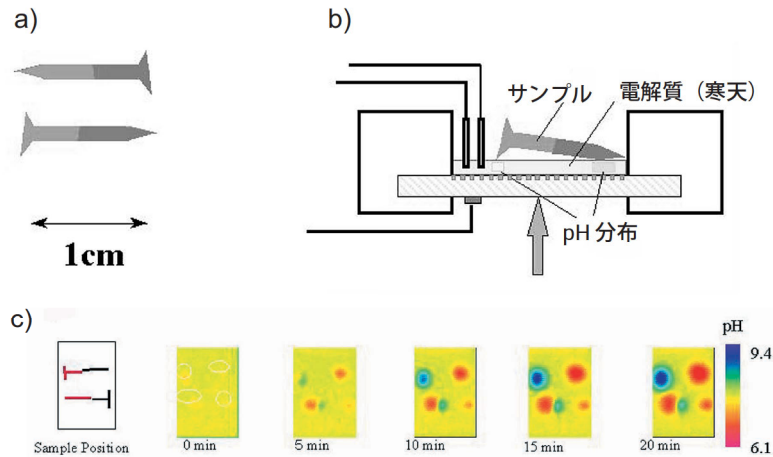


図6 pH分布画像を用いためっき層の評価

Evaluation of metal coating using pH imaging

a) サンプル：銅がコーティングされた鉄くぎ

b) 実験系：センサ部の構成は図2と同じ。

電解質は0.1M塩化カリウム溶液をゲル化。

c) 得られたpH分布

測定領域：15.0mm × 10.0mm

測定点数：150点 × 100点

白丸はサンプルがゲルに接触した場所を示す。

これらの実験で得られた結果は、金属が溶液に接した時に生じる腐食反応を経時的にかつ、ビジュアルに捕らえたもので、金属の局部を観察する手段として、化学イメージングの利点を示すものである。

3.2 固体表面の分析—米粒の鮮度評価

上述の化学反応の解析ツールとしての展開と平行して、我々は本顕微鏡の固体表面分析技術としての可能性の検討をこころみている。

例えば、ゲル層をセンサ上に置き、この層の上に収穫年度の異なる米粒を置くことによって形成されたpH分布を図7に示す。米粒表面の酸性物質の量が粒

の鮮度に依存することが知られているが⁽¹¹⁾、光走査型化学顕微鏡を用いたこの実験では米粒の鮮度に応じたpH分布の形成が確認できた。

この実験で可視化したものは、あくまでもゲル中の酸性化領域であるが、得られた情報は米粒の表面状態を強く反映している。我々は、米粒のほかにも、セラミクス、布、フィルムなど種々の固体サンプルについて本顕微鏡でpH分布を可視化し表面状態と密接な関係があることを確認している。このことから、本顕微鏡が種々の固体表面の評価に適用できる高い可能性を秘めているということが出来る。

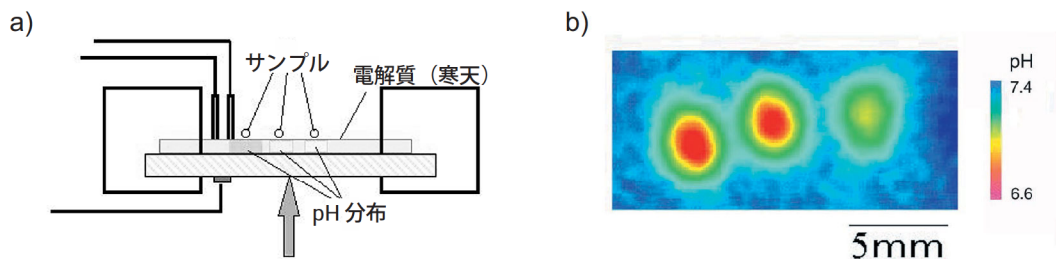


図7 pH分布画像を用いた米粒の新鮮度評価

Evaluation of rice grains using pH imaging

a) 実験系：センサ部の構成は図2と同じ。

電解質は0.1M塩化カリウム溶液をゲル化。

b) 得られたpH分布

測定領域：7.1mm × 16.8mm, 測定点数：71点 × 168点

(サンプル提供：京都女子大学 八田助教授)

4. おわりに

以上, 光走査型化学顕微鏡と本顕微鏡を用いた化学イメージングの例を紹介した。化学反応を起こしてその結果を観察した実験からは, 他の技術では容易に観察できない現象を, 説得力のある一連の化学画像として示すことができた。また, 米粒など身近な固体サンプルへの適用も可能であることを確認できた。

本顕微鏡は, 数値データだけでは理解しにくい化学的情報を説得力ある画像として表現することにより, これまで得られなかった新たな知見を引き出せることが期待される。今後も本顕微鏡の新たなアプリケーション開拓を行って化学イメージングのニーズ拡大と, より効果的な化学イメージング技術の開発に取り組んでいきたい。

参考文献

- 1) 蛋白質・核酸・酵素, 1997年5月増刊 見る技術: 分子・細胞のバイオイメージング(1987)
- 2) 宮川厚夫 バイオマニュアルズ, 蛋白質・核酸分子の in situ 同定法, pp189-199, 羊土社 1994
- 3) Hafeman, D. G., Parce, W. J., and McConnell, H. M.: Science 240,1182-5 (1988)
- 4) Nokao, M., T. Yoshinobu, T. and Iwasaki, H.: Sensor and Actuators, B20,119 (1994)
- 5) Nokao, M., Inoue, S., T. Yoshinobu, T. and Iwasaki, H.: Sensor and Actuators, B34, 234 (1996)
- 6) Nomura, S., Nakao, M., Nakanishi, T., Takamatsu, S. and Tomita, K., Anal. Chem., 69, 977-981 (1997)
- 7) 野村 聡, 中尾 基, 高松修司, 中西剛, 富田勝彦, 岩崎裕, 吉信達夫, 分析化学 47, 369-373(1998)
- 8) Yoshinobu, T., Iwasaki, H., Nomura, S., Nakao, M., Nakanishi, T., Takamatsu, S. and Tomita, K., Bioimages, 5, 143-147(1997).
- 9) Yoshinobu, T., Iwasaki, H., Nomura, S., Nakao, M., Nakanishi, T., Takamatsu, S. and Tomita, K., Jpn. J. Appl. Phys., 37, L353-355 (1998)
- 10) Trethewey, K. R. and Chamberlain J., Corrosion for Science and Engineering, Loughman, 1995, England.
- 11) 食品鑑別・検査法ハンドブック, 食品鑑別・検査法研究会編集, (株)建帛社



野村 聡

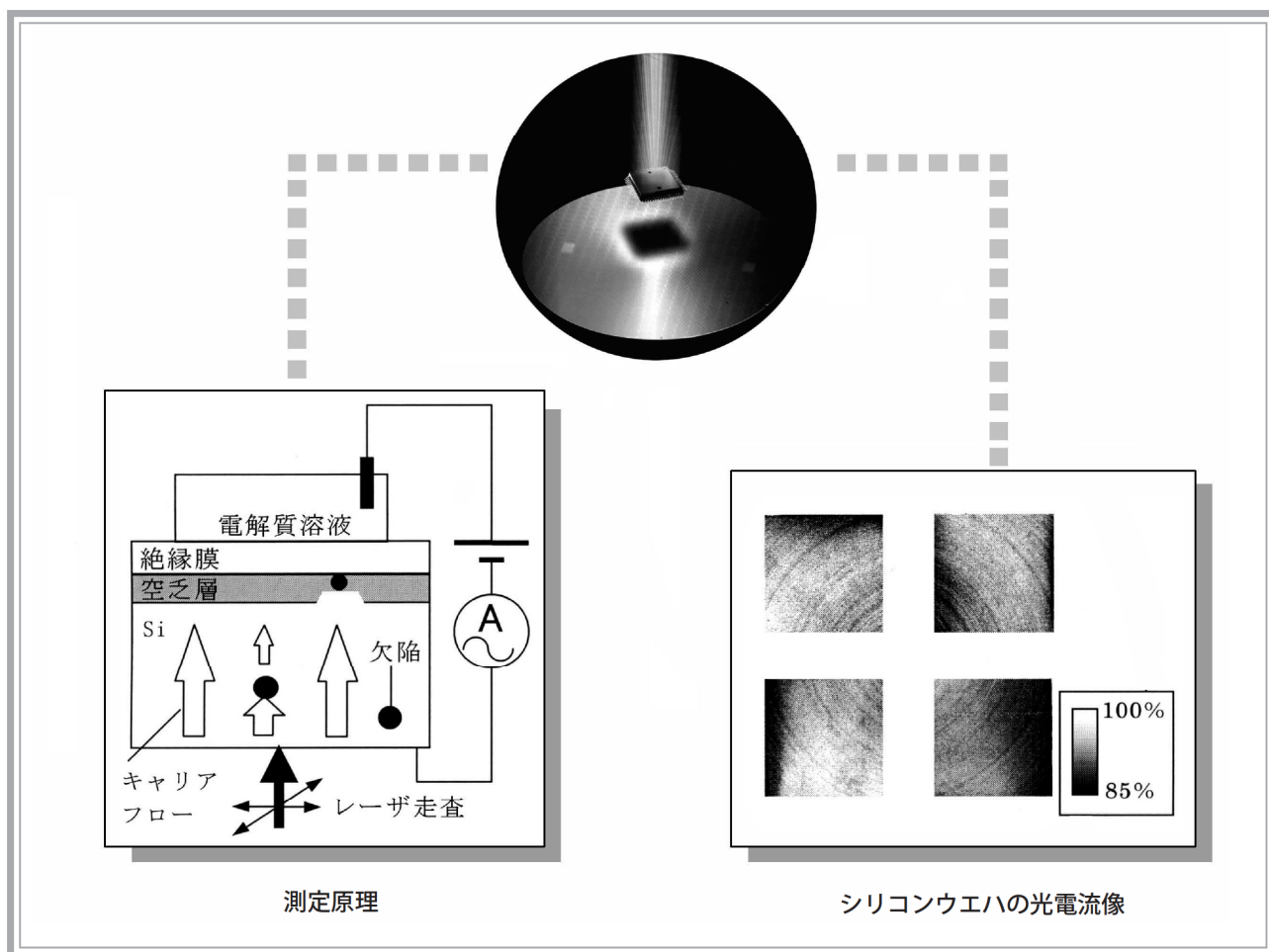
Satoshi NOMURA

基礎技術開発部
ケミカルセンサープロジェクト
チームリーダー

シリコンウエハ結晶欠陥の検出

Detecting Crystal Defects in Silicon Wafers

中尾 基



要旨

シリコンウエハにレーザー光を照射し、発生した光電流の二次元分布からウエハ内の欠陥分布を観察した。ウエハ面内に中心から同心円上の模様は、シリコン融液からシリコンインゴットとして単結晶引き上げを行う際に発生するストリーション欠陥であることがわかった。従来法では検出が難しかった欠陥を本手法により高感度に、可視化できることを示唆している。本手法は、絶縁膜堆積ウエハだけでなく、As-received ウエハ、すなわち一切の前処理・熱処理なしでも測定できることから、シリコンウエハの結晶欠陥の非破壊モニタリングにも適用できるものと期待されている。

Abstract

Crystal defects in silicon wafers are detected with photocurrent imaging. Striation defects that occur during formation of the silicon ingot can be seen as a photocurrent image. The defect was not detected with the conventional method for defect evaluation. This method is very attractive because of its high sensitivity in monitoring of defects in silicon wafers without any pretreatment.

1. はじめに

現在、さまざまな要因によって、シリコンデバイス集積度向上は阻害される傾向にある。その要因は、半導体周辺技術と同様に半導体シリコン結晶自体に起因しているものも少なくない。その一つに挙げられるのが欠陥である。デバイスサイズが小さくなるにしたがって、欠陥のより少ない完全な半導体シリコン結晶が必要になってきている。そのため、結晶成長時の欠陥発生のメカニズムを解明することが必要不可欠である。

当社では、溶液や固体表面などの化学量(pH, イオン濃度, 酸化還元電位)を二次元的に可視化する方法として、光走査型化学顕微鏡を開発した¹⁾。ここでは、pH 応答物質である Si_3N_4 膜の表面電荷によって発生する電位を光電流で検出し化学量を測定している。照射光として集光レーザービームを用い、それを二次元的に走査することで、pH 分布の画像が得られる。

今回、発想を変え、均一な pH 分布の溶液を用いることで逆に、半導体シリコンの特性分布(結晶欠陥等)を観察できることがわかった。

2. 結晶欠陥

一般的にシリコンウエハは、採取された珪石を、金属級シリコン、半導体級多結晶シリコンと順次高純度化させ、そして単結晶シリコンをインゴットとして作製した後、スライシング、ラッピング、およびエッチングして完成する。単結晶シリコンのインゴットを作製する方法としては一般的に、シリコン融液から単結晶引き上げを行う CZ(Czochralski)法が用いられている。CZ法により単結晶インゴットを融液から引き上げる際、微妙な温度差などによって結晶の成長速度等が変わり、そのため各種の結晶欠陥が生じる。もちろんここで述べている結晶欠陥は、無転位成長におけるものである。シリコン中に混入される酸素、炭素や添加不純物は、インゴット成長条件(対流による融液温度勾配、種結晶回転速度、るつぽ回転速度、引き上げ速度等)により偏析し、欠陥が生じることがわかっている。その一つがストリエーションと呼ばれる種結晶から三次元的な同心状にむらを生じさせる特異な結晶欠陥である。

3. 従来の手法

3.1 X線トポグラフィ法

シリコンウエハ中に欠陥が存在すると、その領域で微小な格子歪が発生する。そのため、入射 X 線に対する回折強度を測定することで、欠陥を検出することができる。そこで、用いる入射 X 線を小さいスポット径にし、二次元的に走査すれば、格子歪のウエハ面内分布像が検出できる。しかしながら、この手法でストリエーションを検出するためには 1100°C で 10 時間以上の熱処理を施す必要がある。この結果、格子歪が増大してしまい、シリコンウエハ結晶の一次欠陥ではなく、二次欠陥を検出していることになり、As-Grown 結晶欠陥は観察できないことになる。また、この手法は定量的に欠陥を評価できないという欠点もある。

3.2 μ -PCD 法

表面層の少数キャリア寿命を測定することができる手法として、マイクロ波光導電率減衰法(μ -PCD)がある。 μ -PCD法は、ウエハにレーザー光およびマイクロ波を照射し、そのときの反射マイクロ波強度を測定することでマイクロ波に対する反射率を求める。この反射率はウエハの少数キャリア寿命と相関がある。このことから、光学系を走査することで、ウエハ内の少数キャリア寿命の分布像を測定できる。しかしながら、この手法も検出感度が低いため、熱処理を行わないと、ストリエーションを観察できない。

4. 測定原理

図 1 にシリコンウエハの裏面に光を照射したときに発生する光キャリアの拡散の様子と構造を示す。半導体シリコンに、シリコンのバンドギャップ

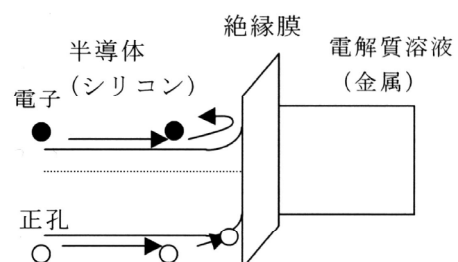


図 1 電解質溶液 / 絶縁膜 / 半導体(EIS)構造のエネルギーバンド図

Energy band diagram of electrolyte-insulator-semiconductor structure (EIS)

(1.1eV)以上のエネルギーを持つ光が入射されると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、伝導帯の電子とともに価電子帯の正孔が光キャリアとして生成され、絶縁膜/半導体界面に形成される空乏層まで拡散する。空乏層に到着した光キャリアは、空乏層での電位勾配によるドリフトで電荷分離が引き起こされる。

例えば、**図1**のように空乏層が形成されるように、n型半導体を用いて、半導体側に正方向のバイアス電圧を印加すると、空乏層まで到着したキャリアは、正孔が絶縁膜側に、電子が半導体基板側に引き寄せられる。この電荷分離により正孔が蓄積されるため、絶縁物/半導体界面の電位に変化が生じ、バンドの曲がりに変化が起こる。逆に、この状態から光照射を止めると、光照射によって平衡状態からのバンドの曲がりが増加していることから、蓄積されていた正孔が、半導体バルクの方向に引き戻される。そのため、変調光を照射することで交流光電流が流れることになる。

この光電流は、以下の式で表わすことができる。

$$I = q\phi\eta(1-\Theta)\exp\left(-\frac{d}{L_p}\right)\frac{C_i}{C_i+C_d}\dots\dots(1)$$

qは素電荷、 ϕ は入射光子数、 η は量子効率、 Θ は反射率、 d はシリコン基板厚、 L_p は少数キャリア拡散長、 C_i は絶縁膜のキャパシタンス、および C_d は半導体空乏層のキャパシタンスである。

なお、拡散長 L_p は

$$L_p = \sqrt{D\tau}\dots\dots(2)$$

で表わすことができる。 D および τ は、それぞれ少数キャリアの拡散定数、寿命である。

また、空乏層容量 C_d は、

$$C_d = \sqrt{\frac{\epsilon_s q^2 N_A}{4kT \ln(N_A/n_i)}}\dots\dots(3)$$

である。ここで、 ϵ_s はシリコンの誘電率、 N_A は添加不純物濃度、 n_i は真性半導体キャリア濃度、 k はボルツマン定数、および T は絶対温度である。

(1)~(3)式で少数キャリア寿命に加えて、半導体中の添加不純物濃度の情報が測定される光電流に含まれることがわかる。なお、光走査型化学顕微鏡の空間分解能および信号強度の評価に関して、(1)式を用いたシミュレーション結果と、実験結果が一致していることは従来示している²⁾。

5. 結果と考察

図2にこの手法で得られた光電流二次元像を示す。

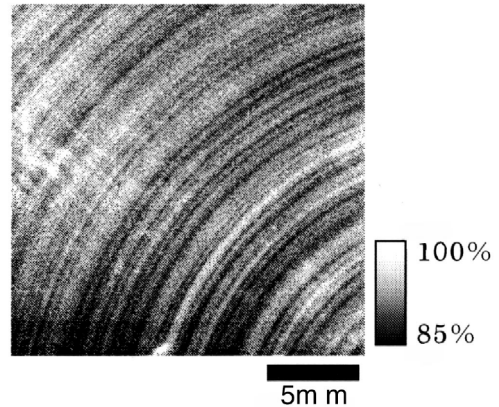


図2 n型10Ω・Si(100)の光電流像
Photocurrent image for n-Si(100) wafer

抵抗率が10Ω・cm、n型(100)Siウエハにドライ熱酸化膜を50nm形成後、減圧化学気相成長でSi₃N₄膜を100nm堆積したものを絶縁膜とし、それに電解質水溶液を接触させて測定を行った。この絶縁膜の形成に伴う熱処理(典型的には1000℃で1時間程度)は、従来手法でのストリーション検出のために行う熱処理に比べて、温度も低く、時間も短い。**図中**に筋状に色の明暗の像が観察される。これは、測定される光電流の大きい領域と小さい領域が筋状、交互に存在していることを示している。また、100mmウエハのほぼ全面に対して測定した結果、ウエハの中心部から同心円状に明暗の筋状の模様が観察できている。このことは、シリコンウエハ中のインゴット成長時に発生するストリーション欠陥が本装置によって測定できたことを示している。このようなストリーションは、**図2**のn型10Ω・cmだけでなく、p型10Ω・cm、n型5Ω・cm、およびp型2Ω・cmのSi(001)ウエハや、p型1Ω・cmのSi(111)ウエハなど、さまざまな抵抗率、面方位を持つウエハに対しても観察された。

画像から得られたストリーション上の光電流値を**式(1)**から**式(3)**で、少数キャリア寿命や添加不純物濃度に変換することにより、この手法は欠陥の定量的な評価に用いることもできる。

図3にX線トポグラフィ法や μ -PCD法でシリコンウエハ中欠陥を検出するために行う熱処理後(酸素雰囲気、1100℃、12時間)の光電流像を示す。熱処理を行っていないウエハのものに比べて、光電流値の大小を示すリングの間隔が大きくなり、さらに光電流値の大小差も大きくなっていることがわかる。こ

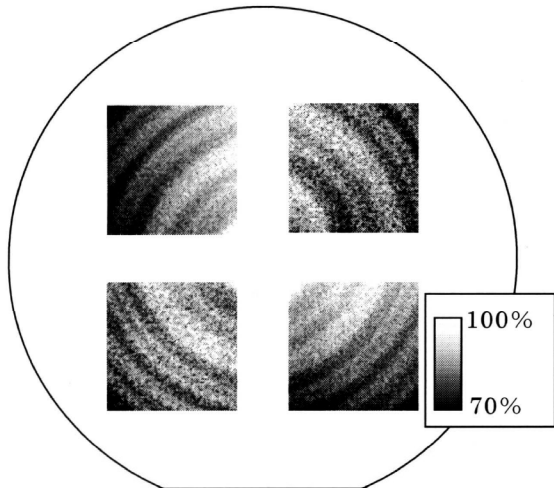


図3 1100°C12時間熱処理後の光電流像
Photocurrent image after thermal treatment

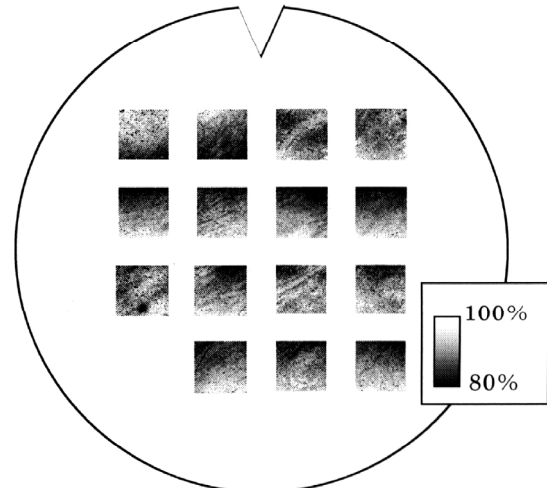


図5 200mm ウエハの光電流像
Photocurrent image for 8-inch wafer

これは熱処理によって、酸素や添加不純物の析出が起こり、欠陥が増大されたことによるものと思われる。

図4に、図2で用いたものと同一ロットのシリコンウエハから得られたX線トポグラフィ像を示す。熱処理後のウエハでは、ウエハ周辺部や酸化の際のホルダー部分で若干のコントラストは現れているが、As-received および熱処理後いずれのウエハにおいても、ストリエーションに対応する欠陥は検出できていないことがわかる。この結果は、X線トポグラフィ法で検出できない欠陥が、光電流法で検出できたことを意味し、従来法に比べて非常に高感度にシリコンウエハの欠陥を可視化できることを示すものである。

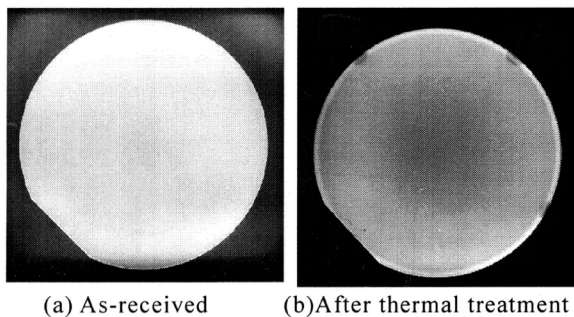


図4 X線トポグラフィ像
X-ray topograph image

図5に200mm ウエハの光電流画像を示す。100mm ウエハで観察されたストリエーション欠陥は検出されず、点や線状の欠陥が認められる。最近の半導体技術躍進の中、シリコンウエハの結晶性に関しても、100mm ウエハに比べて200mm ウエハは数段向上している。一般的な200mm ウエハの結晶欠陥では、大きさが数nm~数十nmであるGrown-in八面体空孔欠陥が着目されるのみで、メゾスコピックな欠陥は存在

しないと解釈されている。そのため、本手法で今回検出された点・線状欠陥は、従来手法では検出されなかったものであり、本手法の欠陥検出の高感度技術によって初めて明らかにされたと考えられる。このことは、本手法による評価が200mm ウエハの結晶性に一石を投じるものであると確信している。

6. まとめ

シリコンウエハ中に存在する結晶欠陥（ストリエーション）を、レーザ光を半導体シリコン裏面から照射したときの光電流を測定する手法で検出することができた。また、従来測定が困難だった非熱処理によるストリエーションの観察も本手法で測定できた。このようなことから、この光電流法がシリコンウエハの結晶性の良否判定に適用できることがわかった。今後は、ウエハ全面を一括で測定できるように、光走査を拡大し、大口径ウエハにも対応すること、および本手法で可視化された欠陥と、デバイス特性の相関関係を探求していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 中尾基, 野村聡, 中西剛, 高松修司, 富田勝彦, READOUT, No.13, 75-80 (1996)
- 2) M.Nakao, T.Yoshinobu and H.Iwasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 33, L394-397 (1994)

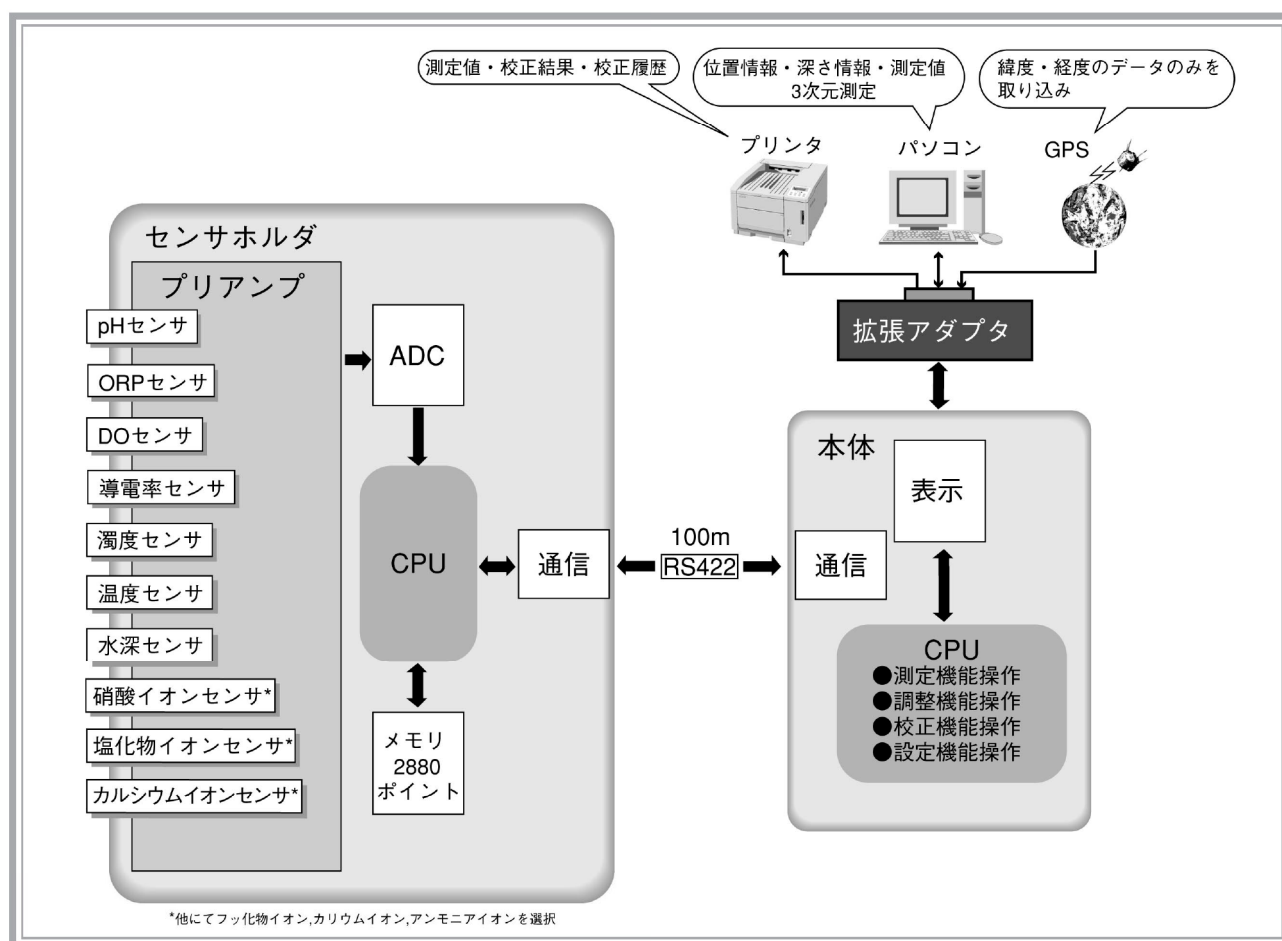


中尾 基
Motoi NAKAO

基礎技術開発部
ケミカルセンサプロジェクト

マルチ水質モニタリングシステム U-20 シリーズ The U-20 Series Multi-water Quality Monitoring System

小林剛士



要旨

マルチ水質モニタリングシステムU-20 シリーズは、pH、導電率、温度、溶存酸素、濁度などの水質を最大13項目まで自動測定できる。本機の特長は水深100mで最長1ヶ月間の測定ができる点にある。また、システムユニットとくみ合わせると、測定結果の深さ解析やGPSによるマッピングなど各種データの処理機能が拡張できる。本機は、河川や井戸水など水質の現場調査や工場排水の連続監視など、ポータブル型としても設置型としても使える手軽かつ高精度な水質分析総合システムである。

Abstract

The U-20 series multi-water quality monitoring system can measure up to thirteen different items about water, including pH levels, conductivity, temperature, oxygenation, and turbidity. The feature of this instrument is that it is able to take measurements at 100 meters for a period of one month. Also, by combining it with system units, it is able to process the various results and use GPS for mapping. The unit is also able to be used as a portable apparatus for measurement of rivers, wells and continuous observation of factory discharge. It is a comprehensive, yet portable and highly accurate water quality analyzing system.

1. はじめに

環境問題が世界的に重視される時代となり、全ての生命の源である水が大きな危機に直面している今、あらゆる場面で水質分析はより重要になっている。とくに、現場で測定ができる小型・多項目・高精度な水質測定装置への要望が強まってきた。そこで当社は、先進テクノロジーを駆使してマルチ水質モニタリングシステム U-20 シリーズの開発を行った。

2. U-20 シリーズの構成

本器は、表示部・操作キーなどを含む計器本体とセンサプローブ部とからなり、計器本体とセンサプローブを接続するケーブルは最長100mまで延長できる。センサプローブは、イオンセンサを除く10項目を測定する Single Probe(U-21/22)と、イオンセンサを含む Double Probe(U-23)の2種類がある。また、システムユニットと組み合わせることにより GPS(Global Positioning System)と組み合わせて測定場所の特定、プリンタへの出力、RS232Cによるパソコン通信、商用電源により駆動など様々な機能が拡張できる。図1に U-20 シリーズのシステム構成を、表1に測定項目を示す。

表1 U-20シリーズの測定項目

Measurement items of the U-20 series

機種	U-21	U-22	U-23
測定項目			
pH	○	○	○
DO (溶存酸素)	○	○	○
導電率 (COND)	○	○	○
塩分 (導電率換算)	○	○	○
全溶存固形物量 (TDS) (導電率換算)	○	○	○
海水比重 (導電率換算)	○	○	○
温度 (TEMP)	○	○	○
濁度 (TURB)	-	○	○
水深 (DEP)	-	○	○
ORP (酸化還元電位)	-	○	○
塩化物イオン Cl ⁻	-	-	○
硝酸イオン NO ₃ ⁻	-	-	○
カルシウムイオン Ca ²⁺	-	-	○
フッ化物イオン F ⁻	-	-	(○)
カリウムイオン K ⁺	-	-	(○)
アンモニアガス NH ₃ ⁺	-	-	(○)

○ 対応
(○) オプションのセンサ使用時対応。

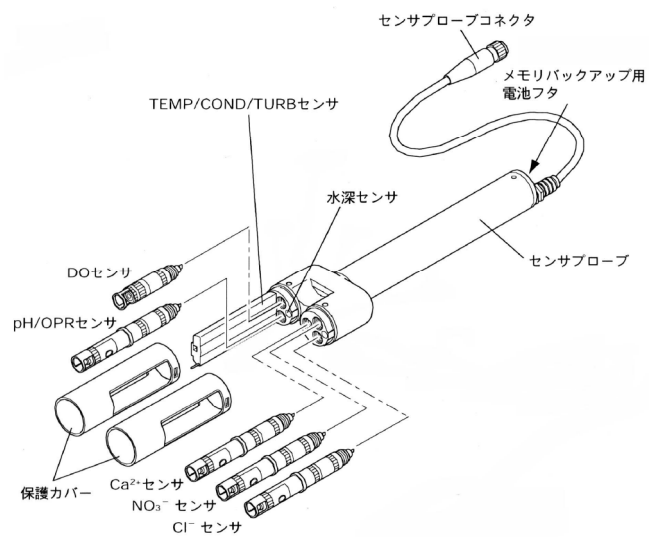


図2 U-23のセンサプローブ

Configuration of the U-23 sensor probe

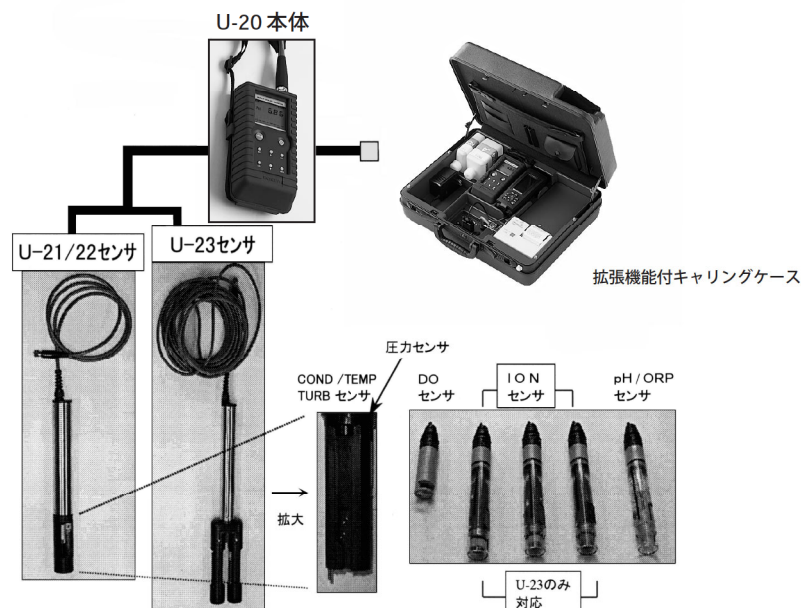


図1 U-22シリーズのシステム構成

System construction of the U-20 series

3. センサの開発ポイント

U-20 シリーズは、測定現場に気軽に持ち運ぶポータブルタイプとしての機能と、現場に設置して最長1ヶ月間もの連続測定する二つの機能を備えている。これには、センサプローブにメモリ機能を持たせたり、センサの構造に様々な工夫を加えることにより達成された。

3.1 開発ポイント

(1) pH/ORP センサ

従来 pH/ORP センサは、構造上圧力影響を受けやすく、高圧力下では比較電極内部液にサンプルが流入し大きな誤差が生じることがあった。そこで、U-20では圧力補償膜を設け、水深100m下でも高精度に測定ができるようにした。

(2) 溶存酸素センサ

U-20 シリーズでは、溶存酸素センサとして長期安定性にすぐれている隔膜式ガルバニ法を採用している。従来の測定ではサンプルを常に攪拌する事が必要であったが、本センサは攪拌をしなくとも安定に測定する事ができる。これは、電極を微小化し分解する酸素の量を減少する事により、攪拌にて酸素をサンプルからセンサ内に送り込む必要がなくなったことによる。

水圧対策としては、膜圧を厚く膜の露出面積を小さくし膜のたわみを小さくする事で、圧力影響を小さくした。

(3) 導電率センサ

導電率センサの電極素材としては耐食性にすぐれるモネル（ニッケル、コバルト合金）を採用した。さらに分極の影響を受けにくい交流四極法を採用した事により、海水のような高濃度の溶液も安定に測定することができる。

(4) 塩分、海水比重、TDS

U-20 シリーズでは、塩分、海水比重、全溶存固形物質(Total Dissolved Solid: TDS)を導電率と温度より演算して表示を行っている。

海水比重 σ は海水の状態を示すのによく利用されており、実際の海水密度 ρ が1.000～1.031の間にある事から $\sigma = (\rho - 1) \times 1000$ で示される。大気圧($p=0$)の時の σ は σ_t で表される。温度が15℃の時の σ_{15} をわが国では特に標準比重と呼び、海外では0℃の時の値 σ_0 が標準比重として用いられている。そこで、U-20シリーズでは σ_t 、 σ_{15} 、 σ_0 の表示が選択できるようになっている。

TDSは溶液中に溶けている固形物量を示し、導電率に物質固有の係数を乗じた値で表される。TDSを正しく表示するためには、TDS係数を正確に設定する必要があるが、U-20シリーズではKClやCaCO₃溶液での換算値が初期設定されている。

(5) 濁度センサ

U-22,23では透過散乱方式による濁度測定を行っている。測定原理はサンプルに光を照射し、濁度成分によって散乱された散乱光と透過光の強度比率を演算し、あらかじめ求めておいた強度比率と濁度の関係から濁度を表示する方式である。U-20の場合は、散乱光の強度および光学系の制約、センサ部の小型化のため、前方60°方向にある受光器で検出している。

標準液としては、濁度が安定である物質としてホルマジン標準液もしくはカオリン標準液が用いられる。ホルマジン標準液とカオリン標準液の相関関係を図3に示す。両者は次式で表すように直線関係になる事から同じ検量線が使うことができる。

$$T_k = 0.744 \times T_f$$

ここで、 T_k はカオリン標準液の濁度(mg/l)で、 T_f はホルマジン標準液の濁度(NTU)である。

U-20シリーズでは単位切替機能が新たに追加され、どちらの標準液でも校正ができる。但し、カオリン標準液400mg/l以上では、沈降速度が非常に速く測定誤差が大きくなるため標準液としては使わない。

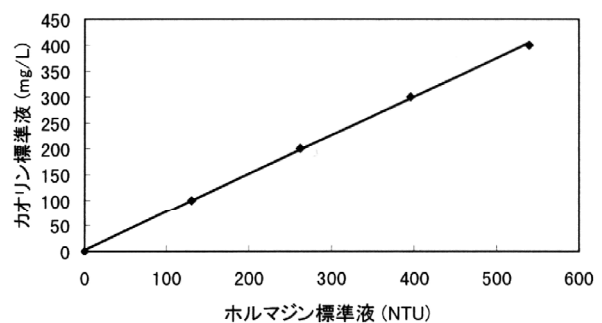


図3 ホルマジン標準液とカオリン標準液の相関関係
Turbidity relation between formazine standard solution and kaolin standard solution

(6) イオンセンサ

イオンの測定(U-23)はイオン電極法にて行う。各イオン応答膜の特性により測定可能な水深に違いがある。塩化物イオン、硝酸イオン、フッ化物イオンは水深100mまで測定する事ができるが、固体膜でかつ応答膜の厚みの薄いカルシウムイオンでは15m、カリウムイオンでは3m、隔膜式のアンモニウム電極では15mまでとなる。

なお、校正作業の煩わしさを軽減するために、標準付属のイオン（硝酸、塩化物、カルシウム）では1点混合標準液が用意されており、ワンタッチで校正が行える。

(7) 水深測定

U-22,23では圧力センサを利用し水深を測定する。圧力センサは、測定前の自動校正時に合わせてゼロ調整をする。水深値とGPSからの位置情報を活用する事により3次元での水質測定が可能となった。

3.2 耐圧性

水資源の健全性が重視されるなか、とくに、ダムや湖沼・海洋の深さ方向の水質を正確に把握したいと言うニーズが急増している。U-20シリーズでは、先に述べたような様々の対策を施すことにより、最大水深100mで安定に測定することができる。図4に示すようにU-23センサのプロープの圧力影響は非常に小さく、耐圧性に富んでいることが確認できた。

4. データの記録と処理機能

U-20シリーズは、測定結果、時間、測定地域をセットとして、約2880組まで記録し、随時呼び出すことができる。また、一定時間間隔で記録する事により長期モニタリングが可能である。15分間隔の場合連続1ヶ月間まで記録できる。記録したデータは、計器本体に拡張アダプタを接続することにより現場でパソコン処理したり、研究室に持ち帰った後呼び出して利用する事なども可能である。

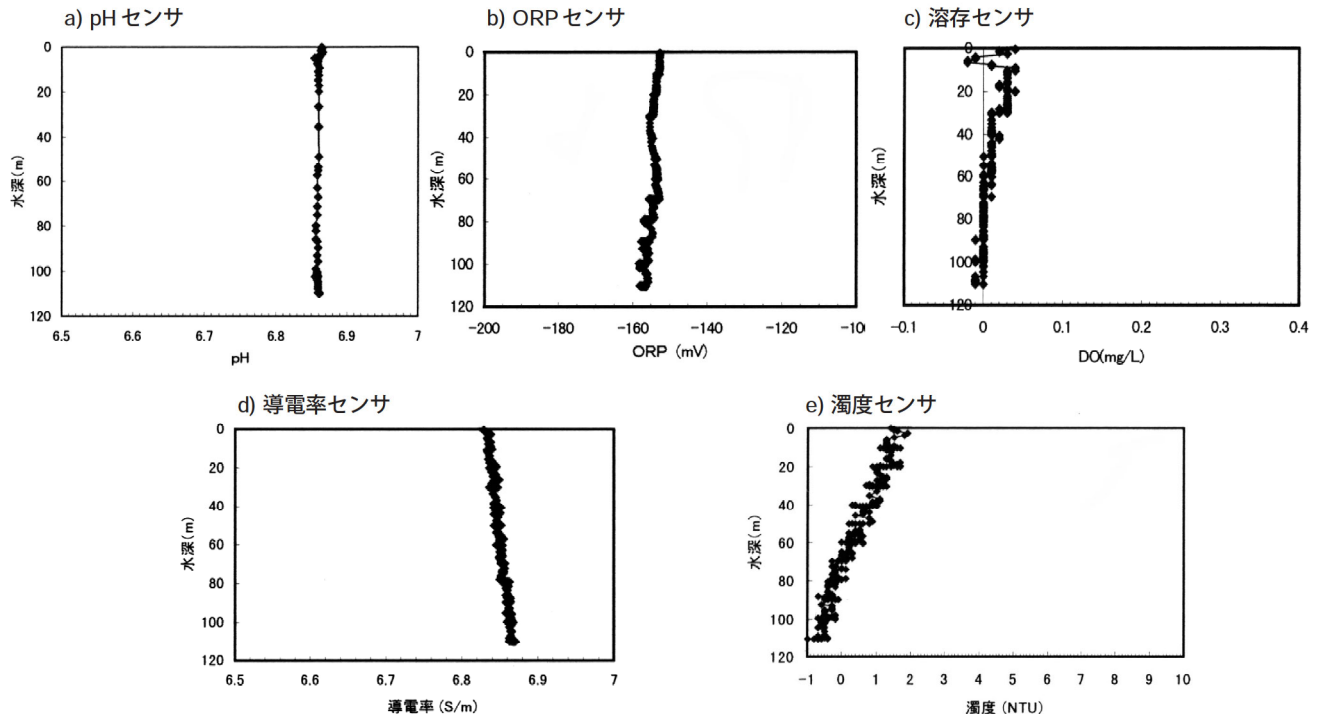


図4 U-20シリーズのセンサプロープ圧力試験結果
Effects of pressure on the Model U-20 series sensor

5. 琵琶湖における実測例

1998年9月29日にU-23にて、琵琶湖の長浜砦付近より安曇川にかけて8地点(St1~St8)を選び(図5)、各地点において水深1m毎の水質状態を測定した。測定結果の表示例として各地点における水温、pH、溶存酸素、濁度および硝酸イオンの深さ方向の分布を図6に示す。これらの測定結果から琵琶湖の水質に関する様々の情報が読み取れる。

例えば、水深20m以下より急激に水温が低くなり30m以下では10℃以下と水面付近と比べて15℃以上の温度差がある事がわかる。また、pHの測定データからは水深が深い場所では若干酸性気味になっているなどの情報も読み取れる。

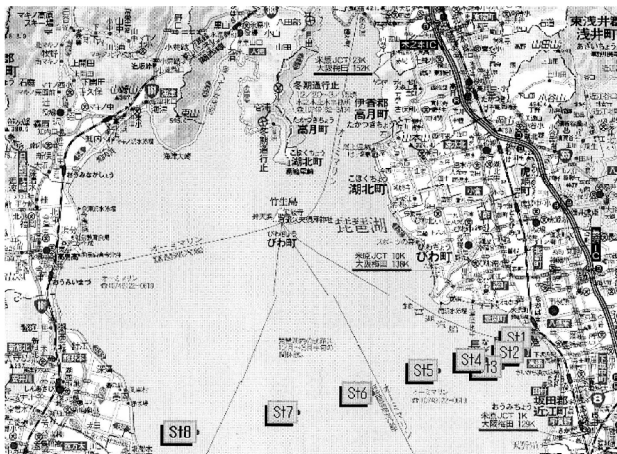


図5 琵琶湖の測定地点
Field test point at Lake Biwa

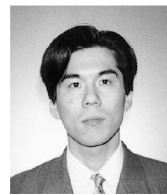
6. おわりに

以上、水質の基本指標となる pH、導電率、温度、溶存酸素、濁度を含めたマルチ水質モニタリングシステム U-20 シリーズの主な機能と実測例、それを利用したデータ解析について紹介をした。さらに U-20 が多くの方々にご利用され、きめこまかく水質状態が把握される事により、水質汚濁の防止、環境の改善を通じて地球環境に貢献できる事を期待している。

最後になりましたが、琵琶湖での実測試験にご協力を頂いた(財)国際湖沼環境委員会の山敷庸亮氏に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 日本海洋学会編 海洋指針



小林剛士
Takeshi KOBAYASHI

科学計測開発部
pH チーム

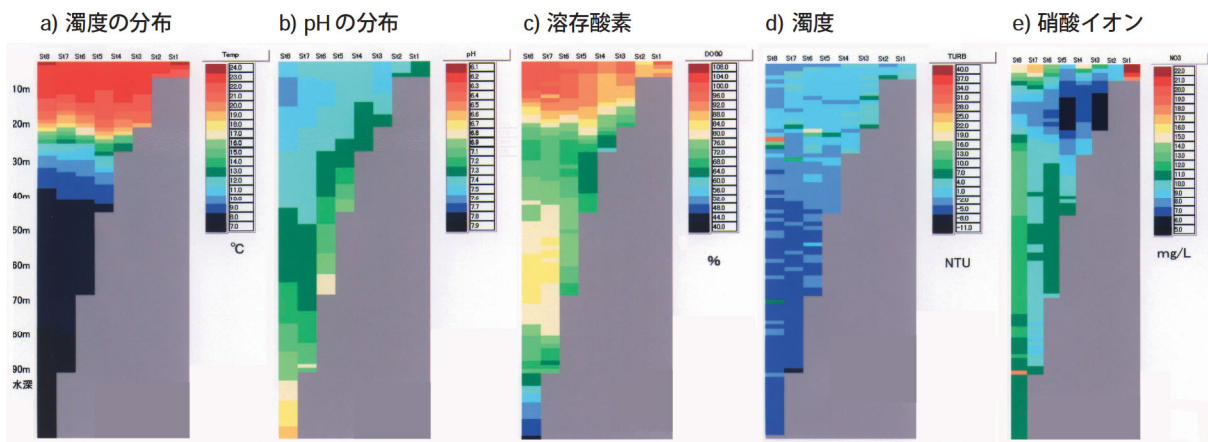
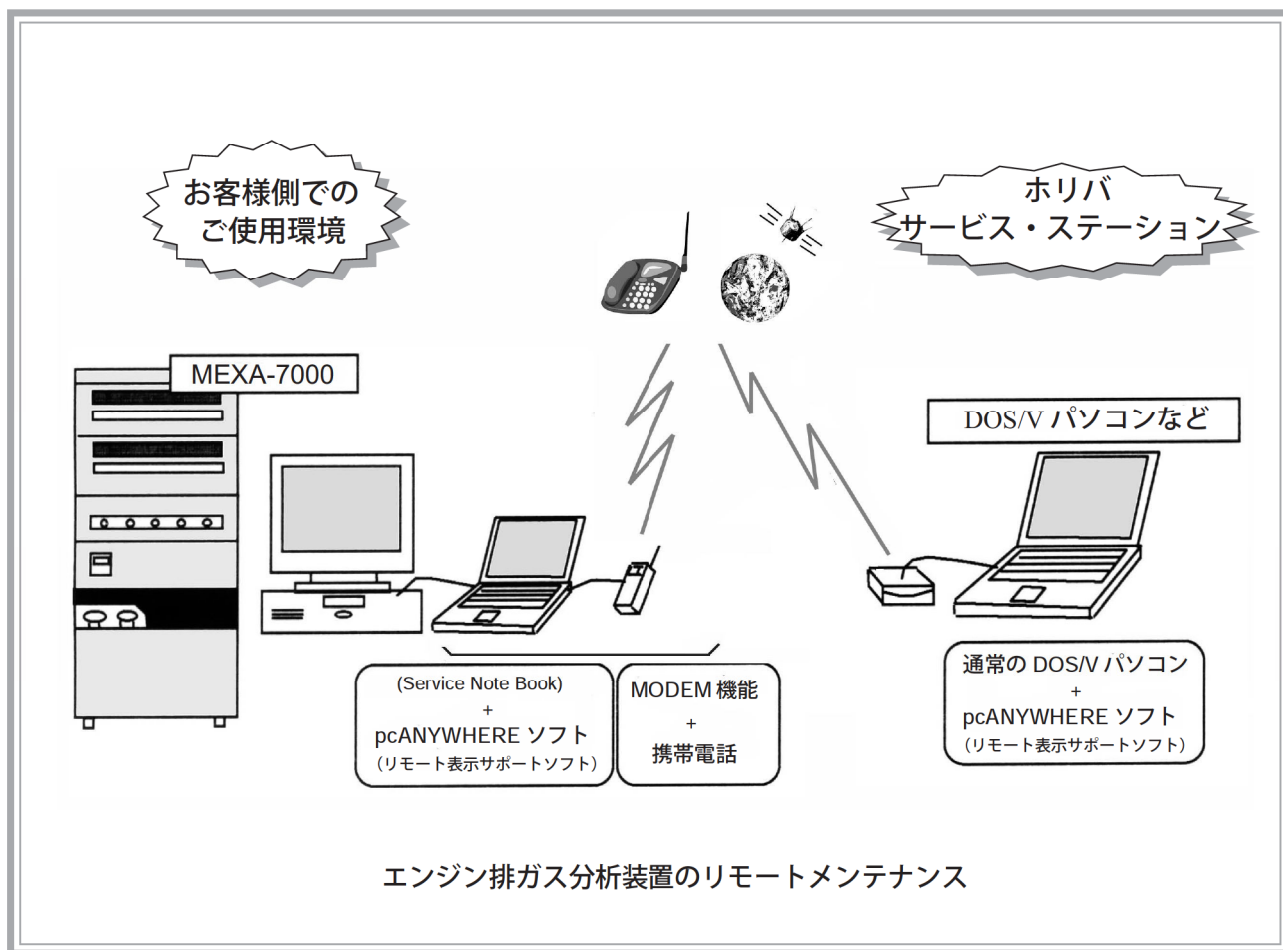


図6 琵琶湖の水質測定結果
Field test data at Lake Biwa

Feature Article
特集論文

分析装置システムのリモートメンテナンス Remote Maintenance of Analytical Instruments

石倉 理有 大森 啓司



要旨

正確で信頼性の高い分析値を得るためには分析装置の適切で迅速なメンテナンスが欠かせない。近年の通信技術ならびに通信インフラの発展はめざましい。堀場製作所は、これらの技術やインフラを有効に利用して製品の機能や顧客満足度の向上をめざし、分析・計測システムのリモートメンテナンス体制の確立を推進している。本稿では当社のリモートメンテナンス化への取り組み状況を実例で紹介する。

Abstract

Speedy and appropriate maintenance is indispensable in obtaining correct and reliable analysis. The communications technology and development of telecommunications infrastructure of recent years is truly incredible. Horiba is advancing the implementation of remote maintenance for its analysis and measurement systems by making the most of this technology and infrastructure in order to improve the capabilities of our products and raise customer satisfaction. This article describes how far implementation has gone by showing actual instances of remote maintenance.

1. はじめに

当社の提供する各種分析装置は、多くの場合、環境状態の監視、製品の品質管理などに利用されている。もし、導入いただいた装置が故障したり性能が劣化するとお客様に多大なご迷惑をおかけすることになる。従って、分析装置の製造過程や出荷検査時はもちろん、お客様での稼動時においても高い信頼性を保証する必要がある。これまでは、定期点検、巡回サービス、オンコール対応などにより、信頼性の維持・向上のための努力を行ってきた。しかし、異常が発生してからサービスマンが駆けつけて対応を行なう場合には、お客様とサービスセンターとの間の時間と距離の壁がどうしても障害となる。昨今の通信機器の進歩、インターネットの普及などを考えると、これらを利用し、時間や空間を越えたりリモートメンテナンスシステムの構築を行なうことは、お客様へのサービス向上のための必須条件である。

2. リモートメンテナンスの効果

計測機器のリモートメンテナンス導入により期待できる効果として次の2点が考えられる。

(1)故障診断

通常、お客様の装置で異常が発生した際には、サービスマンが状況を伺い、お客様に対して適切な対処をお願いするか、またはサービスマンがお客様のもとへ急行する。しかし、サービスマンが直行しても、事前の状況把握が不十分でその場で直ちに解決できない場合もある。そのためサービスマンは、とりあえず原因追求と応急対応策を行なったのち、準備を整え直して改めて出向くため、時間を要する場合も少なくない。

しかし、当社のサービス拠点からお客様の装置に直接アクセスすることができるになれば状況は一変する。異常発生時には、自動的にまたはお客様の要求にしたがってサービスセンターと接続し、サービスマンが装置を遠隔で操作し、異常原因を特定し、対処方法を決定することによって多くの場合は対応策の事前決定が可能となる。とくに、再現性のない現象の場合などはより効果的である。発生した異常すべてがリモートで対応できるとは限らないが、異常発生状況をサービスセンターで確認することができれば、お客様と共通の認識のもとで迅速な対策を行なうことは十分可能である。

(2)予防保全

測定結果の安定性の確認や重要部品の劣化状況など、装置の稼動状態を連続的に監視する。これにより異常を事前に予測し、適切な対策を行なうことにより装置の安定した稼動が可能となる。当社では、現在、予防保全の考えを盛り込んだ製品開発を進めている。開発段階から過去の異常状況の解析を行ない、これらの結果から異常発生の事前予測を行なうための機能を追加する。異常状況に応じて、3段階(アラーム、注意、お知らせ)でオペレータに知らせるとともに公衆回線やインターネット網を利用して、これらの情報が参照可能となっている。(表1, 図1)

表1 異常の発報レベル
Alarm Level

異常レベル	装置の状態
アラーム	明らかな異常がある場合(測定不可能)
注意	異常の可能性がある場合(測定可能)
お知らせ	部品交換(保守)時期予告

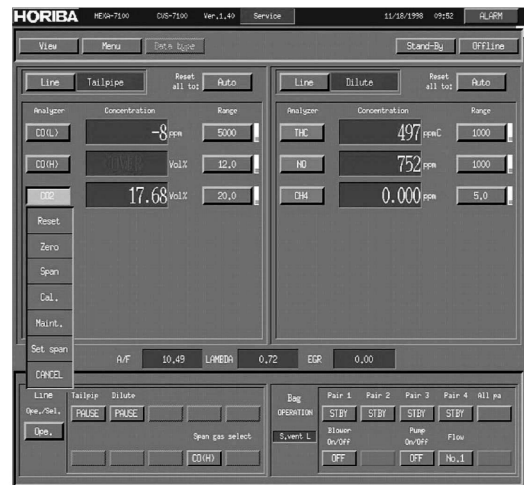


図1 MEXA-7000 のアラーム発生表示画面
Warning screen on the MEXA-7000

3. リモートメンテナンスへの取り組み

一口にリモートメンテナンスと言っても対応できるレベルは様々である。必要に応じて装置の稼動状態をみるだけの段階から、将来発生しうる障害を予測し事前に対策を行なうまで様々なレベルが考えられる。当社では、市場からのニーズ、技術的難易度、コストなどを考慮して、導入、応用、高度化の3つのフェーズに分けて検討、推進を行なっている。

(1) 第1フェーズ：導入段階

パソコンをハードのコントロールやデータ処理に利用している分析装置であれば、市販のリモートコントロールソフトを利用することにより、有線または無線の公衆回線を介して簡単にリモートコントロールを行なうことができる。例えば、粒度分布測定装置(LA-910)では、図のように海外のお客さまへの装置設置時に通信テストも兼ねて本社からリモートでの動作確認(装置の操作、データの収集など)を行なって通信状態、操作状況など良好な結果が得られている。(図2)但し、海外の場合には通信回線事情を十分に事前調査しておく必要がある。

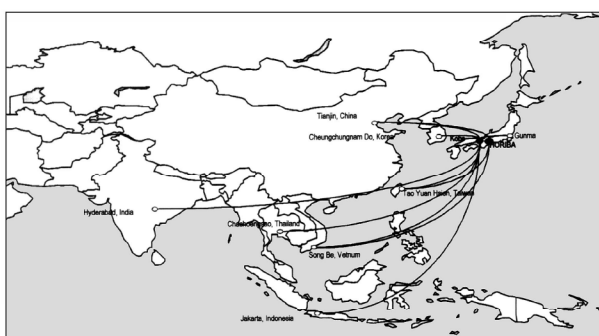


図2 粒度分布測定装置の海外へのリモート設置
Remote installation of particle size distribution analyzer to Asian area

(2) 第2フェーズ：応用段階

お客様の協力のもと、分析装置を実際に使っている状態でのリモートメンテナンスの有効性のチェックを行なっている。表紙に示した図は、当社の主力製品である自動車排ガス分析装置MEXA-7000シリーズのリモートメンテナンスシステムである。本装置は、サービスマンのメンテナンス性向上のためにSNB(Service Note Book)と称するパソコンを接続し、装置の稼動状態を監視したりチェックできる機能を有している。この機能を利用して公衆回線を介したリモートメンテナンスシステムが構築できる。

(3) 第3フェーズ：高度化段階

当社では、予防保全の実現を目指し、金属分析装置のリモートメンテナンスの高度化の検討、開発を進めている。ここでは、測定系のセンサ以外に障害の原因となりうる部分にセンサを設置し、可動部分ではその可動回数などのカウントを行ない、お客様に対してメンテナンス時期の予告などを行なうとともに、遠隔監視できることを狙っている。(表2)

また、装置を設置する環境条件によっては、一般の公衆回線だけでなく、無線系(携帯電話, PHS, 衛星通信, MCAなど)の通信インフラに対応できるように検討、テストを進めている。

表2 金属分析装置の故障診断項目
Diagnostic items on metal analyzer

監視部分	パラメータ
電気式センサ	抵抗値
サンプリング系	サンプリング流量
フィルター, オーリングなど	測定回数・時間

4. 今後の課題

これまで述べてきたとおり、リモートメンテナンスは、お客様と我々双方にとって多くのメリットがあるが、今後さらに普及するためには乗り越えなければならない課題、とくにセキュリティ上の問題がある。

①基本的には公衆回線を利用した通信のセキュリティの問題が生じるため、データ伝送の過程での漏洩防止を完全に行なう必要がある。

②お客様が取られた測定データは社外秘の場合が多く、装置のメンテナンスのためとはいえ社外に容易に出せない。この問題を解決するためには、お客様と我々メーカーとの間の信頼関係をより深めることが重要である。

5. おわりに

今後、われわれがめざすところは、世界各国のお客様に対し24時間のフルサポートを提供できる体制の構築、すなわち地球規模での対応(グローバルサポート)である。言い換えると、お客様のニーズに対してリアルタイムにお応えすることが当社がめざすウルトラクイックサプライヤー(超短納期企業)としての使命であると考えている。



石倉理有
Masatomo ISHIKURA

HIT プロジェクト
HIT チーム
ジョブリーダー

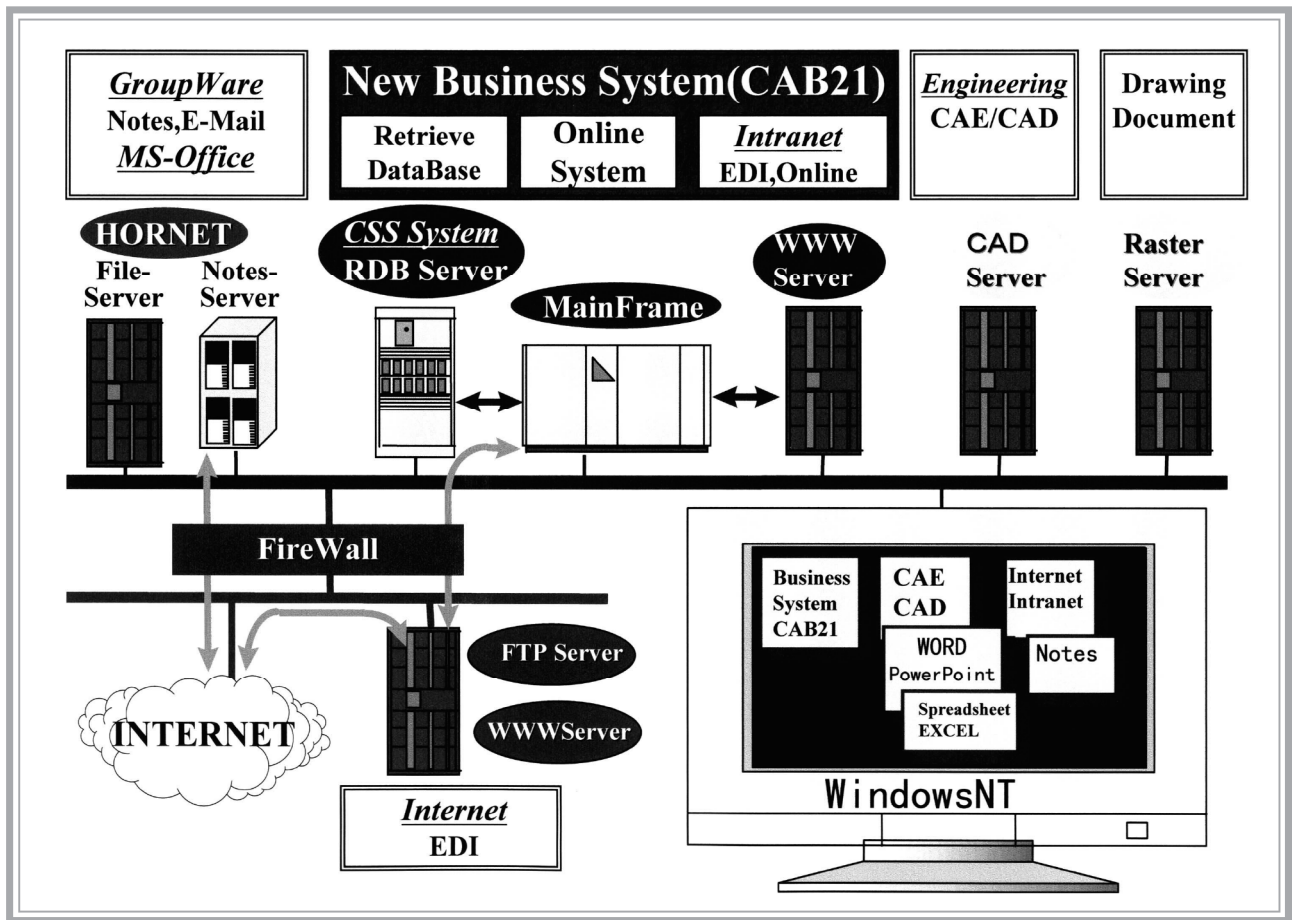


大森啓司
Hiroshi OMORI

ソフト開発部
ソフトウェアチーム
ジョブリーダー

HORIBA 統合情報システム New Information System : CAB21

新井 修



要旨

堀場製作所の基幹情報システムは1985年にメインフレームにて開発され、CAB(Computer Aided Business)と名づけられた。その後、メインフレームをLANに接続し、PCでのCAB利用やCABデータのPC利用ができるよう発展させてきた。経済・技術環境が厳しくなる中、当社ではいかなる変化にも即刻対応できる企業体質「ウルトラ・クイック・サプライヤー」の構築を目指し、新たな基幹情報システム“CAB21”を構築中である。CAB21は、メインフレームを中心とし、データベースサーバ、Webサーバを利用した統合基幹情報システムで、1999年4月からはメインフレームが稼動する予定である。

Abstract

Horiba's basic information system was developed on a main frame computer in 1985 and was called CAB (computer aided business). After this, the mainframe was connected to LAN (local area network), enabling use of CAB and CAB data on PCs. In the current severe economic and technological climate, Horiba is striving for a structure that is able to react to any changes through being an "Ultra Quick Supplier," and is in the process of constructing "CAB 21," a new basic information system. This system will be based on a mainframe and will have database and web servers. It is expected to begin operation in April 1999.

1. はじめに

1985年、当社の基幹情報システムはメインフレームと専用端末によるオンラインシステムとしてスタートした。その後の情報システムの導入経過は表1の通りであるが、1987年のエンジニアリング・ワークステーション型CAD導入から、本格的なLAN(Local Area Network)の使用が始まった。LANの導入は、各情報システムデータの相互利用や情報の共有化を可能とした。もちろんメインフレームも例外でなく、LAN接続により、パソコンによるオンライン利用が可能となった。

1999年4月にスタートを予定している、新基幹情報システムは、リアルタイムデータ処理はメインフレームを中心に行ない、データベースサーバ、Webサーバによりメインフレームのデータ利用を行なうもので、21世紀を目指したシステムとして、CAB21と呼ぶこととした。

表1 情報システム構築の歴史
Information system history in HORIBA

1985	Online System(CAB) Start	Mainframe	
1986	CAD System	Mainframe	
1987	CAD System	WorkStation	LAN
1990	Sales Information System	Mainframe	LAN/WAN
1995	HORNET Start File Share, Groupware, E-Mail RDB Server(UNIX)	Windows	LAN/WAN
1996	Global HORNET		WAN/ Internet
1997	New Online System(CAB21) development start	Mainframe UNIX Servrt WWW Server	LAN/WAN Internet

2. 業務プロセス改革に対応したシステム構築

1994年は日本企業はBPR(Business Process Reengineering)一色となった。当社も、業務改革推進センターを発足。業務プロセスの見直しと新業務プロセスの生産性向上を目指した新しい情報技術の研究と導入を開始した。

2.1 タイム・ワン・ハーフ

1995年には生産性向上を目指した、「タイム・ワン・ハーフ」活動を開始。この活動を支援するため、ネットワーク型OAシステムであるHORNET(HORIBA Network & Telecommunication System)の導入を行なった。HORNETは、グループウェアとファイルサーバによる情報共有を目指したシステムで、「情報の入力是一次度だけ、これを徹底的に再利用」を目指し、全社レベルのファイルサーバを設置。クライアントPCによるハードディスクの情報蓄積を禁止した。

また、グループウェアはLOTUS社のNotesを導入。「情報の共有化と迅速化」を実現するため、電子会議室、電子掲示板データベースの開設と電子メールの全社利用を開始。導入から約3年で、全世界のホリバグループ会社を含めて、1300台のWindows™型のPCの稼働と2000名の社員が使用するまでになった。

現在のデータベース数は約320で、英語データベースも30となった。また、ホリバホームページとリンクしたデータベースも“リクルート情報”、“西暦2000年問題”などが公開されている。

2.2 ウルトラ・クイック・サプライヤー

1997年より業務プロセスの見直し、HORNETの活用等による生産性向上をより具体的なシステムとして定着させるため、目標を「納期」「スピード」とし、「ウルトラ・クイック・サプライヤーを目指す」のローガンのもと、新たな改革がスタートした。この目標達成には、「市場ニーズをいち早く把握し、短期間で開発し、製品を短い納期で生産し、お客様にお届けする」ためのシステム構築が必要となる。



図1 改革と情報システムの連携

Business innovation based on the CAB-21

一番目の顧客ニーズに基づいた製品開発は、1995年に導入したHORNETにより、顧客ニーズの営業から開発部門への情報提供のスピードアップが可能となった。

二番目の、製品をいかに早くお客様にお届けするかについては、受注から生産部門への手配リードタイム、生産リードタイム、工場からお客様までの流通リードタイムの短縮を行なわなければ実現できないため、現基幹システムの全面再構築の検討が必要となった。

1997年9月、CSS(クライアント・サーバー・システム)による統合パッケージソフト(ERP)を導入する日本企業が多い中、当社は大量データのリアルタイム処理能力に優れたメインフレームがCSS連携およびインターネット利用が可能であることに注目し、メインフレーム中心の基幹システムの開発を行なうこととした。

3. システム構成

新しい基幹情報システムCAB21はメインフレームを中心に、データベースサーバ、Webサーバを利用した、統合基幹情報システムとして構成されており、使用端末はすべてHORNET用Windows-PCが使用できる。

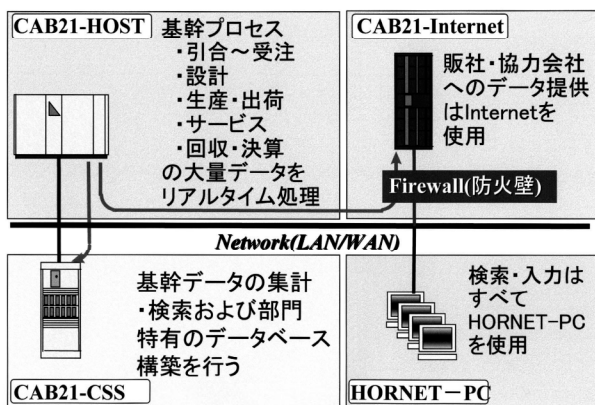


図2 新基幹情報システム構成
Construction of the new information system

3.1 メインフレーム

メインフレームシステムは、ハードウェアとしては24時間運転を前提に開発しており、最新の半導体技術を採用したパラレルコンピュータとRAID5(対障害性を重視したディスク装置)を採用すると共に、応答性向上のため、CPUと周辺機器接続には光ファイバーケーブルを採用した。

業務ソフトとしては、引合段階からの生産準備、生産段階からの据付準備など、特に計画を重視したシステムとし、各工程のリードタイム短縮と合わせて納期短縮を狙っている。とくに、受注予定とリンクした「生産ラインの生産計画」を、引合段階から予約できるブッキングシステムは、ウルトラ・クイック・サプライヤーの中心システムと期待している。

3.2 クライアント・サーバ・システム

クライアント・サーバ・システム(CSS)は、UNIXサーバとリレーショナル・データベース(RDB)により構成されている。

(1)メインフレームデータの利用

現CABシステムでは、全ての検索・作表をメインフレームで実行しているため、業務プロセスの変化に追従できない場合や利用されない処理が発生している。CAB21では、ユーザーによるデータ検索、データ集計や統計資料作成ができるよう、メインフレームデータをCSSに転送し、ユーザー部門の業務目的に応じたシステムを構築できる形とする。

(2)パッケージソフトの利用

CSSシステムには、多くの市販パッケージが開発されている。基幹システムとリアルタイムでのデータ交換が必要でない業務である人事・給与計算システム、連結決算システム等は市販パッケージを使用することとした。

なお、パッケージソフトのデータベースおよび開発プログラムについては、今後社内開発システムとの連携を考慮し、社内開発CSSと同じデータベース、開発ツールを基本としている。

3.3 インターネット

販社・協力会社とのインターネットの利用は、既にHORNETにてフォーラム形式で行なっているが、CAB21では基幹情報システムの情報をインターネットを通じて提供することとした。

資材発注は従来VANを利用していたが、インターネットを通じて発注・仕入情報を各社に提供することにより、従来VANに加入できなかった企業も、インターネット接続をするだけで、資材取引に参加できることになる。

4. ネットワーク構成

4.1 国内ネットワーク

国内営業拠点およびサービス拠点はすべてフレームリレー網の接続によりWAN(Wide Area Network)を構成している。このネットワークにより、各拠点から現CAB, HORNET, インターネットの利用を行っている。

CAB21では、本ネットワークの利用はもちろんであるが、Mobile-PCによる利用を推進するため、PHSの利用とインターネットでのオンライン利用を可能とする。このMobile-PCでの利用により、どこからでも基幹システムへのデータ入力と検索が可能となる。

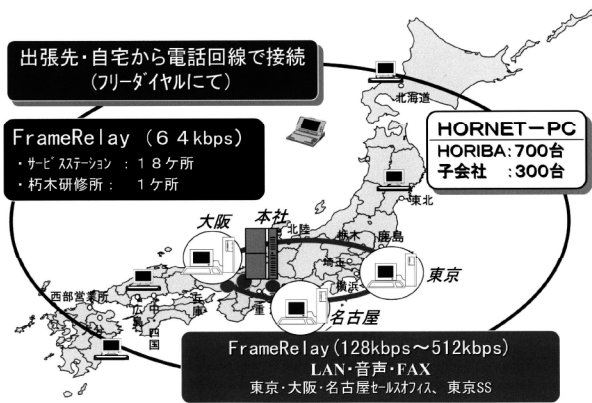


図3 国内ネットワーク
Domestic information network

4.2 海外ネットワーク

海外ネットワークも、1996年にHORNETのグローバル化を目的に、アメリカ ロサンゼルスにある当社の子会社HORIBA INSTRUMENTS INCORPORATED (HII)社とドイツ フランクフルトの子会社 HORIBA EUROPE (HE)社をフレームリレー網により接続。HORNETデータベースと現CABの利用を行なっている。CAB21では、ブラウザによる使用により、利用者増および利用地域の拡大が可能となる。

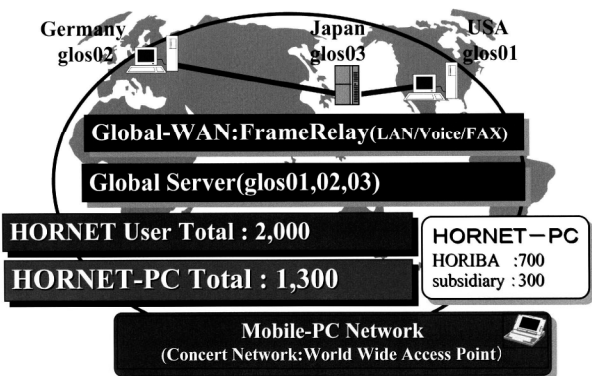


図4 海外ネットワーク
Global information network

5. 今後の展開

CAB21の開発は“西暦2000年問題“への対応も兼ねており、メインフレームシステムおよびインターネットによる資料発注を1999年度の初頭(4月)からのスタートを目指している。したがって、メインフレームシステムでは、業務遂行上の必須業務を優先開発しており、新しい業務プロセスの浸透、新しい機能の活用による生産性の向上への活動は継続して実行する。また、CSSとインターネットの活用についても、ユーザー部門と協力し実行する。

5.1 CSSの開発

CAB21のCSS利用については、生産現場用POP(Point of Production)など一部先行開発を行っている。現場データやメインフレームのデータを利用した意思決定用アプリケーションの開発は、ユーザー部門による開発を予定している。各部門での、リードタイム短縮・コストダウン分析等のためデータの活用ができるよう、CSS用の開発ツールの教育およびアプリケーション開発を、1999年4月以降実施する。

5.2 ブラウザー利用

CAB21では、オンラインのブラウザ利用ができるよう、Webサーバの準備をしている。現在のところ、LAN/WAN利用のオンラインに比べて、機能の劣る面があるが、今後のグローバル・オンラインを視野に入れ、機能アップを前提として1999年4月以降に利用を開始する。

5.3 グローバル対応

ホリバグループの連結対象企業は31社となっており、基幹システムの海外での利用が必要となってきたため、CAB21では製品・部品データベースに英語データ項目をあらかじめ用意している。今後は、英語データベースの入力・検索画面の開発を行う。

5.4 グローバル・ネットワーク

インターネット技術の発展と共に、VPN(Virtual Private Network)が注目をされている。現在のアメリカ、ドイツとのフレームリレー接続回線も含めて、VPNに変更すると共に、31社の連結対象企業のVPN接続を段階的に行う。

また、音声のネットワーク利用技術(Voice of IP)の進歩により、本ネットワークにての内線電話とFAXの利用が可能となり、情報の共有化と共に円滑なコミュニケーションが期待できる。

但し、コミュニケーションについては、やはりFace to face のダイレクトコミュニケーションに勝るものはないことも事実で、各グループ会社の海外出張は増加の一途である。これに対応するため、第1ステップとして1998年9月にはアメリカのHII社と国際テレビ会議の導入を行なった。本テレビ会議システムの導入についても、先のVPN接続と合わせてグループ企業と共同で行なうこととする。

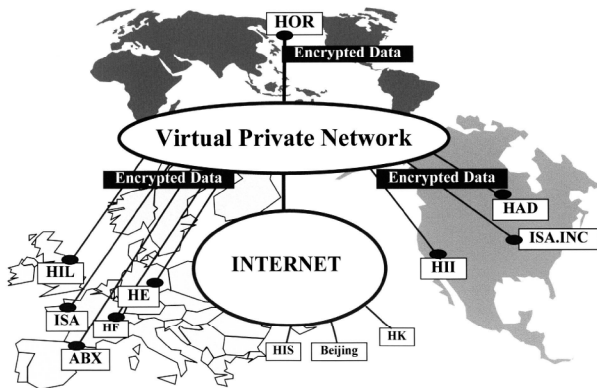


図5 VPNによる海外ネットワーク
Global information network based on VPN



新井 修
Osamu ARAI

業務改革推進部
部長

Guest Forum
技術講演会

Fuel Cell ---Advanced Power Generation for the 21st Century---

Dr. Jacob Brouwer

Associate Director

National Fuel Cell Research Center



Dr. Jacob Brouwer

Dr. Brouwer is the Associate Director of the National Fuel Cell Research Center at the University of California, Irvine. He has been active in the energy field for over 12 years with extensive experience in the areas of pollutant emission reduction, advanced combustion technologies and fuel cells.

21世紀を目前にした今、燃料電池がクリーンで高効率なエネルギー源として再び熱い注目を浴びています。何故、燃料電池が注目をされているのだろうか？ どのような用途があるのだろうか？ そして、普及への道筋は？ などなど---。このような疑問を持って、燃料電池および関連技術の総合的な研究開発を進める米国 立燃料電池研究センター(NFCRC)の 副所長 Dr. Brouwer を堀場製作所にお招きし、燃料電池の最新の動向と今後の課題についてご講演いただきました。

クリーンカーをはじめとする様々の分野で燃料電池の実用化が間近に迫っていますが、一方で、解決しなければならない課題も少なくありません。より高性能で安定な電池そのもの開発はもちろんですが、同時に、パソコンや携帯電話、コージェネ発電や送電システムなどライフライン全体にわたり、それぞれの国状に応じた新たなインフラの構築が求められます。

NFCRCの創立以来のメンバーであるホリバは、得意の計測・分析技術をもって燃料電池の実用化に寄与したいと願っています。



開催日：1998年10月14日 場所：株式会社 堀場製作所 本社

Fuel Cells —Advanced Power Generation for the 21st Century—

Many believe that fuel cells will be the next generation source of energy. Today I will speak about the reasons driving fuel cell research and the latest developments in the field.

<An energy source of quality and reliability>

There has been increasing concern about emissions from our energy production systems and their impact on the global environment. Urban air quality has been recognized for a long time as a problem of the industrial revolution. In the information age, power quality and power reliability are major driving forces for new energy production technology.

Energy efficiency and Building Efficiency of buildings have not been appropriately valued in the United States to-date, but, from the point of view of energy self-sufficiency, conservation and should be changed to sustainable energy they are quite important.

California, where the National Fuel Research Center (NFCRC) is located, has the environmental impetus to develop next generation energy sources because of its geography and climate. The regulations for automobile emissions are some of the strictest in the world because of the smog problem. Automobile makers are considering using fuel cells (FCs) in the next generation of vehicles sold in California. The time schedule for this is much shorter than could have been imagined 1 or 2 years ago.

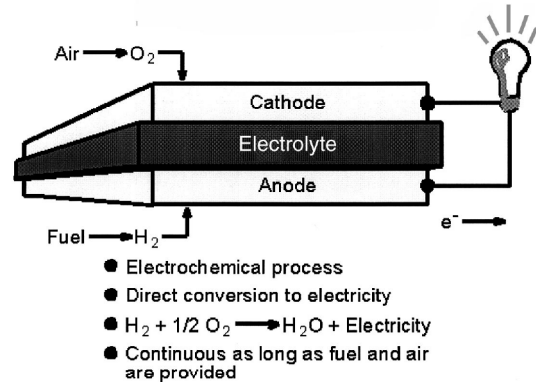
Another event that has recently occurred in California is electric utility deregulation, which may open opportunities for distributed and dispersed power generation.

FCs are kind to the environment, efficient, and they are suited to distributed power generation. Significantly, California's South Coast Air Quality Management District has issued a blanket exemption for permitting FC installations in southern California. Further, when FCs are used in co-generation applications up to 90% of the fuel energy can be used.

<FC development and how FCs work>

FCs were discovered by Sir William Grove in 1839, but it wasn't until quite recently that they began to receive serious attention. In the 1960's PEMFC (Proton Exchange Membrane FC) and AFC (Alkaline FC) were used as the power source in the space program, and this is where they proved their high efficiency and reliability. PAFC (Phosphoric Acid FC) units were the first to be developed and commercialized for general use and have been installed all over the world in more than 200 stationary power plants and numerous transportation applications. Second generation FCs include MCFC (Molten Carbonate FC) and SOFC (Solid Oxide FC).

The development of FCs is picking up pace because of their consideration for use in transportation applications. A good way to understand why FCs are efficient is to look at how power is generated by traditional fossil fuel technologies. The fuel is first consumed in a combustion process generating heat (and pollutants), the heat is transferred via heat exchanger to raise steam, the steam is



Basics of a Fuel Cell

21 世紀に備える優れた電力源 燃料電池

<質と信頼性が追求されるエネルギー源>

地球温暖化や大気汚染など、人類が消費するエネルギーが気象に及ぼす影響が危惧される今日、新たなエネルギー源を開拓する場合にまず、考慮すべき課題はその質と安定供給への信頼性である。NFCRCのあるカリフォルニアは、地形的・気象的に光化学スモッグなどが発生しやすいため、自動車排ガス規制は世界で一番きびしく、各自動車メーカーでは燃料電池車が次世代の乗り物として研究開発が急速に進んでいる。最近、カリフォルニア南部地域では発電や配電に関する規制緩和がなされ、環境にやさしく、高効率で、分散型のFC発電設備設置への免税措置が講じられている。コージェネ方式を用いれば燃料のもつ全エネルギーの90%もが利用可能になる。

<FCの開発と作動原理>

FCは1839年William Groveにより発見され、1960年代にはプロトン交換型燃料電池(PEMFC)やアルカリ型燃料電池(AFC)が宇宙開発用の電力源として使われるようになり、高い効率と信頼性が証明された。その後、溶解炭酸塩型燃料電池(MCFC)や固体酸化物型燃料電池(SOFC)など、さまざまなタイプのFCの研究開発が進み、特に輸送機分野への応用開発が進んでいる。

passed through a turbine to produce mechanical energy which is subsequently converted to electricity through a generator. With the FC fuel is converted to electricity in one step.

FCs work through a basic electro-chemical mechanism. An electrolyte is sandwiched between two electrodes. Air (or oxygen) and fuel (hydrogen) are passed over the electrodes, ions are transferred through the electrolyte and electricity is produced without the fuel and oxidant coming into direct contact. One cell only produces a low voltage, so to increase voltages to useful levels one connects several cells together in what are called FC stacks.

<Characteristics of FCs>

Next I want to talk about some problems that need to be overcome so that FCs can be used more widely.

Advances in FC technology have been remarkable, with lower cost designs, and technical advances and accomplishments in the various FC types. For FCs to be successful; however, the advancement of full FC systems including fuel processing and handling, power electronics, controls and other ancillary equipment is required. In fuel processing, for example, the hydrogen to be used as fuel can be made by electrolysis of water, or by passing fossil fuels such as methanol and natural gas through a reformer. Methanol is easily reformed and because it is a liquid, transportation and storage are simple.

Advances may also be required because of pollutant emission concerns which not only applies to the FC itself (its only emission is water), but to the fuel processing equipment which may emit other pollutants.

The next point to consider is power conversion, conditioning and control. FCs produce a direct current so for current end-use technologies the power needs to be converted to alternating current. Computers and other equipment already run on DC containing AC to DC transformers within each unit. With a FC one might consider operating equipment directly on DC to avoid the

inefficiencies of converting the power twice. However, this would require a change in the design of these technologies (i.e., removing the power transformers). If power output could be standardized, FCs could be located in a building to supply power directly to the DC equipment, thereby increasing the overall efficiency of the FC system.

Theoretically FCs are not limited by the Carnot efficiency which provides the FC with inherent potential efficiency advantages over heat engines such as the internal combustion engine. In practice, the cost of most FC systems is a major hurdle. For instance, advanced gas turbine combined cycle plants can be installed at a capital cost of less than \$500/kilowatt and produce electricity with greater than 50% efficiency. FCs can operate at higher efficiencies, but with much higher cost.

Other hurdles include infrastructure. For example, in the transportation sector there is a large fuel infrastructure in place, gas stations, etc., that is not directly useable by FCs at the moment. If the FC can be developed to enable it to use this infrastructure, widespread use in transportation applications would be more likely.

Another concern is the safety aspects of FCs. Some are concerned about the use of hydrogen as a fuel in FCs. Hydrogen is dangerous in certain mixtures with air, but in a practical comparison, a hydrogen leak would be less likely to cause an explosion than the LPG and gasoline that we use today. This is due to the high diffusivity and low density of hydrogen.

<Hybrids>

As you can see, FCs have many advantages, but I don't believe that FCs will be our only source of power. Central utilities will continue to produce electricity using combustion (e.g., gas turbine combined cycle plants) and nuclear generating stations. In distributed and dispersed power applications I expect FCs to be used together with micro-turbines, photo-voltaics, wind energy, flywheels, ultra-capacitors, and hybrid FC-heat engine cycles.

FCは電気化学作用を動作原理としており、電解質をサンドイッチ状にはさんだ2枚の電極に空気(酸素)と燃料(水素)を供給することによって発電する。FC一個当たりの起電力が0.5Vと小さいため、実用上はいくつかを直列につないで使用する。

<FCの特徴>

FC技術は目覚しく進歩したが、今後広く普及させるためには、燃料の製造や取扱い、パワーエレクトロニクス、制御、その他の周辺技術を含めたFC発電システム全体を発展させなければならない。燃料用水素は水を電気分解したりメタノールや天然ガスなどを改質して作るが、中でも、メタノールは改質が容易で輸送や貯蔵の面からも有望である。但し、改質器から汚染物質が排出される可能性もある。

FCが発生する電力は直流のため、一般の電気機器へ供給するためにはDC→AC変換が必要となるが、この時のエネルギーロスが問題となる。もし、規格を統一し直流を直接利用できるようなになれば、FC電力供給システム全体の効率は大幅に向上する。

FCの発電効率は、他の内燃のエンジンのようにカルノー・サイクルによる原理的な制約は受けないが、発電コストが最大の課題である。現在、ガスタービンでは\$500/KW以下、効率50%以上が達成されているが、FCではこれより高効率だがコストが障害となっている。ガソリンのような既存の燃料供給インフラを共用することができれば、FCの輸送機器分野へ展開は大きく前進するだろう。

水素がリークし爆発する危険性との指摘もあるが、水素の物性を考えると現在主流のLPGやガソリンよりもはるかに安全である。

By mixing different power generation technologies, one can optimize the performance and features best suited for each site including higher efficiency, power availability, use of renewable sources, and reliability. Examples of this include heat engine-electric hybrid systems, FC-heat engine hybrids, and solar-FC hybrids.

One concept that provides high fuel to electricity efficiencies in this context is the FC-heat engine hybrid. SOFCs, and other FCs, increase in efficiency at higher pressure. The FC-gas turbine concept involves pressurizing the FC by putting it between the compressor and the turbine of a gas turbine engine, replacing the combustor. A high temperature FC, such as an SOFC, can emit heat sufficient to drive the turbine and power the compressor. High-pressure operation of the FC increases its output and efficiency with enough thermal energy remaining in the FC exhaust to generate additional electricity through a generator. This type of system can produce electricity at remarkably high fuel-to-electricity efficiencies, theoretically approaching 80%.

<Applications for FCs>

Some of the applications being considered for FCs are power generation, transportation, processing and manufacturing, and consumer electronics.

Lets look at power generation first. The FC will likely not replace the current system of central generation, distribution and end user, but will be competitive at a much smaller scale. This scale is that often referred to as distributed or local power generation, which is amenable to co-generation and can include units with output as high as 10-50 MW. Distributed power generation will complement the current central generation system as it does, for example at the Irvine Hyatt which currently operates a 200kW PAFC plant for heat and electricity.

Many companies around the world, including most of the major automobile manufacturers are considering FCs for transportation applications, and their use is also being considered for aircraft and even bicycles.

In manufacturing and processing, chlor-alkali production uses proton exchange membrane technology, and reversible FCs can be used to produce hydrogen from water for food processing, petroleum refining and other applications. They are also being considered for use as uninterruptible power supplies (UPS).

FCs operated on hydrogen only have water as an emission, so they can be used to power consumer electronics instead of using batteries.

FCs could also be used in biological applications if a means of converting the energy in biological fluids using an FC could be identified. This means that small biological FCs could be put inside the body to power heart pacemakers, hearing aids and automated medication systems. Another idea is the possible replacement of expensive Nafion-based PEMFC electrolyte materials with a biologically produced membrane similar to that used by electric eels to produce their electric charge.

A place where FCs are already competitive is in remote applications such as satellites, high altitude aircraft, and space stations.

No one knows how the paradigm shift of electric power production will occur and how distributed power generation (DPG) will play a role, but if FCs are successful they will assist in making DPG a reality. In developing countries cellular phones are popular because they are economically feasible and wise since they avert the installation of expensive transmission wires. The desk top computers of today are the super computers of only a few years ago, decentralizing computing power in a manner that may forshadow the decentralization of electric power generation. In locations throughout the world where brown-outs are common or reliable electricity supply is not available because of bottlenecks in the utility grid the use of DPG can relieve these pressures and may provide an economically viable and environmentally sensitive approach for power generation using FCs.

<ハイブリッド化>

このようにFCには多くの利点があるが、私はFCが唯一のエネルギー源だとは考えていない。分散型の電力源としては、マイクロタービン、太陽電池、風力発電、フライホイール、超大容量コンデンサ、ハイブリッド型熱エンジンなどがある。FCとヒートエンジンのハイブリッドなどは高効率発電の一つの例である。コンプレッサとガスタービンの間にSOFCを置いたハイブリッド型のシステムでは、発電効率が著しく上昇し、理論的には、燃料対電力の変換効率は80%にも達する。

<応用例>

様々な分野でFCの新しい用途が検討されている。電力分野では既存の中央集中型の発電システムを補完するための小規模発電用である。NFCRCのあるIrvine Hyattでは、200KWのPAFCシステムが熱源・電力用として稼働中である。輸送分野では本命の自動車の他に、航空、自転車などの可能性もある。工場では、水の電気分解による水素の活用や、無断電源などがある。家庭用としては乾電池の代替もありえる。バイオ分野では、体内に埋め込むペースメーカーや補聴器などが研究されている。宇宙衛星、高度航空機などの分野ではすでに商業レベルで達している。

分散発電(DPG)の将来を予測することは難しいが、携帯電話やパソコンの普及が電力インフラの整備を上回っている発展途上国の方がDPGが実現される可能性は高い。

<Expansion in the developed and developing world>

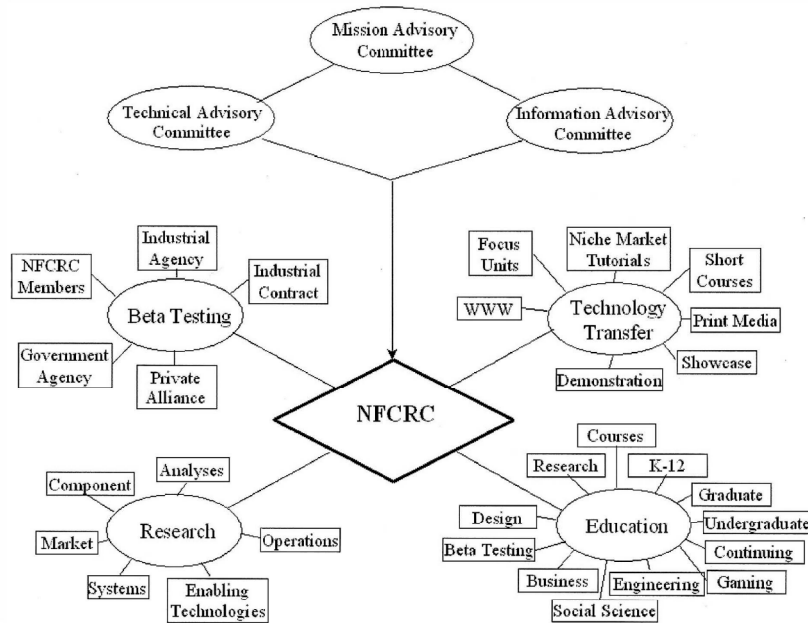
I'd like to address some differences in the use of FCs in the developed and developing world. I believe that in developing countries small modular FCs can be used to avoid large investments in infrastructure, and to build a distributed power generation system. This would be much like cellular phone technology which has been widely adopted in developing countries avoiding the investment and time delays associated with the installation of an expansive system of telephone wires. On the other hand, in developed countries where environmental regulations can be stronger, the high efficiency and low emissions of FCs make them a valid alternative. The cost of these technologies compared to the electric grid already present in these countries, however, may not lead to widespread use of FCs as distributed power generators. In space exploration FCs will continue to be used as well, where their cost is less important and their operating characteristics give FCs an advantage.

<The National Fuel Cell Research Center >

Finally I would like to introduce the NFCRC.

The NFCRC is the first total approach to fuel cell development and deployment. Its mission is to promote and support the genesis of fuel cell power generation by providing technological leadership with a vigorous program of research and beta testing, coupled with education and technology transfer to and from the marketplace. Together with its Affiliates and Members and the fuel cell community at large, the NFCRC envisions a future that meets the demands for energy generation while minimizing harmful environmental impacts with fuel cells as a major source of power.

The NFCRC is grateful for the leadership and support of Horiba, a Founding Member of the NFCRC, and looks forward to continued participation and collaboration with Horiba in the advancement of environmentally sensitive technologies.



<先進国・途上国への展開>

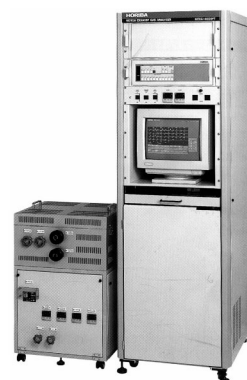
FCが普及する推進力は先進国と途上国とでは異なるだろう。途上国では、インフラ構築コストの少ない分散型発電システムとして、先進国では環境保全や宇宙開発への展開となるだろう。

< NFCRC について >

NFCRCは、FCに関する研究、教育、技術移転など様々な機能を担う初めての国立のFC研究センターである。NFCRCの参加者と共に、環境への負荷を最小にするエネルギー源の実現を願っている。とくに、NFCRCの発起人であり有力メンバの一員であるホリバの活躍を多いに期待している。

多成分の同時連続分析

燃料電池専用エンジン排ガス分析装置 MEXA-4000FT-FC

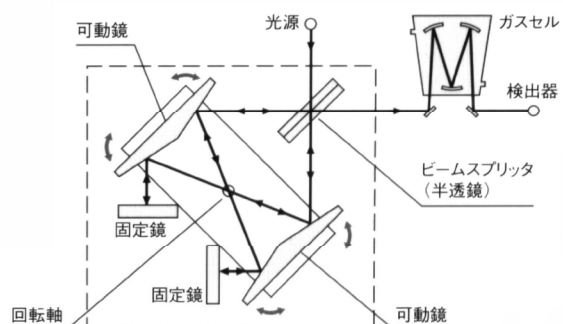


MEXA-4000FT-FCは、固体高分子型燃料電池のメタノール改質器から排出される種々のガスを同時・連続的に測定する多成分ガス分析装置です。本機は、安定性の高い回転干渉計を使ったFTIRと豊富なエンジン排ガス分析ノウハウとを組み合わせ、高精度で信頼性の高い測定が実現できます。高効率・クリーンエネルギー源として注目されている燃料電池の研究開発現場において、改質効率や触媒開発の重要なツールとして期待されています。

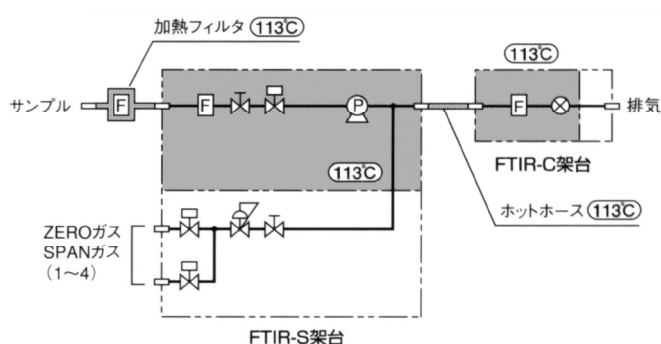
測定原理

MEXA-4000FT-FCでは、メタノール改質システムから排出されるCO、CH₄、HCHOやCH₃OH、H₂O、CO₂（高濃度）などの多成分を同時、連続的に測定するために、フーリエ変換赤外線分光法（FTIR）を採用しています。FTIRは、マイケルソン型干渉計を使ってサンプルガスの赤外吸収スペクトルを測定し、各成分ごとに作られたデータベースと比較・演算し、定性・定量分析を行います。

赤外線吸収法では、成分によりサンプル中の共存成分の影響を受けることがありますが、MEXA-4000FT-FCでは水分などの共存影響を受け易いCO、CO₂、NO、N₂O、CH₄に対しても専用の補正処理を施すことにより、高精度定量分析を行っています。さらに、サンプリングユニットは113℃に加熱し水分の凝縮を防いでおり、水溶性成分も精度の高い測定が可能です。



光学系



フローシート

特長

- FTIR 方式により多成分 / 同時 / 連続測定を実現
- データ処理の最適化により 1 秒スキャンのリアルタイム測定が可能
- 光路長の最適化, ダイナミックレンジの拡大により広い濃度範囲の測定が可能
- 113°C の加熱サンプリングにより水溶性成分も高精度で分析
- 回転干渉計, オートアライメント機能により光学系が安定
- 測定モードの切り替え, バックグラウンドスペクトル測定など全ての操作をファンクションキーとマウスによるメニュー方式操作する高い操作性
- 標準ガススペクトルデータの内蔵により校正作業が不要

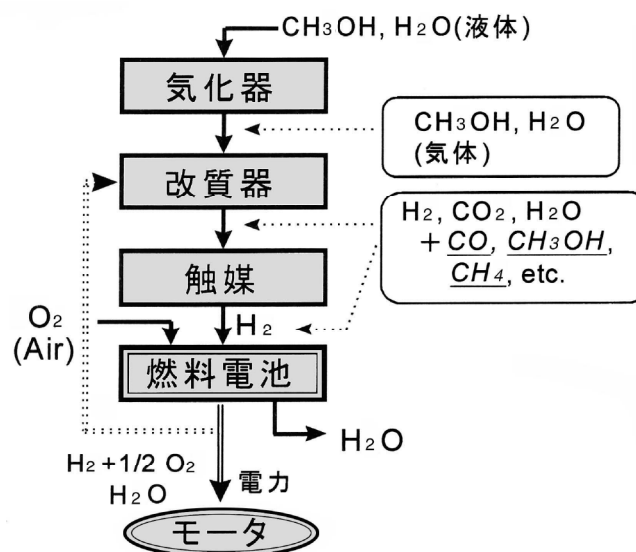
主な仕様

形式	MEXA-4000FT-FC
測定原理	フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)
用途	燃料電池 H ₂ 供給用メタノール改質器の出口ガスの測定
測定モード	測定値 (移動平均 or 積算) を 1 秒ごとに連続出力
出力	CRT 画面表示 : 全成分の測定値を表示 アナログ出力 : 最大 16 成分を選択 デジタル出力 : 全成分を出力 (RS-232C および GP-1B)
HOST 通信	外部 CPU と MEXA-4000FT-FC CPU 間の GP-1B 通信

測定成分

- 一酸化炭素 (CO)
- 二酸化炭素 (CO₂)
- 一酸化窒素 (NO)
- 一酸化窒素
- 亜酸化窒素 (N₂O)
- 水 (H₂O)
- アンモニア (NH₃)
- ホルムアルデヒド (HCHO)
- メタノール (CH₃OH)
- 蟻酸 (HCOOH)
- メタン (CH₄)

応用例



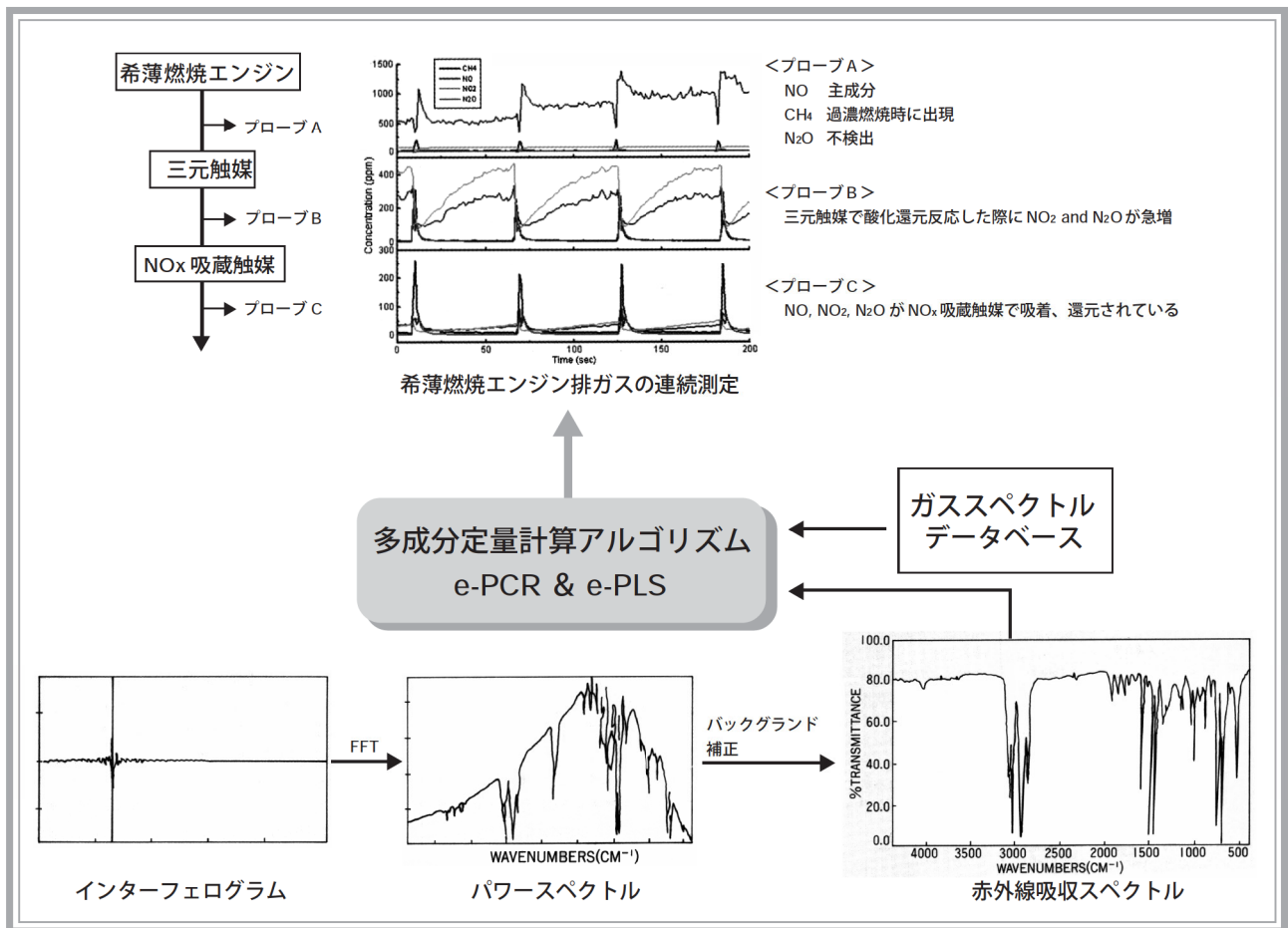
燃料電池用メタノール改質システム

(エンジン計測開発部 石原正昭)

FTIR 法エンジン排ガス分析計の多成分定量分析アルゴリズム

Multi-component Quantification Algorithms of the FTIR Method Engine Exhaust Gas Analyzer

井上 香 足立 正之



要旨

FTIR法による多成分ガス分析計では、ハードウェアの機能・構成に加えて定量演算アルゴリズムが装置全体の性能に大きく影響する。エンジン排ガス分析計MEXA-FTシリーズでは、非常に複雑な組成を持つエンジン排ガスを分析するため、より適切な定量アルゴリズムの開発と改良を行ってきた。分析装置一台ごとに標準ガスのスペクトルデータを採取し、検量線(校正行列)を作成・インストールしている。定量アルゴリズムが多成分連続分析専用最適化されていること、および濃度演算の基本データが各装置自身で採取されたものであることが、MEXA-FTシリーズの性能と信頼性に大きく貢献している。

Abstract

With the FTIR multi-component gas analyzer, quantification algorithms have great influence on the instrument as a whole, and on the configurations of the hardware and functions. The quantification algorithms of MEXA-FT engine exhaust analyzers have been developed and improved to be more suitable for measurement of exhaust with complex composition. Quantification matrix, in the form of a calibration curve of the reference spectral data, is prepared for and installed for each particular instrument. This optimization of the algorithms and collection of the reference spectra for each instrument, contribute to the high performance and reliability of the MEXA-FT series.

1. はじめに

エンジン排ガス分析計MEXA-FTシリーズは、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)を分析原理とし、多成分連続測定が可能であることを特徴とする^(1, 2, 3)。一般に、FTIR法による分析では化合物が赤外領域に特有の吸収スペクトルを持つことを応用し、吸収強度と試料濃度の関係に基づいて定量を行う。測定試料が混合物である場合、実際に得られるスペクトルは複数成分の吸収が合成されたものであり、それらの成分の濃度を変量とする多変量データとなっている。ここから各成分の情報を抽出するには、多変量解析法が応用できる^(1, 3, 4)。

MEXA-FTシリーズの定量分析ソフトウェアでは、以下に述べる数種類の多変量解析アルゴリズムを測定対象ガスや応答速度等の要求仕様により使い分けられている。さらに、ソフトウェアは、アルゴリズムの基本となる線形代数の演算処理からすべて当社にて独自に作成しており、FTIR法によるエンジン排ガスの多成分連続分析に最適化した形での多変量解析アルゴリズムの使用を実現している。

2. 多変量解析アルゴリズム

FTIR法で得られるスペクトルは、一定間隔の波数(波長の逆数, 単位 cm^{-1})に対する吸光度というデジタルデータの集合であり、ベクトルあるいは行列として扱うことができる。以下、ベクトルはボールド小文字(\mathbf{a})、行列はボールド大文字(\mathbf{A})で表す。さらに \mathbf{A} の逆行列¹⁾を \mathbf{A}^{-1} 、転置行列²⁾を \mathbf{A}^T 、多変量モデルからの推定で得られる行列は $\hat{\mathbf{A}}$ のように表記する。

また、本稿では、各アルゴリズムの詳細説明は専門書に譲り、概念のみを議論する。

2.1 最小二乗法(CLS, Classical Least Squares)

(1) CLSモデルの概念

CLSは(1)式で表される問題を解く、単純な線形重回帰分析法⁽⁴⁾である。

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{f} \cdots (1)$$

ここで \mathbf{f} はモデル内の誤差を表し、これが最小になるように \mathbf{b} を決める。最小二乗法による \mathbf{b} の解($\hat{\mathbf{b}}$)は(2)式のように求められる。

$$\mathbf{b} = \mathbf{X}^+ \mathbf{y} \cdots (2)$$

ここで、 \mathbf{X}^+ は非正方行列 \mathbf{X} の逆行列で、Moore-Penroseの一般逆行列と呼ばれ、 $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T$ に等しい。

(2) CLSによるスペクトル解釈

数種類の化合物が含まれている複数個のスペクトルがあるとき、スペクトル $i(i=1, 2, \dots, m)$ 中のある波数 $j(j=1, 2, \dots, n)$ における吸光度 a_{ij} は、成分 $k(k=1, \dots, d)$ の濃度 c_{ik} と単位濃度あたり吸光度 k_{kj} の積 $c_{ik}k_{kj}$ の総和であると考えられる。この場合、CLSモデルは(3)式のようなになる。 \mathbf{A} は m 個のスペクトルの吸光度データ、 \mathbf{C} は各成分の濃度、 \mathbf{K} は単位濃度あたりの吸光度で表した各成分の純粋なスペクトル、 \mathbf{E} はスペクトル \mathbf{A} の各波数における誤差である。

$$\mathbf{A} = \mathbf{C}\mathbf{K} + \mathbf{E} \cdots (3)$$

\mathbf{A} のスペクトルデータ、および \mathbf{C} の成分濃度が既知であれば、 $\hat{\mathbf{K}}$ は下式のように推定できる。

$$\hat{\mathbf{K}} = \mathbf{C}^+ \mathbf{A} \cdots (4)$$

このように既知の \mathbf{A} および \mathbf{C} から $\hat{\mathbf{K}}$ を求める処理は校正段階と呼ばれ、いわば検量線を作成する作業に相当する。また、 \mathbf{A} のスペクトルを校正スペクトルと呼ぶ。

濃度未知のスペクトルからの成分濃度推定(推定段階)には、下式の通り、 $\hat{\mathbf{K}}$ の逆行列 $\hat{\mathbf{K}}^+$ を用いる。 \mathbf{a}_{unk} は試料スペクトル、 \mathbf{c}_{unk} は試料スペクトル中の各成分濃度(未知)を表す。

$$\mathbf{c}_{unk}^T = \mathbf{a}_{unk}^T \hat{\mathbf{K}}^+ \cdots (5)$$

図1に、CLSモデルの模式図を示す。

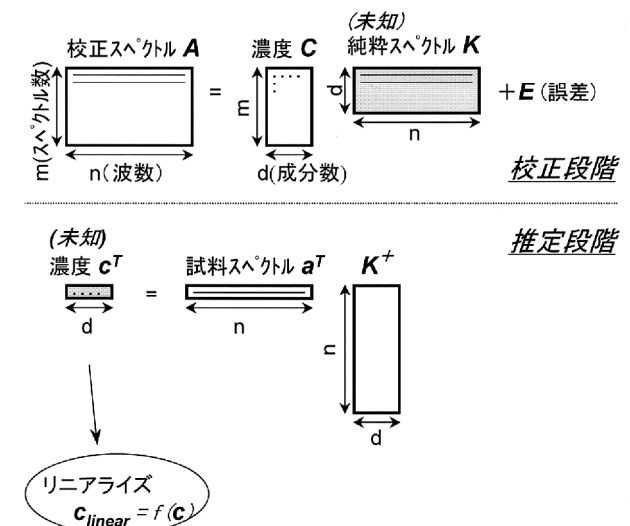


図1 CLSモデルの模式図
Schema of the CLS model

CLS法では $\hat{\mathbf{K}}$ がそのまま各成分の純粋スペクトルを表し、非常に解釈がしやすい。その一方、 \mathbf{A} の要素である吸光度を各成分濃度(係数)の和として表すため、存在する化合物すべての濃度が必要であり、校正スペクトル中に濃度決定の難しい不純物が混ざる場合など、モデルが不正確なものになる可能性がある。ま

た、濃度-吸光度の関係の非線形性をモデル内で表現できないので、非線形な成分に適用する際はCLSで得られた結果を線形化処理する。

2.2 主成分分析法(PCR, Principal Component Regression)

(1) PCR モデルの概念

PCR とは、多変量データの中から変量の大きい因子(主成分)を抽出し、より単純なモデルによってデータを表現するものである。主成分は複数個求められ、寄与率の大きいものから順に第1主成分、第2主成分、と呼ぶ。

具体的には、 $m \times n$ 行列 X に対する主成分ベクトル p は、固有値³問題を解くことで求めることができる。適切に判断された因子数 h に対応するベクトル p_j ($j=1, \dots, h$) を $n \times h$ 行列 P にまとめると、 P は固有ベクトルの集合であり、 X を(6)式のように直交変換できる。

$$XP = T \dots (6)$$

ここで求められる $m \times h$ 行列 T はスコア行列と呼ばれる。(6)式を変形すると、下式の通り、データ X は2つの小さな行列の積として表現することができる。

$$X = TP^T = TP^T \dots (7)$$

コンピュータ上で P を求める方法としては、NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) 法が高速かつ正確と考えられている。図2に、NIPALS法によるアルゴリズムを示す。

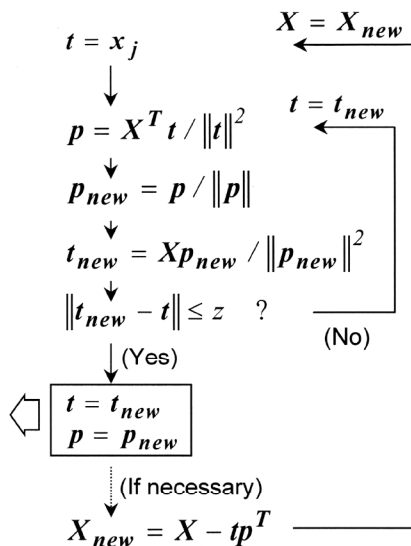


図2 NIPALS法によるPCR因子算出
Schematic flow of the calculation of the PCR score by the NIPALS algorithm

(2) PCR によるスペクトル解釈

PCRモデルでは、第 h 主成分までを用いる場合、校正スペクトル行列 A は $T(m \times h)$ 、 $P(n \times h)$ を用いて下式のように表せる。

$$A = TP^T + E \dots (8)$$

残差 E は無視できるとし、CLSで用いたモデル $A = CK$ を代入・整理する。

$$C = TP^T K^+ \dots (9)$$

行列 $P^T K^+$ に等しい行列 G を考えると、(9)式より、 G は以下のように算出できる。

$$\hat{G} = T^+ C \dots (10)$$

PCRの場合、校正スペクトル A および濃度行列 C からの P 、 \hat{G} の算出が校正段階に当たる。

推定段階では下式を用いる。

$$c_{unk}^T = a_{unk}^T \hat{P} G \dots (11)$$

図3にPCRモデルの模式図を示す。

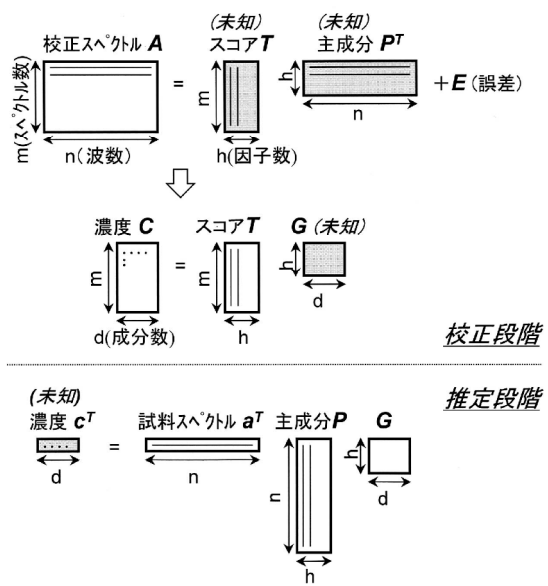


図3 PCRモデルの模式図
Schema of the PCR model

PCRはCLSとは異なり、校正スペクトル中に存在する全成分の濃度情報がなくてもモデル構築が可能である。その上、因子数を適切に選択すれば吸収の非線形性もモデル化でき、非線形な成分についても直線的な濃度定量結果が得られる。なお、使用する最適因子数の決定法としては、固有値の大きさで判断する方法、あるいはクロスバリデーションといわれる手法の応用などがあげられる⁽⁴⁾。

2.3 部分最小二乗法(PLS, Partial Least Squares)

(1) PLS モデル

PLSはPCRに似た手法であるが、PCRがデータ X のみから因子を抽出するのに対し、データ X ・データ Y 両方の情報を用いて因子を抽出していくことに特徴がある。PLSモデルに必要な行列、係数は、PCRで用いたNIPALSアルゴリズムを変形した計算手法で算出できる。

(2)FTIR スペクトル解釈へのPLSの適用

PLSによる校正段階では、上記モデルのデータ X に校正スペクトル A 、データ Y に濃度行列 C を当てはめ、モデルを充分説明できる因子数 r までの負荷ベクトル p_k 、 q_k 、重みベクトル w_k 、係数 b_k (いずれも $k=1, \dots, r$)を算出する。

PLSでの推定段階は試料スペクトル a_{unk} を分解してスコア t_k ($k=1, \dots, r$)を求め、その後未知濃度ベクトル c_{unk} を組み立てる手法による。

PCRと同じく、PLSの場合も校正スペクトルに含まれる濃度が必要なのは測定対象成分のみで、吸収の非線形性もモデル化可能である。さらに、モデルの構築に吸光度・濃度両方の情報を使用するため、濃度推定という目的により適したモデルが得られやすい。なお、最適因子数もPCR同様の手法で確認できる。

2.4 拡張主成分分析法(Extended-PCR:e-PCR)・拡張部分最小二乗法(Extended-PLS:e-PLS)

e-PCR および e-PLS は、FTIR の吸収スペクトルからより正確な濃度推定結果を得ることを目的とし、当社が独自に考案した定量手法である⁹⁾。以下、e-PCR について説明するが、e-PLS でも考え方は同様である。

e-PCR の校正段階では、濃度 C の代わりに、各成分ごとの総吸収強度(吸収帯中の各波数における吸光度の総和) Ae を導入する。校正スペクトル A は、単位「総吸収強度」あたりの吸光度に換算した純粋スペクトル K_e を用いて次のよう表せる。

$$A = AeKe + E \dots (12)$$

このモデルでも、式(10)の \hat{G} に相当する \hat{G}_e を求めることができる。

$$\hat{G}_e = T + Ae \dots (13)$$

推定段階では、試料スペクトル中の各成分による吸収強度ベクトル a_{eunk} を求める。

$$a_{eunk}^T = a_{unk}^T P G_e \dots (14)$$

これとは別に、各成分について濃度と吸収強度の関係式 $c_k = f_k(a_{e_k})$ ($k=1, \dots, d$)を作成しておき、吸収強度 a_{eunk} として得られた答を濃度 c_{unk} に変換する。

e-PCR で新たに導入した「総吸収強度」は、PCR で用いる「濃度」と比べて、校正スペクトルの各波数の吸光度との線形性が高い。これは、濃度増減時の各波数の吸光度変化は濃度変化に対して必ずしも直線的でないのに対し、総吸収強度の変化量は各波数の吸光度の平均的な変化量に対応するためである。この点が e-PCR ・ e-PLS の大きな特徴で、スペクトル A と濃度 C の関係に含まれる非線形性をモデルからあらかじめ排除することにより、各成分のスペクトル

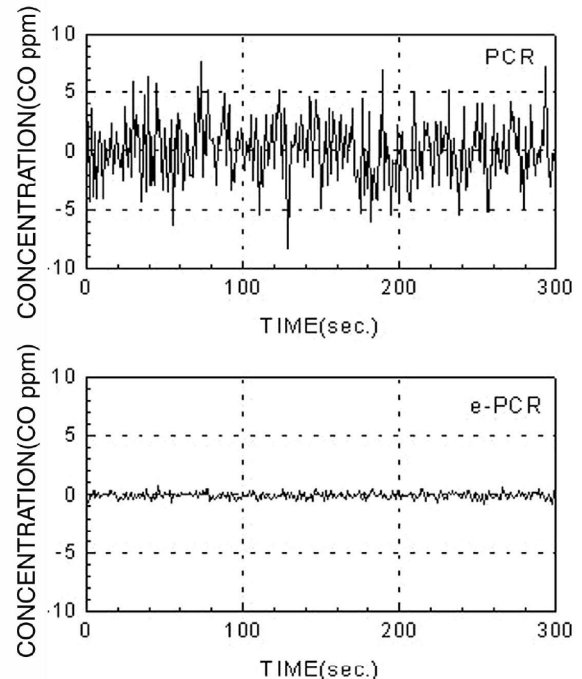


図4 PCR と extended-PCR の比較
Comparison of the PCR method and the extended-PCR method

の特徴を表す因子が効果的に抽出できる。その結果、一般的な PCR ・ PLS よりも正確な定量結果が最小限の因子数で得られる。ノイズ・干渉を抑えた高速での演算が可能であるため、多成分連続測定に非常に適した手法で、CO など非線形な吸収を示す成分に対して特に有効である。図4に、PCR および e-PCR 法による CO 濃度出力のノイズの比較を示す。

3. スペクトルデータベースの構築

以上紹介した多変量アルゴリズムに共通しているのは、測定対象成分の濃度既知のスペクトルを用い、検量線にあたる校正行列をあらかじめ作成しておくという点である。特に、スペクトルの非線形性やスペクトル誤差(ノイズ)の影響を効果的に排除するには、各成分について濃度の異なる複数のスペクトルを用いてモデリングをおこなう必要がある。測定成分数が増えるるとこのようなスペクトルデータ採取は膨大な作業量になるため、当社では、コンピュータを用いた無人データ採取システムを構築・使用している。

3.1. スペクトルデータの自動採取

図5に、データ採取システムの概念図を示す。スパングラスとして多数の標準ガスボンベが接続可能で、コンピュータの指示で、ガスライン・ガス分割器の設定を順次切り替えながらスペクトルの自動採取を

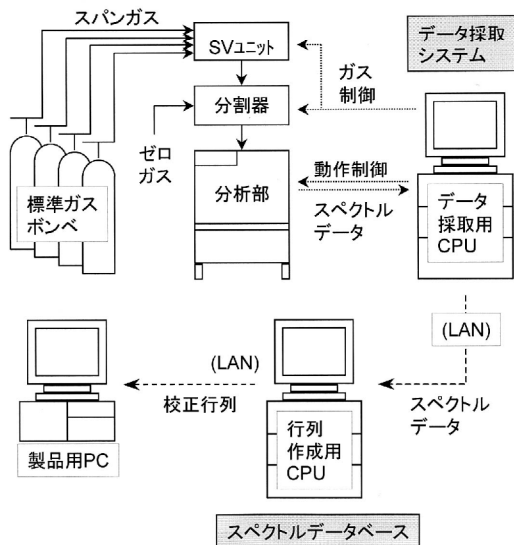


図5 無人スペクトルデータ採取システム
Outline of the automatic spectral data
collecting system

連続的に行う。このシステムの採用により、FTIR法分析装置一台ごとに実機でのスペクトルを採取することが可能となった。そのため、装置の器差によるスペクトルの違いがある場合でも、その影響を受けない定量を実現することができる。

3.2. 校正行列の作成・インストール

無人データ採取システムで採取されたスペクトルは、校正行列演算用の別のコンピュータに転送され、スペクトルデータベースとして保存される。次に、このデータベースを用い、使用アルゴリズムに応じた校正行列を作成する。この演算作業もバッチファイルとしてほぼ自動化されている。FTIR法分析計での試料測定時に用いられるのはスペクトルデータベースそのものではなく、校正行列のみであるため、装置の一部としてデータ処理を行うコンピュータには校正スペクトルや校正段階のアルゴリズムは不要で、校正行列だけがインストールされる。

4. 終わりに

以上、本稿では多成分連続ガス分析計MEXA-FTシリーズにおいて用いられる多変量解析アルゴリズムを紹介した。いずれの方法が最適かは測定サンプル、成分、測定目的等により異なる。また、同じ手法を用いても、校正スペクトル、波数範囲、測定成分をどう考えるかによって、得られる結果の信頼性は大きく左右される。定量分析アルゴリズムの使用法とスペクトルデータベースはFTIRガス分析計にとって非常に重要であり、この点に十分な配慮がなされていることがMEXA-FTシリーズの大きな特徴となっている。

参考文献

- (1) Adachi, M., et al., : SAE Transaction 920723
- (2) 井上ほか:自動車技術会春季学術講演会前刷集No.943,p.121-124 (1994)
- (3) Adachi, M., et al., : SAE Paper 971018
- (4) Haaland, D.M. : Computer-Enhanced Analytical Spectroscopy, Vol.3, Plenum Press, New York, (1992)
- (5) 足立ほか:特許出願中, No.H05-114047



井上 香
Kaori INOUE

エンジン計測開発部
分析計開発チーム
ジョブリーダー



足立正之
Masayuki ADACHI

エンジン計測開発部
副部長

脚注

*1 逆行列

$n \times n$ 次の正方行列の場合、もとの行列に乗算して答えが単位行列 I (対角要素がすべて1, それ以外は0の行列), つまり $A^{-1}A = AA^{-1} = I$ となる行列 A^{-1} をいう。この行列を用いると $Ax = b$ という方程式は $x = A^{-1}b$ と解くことができる。

非正方行列の場合は $AA^T A = A$ を満たす A^{-1} で定義される。

*2 転置行列

もとの行列の行と列を入れ替えてできる行列。転置ベクトルも同様。

*3 固有値

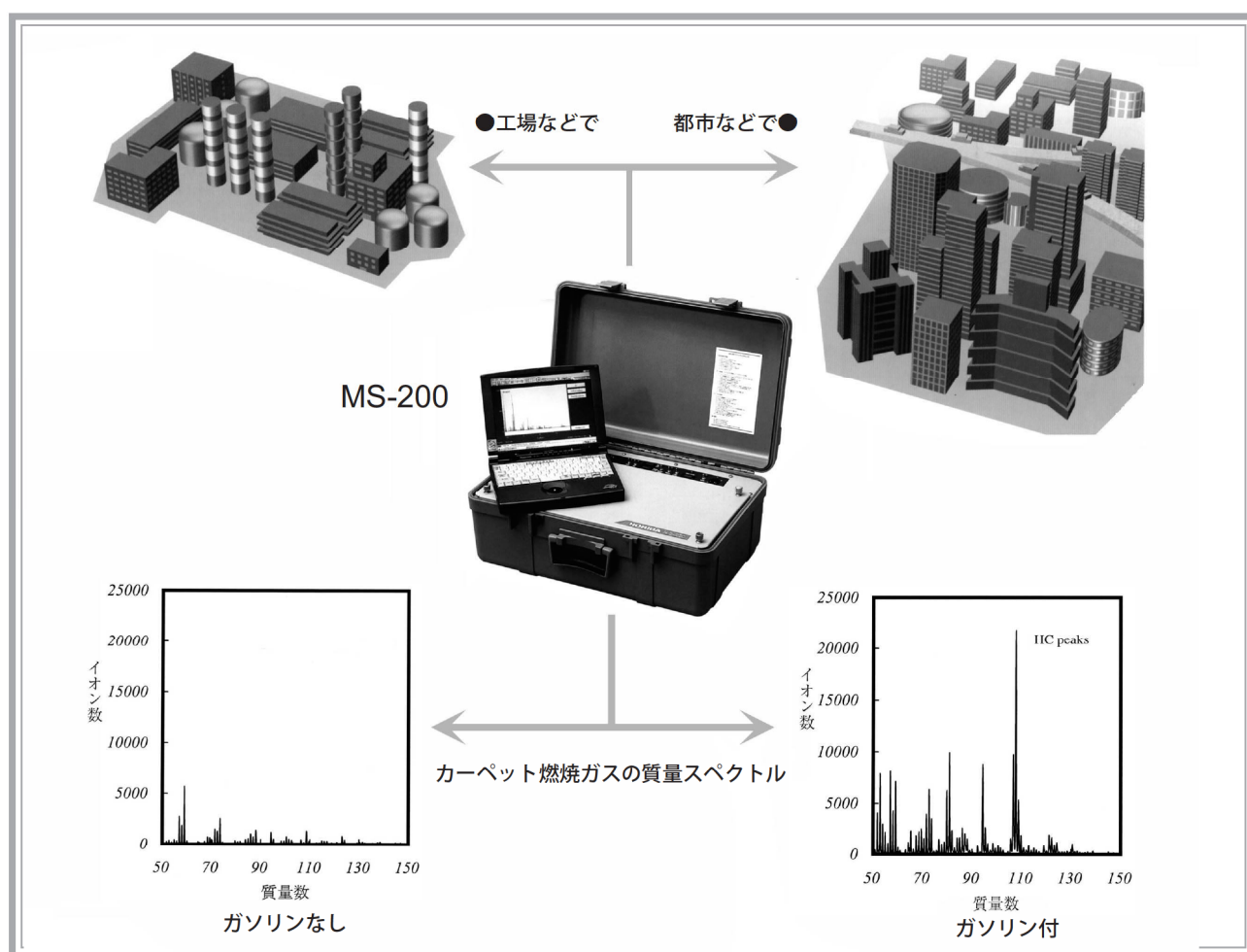
正方行列 A に対して $(A - \lambda I)x = 0$ を満たす λ を行列 A の固有値, ベクトル x を固有ベクトルという。固有値は, $|A - \lambda I| = 0$ で表される行列式から求められる。 λ が複数個存在する場合 x も複数になり, 互いに直交する(内積が0になる)性質がある。

Selected Article
一般論文

ポータブル質量分析計 MS-200

Portable Mass Spectrometer MS-200

平野恭司 米田有利



要旨

MS-200は、新たな概念で開発した飛行時間型質量分析法を用いたポータブル多成分分析計である。近年問題となっている有害大気汚染物質の種類や発生源はますます多様化し、従来の容器採取あるいは固体吸着によるGC-MS法だけでは対応が難しく、手軽で高感度の多成分ガス分析計が求められている。本稿ではMS-200の測定原理、機器構成、特長の説明に加え、トータルBTXの測定、洗浄剤の揮発管理、火災原因の特定などの応用例を紹介する。

Abstract

The MS-200 is a portable mass spectrometer developed from a new concept using time of flight mass spectrometry. The types of toxic air pollutants and their origins are increasing yearly, and it is getting more difficult to use only the GC-MC method with vessel extraction and solid adsorbent, so an easy to use and highly sensitive multiple constituent gas analyzers is required. This article explains the principles of analysis, make-up and features of the MS-200, and also gives examples of its application in total BTX measurement, detergent volatation management, and determination of causes of fire.

1. はじめに

近年、長期的曝露によって何らかの健康影響を引き起こす可能性のある有害大気汚染物質として、種々の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOCs)が取り上げられ、環境基準値の検討が進められている。VOCsの測定には、容器採取あるいは固体吸着によるGC-MS法が一般的に用いられているが、この測定法では長時間を要し、簡易測定法の開発が望まれている。

今回紹介するポータブル多成分計 MS-200 (図1) は、多種多様に存在する VOCs を簡単に直接測定を行なう事ができ、発生源の把握、物質の初期判定が可能な飛行時間型の質量分析計である。



図1 ポータブル質量分析計 MS-200
Portable mass spectrometer MS-200

2. 測定原理

MS-200 に使用している飛行時間型質量分析計 (Time of Flight Mass Spectrometer: TOFMS) は、対象とするサンプルをイオン化した後、一定エネルギーを与え、加速・飛行させた際にそれぞれのイオンの質量の違いから生ずる飛行速度の違いを利用して物質種を特定する。図2に原理図を示す。

一定エネルギーで加速されたイオンの飛行速度は質量の平方根に反比例する (式①) ため、イオン源から検出器に到達する時間はイオンの質量の平方根に比例する (式②)。この飛行時間を検出する事によって質量スペクトルを得ることができる。

$$\frac{1}{2}mv^2 = E, \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \dots\dots ①$$

$$t = \frac{l}{v} = l\sqrt{\frac{m}{2E}}, \quad t \propto \sqrt{m} \dots\dots ②$$

m : 質量
v : 速度
E : 加速エネルギー (一定)
l : 飛行距離 (一定)
t : 飛行時間

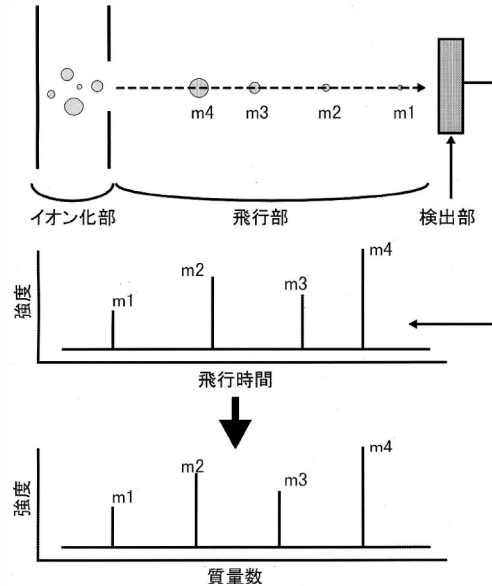


図2 測定原理
Measurement principle

3. 構成

本機の質量分析部のブロックダイアグラムを図3に示す。

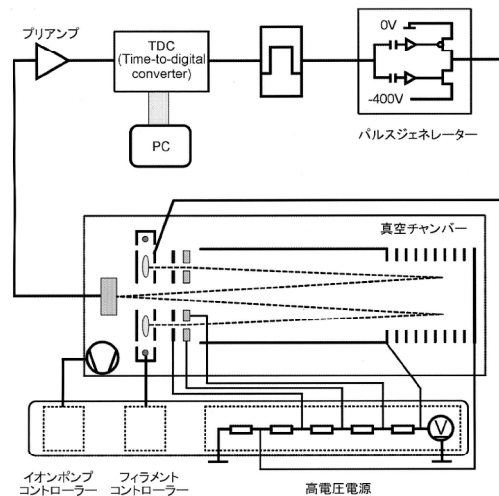


図3 質量分析部のブロックダイアグラム
Block diagram of mass analyzing unit

本機は、①VOCs成分を選択的に濃縮する性質を持つシリコンメンブレンを使用したサンプル導入部、②サンプルをイオン化し各質量ごとに分離・検出する質量分析部、③検出されたイオンを高速に処理する信号処理部、④質量分析部の各電極に高電圧を供給する電源の4つのユニットから構成されている。

4. 特長

本機には次のような特長がある。

(1)持ち運びが可能

本機は531mm×328mm×213mm、20kgと小型・計量のため、現場で直接計測を行なう事によって発生源の把握、物質の初期判定が可能である。加えて電源の用意できない場所においても内蔵バッテリーで2.5時間の連続測定、およびバッチ測定が可能である。

(2)サンプルの前処理が不要

複雑な前処理を必要とせず、専門的な知識が不要である。

(3)高速・高感度・多成分同時計測が可能

検出原理としてTOF MSを採用し生成したイオンをすべて検出するため、高速、高感度、多成分の同時計測が可能である。

具体的には次のような手法で高感度化をはかっている。

①高速スキャン

1回のスキャンはわずか数十μsで終了するため、スキャンを繰り返してS/N比を改善することにより、容易に検出限界を上げることが可能である。

②リング状フィラメント構造を採用

イオン化領域を大きくしたことでイオン化効率を向上させ、感度の向上を図った。

③サンプル導入部にシリコン膜を採用

シリコン膜はVOCsを選択的に透過させるため、高感度化(物質により異なるが4桁～5桁)を達成した。

表1 シリコン膜による濃縮効果
Concentration effect of silicone membrane

Compound	Inlet	Time delay (sec)	Time const. (sec)	Enrichment
Benzene	Direct	3	5	1
	1 membrane	3	5	93
	2 membrane	15	20	5570
Toluene	Direct	3	8	1
	1 membrane	3	8	88
	2 membrane	10	25	10400
2-Butanol	Direct	3	10	1
	1 membrane	3	30	61
	2 membrane	45	100	1580
Tetrachloroethene	Direct	4	8	1
	1 membrane	4	10	127
	2 membrane	10	30	15600

(4) 任意成分の迅速な定量が可能

多変量解析による濃度演算ソフトを搭載しており、解析用ライブラリを作成することで任意成分の定量が可能である。これにより、GCなどのガス分離機能を有する装置を質量分析器前段に装着することなしに迅速な測定が可能である。またイオン化に電子衝撃法を用いているため、ライブラリ作成時に市販のマススペクトルのデータベースを使用することが可能である。

5. 仕様

MS-200の主な仕様を表2に示す。

表2 MS-200の主な仕様
Specifications of the MS-200

測定原理	飛行時間型
イオン化法	70eV 電子衝撃法 (EI 法)
質量範囲	0-500amu
分解能	250 以上(100amu にて)
再現性	±5%以内(ベンゼン 3.5mg/m ³ (約 1ppm) にて)
結果出力	CRT 上に表示、ハードディスクへ保存 (保存データは ASCII 形式テキストファイルとして利用可)
最小検出感度	ベンゼン 10.5 μg/m ³ (約 3.0ppb)(3σ) トルエン 6.0 μg/m ³ (約 1.5ppb)(3σ) キシレン 7.0 μg/m ³ (約 1.5ppb)(3σ)
周囲温度	0-40℃
周囲湿度	85%R.H.以下
電源	DC12V バッテリー 2.5 時間連続測定可能
外形寸法	531x328x213mm
重量	約 20kg(バッテリーを含む)

6. 応用例

(1)大気中のトータル BTX 濃度の測定

道路沿いでの大気中のトータル BTX 濃度(Benzene, Toluene, Xylene の総和)を測定した結果を図4に示す。自動車が混雑する時間帯とトータル BTX 濃度とがよく一致しており、大気中の微量有害物質モニタとしての十分な性能を有している。

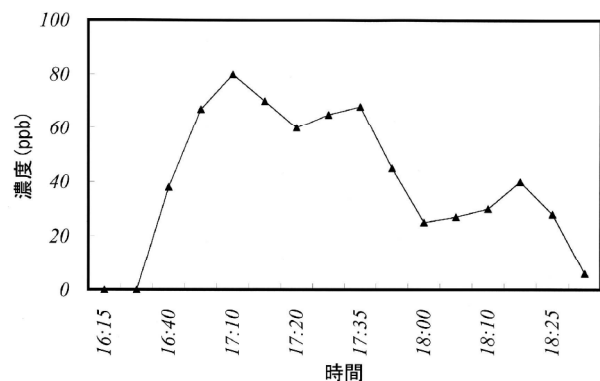


図4 大気中のトータル BTX 濃度の測定結果
Total BTX concentration in the ambient air

(2)揮発ジクロロメタンの検出

ジクロロメタンを使用する金属部品自動洗浄機の洗浄部品排出口付近で連続測定を行なった結果を図5に示す。自動洗浄された部品は4分あるいは8分毎に取り出されるが、これに同期してジクロロメタンが急激に増加している。この事は自動洗浄後金属部品に残留したジクロロメタンを検出、管理できる可能性を示している。

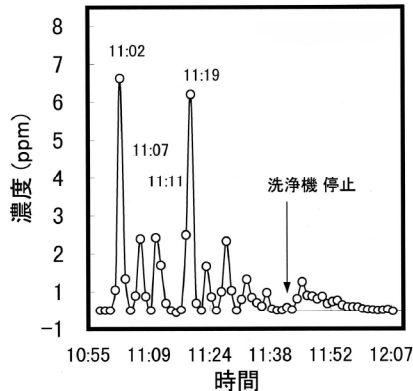


図5 洗浄部品排出口付近でのジクロロメタン濃度の連続測定結果
Dichloromethane concentration at the exit point of parts scrubber

(3)火災原因の特定

火災の原因が放火であるかどうか、つまり火災促進剤が使用されていたか否かを調査した結果を図6に示す。サンプル1は裏が合成ゴムのカーペットを、サンプル2はこれに数mlのガソリンを染み込ませたものである。それぞれを燃焼させ、消火後の雰囲気測定した。サンプル2において、サンプル1では検出されない炭化水素由来のピークが検出され、数分後には消滅した。このことは、火災直後に迅速な現場分析を行なうことにより、火災原因の特定ができる可能性を示唆している。

7. おわりに

MS-200は先に挙げた作業環境のモニタ、火災原因の特定などの他にも化学プラント設備配管の漏洩探知等、高感度かつポータブルという特性を生かした応用が様々に考えられる。とくに、最近急速に関心が高まっている有害大気汚染物質での測定には、MS-200のような可搬型の簡易測定器が役立つものと期待している。

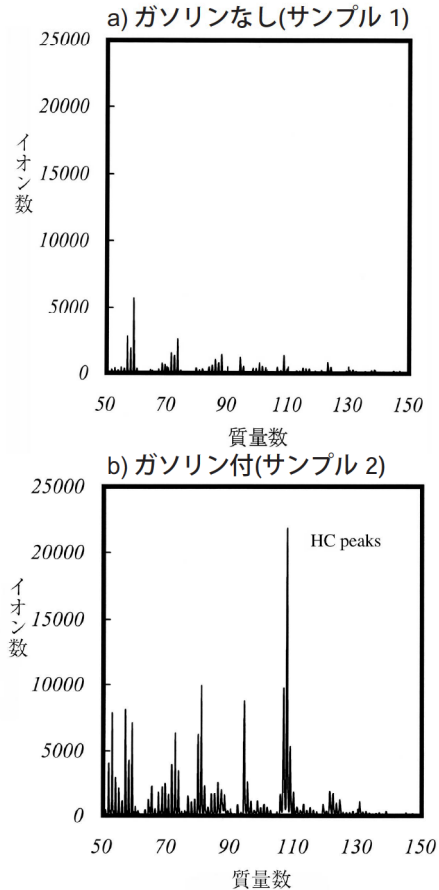


図6 カーペット燃焼ガスの質量スペクトル
Mass spectrum of burning carpet



平野恭司
Takashi HIRANO

プロセス計測開発部
MSチーム



米田有利
Aritoshi YONEDA

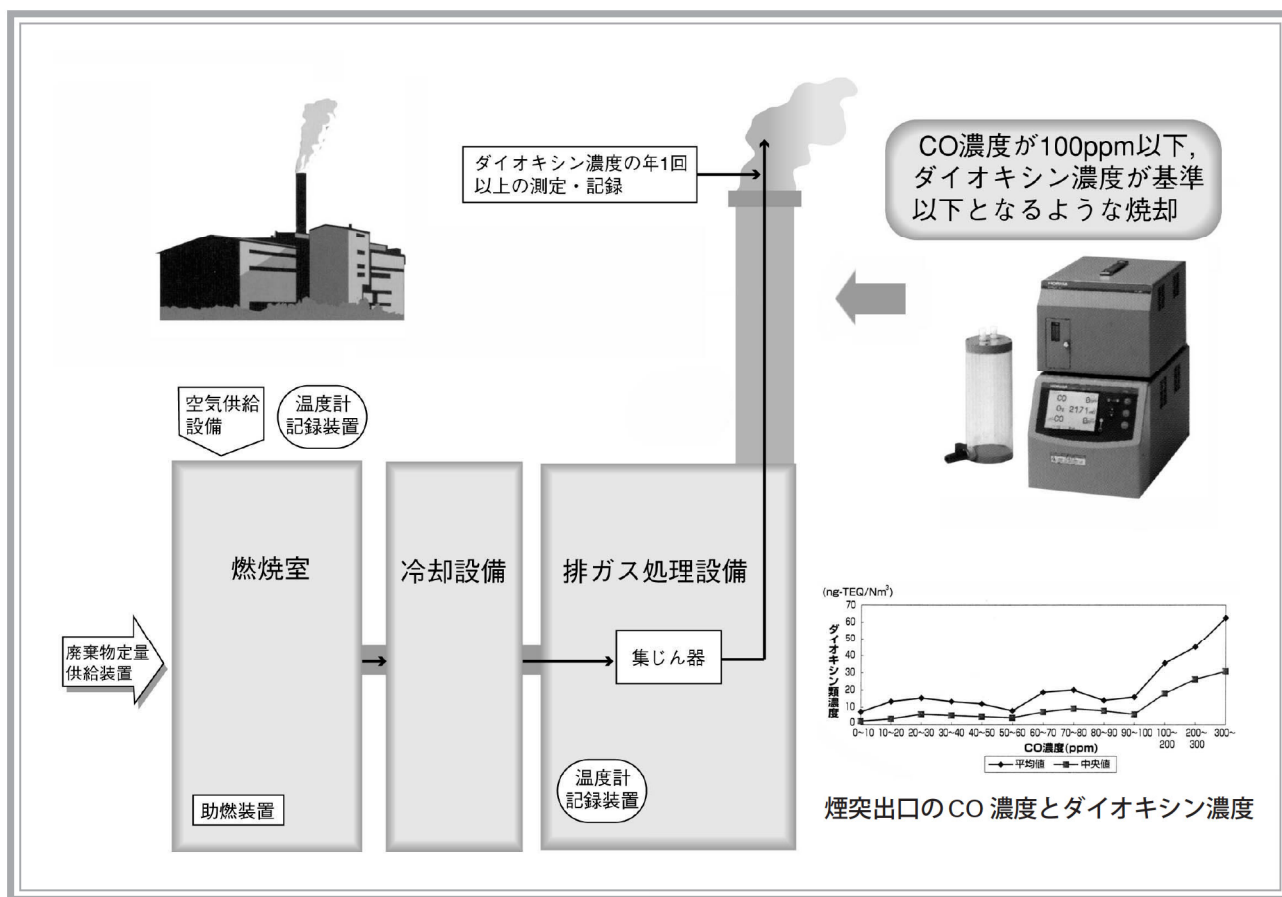
プロセス計測開発部
副部長

Selected Article
一般論文

ダイオキシン対応ポータブルガス分析計 PG-222A

A Portable Gas Analyzer for Dioxin PG-222A

篠原政良 香川明文 加藤純治



要旨

近年注目を集めているダイオキシン類は、ゴミの焼却条件を適正に管理することにより発生が防止できる。ポータブルガス分析計PG-222Aは、廃棄物焼却場におけるダイオキシン類の発生防止のために開発されたゴミ焼却炉の燃焼管理専用のCO/O₂ 2成分ガス分析計である。PG-222Aの特長は、ゴミ焼却炉ガス中に大量に含まれているN₂Oや水分の影響を受けず、正確で安定した計測ができる点にある。本稿では、PG-222Aの特徴的な機能、機器構成、さらにゴミ焼却場での実装試験結果について述べる。

Abstract

Generation of dioxins, currently receiving a great deal of attention, can be prevented by properly controlling the refuse that is incinerated. The PG-222A portable gas analyzer was specifically designed as an analyzer for CO/O₂ gas emissions from incinerator stacks to prevent emissions of dioxins from waste incinerators. The PG-222A is unaffected by the nitrous oxides and moisture contained in the gases emitted from incinerators, thus providing accurate and stable readings. This article describes the PG-222A's special features, the make-up of the instrument, and gives results from actual use in incinerators.

1. はじめに

近年社会問題として注目を集めているダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾフランおよびポリ塩化ジベンゾ-パラジオキシンの混合物）は、発ガン性を有する最も毒性の強い合成化合物である。我が国のダイオキシン総排出量の大部分は都市ゴミ焼却炉に起因する。

1997年12月に大気汚染防止法が一部改正され、新設・概設の別に、燃焼室（炉）の規模に応じて排ガス中のダイオキシン類の濃度について基準が定められた。さらに、各施設においては、少なくとも年1回はダイオキシン類の濃度を測定することが義務づけられた。表1にダイオキシン類濃度の基準を示す。

表1 ダイオキシン類濃度の基準¹⁾
Emission standard of dioxin

燃焼室の処理能力	新設施設 (平成9年12月1日～)	既存施設		
		1年後まで (平成9年12月1日～平成10年11月30日)	1～5年後 (平成10年12月1日～平成14年11月30日)	5年後以降 (平成14年12月1日～)
4ト/時以上	0.1ng/m ³	基準の適用を猶予	80ng/m ³	1ng/m ³
2～4ト/時	1ng/m ³			5ng/m ³
2ト/時未満	5ng/m ³			10ng/m ³

(注)ダイオキシン濃度は毒性等量濃度に換算

ダイオキシンは焼却炉内での焼却効率を高めることにより、生成量を低減することが可能である。実際の燃焼管理は、生成されたダイオキシン類そのものの分析が非常に困難なため、ダイオキシン類の生成と相関性の高い排ガス中のCOやO₂を連続的に監視する方法で行われている。図1に煙突出口における排ガス中のCO濃度とダイオキシン類の濃度の関係を示す。

当社は、従来のポータブルガス分析計PG-200シリーズをベースにゴミ焼却場をはじめとする廃棄物焼却場専用のCO、O₂計のみを搭載したダイオキシン対応ポータブルガス分析計PG-222Aを開発した。

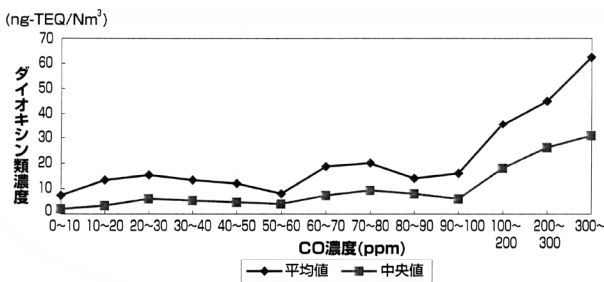


図1 煙突出口における排ガス中のCO濃度とダイオキシン類の濃度の関係¹⁾
The relation between CO concentration and dioxin at the end of stack

2. PG-222Aの特徴

ダイオキシン対応PG-222Aは、ゴミ焼却ガスに起因する問題に対処するために次のような改良を行った。

2.1 N₂Oによる干渉影響の除去

ゴミ焼却排ガスに含まれる亜酸化窒素ガス(N₂O)の濃度は通常20～30ppm、汚泥焼却にいたっては数百ppmも存在することが報告されている²⁻⁴⁾。また、図2に示すように、N₂Oの赤外吸収スペクトルがCOと重なるため、COを赤外線吸収方式のガス分析計で測る場合には誤差要因となり、N₂Oによる干渉影響の除去が大きな課題となる。

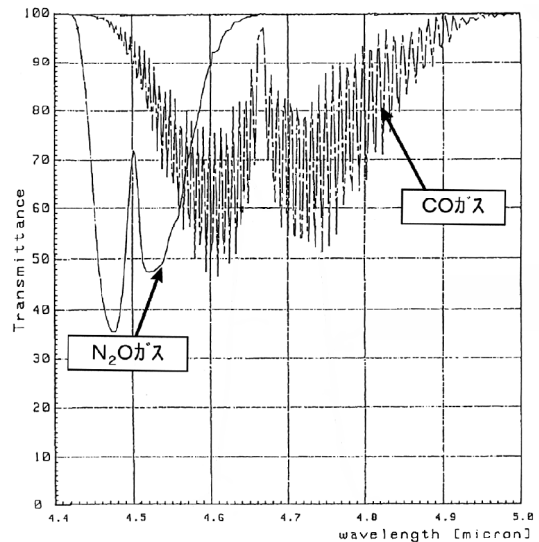
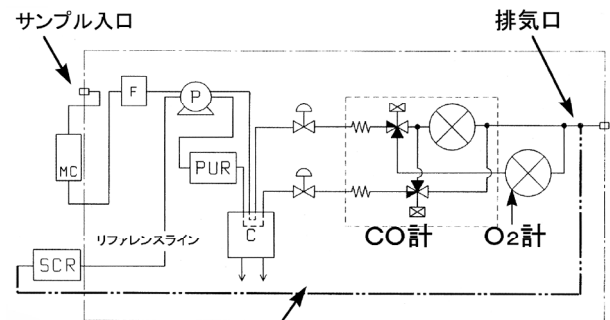


図2 COガス、N₂Oガス赤外線吸収スペクトル
Infrared absorption spectrum of CO and N₂O

そこで、CO計の測定原理であるクロスモジュレーション方式赤外吸収法の利点を用いて、サンプルガスをリファレンスラインに戻すこと(図3)によってN₂Oによる干渉影響の除去をはかった。



サンプルガスをリファレンスラインに戻す
図3 PG-222Aのガスフロー
Gas flow of the PG-222A

すなわち、リファレンスセルにも N₂O ガスが含まれている状態とし、サンプルセルとリファレンスセルにおける N₂O ガスによる吸収量を相殺することにより、正確な CO 濃度が測定できることが可能となった。これにより、図4に示すように、N₂Oガスを流しても全く干渉影響が認められず、絶大な効果があることを確認した。現在、本機能に対して特許を出願中である。

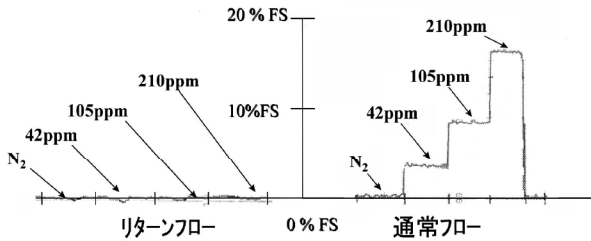


図4 CO計におけるN₂O干渉影響の低減効果
N₂O interference reduction effect on CO analysis

2.2 水分分離能力の強化

ゴミ焼却炉ガス中には、ボイラ等の他の燃焼ガスに比べて含水量が多く、最大40vol%にもなる。水滴が分析装置に入ってしまうと水分干渉による指示誤差や故障につながる。そのため、従来のサンプルユニットにあるドレンセパレータでは十分にドレインをおとすことができないため、今回PGの最長稼働日数である3日間で40%から20%に落とす際の水分量から換算して容量2リットルのドレインポットを標準装備した。

2.3 測定結果の表示機能の充実

測定結果は、大気汚染防止法に定められている換算CO値(O₂濃度により換算)と移動平均値(1時間または4時間を切り替える)を表示できる機能が追加されている。PG-222Aの主な仕様を表2に示す。

表2 PG-222Aの主な仕様

Main specifications of the PG-222A

型式	PG-222A
測定成分	CO/O ₂
測定原理	CO : クロスモジュレーション方式非分散赤外線吸収法 O ₂ : ジルコニア酸素計
レンジ	CO : 0-200/500/1000ppm O ₂ : 0-10/25vol%
重量	15Kg
電源	AC100V/50Hz/60Hz
外形寸法	260(W)X260(H)X510(D)mm
表示	測定値(4桁表示)、レンジ、流量
機能	換算CO、移動平均機能(1時間平均、4時間平均)

3. PG-222Aのシステム構成

PG-222Aは、プローブ、ドレインポット、電子冷却器、分析計本体とから構成される。

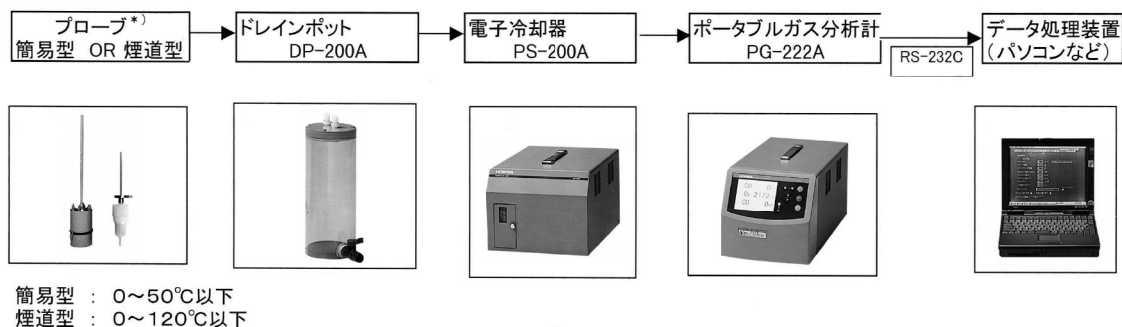
ゴミ焼却炉から採取したサンプルガスは、まずプローブでダストを除去する。次に、ゴミ焼却炉ガス中には最大40vol%の水分を含んでいるため、ドレインポットと電子冷却器で常温飽和温度以下まで水分を除去する。なお、ゴミ焼却炉ガスは、数ppmの塩素が含まれる可能性があるため、電子冷却器は塩素スクラバーを内蔵したものを標準タイプとしている。ドレインポットと電子冷却器を直列に連結して使用することにより除湿効果と耐ガス性をさらに高めている。

図5にPG-222Aのシステム構成を示す。測定結果は、RS-232Cによる通信ラインを介して外部のパソコンに送信し、データの記録・解析も容易にできる。

4. 実装試験結果

大阪府下近郊自治体のゴミ焼却場においてPG-222Aの実装試験を行った。

測定は、大気汚染防止法に定めるCO₂濃度値測定によるダイオキシンの測定時間である40分間(予備測定)+240分間(本測定)の約5時間行った。煙突出口のゴミ焼却炉ガス成分を検知管((株)ガステック



簡易型 : 0~50℃以下
煙道型 : 0~120℃以下

図5 PG-222Aのシステム構成
System construction of the PG-222A

製)にて測定したところCl₂;0.5ppm, H₂O;33vol%であった。一方、サンプリングユニットの最終段階である電子冷却器の出口で同様に測定したところ、Cl₂;0 ppm, H₂O;0.8vol% (周囲温度飽和以下)であった。この結果、ゴミ焼却炉ガス用に改良したサンプリングユニットは十分に機能していることを確認した。

図6は、COの指示値をデータ処理ソフトにより、1分間ごとに読み取り表示したものであり、CO濃度の4時間平均値は6.4ppmであった。そこで指示値の実証を行うため、同一のサンプルガスをランダムに採取し、ガスクロ(FID検出器)で測定したところ平均値は6.22ppmであった。この結果、両者の測定結果はよく一致しており、今回開発したPG-222Aはゴミ焼却炉ガス中のCO濃度を精度よく測定できることを確認した。

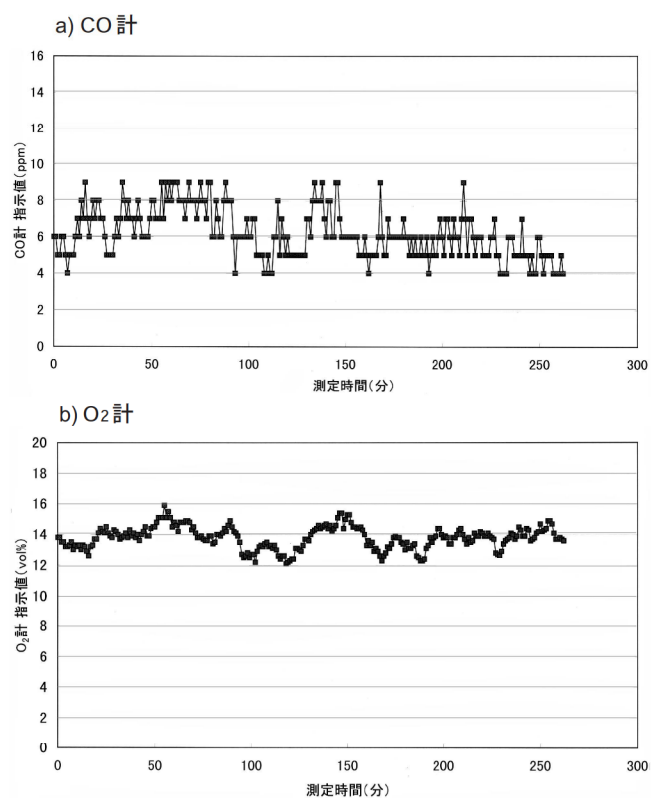


図6 実装試験結果
Measurement results at operating site

5. おわりに

工業用分析計として重要なことは高い信頼性と操作性にあるが、ポータブルガス分析計PG-222Aはこれにお応えできると自負している。さらに発展させるためにはお客様の使用状況を十分に把握することが第一と考えている。今後は、測定対象範囲を広げ、移動型の多成分分析計として幅広い分野でお使い頂くことを期待している。

参考文献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部, ダイオキシンの排出削減に向けて, ぎょうせい, 1997
- 2) 谷川昇, 今井俊多, 松村誠之, 清掃工場における亜酸化窒素の排出特性, 東京都清掃研究所報告, 1993, 191-195, (1994)
- 3) 秋山薫, 岩崎好陽, 辰市祐久, 排ガス中のN₂Oの採取方法と保存中におけるN₂Oの生成について, 東京都清掃研究所報告, 1991-2, 3-8, (1991)
- 4) 安田憲二, 廃棄物の焼却にともなう温暖化ガスの排出状況, 神奈川県環境科学センター研究報告, 16, 49-53, (1993)
- 5) 大西敏和, ポータブルガス分析計PG-200シリーズ, Readout, 12, 73-77, (1996)



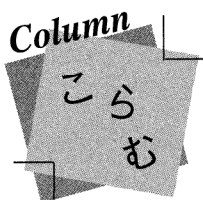
篠原政良
Masayoshi SHINOHARA
環境工業計測開発部
APチームジョブリーダー



香川明文
Akifumi KAGAWA
環境工業計測開発部
APチーム



加藤純治
Jyunji KATO
環境工業計測開発部
APチームジョブリーダー



しなやかな計測

清流に生息する偏形動物の一種プラナリアは、切っても、切っても再生してくると言う。大阪 高槻市にある生命誌館の岡田節人館長は、生物のはかり知れない対応力を“しなやかな”生物たちと表現する。

最近、野菜のダイオキシン濃度の測定結果の信憑性が話題になっている。ダイオキシンはじめ、俗称 環境ホルモンなどの有害化学物質は、生態系の存続を危ぶむ神からの警鐘だと言われている。ドッコイ、人類はしたたかに生き残るだろうとも思える。いずれにしても、全宇宙を含め、自然界は微妙なバランスの上に立っていることだけは間違いなさそうだ。

ますます微量化、複合化する環境汚染の計測手段として、生物モニタリング法の導入が提唱されている。昔、炭坑夫たちは、右手にツルハシをそして左手にカナリア籠を持って地底に潜ったという。ならば、クリーンルームでカナリアを飼えば、危険ガス漏洩の警報だけではなく、オペレータたちの心をなごませ、生産性アップにつながるのではないかと冗談がでる。

生物は、超微量物質の分析には欠かせないサンプルの濃縮から、検出、そして結果の判断表示（大丈夫、苦しい、死ぬ）までを一体化した、実に巧妙な環境モニタである。でも、悲しいかな定量と再現性は苦手なようだ。一方、かのカレー事件の際に播磨の巨大SOR Spring-8が大活躍したように、大型の分離装置、超高感度検出器、そして解析手段を備えた最新の分析装置はどこまでも発展を続けている。でも、悲しいかな、生態系にどの程度影響するかの最終判断は人間がしなければならぬ。

環境問題の高まりとともに、世界中で膨大な計測データが日々蓄積されている。一方で、得られたデータの活用はというと、必ずしもコストパフォーマンスは高くないようだ。

“しなやかな計測”とは？ 答えは案外単純で、“しがらみ”に囚われず、目的にそった手法で計測し、虚心坦懐に結果を判断することかも知れない。

社外技術発表リスト

▶ 口頭発表

1998年7月～12月

標 題	氏 名	発表機関(場所)	時 期
水素分析	内原 博	平成10年度みやこ技塾京都市中小企業技術者研修「機器分析講習会」(京都リサーチパーク)	1998年7月14日
元素分析の紹介(EDXの原理と応用例)	村瀬 潤	(社)全国工業高等学校長会協会 平成10年度夏期講習会 第4回走査電子顕微鏡技術講習会(日製産業森の里テクノプラザ)	1998年7月29日
EDX(EDS)を使うための基礎知識	村瀬 潤	日本電子顕微鏡学会 先端材料解析研究部会 第15回電子顕微鏡解析技術フォーラム(厚生年金ハートピア熱海)	1998年8月28日
新しいバイオイメージングの世界-光走査化学顕微鏡-*	野村 聡	分析機器展 (幕張メッセ 幕張プリンスホール)	1998年9月2日
FT-IRによるプロセス分析技術の現状と今後の動向	佐竹 司	分析機器展 (幕張メッセ 幕張プリンスホール)	1998年9月3日
新開発ポータブルTOF-MSの特長とVOCs測定について	有田佳彦	分析機器展 (幕張メッセ 幕張プリンスホール)	1998年9月4日
Development and Application of Chemical Imaging Sensor	中尾 基 野村 聡 中西 剛 高松修司 福田勝彦	国際電気化学会 (北九州国際会議場)	1998年9月14日
Modified Particle Detection Method for Reticle / Mask Particle Detection System	Ken Wishnuff ¹⁾	18th Annual Bacus Symposium (Santa Clara Convention Center)	1998年9月16日
ストリーション欠陥の二次元可視化法	中尾 基	応用物理学会 (広島大学)	1998年9月17日
白血球数とCRPの同時測定の意義と医療効率向上の評価	宮崎 誠 松田孝美 ²⁾	日本臨床検査自動化学会 第30回大会 (幕張メッセ 国際会議場)	1998年9月17日
FL-270CRPの測定原理と仕様について	山尾泰生	日本臨床検査自動化学会 第30回大会 (幕張メッセ 国際会議場)	1998年9月17日
自動血球計数装置 Vega Retic の成績による網状赤血球の寿命と産生数推定の試み	宮崎 誠 巽 典光 ³⁾ 田窪孝行 ³⁾	日本臨床検査自動化学会 第30回大会 (幕張メッセ 国際会議場)	1998年9月18日
Vega Retic による CBC, Diff および Retic の同時測定	宮崎 誠 廣川智子 ⁴⁾	日本臨床検査自動化学会 第30回大会 (幕張メッセ 国際会議場)	1998年9月18日
Chemical Imaging Sensor for Observation of Microscopic pH Distribution	中尾 基 野村 聡 高松修司 福田勝彦 吉信達夫 ⁵⁾ 岩崎 裕 ⁵⁾	SPIE (サンタ・クララ・マリオリット)	1998年9月21日
ブナ苗の成長に対する土壌酸性化の影響	横山政昭 山岡妙子 ⁶⁾ 小池孝良 ⁷⁾ 伊豆田猛 ⁶⁾	第39回大気環境学会 (北海道大学)	1998年9月24日
鉄鋼試料電解-ICP発光分析法による高Si鋼中高濃度Siの迅速定量-	植村 健 相本道宏 ⁸⁾ 佐藤横樹 ⁸⁾ 小野昭敏 ⁸⁾	日本鉄鋼協会第136回秋季講演大会 (愛媛大学)	1998年9月29日
二次元 pH センサーを用いた新しい化学イメージングについて	野村 聡	分析化学会 (岐阜大学)	1998年10月6日
Introduction of X-ray analytical microscope XGT-2000W	坂東 篤 池田昌彦	日本学術振興会 日中科学協力事業セミナー (くにびきメッセ)	1998年10月15日
EDXの原理と応用(元素分析の紹介)	村瀬 潤	日本材料科学会 平成10年度講習会 走査型電子顕微鏡の基礎と実習(日製産業森の里テクノプラザ)	1998年10月20日
大気汚染監視用有害大気汚染物質濃度測定装置	加藤純治	EICA 環境システム計測制御学会 (神戸市産業振興会館)	1998年10月22日
紫外線分析法を用いた全窒素・全リン計および2成分計	山田壽紀 平田秀一 福岡良助 長島珍男 ⁹⁾	EICA 環境システム計測制御学会 (神戸市産業振興会館)	1998年10月22日
ポータブル TOF-MS によるオンサイト VOC 測定	有田佳彦 米田有利	EICA 環境システム計測制御学会 (神戸市産業振興会館)	1998年10月23日
シャシダイナモメータ上における自動運転装置	小川恭広	計測自動制御学会 関西支部シンポジウム (ホテルアウリーナ大阪)	1998年10月26日
ラット酢酸濃瘍辺縁部における内因性亜鉛含有の動態-ボラブレジン投与の影響を求めて-	細川好則 石川純代 須崎琢而 大塚 健 ¹⁰⁾	第40回日本消化器病学会大会 (東京フォーラム)	1998年10月28日
ポータブル質量分析計による現場分析	有田佳彦	日本分析化学会「ぶんせき」1998機器分析東京討論会 (東京理科大学)	1998年11月17日
正確な粒度分布測定のために!最新の分析技術および測定ノウハウの紹介	大石 誠	'98粉体工業展 (幕張メッセ)	1998年11月20日
クワ巨細胞に関する研究 組織化学的染色及び走査型X線顕微鏡によるカルシウム蓄積の検出	森田洋二 石川純代 新田育郎 ¹¹⁾	日本蚕糸学会 第64回合同研究発表会 (鳥取県立県民文化会館)	1998年11月26日
X線顕微鏡による製品検査技術について	吉光克弘	非破壊試験による製品検査技術講習会 (群馬県工業試験場)	1998年11月27日
Recent Topics of element analysis	池田昌彦	First Singapore Chemical Conference (Department of Chemistry, National University of Singapore 主催)	1998年12月8日

注 1)SHI 2)フクダ・バイタルテック 3)大阪市立大学 4)エム・シー・メディカル 5)大阪大学 6)東京農工大学 7)北海道大学 8)新日本製鉄 9)工学院大学 10)京都府立医科大学 11)京都工芸繊維大学 ※RITEとの共同開発

▶ 文書発表

1998年7月～12月

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名
Determination of Oxygen in Organosilicon Polymers and Organic Materials by inert-gas Fusion with a Platinum-Carbon Converter	池田昌彦 岡山順二 Toshiaki Igarashi ¹⁾ Mikio Aramata ¹⁾	Analytical Sciences June 1998 Vol.14 p.541
Energy Dispersive X-Ray Microanalysis of Elemental Distribution in Amaranth Seed	村瀬 潤 小西洋太郎 ²⁾ 武副礼子 ²⁾	日本農芸化学会誌 Biosci.Biotechnol. Biochem.,62(11), p.2288-2290, 1998
Improvement of Precision in Oxygen and Nitrogen Analysis of Raw ceramic Powders -Introduction of a Press Machine to seal the Flux capsule-	内原 博 田中 悟 岡山順二 池田昌彦	Journal of the ceramic society of Japan 106[10] 1031-1033(1998)
XDOD - J 導入事例	古川義博 栗田芳彦	富士ゼロックス XDOD - J USER'S REPORTS 導入事例
顕微赤外分光法の応用	池田昌彦	実用分光法シリーズ(共著)
薬液濃度計測と濃度コントロール技術	西條 豊 横山一成 井上 克	電子材料 8月 p. 57-61
硫黄酸化物濃度測定装置, 一酸化炭素濃度測定装置, オゾン濃度測定装置, 浮遊粒子状物質濃度測定装置, 窒素酸化物濃度測定装置	北野康史	機械と工具 11月号別冊 最新計測機器メカニズム百科 p.121-125
次世代パワートレインに要求される排ガス計測技術と課題	足立正之	燃焼研究10月114号 p.25-31

注 1)信越化学 2)大阪市立大学

分光分析における多成分分析方法

[登録番号] 特許第 2741376 号

[発明者] 井上 香, 山岸 豊, 足立 正之

[分野・目的]

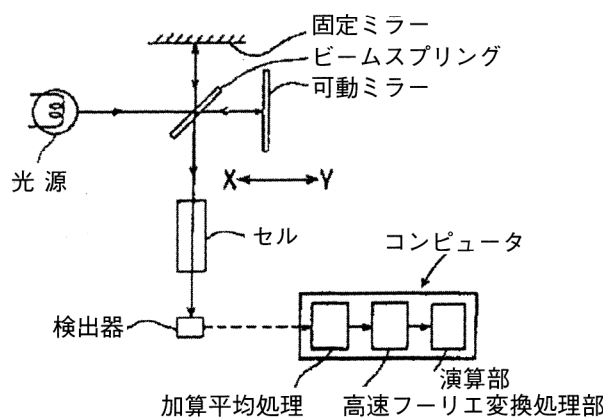
試料に対して光源から光を照射し、そのとき得られる吸収スペクトルに基づいて成分濃度を定量分析する分析方法に関する。上記定量分析を行う際に、試料中の多数の成分を同時にかつ精度よく定量分析することを目的とする。

[概要]

試料中の多成分の各々について、吸収ピークの孤立および吸収領域に基づいて複数の成分群にグループ分けを行い、各成分群に最も適切な定量演算法を用いて分析を行うことを特徴とする。表のように、測定対象成分を定量測定しやすいグループと定量測定しにくいグループに分ける。ここでいう定量し易いグループとは、たとえば吸収ピークが特徴的な成分、吸収のある領域が他の成分と重複していない成分、吸収度が強い成分などである。

[効果]

従来の試料中の成分濃度定量方法においては、複数成分の分析においても一種類の分析方法を用いて演算を行っていた。が、この手法では成分毎の光の吸収特性(スペクトルの孤立、吸収度など)の相違によって、多成分を同時に精度よく定量することが困難であった。本発明では定量対象とする成分毎に適切な定量方法を採用することで各々の成分を精度よく定量することが可能になると同時に、計算機におけるメモリの使用量、計算に要する時間を大きく削減することができる。



本発明を実施するための装置の一例

	成分	使用波数範囲(cm^{-1})	定量演算方法
第1成分群	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{NO}, \text{H}_2\text{O}$	1800 ~ 2400	相対吸光度法
第2成分群	NH_3, CH_4	800 ~ 1400	相対吸光度法
第3成分群	$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6$	800 ~ 1100	PLS法
第4成分群	$\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{n-C}_4\text{H}_{10}, \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$	2800 ~ 3100	PLS法

表 成分群によるグループ分け

HORIBA World-Wide Network

Japan

Horiba Ltd.

Head Office

2 Miyahigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan
Phone:81(75)313-8121 Fax:81(75)321-8312

STEC Inc.

Head Office

11-5 Hokodate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto 601-8116, Japan
Phone:81(75)693-2300 Fax:81(75)693-2331

COS Co., Ltd.

Head Office

18 Maegawara-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8304, Japan
Phone:81(75)321-7184 Fax:81(75)321-7291

S.G. Instruments Co., Ltd.

Higashikanda Daiji-Bilg., 7-8 1-chome Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan
Phone:81(3)3866-0984 Fax:81(3)3866-0908

ATAGO BUSSAN CO., LTD.

Sanyei Building 23-7, 5-Chome Shimbashi, Minato-ku, Tokyo, 105-0004, Japan
Phone:81(3)3432-8741 Fax:81(3)3459-6230

ASEC Inc.*

2 Miyahigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan
Phone:81(75)315-2881 Fax:81(75)321-6621

Chiyada Assy. Inc. *

55-3 Higashinokuti-cho, Kamikatsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8221, Japan
Phone:81(75)394-5959 Fax:81(75)394-5963

MEC Co. Ltd. *

5-F Sairaize Building 2-5-10, 2-chome Iwamoto-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032, Japan
Phone:81(3)3866-8090 Fax:81(3)3866-5041

(*:Affiliate Company)

Asia

HORIBA KOREA LTD.

Puceon Facility

12-1 Todang-Dong, Wonmi-ku, Puceon, Kyonggi-do, Korea
Phone:(82)32-675-8201 Fax:(82)32-675-8205

HORIBA INSTRUMENTS (SINGAPORE) PTE. Ltd

31 Kaki Bukit Road 3, #06-12 Techlink, Singapore 417818
Phone:(65)-745-8300 Fax:(65)-745-8155

HORIBA LTD. Beijing Representative Office

Room 410, No.33 Chang Fang Street, Xicheng District, Beijing, P.R.O.C 100032
Phone:(86)10-66077630 Fax:(86)10-66077554

STEC KOREA LTD.

151 Yatap-Dong, Bundang-ku, Sungnam-City, Kyungki-Do, Korea
Phone:(82)342-701-8164 Fax:(82)342-701-8166

ABX, S.A. - Sucursal Portuguesa

Rua Alfredo da Silva, 8-A, 3-C Quinta Grande - Alfragide 2720-028 Amadora
Phone:(351)14721770 Fax:(351)14721789

U.S.A.

HORIBA INSTRUMENTS INCORPORATED.

Irvine Facility

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California 92614, U.S.A.
Phone:(1)949-250-4811 Fax:(1)949-250-0924

Ann Arbor Facility

5900 Hines Drive, Ann Arbor, Michigan 48108, U.S.A.
Phone:(1)734-213-6555 Fax:(1)734-213-6525

Silicon Valley Office

1080 E.Duane, Suite A, Sunnyvale, California 94086, U.S.A.
Phone (1)408-730-4772 Fax:(1)408-730-8975

Tempe Facility

2520 South Industrial Park Drive, Tempe, Arizona 85282-1847, U.S.A.
Phone:(1)602-967-2283 Fax:(1)602-967-0281

STEC INSTRUMENTS INC.

Sunnyvale Office

1080 E.Duane Ave, Suite J Sunnyvale, California 94086, U.S.A.
Phone (1)408-730-8795 Fax:(1)408-730-8797

INSTRUMENTS S.A., INC.

3880 Park Avenue, Edison, NJ 08820-3012, U.S.A.
Phone (1)732-494-8660 Fax:(1)732-549-5125

ABX INC.

34 Bunsen Drive, Irvine Spectrum, Irvine - California, U.S.A.
Phone (1)888-903-5001 Fax:(1)714-903-5760

Europe

HORIBA EUROPE GmbH

Head Office

Zabergaestru, 3 D - 73765 Neuhausen, Germany
Phone :(49)7158-933-300 Fax:(49)7158-933-399

HE Stuttgart Office

Zabergaestru, 3 D - 73765 Neuhausen, Germany
Phone :(49)7158-933-800 Fax:(49)7158-933-899

HORIBA FRANCE

Rue L. et A. Lumière Technoparc, F-01630 St-GENIS-POULLY, France
Phone:(33)4-50-42-27-63 Fax:(33)4-50-42-07-74

HORIBA SWEDEN

Herting Carlsväg 55-57, S-15138 Söertälje, Sweden
Phone:(46)8-550-80701 Fax:(46)8-550-80567

HORIBA (Austria) GmbH

Head Office

Kaplanstrasse 5, A-3430 Tulln, Austria
Phone:(43)2272-65225 Fax:(43)2272-65230

HORIBA Czecho

Obchodni zastoupeni Praha, Petrohradská '13, 10100 Praha 10, Czecho
Phone:(42)2-717-47064 Fax:(42)2-717-47064

HORIBA INSTRUMENTS LTD.

Kyoto Close, Summerhouse Road, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL, England
Phone:(44)1604-542500 Fax:(44)1604-542699

ABX S.A.

Head Office

Parc Euromédecine-Rue Du Caducée, 34184 Montpellier Cedex 4, France
Phone:(33)4-67-14-15-16 Fax:(33)4-67-14-15-17

Instruments S.A.

Head Office

16-18 rue du Canal, B.P. 118, 91165 Longjumeau Cedex, France
Phone:(33)1-64-54-13-00 Fax:(33)1-69-09-93-19

Dilor S.A.

244 ter, rue des Bois-Blancs 59000 LILLE, France
Phone:(33)3-20-08-12-20 Fax:(33)3-20-08-12-28

Readout

HORIBA Technical Reports

March 1999 No.18

<Readout 編集委員会>

委員長 石田 耕三
副編集委員長 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
Tel:075-313-8121,Fax:075-321-5648

発行日： 1999年3月15日
編集・発行人： 石田 耕三
発行元： 株式会社 堀場製作所
〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

HORIBA