

Readout

HORIBA Technical Reports

No. **31**
OCTOBER 2005

特集 地球環境と産業の発展を支える
環境分析技術



HORIBA

http://www.jp.horiba.com/support/tech_info/

京都議定書が発効し、人類が地球環境に具体的な責任を負う時代となりました。今号は、環境分析技術について特集しています。ヨーロッパ、中国、韓国など世界の環境モニタリング分野で重要な役割を果たしているHORIBAの製品と技術を、環境分析技術のさまざまな発展と共にご紹介します。



表紙写真

撮影：松井秀雄氏
(二科会写真部関西支部)
流水の上を舞う鳥を求めて夜明け前に羅臼港を出港し、知床半島と北の海の豊かな自然に育まれた鳥たちが群れ飛ぶ中で、日の出に出会うことができました。

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。

地球環境と産業の発展を支える環境分析技術

巻頭言

- 2 地球環境改善に向けて
峰野 幸弘

総説

- 4 安心を提供する環境分析技術
中村 忠生

特集寄稿

- 10 地球環境と環境監視技術
森田 昌敏
- 14 半導体業界における化学汚染制御技術
吉澤 巖, 香川 明文

特集論文

- 20 燃料ガス中硫黄分オンラインモニタリング用UV光分散型分析計 MU-1000
Po Chien
- 26 マルチガス分析計 VA-3000シリーズ
岩田 憲和
- 30 大気ガス中微量成分測定技術とその応用
加藤 純治
- 36 自動水質測定装置TW-100と遠方監視システムによる水道水の連続監視
小椋 克昭, 山口 真矢, 塚田 徳昭
- 40 サニタリ導電率計と今後の製薬用水管理について
富岡 紀一郎
- 46 環境配慮形の工業用pH計 HP-48/96シリーズ
岩本 恵和, 吉岡 伸樹
- 52 有機性汚濁物質測定装置 OPSA-120
藤井 洋, 小林 剛士
- 56 環境に配慮した自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-300
山内 進
- 62 水質データ遠隔監視システム U-20AQシリーズ
本城 充, 森 健
- 66 ポータブル型VOC分析計 FV-250 VOC規制の内容と製品紹介
水谷 浩, 松下 和也
- 70 2005年韓国排ガス規制の状況について
全仁 浩
- 72 HORIBA Europe(HE)の環境モニタリング事業 過去 現在 未来
Thomas Eisenmann

総説

- 78 中国における環境分析への取り組み
李 虎

一般論文

- 84 環境分析機器におけるメンテナンスとサービス技術
足利 一彦
- 90 エアロゾルフィルタを通過する大気中の金属成分分析法の開発及び周辺大気の測定
伊藤 正義
- 94 大気エアロゾル個別粒子の化学成分のリアルタイム計測技術とその応用
藪下 彰啓
- 98 超臨界水技術によるリグノセルロースからのエタノール生産プロセス
江原 克信, 坂 志朗

トピックス

- 106 京都議定書発効にあたって
小林 正義
- 110 特許メモ
- 112 社外発表リスト
- 114 HORIBA World-Wide Network

Foreword 卷頭言

地球環境改善に向けて



峰野 幸弘

Yukihiro Mineno

株式会社堀場製作所
常務執行役員営業本部長
株式会社堀場アドバンスドテクノ
代表取締役社長

地球が誕生したのは46億年前である。永い悠久の年月を経過する中で、衝撃的な地殻変動や気候変動を経て現在の大陸・海が形作られ、海は生命活動の母体となり、大気圏は太陽エネルギーを得た生命活動から酸素を生み出した。そして、人類は2足歩行を可能にし、知恵を授かり、言葉を生み、次々と発展させ、生命の星・蒼い地球を、利便性の高い生活環境に作り上げた。しかし、200年前の産業革命以降、科学技術の発展により貴重な地球環境に大きな負荷を与え始めている事実も認識しなければならない。急速な人口増加により食物連鎖の自然循環を損ない、都市化集中による環境破壊も顕著に現れた。1992年ブラジルで開催された「地球サミット」は国際的に環境問題を提起した最初の国際会議であり、「アジェンダ21」に多くの決議事項が示されている。

地球の最大の特徴は水が存在することである。人類はこの水で、しかも淡水が確保されなければ生きていけない。地球上の水は97.5%が海水で、2.5%が淡水である。この淡水の68.7%は氷河や万年雪、30%は地下水、0.86%は永久凍土として存在し、人類が利用可能な水は、淡水の0.3%以下(海水も含めると0.0075%以下)と極めて少なく、また、簡単に利用することができる世界中の河川の淡水は全淡水の0.0061%でしかない。それほど地表水の淡水は貴重である。「地球サミット」以降、「世界水フォーラム」が定期的に行われ、国連のミレニアム宣言「2015年までに、安全な飲料水が飲めない地域の人口12億人を6億人に、衛生的なトイレが利用できない地域の24億人を12億人に半減」の数値目標が設定された。

もう一つの地球の特徴は大気圏を有することである。穏やかな地球表面を生み出しているのがこの大気圏である。太陽からの有害な紫外線を吸収するオゾン層は、フロンなどによる破壊が顕著になっている。1987年モントリオール議定書において、破壊係数の大きいフロン類が特定され、使用禁止や使用年の限定が採択され見直しが図られているが、南極のオゾンホールは2000年には日本の国土の70倍に拡大した。更に、産業革命以降、急激な気温上昇が報告されており、温室効果ガスである二酸化炭素は280ppmから370ppmまで上昇している。1997年開催の地球温暖化防止京都会議(COP3)において温室効果ガスの削減を採択した京都議定書は、多くの国で批准され、2005年2月16日に発効した。

地球環境改善に向けてHORIBAグループは、正確な現状把握に向けデータベースを整えるための計測機器の専門メーカーとして、固相・液相・気相の3相に計測機器を揃え、あらゆるニーズに対応している。水環境分野では、水質モニタや環境を守るために定められた測定項目を計測する排水モニタを提供し、最近では、国内において平成14年に施行された閉鎖性3海域の全窒素・全りん総量規制に適應した計測装置を多くのお客様にご使用いただいている。UNEP(国連環境計画)・ILEC(世界湖沼環境委員会)・環境省・京都大学などと共同研究も行い、特にILECとはコンパクトな水質多項目計測センサの世界基準器を目指し、全世界の湖沼などの水質を計測し広くデータを配信している。一方、大気環境分野では、自動車などの移動発生源や煙突から排出される固定発生源の計測に、SO_x、NO_x、CO、HC、PMなど各種の汚染物質測定機器を提供しており、特に、排出ガスのクリーン化の規制が厳しい自動車産業で、世界の自動車メーカーにおいてエンジンの開発・研究に利用されている。また、大気圏環境の汚染度を継続的に正しく把握する監視網に必要な計測機器も提供している。WMO(世界気象機関)の計測に対応した気象庁の大気CO₂・CH₄などの温室効果ガス計測においては、地球上のバックグラウンドを把握するため、綾里(岩手県)、南鳥島(東京都)、与那国島(沖縄県)にてHORIBAの計測機器が活躍している。

今、我々は、将来の子孫世代がこの恵まれた生命の星・蒼い地球の環境を享受できるように、さまざまな環境改善を実行していかねばならない。そのためにも現状のデータベースを正しく認識する責任がある。今後ともHORIBAグループは、精度の高い環境計測機器を提供してその責任を担い、地球環境保全に貢献し続けていきたい。

安心を提供する環境分析技術

中村 忠生

この半世紀で環境分析市場のニーズは大きく進歩し、分析の精度向上はもちろん、対象も拡大してきた。HORIBAは、この進歩に対応するべく分析技術を研鑽し、環境分析の各分野に多くの分析計を提供してきた。本稿では、HORIBAグループの環境分析分野におけるグローバルな展開を紹介し、環境分析を目的として発展してきた技術を産業のプロセス計測に応用することで産業の発展に寄与し、更に分析と計測を通じて人の健康と安全、安心に貢献するHORIBAの活動について概括する。

はじめに

産業の発展に伴いエネルギー消費が急増し、また重化学工業が躍進することにより環境の急速な悪化をもたらした。大気汚染、水質汚濁といった公害が大きな社会問題となり、行政による規制や条例が施行された。分析技術は、人間の目や鼻では客観化できない汚染度を定量化し、これらの施行を実効性のあるものにした。当時の環境分析市場のニーズは、研究用分析計を使用した間欠測定から屋外での使用に耐える分析計による連続測定へと技術の進歩を要求した。HORIBAは、気体分析技術として人間の呼吸を分析する医学用赤外線分析技術、液体分析技術として研究用pH計測技術を保有しており、これらの技術を核に新技術を取り入れ、この環境分析市場のニーズにあった分析計の開発を進めた。その結果、現在の大気汚染計測、燃焼排ガス計測、河川や湖沼の水質計測や工場からの排水計測という分析技術が確立した(図1、図2)。

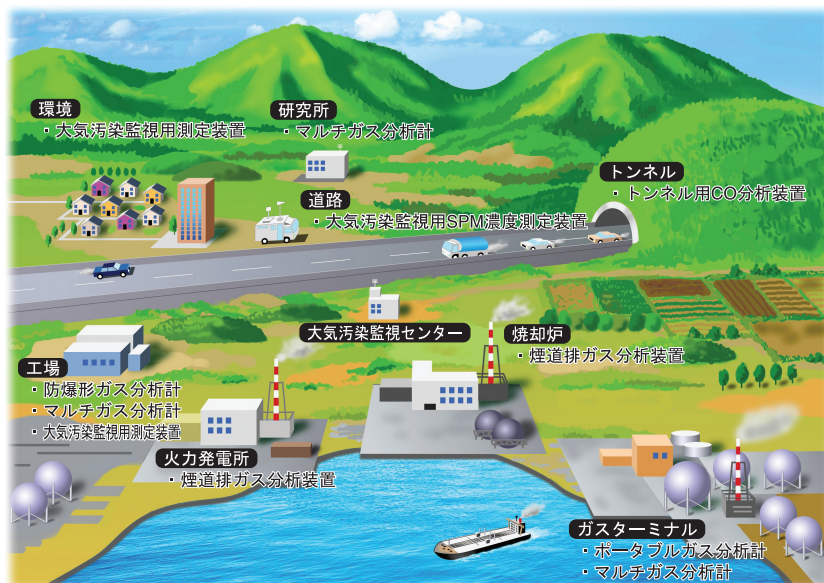


図1 大気汚染計測、燃焼排ガス計測装置の適用エリア



図2 水質計測装置の適用エリア

環境分析技術の発展

公害が社会問題となり、各産業のプロセスで汚染物質低減への取り組みが始まった結果、より低濃度を計測できる技術へのニーズがまず高まった。またこの頃から生産性向上、省エネルギーといった活動が産業界より始まり、分析計に対しても信頼性と安定性向上に対するニーズが高まった。特に環境分析計は休みなく10年程度の稼働が要求されるため、いかに欠測を防ぐかという方向での技術改良を進めた。

これらの技術改良に加え、精密機器である分析計のコンディションを維持するためにはメンテナンスサービスの充実が不可欠である。HORIBAグループとして全国規模のサービス体制の構築を行い、現在はメンテナンスのプロ集団である株式会社堀場テクノサービスというグループ会社に発展した。この環境分析技術発展のプロセスで各種計測に最も適した分析原理の導入も進め、ガス計測ではごく微量の窒素酸化物を計測する化学発光法、硫酸酸化物を計測する紫外線蛍光法など多くのガス計測技術を確立した。一方水質計測においては、電気化学から光計測までの幅広い水質計測技術を培ってきた。1979年に始まった水質総量規制での水質監視技術では、HORIBAの水質計測技術が大きな役割を果たしている。

これらの技術は、新しい規制の導入と産業の発展を支えるために研鑽され発展してきたと言える(図3)。

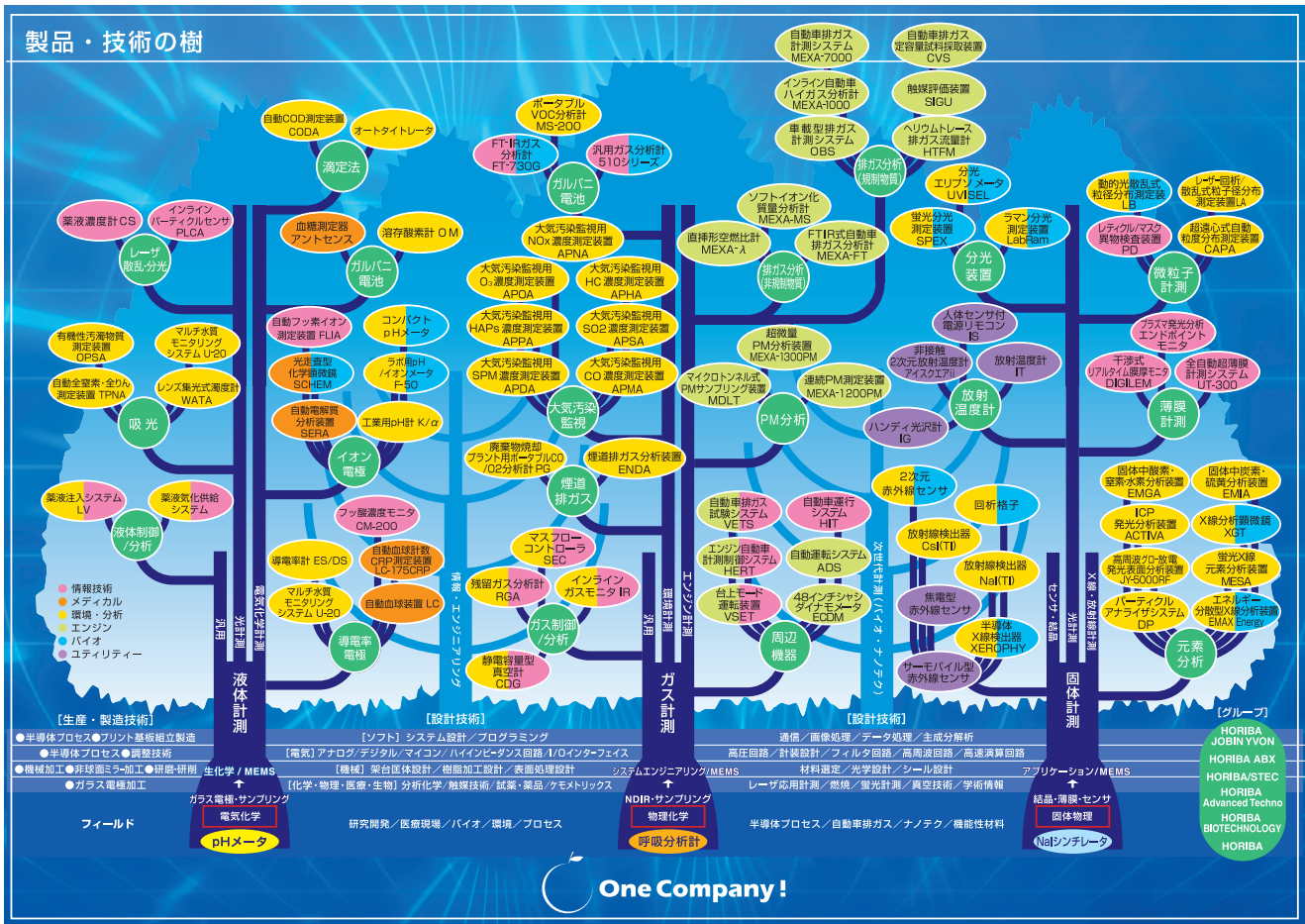


図3 HORIBAの製品と技術

グローバルな展開と地球環境への取り組み

HORIBAグループは欧州、米国に加え現在急速な経済成長を遂げるアジアにおいても、環境分析技術を提供している。環境保全に対する取り組みがいち早く行われてきた欧州地域では、環境大気計測を中心とした微量成分ガス計測分野でHORIBAは高いシェアを獲得してきた。微量成分ガスの分析技術は数ppbという単位(ppbは10億分の1)の極低濃度計測を可能にし、まさにガス計測のナノテクノロジーと言える。

米国では、燃焼プロセスから発生するガスの計測分野で、CEMS(連続排出ガスモニタリングシステム)を発電所や各種工場に供給している。これは、安定した分析品質がHORIBAブランドの価値として市場に認められた結果と認識している。

一方アジアの各国については、韓国ではより厳しい排ガス規制が施行され、それに伴いHORIBAの分析計が多くのお客様に導入されつつある。また中国では急激な産業の発展でエネルギー消費が加速し、同時に環境汚染が拡大しつつある。中国での産業発展に伴い、汚染発生源での水質監視が重要な課題とされている。例えば、有機性汚濁物質の計測においては

COD_{Cr}法^{*1}が使用されているが、有害なクロムを排出していることへの問題意識と共に、有害な試薬を排出しない紫外線吸光度法の分析計が注目されている。

現在、環境問題が取り上げられ対策が行われつつある地域では、先進諸国が研鑽してきた先進的分析技術と汚染防止技術を産業の発展途上で導入できるという恵まれた環境にある。従って先進国が経験してきた公害を繰り返さないためにも、我々の分析技術を各地域のニーズにあった形で提供していくことは地球環境保全の一つの使命であると考えます。

*1: 化学的酸素消費量(Chemical Oxygen Demand、水中の還元性有機物を一定の酸化条件で反応させた場合に消費される酸化剤の量を当量酸素量に換算して表す)の測定法で、酸化剤として重クロム酸カリウムを用いる方法。

環境分析技術の産業プロセスへの展開

環境計測で研鑽してきた技術は、産業の生産性向上や発展のためにも応用されるようになった。人の感覚による品質管理から分析計という定量性の高い新しい監視装置による管理、あるいは産業の発展や新技術開発のために、計測しなければならない新ニーズの出現など応用の対象は広い。新エネルギーとして注目されている燃料電池では、汚染物質を排出しないクリーンエネルギーとして水素が使用されているが、この燃料電池のプロセスで発生するメタンや二酸化炭素などのガスの計測ニーズにもHORIBAの環境分析技術が貢献している。

また現在、私たちの生活を快適にするためになくしてはならないものとなった半導体デバイスは、空気中のダストを極微量まで除去し、それを維持する空間(クリーンルーム)で生産されている。ダストだけでなく、酸素や窒素以外の不純物がいかに取り除かれているかがクリーンルームの重要な品質であり、この管理のためにHORIBAの分析技術が活躍している。産業プロセスでの計測のニーズにソリューションを提供し続けるためには、新しい分析技術の導入や確立も必要である。多くの測定対象成分を同時に計測したり、生産物をon-line/in-siteで計測するためには、従来の技術だけではお客様にベストソリューションを提供できない。

新しく開発したUV光分散型分析計は、水分による干渉を受けにくく、また同時に多成分計測をすることができ、石油や天然ガス中の硫黄分の測定や化学製品製造プラントで活躍している。この分析計の応用範囲は広く、更に環境分析技術と同様に研鑽することで、今後産業の各種プロセスに多くのソリューションを提供できる技術である。

また、食品・飲料水業界では、製品の安全性確保が大きな問題となっている。特に、食品類に大腸菌などの菌が含まれているかどうかを判断する技術や生産プロセスでの安全性を監視するための計測技術の進歩が求められており、これらの分野へも環境分析技術の展開が望まれている。

安心と安全、健康への貢献

飲料水をペットボトルで買うという考えは、20年前の日本にはほとんどなかった発想ではないか。水を買うという目的には、安心感や安全性の確保、あるいは健康への配慮なども含まれると思う。安心を買うという行為に不安を払拭するという目的があるとすれば、不安とはどのようなものか。現在までの知識や経験から今後起こりうる未来の出来事を予測できない場合に、人は不安を感じる。環境計測では汚染濃度が規制値以下であることを確認することによって、健康への影響度を把握し安心感を与える。産業プロセスの計測では、生産性や品質を計測によって数値化し、企業活動に安心や安全を提供する。またCO₂濃度の計測は地球温暖化防止のための基礎データとして、人類に現在の状況を正しく伝えてくれる。このように計測技術は、人間の感覚では定量化できないことを数値化して予測の根拠を与えることができる。

日本の各自治体は、水道水の安全確保に努力されている。水道水には、菌の増殖を防ぐために塩素が注入されているが、水道水が滞留すると残留塩素濃度が減少していく。残留塩素は必要だが、多過ぎても配管などの金属腐蝕や有害物質の生成などの問題が生じるため、残留塩素の濃度管理は重要である。従来、給水配管の末端やビル受水槽は、人による簡易分析で水質管理されてきたが、安全性と生産性の向上のため、連続でのモニタリング装置の提供が求められてきている。

おわりに

公害問題に起因し、環境規制という義務計測から発展してきた環境分析技術は、環境改善のための基礎技術へと進化し、経済性を高めるための産業プロセス計測を経て、21世紀は安心と安全、健康に対するソリューションの提供のため、規制に依らない自主的な計測ニーズにも対応するものに発展していくだろう。

HORIBAグループは、人間の環境や地球環境の保全と産業のプロセスにおける計測のトータルソリューションを提供するリーディングカンパニーとして、安心の提供、安全性の確保と人類の健康に貢献していくことを使命と考え、技術の発展と研鑽に邁進している。

日々、お客様のご要望や問題などに耳を傾け、多くの分析技術を活用し、高品質で信頼性の高い分析計を提供できることを喜び、また感謝したいと思う。

参考文献

[1] 平成14年版環境白書.



中村 忠生

Tadao Nakamura

環境・プロセスシステム統括部
統括部長

地球環境と環境監視技術

森田 昌敏



森田 昌敏

Masatoshi Morita

独立行政法人国立環境研究所
客員研究官

早稲田大学
客員教授

特定非営利活動法人環境テクノロジーセンター
理事長
工学博士

地球と人類をとりまく諸要件と その限界への接近

21世紀は環境の世紀と呼ばれる。地球上に出現したたった一つの生物種である人類(ホモサピエンス)がその数を増やし、年率2%弱の速度で増加し、世界人口は2060年代に100億人に達するとしている。また生物量として最大となるばかりでなく、自然を改変し、地球の生物圏を大きく変貌させている。このような人間の振る舞いがやがて、人類を破滅に導くのではないかという不安は、既に先人達によって語られている。例えば、Albert Schweitzerは100年以上も前に“Man has lost his capacity to foresee and forecast. He will end by destroying the earth.”と言ったとされる。30年前に報告されたローマクラブによる“成長の限界”は私たちの社会の推移をかなりの確に見通しており、21世紀の半ばに大きな社会的な変化を推測している。

資源・エネルギーの枯渇は、確実にやってくる出来事である。例えば、世界最大の産油国サウジアラビアにおけるガワール油田で海水が混じりはじめ、中東の巨大油田の枯渇が間近になりつつある。石油の枯渇と共に、より質の悪いエネルギー源を利用することとなる。天然ガスの枯渇もやがて視野に入ってくる。メタンハイドレード(メタンが水に閉じ込められたもの)の採掘はまだ目途が立っていない。アジア、南米、アフリカにおける急速な人口の増加と重工業の発達が進む。結果としてエネルギーと資源を競争的に消費していくと考えられる。また石油のような液体燃料は、内燃機関に

は不可欠のものであるが、その不足による1次エネルギー資源の内容の変化は輸送機械類の大変化を促し、自動車、船舶、航空機における新しい技術革新の機会とそれに付随した新たな環境問題を与えるであろう。エネルギーやその他の資源価格の高騰は既に始まりつつある。2004年末に起こった石油や石炭、鉄鉱石の価格高騰はそのはしりと考えられる。このような原材料の高騰はやがて肥料や農耕器具の価格高騰となり、資源の乏しい国における食糧生産の低下などを引き起こし、それらの国の人々の生存条件の悪化に結びついていくであろう。

1970年代に心配された食糧問題は、“緑の革命”と呼ばれる種子改良による農業生産性の向上により回避され、1990年代は穀物過剰生産、穀物価格の下落、先進国における減反が進んだ。今後の食糧生産の見通しについては楽観的な見通しと、来るべき100億人の地球人口に対応した悲観的な見通しがある。楽観派は、今後の農地の開拓余地があること、農業技術の向上が更に見込めること等から、地球全体の供給量には問題ないとしている。一方、悲観派は環境の劣化が農業生産の低下をもたらし、また技術革新も限定的であるとして今後の食糧増産には限界があるとしている。まもなく始まる石油不足は農業機械の稼働率を低下させ、窒素肥料の高騰をもたらし、またリン資源の不足の顕在化もあって、農業生産性は低下する可能性が高い。また農業生産性の低下は森林の過伐採による土壌流出や保水性低下によっても起こる。一方で、食糧の増産のための農地開拓等が進行すれば、結果として地球的規模で環境破壊も更に進むと考えられる。

環境の汚染が、人間の健康に与える影響について定量的な推定は難しい。先進国においては、環境汚染の人体への影響は、急性的な中毒ではなく、むしろ微量汚染物質の長期曝露の影響という潜在的なものとして慢性影響、継世代的な影響として、後々に表れる可能性として示される。一方、発展途上国における環境汚染はリアルであり、汚染の影響が短期的に病気という形で目に見える場面が先進国よりはるかに大きい。また、水不足と飲料水質の悪化がある。かつて中国文明を支えた黄河は今や水量が不足しており、北京市を含む華北部の水供給は量的にも質的にも困難の度を深めつつある。また、インドや

バングラディッシュにおける大規模なヒ素汚染も地下水の汲み上げすぎから発生している。食料・資源・環境の3つの要素を独立して取り扱うことは適当ではない。三者は密接に関係している。現在の日本が享受している長寿命社会も、十分なエネルギー・資源・食糧に支えられており、これが縮小に向かった時の社会の有様に思いを至らせる必要がある。また、地球は人間のためだけにあるのではないという生態系に思いを寄せることや、平等に資源を分け合っつつましく生活すること、そして、世界的な規模における貧困の解決が環境の保全にとっても必要となってくる。



世界最古にして最大の淡水貯水量を誇るバイカル湖 (©PPS通信社)

バイカル湖には、バイカルアザラシなど1000種を越す固有種の水棲生物が生息しているが、周辺の工業化により汚染が問題になりつつある。

環境保全のための戦略と科学・技術

環境の保全は人類持続のためのKey Issueであり、人間のあり方を問う哲学や宗教、人々の意識とそれを受けた国際及び国内の政治や経済が環境保全に向かって動き始めていることは希望である。

1980年代の環境政策をリードしたのは、米国カリフォルニア州であった。今でもこの州はパイオニア的な役割を果たし続けているが、1990年代に入り、より大きな国家連合レベルでEUがリードし始めている。これらの政策決定者たちは、新たな規制や政策活動目標の提示がなされれば、必要な技術が開発され実現されていくという考えに基づいており、実際そのように進行していることから、戦略として正しいと言えるかもしれない。提示されている予防原則¹⁾、もったいない²⁾理念、ゼロミッション³⁾、最良技術(Best Available Technology)などは社会に埋め込まれつつある。また、法律的な規制や環境会計の内部経済化を通じて、環境保全に向けての社会・経済学的アプローチは効果を見せ始めている。その一方で、実務的

には、科学や技術のフォローが必要である。未来の環境課題を認識し、予測するための科学と、環境汚染を防止するための環境測定、監視技術、汚染防止や汚染修復等の技術が有機的に結合され運用されなければならない。日本における課題の例を次に示す。

環境問題認識のための科学の発展

1970年頃までにピークを示した古典的な環境汚染は、重化学工業を中心とした発生源の対策により大きく改善された。1980年代に課題となってきたのは、車などの移動発生源に起因する都市の大気汚染や、農業、酪農業などによる閉鎖性水域の汚染の問題であった。これらは、少しずつ改善に向かいつつあるものの、新たな課題も残されている。例えば、ディーゼル排ガス中に含まれる粒子状の物質、また最近ではナノメートルサイズの微粒子の問題である。これらについては、その物理化学的特性や環境中の挙動についての科学的知見の蓄積が必要である。

環境汚染の結果として、人の健康への悪影響は最重要課題である。1970年代は公害病と呼ばれる、人への毒性物質の高濃度曝露による病気の発生が課題であった。1980年代に入り、低濃度長期曝露による潜在的な悪影響あるいはリスクなどが取り上げられ始めた。例えば、発ガン性の問題である。発ガンは、遺伝子の損傷により発生する病気であるが、長期間の曝露により、いくつかの遺伝子の損傷が積み重なり発病に至る。アスベストの発ガン性は1980年頃には指摘されていたが、それから25年以上経過した現在において、特有のしかも予後の良くない中皮腫の発生が増加し始めている。このような発ガン性物質に対応して、1990年代には、水質汚染防止法や大気汚染防止法が改正され、一部の物質について環境曝露防止への道が開かれてきている。化学産業の発達により、市場には10万種の化学商品が出回っているとされる。これらを管理下におくことは容易ではない。水質汚濁防止法や大気汚染防止法において規制や監視下に100種を超える物質をおり、またその下に要調査品目として300種を数えているが、これらを調査するための効率的な計測システムが求められる。

1990年代半ばより注目を浴び始めているのは、ダイオキシンなどとも関連して、生殖と次世代への悪影響を未然に防止することの必要性である。いわゆる環境ホルモンの問題提起もこれによっている。微量の化学物質が、感受性の強い母親、胎児あるいは乳幼児に作用して、次の世代に生殖能の低下、免疫の異常、知能の低下等の悪影響を残す可能性が指摘されている。例えば、大量生産の化学品であるビスフェノールA、フタル酸エステル類、アルキルフェノール類について、微量での作用を示す動物実験データが示され危惧する意見がある。その一方で、毒性に否定的な意見もあり、予防原則をどう考えるのか、早期警報システムの構築をどうするか、計測と毒性評価の科学の進歩が欠かせない。トキシコゲノミクス^{*1} やリセプター結合性に着目した新たな毒性学的アプローチが発展しつつあり、予備的な毒性評価への活用が求められる。

*1: toxicology(毒物学)とgenomic(遺伝子解析)を組み合わせた造語で、副作用が発症した過去の薬剤を動物やヒトの組織に作用させた時の遺伝子発現パターンをデータベース化し、副作用の不明な物質の遺伝子発現パターンをこのデータベースと比較照合することにより、副作用発症の予測を行う毒性評価法。化学物質の生態影響評価手法として発展しつつある。

人の健康への影響ばかりでなく野生生物への影響も重要である。地球上から貴重な生物種が、かなり早い速度で失われている。主とした原因は生活の場を失っているためであろうが、有害物質の影響もある。生物種保全のための科学も必要となっている。地球温暖化とそれに伴う気候変動、オゾン層の破壊、海

洋の汚染、高深度地下等々、科学的な解明がまだまだ必要な課題が多い。我々の惑星そのものの理解がまだ不足している。

環境測定・監視の技術

環境の計測と監視の技術は、過去30年間の間に劇的に進歩してきた。大気汚染に対応したガス分析法、水質を監視するための各種センサの開発も進んできた。また重金属汚染に対応した、原子スペクトル分析法と質量分析法、有機汚染に対応したガスクロマトグラフ質量分析法と液体クロマトグラフ質量分析法が早期検知と警報システムを支えている。地域レベルの監視を地球レベルに広げようとした国連環境計画(UNEP)のプログラムの一つとして、既に1970年代にGEMS計画(Global Environmental Monitoring System)が提案され、GEMS-AIR、GEMS-WATER、HEAL(Human Exposure Assessment Location)として実行されてきた。現在では、地球温暖化とオゾン層破壊、酸性雨モニタリング、陸地起源の海洋汚染等々と広がってきている。また残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)は、国際条約の中に組み込まれ、全世界的な排出抑制と監視がとられる方向に向かい始めた。

情報技術の発展と共に、オンサイトリアルタイムモニタリングが発展しつつあり、携帯電話での計測と通信も夢ではないであろう。FT/IR等による発生源監視の技術、例えば、走行中のディーゼル車や産業廃棄物焼却炉の煙突からの排出をレーザー光後方散乱監視技法により監視することもできよう。衛星を用いたリモートセンシングでは、1 m以下の位置分解能を得られており、また、光のスペクトル解析から表面の物質の定性と定量が可能となる。例えば、可視領域バンドでの、クロロフィル(葉緑素)吸収を利用して植生の画像化が行われている。また、太陽光を光源とする分光測定法を用いて、地球表面の大気層中の分子種の大気圏の高度分布の情報をうる事ができる。

環境測定は、環境汚染の防止や、対策効果の検証のために不可欠の存在である。また、ナノテクノロジーを始めとする新しい技術と共に、新たな環境問題が発生することを考えると、常に発達することが求められる。

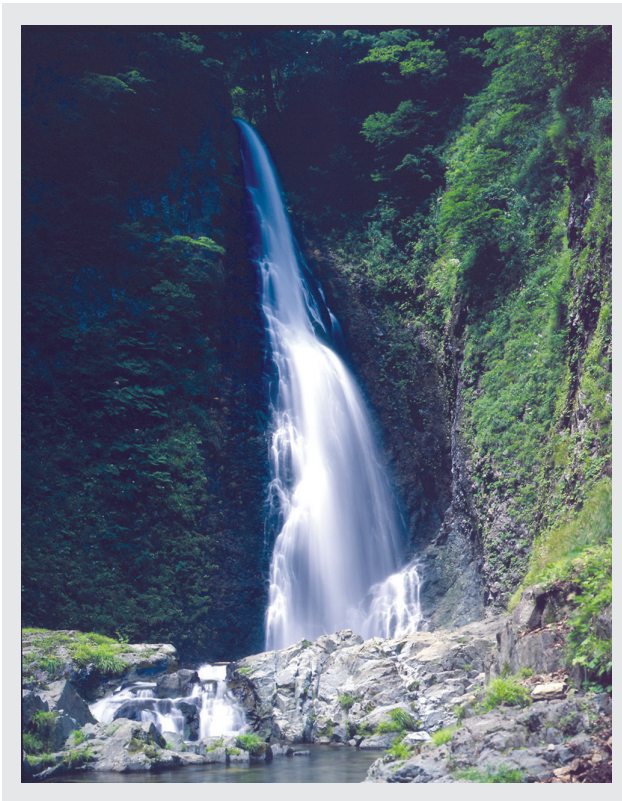
汚染防止技術と汚染修復技術

環境汚染を防止するための発生源対策の技術は、“Solution of Pollution is Dilution”や“End of Pipe”と呼ばれる排気ガス処理や排水処理技術の発達により改善された。その一方で現在考えるべき環境技術の範囲は拡大しており、環境汚染の未然防止から、環境修復技術や環境を創造する技術等幅広い方向に向かいつつある。例えば、有害物質について言えば、漏出防止や分析処理技術の他にそれを使わない代替品や代替技術の開発がある。また、地球環境対応では、二酸化炭素を発生させないエネルギー利用や省エネルギー技術が発展し始めている。

汚染物質を隔離していた廃棄物の埋立て処分は、同類の先送りのな要素があったが、恒久処理や再利用／再資源化に向けてダイナミックに歩み始めた。また物の入口の化石燃料問題と出口の廃棄物問題が同じ土俵で解決に向かい始めたことは、大局的に正しい進行と言えよう。この流れに沿って、環境負荷低減への絶えざる技術の発展が求められる。

一方で、過去の負の産物の処理も重要となっている。例えば、PCBなどのPOPs、旧軍化学兵器、土壌中の重金属や油汚染などである。負の遺産の処理にどの程度のコストをかけるべきかという問題があるものの、処理によって良い環境が再生される効果が十分期待できる場合は、進めるべきであろう。1990年代半ばのダイオキシンの社会問題化は、我国において、世界で最も進んだ焼却処理技術を生み出した。コストがかかりすぎるといった批判もあるが、国土が狭く人口集中度の高い我国においては一つの選択であったと思われる。

我国の環境産業の市場規模は国民総生産（GDP）の5%程度と思われるが、そこで生み出される技術が世界の環境改善に役立つとすれば十分な価値がある。



白神山地の暗門の滝（©PPS通信社）
 広大なブナ林が覆う白神山地に、太古からの日本の原風景がかるうじて残されている。

おわりに

資源・エネルギー・食糧の問題と、環境の問題を地球レベルであるいは地域レベルで総合的に解く必要がある。現象は、人間が人間自身を含めて物質を移動させることによって起こっており、それを監視し管理するというアプローチも考えられるかもしれない。超スーパーコンピュータに、資源・エネルギー、物質の利用と循環に関する情報、衛星からの地球観察やミクロな分析情報、人や生物における毒性を含む影響の情報、地理的情報等をすべて注入し、環境問題を体系的に解くことができるのではないか。また悲劇は、問題の解決に向けての技術の過渡期に起こることが多い。新しいエネルギーの活用等は、その一方で思わぬところで重大な環境問題を引き起こすことがある。“Watch”の目を開かせておくことは重要である。

半導体業界における 化学汚染制御技術

吉澤 巖, 香川 明文

はじめに

1965年にDr. Gordon Mooreが唱えたムーアの法則(すなわち「チップあたりの機能に対する市場の要求(そして半導体産業の対応)は18ヶ月から24ヶ月ごとに倍増する」)は、40年経った今でも若干速度は鈍っているものの、半導体業界の指標として広く用いられている。

この法則を支えているのは、リソグラフィーと呼ばれる超微細加工技術を筆頭に、数多くの周辺技術にある。リソグラフィーの微細化に伴い、その製造装置並びにクリーンルームの環境も大きく変化している。すなわち従来はパーティクル対策を主としていたが、現在では加えて化学汚染対策を取るのが標準となっている。

特にテクノロジーノード¹が250 nmを切ったあたりから化学汚染対策を積極的に採るようになり、その後180、130、90、65 nmと微細化が進むにつれ、ますます環境の化学汚染制御が重要となっている。

株式会社ダン・タクマでは、既にこれらの業界に向けた化学汚染制御対策として「環境分析の実施」²と「化学汚染除去用ケミカルフィルタの製造・販売」³を行っている。この度、株式会社ダン・タクマは、株式会社堀場製作所並びに株式会社堀場アドバンステクノの協力により化学汚染監視用連続モニタ(DTアナライザ)の販売を開始した。本稿では、これら化学汚染制御技術全般について述べる。

*1: DRAMの最小配線間距離の半分(DRAMハーフピッチ)。

株式会社ダン・タクマは、HORIBAグループとの契約により半導体業界向けに化学汚染(AMC: Airborne Molecular Contamination)制御技術の一環として、AMC監視用連続微量測定機器「DTアナライザ」を販売することとなった。本稿では、クリーンルーム空気中の化学汚染計測を含めた化学汚染制御全般についてその概要を述べる。

半導体業界における化学汚染制御技術

クリーンルーム空気中の化学汚染物質について

クリーンルーム空気中の化学汚染物質は、外気、人、クリーンルームの構成材料、及びクリーンルーム中で使用する装置・薬品等が主要な発生原因になっている。SEMI²及びSEMATECH³では、これらの化学汚染物質を分子状汚染物質(Airborne Molecular Contaminants:AMCs)として、表1のように酸性ガス(Acid)、塩基性ガス(Basic)、凝縮性有機物質(Condensable)及びドーパント(Dopant)に分類している。この分類方法はA,B,C,Dと非常に簡素化されており、化学汚染を論ずる時によく使用されている。

表1 化学汚染物質の分類

酸性ガス(A)	腐食性を有する電子受容体
塩基性ガス(B)	腐食性を有する電子供与体
凝縮性有機物質(C)	大気圧において沸点が室温より高く、ウエハなどの清浄な表面に凝縮する可能性がある物質
ドーパント(D)	半導体材料の電気的な特性を形成する化学元素

同様の分類方法を用い、社団法人日本空気清浄協会(JACA)では、JACA No.35A-2003において、「クリーンルーム及び関連する制御環境中における分子状汚染物質に関する空気清浄度の表記方法及び測定方法指針」を報告している。その中で、クリーンルーム中における典型的な環境濃度を示しているのが表2に抜粋した。なお、本表ではA,B,C,Dに金属及び低沸点有機物質を追加している。

表2 AMCの環境濃度¹⁾

グループ名	物質名またはサブグループ名	濃度表示 10 ^{-N} ng/m ³ *
酸性ガス (Acid)	HF	9 8 7 6 5 4 3 2
	HCl	9 8 7 6 5 4 3 2
	Cl ₂	9 8 7 6 5 4 3 2
	HBr	9 8 7 6 5 4 3 2
	NO	9 8 7 6 5 4 3 2
	NO ₂	9 8 7 6 5 4 3 2
	SO ₂	9 8 7 6 5 4 3 2
	SO ₃	9 8 7 6 5 4 3 2
塩基性ガス (Basic)	H ₂ S	9 8 7 6 5 4 3 2
	NH ₃	9 8 7 6 5 4 3 2
	RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ NH	9 8 7 6 5 4 3 2
	RNH ₂ (OH)	9 8 7 6 5 4 3 2
	R ₄ N ⁺ X ⁻	9 8 7 6 5 4 3 2
凝縮性有機物質 (Condensable)	HMDS	9 8 7 6 5 4 3 2
	TMSiOH	9 8 7 6 5 4 3 2
	BHT	9 8 7 6 5 4 3 2
	Aromatics	9 8 7 6 5 4 3 2
	Siloxane	9 8 7 6 5 4 3 2
	Phthalates	9 8 7 6 5 4 3 2
	Phosphates	9 8 7 6 5 4 3 2
	Urethanes	9 8 7 6 5 4 3 2
	THX(GC/MS用)	9 8 7 6 5 4 3 2
ドーパント類 (Dopant)	BF ₃ , B(OH) ₃	9 8 7 6 5 4 3 2
金属 (Metals)	Na	9 8 7 6 5 4 3 2
	Mg	9 8 7 6 5 4 3 2
	Al	9 8 7 6 5 4 3 2
	K	9 8 7 6 5 4 3 2
	Ca	9 8 7 6 5 4 3 2
	Cr	9 8 7 6 5 4 3 2
	Mn	9 8 7 6 5 4 3 2
	Fe	9 8 7 6 5 4 3 2
	Cu	9 8 7 6 5 4 3 2
	Zn	9 8 7 6 5 4 3 2
低沸点有機物質 (VVOCs)	THC	9 8 7 6 5 4 3 2
	NMHC	9 8 7 6 5 4 3 2
	UHC	9 8 7 6 5 4 3 2
	HCHO	9 8 7 6 5 4 3 2

* 表中の数字がNに対応し、濃い網掛けとなっていない数字は、クリーンルームの典型的な環境濃度を表している。

*2: SEMI(Semiconductor Equipment and Materials International); 半導体製造装置 / 材料に関する国際的な業界団体。

*3: SEMATECH(SEMiconductor MAnufacturing TECHnology); 米国の国防総省と民間半導体メーカー4社が共同出資した半導体製造に関する技術の研究開発のための官民連合組織。

化学汚染物質の低減方法

化学汚染物質の低減にはケミカルフィルタを用いるのが一般的になっており、既に各種ケミカルフィルタが上市されている。初期の頃は活性炭に薬品添着処理をした中和法によるケミカルフィルタが主であったが、近年ではイオン交換法を用いたケミカルフィルタが急増している。株式会社ダン・タクマでは、株式会社タクマ時代を合わせて10年来培ったイオン交換技術を中心に、高賦活性炭の物理吸着能を合わせて各種ケミカルフィルタ(PURATEX[®])を製造・販売しているため、その基本技術と概要を述べる。

PURATEXケミカルフィルタの概要

PURATEXケミカルフィルタの中で一番市場占有率の高い製品は、主にFFU(ファン付きフィルタユニット)に搭載することを目的として開発されたCS(Cell Structure)型ケミカルフィルタである。他の多くの製品と比べて小型でありながら低圧力損失でかつ、長期間高い除去率が得られることを特徴としている。その基本構造は、酸性ガス、及び塩基性ガス対策用については、3次元の網状構造の骨格を持つポリウレタンフォームの基材に超純水製造装置で実績のあるイオン交換樹脂を均一に固定化したものである。凝縮性有機物質対策用は同基材に、高性能粒状活性炭を均一に固定化したものである。

表3に、化学汚染物質を分類別に、発生要因と対応するケミカルフィルタのろ材^{*4}種及び除去原理を示す。
表4にはフィルタの設置場所別に、対応するケミカルフィルタ型式とろ材種を示す。

*4: ろ過材。

表3 ケミカル汚染物質の分類と対応する主なケミカルフィルタ

化学汚染物質の分類	発生要因	対応するケミカルフィルタ	除去原理
Acid (酸性ガス) フッ酸、塩酸、硫酸、硝酸等	外気・プロセス薬品 他	アニオンフィルタ(A) 活性炭フィルタ(A)	イオン交換反応 中和反応
Basic (塩基性ガス) アンモニア、アミン等	外気・人・コンクリート 塗料・建材・プロセス薬品 他	カチオンフィルタ(C) 活性炭フィルタ(C)	イオン交換反応 中和反応
Condensable (凝縮性有機物質) シロキサン、フタル酸エステル、 リン酸エステル等	シーラント・建材 他	活性炭フィルタ(K)	物理吸着
Dopan (ドーパント) ボロン、リン	HEPA・ULPA・プロセス薬品 他	アニオンフィルタ(A)	イオン交換反応 錯体形成反応

表4 フィルタ設置系統と対応するケミカルフィルタ

フィルタ設置系統		使用風速域	型式	ケミカルフィルタろ材種類
外気処理系		~ 3.0 m/sec	MTO- [*] HS- [*]	粒状活性炭 八ニカム活性炭
			MT- ^{**}	成型活性炭 + イオン交換繊維
			CS- [*]	イオン交換樹脂 粒状活性炭
循環系	FFU	0.3 ~ 1.0 m/sec	CS- [*]	イオン交換樹脂 粒状活性炭
			PL- [*]	イオン交換繊維 繊維活性炭
	AHU	2.5 m/sec	MT-CS- [*]	イオン交換樹脂 粒状活性炭
			MC- [*]	イオン交換繊維
			HS- [*]	八ニカム活性炭
	ミニエン/ローダー部等 への局所給気系		~ 3.0 m/sec	MT-CS- [*]
HS- [*]				八ニカム活性炭
製造装置		0.3 ~ 1.0 m/sec	CS- [*]	イオン交換樹脂 粒状活性炭
			PL- [*]	イオン交換繊維 繊維活性炭

*に表3の対応するケミカルフィルタ()内のA,C,Kが入る。
AHU: Air Handling Unit, ミニエン: Mini Environment.

図1にクリーンルーム中で使用されるケミカルフィルタの取り付け例を示す。本フィルタはFFU対応型として開発されたが、リターンシャフトのように風速の速いところにおいては、トレイ型、ブリーツ(ひだ)型にすることにより、ろ材の通過風速を下げ2.5~5.0 m/sの処理風速に対応している。

なお、いずれのタイプも基材等からの発ガスを抑制するために、各工程でエージング処理を行うなど細心の注意を払い、アウトガスを抑えている。

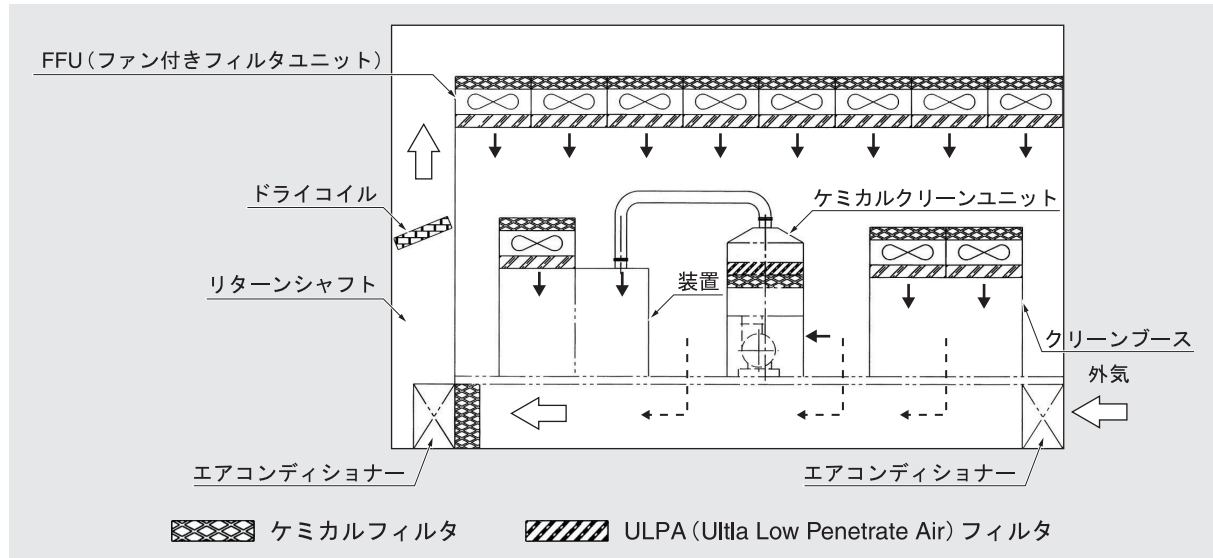


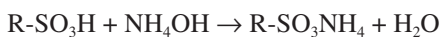
図1 クリーンルームでの応用例

イオン交換フィルタ

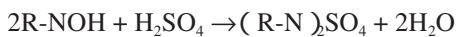
PURATEXケミカルフィルタには、前述のイオン交換樹脂を用いたものとイオン交換繊維を用いたものの2つのタイプがある。いずれもその基材に次のようなイオン交換基を導入したものである。カチオンフィルタは強酸性陽イオン交換基としてスルホン酸基を、アニオンフィルタは強塩基性陰イオン交換基として4級アンモニウム基^{*5}の固定イオンを導入したものであり、スルホン酸基の対イオンとしてH⁺、4級アンモニウム基の対イオンとしてOH⁻あるいはHCO₃⁻があり、いずれも電気的に中和されている。

それぞれのイオン交換反応の例を次に示す。

カチオンフィルタ:



アニオンフィルタ:



酸性ガス除去用フィルタ(強塩基性陰イオン型)の対象ガスは、主に硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)等が挙げられるが、代表例として表5にSO₂の初期除去率を示す。塩基性ガス除去用フィルタ(強酸性陽イオン型)は、主に対象となる塩基性ガスのほとんどを占めるNH₃を除去するために用いられている。初期除去率は表5に示すように、ほぼ100%の除去率が得られる。なお、フィルタの寿命は、対象とするガスの濃度、速度、ろ材の厚み等により大きく異なる。また、多くの場合循環系に設置するが、外気の導入量、内部発生量の大小によっても左右される。

*5: R₄N⁺(R: アルキル, アリールなど)

表5 CS型ケミカルエアフィルタの初期除去性能

名称	CS型カチオンフィルタ	CS型アニオンフィルタ	CS型活性炭フィルタ
除去対象ガス	NH ₃	SO ₂	n-デカン
初期除去率	99%以上	99%以上	99%以上
入口濃度	10 µg/m ³	20 µg/m ³	500 µg/m ³ *
ろ材厚み	60 mm	60 mm	60 mm
風速	0.35 m/sec	0.35 m/sec	0.35 m/sec
接触時間	0.17 sec	0.17 sec	0.17 sec

* テストガスとしてn-デカンを使用している。実際の除去ターゲットは高沸点有機物(DOP, DBP, シロキサン等)となる。

活性炭吸着フィルタ

CS型活性炭フィルタは、凝縮性有機物質除去用として開発されたもので、前述イオン交換樹脂フィルタと同様の特徴を有している。活性炭は高性能の粒状活性炭を用い、その比表面積は1500 m²/g以上である。表5にn-デカンの初期除去率を示した。

ウエハに付着しやすい凝縮性有機物質として、DOP(Di-Octyl Phthalate)、DBP(Di-butyl Phthalate)、BHT(Butylated Hydroxy-Toluene)等が挙げられる。

DBPは分子量が278、沸点が341 °C(763 mmHg)で主にプラスチック材料の可塑剤として使用されている物質である。

その他の吸着型フィルタ

PURATEX活性炭フィルタは用途に応じて繊維状活性炭、成型活性炭、粒状活性炭がある。いずれも活性炭の細孔構造並びにその優れた物理吸着機能を利用したものである。

近年銅配線の増加に伴い、硫化水素対応ケミカルフィルタとして、HS(Honeycomb Structure)型活性炭フィルタを新たに用意した。

クリーンルームにおける化学汚染環境測定

クリーンルームにおける化学汚染物質の測定は、表6に示すように捕集方法と分析方法の組み合わせによって行われている。これらの測定は、炭化水素を除いてクリーンルーム内の化学汚染状況をリアルタイムで見ることができない。表中で唯一、炭化水素は直接導入による自動計測法が記載されているが、濃度の高い所に限られている。

AMC監視用連続微量測定機器DTアナライザは、株式会社堀場製作所の大気汚染監視用測定装置APシリーズをクリーンルーム内の監視用として応用し、微量測定用に開発したものである^{*6}。クリーンルーム内の化学汚染の状況をリアルタイムに集中監視し、更にケミカルフィルタの寿命診断も可能な監視装置として期待される。表7にDTアナライザの主な仕様を示す。

*6: 本誌に掲載されている加藤純治著「大気ガス中微量成分測定技術とその応用」参照。

表6 各AMCの捕集方法と分析方法の組み合わせ¹⁾

	インピンジャー捕集 [IMP]	カラム捕集 [SOR]	フィルタ捕集 [FIL]	シリンジ捕集 [SYR]	基板捕集 [PSUB] [ASUB]	キャニスター [CAN]	直接導入 [なし]
イオンクロマトグラフ法 [IC]	A, B, D	-	-	-	-	-	-
ガスクロマトグラフ (質量分析法) [GC, GC/MS]	-	B(アミン類), CD(有機リン)	-	V	C	C, V	-
高速液体クロマトグラフ法 [HPLC]	B	V (HCHO)	B	-	-	-	-
誘導結合プラズマ質量分析法 [ICP-MS]	D, M	-	-	-	-	-	-
誘導結合プラズマ発光分析法 [ICP-AES]	M	-	-	-	-	-	-
フレイムレス原子吸光法 [FLAA]	M	-	-	-	-	-	-
炭化水素自動計測法 [HCA]	-	-	-	-	-	-	V

* []内は、測定方法(捕集方法と分析方法の組み合わせ)の表記に用いる略称である。
M: Metals, V: VVOCs。

表7 DTアナライザの主な仕様

測定成分	NH ₃	NO _x	H ₂ S	SO ₂	O ₃
分析法	触媒酸化-化学発光法	化学発光法	触媒酸化-紫外蛍光法	紫外蛍光法	紫外吸収法
レンジ	0-0.1/0.2/0.5/1.0ppm	0-10/20/50/100ppb	0-10/20/50/100ppb	0-10/20/50/100ppb	0-0.1/0.2/0.5/1.0ppm
検出下限*	1ppb	0.1ppb	0.1ppb	0.1ppb	0.2ppb
応答時間(90%)	5分以下	5分以下	3分以下	3分以下	2分以下
試料流量	約2.0 L/min	約1.6 L/min	約0.8 L/min	約0.8 L/min	約0.7 L/min
周囲温度 湿度	0~40℃ 85%以下	5~35℃ 85%以下			0~40℃ 85%以下
電源	AC 100 V ±10% 50/60 Hz (指定要)				
質量	約46 kg	約26 kg	約30 kg	約20 kg	約20 kg

* 代表値。

おわりに

半導体産業の一端を担う化学汚染制御技術について解説したが、特に化学汚染物質の分析については複雑な操作を伴うものが多く、正確にかつ短時間で簡単に測定できる計測器が要求されている。

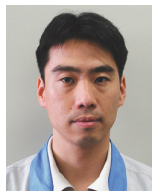
DTアナライザは、これらの要求に最も近いところにいると確信しているが、有機物の微量自動分析計など、まだまだ開発の余地が残るところであり、今後、業界のニーズに応えるべく関係各社の協力により新技術の開発が不可欠であると考えている。

参考文献

- [1] 社団法人日本空気清浄協会、クリーンルーム及び関連する制御環境中における分子状汚染物質に関する空気清浄度の表記方法及び測定方法指針、JACA No.35A-2003.



吉澤 巖
Iwao Yoshizawa
株式会社ダン・タクマ
技術部部长
兼けいはんな研究所所長



香川 明文
Akifumi Kagawa
ガス計測開発部
Ambient チーム
ジョブリーダー

燃料ガス中硫黄分オンラインモニタリング用 UV光分散型分析計 MU-1000

Po Chien

化石燃料など炭化水素中の硫黄成分は、燃焼する時に硫黄酸化物として排出され、天然ガス輸送パイプラインを腐食し、化学プロセスにおける触媒被毒を引き起こす。燃料ガス中硫黄分の組成と濃度をモニタリングすることは、環境のみならず、プロセスを最適化する上での課題である。従来、炎光光度検出器付ガスクロマトグラフィー（GC-FPD）がこの用途に広く用いられており、標準技術とされている。しかし、GC-FPD法は保守に手間がかかり相当なコストが必要となる。特に硫化水素、硫化カルボニル、メルカプタンなどの化合物の硫黄分を100ppm以下のレベルでモニタリングする場合はその傾向が強くなる。UV光分散型分析計 MU-1000は、GC-FPDと同機能を備えているが、その約半分のコストですみ、保守の手間もほとんどかからない。

はじめに

燃料ガス中の硫黄化合物を測定するための分析技術は、NDIR^{*1}、CLD^{*2}、UVF^{*3}、GC-TCD^{*4}など多数存在するが、GC-FPD^{*5}及びUV光分散型分析法以外の分析技術では、燃料ガス中の硫黄分をppmレベルで特定することは困難である。水素還元炎中に、GCカラムから硫黄化合物が溶出すると、励起S₂^{*}が生成される。GC-FPDによる硫黄化合物の測定は、GCカラムによる分離と励起S₂^{*}が基底状態に戻る時に放出されるエネルギーを光電子倍増管で検出する原理に基づいている。GC-FPDの原理は、硫黄化合物の分離性に優れているといえる。信号はGCカラムによる分離だけではなく、S₂^{*}以外の化学物質によって放出されるエネルギー量にも依存する。一方、UV光分散型分析法はBeerの法則^{*6}の単純な応用で、Kマトリクス^{*7}として知られている方法によって容易に多成分の濃度を同時に求めることができる。カラムによる物質の分離や、流量と温度の最適化の必要はない。電子の励起に関連するUV吸収は直線的な応答で、相互干渉^{*8}がないという特性があるので、燃料ガス中の単一硫黄化合物の検量線は、ゼロ点以外の2点のみで実際に作成可能である。

*1: 非分散赤外線吸収法 (Non-Dispersive Infrared)

*2: 化学発光法 (Chemical Luminescence Detection)

*3: 紫外蛍光法 (Ultraviolet Fluorescence)

*4: 熱伝導度検出器 (Thermal Conductivity Detector)付ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography)

*5: 炎光光度検出器 (Flame Photometric Detector)付ガスクロマトグラフィー。

*6: 光の吸収が濃度に依存することを表す法則。

*7: 分光器の定量計算手法。各波長に対する各成分の吸収係数を記号Kの行列で表わすことによる。この手法を使って複数の成分による吸収波形が重畳された波形から、各成分個別の吸収波形を求めることができる。

*8: UVを吸収する物質のUV吸収レベルが、UVを吸収する別の物質に影響を受けること。

MU-1000とGC-FPDの比較

GC-FPDは燃料ガス中の100ppm以下の硫化水素 (H₂S)、硫化カルボニル (COS)、メルカプタン (CH₃SH (MeMC)、メチルメルカプタン C₂H₅SH (EtMC)、エチルメルカプタンなど)を測定する標準のプロセス分析計として知られている。標準的なGC-FPDの分析には16段階の手順があり、1回の測定に約6分かかる。

GC-FPD法の16段階の手順は以下の通りである。

- 1) クロマトグラフを起動する。
- 2) 第1作動バルブを開き、キャリアガスが燃料ガスを第1カラムに送れるようにする。
- 3) 第1カラムによるH₂S及びCOSの分離を開始する。
- 4) H₂S及びCOS分離前の溶出成分の検出を防ぐため、第3作動バルブを開きFPDをバイパスする。
- 5) 第3作動バルブを閉め、FPDによるH₂S及びCOS検出を可能にする。
- 6) 第1作動バルブを閉めると、第2カラムに残留するH₂S及びCOS分離後の成分の大部分について、FPDに流出することなく外部放出が可能となる。
- 7) 第2作動バルブを開き、キャリアガスが燃料ガスを第3カラムに送れるようにする。
- 8) 第3カラムによるメルカプタンの分離を開始する。
- 9) メルカプタン分離前の成分の検出を防ぐため、第3作動バルブを閉めた状態にしておく。
- 10) 第3作動バルブを開き、FPDによるメルカプタン検出を可能にする。
- 11) 第2作動バルブを閉めると、メルカプタン分離後の成分の大部分について、FPDに流出することなく外部放出が可能となる。
- 12) メルカプタン分離後の成分検出を防ぐため第3作動バルブを閉める。
- 13) 3本の透過管から硫黄添加剤をFPDに連続して供給し、測定全体での信号を高める。
- 14) FPDに供給する前に試料を予燃し、急冷及び/または燃料ガス中非硫黄成分からの熱の影響を測定全体で最小にする。
- 15) 検量前の保持時間及び信号マトリクスと比較して、組成及び濃度を決定する。
- 16) 規定の検量線またはPCRアルゴリズム⁹⁾を使用して非直線性を補正する。標準のバルブ作動設定及びGC-FPD操作フローチャートを以下の図1に示す。

*9: 主成分回帰アルゴリズム(PCR:Principal Component Regression)

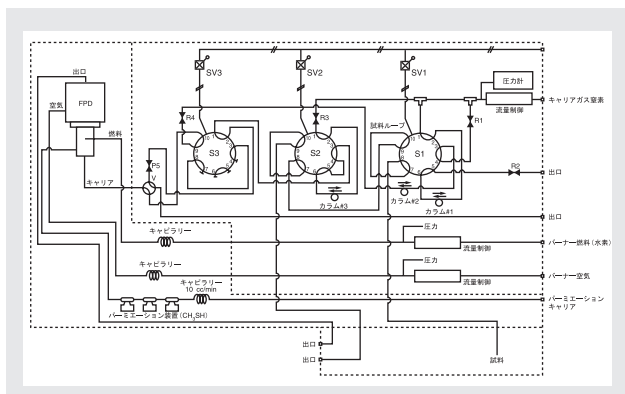


図1 3つの切替バルブと1つのバイパスバルブを持つGC-FPD標準フロー図

多重切替及びバイパスを行えば、燃料ガス中硫黄化合物及び残りの炭化水素を、適切なGCカラムにより完全に分離できる。しかし、揮散していない化学物質が炎光光度検出器に再び入るのを避けるため、最後の硫黄分が検出器を通過してもFPDを停止できない。そのため、GC-FPD法は燃料ガス中の硫黄分を測定するのに一般的に6分以上かかる。図2は、GC-FPD法による燃料ガス中の硫黄化合物の標準クロマトグラムである。

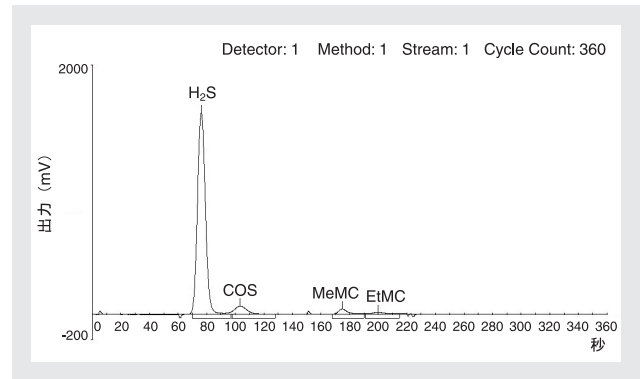


図2 GC-FPD法で分析した硫黄化合物クロマトグラム

MU-1000は高精度ダイオードアレイ技術及びケモメトリックデータ解析を採用しており、硫黄分の分析結果はGC-FPDと同程度に正確である。分析計のコストは一般的なGC-FPDより安価で、年間保守コストはGC-FPDより大幅に安価である。燃料ガス中硫化水素濃度0~300ppmにおける相対標準偏差は、GC-FPD測定で約0.4%、MU-1000では約0.2%である。また一方、MU-1000のデータ採取のプロセス及び処理はGC-FPDよりずっと簡便である。その手順はわずか4段階で、しかも分析計が定時に制御を行う自動機能である。手順を以下に示す。

- 1) 5、6時間毎に約2分間、測定セルに空気または窒素を流し、入射エネルギー(I_0)を測定する。
- 2) 測定セルに試料を流し、硫黄化合物によるUVの吸収(I)を測定する。
- 3) 吸光度($-\log(I/I_0)$)を計算する。
- 4) 事前に採取した検量線データファイルと比較して組成及び濃度を決定する。MU-1000のデータ更新速度は約30秒である。これは、GC-FPD法が必要とする最低6分の測定サイクル時間の10%未満である。

MU-1000の動作原理

電子の励起に関連するUV吸収は、UVを吸収する分子数に直線的に比例し、同じUVエネルギー(波長)に吸収がある複数の分子による相互干渉はないことが知られている。従って、多成分定量分析は、どの波長での吸光度も各成分の吸光度の合計に全く等しいという事実に基づくことができる。すなわち、最も単純なケモメトリクス^{*10}である、CLS(Classical Least Squares)法^{*11}によるKマトリクス多重線形回帰を用いて、いかなる重複UV吸収でも分析することが可能である。Kマトリクスの数学的意味は、 m 未知数を n 式で解くことである。Kマトリクスでは、 n 式の中の独立した式の数が常に未知数の数 m より多い。

*10: 化学の分野において、多変量解析など数学的、統計学的な手法を用いて、データから抽出する情報量の最大化をはかる方法。

*11: 最小2乗法のことで、PCRやPLS(Partial Least Squares)との比較から、Classicalの単語が付けられている。

特長

MU-1000の特長は以下のように要約できる。

高速 - ダイオードアレイ及びホログラフィックグレーティング技術。

多成分対応 - フルスペクトル測定。

容易なアプリケーション開発 - 単純なKマトリクスケモメトリクス。

保守が簡単 - ガス流路切り換えのための電磁弁の他は可動部が存在しない。

メンテナンスが簡単 - モジュール設計。

厳しい試料流条件に適している - 試料ガスを導入する測定セルと光源・スペクトロメータを光ファイバーで接続できる。

低コストかつ高機能。

装置構成

MU-1000のハードウェア設計はモジュールとしての概念を取り入れている。このため、停止時間、サービス周期、修理時間は大幅に削減される。分析計は、電子装置と試料処理装置の2つの構成部品に分かれており、これら2つの構成部品を、1つの架台または2つの独立した架台にまとめることができる。2架台の場合は、測定セルに必要な切替バルブ、光源、及び検出器が1つの架台、

コンピュータ、通信モジュール、及び電源モジュールが別の架台にひとまとめになっており、USBケーブルにより2つの架台は接続されている。用途に応じて、第1架台及び(または)第2架台はZページ^{*12}またはNEMA 4X規格^{*13}に準じた汎用の防爆仕様対応が可能である。単一の架台設定の場合、電子装置はタッチスクリーンコンピュータ、通信モジュール、電源、分光計、及び光源から構成され、試料処理装置は、測定セル及び切替バルブで構成される。単一架台MU-1000は、Zページの設置によりClass I^{*14} Division II^{*15}の要求事項を満たすことが可能である。図3に汎用単一架台MU-1000の構成を示す。図4にClass I Division IIの要求事項を満たすZページ付MU-1000を示す。図5に示すMU-1000には、温調されたオープン及びポンプが存在する。オープンが試料の流れが凝縮するのを防ぎ、ポンプは試料流圧を高めて、MU-1000の検出限界を向上させる。

*12: National Fire Protection Association (NFPA:米国防火協会)で規定されたページシステム。この他にXページ、Yページがある。

*13: National Electrical Manufacturers Association (NEMA:米国電機製造者協会)で非防爆容器の防塵防水の性能を表すもので、4Xというのはそのクラスのうちの1つ。

*14: National Electrical Code (NEC:米国電気安全基準)で規定された危険区域。Class Iは可燃性のガスまたは蒸気が爆発または発火を生じるのに十分な量が存在あるいは存在するかもしれない場所のこと。

*15: National Electrical Codeで規定された危険存在の可能性を表す。Division Iは危険である確立が高い環境、Division IIは通常は危険ではない環境。

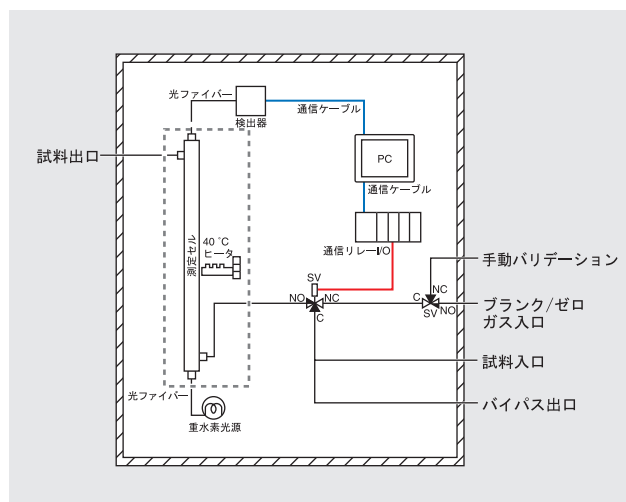


図3 天然ガス中硫黄分測定用単一架台MU-1000の構成



図4 Class I Division IIの要求事項を満たすZページ付MU-1000



図5 試料凝縮防止用外部加熱測定セル及び硫黄化合物検出感度向上用オプションポンプが付いた内部構造

MU-1000に採用されている最も重要な設計の一つに“分析部に可動部が存在しない”ということが挙げられる。これは、凹面ホログラフィックグレーティングミラー及び1024素子ダイオードアレイ検出器を使用することで実現されている。ホログラフィックグレーティングは、分光及び集光の2機能を同時に行い、また、波長に応じた直線的な角度分散を得ることができる。ホログラフィックグレーティング機能は温度変化の影響を受けない。ホログラフィックグレーティングからの分散光は1024素子ダイオードアレイ検出器に入射し、検出器はさまざまな波長の光をすべて同時に測定する。このように、データ採取は同時に行われる。分析計は、190～400 nmのUV吸収を約1.5 nmのスペクトル分解能にて、1 nmダイオードアレイスリットで測定する。

光源、測定セル、ホログラフィックグレーティング及びダイオードアレイ検出器の配置を図6に図示する。

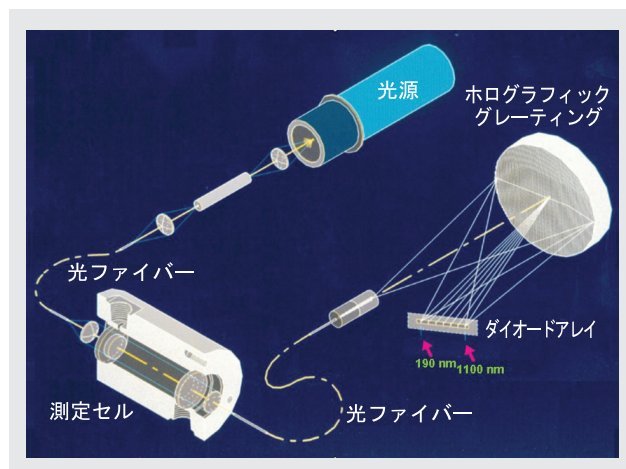


図6 光源、測定セル、ホログラフィックグレーティング及びダイオードアレイ検出器の配置

MU-1000の検量線と測定

硫化水素 (H_2S)、硫化カルボニル (COS) 及びメチルメルカプタン (CH_3SH) は、燃料ガス中に最もよく含まれる硫黄化合物である。これらの化合物のUV吸収特性は全く異なる。図7にこれらの化合物のppmレベルのUV吸収度を示す。300 mmの光学測定セルを使用してこれらのスペクトルを取得した。 H_2S 、 COS 、及び CH_3SH の濃度はそれぞれ100ppm、50ppm、50ppmである。これら化合物のUV吸収における明白な差異は、相互干渉がない完全なケモメトリクス解析の基礎となるものである。

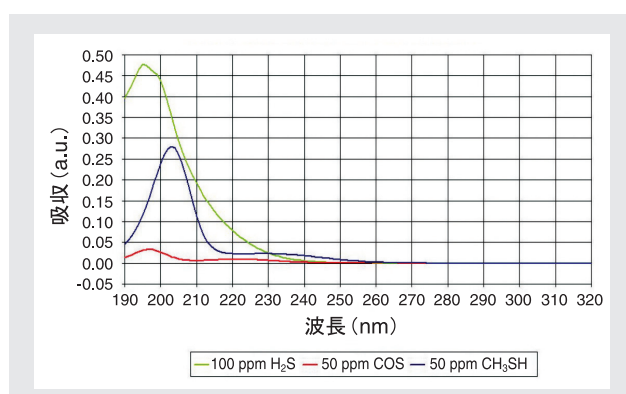


図7 100ppm硫化水素、50ppm硫化カルボニル及び50ppmメチルメルカプタンのUV吸収スペクトル

吸光度をベースラインノイズと比較することで、 H_2S 、 COS 、及び CH_3SH のフルレンジの100ppm測定によって“信号対ノイズ”比がそれぞれ2375、2800、300となることが計算される。これらの“信号対ノイズ”比は検出下限0.042ppm、0.036ppm、及び0.33ppmと等価である。図8にUVスペクトルの標準的なノイズレベルを示す。

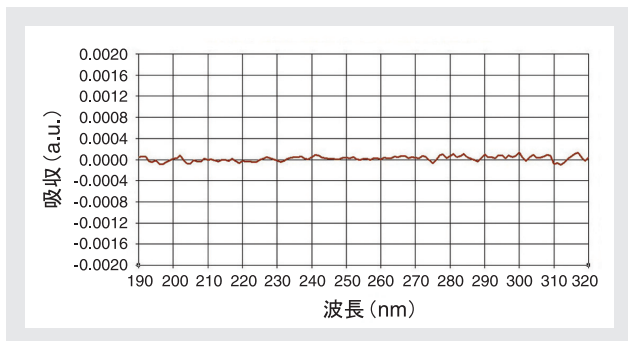


図8 MU-1000のノイズレベル

標準MU-1000ケモメトリクスソフトウェア(Kマトリクス)を使用して、燃料ガス中の H_2S 、 COS 、及び CH_3SH の校正を行った。校正結果を表1に示す。予想通り、相互干渉は見られなかった。表1のPredic(予測)欄で、黄色の背景に青字で表示したデータは入力濃度がゼロであり、校正結果もゼロに近い。更に、校正した3種類の硫黄化合物すべてについて良い直線性が得られている。

表1 燃料ガス中の硫黄化合物(3成分)の校正

Input			Predict			Input			Predict		
H ₂ S	COS	CH ₃ SH	H ₂ S	COS	CH ₃ SH	H ₂ S	COS	CH ₃ SH	H ₂ S	COS	CH ₃ SH
0.00	0.00	0.00	0.07	-0.63	-0.03	0.00	20.00	0.00	-0.07	19.95	0.03
10.00	0.00	0.00	9.01	0.75	0.05	0.00	25.00	0.00	0.00	24.39	-0.01
20.00	0.00	0.00	18.80	0.72	-0.06	0.00	30.00	0.00	-0.06	29.69	0.03
30.00	0.00	0.00	28.95	-0.76	-0.03	0.00	35.00	0.00	-0.02	35.15	0.00
40.00	0.00	0.00	38.73	0.42	0.01	0.00	40.00	0.00	0.00	40.33	0.03
50.00	0.00	0.00	48.76	-0.33	0.02	0.00	45.00	0.00	0.06	45.79	-0.03
60.00	0.00	0.00	59.19	-0.94	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.21	0.01
70.00	0.00	0.00	69.89	0.65	0.05	0.00	0.00	5.00	0.27	0.61	4.28
70.00	0.00	0.00	69.95	-0.76	-0.07	0.00	10.00	0.00	0.53	-0.86	9.07
80.00	0.00	0.00	80.74	0.11	0.01	0.00	0.00	15.00	0.28	-0.01	14.09
90.00	0.00	0.00	92.15	0.63	0.05	0.00	0.00	20.00	0.05	0.55	19.29
0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	25.00	0.28	-0.70	24.13
0.00	5.00	0.00	0.02	4.67	-0.01	0.00	0.00	30.00	0.14	-0.33	29.43
0.00	10.00	0.00	0.04	9.43	-0.02	0.00	0.00	35.00	-0.15	0.68	34.95
0.00	15.00	0.00	0.00	14.31	0.00	0.00	0.00	40.00	-0.15	0.07	40.50
0.00	15.00	0.00	0.07	14.27	-0.03	0.00	0.00	45.00	-0.26	-0.09	46.36

この校正結果を使って、さまざまな燃料ガス(異なる組成)中の各種硫黄分をモニタリングした。図9に純メタンの測定を示す。この図に示されているように、硫黄化合物は検出されなかった。実際、純メタンには硫黄分は存在しない。図10にメタン中の硫化水素及び硫化カルボニルの測定結果を示す。図11はメタン中の硫化水素及びメチルメルカプタンの測定結果である。図10、11から明らかになる最も重要な情報は、相互検出がないことである。言い換えれば、図10のメルカプタンの測定結果は0ppmであり、図11の硫化カルボニルは0ppmである。

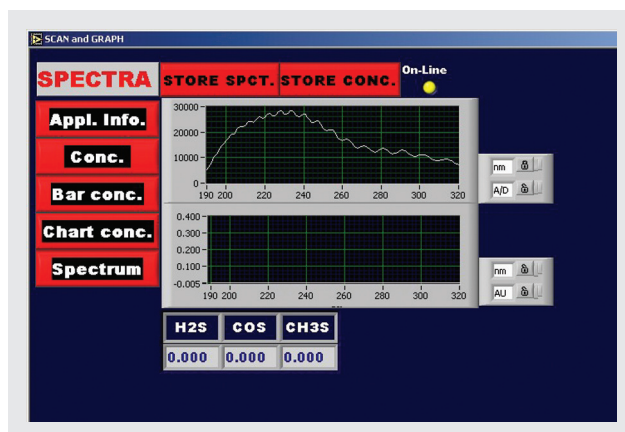


図9 純メタンのモニタリング

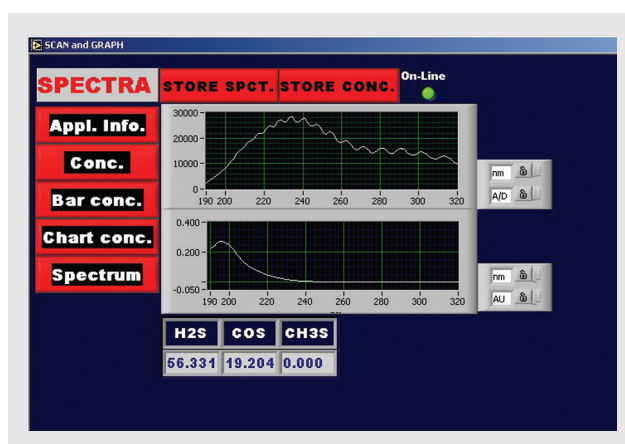


図10 メタン中の硫化水素及び硫化カルボニルのモニタリング

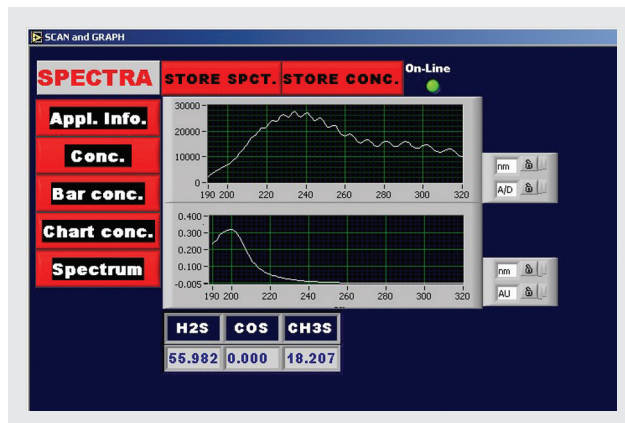


図11 メタン中の硫化水素及びメチルメルカプタンのモニタリング

図12は、メタン中の硫化水素及びメチルメルカプタンのモニタリングにおける優れた安定性を示す。測定的全所要時間は約3時間である。

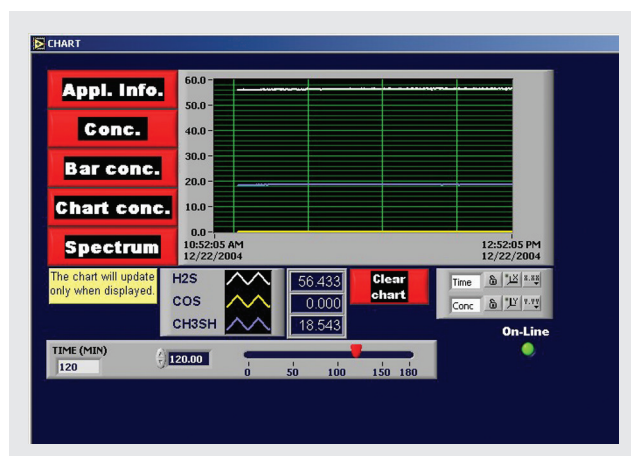


図12 メタン中硫化水素及びメチルメルカプタン長期モニタリングにおける安定性

おわりに

MU-1000は、最先端の検出器と高速コンピュータを利用して瞬間的にデータ解析できるようになった結果、設計できたものである。MU-1000はGC-FPDと同じ分析機能を果たし、性能は従来のGC-FPDと比べ優位でありながら、初期設備コスト、ランニングコスト、及び保守のコストがGC-FPDよりかなり安い。GC-FPDは、ここ2、30年間、ppmレベルでの硫黄分をモニタリングする市場を独占してきたが、今後はMU-1000に大いに期待が持てる。



Po Chien

HORIBA International Incorporated
Process and Environmental
Manager
Process Instrumentation and Applications
Ph.D.

マルチガス分析計 VA-3000シリーズ

岩田 憲和

マルチガス分析計VA-3000シリーズは、1台で3成分の測定を可能としたガス分析計である。測定原理として、非分散形赤外線吸収法、化学発光法、及び酸素分析法、磁気圧力式、ジルコニア式、ガルバニ電池式の3種類)の測定モジュールが搭載可能である。非分散形赤外線吸収法の測定モジュールでは、フローセンサ型検出器を用いて、耐振動性の向上と小型化を実現した。本稿ではVA-3000シリーズの特長について述べ、更に次世代のエネルギーとして注目を集めている燃料電池システムへの適用例について紹介する。

はじめに

HORIBAのガス分析装置の歴史は医学用呼気分析装置に始まり、現在では自動車排ガス測定装置、大気汚染監視装置、煙道排ガス分析装置とさまざまな分野に広がっている。今日、環境問題から新エネルギーへの対応まで、ガス分析計が向き合っている課題とニーズは大きく変化しており、例を挙げると燃料電池開発、触媒研究、バイオガス研究、エアレーションタンク^{*1}監視、燃焼効率研究などといったフィールドにおいて、さまざまな成分のガス組成を測定することが重要となっている。これら時代のニーズを見据え、また真の汎用性を求めて、マルチガス分析計VA-3000シリーズを開発した。

*1: 微生物のいる汚泥に空気を吹き込んで微生物を活動しやすくする曝気槽。

製品概要

VA-3000の外観と主な仕様を図1と表1に示す。19インチパネルマウントのケースで最大3成分を同時に測定することが可能であり、測定原理として、窒素酸化物(NO_x)の測定に化学発光法を、酸素の測定に磁気圧力式、ガルバニ電池式、ジルコニア式の3種類を、そして赤外線を吸収するさまざまな成分に対してNDIR(Non Dispersive Infrared Analyzer)法を用意することで、さまざまなニーズに応えるマルチガス分析計を実現した。この中でNDIR測定モジュールにおいては、新たに開発したフローセンサ型検出器を用いている。



図1 VA-3000の外観

表1 VA-3000の主な仕様

測定原理	NDIR(非分散形赤外線吸収法)	CLA(化学発光法)	MPA(磁気圧力式)	ジルコニア式	ガルバニ電池式
測定成分	CO, CO ₂ , CH ₄ , SO ₂ , N ₂ Oなど	NO		O ₂	
最小レンジ	0 ~ 100ppm(成分による)	0 ~ 20ppm	0 ~ 5%(vol)	0 ~ 5%(vol)	0 ~ 5%(vol)
最大レンジ	0 ~ 100%(vol)(成分による)	0 ~ 5000ppm	0 ~ 100%(vol)	0 ~ 25%(vol)	0 ~ 25%(vol)
レンジ比	1:10	1:100	1:10	1:5	1:5
直線性	フルスケールの±1.0%				
ドリフト	フルスケールの±2.0%/週				フルスケールの±1.0%/日
応答速度	90%応答 30秒以内				
暖機時間	約20分	約60分	約60分	約20分	約40分
ガス流量	約0.5 L/min				
外形寸法	430 mm(W) × 132 mm(H) × 550 mm(D)				
質量	約20 kg				

フローセンサ型検出器の測定原理

一般に2つ以上の異なる原子からなる分子が赤外線の照射を受けると、その分子の振動及び回転運動のエネルギー準位の変遷が起き、その分子に固有な波長の赤外線吸収する。NDIRはこの吸収量を測定することにより定量分析を行うものである。

赤外線の吸収量は吸収分子(測定成分ガス)の濃度に応じて変化する。この関係は、式(1)のランベルト・ベールの法則により表される。

$$I = I_0 \exp(-\mu cd) \dots \dots \dots (1)$$

- I_0 : 入射光強度
- I : 透過光強度
- c : 吸収分子(測定成分ガス)の濃度
- μ : 吸収係数(分子と波長で決まる定数)
- d : 吸収分子層(ガス層)の厚さ

I_0, μ, d は測定成分ガス種や装置により決定される定数であるため、透過光強度 I を測定すれば、測定成分ガスの濃度 c がわかることになる。その際、共存成分による吸収影響を受けないように、検出器が応答する赤外線の波長選択性が重要である。VA-3000では、基本的に測定成分と同種のガスを封入するニューマチック型検出器を用いることで、検出器に優れた波長選択性を持たせている^[1]。

図2に、VA-3000に搭載したNDIR測定モジュールの構成を示す。光源から出射された赤外線は、測定セルまたは比較セルを通り、集光ブロックで集光されて検出器へと入射する。この2つの赤外線を回転するチョップで断続し、測定セルの透過光と比較セルの透過光とを交互に検出器に入射させている。

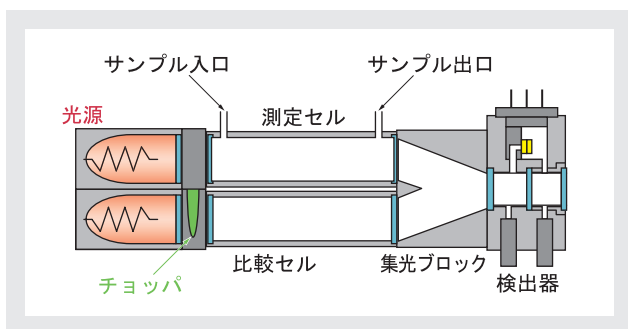


図2 VA-3000搭載NDIR測定モジュールの構成

VA-3000搭載NDIR測定モジュールに用いられているフローセンサ型検出器の構造を図3に示す。検出器は前室と後室の2つの受光室を持っており、その間に熱線抵抗によるフローセンサが設置されている。また受光室の中には、赤外線吸収を持つ測定成分と同種のガスが

封入されている。測定セル内に測定成分ガスが存在すると、その濃度に応じた赤外線の吸収が起こり測定セルを透過する赤外線量が減少する。一方比較セルには赤外線を吸収しないガスが封入されているため、比較セルを透過する赤外線量は減少せず一定である。チョップで測定セルの透過光と比較セルの透過光とを交互に検出器に入射させるため、交互に量の異なる赤外線が検出器に入射することになる。検出器の前室と後室のガスは、それぞれ赤外線の入射量の時間的変化により膨張と収縮を繰り返すが、前室のガスによる赤外線吸収で後室に入射する赤外線量は少なくなるため、検出器に入射する赤外線量の時間的変化に対応した膨張量と収縮量は前室のガスの方が大きい。その結果、前室と後室間にガスの移動が生じる。フローセンサは2つの熱線抵抗からなり、外気温より高い温度になるよう電圧を印加した状態で前室から後室へのガスの流れの方向に対して垂直に設置されている。前室から後室へガスが流れた時には前室側抵抗の温度が下がり後室側抵抗の温度が上がる。逆に後室から前室へガスが流れた時には後室側抵抗の温度が下がり前室側抵抗の温度が上がる。これらの温度変化による抵抗値の変化を図4に示すブリッジ回路で電圧変化として検知することにより、赤外線吸収量の変化を交流電気信号として取り出すことができる。

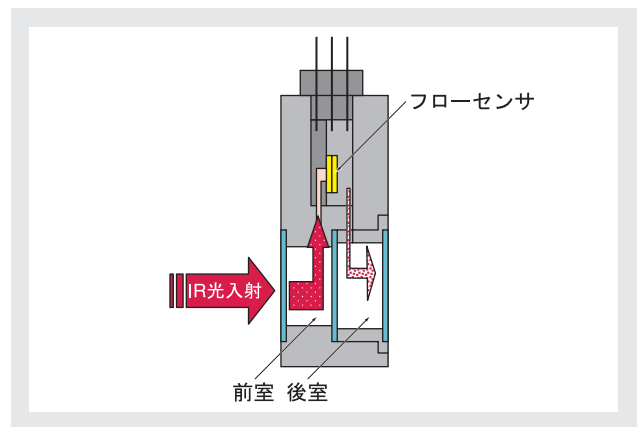


図3 フローセンサ型検出器の構造

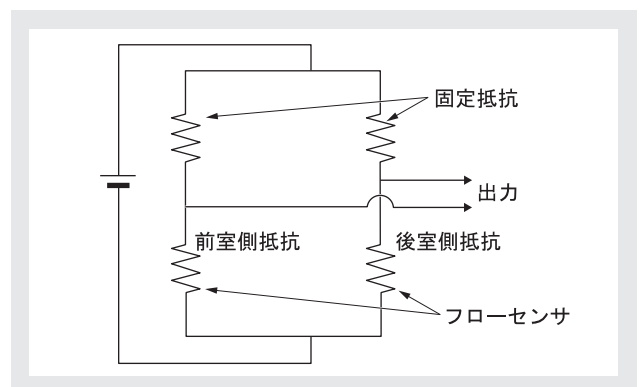


図4 ブリッジ回路

汎用性の向上

VA-3000は測定モジュールの小型化による3成分同時測定、フローセンサ型検出器の採用による耐振動性の向上などの特長を持っており、これらの特長によりさまざまな目的にあわせた分析計を提供することが可能となっている。以下にVA-3000の特長とその利点を解説する。

3成分同時測定

VA-3000では1つの分析計で最大3成分まで測定可能である。これはフローセンサ型検出器採用による検出器の小型軽量化に加え、分析計全体を見直し小型化を重ねることで実現したものである。独立した3つの測定モジュールを搭載しているため、測定成分及び測定濃度レンジを他の測定成分によって限定されることなく自由に選択することが可能である。これにより後述する燃料電池システムのように、ガス中の多数の成分を（あるいは同一成分でも複数の濃度レンジで）連続監視してシステムの評価を行う場合などにおいて、分析計の設置数を大幅に削減することができる。また、3系統までの異なるガスを1つの分析計で同時に測定することができるので、ガス中のある1つの成分濃度を連続監視しプロセスの制御を行う際にも、そのプロセスが複数系統並んで設置されている場合に分析計の設置数を減らすことができる。

耐振動性の向上

VA-3000では従来のコンデンサマイクロフォン型検出器からフローセンサ型検出器に変更している。フローセンサ型検出器採用の利点として、耐振動性の向上が挙げられる。従来のコンデンサマイクロフォン型検出器は受光室間の圧力変動によるコンデンサ膜の振動を電気信号として取り出していた。一方フローセンサ型検出器は、受光室間のガス膨張の違いを受光室間に流れるガスの流量として取り出すものであり、検出器内に可動部分がないため振動の影響を低減することができる。図5にコンデンサマイクロフォン型検出器とフローセンサ型検出器の振動影響比較を示す。加振方向はコンデンサ膜に対して垂直方向とし、振動の周波数を徐々に変えた時の出力信号をそれぞれ確認した。なお本試験では検出器への振動による影響の比較を容易にするため、通常かかり得ない大きな加速度の振動を与えて試験を行っている。図5よりフローセンサ型検出器を用いることで耐振動性が大きく向上したことがわかる。

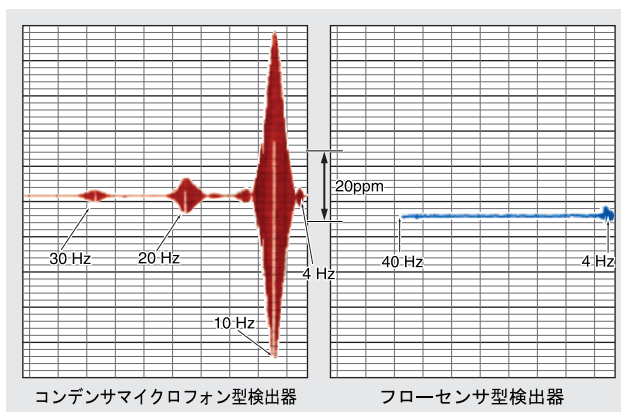


図5 振動影響比較

干渉影響の低減

NDIR測定モジュールでは各成分の赤外線吸収特性により成分を特定して測定しているが、試料ガス中の他の成分と吸収波長域が重なる場合には干渉影響を受けることがある。代表的なものとしてCO測定に対するCO₂干渉影響、SO₂測定に対するH₂O干渉影響などが挙げられるが、干渉成分が1成分の場合は、封入ガス濃度の異なる2つの検出器を並べて配置するという従来の技術により、干渉影響を概ね除去することができる。しかしながらこの方法では、CO測定に対してCO₂とN₂O干渉影響、SO₂測定に対してH₂OとCH₄干渉影響というように、試料ガス中に2種類の干渉成分が存在する場合には干渉影響を除去することができない。VA-3000では3成分までの測定が可能であるため、測定成分に加えて干渉成分の1つを同時に測定し内部の演算処理により、干渉成分が2種類存在する場合においても、測定成分濃度を精度良く測定するシステムを構築することが可能である。

燃料電池システムへの適用

現在、発電効率及び廃熱利用を含めた総合効率が高く、地球環境にも配慮したエネルギーとして燃料電池が大きな期待を集めている。燃料電池には電解質の選択等によりさまざまな種類があるが、都市ガスやLPGなどの燃料ガスから水素を取り出し、酸素との電気化学反応によって電気エネルギーを取り出すものである。これら燃料電池システムの評価、開発には各段階でのガス組成を把握することが重要である。作動温度が低く、小型軽量化が可能なることから家庭用燃料電池としての利用が期待される固体高分子型燃料電池 (PEFC) を例にとって、燃料電池システムでのVA-3000の適用例について述べる。

PEFCシステムの模式図及びVA-3000の適用例を図6に示す。

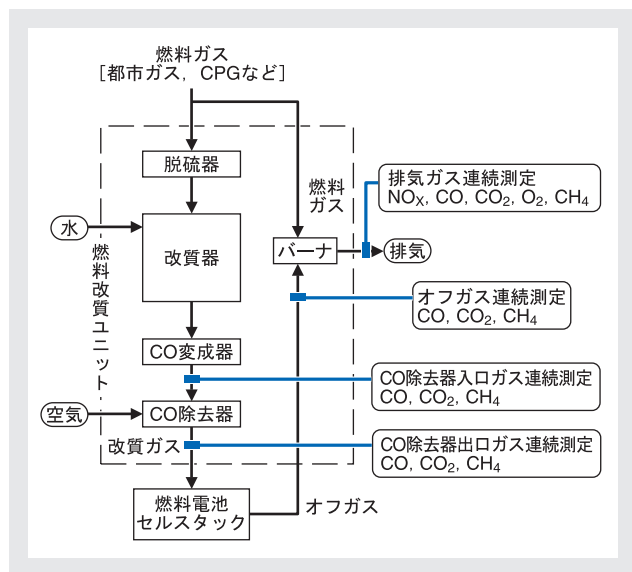
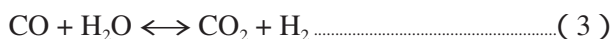


図6 PEFCシステムの模式図及びVA-3000適用例

都市ガス、LPGなどの燃料ガスは脱硫器にて硫黄分が除去された後、改質器へと導入され、式(2)(3)などの反応によりH₂、CO、CO₂、CH₄、H₂Oを組成とする改質ガスへと改質される。



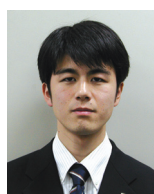
更にCO変成器で式(3)の反応によりH₂濃度を上げつつCO濃度を低減し、CO除去器にてCO濃度を10ppm以下に低減した改質ガスをセルスタックへと導入する。改質器での反応には加熱が必要であるが、セルスタック通過後のオフガスと燃料ガスの一部を燃焼させることにより改質器の昇温を行っている。このシステムの各段階にVA-3000を設置することにより、改質器及びCO変成器の反応率やCO除去器での除去率、またセルスタックでの反応効率などをモニタリングすることが可能となる。このようにして、VA-3000は燃料電池システムの評価、開発に際して大いに貢献できるものと考えられる。

おわりに

以上、マルチガス分析計VA-3000シリーズの汎用性の充実について述べると共に、燃料電池プロセスへの適用例を紹介した。VA-3000シリーズは各種研究、開発の評価から環境保全のための濃度監視まで、さまざまな目的のニーズに対して応えることができる分析計であり、この分析計を通じて産業の発展や地球環境保全に貢献できるものと考えている。

参考文献

[1] 青木潤次, ニューマチック赤外検出器 *Readout* 7, 64-71(1993)



岩田 憲和
Norikazu Iwata
ガス計測開発部
Process チーム

大気ガス中微量成分測定技術とその応用

加藤 純治

非分散方式の赤外線吸収法による一酸化炭素(CO)測定、紫外線吸収法によるオゾン(O₃)測定、化学発光法による窒素酸化物(NO_x)測定、紫外線蛍光法による二酸化硫黄(SO₂)測定、水素炎イオン化法による炭化水素(HC)測定と、大気中微量成分の測定に最適な測定原理を、HORIBAは早くから採用してきた。更に、SO₂を除き、流体変調方式(測定セルにサンプルガスと測定成分を含まないリファレンスガスを一定周期で交互に導入し両者の信号の差を増幅して測定する手法)を開発し、絶対的なゼロ点の安定を実現した。CO測定においては干渉補正用検出器により水分影響を低減。光源の経時変化が大きいO₃測定とSO₂測定では、光源光量を測定して影響を補正。NOとNO₂を同時に測定するNO_x及びメタン(CH₄)とノンメタン(non-CH₄)を同時に測定するHCのために、触媒と3相の流体変調方式(3種類のガスを交互に導入する流体変調方式)を組み合わせ、1台の検出器で安定に複数成分を同時に測定する装置を開発した。これら、完成度の高いシステムとするためのさまざまな技術は、クリーンルーム中の微量アンモニア(NH₃)、硫化水素(H₂S)などの測定に応用されている。

はじめに

“公害”という言葉があまり使われなくなった昨今、確かに大気中の一酸化炭素(CO)、二酸化硫黄(SO₂)などの環境汚染物質の大気中の濃度は減少している。しかし、自動車などの移動発生源より放出される浮遊粒子状物質(SPM)や一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)濃度は相変わらず横ばいの傾向を示しており、わが国の自動車排ガス測定局のうち環境基準達成局は未だ85.7%である。またオゾン濃度に至っては、少しではあるが増加の傾向にあり、持続的に成長可能な循環型社会を構築していく上で大気環境問題は、日本のみならず地球規模で解決しなければならない大きな課題の一つである。大気測定においてはごみ焼却、電力発電などの固定発生源からの排出ガスの測定とは異なり、大気中に拡散されたガスを測定するため測定対象物質の濃度は一般的に低い。そのため大気成分の測定には高感度で安定した測定が要求される。本稿では長年にわたり培ってきたHORIBAの基盤技術をもとに新たに開発した大気自動測定装置の測定原理及び特徴を紹介し、また低濃度を安定して測定できることなど、これら測定技術の特長を生かした応用としてクリーンルームのコンタミネーション監視にも有用な、アンモニア(NH₃)、硫化水素(H₂S)などの測定への応用例について紹介する。

大気汚染監視用測定装置

常時監視の大気汚染物質としては、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、二酸化硫黄(SO₂)、オゾン(O₃)、浮遊粒子状物質(SPM)がある。それぞれの成分に対応するHORIBAの測定装置として、非分散方式の赤外線吸収法を用いた一酸化炭素測定装置APMA-370、化学発光法を用いた窒素酸化物測定装置APNA-370、紫外線蛍光法を用いた二酸化硫黄測定装置APSA-370、紫外線吸収法を用いたオゾン測定装置APOA-370、水素炎イオン化法を用いた炭化水素測定装置APHA-370、更にベータ線吸収法を用いたSPM測定装置のAPDA-361がある。図1にAPXX-370分析計の外観を示す。



図1 APXX-370分析計外観

一酸化炭素測定装置(APMA-370)

APMA-370は非分散赤外線吸収法で、COが特定の赤外線を吸収する性質を利用して、CO濃度を測定する。非分散赤外線吸収法では、通常、機械的に光を断続して検出器からの信号を交流化する手法で信号出力の安定化を図る。APMA-370では、HORIBA独自の手法である流体変調方式で信号の交流化を行い、更に干渉補正用検出器を組み合わせることで安定した高感度測定を実現している。

流体変調方式とは、サンプルガスと測定成分を含まないリファレンスガスを一定周期で交互に測定セルに導入し、両者の信号の差を増幅して測定成分の濃度を測定する手法である。たえずリファレンスガスでゼロ点をチェックし、測定成分がサンプルガス中にない場合は、サンプルガスとリファレンスガスがセルに導入された時の信号に差が生じないので、変調信号が発生せず、ゼロ点は常に安定している。

装置の構成 動作原理

図2にAPMA-370の分析部構成図を示す。

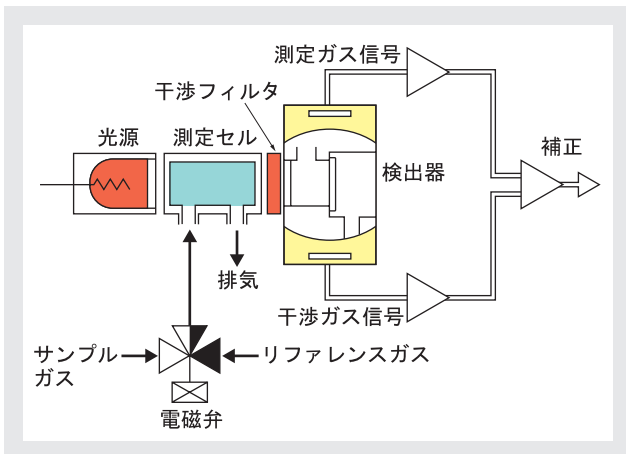


図2 APMA-370の分析部構成図

分析部は、赤外線光源、測定セル、干渉フィルタ、干渉補正用検出器付きのコンデンサマイクロホン検出器が配置されている。検出器は、測定の目的成分であるCOを主に測定する測定用検出器部分と、干渉ガス成分を主に測定する干渉補正用検出器部分で構成されている。大気測定の場合、干渉ガス成分の代表例は水分である。3方電磁弁により0.5秒ごとに測定セルにリファレンスガスとサンプルガスが交互に導入され、その変調信号を増幅することでCO濃度を測定する。従来は、ロータリーバルブでサンプルガスとリファレンスガスを切り替えていたが、ロータリーバルブでは構造上ガスの混ざりこみが発生しての感度ロスや、モータの寿命が短いなどの欠点があった。最近の装置では、小型電磁弁の

性能が飛躍的に向上し、1000万回以上の耐久性が確保できるようになったため、図2に示すように切り替え精度が良く、耐久性も良い小型電磁弁を使用してガスを切り替えている。リファレンスガスはサンプルガスを酸化触媒で精製し調整する。サンプルガス中のCOを酸化触媒でCO₂にすることにより、たとえサンプルガス中に大量の干渉成分となりうるガスが存在していても、両者を比較することでキャンセルすることが可能で、精度の良い測定をすることができる。

ただし、干渉ガス成分の濃度が変化した場合などは、サンプルガスとリファレンスガスがセルに到達する時間に差があるため、干渉影響が生じる場合がある。このような干渉ガス成分の変化などに対応するため、干渉成分の濃度を干渉補正用検出器で測定し、測定用検出器の信号から減算して、CO濃度を演算することで精度良い測定を実現している。

オゾン測定装置(APOA-370)

APOA-370は紫外線吸収法で、オゾンが紫外線を吸収する性質を利用してオゾン濃度を測定する。APMA-370と同様、流体変調方式により安定した高感度測定を実現している。

装置の構成 動作原理

図3にAPOA-370の分析部構成図を示す。

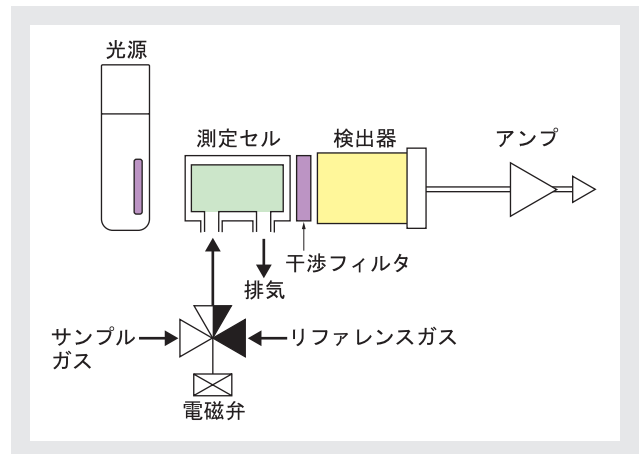


図3 APOA-370の分析部構成図

分析部は、紫外線光源、測定セル、干渉フィルタ、検出器が直線上に配置されている。紫外線光源にはペン型低圧水銀ランプを使用し、測定セルには、金属がオゾンを分解促進するためガラスを用い、更に反射光を利用できるようにガラス外表面をCrでスパッタした特殊セルを用いている。干渉フィルタはオゾンの吸収領域の254 nmだけを透過させるバンドパスフィルタで、検出器はシリコンフォトダイオードを用いている。

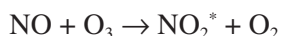
3方電磁弁により0.5秒ごとに、測定セルにリファレンスガスとサンプルガスが交互に導入され、その信号を増幅することでオゾン濃度を測定する。リファレンスガスはサンプルガス中のオゾンをオゾン分解触媒で除去し利用する。

紫外線ランプを使用していると輝度の低下は避けられない。通常6ヶ月～12ヶ月で初期輝度の1/2程度に低下する。

検出器ではセルを通過した光の絶対量を検出する。その信号を交流信号分と直流信号分に分け、交流信号分はオゾンの濃度信号として増幅、直流信号分は紫外線ランプの輝度として測定する。測定するオゾン濃度が低いため、リファレンスガスとサンプルガスがそれぞれセルに導入されている時に測定される光量の差は、光の絶対量に比較してわずかである。このため、直流信号分はほぼ紫外線ランプの輝度に比例するものと見なせる。オゾンの濃度信号を、直流信号分で補正することにより、光源輝度が経時的に変化しても、オゾン濃度測定に誤差が生じないようにしている。このHORIBAの方式では、光源輝度とオゾン濃度信号を同一の検出器で測定するため、別々の検出器で測定する手法と異なり、検出器感度の変化による影響も補正される。

窒素酸化物測定装置(APNA-370)

APNA-370は化学発光法で、一酸化窒素(NO)がオゾンによる酸化反応を起こした場合にその一部が励起状態となり、基底状態に戻る時に生じる発光を観測することにより濃度を測定する。更に3相の流体変調方式により、一酸化窒素(NO)と二酸化窒素(NO₂)を高感度で安定に測定することが可能である。



なお、酸化反応を起こしたすべてのNO₂が励起状態になるのではなく、温度や圧力でその割合は変化する。

装置の構成 動作原理

図4にAPNA-370の分析部構成図を示す。

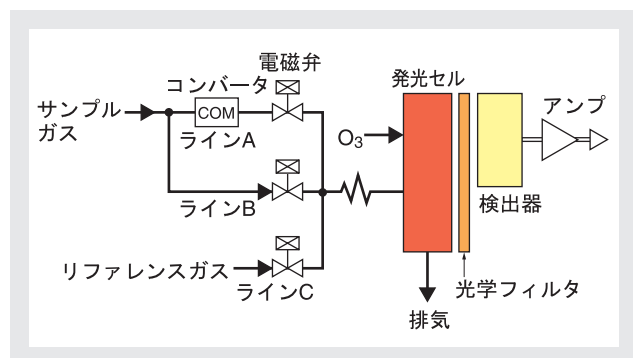


図4 APNA-370の分析部構成図

分析部は、オゾンとサンプルガスを反応させる発光セル、検出器、波長選択用の光学フィルタで構成されている。NO₂の発光は600 nmから1000 nm付近までかなりブロードな広がりがある。検出器の前には一部の炭化水素とオゾンの反応による発光影響をなくするため、約600 nmから1400 nmのバンドパスフィルタを配置している。測定原理からNO₂は直接測定できないため、NO₂を測定するためにはNOへ還元する必要がある。この還元を行うコンバータには、モリブデンを担持させた活性炭を不燃処理した触媒を加熱して用いている。

発光セルには、コンバータを通るラインA、サンプルガスが直接導入されるラインB、比較用のラインCがそれぞれ、2方電磁弁を介して接続されている。A、B、Cの各ラインから、サンプルガス及びリファレンスガスが一定間隔で発光セルに導入される。

すなわち、検出器で生じる信号は、A、B、C、A、B、C、A、B、C...という応答となる。

この電磁弁の切り替え信号のタイミングと検出器の信号を同期させ、検出器より出た信号を、次の2つの信号処理系に分ける。

A、C、A、C、A、C、A、C、の信号処理系... 図5(1)
B、C、B、C、B、C、B、C、の信号処理系... 図5(2)

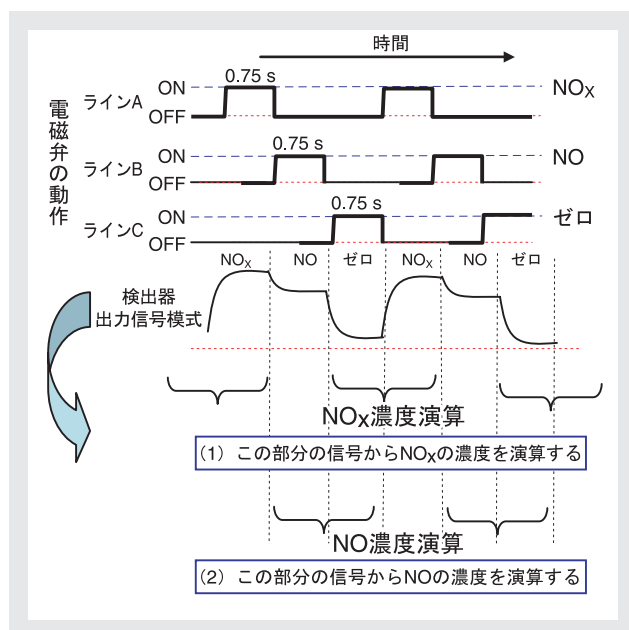


図5 信号処理概念図

図5(1)の信号処理系ではラインAとラインCの信号の差から、NO₂とNOの合計濃度であるNO_x濃度信号が得られる。一方、図5(2)の信号処理系からはラインBとラインCの信号差からNO濃度信号が得られる。NO、NO_x濃度をそれぞれ同一の検出器で測定しているため、検出器の感度変化による、NO、NO_x感度の差は最小に抑えることができる。またリファレンスガスとしては

オゾンと反応させた後のサンプルガスを使っており、リファレンスガス精製用に特別な装置を準備する必要はない。NO₂濃度はNO_x濃度からNO濃度を減算して求めることができる。

二酸化硫黄測定装置(APSA-370)

APSA-370は紫外線蛍光法でSO₂が紫外線を吸収した際に生じる蛍光を観測し濃度を求めている。反射型のミラーを多数組み合わせた励起光選択システムと炭化水素除去システムを搭載し低バックグラウンドを実現、低濃度域でも安定した高感度の測定を実現している。

装置の構成 動作原理

図6にAPSA-370の分析部構成図を示す。

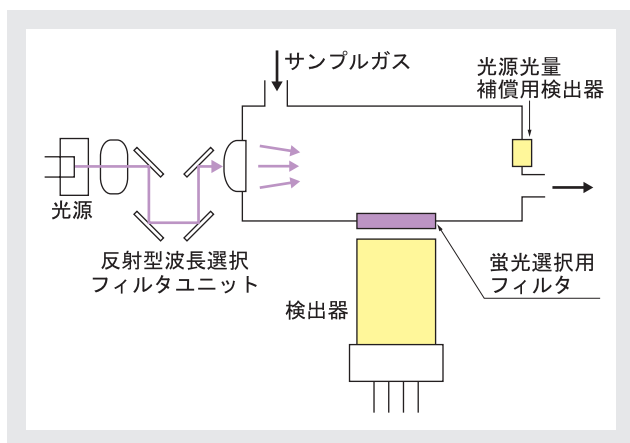


図6 APSA-370の分析部構成図

分析部はSO₂を励起するために使用する紫外線の光源、励起光選択用の反射型波長選択フィルタユニット、蛍光室、光源光量補償用検出器、検出器から構成されている。紫外線光源にはキセノンフラッシュランプを使用している。キセノンランプの場合、紫外域での輝度が高いため、励起光として使用する範囲以外の輝度も高く、その部分を十分に除去した後、蛍光室に励起光を導入しなければ、測定のバックグラウンドが上昇し、温度影響やノイズが増大することとなる。HORIBAでは、反射型の波長選択フィルタを多数組み合わせることにより、励起光強度を落とさずに、バックグラウンドの要因になる迷光を押さえ込むことに成功している。

この装置は、他の装置のように流体変調方式は用いていないが、上記工夫により安定した測定を実現している。装置内部の前処理装置(炭化水素除去器)であらかじめSO₂測定の干渉成分となる芳香族炭化水素を除去したサンプルガスが、蛍光室に導入される。蛍光室内部は、SO₂の吸着などによる応答の遅れを最小限にするために、フッ素樹脂を用いたコーティングを施している。蛍光室内部では、紫外線で励起されたSO₂の一部が基

底状態に戻る際の蛍光を検出器(光電子増倍管)で測定する。

キセノンランプは、長期点灯で紫外線の輝度が低下する。光源光量の変化は光源光量補償用の検出器で測定され、補正後、SO₂濃度としている。

炭化水素濃度測定装置(APHA-370)

APHA-370は水素炎イオン化法で、炭化水素を水素炎中でイオン化させイオン電流を測定することで炭化水素濃度を測定する。これに3相の流体変調方式と選択燃焼方式を組み合わせることで、1台でメタンと非メタン炭化水素の両者を精度よく測定することが可能となる。

装置の構成 動作原理

図7にAPHA-370の分析部構成図を示す。

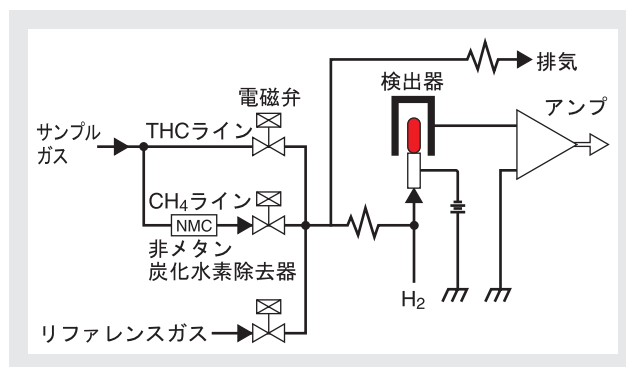


図7 APHA-370の分析部構成図

サンプルガスは、非メタン炭化水素除去器とそれを通らないラインに分岐され、水素炎イオン化検出器に導入される。これらと別にリファレンスとして雰囲気空気を精製したガスが接続され、それぞれ、一定周期で検出器へと導入される。

非メタン炭化水素除去器は、CH₄、C₂H₆、C₃H₈などの炭化水素が燃焼触媒で酸化される温度が異なる性質を利用している。CH₄の酸化温度はC₂H₆に比べ高く(炭素数が多い方が酸化温度は低くなる傾向がある)触媒炉の温度をCH₄は酸化されないが、C₂H₆は酸化される適当な温度に設定することによって、C₂H₆以外の炭化水素をCO₂とH₂Oに酸化させ除去するものである。この非メタン炭化水素除去器を通さないラインAと通したラインB、更にリファレンスラインCから交互に一定周期で水素炎イオン化検出器にガスを導入しイオン電流を測定する。水素炎でイオン化された炭化水素は、およそ炭素数に比例したイオン電流として出力される。

APXX-370シリーズの特徴

APXX-370シリーズは優れた安定性だけでなく、タッチパネルによる対話方式操作を採用しているため、操作運転に特別な知識は必要ではなく、また自動校正機能、自己診断機能(アラーム)などが装備されており、校正ポンプや校正ガス発生器(SGGU-610)を接続するだけで簡単にだれにでも連続測定することができる。測定データはアナログ出力とオプションのデジタル出力(RS-232C、TCP-IP)が可能で、また内部データをコンパクトフラッシュメモリに保存(オプション)することも可能である。これらの機能により、ネットワーク接続によるデータ及び装置の遠隔管理やコンパクトフラッシュを用いたデータ移送などを容易に行うことができる。

産業分野への応用

概要

産業分野におけるガス測定では、固定発生源から排出される比較的高濃度排出ガスの測定だけでなく、工場周辺の環境や、クリーンルームなどのコンタミネーション、また触媒の研究開発など低濃度のガスを正確に測定したいという市場ニーズがある。

HORIBAでは、これらの産業分野にも大気分析で培った低濃度測定技術を応用し展開している。

近年、半導体集積回路の高集積化に伴う微細化、多層化が進み、製造工程雰囲気中のコンタミネーションが問題となってきた。本稿では、クリーンルームのコンタミネーション測定などで多く利用していただいている大気用分析計を応用した空気中のアンモニア(NH₃)、硫化水素(H₂S)測定について、簡単に測定原理などを紹介する。

NH₃、H₂S測定への応用

大気中の低濃度NH₃やH₂Sを直接測定する方法は難しく、HORIBAではそれらを前処理装置でNOやSO₂に変換して測定している。

NH₃測定

図8に、NH₃前処理装置と窒素酸化物測定装置の流路図を示す。

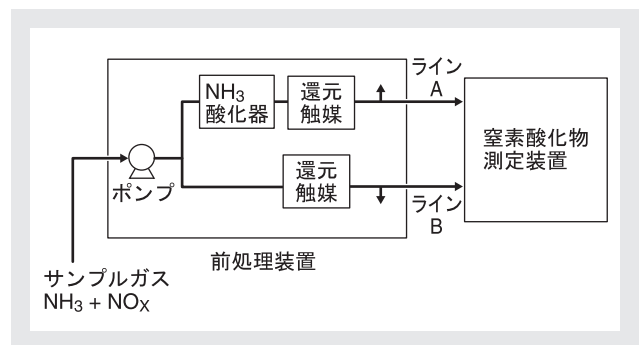


図8 NH₃前処理装置と窒素酸化物測定装置の流路図

NO_xとNH₃を含んだサンプルガスは二方に分岐され、一方は酸化触媒を配置した前処理装置に導入、もう一方はNO₂還元触媒へ導入される。酸化触媒に導入されたサンプルガス中のNH₃はNO₂とNOに酸化され、その後、NO₂還元触媒をへて窒素酸化物測定装置へ導入される。

酸化触媒を通過するラインAでは、

$NO_x + NH_3 \rightarrow 2NO$ と、NH₃がNOに酸化される。

一方酸化触媒を通らないラインBでは、

$NO_x + NH_3 \rightarrow NO + NH_3$ と、NH₃は酸化されない。

窒素酸化物測定装置には、ラインA、ラインB、更に比較用のラインからガスが一定間隔で交互に検出器に導入され、ラインAを通過してガスが導入されている時の出力信号から、ラインBを通過してガスが導入されている時の出力信号を減算して、NH₃の濃度信号を得る。

H₂Sの測定

図9に装置構成を示す。

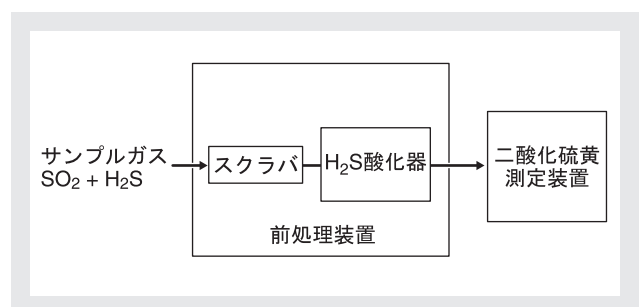


図9 H₂S前処理装置と二酸化硫黄測定装置の構成

H₂Sもそのままでは高感度測定に向いていないので、酸化触媒でSO₂に酸化させ、二酸化硫黄測定装置で測定する。サンプルガス中にはH₂S以外にSO₂が含まれている場合があるが、サンプルガス中に含まれるSO₂はH₂S測定のプラス誤差となるので、あらかじめ酸化器に入る前にスクラバで除去する。SO₂のスクラバには炭酸ナトリウムを加熱容器に入れて使用している。

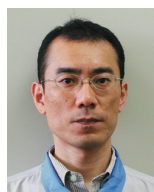
酸化器は五酸化バナジウムを過熱して触媒として利用している。表面積が少ないため、 SO_2 の吸着による応答の遅れなどは少ない。

おわりに

現在、低濃度領域のガス測定は大気環境測定の用途にとどまらず、他の産業分野でも必要不可欠の要素となっている。HORIBAは分析機器総合メーカーとして更に研究を重ね、より高感度に、またより信頼性を向上させた測定装置の開発を行い、産業の発展及び地球環境の保全に携わっていく所存である。

参考文献

- [1] 嘉田教夫、デュアルクロスモジュレーション方式を用いたガス分析計と大気監視用測定機への応用、*Readout*、**1**、40-46(1990)。



加藤 純治
Junji Kato
ガス計測開発部
Ambient チーム
チームリーダー

Feature Article

特集論文

自動水質測定装置TW-100と遠方監視システムによる水道水の連続監視

小椋 克昭, 山口 真矢, 塚田 徳昭

2002年4月の水道法改正により、上水道施設運営管理に関する民間企業への業務委託が可能になり、運営の効率化を図るために必要な計測機器の設置が増加している。こういった背景の中、HORIBAは上下水道維持管理会社の日本ヘルス工業株式会社と共同で、遠方監視が可能な自動水質測定装置の開発を進めてきた。遊離残留塩素濃度、濁度、色度、水圧、pH、導電率、水温の7成分を同時に連続測定できる自動水質測定装置TW-100の測定原理、特徴及び連続性能試験結果を紹介する。

はじめに

2002年4月の水道法改正により、上水道施設における運営管理を民間に部分委託するだけでなく、事業計画から事業運営までの包括的な業務委託が可能となった。その中で運営管理の効率化を目的に自動計測機器を設置する事例が増加している。そこで国内の上下水

道施設維持管理会社、日本ヘルス工業株式会社の遠方監視システム“水守”と、HORIBAの自動水質測定装置TW-100を組合せた水道水水質遠方監視システム(図1)の開発を行ってきた。このシステムは水道水質をリアルタイムに監視することで、水質状態を把握し、水質異常や機器異常をいち早く発見することが可能である。

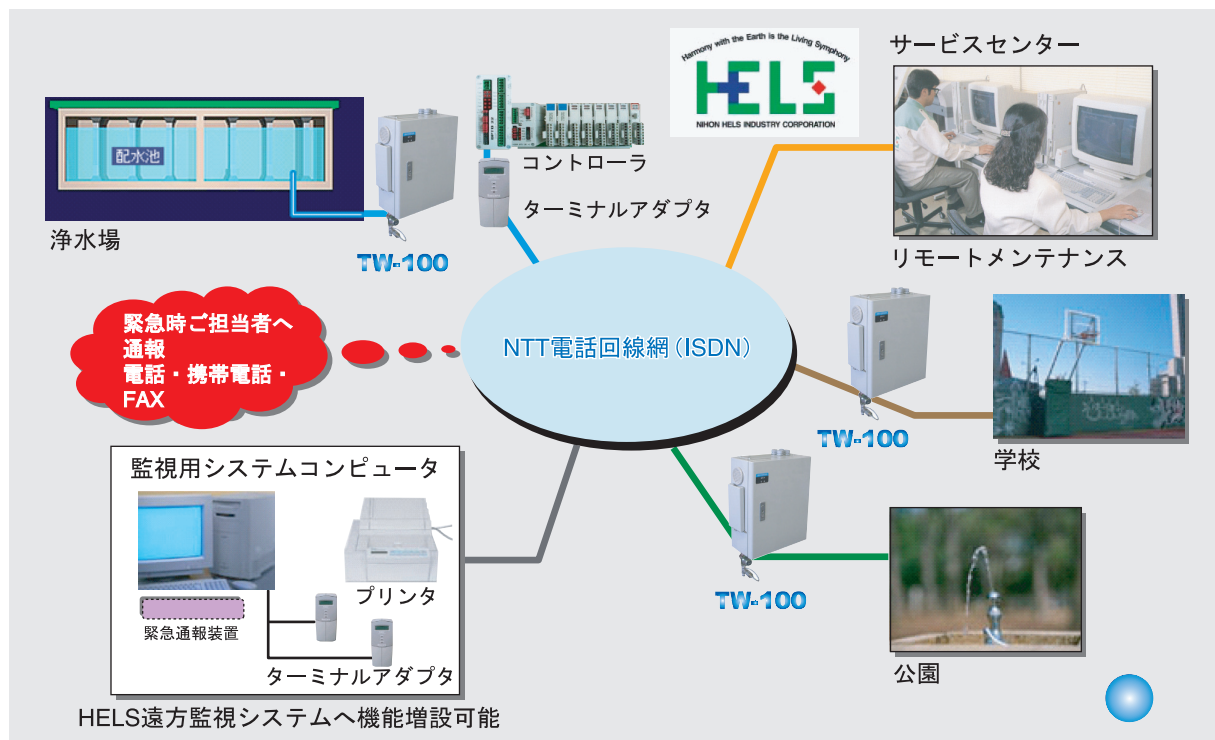


図1 水道水遠方監視システム概略図(日本ヘルス工業株式会社“水守”)

TW-100の概要

自動水質測定装置TW-100は、遊離残留塩素濃度、濁度、色度、水圧センサを標準搭載し、pH、導電率、水温を付加することで最大7成分を同時に連続測定することが可能である。特に現場での使いやすさに重点をおき、メンテナンス性を考慮して開発した。

測定原理

遊離残留塩素濃度

遊離残留塩素^{*1}濃度は無試薬方式であるポーラログラフイーを採用している。ポーラログラフイーとは、電解質溶液で電極間にかけて電圧と流れる電流の関係を調べる方法の総称で、ここでは遊離残留塩素が電極表面で還元される際に電極間に流れる電流値を測定する。この電流は、被還元物質が拡散移動する過程が反応を律速することから拡散電流と呼ばれ、その電流値が遊離残留塩素濃度に比例する。

*1: 日本では、水道法により塩素または結合塩素で消毒を行い、給水栓における水で有効塩素(残留塩素)を一定以上保持することが義務付けられている。塩素剤としては、液化塩素、次亜塩素酸ナトリウム、さらし粉(次亜塩素酸カルシウム)が、結合塩素としてはクロラミン(アンモニア(NH₃)のHをClで置換した化合物の総称で、モノクロラミン(NH₂Cl)などが用いられている。塩素剤の薄い溶液では、pH値に応じて塩素(Cl₂)、次亜塩素酸(HClO)、次亜塩素酸イオン(ClO⁻)が平衡状態を保って存在する。これらの形で水中に存在する塩素が遊離残留塩素で、酸化力があり消毒効果を持つ。また、塩素は水中のアンモニアと反応してクロラミンを生成する。クロラミンの形で残留する塩素を結合残留塩素という^[1]。

濁度

水の濁りを表す濁度の測定には透過光吸光度方式を用いている。透過光吸光度方式とは、濁った水の層に一定の強さの光が入射すると、濁りの粒子により反射または散乱し、透過光が減じることから、透過光の強度に対する入射光の強度の比をとり、その対数(吸光度)が、水の層の厚さと濁りの粒子の密度(濁度)に比例する(Lambert-Beerの法則に従う)ことを用いて、吸光度を測定することにより濁度を測定する方法である。測定波長は、色度による妨害を避けるため、660 nmを用いている^{*2}。

*2: 自然水中の色度成分は腐植質(フミン質:植物などが微生物によって分解される時の最終分解生成物で、直鎖炭化水素と多環芳香族化合物の分子量数千から1万程度の難分解性高分子化合物)が主である。これらの成分の最大吸収は360 nm以下の紫外部にあり、600 nm以上に吸収はほと

んどない。従って、波長600 nm以上で測定した場合は、色度の影響は無視することができる^[1]。

色度

水の着色程度を表す色度の測定も透過光吸光度方式を用いている。水中に含まれる溶解性物質及びコロイド性物質が呈する類黄色から黄褐色の程度を、波長390 nmの吸光度を測定することにより色度を測定している。

pH

pHの測定はガラス電極方式を用いている。ガラス電極方式とは、検水中にガラス電極^{*3}と比較電極を挿入し、両電極間に生じる電位差を測定し、pHを求める方法である。TW-100では、比較電極と検水を電気的に導通させる役目を果たす液絡(ジャンクション)を2箇所設け、セルの流路を工夫することで気泡が付着することによる比較電極と検水との電気的絶縁を防ぐ構造となっている。また、ガラス電極内部液をゲル化し、内部液の補充を不要とした。更に、水道水測定に最適な液絡材質を選定し、測定誤差が最小限になるようにしている。

*3: pH応答性のガラス膜とそれを支持する高絶縁の支持ガラス管、ガラス電極内部液、内部液に浸漬した単極電極、などからなる電極で、pH応答性のガラス膜部でpH値に比例した電位差が発生する。

導電率

導電率の測定は交流2極方式を用いている。断面積1 cm²、距離1 cmの相対する極板を有する電極セルを検水中に浸し、極板間に一定の交流電圧をかけ検水の電気抵抗を測定することにより、導電率を求める方法である。

水温

水温はサーミスタ温度計により測定している。抵抗素子はNTC^{*4}を採用し、測定精度は±0.5 K以内を実現している。

*4: NTC(Negative Temperature Coefficient Thermistor)とは、温度が上昇すると連続的に抵抗値が下がるタイプの抵抗素子である。

圧力

圧力は半導体センサを用いた圧力計により測定しており、センサ自体が接液しないため、長寿命を確保している。

TW-100の構成

図2に示すように、水圧センサ、水温センサ、濁度・色度センサ、遊離残留塩素センサ、導電率センサ、pHセンサを、それぞれ着脱可能な専用セルと共にコンパクトに搭載しており、測定項目を選択する自由度が大きく、

メンテナンス性にも優れた構成となっている。濁度・色度センサは光源反射構造にすることにより、省スペースにもかかわらず、100 mmのセル長を有している。そのため、より高感度に濁度・色度が測定可能となっている。

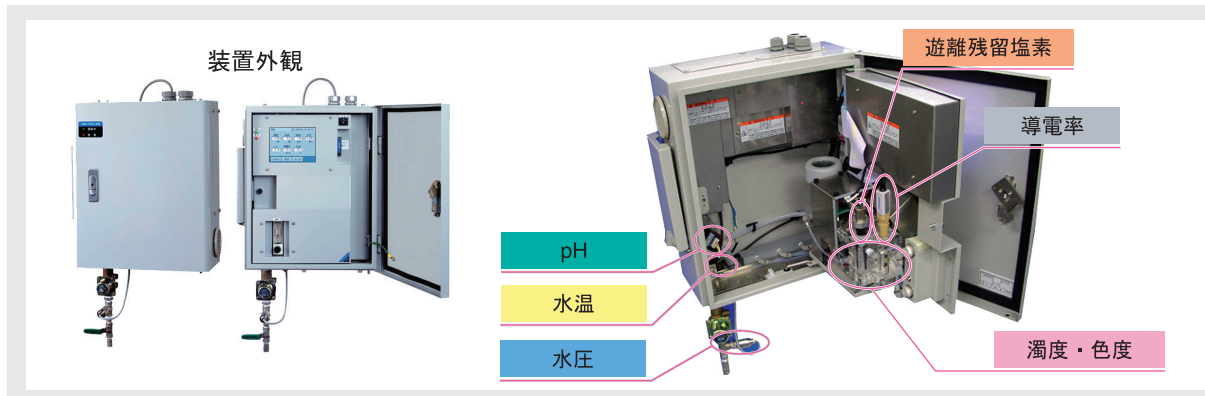


図2 TW-100装置構成

図3に示すように、表示部にはタッチパネル方式の液晶グラフィックパネルを採用し、操作しやすくした。表1及び表2に主な仕様を示す。

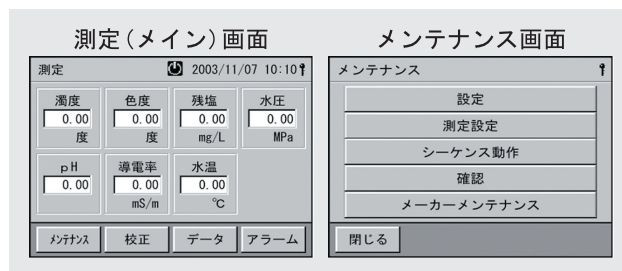


図3 表示画面構成

表1 TW-100の主な仕様

製品名	自動水質測定装置
型名	TW-100
測定項目	(標準仕様)濁度、色度、遊離残留塩素、水圧 (オプション項目) pH、導電率、水温 *測定対象は測定項目の値が上水試験法に定められた範囲内の水道水
測定方式	表2参照
測定範囲	表2参照
繰り返し精度	表2参照

表2 TW-100の測定方式・範囲・繰り返し精度・校正

*1: 濁度1度は、精製水1 L中に標準カオリン1 mgを含む時の濁りに相当。

*2: 色度1度とは、精製水1 Lに塩化白金酸カリウム中の白金1 mg及び塩化コバルト中のコバルト0.5 mgを含む時の呈色に相当。

*3: 残留塩素がジエチル-p-フェニレンジアミン(DPD)と反応して生じる桃から桃赤色を、標準比色液と比較して残留塩素を測定する方法。

測定項目	測定方式	測定範囲	繰り返し精度	校正
濁度 (turb)	透過光吸光度方式	0~2度 ^{*1} 0~4度	フルスケールの±2.5%	ポリスチレンラテックス標準液 (カオリン標準液も可能)
色度 (color)	透過光吸光度方式	0~10度 ^{*2} 0~20度	フルスケールの±5.0%	色度標準液
遊離残留塩素 (cl)	ポーラログラフィー	0~2 mg/L	フルスケールの±2.5%	DPD比色法 ^{*3}
水圧 (PRESS)	半導体検出方式	0~1 MPa	フルスケールの±1.0%	基準圧力計
pH	ガラス電極方式	2~12 pH	±0.1 pH	pH7.9標準液
導電率 (cond)	交流2極方式	0~50 mS/m	フルスケールの±2.0%	KCl標準液
水温 (temp)	サーミスタ方式	0~50 °C	±0.5 °C	基準温度計

TW-100の性能

図4にフィールドテストの結果を示す。ここで注目すべき点は、遊離残留塩素値と水圧の日内変動である。水道水中の遊離残留塩素値はほぼ一定であると考えられていたが、実際は時間帯や周囲の水道使用状況によってかなり変動していることが判明した。このように遊離残留塩素値が日内変動するので、連続測定が非常に有効であることがわかる。

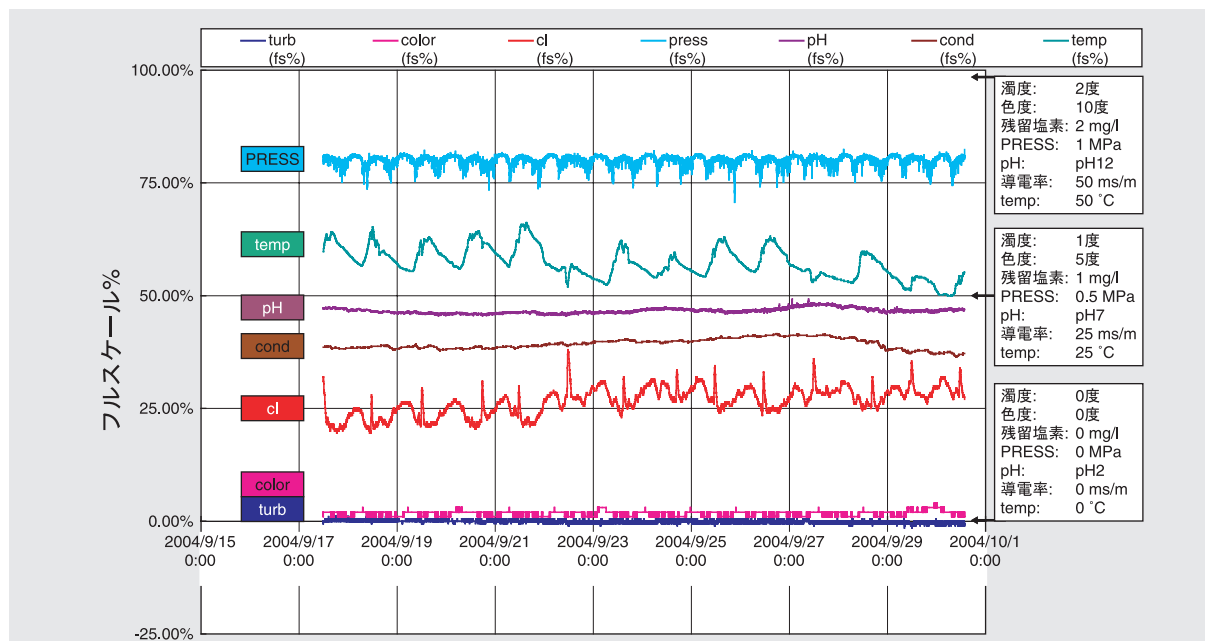


図4 TW-100実装連続測定テストデータ

おわりに

国民の安全・安心な水への関心は高まっている。そうした中で、計測機器が果たすべき役割はますます重要となっている。自動水質測定装置TW-100はHORIBAが長年培ったセンサ技術を凝集した製品である。日本ヘルス工業株式会社の遠方監視システム“水守”と組み合わせた水道水水質遠方監視システムが全国の浄水場・配水施設・給水管末に設置され、水道水質を24時間広域監視することで安全で安心な水道水の供給に寄与し、国民の安全・安心・健康の維持に役立つことを期待している。

参考文献

[1] 日本水道協会, 上水試験方法解説編1993年版 (1993)



小椋 克昭
Katsuaki Ogura
水質計測開発部
Water チーム
チームリーダー



山口 真矢
Shinya Yamaguchi
環境・プロセスシステム営業部
兼 製品企画部
PC リーダー



塚田 徳昭
Tokuaki Tsukada
日本ヘルス工業株式会社
O & M 本部システム事業部
事業部長

サニタリ導電率計と今後の製薬用水管理について

富岡 紀一郎

製薬用水向けに米国薬局方USP<645>“導電率”の要求事項を満足した導電率計及びサニタリ電極(2種類)を開発した。特にフロースルータイプは、内部に全く突起物がなく完全フロースルー構造となっており、非常に洗浄性が高く、食品向けなど厳しい衛生条件に対応した理想的なサニタリ性がお客様から高い評価を得ている。性能などを確認評価するためのバリデーション用キットもあわせて開発し、お客様のGMP(Good Manufacturing Practice)システムに対応した。製薬プロセスは、石油・化学プロセスと比較して分析計を使用して制御する事例は少ないが、米国食品・医薬品局(FDA)を中心に分析計の使用について活発な検討が行われている。今後の薬局方の動向も、より安心・安全な水に向かい、用水管理の重要性は増加している。

はじめに

製薬用水はその用途により、日本薬局方(JP:The Japanese Pharmacopoeia)では、常水(Water)、精製水(Purified Water:PW)、滅菌精製水(Sterile Purified Water:SPW)、注射用水(Water for Injection:WFI)と大きく区別され、各種試験項目が規定されている。米国薬局方(USP)では、更に用途に応じ、細分化されている。

2003年の米国薬局方第23改訂版(USP23)で、従来のoff-lineによる純度試験がon-lineの導電率による第1ステージ試験に変更された。PW、WFIはこの第1ステージ試験に合格する必要があるが、これに合格しない場合は、更に次のステージの試験を実施するように義務づけられている。第1ステージ試験とは、水温と導電率の関係(図1)が定められおりそれ以下の導電率であることを確認するものである。なお、JP(第14改正)ではoff-lineによる純度試験が実施されている。

上記の背景を元に、WFIの管理基準に導電率が採用されており、広く導電率計が使用されている。国内でも、USP対応で管理するケースが多く、導電率計は製薬用水設備で最も多く使用されているon-line計器である。本稿では、特にWFIの導電率モニタリングを目的として開発されたサニタリ電極¹と変換器及びGMP²対応のバリデーションシステム³も新たに構築したので、あわせて紹介する。また、今後の製薬用水管理の方向性についても概要を述べる。

*1: 食品向けなど厳しい衛生条件に対応した電極。

*2: Good Manufacturing Practice; 医薬品の製造において、医薬品の品質を確保するため、その製造と品質の管理を適切に行うために、FDA(米国食品医薬品局)や厚生労働省が定めた基準。

*3: 機器がその必要条件を満たしているかどうかを確認し、その検証を文書化する評価システム。

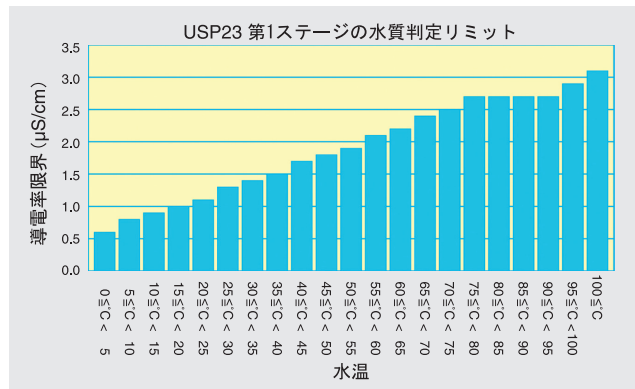


図1 USP限界導電率テーブル

変換器の特長と用途

変換器は、96 mm × 96 mmのDINサイズ^{*4}で、パネルマウント型である(図2)。基本仕様を表1に示す。

*4: Deutsche Institute Norm の略で、ドイツ工業規格に適合するサイズ。



図2 変換器本体外観

表1 基本仕様

センサ入力点数	2 ch
伝送出力点数	2 ch(4 ~ 20 mA)
接点出力点数	4 ch
接点出力動作	・上限/下限動作 導電率 除去率 差分 に対応 ・警報動作 異常警報 ,USP判定 ・リモートレンジ出力
接点入力	2 ch(外部レンジ切り替え用)
対応セル定数	0.01,0.1,1の3種類
測定範囲	セル定数により下記に限定される 0.01 : 0 ~ 2 20 μS/cm* 0.1 : 0 ~ 20 200 μS/cm* 1 : 0 ~ 200 2000 μS/cm*
温度補償範囲	0 ~ 100 °C
電源	DC 24 V
適合規格	CEマーキング

* μS/cmの単位は医薬関係で慣用的に使用(1 μS/cm = 0.1 mS/m ,1 S (ジーメンス) = 1(1 Ω))。

変換器の特長

変換器の特長としては、

USP要求事項である、温度と導電率(温度補正なし)を同時に伝送出力として出力する。

2つの表示部で導電率、温度の同時表示ができる。外部信号で測定レンジを切り替えることができる。伝送出力(4~20 mA)を任意のフルスケールに設定できる。

接点出力を上限警報、下限警報、異常警報、USP警報などに、任意に定義できる。

電極を2ch接続することで、イオン交換樹脂前後の除去率や差分表示が可能である。

など数々の機能が備わっている点にある。

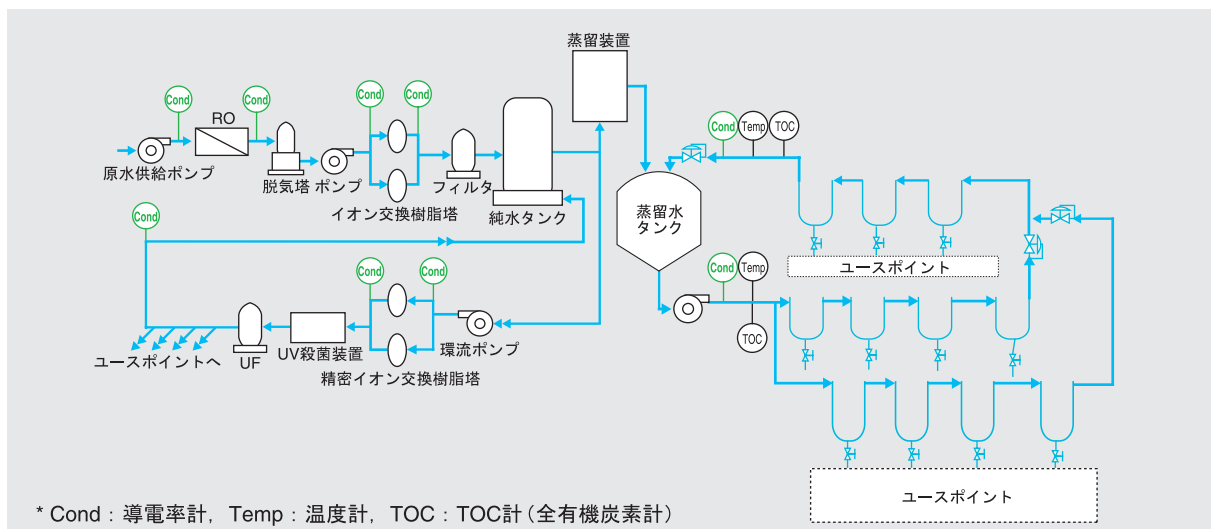
用途

使用方法には大別して3通りがある。

一般的な純水管理

製薬用水プロセスでは、原水として水道水や井戸水を限外ろ過(Ultra Filtration:UF)逆浸透(Reverse Osmosis:RO)、イオン交換樹脂などを使用してその純度を上げると同時にフィルタリングし、不純物を取り除き、紫外線(UV)滅菌する装置が目的により種々組み合わせられて使い分けられている。

図3に、代表的な製薬用水プロセスで導電率計が使用されている箇所を示す。



* Cond : 導電率計, Temp : 温度計, TOC : TOC計 (全有機炭素計)

図3 代表的な製薬用水製造フロー

特に、膜装置(UF, RO)とイオン交換樹脂の前後で各装置の機能確認のために使用され、本器が2chである特性を生かし、前後の導電率の監視や、導電率から除去率の演算を行い装置管理に使用されている。本器の測定範囲は原水から純水レベルまで測定可能である。

滅菌精製水(SPW)の管理

図3に示すように、1次側純水装置で精製された用水は、蒸留装置にて、滅菌(パイロジェンフリー化⁵⁾)され、注射用水(WFI)の製造水として使用される。最もサニタリ性が要求されるラインである。

ここでは、常時80℃～85℃に加温された状態で、ユースポイントに供給され、循環されている。USP<645>“導電率”では、WFIとして使用するためには以下の基準を満足する必要がある。

用水は、①各温度において規定された導電率以下(限界値)であること(図1)、導電率測定に関して、②測定する導電率は温度に関して非補正とする、③導電率計は導電率と共に温度を連続出力できること、④導電率の表示分解能:0.1 μS/cm などの項目が要求されている。本器には、①の管理を行うために限界値が入力されており、その限界値を超えると警報を発令する機能がある。またその管理レベルの基準値に対して、0から100%の間で任意に設定できる機能があり、限界値に対して自主管理レベルを設定できる。本器には、①から③の機能を一度に設定できるUSP対応機能があり、お客様がこれに設定することで、USPに準じた測定を簡単に設定できるようにしている。

*5: 細菌の細胞壁など発熱の原因となる物質(Pyrogen)を除去。

洗浄バリデーション

用水製造装置は定期的に洗浄されている。膜装置では薬液洗浄される場合が多く、この用途では導電率計はリンスモニターとして使用され、洗浄後の導電率を監視して、洗浄プロセスの管理に使用される。特に本器は、外部からの接点入力でレンジを拡大する機能があり、洗浄が進むことにより導電率が低下した段階で、更にその指示傾向を確認するために、低レンジに切り替え、より確実な洗浄効果を確認することができる。

サニタリ導電率センサの特長

センサには2種類あり、構造的にフロースルータイプ(図4)と挿入型(図5)に分類される。



図4 フロースルータイプ



図5 挿入型

フロースルータイプ

構造的にセンサ内部に全く突起物がなく、センサ内径は接続配管径と全く同一の構造を採用したものである。配管径により、1.5 A^{*6}、1S、1.5 S、2 S、2.5 S^{*7}の5種類の配管径に対応できるようにラインナップしている。

*6: JIS G 3459に基づく外径21.7 mmの配管。

*7: 3A規格(米国サニタリ規格)に基づく配管。Sの前の数字はインチ単位での外径を示す。

突起物がないために、①センサ部に全く滞留部分がない、②センサ部を配管部材と同様な扱いができる、③センサ用の取り付け部材が必要ない、④洗浄後の液置換が早い、⑤センサ部分の液抜きが配管レベルと同等レベルに実施できる、⑥突起やたまりがないため従来構造と比較して優れた洗浄性能を発揮できるなどの構造上の特長があり、理想的なサニタリ性を実現している。また、電極部分は#400⁸研磨後、電解研磨(Electrolytic Polishing: EP)処理を施し、洗浄性や耐薬品性を向上させている。後述の挿入型と同様に、シール部分はすきまがない構造を採用している。

絶縁体部分には耐熱性の高いPTFE (Polytetrafluoroethylene) とPEEK™樹脂 パッキン材には耐熱性が高くまた耐ガス透過率の高いフッ素ゴム (FKM) を使用し、2重シール構造を採用している。

*8: #400は、精密研磨用微粉の種類で、平均粒子径が約30 μm (研削といし用研磨材の粒度JIS R 6001)。

図6にフロースルータイプの内部構造を示す。

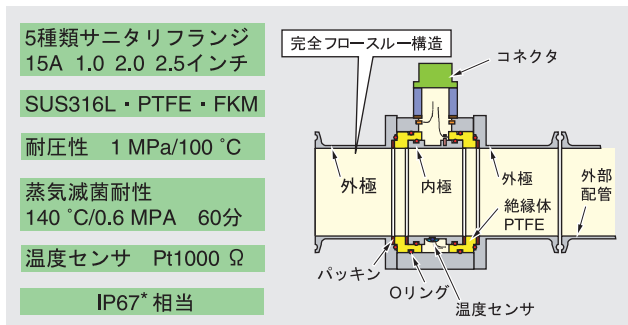


図6 フロースルータイプセンサ内部構造

* IP (Ingress Protection) は、異物の侵入に対する保護と水の浸入に対する保護の等級を表すIEC規格で、“67”は、粉塵が内部に侵入せず、水面下1 mに30分間、水中に没しても、水が浸入しない保護等級であることを示す。

注射用水ラインで使用される場合は常時 85 °C 付近の高温にさらされると同時に、蒸気滅菌 (Steam in Place: SIP) が定期的になされている。このような環境下でも、セル定数の変化やシール性能に支障をきたさないことが肝要である。通常、SIPは1回 / 1週間 ~ 1回 / 1ヶ月程度の頻度で実施されている。

図7に示す温度サイクル試験 (200回) を実施し、約4年間程度のサイクル (1回 / 週) × 200週) にて問題ないレベルであることを検証している。100回以降になると、セル定数の変化はほとんど発生していない。おそらく高温蒸気による表面酸化状態が飽和し、あるいは機械的な歪みが除去されて安定化したものと考えられる。温度条件は、1サイクル4時間、昇温時間1時間、145 °C 保持時間1時間、冷却時間2時間で200サイクルの試験を実施した。

通常、1年に1回程度の頻度で導電率計のバリデーションが実施されるために、実際のズレは実用上、更に低くなる。

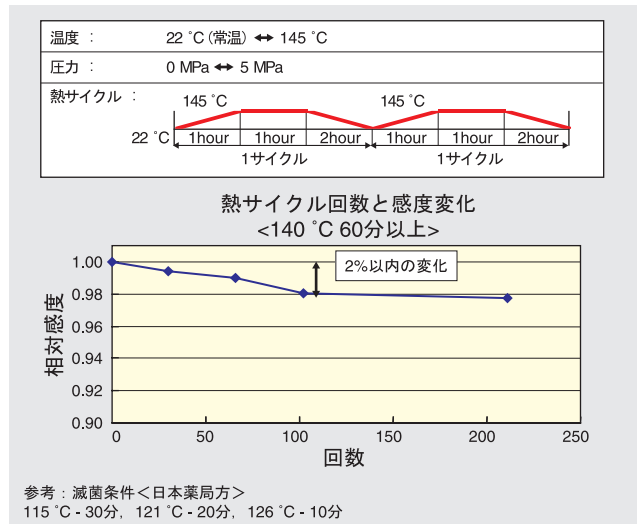


図7 熱サイクル試験

挿入型

挿入型は構造的には従来型の同心円筒状電極であるが、以下の特長を持つ。

特に、内圧の減圧や上昇に対する耐性を向上させるため、また温度サイクルによるシール部材の膨張、収縮に耐えるために、内部にバネ構造とプレスフィット構造⁹⁾を採用し、シール部分に圧力変動や温度変化があっても常に接合部分が密着し、電極部分 (金属) と絶縁体 (樹脂) に隙間が発生しない構造を採用した。特に医薬分野ではこのような接合部に隙間が発生することは、微生物の発生箇所になる可能性があり、また洗浄性に問題が生じる場合があるために、構造的に配慮しておく必要がある。

*9: 部材を接合する手法の一つで、金属に樹脂部材を圧入 (press-fitting) して隙間が発生しないようにした構造。完全に隙間をなくして接合する場合、金属同士では溶接などを用いるが、金属と樹脂ではこの方法は使用できない。また接着剤の使用は、医薬では接着剤からの溶出や高温での劣化などにより使用できない。

基本性能 (直線性)

図8に示すように、優れた直線性が確認されている。

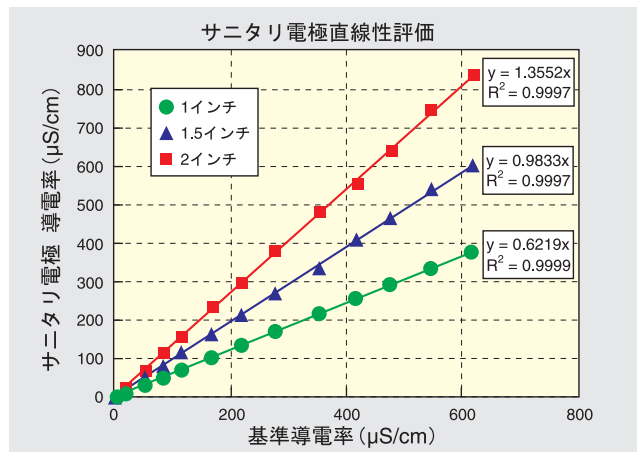


図8 直線性 (フロースルータイプ)

バリデーション

導電率の校正

導電率の一般試験方法はJISや日本薬局方で規定されており、基本的には規定濃度の塩化カリウム溶液(表2)でセル定数¹⁰を検定することになる。導電率セルのセル定数はトレーサビリティ体系に基づいて校正されている。また、再現性精度として±2%が保証されている。

表2 JIS K 0101:1998工業用水試験方法で示される導電率の基準値(25℃のみ抜粋)

	KCl濃度	25℃電気伝導率
A	74.246 g/L	111340 μS/cm
B	7.437 g/L	12860 μS/cm
C	0.744 g/L	1409 μS/cm
D	Cの1/10	147 μS/cm

*10: 導電率計で標準液の電気伝導度を測定し、その測定値を用いて表2に示す標準液の電気伝導率を除算することで、セル定数を検定する(電気伝導率 = セル定数 × 電気伝導度)。

温度校正

温度センサは白金抵抗素子(Pt1000Ω)を使用している。特に誤差要因となるケーブルの抵抗は、ケーブル長補正機能、素子のばらつきは0℃における抵抗体の抵抗偏差を入力することで補正している。

医薬用水では導電率は非常に重要なパラメータであるために、校正証明作業は重要である。GMP関連で、お客様は必ず1回/年程度の頻度で、現場でのバリデーション作業を行っている。迅速に、また確実に校正作業を実施できるように、可搬型の校正装置(バリデーションキット)を用意している。このバリデーションキットには、社内トレーサビリティ体系で検定された基準導電率計、基準センサ、流通型ホルダ、またお客様とのプロセスとの接合部材など一式をコンパクトにまとめている(図9)。

センサ近傍に設置されたサンプリングコックよりサンプリングし、流通型ホルダにサンプル水を導入し、基準センサと設置センサの温度と導電率を比較、検定することでバリデーション作業を実施するものである。このようなキットを開発した目的は、お客様に迅速なサービスを提供するためである。この装置を使用すれば、お客様自身でまたプラント保守会社、校正専門会社でも作業が可能となる。



図9 バリデーションキット

実際のプロセスでの接続フローを示す(図10)。特にサンプリングラインは、温度低下を防ぐために保温材を使用している。

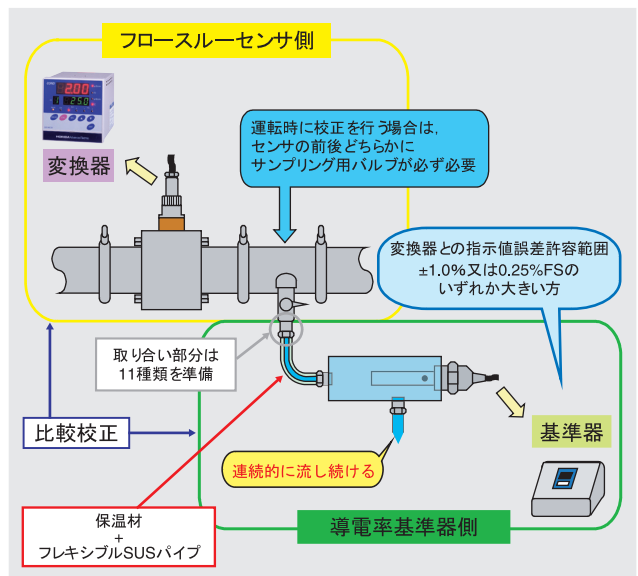


図10 プロセス接続フロー

製薬用水管理の動向

欧州薬局方(EP)、米国薬局方(USP)、日本薬局方(JP)は相互の差異の調和を目指して活動を行ってきている。2006年度に今までの調和活動の中で合意されている部分の一部がJPの第15改正として施行される予定となっている。この中でWFIの管理はUSPの導電率管理へ移行し従来の理化学試験項目(純度試験)がなくなる方向で検討されている模様である。USPと同様になれば、用水管理での導電率計の役割は更に高い位置づけのものとなる。

また同様にTOCの測定もUSPと同様になればモニタリングの必要があり、今後、用水の測定項目としてTOCが追加されることとなる。

米国医薬・食品局(FDA)では、PAT(Process Analysis Technology)を製薬プロセスに適應させようと活発な活動が行われている。石油・化学プラントでは長い歴史の中でプロセスに種々の分析計を投入し、その品質、歩留まり、安全性の向上に貢献してきた。日本では、製薬プロセスへの分析計の導入はこれからである。製薬プロセスは造粒関係のプロセスが主流であり、液体製剤プロセスへのPATの適應は今後の課題である。今後、特に液体分析計の応用展開について検討していく予定である。

おわりに

医薬用水管理は、今後、ますます重要性を増してくる。その中で菌計測は培養というプロセスが入るために相当時間がかかる作業となっている。

医薬品は、薬事法によりすべての検査プロセスが合格して初めて出荷できるという点が食品などと異なる点であるが、プロセスの安心、安全を確保するためには、菌計測で用水のトレンドを観測することなども今後の用水管理の重要課題である。

また原水の質が最終精製水の質に微妙に影響することも知られており、サニタリ導電率計を契機に、今後、液体分析技術を適用し、医薬用水製造設備の原水から最終用水までのトータルモニタリングサプライヤーとして製品開発を強化していきたい。



富岡 紀一郎

Kiichiro Tomioka

株式会社堀場アドバンステクノ
製品企画プロジェクト
リーダー

環境配慮形の工業用pH計 HP-48/96シリーズ

岩本 恵和 , 吉岡 伸樹

今回開発した工業用pH計HP-48/96シリーズは、環境配慮形設計として、指示変換器部のプリント基板を鉛フリーはんだ化し、pH電極ボディ部に鉛フリーのガラス材料を採用した。pH応答ガラス膜は、組成などを改良することにより、耐薬品性を向上させると共に、熱特性の点で従来のガラス加工技術では困難であった鉛フリーガラスの採用を可能としたものである。その結果、業界初のEU圏におけるRoHS指令(有害物質の排除)への適合化も実現できた。また、従来のpH電極では0.1 mm程度の厚さであったpH応答ガラス薄膜の概念を破り、最大1 mmの厚膜形状にすることにより、耐久性と物理的強度も向上させた。これにより、過酷なプロセスに用いられるpH電極における寿命が改善され、交換頻度の低減による産業廃棄物の削減にもなる。

はじめに

昨今の地球環境に対する負荷を軽減させる技術は、あらゆる産業分野において研究が推進され、その技術成果の市場導入が重要課題となってきた。そうした中、水質計測分野において広範に使用され、水質環境を知る上で重要な測定指標となるpH計測では、ガラス電極法を用いたpH計による測定方法が主流であり、HORIBAグループにおいてもpH計並びにpH電極の鉛フリー化に対する技術開発に先駆的に取り組んできた。

従来からpH電極には、ボディ材料として酸化鉛を通常約30%含む鉛ガラス管が使用されている。pH電極の生産本数は世界中で年間約250万本が生産され、HORIBAは約10万本を市場に供給しているが、不要となったpH電極の廃棄物は有害成分を含む産業廃棄物となるので、自然環境に与える影響も大きく、環境負荷への軽減が今後の課題点として挙げられる。また、酸やアルカリ溶液中で鉛が微量溶出することから、クリーンアナリシスとしての問題点が認められる。

今回、このような市場背景や要望をふまえて、環境配慮型製品として、鉛ガラス材を含め完全に鉛フリー化されたpH電極と、プリント基板への部品実装に使用するはんだを鉛フリーはんだ化した工業用pH計HP-48/96シリーズを開発したので紹介する。

工業用pH計の有用性

工業用pH計は、化学・食品・薬品・金属・紙パルプなどの

分野において、原材料の管理から製造プロセスにおける制御や監視、品質管理から農業や畜産関連の廃水処理施設での制御管理まで幅広い用途に用いられている。また、酸性雨や土壌からの溶出物質などによる地球環境に与える影響に関心が高まり、湖沼・河川・地下水・海水などの自然環境水の水質変化を把握するためにもpH計は多用されている。また、地球環境の保全や人の健康保全にかかわることから、法律で各国において規制が進められ、日本においても水質汚濁防止法により規制されている。

このように、世界中のあらゆる産業・分野において、pH計はなくてはならない水質計測の必須アイテムであり、それに使用されるpH電極はプロセス測定では消耗品として位置付けられることから、鉛フリー化による環境負荷の低減化はもちろん、プロセス測定における耐久性向上化においても市場からの要求が大きかった。

工業用pH計HP-48/96シリーズの概要

今回開発した工業用pH計HP-48/96シリーズは、パネルマウントタイプであり、収納ボックスの小型化と省スペース化を実現した。また、計器状態のアイコン表示を採用するなど、「誰にでも使いやすい」をコンセプトとした。EU圏のRoHS指令に対応するため、従来pH電極に使用してきた鉛ガラスの使用を制限し、鉛フリーはんだ化や鉛フリーガラスを採用し、人と環境にやさしい製品化を目指したものである(図1)。



図1 工業用pH計HP-48/96シリーズ

pHガラス電極の原理

pHガラス電極は水溶液中の水素イオンに対して選択的に応答し、その活量に応じて膜電位を発生するイオン伝導性を有する特殊なガラス薄膜と、その膜電位をpHメータに導くための内部電極で構成される。最も広く使用されるpH電極は、ガラス薄膜で構成されたpHガラス電極と、どの水溶液に対しても同じ電位を有する比較電極並びに温度変化による膜電位の温度勾配補正用の温度センサが一体となった複合形pH電極が一般的である。

ガラス薄膜の膜電位 E と試料液中の水素イオン活量 a_{H^+} との間には、ネルンスト式を基にした式(1)の関係が成り立つ。

$$E = E_0 + (2.303RT/zF) \log a_{H^+} \dots\dots\dots(1)$$

ここで E_0 は標準水素電極に対する電極電位であり、膜の組成、物性や温度等によって決定され、これらが一定である限り定数となる。 R は気体定数、 T は絶対温度、 z はイオンの価数、 F はファラデー定数である。式(1)中の $(2.303RT/zF)$ は温度により決まる定数であり、理論応答勾配あるいはネルンスト勾配と呼ぶ。25℃における理論応答勾配は、式(1)中のイオン価数 z が1であり59.16mVとなる。

便宜上pH電極の膜電位は水の中性点であるpH7において、約0mVを示すように工夫されており、この点が等温交点と言われ温度変化により膜電位に変動がなく、これを起点にネルンスト勾配にイオン活量 a_{H^+} の対数を乗じた値 (pH7と測定溶液とのpH差)に応じて膜電位は変化する。ガラス膜内側の内部液がpH7の場合、25℃において測定溶液のpH x に対する理想的な膜電位 E は、

式(2)のように単純な形で表される。

$$E = 59.16 \times (7 - x) \text{ mV} \dots\dots\dots(2)$$

鉛フリー化へのアプローチ

従来、pH電極のボディ材料としてのガラス管は、pH応答ガラス薄膜と $10^{12} \Omega$ 以上の高絶縁性が維持されるように熱加工法にて接合され、加工後におけるクラックなどを防ぐ上で、pH応答ガラスとの線膨張係数の差が5%以内のガラス管を用いることが必須となる。これには、高絶縁性に優れ加工時の粘性管理に適したガラス管が必要とされ、従来から各電極メーカーは、これらの特性に優れた鉛ガラス管を使用してきた。鉛ガラス管は元々真空管や蛍光灯などに用いられるガラス材料であるが、近年日本では蛍光灯においても鉛フリー化の傾向にあり、ガラス業界でも鉛フリー化技術が検討されている。しかし、pH電極では鉛ガラスを単純に鉛フリーガラスに代替化させることは困難であり、pH応答ガラス膜の組成や加工技術などを新たに開発することが必要とされることから技術的な進歩は見られなかった。今回、鉛フリーpH電極の開発では、鉛フリーガラスへの代替化技術を第一に考え、その候補を種々の鉛フリーガラス材から選択し、pH電極を試作した。なお、pH電極は内部液と接するガラス中のアルカリ金属成分や鉛などが溶出し、内部液pHを変化させるので、その影響も考慮した。

種々の試作結果から、ガラスの耐水性や熱特性の点で、酸化鉛の代替成分としてアルカリ土類金属酸化物を多く含む鉛フリーガラスが、最適であることがわかった(表1)。またこの組成の鉛フリーガラスは、高温下にお

いても内部液への金属イオンの溶出が少なく、pH値も安定することがわかった(図2)。これは、pH電極の経時的なドリフトの低減化に寄与するものである。

表1 鉛フリーガラスの概略組成

ガラス組成 [% (質量)]		鉛ガラス	鉛フリーガラス	鉛フリー化による効果
SiO ₂		57%	70%	比率UP: 耐久性向上
R ₂ O	Na ₂ O	4%	15%	比率UP: 耐久性低下 (同等)
	K ₂ O	9%		
RO	BaO, CaO, SrOなど	-	11%	耐久性向上 (BaO: 鉛代替成分)
PbO		29%	-	鉛排除
Al ₂ O ₃		1%	2%	比率UP: 耐久性向上
B ₂ O ₃		-	2%	耐久性向上

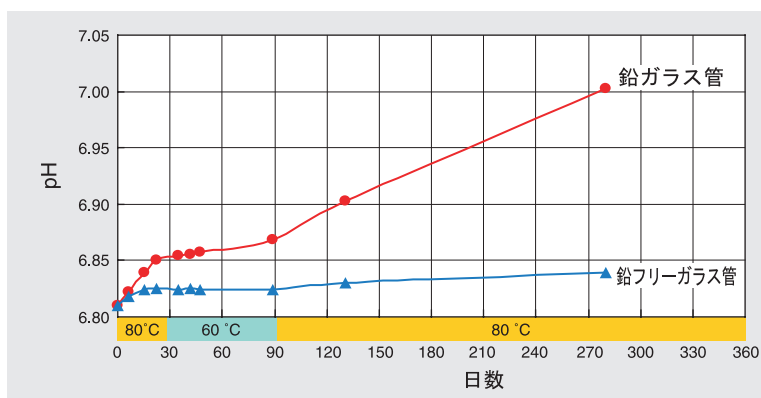


図2 鉛フリーガラス支持管に封入した内部液の高温下(80 °C)でのpH変化

pH応答ガラスは一般的なガラスと違い、酸化リチウムなどのアルカリ金属酸化物を多量に含む特殊なガラスであり、熱加工が非常に難しく、その成形には熟練された職人技術が要求される。通常、ガラス管などの封着加工では、Working point(作業点)¹の粘度10⁴ P(ポアズ: 0.1 Pa·s)程度が適切であり、種々の形状に成形させるガラス加工ではSoftening temp(軟化点)²より高い温度領域で、粘度10⁶ ~ 10⁸ P範囲が適切と言われている(図3)。

*1: 粘度が10⁴ P(グリセリンより少し粘性がある程度)でガラス封着における適正な粘度を有する温度。

*2: ガラス自体の重量下で顕著に変形する粘度を有する温度。

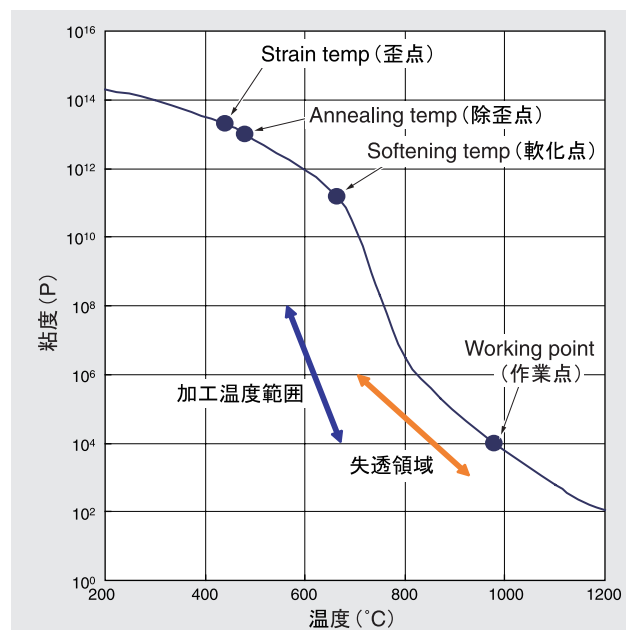


図3 鉛フリーガラス粘度と温度の関係

鉛フリーガラス代替による最大の問題点は、作業温度が鉛ガラスに比べ非常に高くなり、加工温度における粘度が著しく低くなることにある。また、加工に適した粘性が得られるのはWorking pointからSoftening temp.までの温度範囲であり、これが狭くなることにより一定粘度下での熱加工がより一層困難となる。また、鉛ガラスに対して比熱が大きい点で、熱加工後の冷却速度が遅く、失透³領域¹の温度にさらされる時間が長くなる。ガラス表面の失透は著しく性能劣化を引き起こすため、結果的にpH応答ガラス膜の組成やディメンジョンまでを見直すことが必要であった。その反面、Annealing temp.(除歪点)⁴からStrain temp.(歪点)⁵まで緩慢に温度が下がるので、除歪の断面では特にアニール処理の必要がないことがわかった。

- *3: ガラスが液相温度から冷却される時に発生し、ガラス表面に拡散速度が速い軽元素(リチウムなど)酸化物の結晶が析出する現象であり、ガラス表面の透明性が失われること。
- *4: 焼きなまし点とも言い、加工温度からの急冷されることにより起こり、そのストレスにより発生される歪みが、数分から数十分で除歪される温度。
- *5: 歪点はAnnealing temp. range(除歪点範囲)の下限であり、ガラスを除冷する際にStrain temp.まで除冷をしておくと、この温度からはどんなに急冷しても新たな永久歪みが生じない温度。

鉛フリーpH電極の特長

今回開発した鉛フリーpH電極の構成を図4に示す。上述の鉛フリーガラス代替化による課題をクリアするために応答ガラス膜の組成改良を行った結果、ガラス膜の電気抵抗を上昇させることなく、pH応答ガラス膜成形時における失透現象を解消させることができた。これはガラスの主成分で網目構造を形成する二酸化珪素を多くし、酸化リチウムを減少させたLi/Si比の小さなガラスにすることや、イオン半径が大きく耐水性の高いアルカリ土類金属である酸化バリウムを採用した点と、これらの効果によるガラス膜の比抵抗上昇分を耐酸耐久性が高い五酸化タンタル増量で補ったことによる^[2]。このガラス組成の膨張係数は、鉛フリーガラスのそれと5%以内で一致させることが可能であった。また、従来のpH電極と遜色のない性能が確保された上で、耐久性や熱衝撃性に対する強度が向上することが認められた。なお、環境配慮形製品への適合設計を最優先し、ボディ部全体のガラス管を含めケーブル、温度測定用素子や梱包材に至るすべての部品材料を鉛フリー化させ、RoHS指令にも適合可能とさせた。



図4 鉛フリーpH電極の構成例

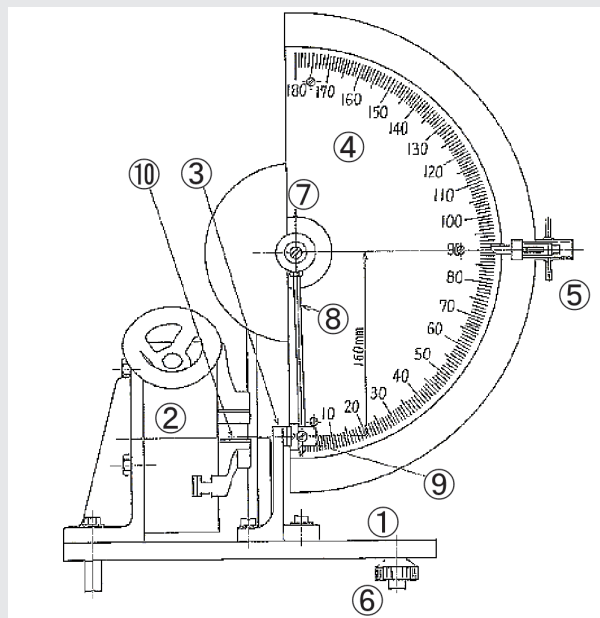
タフタイプ(6106, 6107)においては、従来0.1mm程度のガラス薄膜でない測定できなかったpH応答ガラス膜の組成を改良することにより、ガラス膜全体を肉厚にすると共に、従来取り扱ひ上で最も破損が多かったpH応答ガラス膜底部を1mmと特に厚くすることにより、ガラス膜強度を従来比30倍以上(社内強度試験⁶⁾と大幅に向上させた(図5)。

*6: 工業用pH電極の強度比較試験(JIS Z 8805 pH測定用ガラス電極6.2.9衝撃強度試験)JIS規格: 20°以下で応答膜が破損なきこと。

(a) 工業用pH電極の強度比較試験(JIS法)

メーカー	HORIBA	HORIBA	A社	B社
電極種類	タフ電極	球状電極	球状電極	球状電極
角度				
10°	OK	OK	OK	OK
20°	OK	OK	OK	NG
30°	OK	NG	NG	
40°	OK			
50°	OK			
60°	OK			
70°	OK			
80°	OK			
90°	OK			
100°	OK			
110°	OK			
120°	OK			
130°	OK			
140°	OK			
150°	OK			
160°	OK			
170°	OK			
180°	OK			

(b) ガラス強度試験機



- ① 台
- ② 電極支持管固定用チャック
- ③ レベルバー
- ④ 目盛り盤
- ⑤ 衝撃ばね
- ⑥ レベル調節ねじ
- ⑦ 玉軸受
- ⑧ つちの柄 40 ± 1 g (黄銅 Ø6 × 160 mm)
- ⑨ つち(象げ面付) 30 ± 1 g (黄銅 Ø15 × 25.5 mm)
- ⑩ 電極支持固定用硬質ゴム

図5 強度試験結果及び強度試験機

また、強酸性や強アルカリ水溶液中などガラスを侵食する測定溶液に関してもガラス膜全体を肉厚にすることやガラス組成改良により、pH応答ガラス膜の耐久性を従来比5倍以上(社内耐久試験比)に高めることができた(図6, 7)。なお、各種pH溶液による高温試験後の電極感度及び応答性試験結果を図8~11に示す。

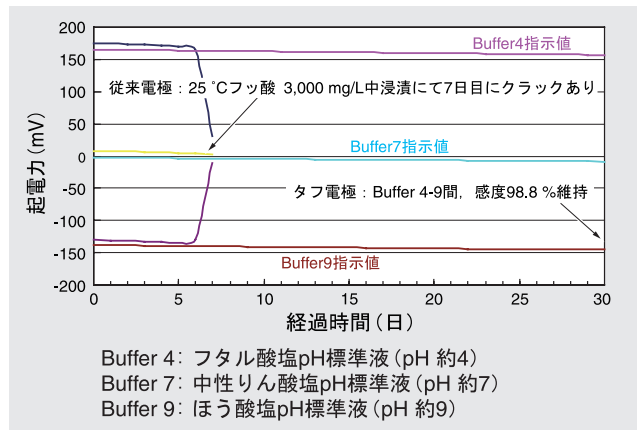


図6 60°Cフッ酸3,000 mg/L中の電位挙動

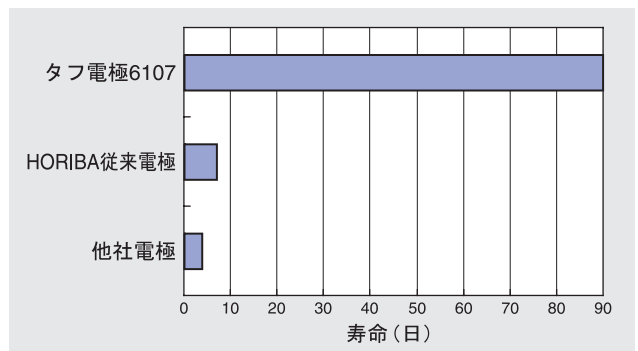


図7 25°Cフッ酸3,000 mg/L中の寿命比較例

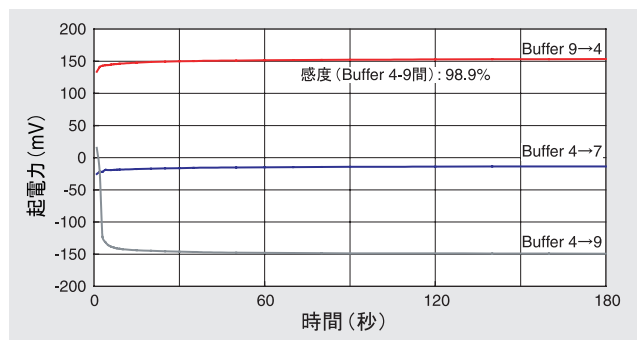


図8 60°Cフッ酸3,000 mg/L (pH約2)中浸漬1ヶ月後の置換応答

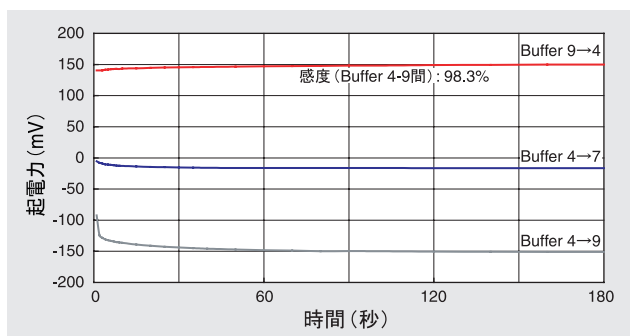


図9 60 °C水酸化ナトリウム5%(pH約14.1)中浸漬 ,1ヶ月後の置換応答

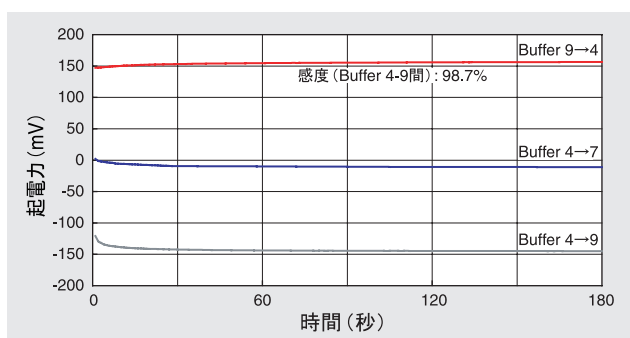


図10 60 °C塩酸10%(pH約-0.4)中浸漬 ,1ヶ月後の置換応答

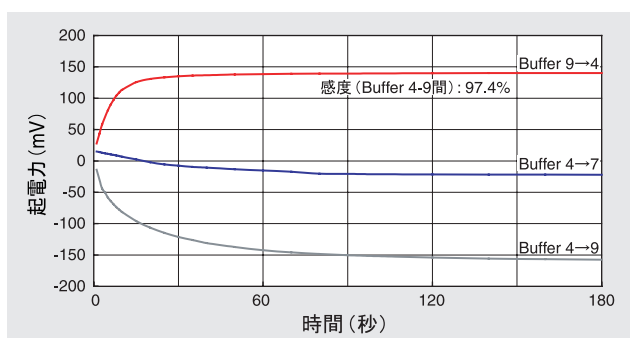


図11 100 °C塩化カリウム3.33 mol/L(pH約5.8)中浸漬 ,1ヶ月後の置換応答

一般排水向けの汎用電極(6105 pHast膜)では ,低導電率水における応答性に優れるガラス膜を採用した。これは ,水道水などにおける応答性を著しく改善したもので ,環境水などの測定には好適である(図12)。

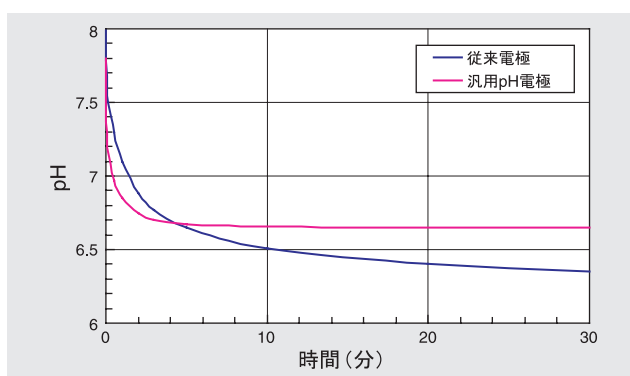


図12 3ヶ月使用後における水道水への置換応答

おわりに

pH電極を鉛フリー化することで測定の際に電極から鉛が溶け出すことがなくなり ,環境への影響を全く心配しなくてもよくなった。また ,不要となったpH電極及び信号変換器の廃棄物は有害成分を含む産業廃棄物となるので ,自然環境に与える影響も大きかったが ,今回開発した工業用pH計HP-48/96シリーズにより ,環境負荷への軽減化が達成される。

近年 ,ガラス電極法によるpH計の技術進歩が成熟期になりつつあり ,大きな技術革新が生まれない中で ,本来のpH電極の技術改善と共に ,有害物質を含まないRoHS指令対応製品を市場にいち早く投入できたことは ,環境負荷の軽減並びに水環境におけるクリーンアナリシスへの第一歩を踏み出したものと考ええる。

今回開発した工業用pH計HP-48/96シリーズで得られた鉛フリー化のコア技術は ,溶液中の酸化還元電位を測定するORP電極に既に適用したが ,今後は他の水質計測器製品群に展開させ ,更に地球環境により優しい製品群を市場へ投入させていきたい。

参考文献

- [1] 成瀬省 ,ガラス工学 6.3 失透現象 P.57-63 ,共立出版 (1979)
- [2] 岩本恵和 武市伸二 ,ガラス電極 ,公開番号 P-2002-195974(2002)



岩本 恵和

Yasukazu Iwamoto

開発センター

MEMS・ライフサイエンスプロジェクト
チームリーダー



吉岡 伸樹

Nobuki Yoshioka

株式会社堀場アドバンステクノ
設計部 3課
チームリーダー

有機性汚濁物質測定装置 OP5A-120

藤井 洋 , 小林 剛士

水質の汚染指標で最も重要とされる項目が、有機性汚濁物質である。日本では、1979年に第1次水質総量規制が発令されて以来、有機性汚濁物質の計測が行われ、水質改善の一定の成果が出つつある。一方、アジア諸国、特に中国では産業の急速な発展と共に、水質汚濁が急速に進んでおり、日本の水質規制と同様の規制導入が求められている。本稿では、水質汚濁物質を測定する技術とHORIBAの有機性汚濁物質測定装置OP5A-120の技術紹介を行う。OP5A-120は、紫外線吸光光度計（UV計）であり、20年以上、日本市場で愛用されている製品である。回転セル長変調方式とワイパ洗浄機能、可視光による濁度補正機能を搭載した装置で、汚れのひどい排水現場での使用にも適した装置である。

はじめに

日本では、1979年から水質総量規制が施行されている。これは、排水が閉鎖性水域（東京湾、伊勢湾、瀬戸内海）に流入する地域を対象に環境大臣が総量削減基本方針を作成し、下水道の整備や浄化槽の整備、処理の高度化を目指すものである。閉鎖性水域の約15,000事業所の内、排水量が400 m³以上の約3000事業所で、総量（排水濃度 × 排水量）の規制が行われている。排水濃度の管理は、当初はCOD（化学的酸素要求量）を指標とする有機性汚濁物質の規制から始まった。2002年からは、窒素、リンの測定項目が追加されている。

CODとは、水中の有機物などの被酸化物質を酸化する際に消費される酸素量を示し、日本の公定法では過マンガン酸カリウムによる分解で求められるとされている。有機性汚濁物質を連続で計測する測定装置には、表1に示す通りCOD計、UV計（紫外線吸光光度計）、TOC（全有機炭素）計などがあるが、日本の約70%の事業場ではUV計が使用されている。この理由として、UV計の測定原理である紫外線吸収特性とCODとの相関性が非常に優れている点、UV計の場合は試薬を不要としメンテナンスが非常に容易である点が挙げられる。

表1 各種測定機の特徴

	原理	メリット	デメリット	日本市場
COD計	試薬を用いてサンプルを酸化分解させ、消費される酸素量を電位差滴定により測定	公定法と相関あり	試薬を必要とする 廃液が発生する 1時間に1回測定	約20%
UV計	サンプルに紫外線（UV）を照射させ、UVの吸光光度による測定	メンテナンスが容易 ランニングコスト少ない 1秒ごとの測定が可能	一部のサンプルで公定法との相関がとれない	約70%
TOC計	サンプルを完全に燃焼酸化し、発生した二酸化炭素を赤外線ガス検出部（NDIR）にて計測する	共存物質の影響が少ない	燃焼酸化触媒や燃焼管の交換が定期的に必要でメンテナンスコストがかかる	約10%

UV計の測定基本原理

多くの有機化合物が紫外線の253.7 nm付近において吸収があることを利用して、有機化合物による吸光度を光電的に測定し、ランベルト・ベールの法則により有機化合物の濃度を測定する^[1]。

$$A = \log_{10}(I_0 / I)$$

$$I_0 = \text{入射光強度}$$

$$I = \text{透過光強度}$$

吸光度Aは試料セルの光路長（L）と試料濃度（C）に比例し、以下のように表される。

$$A = \alpha LC$$

$$\alpha = \text{吸光係数}$$

この法則を使い、検量線から試料濃度を測定することが可能である。

なお、一般に有機化合物の吸収スペクトルは、図1のような特性を持っていることが知られており、これらのピークの多くは、不飽和結合炭化水素系（ベンゼン環をもつ物質など）の特徴といわれている。

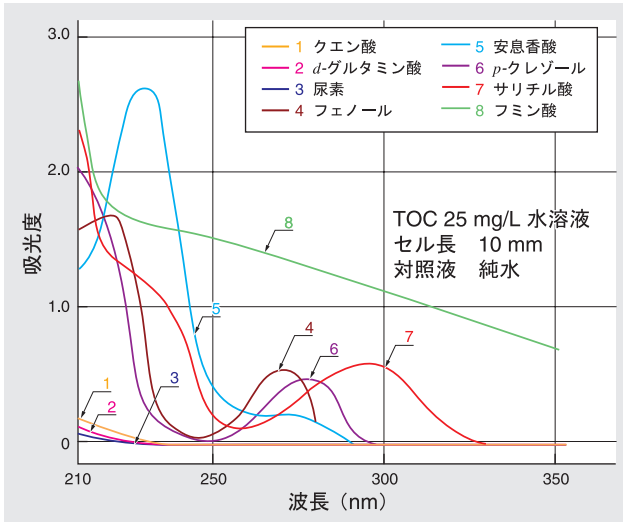


図1 有機化合物の吸収スペクトル

一般の工場では、各種プラントからの排水や一部雑排水などが混合して排水処理設備に流入する。流入源水には多くの有機化合物が含まれ、活性汚泥処理などの排水処理を行うことによってベンゼン環を持つ複雑な構造の有機化合物の比率が増加することが多い。そのため、工場排水はUV計が適用される場合が多い。河川水でも、250～300 nmの間でなだらかな吸収特性を示す。これは、下水処理場で活性汚泥処理された排水に、排水処理によってフミン酸、フルボ酸、リグニン、タンニンなどのベンゼン環を持つ有機化合物が発生するためである。CODと吸光度は図2のような相関関係が得られることがわかっている。一般にUV計を使用する際には、図2のような吸光度とCODとの相関データを取り、相関係数を求めて使用することが一般的である。

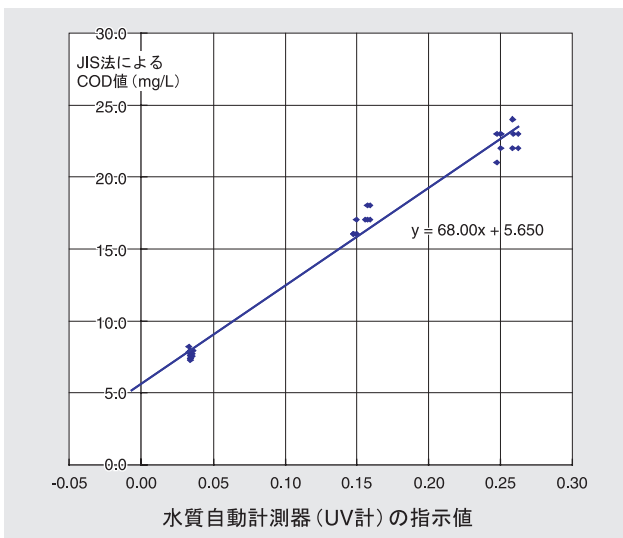


図2 吸光度(UV計の指示値)とCODの相関関係

UV計の一般的測定方法

一般的な吸光度測定を図3に示す。

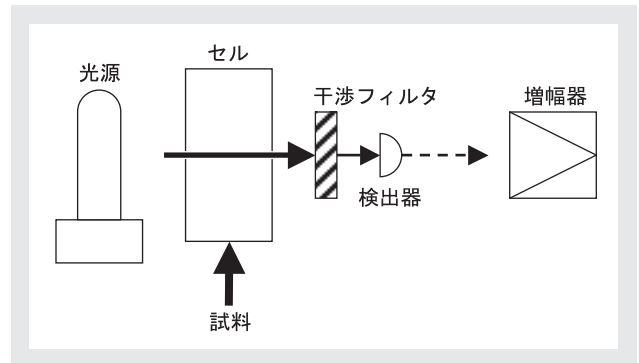


図3 一般的な吸光度検出部

この基本的な構成はシンプルであるが、連続測定を行う上では解決しなければならない問題点もある。

測定時に光量の補正を常に行う必要がある。

測定セルが汚れた場合、測定値に誤差を生じる。

すなわち、連続測定を実施する上では、何らかの機構的な工夫が必要になってくる。

これらの問題点を解決するために、光源の出力側に別途測定セルを通さず、干渉フィルタ、検出器を設け、光量の補正を行う(図4)、測定セル内部に洗浄用のワイパを設け定期的に行うようにする(図5)などを組み合わせた方式が一般的であるが、長期間安定した連続測定を行う上では問題点がある。

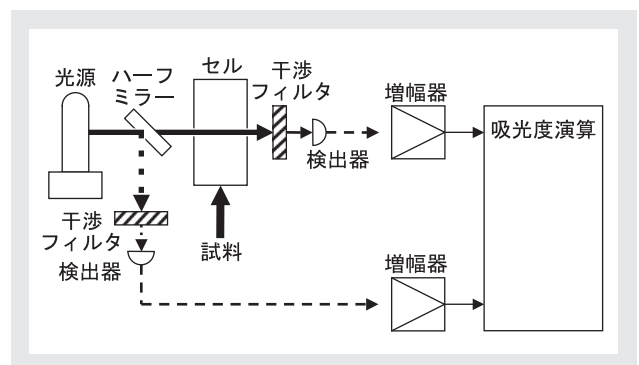


図4 光量補正を設けた吸光度検出部

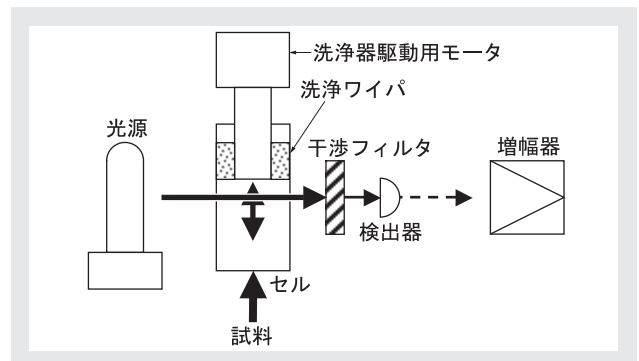


図5 セル洗浄構造を設けた吸光度検出部

それは、の場合、光軸が光量補正用と測定用で違うため、光源の揺らぎや光源の視野角の違いにより完全に補正できない。また、測定セルを通さないで、測定セルの誤差要因を消すことができないといったことである。

の場合、間欠的な洗浄であるので、洗浄周期によって汚れの影響を受けてしまう。また一度固着した汚れを取り除くことが難しいといったことである。

OPISA-120の特徴

HORIBAは、第一次総量規制が開始されて以来、UV計測器を供給している。特に、OPISA-120は20年以上の信頼を得ているロングセラー製品である(図6)。この製品は、独自の技術である回転セル長変調方式を採用しているが、これは連続したセル長可変とワイパ洗浄を同時に行うという画期的な方式で、排水という過酷な環境でも長期間連続して安定したデータを得ることができる特徴を持つ^[2]。

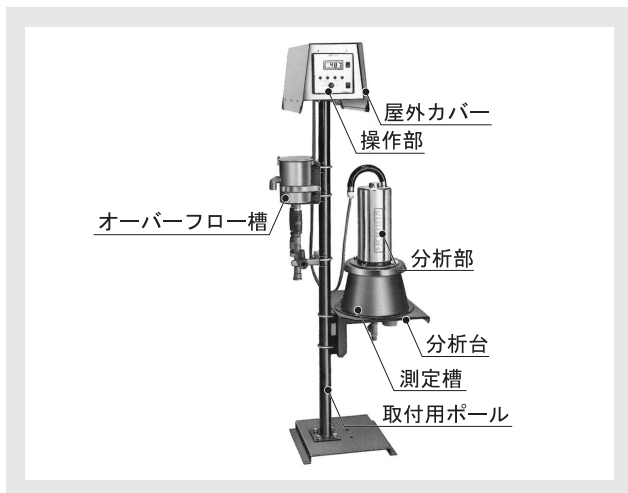


図6 OPISA-120

図7に、OPISA-120のセンサ部を示す。本製品は、低圧水銀ランプを照射するセルと紫外部の吸収と可視部の吸収を検出するセルがそれぞれ回転する。

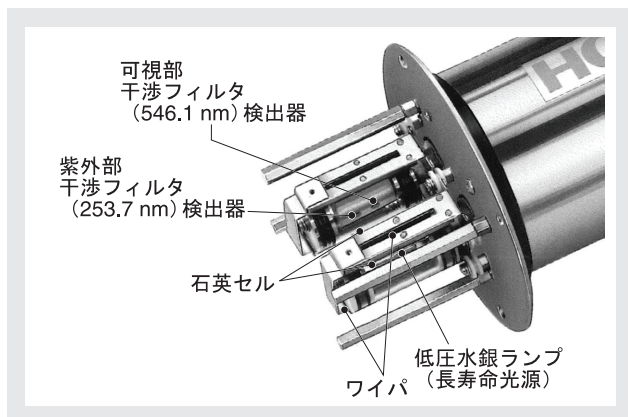


図7 OPISA-120のセンサ部

図8に、測定セルの長さとお出力信号の関係を示す。測定セルが回転することによって、セルの長さとお出力信号が変化する。セルの最も近づいている時の指示値と離れている時の指示値を見ることで、光源の光量を補正する。光軸が1つであり、光量補正は測定セルを通してることにより測定セルの誤差要因も補正している。また、測定セルが常に回転していることを利用し、測定セルの周囲に取り付けている洗浄用ワイパで測定を邪魔することなく連続的に測定セルを洗浄することが可能になっている。これらにより、長期間安定した連続測定が可能である。

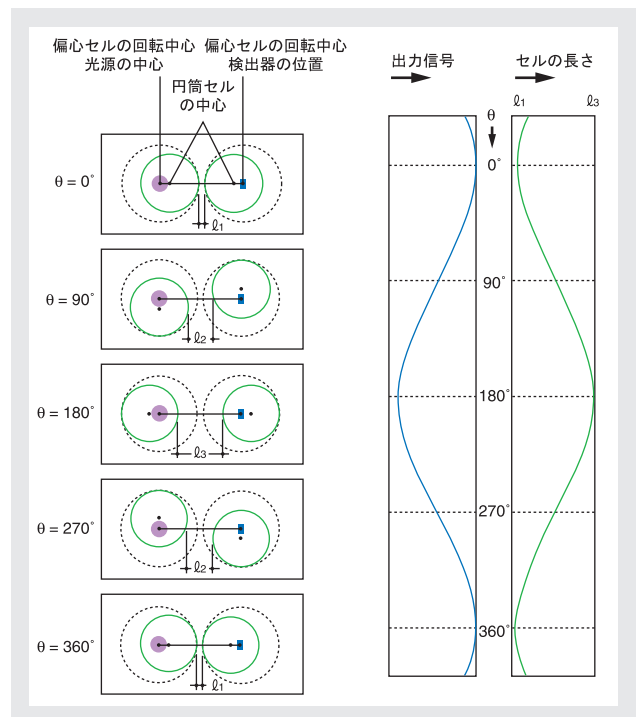


図8 OPISA-120のセルの動きとお出力信号

また上記以外にも、2波長方式を採用し、UV値以外にも可視光(VIS)の吸収を同時に測定し濁度補正することによって、濁度を含む試料も精度よく測定ができる。オープンセル構造を採用し、測定セルが万一汚れても、簡単に洗浄できる。専用の校正用試料液を用いて校正するため、複雑な調合作業が不要で、UV/VISの校正を同時にできる。換算COD値出力機能を装備という特徴を持っており、長期間安定した測定が可能で、維持管理コストも最小限で使用していただける。

COD計測以外の計測アプリケーション

UV計は環境負荷量であるCOD計測以外に、他のアプリケーションでも使用されている。

これは、測定原理が紫外線吸光度法であるため、紫外線(253.7 nm)付近に吸収がある試料であれば、原理的に濃度測定が可能のためである。

例えば、プロセス中のフェノール濃度の管理や、不凍液の濃度管理、溶存オゾン濃度の管理などにも使用されている。一例としてUV吸光度とフェノール濃度の関係を図9に示す。

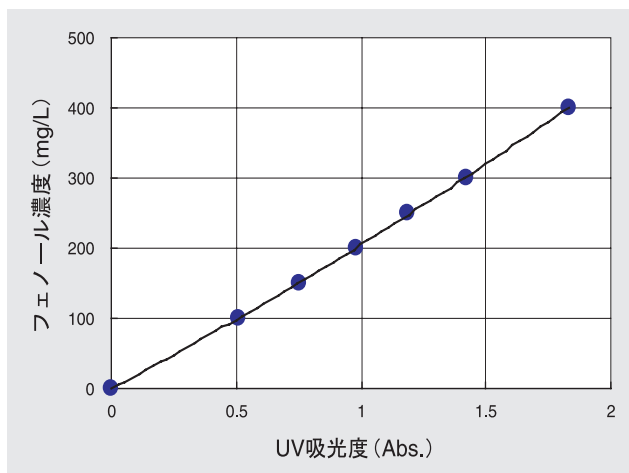


図9 UV吸光度とフェノール濃度の関係

また、最近では水道水中に含まれる発ガン物質であるトリハロメタンが問題とされている。トリハロメタンは、水道水用の原水に有機物が含まれている場合に、塩素処理する過程で発生するとされている^[3]。原水の有機物濃度をUV計で測定することで、トリハロメタン生成能という指標として見る事が可能である。日本の水道水では、総トリハロメタン量が年間平均で0.1ppmを超えないことが基準とされており、そのための連続監視装置としても使用することが可能である。

海外の状況について

国内ではCOD測定方法として一般的になっているUV計であるが、海外諸国について普及には至っていない。これは日本の過マンガン酸法とは違い、COD測定に重クロム酸法を採用している諸国が多い点に関係があるようである。これらの諸国は、手分析と相関の高い重クロム酸法のCOD計や、TOC計を利用している。先にも説明した通り、COD計やTOC計は装置の構成も複雑で、薬品を使用したり、燃焼するための消耗部品も多くあり、

決して分析装置として最良の選択ではないと考えられる。特に、今後環境問題が大きくクローズアップされるアジア諸国は、環境改善のため、分析計の普及が最優先であり、費用の面、維持管理の面での問題を低減しうるUV計の普及が望まれる。

HORIBAでは、UV計を中国の現地企業に協力を得ながら、中国の工場等に設置し、CODとの良好な相関を確認している。なおかつ、かなり汚い排水であっても、メンテナンスなしで長期間安定した測定が可能であることを確認している。また、日本での長年の実績、経験をPRしながら、UV計を認知してもらい、水質の環境改善に貢献したいと考えている。

おわりに

UV計を用いた計測技術によって、日本の水質総量規制は維持され、一定の成果を得つつある。淀川水系でも鮎の遡上が確認されており、一歩ずつ水質改善は進んでいる。一方で、中国などの産業発展の著しい国でも水質の環境問題が重視されてきており、水質監視技術の重要性が理解されてきた。

また、水環境以外でもUV計は低価格で連続測定時の安定性が非常によいことから、プロセスの水質管理にも使用されることが期待されている。

HORIBAの水質モニタリング技術を海外を含め多くの方々にご使用していただき、世界の環境保全と、産業の発展に貢献できるように努力していきたい。

参考文献

- [1] 水質監視用紫外線吸光度自動計測器 JIS K 0807.
- [2] 秋山重之, 水質計測器の現状と今後の課題, *Readout*, 1, 13-23 (1990).
- [3] 上水試験方法解説編2001年度版, 日本水道協会 (2001).



藤井 洋

Hiroshi Fujii

株式会社堀場アドバンスドテクノ
設計部 2 課
課長



小林 剛士

Takeshi Kobayashi

環境・プロセスシステム製品企画部
製品企画チーム
ジョブリーダー

環境に配慮した自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-300

山内 進

地球環境保全を目的に事業所排水中の全窒素・全りんの水質汚濁負荷量(濃度×排水流量)の計測が第5次水質総量規制で義務付けられた。この規制に向けて、HORIBAでは環境負荷を徹底的に低減した全窒素・全りん自動計測器を開発した。従来の紫外線酸化分解法を更に改良し、測定に使用するサンプル量を微量化することで、反応試薬などの維持管理費用の大幅な低減(従来の1/10以下)を実現した。また分解と測定セル一体型構造の採用など、HORIBA独自の技術を多数盛り込んでいる。このコンセプトは多くのユーザーの支持を得て、既に1000台以上がフィールドで稼働し、水質汚濁監視の一端を担っている。

はじめに

HORIBA環境グループでは従来から排水中の全窒素・全りん濃度を自動連続測定する装置として、紫外線酸化分解技術を採用したTPNA-200を発売してきた。今回、本稿で紹介する自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300は、従来製品に比べ試薬・純水・消費電力・測定廃液・設置面積を大幅に低減し、環境に配慮した環境計測用分析計である。既に多くの工場排水や下水処理場で多数採用され、全窒素・全りんの自動計測による地球環境保全の一端を担っている。今回、環境配慮のための技術改良ポイントを中心にTPNA-300の製品特長を紹介する。

第5次水質総量規制の概要

閉鎖性水域の水質汚濁改善を目的に、平成16年4月より第5次水質総量規制が施行された。第5次水質総量規制

では、従来から実施されてきた排水中のCOD(化学的酸素要求量)に加えて、全窒素(TN)・全りん(TP)の水質汚濁負荷量の規制が新たに追加された。一定以上の排水量がある事業所は、全窒素・全りん自動計測器による連続測定が必要となった。水質総量規制では、全窒素・全りん・CODの濃度に排水流量を乗じた負荷量で対象事業所ごとに規制値が定められている。

第5次水質総量規制に適合する全窒素・全りん自動計測器は、測定原理・方式に指定がなく、環境省の定める性能基準・管理基準の試験を満足することで公定法として使用できる。表1に現在市販されている全窒素・全りん自動測定装置の原理・方式の一覧を示す。

環境配慮のための技術改良点と特長

全窒素・全りん自動測定器は、測定原理上、試薬による分解・測定が必要であり、ユーザでの保守管理において大きな負担になっていた。HORIBAでは環境に優しい

表1 全窒素・全りん自動測定器の方式一覧

	120 分解法	紫外線分解法	フローインジェクション法	接触熱分解法
計測成分	TP、TN	TP、TN	TP、TN	TNのみ
分解時温度	120℃	55～95℃	約160℃	700～800℃
分解時圧力	2気圧	常圧	10気圧	(燃焼酸化)
TP計測原理	モリブデン青法	モリブデン青法	モリブデン青法 クーロメトリー法	-
TN計測原理	紫外線吸光光度法	紫外線吸光光度法	紫外線吸光光度法	化学発光法
計測時間	60分	30～60分	10～20分	5～15分
試薬	必要	必要	必要	不要
主な消耗品	耐圧容器、ヒータ	UVランプ、反応管	ポンプチューブ、ヒータ	触媒、反応管、燃焼炉

環境計測器をコンセプトにTPNA-300を開発し、保守・維持管理費用を従来製品より大幅に低減することに成功した。これには、従来の有試薬水質自動計測器の固定観念を打ち破り、測定に使用するサンプル量を1 mLと1桁以上微量化したことと、分解と測定のセルを一体化して分析部を小型化したことが大きく寄与している。以下にTPNA-300の特長を記す。

紫外線酸化分解部の小型化:当社従来比1/10

サンプル量の低減と新たな分解槽の開発により、4 Wクラスの小型低圧水銀ランプでサンプルの酸化分解を可能にした。

試薬消費量の低減:当社従来比1/15

サンプル量の低減と新たな微量試薬計量方式の開発により、試薬消費量を従来比1/15に低減した。1ヶ月間メンテナンスフリーと年間のランニングコストの大幅低減を実現した。微量計量方式には、機械的な可動部を持たない光学式非接触のレベルセンサを採用している。図1に計量器の構成図を示す。

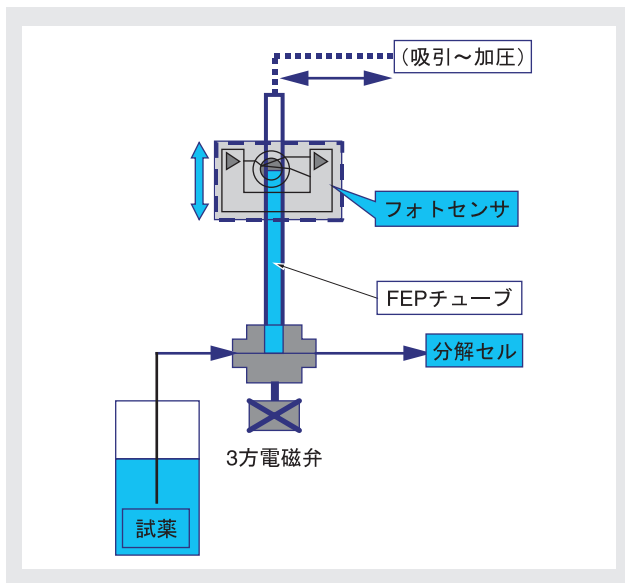


図1 微量試薬計量器の構成図

測定廃液の低減:当社従来比1/5

測定廃液は約15 L/月に低減し、1ヶ月間メンテナンスフリーを実現した。測定セルの洗浄水はすべて廃液タンクに回収することで、100%ゼロエミッションとなっている。また廃液回収タンクを装置に内蔵し、保管の安全性向上や設置面積の低減を可能にした。

純水消費量の低減:当社従来比1/10

サンプルの希釈や測定セル、フローの洗浄に用いる純水消費量を低減し、イオン交換樹脂の長寿命化と純水精製装置の内蔵による装置の小型化を実現した。

装置の小型化:分析部の当社従来比1/10

サンプル量、試薬量の低減と新たに開発した分解・測定1セル構造により、分析部の大幅な小型化を実現した。図2に分析部を示す。

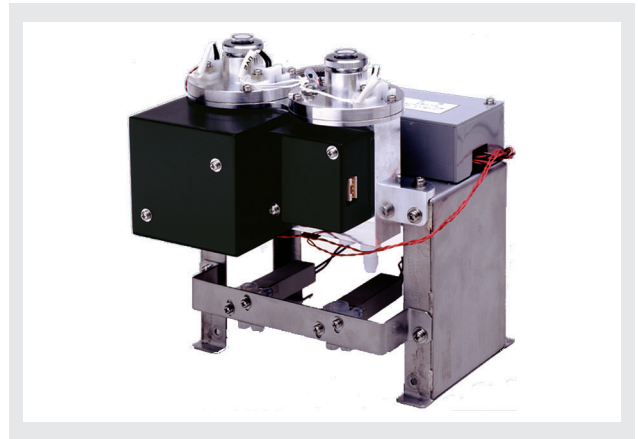


図2 分解と測定セルを一体化したTPNA-300の小型分析部

消費電力の低減:当社従来比1/2

紫外線酸化分解法の採用による常圧低温分解と分解槽の小型化により、加熱用ヒータの消費電力を大幅に低減した。

ISO14000の取り組み

HORIBAでは、ISO14000の環境マネジメントプログラムの中で、新製品開発時に環境配慮型製品を目標に掲げて活動を行っている。HORIBAでは環境適合設計評価基準を設け、一定の基準を満たすものは環境適合製品として登録するシステムがある。

TPNA-300はこの環境適合設計評価基準を満足し、環境適合製品として登録されている。図3に従来製品との比較による評価結果を示す。

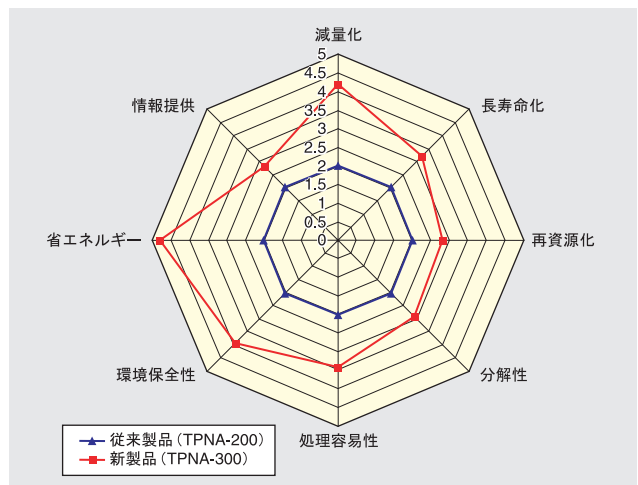


図3 環境適合設計評価結果

測定原理

測定フローを図4に示す。TPNA-300では、従来製品TPNA-200で培われたさまざまな技術が用いられているが、特にサンプル中の窒素化合物やりん化合物を分解する手法として、紫外線酸化分解法を用いている。

紫外線酸化分解法は他の手法に比べて分解条件が低温（100℃以下）、常圧下での反応であるため、部品の小型化、長寿命化が図れるメリットがある。

TPNA-300では、サンプルの微量化に加えて紫外線酸化分解の先行技術を更に改良し、紫外線ランプの大幅な小型化に成功した。

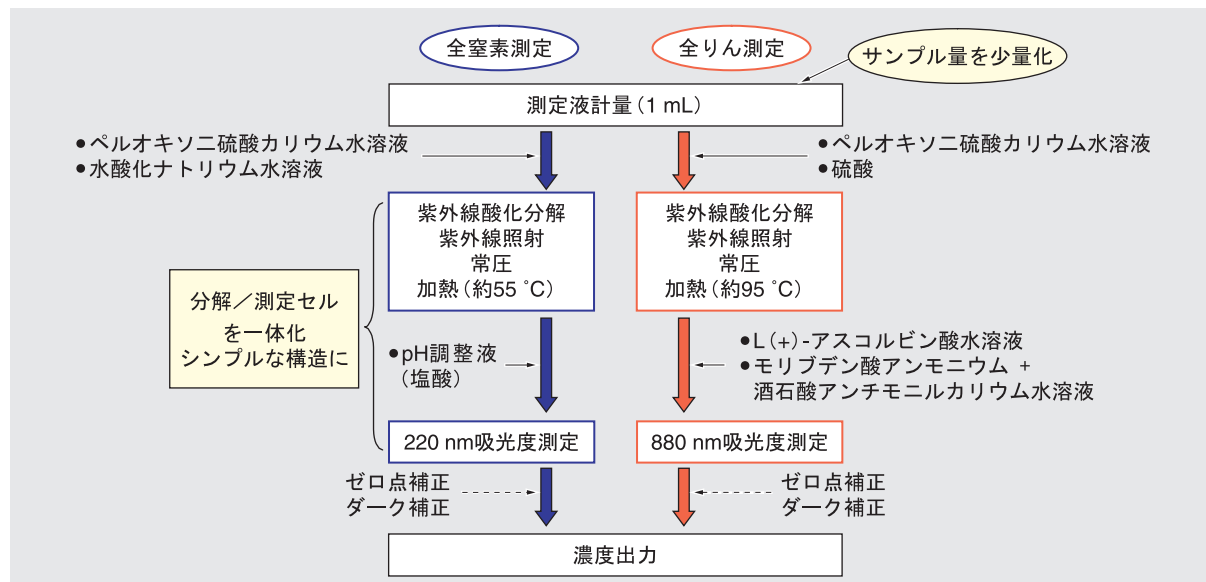


図4 自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300の測定フロー

仕様

TPNA-300の概略仕様を表2に、製品概観を図5に示す。

表2 自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300概略仕様

測定原理	全窒素: アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線酸化分解 - 紫外線吸光度法 全りん: ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線酸化分解 - モリブデンブルー - 吸光度法
測定レンジ	(標準レンジ) 全窒素: 0 ~ 2 mg/L 全りん: 0 ~ 0.5 mg/L (1段希釈レンジ) 全窒素: 0 ~ 5/10/20/50 mg/L 全りん: 0 ~ 1/2/5/10 mg/L (2段希釈レンジ) 全窒素: 0 ~ 100/200/500/1000 mg/L 全りん: 0 ~ 20/50/100/250 mg/L
測定レンジ数	1レンジ(標準) 2レンジ(オプション)
測定点数	1点(標準) 2点(オプション)
測定時間	60分
繰り返し性	フルスケールの±3%以内(標準レンジ・1段希釈レンジ) フルスケールの±5%以内(2段希釈レンジ)
試料水条件	温度: 2 ~ 40 °C 流量: 0.5 ~ 5 L/min(オーバーフロー槽の流量)
ブランク水条件	使用量: 70 L/月(1段希釈仕様) (但し、測定レンジにより純水の使用量は増減します) 性状: 窒素・りん化合物を含まないこと (オプションにより純水装置による連続供給可能)
電源	AC 100 V ±10 V・50/60 Hz
質量	約80 kg
外形寸法	460(W) × 425(D) × 1600(H) mm



図5 自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300の外観

多種多様なサンプルへの適合や、幅広いユーザの要求に対応するため、以下のような各種アプリケーションを揃えている。

- 調合済試薬のデリバリー供給
- 全窒素・全りん汚濁負荷量演算機能内蔵
- 全窒素・全りん・COD(UV)の3成分負荷量演算機能
- パーソナルコンピュータによる自動データ処理・帳票作成ソフトの提供(オプション)
- 自動希釈機能による幅広い測定レンジへの対応
- 各種サンプル性状に応じたサンプル前処理装置
- 独自の海水補正機能による海水混入サンプルへの対応
- 環境省性能基準・管理基準の検査の対応
- HORIBA分析センターによるサンプル成分調査や、JIS手分析計量証明の発行

性能

水質総量規制で運用される全窒素・全りん自動計測器は環境省が定める性能基準・管理基準に適合する必要がある。指定計測法(JIS手分析法)との高い相関性が要求される。

TPNA-300の紫外線酸化分解法は多種多様な排水サンプルにおいて、JIS手分析との高い相関性を有することが実証されている。表3、表4に標準物質による回収率を、図6、図7に実際の各種排水サンプルによるJIS手分析との相関データを示す。

表3 TN標準物質による全窒素の回収率比較

標準試料(全窒素)	回収率(%)	
	紫外線酸化分解法	JIS手分析法
硫酸アンモニウム	99.4	97.7
チオシアン	99.5	97.2
亜硝酸ナトリウム	101.5	93.2
塩化ヒドロキシルアンモニウム	97.6	88.6
尿素	101.0	93.9
p-ニトロフェノール	102.8	102.9
スルファニルアド	92.5	98.1
L-グルタミン酸	100.8	101.9

- * 試料濃度：2 mg/L, n = 3で測定。
- * JIS手分析法：JIS K 0102-1993「45.2全窒素 - 紫外線吸光度法」による。
- * 紫外線酸化分解法：自動全窒素・全りん測定装置で測定。

表4 TP標準物質による全りんの回収率比較

標準試料(全りん)	回収率(%)	
	紫外線酸化分解法	JIS手分析法
ホスフィン酸ナトリウム	100.0	101.0
ホスフィン酸水素ナトリウム	99.4	99.8
フェニルリン酸二ナトリウム	100.0	102.0
β-グリセロリン酸二ナトリウム	105.0	98.9
塩化ベンジルトリフェニルホスホニウム	97.6	101.0
5'-AMP	96.8	94.3
ピロリン酸ナトリウム	96.6	99.1
トリポリリン酸ナトリウム	95.0	101.0
5'-AMP・Na2	98.5	101.0

- * 試料濃度：0.5 mg/L, n = 3で測定。
- * JIS手分析法：JIS K 0102-1993「45.3.1全りん - ベルオキシニ硫酸カリウム分解法」による。
- * 紫外線酸化分解法：自動全窒素・全りん測定装置で測定。

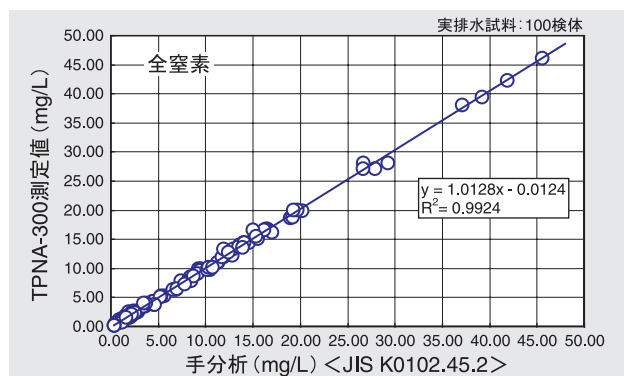


図6 実排水試料の全窒素手分析相関

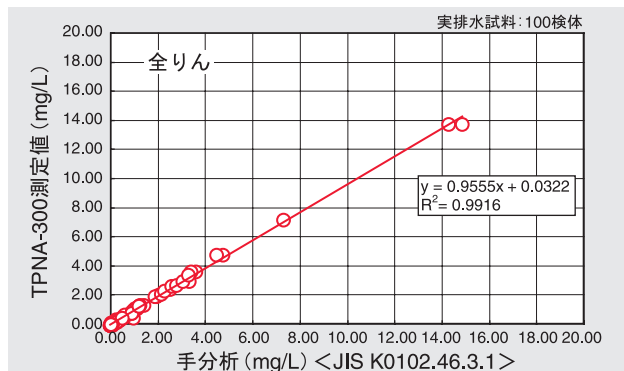


図7 実排水試料の全りん手分析相関

法規制に使用される自動連続測定器には、当然のことながら高い稼働率が要求される。図8に下水処理場での連続測定データの一例を示す。周期的な排水処理の変動と意図的な負荷変動試験において急激な水質変動にもよく追従している。

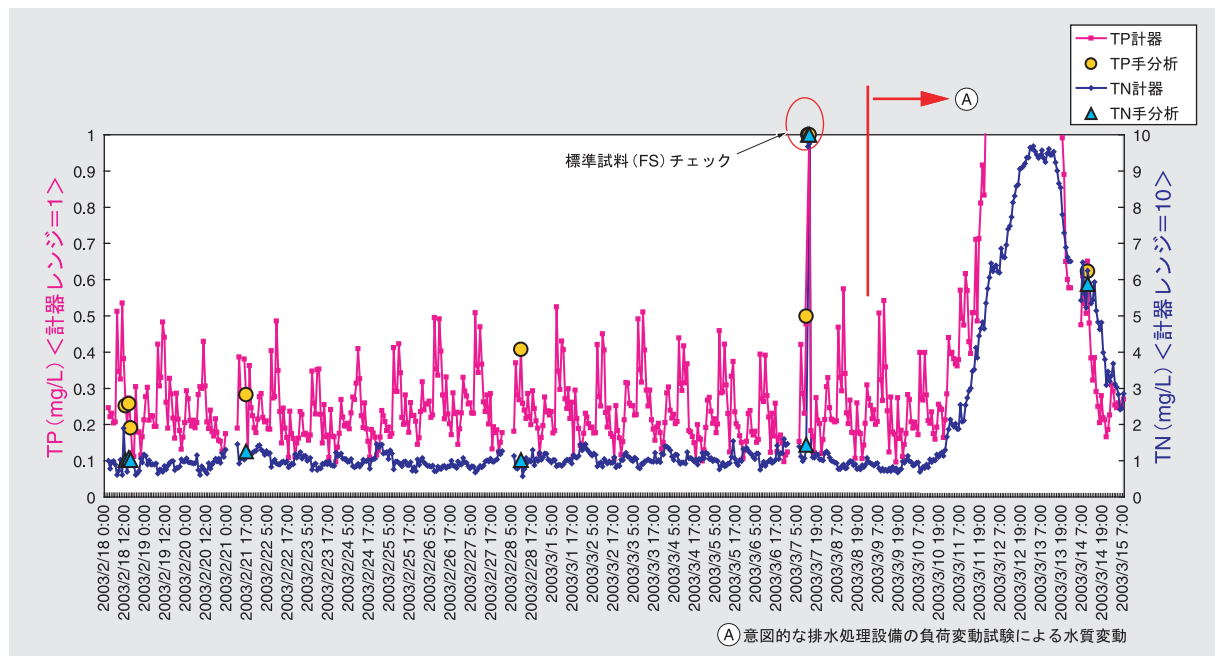


図8 自動全窒素・全りん測定装置の連続測定データ例

おわりに

HORIBAでは、今回紹介した全窒素・全りん測定装置を始め、COD計やUV計などの水質総量規制用の排水監視計器の他に、各種水質成分を自動連続分析する多くの装置を開発、販売している。水質自動計測器はJIS手分析法への準拠の必要性から、試薬を必要とする化学反応原理を使用するものが現在主流である。これは、ユーザの維持管理面で大きな負担となっている。今回紹介した環境配慮型の製品は、従来分析技術の延長での改良であるが、有試薬自動分析装置の業界で一つの方向性を示し幅広いユーザの支持を得た。近年、私たちが住む地球環境において水資源の大切さが改めて重要視されている。今後も水質汚濁の改善に貢献すべく、無試薬分析への技術革新も視野に入れ、更に使いやすく環境負荷に配慮した水質監視測定装置を目指して、改良や開発を続けていきたい。



山内 進

Susumu Yamauchi

株式会社堀場アドバンスドテクノ
設計部技術課
課長

Feature Article

特集論文

水質データ遠隔監視システム U-20AQシリーズ

本城 充, 森 健

世界的な環境問題として水質汚染が深刻化している。しかし、この重要な問題に対して、従来は汚染が進んでから施策が講じられてきた。その原因の一つは、水質を分析するための装置が大がかりであったためと考えられる。つまり、測定装置以外にも、測定場所ごとに装置を入れるための建屋の建設、専用の有線回線、テレメータ装置の設置、水を引き込むための工事が必要となり、数千万円規模の設備投資費用が発生していた。そこでHORIBAは、水質評価の指標となる13項目を同時に測定可能なマルチ水質モニタリングシステムU/W-20XDシリーズに、太陽電池で駆動し、無線によるデータ通信が可能な遠隔モニタリング装置を組み合わせた水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズによって、多地点での水質連続モニタリングを低コストで実現可能にした。

はじめに

水はあらゆる生命の源であり、生きていく上で必要不可欠な資源である。そんな大切な水資源が、世界的に富栄養化や化学物質汚染が共通の問題となり、危機的な状況となっている^[1]。問題解決のためには、水質を広範囲に分析し把握することが重要である。そのためHORIBAは、水質評価の指標となる13項目を現場で同時に測定可能なマルチ水質モニタリングシステムU/W-20XDシリーズを開発してきた^{[2][3]}。更に今回、このシステムに、太陽電池で駆動し、無線によるデータ通信が可能な遠隔モニタリング装置を組み合わせることで、より簡便に、無人でのリアルタイム計測が可能となった。本稿では、この水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズの構成と特長を紹介し、更にフィールドテスト結果について報告する。

U-20AQシリーズの役割と構成

従来の水質測定所は、吸排水設備、水質自動測定装置、専用回線によるテレメータ装置、更にこれらを雨水等から守るための建屋が必要であり、また、校正等の保守作業設備の維持・管理に多くの労力と費用がかかっていた。元来、水質測定が必要な場所というのは、湖沼や河川等であり、測定するスペース、電話線などを用いた

有線設備の設置に限界があった。このように設置場所の確保の問題と設備投資に費用がかさむことが、測定の重要性が高いにもかかわらず導入が遅れる原因となっていた。このような状況に対して、水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズは、小型のマルチ水質モニタリングシステムU/W-20XDと太陽電池及びバッテリーを搭載し、更に既存の携帯電話網を利用することで、設置場所の問題、設備投資費用や維持管理の負荷軽減を可能にした。

図1に水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズの外観、図2に通信概念図を示す。

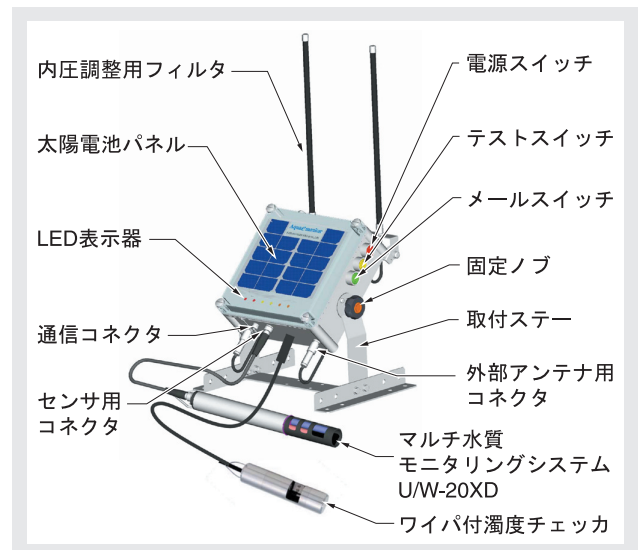


図1 U-20AQシリーズの外観

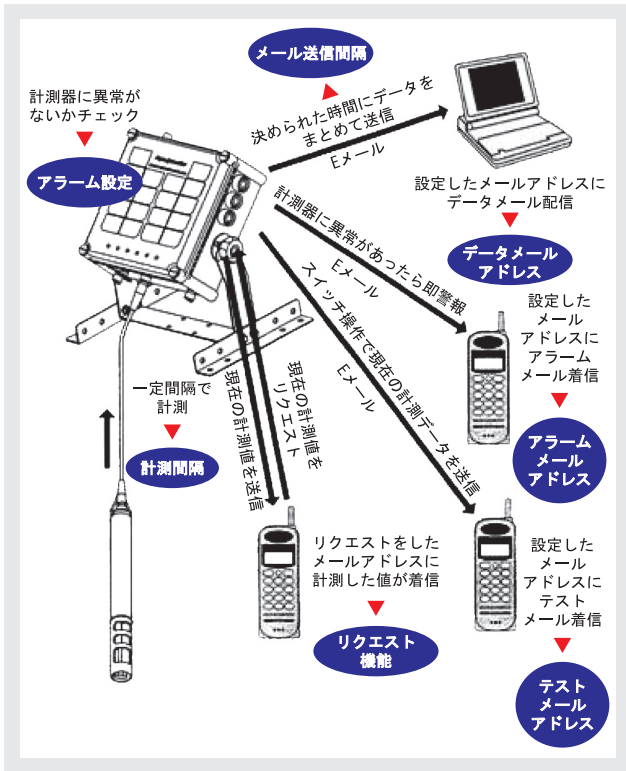


図2 U-20AQシリーズの通信概念図

遠隔モニタリング装置は、前面に太陽電池パネルを搭載し、南向きに仰角45°で設置する。取り扱いは非常に簡単で、5つのLEDで、電源、太陽電池、計測中、通信圏内、メールの受信、送信を確認し、3つのスイッチで、電源、テストメール送信、メール送信を操作する。後は、自動的に設定された時刻に立ち上がり、水質を測定、データをメモリし、設定された時刻に、まとめてデータが送信される。更に、あらかじめ設定された範囲から水質異常が検出された場合は、即座に警報を通知する。

U-20AQシリーズの主な仕様を次に示す。

計測項目

水温、水深、伝導率、塩分、溶存酸素、pH、濁度、ORP、TDS（全溶存固形物量）、海水比重、イオン3種類（硝酸イオン・カルシウムイオン・塩化物イオン・フッ化物イオン・カリウムイオン・アンモニアのうち、3種類選択）、ケース内圧力・ケース内温度・バッテリー電圧・太陽電池電圧（遠隔モニタリングシステム）。

計測機能

一定間隔で計測し、データは約1年間分記憶（1時間間隔で計測した場合）。

伝送機能

NTT DoCoMo のMobilArkを使用し、無線のポケット通信でインターネットに接続、定期的に最大20箇所へe-mailでデータを配信（CSV形式の添付ファイル）。

警報機能

水質異常が発生した時は警報として携帯電話へ即通知（主要な計測項目には、上下限・急変値の設定がe-mailで設定可能）。

U-20AQシリーズの特長

水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズの特長を以下に示す。

小型でポータブル。据付が容易で特別な設置工事を必要とせず、低予算で導入が可能。

センサプローブ（図3(a)）は3本まで接続し、同時に測定することが可能。例えば、同じ場所でも水深の違う湖底部と表層での比較測定など、深さ方向の水質を同時に計測することも可能。更に、ワイパ付濁度チェッカ（図3(b)）も接続できるので、濁度の連続測定にも対応。

(a) センサプローブ

U-21XD, U-22XD, W-22XD
センサプローブ



W-23XDセンサプローブ
（イオンセンサ付き仕様）
のセンサガードを外した
ところ（センサ部が見える）

(b) ワイパ付き濁度チェッカ



（光源側と検出器側の窓部を
ワイパで洗浄する）

図3 センサプローブとワイパ付き濁度チェッカ

太陽電池、バッテリーを搭載したソーラーシステムで、外部電源が一切不要。電池交換の手間を省略。遠隔モニタリング装置は、IP67（IEC規格で水深1mにて30分間の耐水性）防水ケースに収められたオールインタイプで、野外の厳しい環境下で使用可能。そのため、装置を雨水等から保護するための建屋が不要。メンテナンスは定期的なセンサの洗浄と簡易的な校正のみ。

伝送機能は、NTT DoCoMo MobilArk(800 MHz帯) を使用し、i-modeの通信エリアなら日本全国各地でも送信可能。また、データの送信量に応じての packets 通信であるため、通信費は低コストである。図4に U-20AQシリーズから受信したメールとデータ処理結果例を示す。

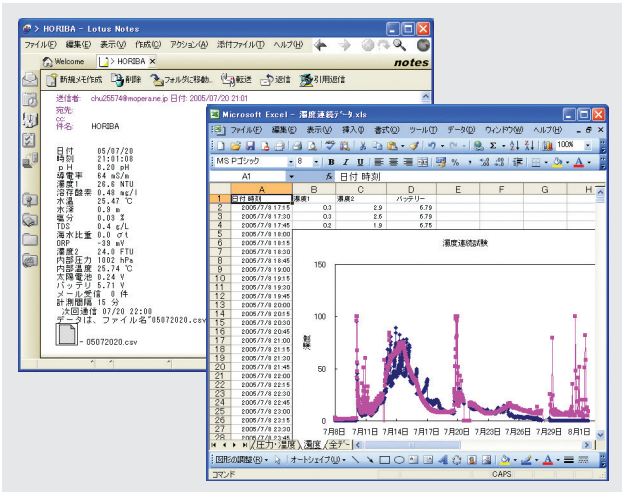


図4 U-20AQシリーズから受信したメールとデータ処理結果例

フィールドテスト結果

約3ヶ月間、海洋でのフィールドテストを行った(図5)。

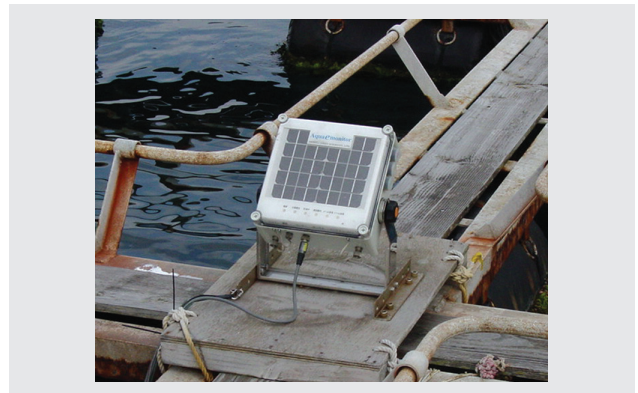


図5 海洋でのフィールドテストの様子

図6と図7に、水温、溶存酸素、塩分濃度、pH、水深、濁度の測定結果を示し、図8に装置の内部温度、太陽電池電圧、バッテリー電圧を示す。

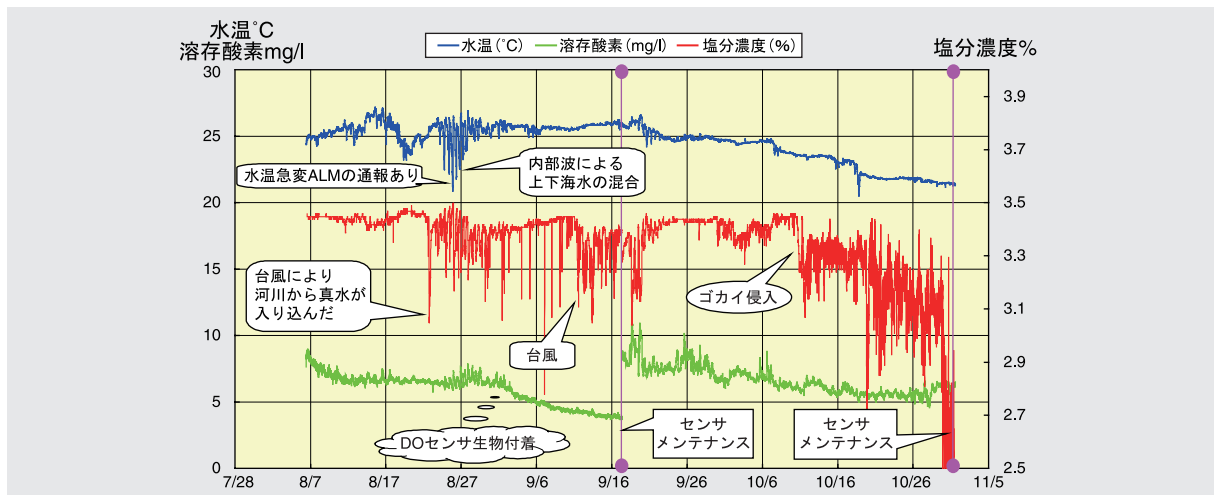


図6 海洋フィールドテストでの水温、溶存酸素、塩分濃度の測定結果

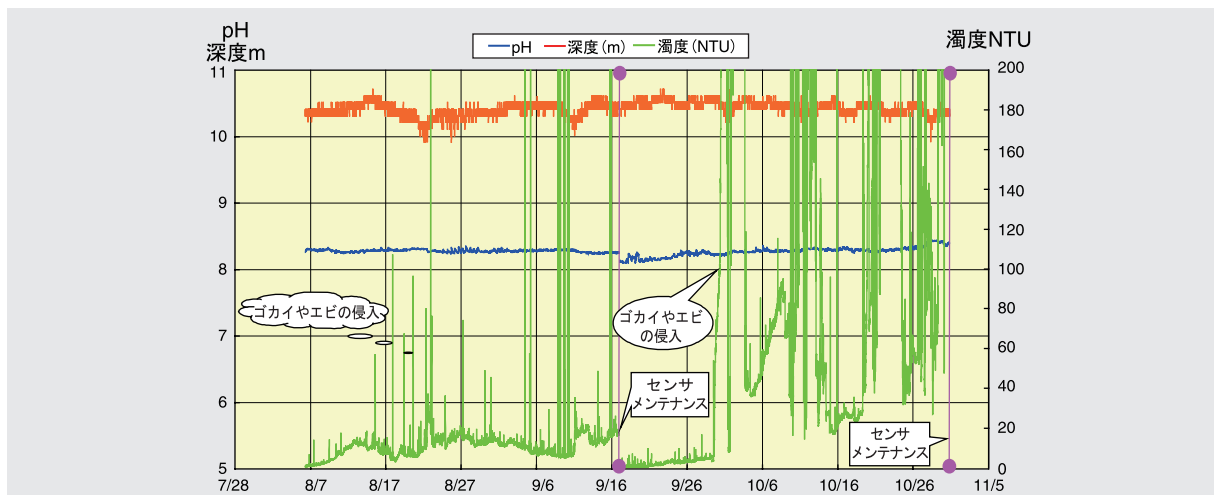


図7 海洋フィールドテストでのpH、水深、濁度の測定結果

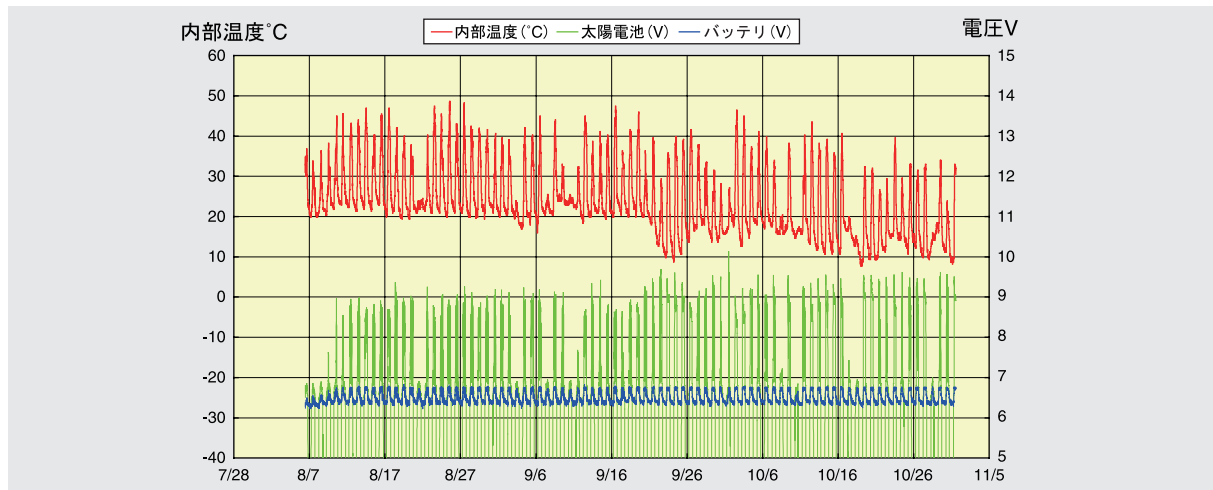


図8 装置の内部温度、太陽電池電圧、バッテリー電圧

フィールドテストを終えて

夏の強烈な日差しの中で、本体内部の温度は連日50℃まで上昇し、昼夜の温度差も30℃といった環境にも本装置が耐えうることを確認した。

台風の暴風雨にも曝されたが、10分間隔の計測と1時間ごとのメール及び警報メールは、エラーなく送信された。この時のU/W-20XDの濁度センサの汚れ、微生物の進入の問題を、ワイパ付濁度チェッカにより解決している。

おわりに

紺碧の海、美しく澄みきった川、透明度の高い湖沼。水はあらゆる生命の源であり、生きていく上でなくてはならない資源である。しかし、その大切な水資源が、生活排水、工場排水、農業排水など、さまざまな人間活動から生じる排水によって、富栄養化、化学物質汚染による環境破壊が広範囲に及んでいる。世界中で同様の問題が起こっており、いかにリアルタイムに水質を測定し、管理するツールを提供できるのか、我々分析機器メーカーは、大変重要な役割を担っているといえる。

今回紹介した水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズは、太陽電池駆動と無線通信により、長期間無人で水質評価の重要な指標となる測定が可能である。省エネルギーで省スペースの水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズが広く導入され、環境問題の改善に貢献できることを期待している。

今後は、このような水質データ遠隔監視システムを世界中のあらゆるところで使用可能にするための装置開発と、これまでの装置仕様の項目以外に環境問題の指標として注目されている測定項目(ナトリウムイオン、クロロフィル、硝酸態窒素、環境ホルモン)に関して、簡便に分析する技術の確立が必要と考えている。

水質評価の充実のため、センサ技術を確立し、環境問題の解決に貢献していきたい。

参考文献

- [1] Chris H. D. Magadza, アフリカにおける水資源管理と水質モニタリング *Readout* **27**, 54-59(2003)
- [2] 小林剛士, マルチ水質モニタリングシステムU-20シリーズ *Readout* **18**, 32-36(1999)
- [3] 山敷康亮, 小林剛士, 湖沼の水質観測と可搬型水質モニタ *Readout* **21**, 61-65(2000)



本城 充

Mitsuru Honjo
水質計測開発部
Waterチーム



森 健

Takeshi Mori
水質計測開発部
部長

ポータブル型VOC分析計 FV-250 VOC規制の内容と製品紹介

水谷 浩, 松下 和也

大気汚染防止法の改正(2005年6月1日施行)により、新たな規制対象となる揮発性有機化合物(VOC)測定を目的として、屋内・屋外(現場)共に使用できる、水素炎イオン化検出法(FID:Flame Ionization Detection)を利用したポータブル型VOC分析計FV-250を開発した。本稿では、FIDの原理、FV-250の装置構成、特徴及び2006年4月より施行される特定施設へのVOC排出量規制内容について説明する。

はじめに

揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds;以下VOC)は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質(Suspended Particulate Matter;SPM)の二次生成粒子の主たる原因物質となり、大気環境や水質への影響などの地球環境に影響を及ぼすことが指摘されている。環境省では、VOCの排出量を2010年までに30%削減(2000年度排出量比)する目標を決定している。2004年5月に大気汚染防止法の改正法が公布され、規制対象となるVOC排出施設(特定施設)が政令で定められ、VOC排出量の許容限度が環境省令で定められて、2006年4月には施行となる。

このたび、HORIBAでは公定法のVOC測定用分析計作動性能基準値に適合するポータブル型VOC分析計FV-250(図1)を製品化した。

以下にVOC排出規制内容とFV-250の開発概要を報告する。



図1 FV-250

現在のVOC排出状況と 大気汚染防止法改正法の特徴

気候変動枠組条約に基づき、各国政府が条約事務局に報告する温室効果ガス排出・吸収目録(インベントリ)によれば、日本国内における2000年度のVOC総排出量は約185万トンである。発生源の内訳は、自動車等の移動発生源が10%と、過去の自動車排出ガス規制による抑制効果が表れているが、残りの90%が未規制の固定発生源である。この固定発生源のうち70%強は、溶剤関係であり、塗装、印刷溶剤、クリーニング等が挙げられている^{[1][2]}。この割合は、日本国内におけるVOCの排出実態を特徴付けている。

大気汚染防止法改正法では、法規制と自主的取り組みを組み合わせた“ベスト・ミックス手法”を基本としている。これは、事業者による自主的取り組みを尊重する立場に立ち、それを評価しそれぞれの事情に応じて抑制を促進することを第一とし、法規制は排出量が多く大気環境への影響の大きい施設に対し適用するといった、従来の公害対策にない新しい考え方に基いて実施されることが特徴といえる。わが国における有害大気汚染物質の排出削減は、数多くの事業者が自主的に取り組み、自らの事業活動と整合した費用対効果の高い対策を実施してきた結果、排出量の削減と環境濃度の低減を実現したという実績を重視していることが、この背景にある^[3]。

なお、法規制では、50トン/年レベルを排出し、地域における排出量の削減が特に求められる施設、すなわち

一施設あたりのVOC排出量が多く、地域環境への影響の大きい施設に法規制を適用し、シビルミニマム(最低限の環境条件)の観点から、以下9種類の特定施設を規制の対象施設として定めている。

- ①揮発性有機化合物を溶剤として使用する化学製品の製造の用に供する乾燥施設。
- ②塗装施設。
- ③塗装の用に供する乾燥施設。
- ④印刷回路用銅張積層板、粘着テープもしくは粘着シート、はく離紙または包装材料の製造にかかわる接着の用に供する乾燥施設。
- ⑤接着の用に供する乾燥施設(前項に挙げるもの及び木材又は木製品)。
- ⑥印刷の用に供する乾燥施設。
- ⑦印刷乾燥施設。
- ⑧工業の用に供する揮発性有機化合物による洗浄施設。
- ⑨ガソリン、原油、ナフサその他の温度37.8℃において蒸気圧が20 kPaを超える揮発性有機化合物の貯蔵タンク。

VOC濃度を測定するにはいくつかの測定原理があるが、大気汚染防止法でいわれるVOCを包括的に測定する分析計としては、ほぼすべての有機化合物に感度があり、またその炭素数に比例した感度が得られる水素炎イオン化検出法分析計(FID)及び酸化触媒を利用した差量式の非分散赤外線吸収法分析計(NDIR)が挙げられる。測定現場における設備及び設置状況に応じて、それぞれの特徴を活かした使い分けが必要となる。また固定発生源からのVOCの多くはその濃度によっては可燃性であり、排出ガスに含まれるVOCの濃度は発火点を超えるものもあり、排出ガスのガス採取も防爆を前提として行う必要がある。このため、捕集バッグを使用して排出口より排出ガスを採取して、非防爆エリアで分析することが要求され、またVOCが排出されるプロセス上で、実測調査によって得られた代表的なVOC排出パターンから移動平均値を算出し、濃度変動を調べた結果、20分の試料採取が必要である。試料ガス採取方法を図2に示す。

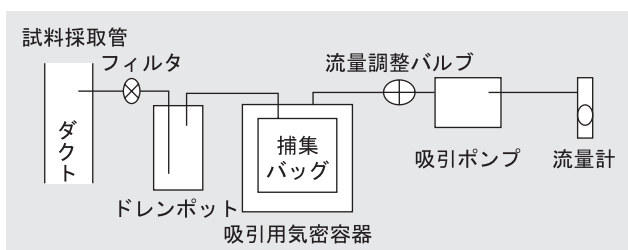


図2 試料ガス採取方法⁴⁾

捕集バッグにはVOCが吸着することが考えられるため、その材質と試料採取から分析までの時間は限定される。VOCの減衰試験結果より、試料採取後分析までの時間を原則8時間以内、それが困難な場合でも24時間以内となっている。捕集バッグ材質には、ふっ素樹脂フィルム製又はポリエステル樹脂フィルム製を使用し、容量は20 L以上のものが必要で、使用後の捕集バッグは再使用できないとしている。

測定方法とポータブル型VOC分析計FV-250の特徴

FV-250は、公定法の作動性能基準値を満足し、かつ「ベスト・ミックス手法」での自主的取り組みで考慮されると考えられる簡易測定にも適用できるよう開発を行った。これにより、簡易測定においても精度の良い試料ガスの測定が可能となった。

測定原理

FV-250のVOC測定に使用されるFIDは、試料ガス中の炭化水素が燃料ガスと混合され水素炎に導入されると、ノズルの先端にて燃焼している水素炎が高温環境下(1500 K以上)では、その熱エネルギーによって試料ガス中の炭化水素分子の一部にイオン化が起こることを利用している。ここでノズルと電極との間に直流電圧を印加することで、炭素数に比例した微小イオン電流を捕集することができ、濃度信号に変換することができる。FIDの模式図を図3に示す。原理的に測定中においては、燃料ガスとしての水素及び助燃ガスとしての空気(酸素)を持続的に供給しなければならない。

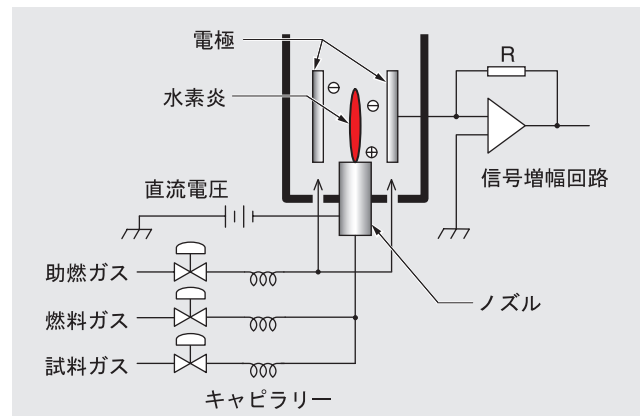


図3 FIDの模式図

水素吸蔵合金を使用した純水素ポンベの採用

FV-250では、水素吸蔵合金を使用した純水素ポンベの搭載を可能とした。従来の小型ガスカートリッジや小型ガスポンベとの違いは、その容積と充填圧にあり、同寸法の高圧小型ガスカートリッジと比較し1/10程度の充填圧(約1 MPa)にて3倍以上の純水素を合金に吸蔵することができる。これにより、従来分析計以外にユーティリティとして準備・運搬が必要であった高圧水素ポンベは必要なく、分析計内に水素吸蔵合金ポンベをセットするだけでオペレーションが可能となり、可搬性に優れた分析計となった。

ヒータレス化と周囲温度影響の低減

従来のFIDは、試料ガス、燃料ガス、助燃ガスの流量制御用キャピラリー部をヒータを用いて周囲温度以上に加熱し一定温度にコントロールすることで、周囲温度に対する影響値を低減していた。FV-250では、検出器及び流量制御用キャピラリーを含む検出部ブロックを小型化し、かつそれらを熱発生源である水素炎の近くに集中化させた構造にすることで、温度影響勾配(温度変化に対する検出器感度の変化量)を小さくしている。更に分析計内に温度センサを搭載し、演算による温度補償で周囲温度影響を低減している。その結果、検出部ブロックのヒータの廃止(ヒータレス化)を実現できた。図4に、演算による温度補償前のFV-250周囲温度影響を示す。

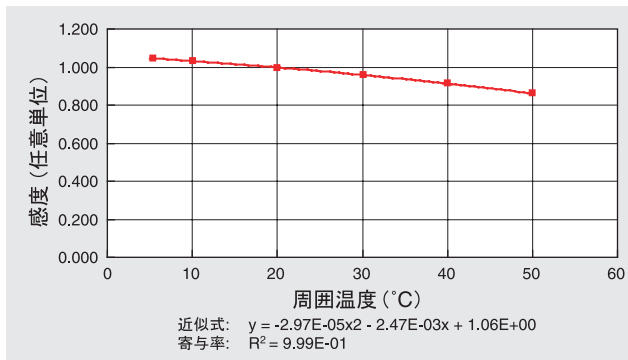


図4 FV-250の周囲温度影響(演算による温度補償前) N₂中のプロパン(C₃H₈)感度

また、検出部ブロックの小型化と軽量化、及びヒータ部品、ヒータ温度制御部品等の廃止等により、分析計トータルの軽量化(当社従来比約1/2)と省電力化(当社従来比約1/10)に成功し、分析計としての可搬性を向上させている。

相対感度及び酸素干渉の改善

FIDによるVOCを含む炭化水素の感度は、原理的に炭素原子数として同種の炭化水素にはほぼ比例するが、異種の炭化水素には厳密には比例しない。この差異は、炭化水素の相対感度と呼ばれ、試料ガスと燃料ガス(H₂100%、あるいはHe混合H₂)及び助燃ガス(Air)の各

流量混合比、燃料ガスの燃料組成比、更に検出器部の材質と構造やディメンジョンによって変化する。特にエステル類の含酸素化合物(酢酸エチル:C₄H₈O₂)やアルコール類の感度は、プロパン(C₃H₈)基準で30%から40%低い値となる。これは、ガス成分の物理的・化学的性状により、水素炎によるイオン化の過程が影響を受けるためと考えられている。

FV-250では、VOC排出規制に特化した相対感度特性を持たせるため、ノズルの材質及び形状を見直し、試料ガスと燃料ガス及び助燃ガスの流量混合比を最適化することにより、公定法に謳われているトルエン(C₇H₈)、酢酸エチル、トリクロロエチレン(C₂HCl₃)に対して規定値内の相対感度をクリアしている。

また、試料ガス中の酸素濃度の違いによってもFIDの感度は変化する。これは酸素干渉と呼ばれ、炭化水素の相対感度と同じく各ガスの流量混合比、燃料ガスの燃料組成比、及び検出器部の材質とノズル形状などの構造やディメンジョン、あるいは水素炎の形状や温度分布によって変化するが、FV-250では相対感度特性と同様の手法で最適化を行った結果、酸素影響がフルスケール10%以下の性能を実現している(図5)。

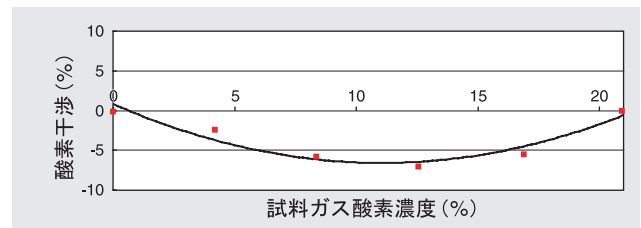


図5 FV-250酸素干渉影響 測定試料:プロパン(C₃H₈)

各種の条件によって変化する相対感度特性について、以下にその一部を紹介する。

図6に検討した2種類のノズル形状を示す。それぞれのノズル形状で大小2種類のノズル孔径を用意し、計4種類のノズル構造で相対感度特性を確認した例を図7に示す。試料ガスと助燃ガスの流量を一定にして、燃料ガス(H₂100%)の流量を変化させた時の、空気中の酢酸エチルとトリクロロエチレンのプロパンに対する相対感度を示している。FV-250には、酢酸エチルの相対感度が0.70以上、トリクロロエチレンの相対感度が0.95以上で1.1以下の規定値を適切な流量条件で満足する条件として、先端部が平坦でノズル口径の大きいノズル構造を採用した。

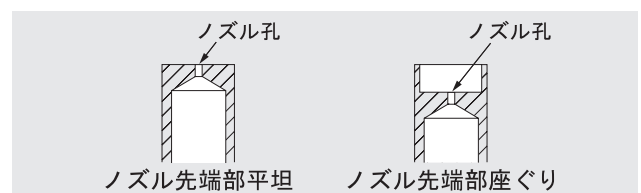


図6 ノズル形状

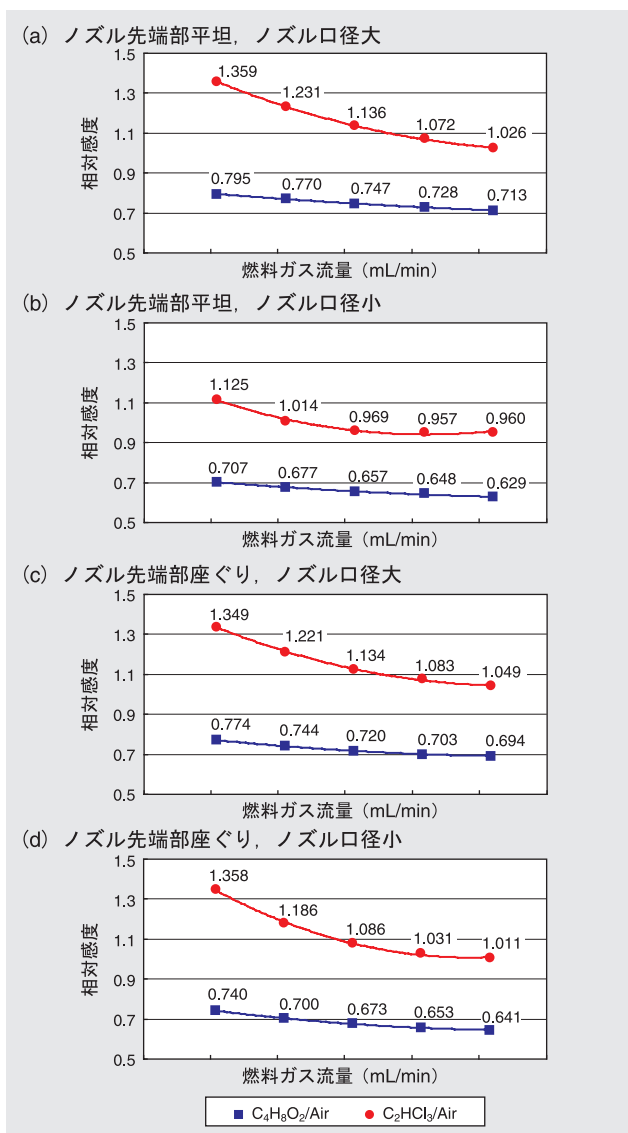


図7 空気中の酢酸エチル($C_4H_8O_2$)とトリクロロエチレン(C_2HCl_3)の相対感度
試料ガス流量:一定 助燃ガス流量:一定 燃料ガス: H_2 100%

おわりに

分析計は、その測定原理と装置の仕様によって使用範囲が限定される。今回報告した分析計についても同様で、VOC濃度総量を測定するのか、特定成分に限定するのかによって選択肢が異なる。

固定発生源からの排出VOCガスについて規制の条件下で最適化された分析計は、公定法に準拠した製品仕様を有しているが、自主規制での使用を前提とした場合には、捕集バッグの使用による非防爆エリアでの採取ガス測定のみならず、分析計を採取点まで持ち込んでの直接ガス測定やあるいは規制で謳われていない連続ガス測定なども考慮しなければならず、以下に示す装置仕様を有していることが重要と考えている。

装置暖機時間の短縮 直接ガス測定の場合、現場への持ち込みから分析計への通電を行い暖機運転終了

後、測定開始となるため濃度表示が安定するまでの時間は極力短くする。

小型軽量化/省電力化 直接ガス測定での採取点の取り合い条件の柔軟性を考慮すれば、可搬性の向上は必須となり、また供給電源の容量や安定性を考慮し、分析計の消費電力を抑える必要が出てくる。

連続測定と長期安定性 連続的に直接ガス測定を考慮した場合、分析計濃度表示の長期安定性や校正周期の延長が必要となる。

更にFIDを使用したFV-250と共に、同じく大気汚染防止法で定められるVOCを包括的に測定する分析計として、酸化触媒を利用した差量式のNDIR分析計NV-370(図8)も製品化しており、お客様のニーズに合わせて最適な分析計の提供が可能である。今後展開されるVOC排出抑制に、HORIBAは大いに貢献できるものと確信している。



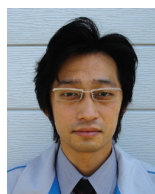
図8 NV-370

参考文献

- [1] 中央環境審議会揮発性有機化合物(VOC)排出抑制検討会(2003.9.29)配布資料、日本のVOC排出量、(2003)。
- [2] 中野雅夫、VOCの排出抑制対策について、*かんぎきょう* 94 3-6(2004)。
- [3] 中央環境審議会 揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制のあり方について(意見具申)平成16年2月3日、(2004)。
- [4] 環境省告示第61号 揮発性有機化合物濃度の測定法(2005)



水谷 浩
Hiroshi Mizutani
ガス計測開発部
Combustion チーム
チームリーダー



松下 和也
Kazuya Matsushita
ガス計測開発部
Combustion チーム

2005年韓国排ガス規制の状況について

全仁浩

韓国の大気環境保全法における煙突排出ガス規制の要求内容と時期、及び韓国CEMS(Continuous Emission Monitoring System:連続排ガス監視システム)市場におけるHORIBA Korea Ltd.(HK)の取り組みについて紹介する。お客様の要求と市場状況に対応するためにはガス分析計だけでなく、流量計やダスト計設置工事を含むメンテナンスなどを組み合わせたトータルソリューションの提供が必要である。

はじめに

韓国の煙突遠隔自動監視システム(TMS:Tele-Monitoring System)は、世界におけるCEMS(Continuous Emission Monitoring System:連続排ガス監視システム)に相当する。

煙突遠隔自動監視システムは、①大型排出事業所(1~3種)から排出される大気汚染物質を常時測定し、②プロセスの改善などを通じて汚染物質排出量の減少を促進、最終的に③大気を改善し国民により良い環境を提供することを、目的とする。

規制と法律

韓国政府の環境部は、1990年大気環境保全法を制定して以来何回かの改正をしてきたが、1999年度に、煙突排出ガス自動測定機器などの実施対象事業所、測定項目、及び実施時期に関して、規制を強化する法律を発表した。その目的は、排出施設及び汚染防止施設の適正運用とその管理可否を確認することで、①地域(大気保全特別対策地域¹、大気環境規制地域²、その他の地域に分ける)と事業所施設の規模(1種、2種、3種に分ける)によって実施時期(表1)を明記し、②使用燃料や施設の種類によって必要な測定項目を示している(表2)。

*1: 石油化学など大きな産業団地があり、大気汚染が甚だしいため、大気保全特別対策地域として指定されている地域。

*2: 大気保全特別対策地域以外の一般規制地域。

表1 実施時期

		第1次 2001.12.31まで	第2次 2003.12.31まで	第3次 2005.12.31まで
大気保全特別対策地域	1種 事業場		-	-
	2種 事業場		-	-
	3種 事業場		-	-
大気環境規制地域	1種 事業場		-	-
	2種 事業場	-		-
	3種 事業場	-		-
上記以外の地域	1種 事業場	-		-
	2種 事業場	-	-	
	3種 事業場	-	-	

表2 測定項目

測定機器設置対象(排出施設)	測定項目
1. 一般ボイラ(蒸発量によって違う) 1) 液体燃料 2) 固体燃料	1) 窒素酸化物 酸素 2) ダスト 窒素酸化物 硫黄酸化物 酸素
2. 発電所(蒸発量や発電容量によって違う) 1) 液体燃料 2) 固体燃料	1) 窒素酸化物 酸素 2) ダスト 窒素酸化物 硫黄酸化物 酸素
3. 焼却炉(焼却ボイラ含む) 1) 連続式で1時間1 tonの廃棄物焼却 もしくは1日10 tonの廃棄物焼却	1) ダスト 窒素酸化物 塩化水素 酸素, 一酸化炭素
4. 硫酸製造施設 非鉄金属製錬施設	硫黄酸化物
5. 石油精製施設中加熱施設	ダスト, 窒素酸化物 硫黄酸化物
6. 石油精製施設及びCokes製造施設中の脱硫また硫黄回収施設	硫黄酸化物
7. 塩酸製造施設 塩酸を原料で使用, また塩酸が生成する化学肥料製造施設	塩化水素(HCl)
8. 窒素質肥料製造施設及びNH ₃ 合成施設	NH ₃
9. 燐酸製造施設 燐鉱石焼成施設, フッ酸製造施設 また複合肥料製造施設	フッ化水素 NH ₃
10. 硝酸製造施設 また硝酸を使用する肥料製造施設	窒素酸化物
11. 電気炉 セメント製造施設中の焼成施設 ガラス及び ガラス製品製造施設の溶融 溶解施設	ダスト, 窒素酸化物
12. 上記以外市・道知事が実施対象施設で決める施設	市・道知事が指定する測定項目

HKの対応

前記の法律をもとに、市場に対応するため、Horiba Korea Ltd(HK)は、1998年から環境規制が先行して進められてきた日本市場の事例を参考に準備を進めてきた。世界各国のメーカーの製品が輸入されている状態で、競争内容は 価格、品質、性能の順であった。

ENDA-600シリーズ

まず、HORIBAが欧米、日本、中国などでグローバルに販売している煙道排ガス分析装置ENDA-600シリーズ(図1)を、韓国市場向けに改良設計を行い、部品などの国内調達を方針としてコストダウンを進めた。



図1 ENDA-600シリーズ

またTMSに必要なENDA以外の構成品のために、協力を会社を調査した。例えば、ダストモニタ、流量、温度、加熱配管、データロガー、FEPなど、性能と品質、価格を考慮し、各々2つ以上の会社をパートナーとして選択した。この他にも、設置工事会社、データロガーなどの韓国内協力会社がある。

おわりに

韓国製品、日本製品、アメリカ製品、ヨーロッパ製品等、世界的に競合会社が多いのは、中国と韓国であろう。海外及び国内メーカーが、数多くの製品を市場に投入している状況下で、ENDA-600シリーズの実績は、第1次と第2次(2003年)を合わせ、ガスサンプリング式CEMSの市場にて約30%のシェアをいただくことができた。このような状況の中で、お客様の要求に対して迅速に対応し、性能中心の製品提案、アフターサービスの技術力で営業活動を展開することによって信頼関係を築き、韓国の排ガス測定分野で重要な役割を果たしていきたい。



全 仁 浩
Chon In Ho
HORIBA Korea Ltd.
P&E チーム
チームリーダー

HORIBA Europe(HE)の環境モニタリング事業 過去 現在 未来

Thomas Eisenmann

ヨーロッパにおける環境モニタリングには、長年にわたる健全な伝統がある。それは、環境汚染の悪影響やその対策として要求される環境保護のための諸規約に関して、人々が早くから高い意識を持っていたことの現れである。このような状況を背景として、HORIBA Europe GmbH(HE)は既に25年以上も前に環境全体を改善する前提条件として、主として大気汚染状況のモニタリングビジネスを開始した。以来、ヨーロッパにおける環境汚染の状態は大きく改善しているが、特に南ヨーロッパ・東ヨーロッパの国々において要求基準に到達するまでには至っていない。この問題の解決に、我々の製品やノウハウが貢献できると考える。

はじめに

HORIBA Europe GmbH(HE)は1972年からヨーロッパ地域で事業を展開しており、現在ではドイツ国外で働く135名を含む279名の従業員を擁するグループ企業に成長した(2005年6月時点)。本社はドイツのフランクフルトオーバーゼル(Frankfurt Oberusel)にあり、オーストリア、フランス、イギリスに支社を置く他、チェコ、イタリア、モスクワ、オランダ及びスウェーデンに関連会社がある。

当初、HEは環境モニタリング事業に直接関わっていたわけではなく、スウェーデンのAxel Johnson社と提携して環境監視関連製品の販売及びシステム開発事業を行っていた。この事業提携は、大気汚染監視装置AP-300シリーズの市場投入を決定した直後の1983年に始まった。HORIBAは、Alex Johnson社がドイツでの活動停止を決定した後、1987年にAxel Johnson社の環境関連事業を買収するに至った。これに引き続き、HEはデュッセルドルフ(Duesseldorf)近郊のランゲンフェルド(Langenfeld)に環境監視システムの製造・販売施設を設置した。

大気汚染保護活動の歴史及び大気汚染分析に対するHORIBAの関与

大気汚染は通常、大気中に物質が存在することとして定義される。人間の活動あるいは自然の営みのいずれかにより、結果としてある一定期間にわたって十分な濃度で、人間の快適性、健康、生活を損なう環境として現れるものである(Calvert, 1990)¹⁾。大気汚染は、人類が火を使い始めた時から存在している。20世紀に起きた悪名高いロンドンスモッグは、1952年の12月5日から9日まで続き、24時間平均値で3.8 mg/m³のSO₂濃度に達して、死者約4000人を出したというものであった(ヨーロッパ大気保全枠組指令(European Air Quality Framework Directive)の下位指令1999/30(European daughter directive 1999/30)による現在の24時間平均値の限界値は0.125 mg/m³)。その必然的な結果として、工業先進国の多くにおいて環境大気保護法が施行された(米国は1955年、イギリスの「Clean Air Act」は1956年、ドイツは1959年など)。産業界における化石燃料消費の急増や自動車の急激な普及に伴って、1970年以降は環境大気汚染問題がクローズアップされ、初期には二酸化硫黄と塵埃に重点が置かれ、その後一酸化炭素、窒素酸化物、及び大気汚染の副産物としてのオゾンの問題が表面化した。加えて、大気汚染有機物質が環境に与える要因と、

それが招く結果が全面的な調査対象となっている (Baumbach, 1990)²⁾。

ヨーロッパ連合(EU)の拡大(現加盟国25カ国)を受けて、環境大気の評価及び管理に関する新しいEU理事会指令(EU Council Directive (96/62/EC)³⁾が1996年に施行され、引き続いて1999年から2003年にかけて4つの下位指令が施行されている。これらの指令は共通の手法と基準に基づいて、例えば汚染物質の種類、濃度限界、及びモニタリング・サイト(監視拠点)の最低数などを規定することによって、加盟国における環境大気を評価するための基本戦略を定義したものである。これと並行して、ドイツでは煙突などの汚染源から排出される汚染物質の種類と限界値、及び連続排ガス監視システム(CEMS:Continuous Emissions Monitoring Systems)のための規制を追加したTA Luft⁴⁾(Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft:大気保全のための技術指導)が2002年に施行された。また、ドイツ議会は排出量を制限したり緩和したりするためにその基準値を設定しているが(大型電力発電所に対しては13 BImSchV¹⁾、焼却炉に対しては17 BimSchV)、EU諸国のほとんどで類似の規制が敷かれている。

*1: Bundes Immissions Schutz Verordnung ; 環境大気保全のためのドイツ連邦法。

厳しい法規制の展開と並行して、HORIBAはヨーロッパ市場に環境大気及び排気ガス監視システムを投入した。一方日本市場では、HORIBAは既に1964年に環境大気中のCO成分分析に向けた最初の“ドライ(物理的測定原理に基づく)”NDIR(非分散赤外線吸収法)分析計、APMA-1を導入している。ヨーロッパにおける最初のビッグ・プロジェクトは、スペインのマドリッド(Madrid)の環境局が1997年に導入したAP-2000シリーズの大気汚染監視システムであった。このシステムはその後、クウェート(Kuwait)でもHEグループの管理下で導入されることとなった。

現在も最新レベルを維持しているシステム概念に向けて大きく踏み出したのは、1982年のことである。各汚染物質に対して標準的な物理的測定原理で動作する個別の分析装置を、19インチのラック・キャビネットに配置・実装するという方式を導入した。表1に示されるような当時の測定原理は、現在でも微量成分ガスの測定のための最新技術として使用されている。

表1 測定原理

汚染物質	測定原理
二酸化硫黄(SO ₂)	紫外蛍光法(UVF)
一酸化炭素(CO)	非分散赤外線吸収法(NDIR)
窒素酸化物(NO _x /NO/NO ₂)	化学発光法(CLD)
オゾン(O ₃)	非分散紫外吸収法(NDUV)

その結果、西欧市場のニーズに厳密に適合する最初の分析装置シリーズとして開発されたのが、AP-300シリーズであった。それ以来ヨーロッパ市場におけるHORIBAのAPシリーズの前例をみない快進撃が始まり、1988年から導入された第2世代のAP-350シリーズを1994年に置換えた第3世代のAP-360 CEシリーズで実績をつくり、2005年からは第4世代のAP-370シリーズに引き継がれている。現在の分析装置はすべてヨーロッパ標準及びUS-EPA仕様に基づく公式認証を取得している。HEは厳しいお客様の要求条件を満たすためにシステム開発における経験を蓄積してきた。モニタリング・ソリューションの完全なメニューを提供するために、以下のような主要コンポーネントが開発されている。

サンプリングシステム

サンプリングシステムは、環境大気遠隔監視システムにおける自動測定ステーションの配置とデザインのガイドライン⁵⁾に基づくドイツのネットワーク・スタンダードの高い要求条件を厳密に満たすように設計され、構築されている。サンプリングされた大気に触れるすべての部品はホウケイ酸ガラス(Borosilicate glass)で作られている。PTFE(Polytetrafluoroethylene:ポリ四弗化エチレン)は、ガラス管と分析計を接続する目的のみ使用されている。全体の大気取り入れ量は分析計が要求する空気流量の約10倍である。これは脈動のないサンプリングを可能とし、配管内の結露を排除するのにも有効である。

校正

データの品質に関する要求条件は常に厳しくなる一方である。必然的に、結果のトレーサビリティを保証するため更に高レベルな校正が要求される。トレーサビリティとは、真の値を求めるために測定を逆にたどる経路のことである。その実現のためには、サンプルと国家または国際的な測定システムの間を切れ目なく比較できる連鎖的システムが必要となる。環境大気汚染分析計を校正するための最も一般的な方法を表2に示す。

表2 環境大気汚染分析計を校正するための最も一般的な方法

成分	ゼロガス	試験/校正ガス
SO ₂ /H ₂ S	合成空気/清浄装置	校正ガスボンベ, 主にパーミエーション*
NO/NO ₂	合成空気/清浄装置	気相滴定 (Gas phase titration : GPT) NO ガスボンベ NO ₂ /NOコンバータ付き NO ₂ パーミエーション*
O ₃	清浄装置	紫外線ランプ/無声放電
CO	合成空気/清浄装置	校正ガスボンベ
THC/C _n H _m	合成空気	CH ₄ 校正ガスボンベ CH ₄ /C ₃ H ₈ 校正ガスボンベ

* 液化ガスあるいは溶液を封入したパーミエーションチューブの管壁を通過して拡散するガスを希釈して標準ガスを作る方法。

我々の校正及び定期的な性能チェック装置は、単一成分、一点校正ユニット(いわゆるスパンチェック装置)から、完全な複数成分、複数点校正装置まで広範囲に用意されている。設置型モデルはもちろん、携帯型モデルも用意されており、計測器のゼロ点を校正するためのゼロガス供給装置も付属している。しかし、毎日行う必要がある日常的な性能チェックのためには、揮発性物質(SO₂, H₂S, NO₂)用にパーミエーションチューブと内部オープン、校正ガスボンベ用に弁の組み合わせ、及びオゾン発生器といった分析計自体に組み込まれている校正用手段を利用することが望ましい。内部ゼロガス供給は内蔵の清浄装置を用いることによって可能である。我々は、校正のために合計100種類のモデル及びソリューションを提供している。

データ記録装置及びソフトウェア

この分野では、極めて柔軟性に富むソリューションを提供することが不可欠である。モニタリング・ソフトウェアではデータを保存したり、規制条件を満たすためのレポートを準備するだけでなく、すべてのモニタリング装置を遠隔制御する機能が備わっている必要がある。我々が提供する製品やサービスには以下のようなものがある。

通信プロトコル: データ通信用の標準的なプロトコルに加え、ネットワーク上に存在する他社製の分析計を統合化するため、競合他社のプロトコルもいくつか採用している。

分析計内蔵シリアル・インターフェイスを有するデータロガー(データ記録装置): AP分析計を接続し、データを保存し、転送するために独自のデータロガーを使用している。また、アナログ出力のみを持つ装置を接続するためのデータロガーも持っている。データロガーは、排ガス監視のための専用ソフトウェアと組み合わせて提供される。

モニタリング・ステーションまたは移動研究室の装置を操作するためのソフトウェア: このソリューションは、お客様がデータを可視化させたり現場でレポートを作成したりする場合にも使用することができる。そのようなステーション・ソフトウェアは通常、データ管理センターとモデムを通してデータの送受信を行うことができる。

データ管理またはネットワーク・センター用ソフトウェア: このソフトウェアは、大きなデータバンクにデータを保存したりレポートを作成したりするためのソフトウェアの機能と組み合わせることにより、モニタリング・ステーション内の分析装置を遠隔制御し、モデムや携帯電話機を用いた通信を通してデータを定期的に収集することが可能である。このソフトウェアを使用することによりステーション内にPCを追加する必要がなくなる。現在、オフィスからマウスをクリックすることにより分析計のフロント・パネルを操作して分析装置をエミュレートするソフトウェアを開発している。すべてのソフトウェアはWindows® OS上で動作する。

システム工学

既述のすべてのアイテムは分析計及びその他の装置と共にスタンドアローンのシェルタ、トレーラー、バン、大型トラック、船舶等に組み込むことができる。例えば、我々は既に125以上の移動測定車を作っている。特別に採用されたサンプリング及び空調の機構・概念を用いて、あらゆる気候条件や湿度レベルに対応することができる。豊富な経験と開発・製造能力を基盤として、HEは統合モニタリング・ネットワークの供給に関する入札で多くの勝利を収めてきた。統合モニタリング・システムの例として図1及び図2の2つを挙げることができる。CEMSに関しても、HORIBAは多くの市場で分析計及びシステムの導入に成功している。特筆すべき業績は1988年の煙道排ガス分析計EN-1000シリーズ、1991年の汎用ガス分析計510シリーズ、煙道排ガス分析計EN-600シリーズ、及び図3のポータブルガス分析計PG-2XXシリーズである。最近の技術革新は510シリーズの後継モデル、及び2003年の初めに導入された汎用ガス・分析計のVA-3000シリーズに顕著である。この分野ではHORIBAは特に物理的測定原理に信頼をおいている。



図1 AP-360搭載の環境大気モニタリング・システム Reykjavik(Iceland)ネットワーク・ステーションの室内 (2002年納入)



図2 環境大気管理のための移動測定車(南アフリカ標準局(2001年納入))



図3 PG-2XXポータブルガス分析計

市場の実情

一般に環境モニタリング市場は、法規制に依存する部分が多い。今後、発展途上国に規制が導入され、新たな市場が創出されるものと考えられる。

中欧、北欧及び南欧の一部(特にイタリアとスペインの一部)

環境大気及び排出ガスの監視システム市場は長い伝統を持ち、極めて成熟した段階にある。従来の限界値を超える環境汚染が観測されている地域は多いが、いずれにせよ今後数年間は汚染粒子(PM₁₀やPM_{2.5})の監視に重点が置かれることと予想される。

東欧、北東ヨーロッパ(ロシア、バルト諸国、及びCIS(独立国家共同体)等の旧東欧圏)、中東、及びアフリカ

旧東欧圏では多くの環境大気モニタリングプロジェクトが進行中である。EU枠組み指令に準拠することは、新しいEU加盟国としての義務でもあるからだ。ロシアとCISでは当面、石油とガス産業に限定した市場開発が行われるだろう。アフリカでは北及び南アフリカでいくつかの市場が立ち上がるだろう。しかし、多くの開発途上国では自国外資金、例えば世界銀行の資金投入によるプロジェクトから開始されることになるだろう。中東、特にサウジアラビア、アラブ首長国連邦、クウェート、及びイランでは市場が形成されつつある。

HORIBAグループ企業間の連携

ヨーロッパにおける環境大気監視ビジネスの長い経験を基盤に、HEはHORIBA Instruments Incorporated(米国)、HORIBA Instrument(Singapore)PTE. Ltd(シンガポール)等のグループ企業はいうに及ばず、本社のHORIBA Ltd(日本)にも技術サポートを提供するため積極的に努力している。HEのシステム製品とノウハウは、日本市場でも大いに求められているからである。この協力関係は究極的には中国、インド及びブラジルといった将来の有望市場への進出に役立つものとなるだろう。

おわりに

一般的に言えば、環境モニタリング市場の規模は環境監視だけでなく、汚染源監視も含めた市場全体として間違いなく増加すると予想される。世界中の多くの国々が依然として適切な環境規制に同意していないが、この傾向は変わらないだろう。我々は既に多くの市場で需要の飽和や厳しい価格競争に直面しているが、強力な営業力、適切な製品展開、そしてグループ企業間の密接な協力関係によって今後も、現在の高い市場占有率を更に高めていくことができるだろう。高性能・高品質なガス分析計の適用領域を更に環境分野以外にも展開してゆくために、強力かつ積極的にお客様の拡大を図る必要がある。これを達成して初めて、我々は長期的な輝かしい将来を手にすることができると思う。

参考文献

- [1] J.G. Calvert, Glossary of Atmospheric Chemistry Terms, *Pure and Applied Chemistry*, **Vol.62 No.11**, 2167-2219(1990).
- [2] G. Baumbach, *Luftreinhaltung*, p 431, Springer(1990).
- [3] Council Directive 96/62/EC of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management, *Official Journal of the European Communities*, **L 296**, 55 (1996).
- [4] 1. BImSchVwV: TA Luft(Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft)-Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz as of July 24, 2002, *GMBI*, Nr. 25 - 29 as of 30.07.2002, p 511(2002).



Thomas Eisenmann
HORIBA Europe GmbH
Business Segment
Manager

中国における環境分析への取り組み

李 虎

1980年代以来、中国では経済の高度成長により重化学工業の産業体制が形成され、環境汚染がひどくなり、その対策の一つとして環境計測に対するニーズが高くなってきている。このような状況のもと、HORIBAは積極的に中国への協力及びビジネスを展開し、煙道、排水等の発生源計測及び環境水質、大気環境モニタリングなどの分野において中国全土で環境計測事業を進めている。特に現地の環境対策、環境計測に関するニーズに対応できる製品及びシステムの開発を進め、環境ビジネスの拡大に備えている。

中国の経済発展

中国は1980年代の改革開放以来、この20年間に国内GDPは平均年率10%前後の成長を続けている。特に沿海地方の成長は速く、2008年の北京オリンピック及び2010年の上海万博等が世界から注目を浴びているのは周知の通りである。地域的には広州、深セン、香港を中心とする珠江デルタ経済圏、上海を中心とする長江デルタ経済圏、北京を中心とする環渤海経済圏が形成されつつあり、それぞれの経済圏の域内総生産を合計すると、中国全体GDPの約35%を占めている^[1]。中国の大手企業は、石油などのエネルギー関係の他、鉄鋼や金属、交通運輸、流通などの業種に多い。重化学工業の産業体制が形成され、特に近年エネルギー消費量が大きく増加してきている。

現在、中国の都市化率は30%強であり、近代化の過程として、日米の70%前後の都市化率まで、これからの20年間に高度成長が続けられると予測されている。

中国の環境状況

中国は経済成長と共に、基本国策として環境保全対策に取り組んでいる。例えば、2002年の環境汚染防止投資は1363.4億元（約1.9兆円）、当該年度GDPの1.33%で、2001年より13.5%増となり、発展途上国の中では非常に高い値であった。中国環境産業の成長率も15%以上を続けている。しかし、環境対策は高度経済成長による環境汚染の拡大に対応できなかった部分が多く、特にこの20年間、各地方自治体での水質汚濁、大気汚染、固体廃棄物問題などの環境汚染は深刻化しており、砂漠化、生態系の衰退などの現象が広い範囲で発生している。また、法的にはかなり整備されてきたものの、実際の取り組みは始まったばかりである^[2]。

水環境

現在、中国では工業排水、都市からの生活排水の処理率が低く、河川、湖沼及び近海の水質汚濁が広い範囲で発生している。河川中の水生生物の死滅、養殖業の被害、湖沼、近海の富栄養化現象も多く見られる。都市部の地下水も50%が汚染されており、中国の水資源の不足は更に深刻化している。7大水系のうち、淮河、海河、遼河の汚染がひどく、淮河では沿岸住民の飲み水もない状況である^[3]。中国政府の第10次5ヵ年計画(2000年～2005年)では、河川、湖沼及び近海の水質汚濁防止に対して力を入れており、更に第11次5ヵ年計画(2006年～2010年)でも同じ政策が続けられると予想されるが、水質改善のためには、長期にわたる流域中の地方自治体政府関係者、企業経営者、農業関係者などの努力が必要である。

大気環境

中国における石炭は、主なエネルギー源としてエネルギー消費量の半分以上を占める。近年SO₂の排出量はアメリカを越え世界一になっており、酸性雨は広い範囲で発生している。工場の都市郊外への移転により、大都市では固定発生源からの大気汚染への寄与の割合は減少している。一方、最近の自動車社会への変化により、いくつかの大都市では、大気汚染の最も重要な原因が自動車の排ガスであることが判明している。

固体廃棄物について

生活ゴミ、産業廃棄物、汚泥など固体廃棄物の処理施設が不足しており、都市の郊外に放置されているため、土壌汚染、地下水汚染の現象が見られる。現在全国規模で埋め立て処理が主な手段とされている。最近特に経済発達の著しい沿海地方では、生活ゴミ、産業廃棄物の焼却処理プラントが数多く建設され、電力不足に対応するためゴミ焼却発電のプラントがいくつかの都市で建設されている。

中国の環境モニタリングの状況

現在、全国主要水系の河川、ダム、湖沼に設置されている国設自動局は82ヶ所あり、全国新聞紙上でこれら自動局のモニタリング状況が週ごとに公表されている^[4]。企業排水の連続モニタリングは進んでおり、COD^{*1}、pH、流量などのパラメータが測定されている。全国規模で数千台のCOD計が設置されていたが、製品の品質問題及びメンテナンス体制の未整備によって、安定稼動していない機器も多かった。測定法としては、TOC法^{*2}、UV法^{*3}への転換が進んでいる。

*1: 化学的酸素消費量(Chemical Oxygen Demand)のことで、水中の還元性有機物を一定の酸化条件で反応させた場合に、消費される酸化剤の量を当量酸素量に換算して表す。

*2: 水中の有機体炭素(Total Organic Carbon)を、酸化により二酸化炭素に変換し、測定する方法。

*3: 紫外線(Ultraviolet)吸光度測定法。

2002年には、中国全土179都市474ヶ所の大気環境モニタリング自動局が稼動し、全国規模の酸性雨状況調査が行われている^[5]。火力発電所など固定発生源の排ガスに対する連続モニタリングでは、企業数は多いが、連続煙道排ガス計測システム(CEMS:Continuous Emission Monitoring System)が設置されている企業はまだ少ない。これから排ガス脱硫装置の設置と共にCEMSを付ける企業が多くなると考えられる。

酸性雨問題に対する関心も高くなっており、中国は東アジア酸性雨モニタリングネットワークに参加し、重慶、西安、アモイ及び珠海の4都市9サイトで酸性雨及び酸性雨影響のモニタリングを行っている。中国国内の全国規模で酸性雨調査も行われた。

さまざまな環境問題に対応するために、国家、省・自治区・直轄市、地区、県、環境モニタリングセンターはラボ機器の整備及び専門人材の育成を進めている。

中国環境事業への取り組み

近年、HORIBAは中国環境計測分野に広い範囲で事業展開をしている。

社団法人日本環境技術協会(JETA)の活動への参加・協力

近年、社団法人日本環境技術協会(JETA)は国際協力活動に取り組んでいて、特に中国の環境計測分野との交流・協力活動では、多くの成果が挙げられている。HORIBAは協会会員として、積極的にJETAの活動に参加、協力している。

JETAの石田耕三会長(堀場製作所代表取締役副社長)を始めとする代表団は数回にわたって中国を訪問し、中国環境保護連合会副主席、中国環境保護基金会理事長の曲格平先生(中国国家環境保護総局元大臣)、中国国家環境保護総局王心芳副大臣、中国環境モニタリングセンター万本太所長、中国環境保護産業協会韓偉副会長などとハイレベルな対話を実現し、両国間の環境保全及び環境計測に関する意見交換を行い、将来の共同協力及び事業の発展方向について検討した。

この成果として、2004年8月北京で日本の環境省(MOE)と中国国家環境保護総局(SEPA)が共同主催し、中国環境モニタリングセンター(CNEMC)、財団法人日本産業廃棄物処理振興センター(JW)、社団法人日本環境衛生施設工業会(JEFMA)及びJETAなどの団体と協同で“日中危険廃棄物焼却処理ダイオキシン類規制及び計測技術シンポジウム”が開催された^[6]。筆者は“焼却処理CO/O₂濃度の制御によるダイオキシン排出削減”というテーマの発表を行い、CO/O₂濃度の制御によるダイオキシンの排出削減に関する日本の経験及び連続計測システムを紹介した。2004年9月には大連市で、JETAとCNEMC共同主催の“第1回日中環境計測技術シンポジウム”が開催された。このシンポジウムでは、HORIBAは固定発生源排ガスモニタリング及び水質汚濁モニタリングについての発表を行った。また2004年12月には広東省深セン市で、JETAとCNEMC共同主催の“日中水質連続計測技術セミナー”が開催され、HORIBAは中国でのUV法COD計測の研究結果をまとめ、UV法COD計に関する発表を行った。

HORIBAは、1998年4月、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)の試行稼動以来、ネットワークセンターである酸性雨研究センター

(ADORC)へ研究者を派遣し、現在3代目の派遣者がADORCの生態影響研究部で研究員として活躍している。更に、ネットワークセンターの中国業務として、中国の首都北京及び参加都市重慶、西安、アモイ及び珠海を訪問し、現地調査、技術交流及び技術指導を行い、SEPAやCNEMCの人々と深い友情を築くことができた。

排ガス計測及び大気環境計測分野

HORIBAの排ガス計測機器(固定発生源用、移動発生源用)及び大気環境計測機器は、日中環境協力のシンボルである日中友好環境保全センターに導入され、長期にわたり使われている。また、環境協力として、大気観測バスに対する無料アフターサービスも実施し、CNEMCから高い評価を頂いている。

中国の大気汚染対策として、火力発電所など固定発生源の排ガスモニタリングの必要性が高くなっている。このニーズに対応するため、2001年HORIBAは煙道排ガス測定機器の中国計量法認証を取得した。更に、北京のエンジニアリング会社と協力し、中国標準に対応できるCEMSとしてENDA-600ZGシリーズを開発し、2002年9月に青島市黄島発電所に設置し、SEPA認証センターの認証を受けた。2003年3月には、中国環境保護産業協会より発行された認証証書を受領している。2003年春には、円借款プロジェクトの重慶市固定発生源排ガスモニタリング案件を受注、現在重慶市の火力発電所などの事業所で25セットのCEMSが稼働している。更に、北京の現地エンジニアリング会社の協力を得て、年間約100セットの煙道排ガス計測機器を販売している。図1はENDA-600ZGシリーズを設置した山東省棗荘市300 MW火力発電所である。

中国の電力業界では希釈法CEMSもよく使われており、HORIBAが中国の現地エンジニアリング会社に供給している大気計測機器は、高い性能と品質によって、希釈法CEMSの分析機器として広く採用されている。また、現在中国のポータブル排ガス分析計市場には、電気化学式センサーの製品が主として使われているが、赤外線吸収を原理とするポータブル排ガス分析計PG-250は連続性、安定性、正確さなどの特長を持っており、今後の市場ニーズに対応するため、計量法認証及び中国環境保護総局の委託認証を取得した。更に、中国環境保護総局認証センターにもこの製品の性能が認められ、購入して頂いた。今後中国市場での拡販を期待している。更に、大気環境モニタリング分野も積極的に市場開拓している。中国現地の企業と協力し、現地の販売に対応できる大気環境自動モニタリングシステムを構築し、現地販売を進めている。酸性雨問題では乾性沈着の計測に不可欠な酸性ガス及びPM₁₀^{*4}の自動計測機器も必要としているが、HORIBAはこの分野にも豊富な経験・実績があり、中国酸性雨問題の解決に貢献できるものと考えている。

大都市の大気環境は、中国が自動車社会へ進化することで大きく影響を受けた。自動車排ガス測定局について、2004年SEPAが主催した“全国重要都市自動車排ガス計測会議”で、筆者は自動車排ガス局設置の目的、役割、システム構築に関するプレゼンテーションを行い、会議の参加者から大きな関心が寄せられた。この分野について、HORIBAは世界中のノウハウを活かして、新たな分野として中国の都市大気環境改善へ貢献したいと考えている。

*4: 直径が10 μm以下の粒子状物質(Particulate Matter)



図1 ENDA-600ZGシリーズを設置した山東省棗荘市300 MW火力発電所

水質計測分野

世界最大級の三峡ダムの蓄水にあたって、CNEMCはポータブル水質分析計U-10を用いて、三峡ダムの水質を測定した。HORIBAの部品提供の速さ及び製品の安定かつ正確なデータにより、CNEMCから良い評価を頂いた。企業排水連続計測分野では、中国で企業排水のCOD連続計測は公定法としてCOD_{Cr}法⁵が採用されている。しかしながら、COD_{Cr}法の連続計測機器は多く設置されているものの、正常稼動している機器は少ないのが現状である。

日本国内では、COD値の連続計測にはCOD_{Mn}法⁶、UV法、TOC法、TOD法⁷などが採用されている。特にUV法は、メンテナンスが簡単で、安い維持管理費用などのメリットがあり、COD計の8割近くに採用されている^[7]。この経験を中国環境保全への貢献として、調査、普及活動を行った。JETAは中国華南環境科学研究所、広州市番禺区環境モニタリングステーションと共同研究を行い、珠江流域の環境水質、広州市都市下水処理場及び4業種企業排水の2年間にわたる比較調査の共同研究に参加した。HORIBAは2人の専門家を派遣し、UV法COD計OPSA-120を用いて、COD_{Cr}手分析との比較実験を行い、中国での適用性研究を実施し、珠江の河川水、5種類排水サンプルについて、良い相関を得た^[8]。

更に、CNEMCのUV法とCOD_{Cr}法との比較調査の一環として、深セン市のエンジニアリング会社は染色企業、食品企業、プリント基板企業など10社近くの下処理場排水口にOPSA-120を設置し、深セン市環境モニタリングセンターは数ヶ月間のCOD_{Cr}手分析とUV計のCOD計測値とを比較し、良い相関が得られ、設置された機器の高い安定性も認められた^[9]。稼動状況が安定しているため、広東省環境連続モニタリング関係の排水計測会議で非常に良い評価を頂いた。

2003年夏、HORIBAは雲南省環境モニタリングセンターの協力を得て、現地エンジニアリング会社と一緒に、雲南省の食品化学工場下水処理場に一台のUV計OPSA-120を設置し、COD_{Cr}と非常に良い相関を得た。また、設置以来2年近く安定運転した実績があり、雲南省環境保護局から評価され、雲南省企業からの引合いが増加しつつある。現在、中国でのUV計COD連続計測市場では、HORIBAのOPSA-120は市場の50%以上を占めている。環境水質自動測定局について、深セン河の自動局にUV計OPSA-120が設置された。深セン河の水質は黒く、濁度が高く、悪臭もあり、他の計測機器では故障が多く欠測が発生していたが、HORIBAのUV計は安定的にデータを提供している。この実績によって、今後の市場展開を期待している。また、2004年8月深セン市のエンジニアリング会社はHORIBAの水質計測機器の窒素、リン計TPNA-300、UV計OPSA-120、マルチ水質モニタリングシステムU-20シリーズをまとめ、ダムサイトに自動局(図2)を設置し、良いデータを提供している。今後水質自動局の一つのモデルとなり、各地方への拡販に期待を寄せている。



図2 広東省深セン市ダムサイトの環境水質自動局

*5: 酸化剤として重クロム酸カリウムを用いるCOD測定法。

*6: 酸化剤として過マンガン酸カリウムを用いるCOD測定法。

*7: 全酸素消費量(Total Oxygen Demand)で、試料中の有機物が燃焼酸化される際に消費する酸素の全量を測定する方法。

おわりに

これまでに中国政府、北京市、広東省、重慶市、山東省及び各地方からの数多くの代表団、環境関係者がHORIBAを訪れ、両国の環境保全に関する意見交換をし、HORIBAグループの環境計測技術の中国での活用について多くの検討がなされた。また、HORIBAの中国環境ビジネスの展開には、中国現地のエンジニアリング会社、代理店との連携が非常に重要な要素と認識している。現地状況の理解、現地実行力の確保に不可欠な存在であり、Win-Win体制をいかに作るかが重要なポイントである。

現在、環境市場の規模が経済発展と共に大きくなることははっきりしている。中国は循環型社会への発展を目指しており、HORIBAも将来の循環型社会の環境モニタリングシステム構築への技術的なアプローチを研究している。中国環境保全の全体状況、ニーズ及び発展方向を十分に理解した上で、中国の環境事業に協力し貢献していきたい。

参考文献

- [1] 中国科学アカデミ持続可能発展戦略研究グループ、2004 Strategic Report: China's Sustainable Development、10、科学出版社(2004)。
- [2] 青山 周、環境ビジネスのターゲットは中国・巨大市場、14、日刊工業新聞社(2003)。
- [3] 定方正毅、中国で環境問題にとりくむ、28、岩波新書(2000)。
- [4] 中国環境モニタリングセンター、中国環境新聞、2版、2005年5月18日(2005)。
- [5] 朱建平、中国環境年鑑2003、271、中国環境年鑑社(2003)。
- [6] 財団法人日本産業廃棄物処理振興センター、平成16年度事業廃棄物処理技術移転事業報告書(2005)。
- [7] 水質監視用紫外線吸光度自動計測器改正原案作成委員会、JIS K 0807 水質監視用紫外線吸光度自動計測器、解説、解1、財団法人日本規格協会(1998)。
- [8] 福嶋良助、李虎、中国華南・珠江流域の水質管理充実に資する水質測定技術・支援調査 - 化学的酸素要求量(COD)汚濁測定方法、社団法人日本環境技術協会、日中水フォーラム(2004)。
- [9] 深セン市環境保護モニタリングセンター、深セン市環境自動計測システムCODプロジェクトUV法機器とラボ手分析比較実験レポート(2004)。



李 虎

Hu Li

海外本部
ビジネスストラテジー室
マネジャー
工学博士

Selected Article

一般論文

環境分析機器におけるメンテナンスとサービス技術

足利 一彦

株式会社堀場テクノサービス(HTS)は、HORIBA製品を使用されるお客様の多様で高度なニーズに迅速に
応えるため、分析機器の導入・据付から保守管理・メンテナンス修理などの多様なサポートを専門的に提供
することを目的に運営されている。信頼性が高く連続で安定な計測結果を出すことは、環境分析機器の使
命である。そのためには、機器の性能と共に日常のメンテナンスを含むサービス技術が重要である。HTSで
は、製品サービス講習会などの教育を重点的に実施し、また製品データベースの構築や必要なツールの開
発なども行いサービス技術の向上に努めている。

はじめに

地球の環境保全を推進するためには、有害物質を定量的に常時監視するモニタリングシステムの構築が不可欠である。

地球環境問題が、かつての公害などの社会問題から地球温暖化対策や二酸化炭素排出規制に見られるように、グローバルスタンダードの時代に突入し、モニタリングシステムも国際的に信頼性の高い分析機器が求められている。

分析機器の信頼性向上と性能維持のためには分析機器の性能と機能の向上だけでなく、日常のメンテナンスが欠かせない。特に環境分野の分析機器は、連続で常時監視を求められる他に、設置環境や測定試料の性状も分析機器にとって過酷な条件の場合が多く、日常のメンテナンスは測定結果の信頼性を維持する上で大きな比重を占める。

株式会社堀場テクノサービス(HTS)は、HORIBA製品の保守、修理、メンテナンス業務を行っている。環境分析分野の製品のメンテナンスを行っている立場から、サービス技術の紹介や、サービスにとって不可欠な製品スキル向上への取り組みについて紹介する。

堀場テクノサービス会社概要

HTSは、HORIBAの100%出資会社としてサービス部門が分社独立した会社で、2000年3月21日に設立、同年7月1日より営業開始した。

全国各地の主要地域、工業地帯に、活動拠点として2005年10月現在、23カ所のサービスステーションを設置している。全国サービスステーションは、東日本、中部日本、西日本の3ブロックごとに統括され、本社(京都)と連携を図りながら各地域におけるHORIBA分析機器のメンテナンスと修理、更にお客様のご要望への対応を行っている。

顧客密着、地域密着を重視し、より迅速なサービスを提供するために、2000年3月につくばサービスステーション、2005年9月に山口サービスステーションを開設した。また全国23サービスステーションとの連携、情報交換、後方支援など本社機能強化のために、2004年10月には、本社・京都サービスステーションが新社屋(図1)に移転した。



図1 本社新社屋

環境分析機器の保守メンテナンスとトラブル対応事例

環境分析機器の対象分野は、大気、水、土壌という広大な世界である。測定対象となる物質や物性は多種多項目にわたっており、試料性状や測定対象により測定原理が異なる多種類の分析計が存在する。

定性や定量を行うため、分析計は測定対象のさまざまな化学反応や物理反応を利用している。分析計にトラブルが発生した時、測定原理や製品の構造と特性に基づいて客観的な事実を集めて原因を探ったり、過去のトラブル事例を参考に原因を特定している。しかし複合的な要因や過去の事例にないトラブルでは、原因究明までに時間がかかることがある。また、現場でないとわからないトラブルも多く、サービスマンが直接現場でさまざまな調査をしなければならない場合も多い。しかし連続計測を使命とする環境分析機器では、分析計のトラブルは測定データの欠測となるため、速やかに正常復帰させるように強く求められる。

このため、パソコンやさまざまな電子計測器を活用してより多くの客観的なデータを短時間で集める手法を開発するなど、速やかに故障箇所や原因を特定することができるように努めている。

以下に、これらサービス技術の一例と現場でのトラブル対応例を紹介する。

サービス技術の一例 (自動全窒素・全りん測定装置)

自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300は、第5次水質総量規制に対応し閉鎖性海域の富栄養化を防止するために、工場排水などの全窒素、全りんを測定する分析装置である。図2にTPNA-300据付時の現場写真を示す。



図2 自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300据付の様子

自動全窒素・全りん測定装置は、さまざまな形態で水の中に溶解している窒素化合物やりん化合物を酸化剤と温度や紫外線により酸化分解反応を行うことで、最終的に硝酸イオンとりん酸イオンの形にして分析している。

この分析方法はペルオキシ二硫酸カリウム酸化分解法と呼ばれ、全窒素、全りんの公定分析方法としてJISに採用されている。広く用いられている分析方法であるが、海水成分が試料に多く含まれる場合には酸化分解反応の過程で影響を受ける場合があり、自動分析装置を適用するためには、事前に測定試料に含まれる海水などの外乱物質を特定しておく必要がある。この事前の特定が不十分な場合には、測定結果に異常が認められた場合に、その異常原因が試料成分に含まれる外乱物質の影響か装置本体の故障か、測定結果からは判断が困難になる。特に本装置の場合には、測定結果が出るまでに1時間を要し、原因を特定するまでに時間がかかる。更に酸化分解反応や光学系の光吸収(窒素測定:紫外線吸収、りん測定:赤外線吸収)での測定プロセスは、直接目視で確認できないため原因特定が難しい場合が多い。

そこで故障原因を速やかに特定するため、パソコンとデータロガー(自動記録器)を組み合わせて、装置の光学系から生の光量信号を取り出し、正常時の信号パターンと比較することで、酸化分解反応や光吸収の測定プロセスが正常か否かを速やかに判断することができるようにした。もし異常が起きておれば、明らかに正常時と異なった信号パターンを示し、それを解析することで目に見えない酸化分解反応や光吸収の測定プロセスでの異常原因が判断できる。

図3に、全窒素測定において異常指示が発生した時の光量信号パターン例を示す。

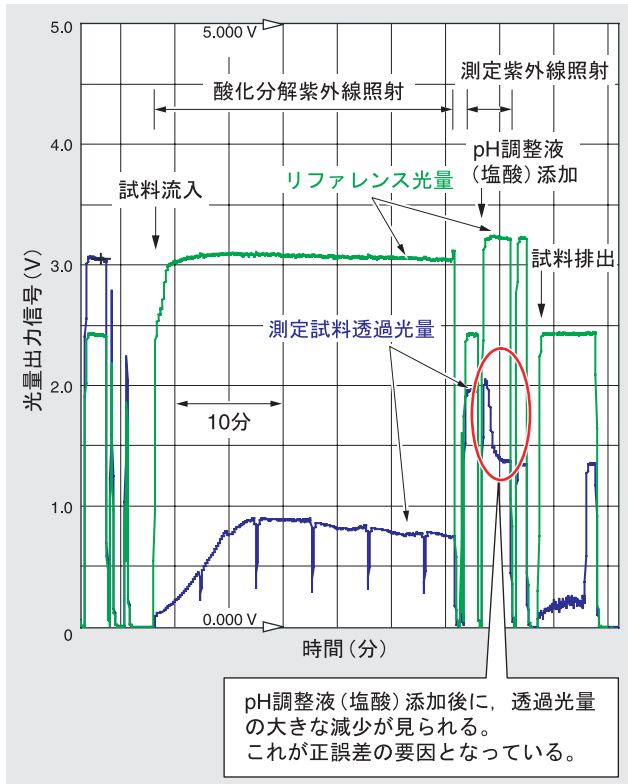


図3 全窒素測定において異常指示が発生した時の光量信号パターン例

現場でのトラブル対応例

環境分野の分析機器は、設置環境、試料性状によって装置構成も異なってくる。特に分析機器の設置環境は、現場条件に応じたきめ細かい配慮が必要である。分析機器の設置環境の重要性を示すため、測定環境に関連したトラブル対応事例を示す。

測定局舎の空調管理

大気汚染監視用SO₂測定装置において、分析計の光源ランプに水分が付着し光源光量が低下するという不具合が発生したことがある。測定局舎の湿度が高く、温度変化が大きい条件であったため、測定局舎に空調設備を設け、温・湿度管理を徹底することで問題解決に至った。一般に大気汚染測定装置の測定局舎は、安定した温度環境を保つために空調設備が設けられ、年間を通じて一定温度に管理運転されている。しかし測定局舎によっては25℃以下の温度で管理されている場合があり、夏場の特に高温多湿の時期になると外気から試料採取した際に測定局舎内で試料が冷却されて結露してしまい、凝縮した水が分析計内部に流入して分析結果に悪影響を及ぼすことがあった。

測定局舎の空調管理として、以下のポイントがあげられる。

測定局舎には空調設備を設け、年間を通じて、20～30℃の温度範囲に調整し、温・湿度管理を徹底する。特に高温多湿の時期(夏季)の温度管理に注意する。夏場は若干高め(28℃程度)に設定要。

試料大気採取口からの雨水・虫・砂などの混入

分析計の設置環境以外にも、現場環境に応じた配慮が求められることがある。

図4は、大気汚染監視測定装置の測定局舎の外部に設けられている試料大気採取口の写真である。2004年は過去に例がみられないほど、強力な台風が頻りに日本列島に襲った年であった。図4のように試料大気採取口に逆漏斗状の覆いを設けていたが、覆っている部分が短かったため、台風来襲時に強風により雨水が混入し、分析計内部に水が流入した。その結果、分析計の故障につながった事例である。また強風時の雨水以外に、虫や砂が混入した事例もある。

試料大気採取口の覆いは、強風時の雨水混入や砂の舞い込みを防止するために、十分な長さが必要であると言える。

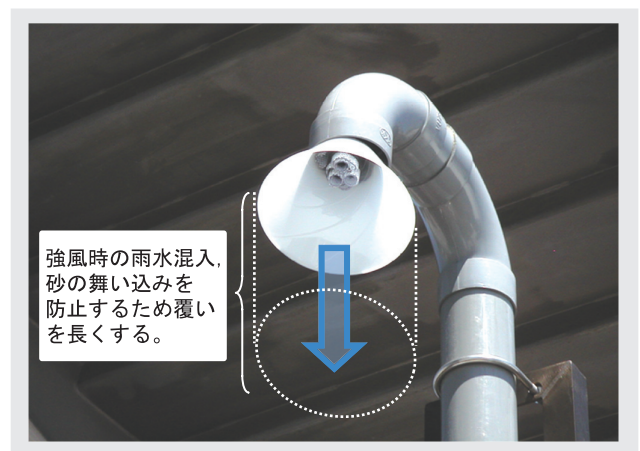


図4 試料大気採取口の覆い

試料導入配管内に試料ダスト堆積

図5は、試料大気採取口からの配管引き回し部に折れ曲がりがあり、試料ダストが堆積し、計測値に異常値が見られた例である。通常値に比べて異常指示を示したことがきっかけで、現場で調査したことにより判明した。当然のことであるが、試料導入配管を引き回して設置する必要がある場合には、折れ曲がりがないように細心の注意が必要である。



図5 測定局舎内の試料導入配管折れ曲がり部の試料ダスト堆積

以上は過去のトラブル事例の一部であるが、分析装置は設置環境の管理や試料性状に応じた注意が重要であることを示している。

このように現場でないと得られない情報が多々あり、現場情報を的確に把握しかつ迅速に開発設計部門へフィードバックすることは、我々メーカーのサービスエンジニアに求められる重要な責務である。

分析計は、物質や物性を定性定量する目的で開発され、現場環境に対応した設計がなされているが、経年劣化によるトラブルの発生は避けられない。そのため計器の予防保全が必要であり、安定した計測を実現しトラブル発生による停止時間を低減するために、定期的なメンテナンスが不可欠である。

HTSでは、アフターサービスのみならず、計器の安定稼働実現のために、保守契約などの推進によりピフォアサービスにも力を入れている。

サービス技術の育成・教育システム

冒頭に述べたようにグローバル化の時代に入り、分析装置も競合他社との競争が激しくなり、安定な計測技術のみならず、ランニングコストの低減や高機能化が求められている。HTSでは、高度化、高機能化する分析装置に対する製品知識とサービス技術向上のために、年間教育計画に基づき、本社や全国拠点サービスステーションにおいて、サービス講習会を開催している(図6)。HTSの京都本社には、通称「テクノプラザ」と呼ばれる講習会専用のトレーニングルームが常設されており、全国サービスステーションよりサービスマンが参加して実機中心の講習会を開催して新製品に対するサービス技術の習得や、既存製品に対するサービス技術向上などに活用している。



図6 “テクノプラザ”サービス講習会光景

環境分野は幅広く、分析機器の原理も多岐にわたり製品の機能も高度化しているため、技術の習得が不可欠である。本社でのサービス講習会だけでなく、図7に示すような通信教育教材を作成して、普段、全国のサービスマンが、事務所でも事前学習して、本社の講習会に参加するなどの工夫を行っている。



図7 通信教材(自習用ビデオ,CD-ROMなど)

更に各地サービスステーションと本社間の連携強化のために、2005年7月から全国サービスステーション23ヶ所と本社とを回線で結ぶテレビ会議システムを開設した(図8)。

テレビ会議回線の開設により、早速、TV会議システムを利用した講習会がスタートするなど、これまで以上に全国のサービスステーションと本社間で情報交換ができるようになった。



図8 テレビ会議(イメージ図)

製品データベース管理

HTSには、お客様からの技術問い合わせ、修理依頼(オンラインコール)、分析機器の点検・定検依頼など、また販売代理店、営業マン等からの問い合わせがある。

HTSでは、通称“データ・ウェアハウス”と呼んでいる顧客データベースを構築している(図9)。データ・ウェアハウスでは、過去の試運転から修理履歴と点検の実績を顧客名や製品型式、製造番号等から検索できる。また個々の製品別、顧客別に修理や点検作業などで使用した部品実績も瞬時に検索でき、お客様への迅速で的確な対応を可能にしている。

The screenshot shows a software window titled "部品使用実績検索" (Part Usage History Search). It contains a table with columns for Part No., Part Name, Model, Quantity, Issue Date, Order No., Order Date, and Completion Date. The table lists various parts used in maintenance and inspection activities.

部品番号	部品名	機種	数量	発注日	発注番号	発注年月	完了日
0102879 001	F0021491400 コック	4S-B2401 P 1.0 (SD7b)	2	0001	00/09/20	04892000	
0102879 001	H0535929001 ノーズ	LC-360	2	0001	00/09/20	04892000	
0102879 001	F00214919000 コック	4S-B2401 P 1.4 (SD7b)	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 001	F002204103000 コック	4S-B2401 P 8 (SD7b)	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 001	F002204356000 コック	DI-2.40 (D2-H080PPM)	2	0001	00/09/20	04892000	
0102879 001	H0535929002 ノーズ	LC-360	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 001	E00121243000 リスソラ	LNE-BP4-22X	GMF	1	0001	00/09/20	04892000
0102879 001	H0535929003 ノーズ	LC-360	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 001	F00217881600 プランペン	DI-5.0 (D2H 022PPM)	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 002	F00217881600 プランペン	MCV-3R-MRFCC24V PPS 7&L	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 002	L8008545 ノーズ	LC-360	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 002	H0535929002 ノーズ	LC-360	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 002	H0535929002 ノーズ	LC-360	1	0001	00/09/20	04892000	
0102879 002	H0535929003 ノーズ	LC-360	1	0001	00/09/20	04892000	
4016170 001	6881228 プランペン	ACD-LC295(SMD) LC-240/A/N	1	0028	00/09/22	28006000	
4016170 001	6880864 PRB-LO2	PLA-KING/2R-LO-24X	1	0028	00/09/22	28006000	
4016170 001	L8010082 プランペン	F4F2F4F7R5-PPA771R/LC-24	1	0028	00/09/22	28006000	
4016170 001	F002204356000 コック	PN11100037 SWAY-ACUT-04	1	0028	00/09/22	28006000	
4016170 001	68811974 プランペン	LC-MFU-DI(GROM-E)/SMD LC	1	0028	00/09/22	28006000	
4016538 004	F002204356000 コック	SLOK 5 (SD7EN?)	1	0023	00/07/04	03264001	
4016538 004	6880864 プランペン	OC00411K	1	0023	00/07/04	03264001	
4016538 004	68426018000 CCDカメラ	カメラ3337 *CODA-13.2337	1	0023	00/07/04	03264001	
4016538 004	H0535929001 ノーズ	PC7	12	0023	00/07/04	03264001	
4016538 004	F00217476000 プランペン	68 00 8 (SD7EN?)	2	0023	00/07/04	03264001	
4016538 004	F00217476000 プランペン	S8 0032.0	1	0023	00/07/04	03264001	
4016538 004	F00217476000 プランペン	12 001 0.0	2	0023	00/07/04	03264001	
4016538 004	F00217476000 プランペン	7.001 0.0	4	0023	00/07/04	03264001	

図9 “データ・ウェアハウス”部品使用実績画面(例)

サービス用製品 (コンバータチェッカ)の開発

窒素酸化物を測定するガス分析装置には、二酸化窒素を一酸化窒素に還元するNO_xコンバータが付いている。トータルNO_x値が正しいかどうかを評価するためには、NO_xコンバータの性能をチェックする必要がある。小型・軽量で持ち運び簡単なコンバータチェッカがあれば、便利であるとのサービス現場からの提案をもとに、HTSで設計し、製品化したのが、図10に示すコンバータチェッカCEC-Proである。



図10 コンバータチェッカ CEC-Pro

おわりに

環境分析機器は、地球環境保全のために重要な役割を担っている。分析機器を維持、メンテナンスするサービス技術は、その重要な分析計の信頼性の維持と向上のために不可欠である。そのサービス業務を担っている我々サービスマンは、常にその使命感を感じて日常業務に励んでいる。

今後もサービス技術の向上に努めると共に、現場サイドの視点でより現場に適応し、信頼性の高い製品(分析計)育成に前向きな提言をしていきたい。



足利 一彦

Kazuhiko Ashikaga

株式会社堀場テクノサービス

企画部技術統括チーム

係長

Selected Article

一般論文

エアロゾルフィルタを通過する大気中の金属成分分析法の開発及び周辺大気の測定

伊藤 正義

エアロゾルフィルタを通過する大気試料の揮発性金属成分及び微小粒子に含まれる金属成分 (Non-filterable metal:NFM) の濃度を測定するため、独自のサンプリング方法 (Mist-UV法) を開発した。Mist-UV法は、フィルタを通過した空気試料と硝酸溶液でミストを石英チャンパ内で生成させ、これに紫外線を照射することで金属成分を酸化金属として硝酸溶液に溶解させるもので、回収した硝酸溶液の金属濃度を定量することで大気中の濃度に換算することができる。この方法を用いて大気中のNFM濃度を測定した結果、マグネシウム、アルミニウム、バリウム、ストロンチウム、銅が検出された。NFMがエアロゾル粒子とは別に、高い濃度で大気中に存在していることを確認した。

はじめに

大気中の金属成分は一般的に、大気中に漂うエアロゾル粒子¹と呼ばれる粒子を構成する、あるいはその粒子に付着する金属を測定することで、その濃度を求めている。エアロゾル粒子は、鉱物・土壌・海水の塩分から発生する数 μm 以上の比較的大きい粒子と、周辺ガスが光酸化プロセス等を経て凝集してできた粒径の小さい二次粒子に分類される。大気中金属の発生源としては、前者が大きな役割を占めていると考えられるため、フィルタや慣性インパクト²等で捕捉したエアロゾル粒子の金属濃度・組成が大気中濃度・組成を反映しているという前提で、大気を含めた地球上の金属元素の挙動・循環が研究されてきた。

1980年代から南極やグリーンランド等の極地雪氷の元素濃度や組成が相次いで報告され、更に金属組成がエアロゾル中の金属組成と大きく異なることが判明した。極地雪氷は人為的な金属汚染を受けていないと考えられるため、自然大気が主な流入経路であるが、大気エアロゾル以外の支配要因が示唆された。

また外洋での大気観測結果から、エアロゾルフィルタでは捕捉できない粒径の小さい粒子 ($0.5 \mu\text{m}$ 以下) から抽出した金属濃度が、それより大きい粒子の濃度に比

べて極めて高いことがわかった。人為的な金属汚染を受けていない極地や外洋の大気金属濃度や組成が、エアロゾル中金属組成と大きく異なるという事実から、フィルタを通過するサブミクロン粒子 ($1 \mu\text{m}$ 以下) の金属が地球上の大気金属をコントロールしていると考えられる。

本研究では、エアロゾルフィルタを通過する金属成分 (Non-filterable metal:NFM) を測定する新しい技術を開発し、周辺大気中の金属濃度を観測し、その季節変動・日変動を求め、発生源を推定した。またエアロゾル金属濃度との比較を行い、サブミクロン粒子の金属あるいは揮発性金属の大気中での存在の重要性を明らかにすることを目的とした。

*1: 気体中に浮遊する微小な液体または固体の粒子をエアロゾル (aerosol) という。エアロゾルは、その生成過程の違いから粉じん (dust) とかフューム (fume)、ミスト (mist)、ばいじん (smokedust) などと呼ばれ、また気象学的には、視程や色の違いなどから、霧 (fog)、もや (mist)、煙霧 (haze)、スモッグ (smog) などと呼ばれることもある (日本エアロゾル学会Webサイトより)。

*2: 粒子の慣性力を利用する方法で、流体の流れを急変させて、粒子を流体から分離する。粒子は流速に対向する捕集板に捕捉される (粉体工学便覧 (日刊工業新聞社) より)。

Mist-UV法の開発

フィルタを通過する大気試料は粒子とガスが混在していると考えられるため、表面を不活性処理した容器等で大気試料を捕集する簡易法、あるいは大気を直接分析装置にかけて定量する方法が有効である。しかし濃度が極めて低いため、分析装置に導入する前に目的成分を濃縮する操作が欠かせない。例えば、ヒ素やセレン等のメチル化合物に代表される揮発性金属成分の分析は、液体窒素等を用いるコールドトラップ(冷媒捕集)法により濃縮し、ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)法により分離して濃度定量しているのが一般的で、報告例も多い。しかし冷媒の取り扱いの難しさ、水蒸気の凝結による捕集管の詰まり、また特定金属の化学種分析にしか適用できないといった問題がある。これとは別に、洗気ピンやインピンジャー等を用いた気液接触法も適用されているが、溶媒での気液接触効率や溶解速度を最適化するには限界があるため、高い効率でNFMを捕集できるとは言い難い。本研究においては、NFMを効率的に捕集する目的で新しいサンプリング方法(Mist-UV法)を考案し、開発した。Mist-UV装置の概略を図1に示す。

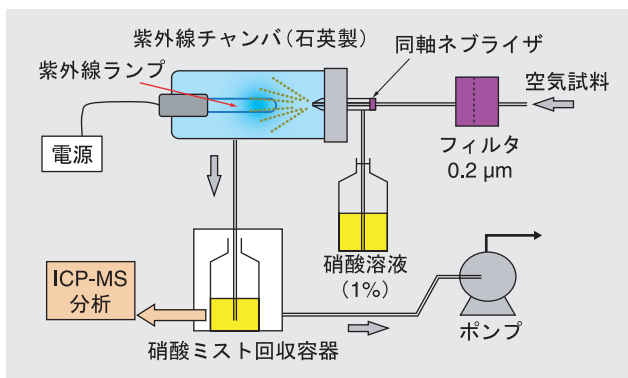


図1 Mist-UV装置

ポンプを動作させることで、フィルタ(テフロン製、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$)を通過した大気試料と1%硝酸溶液が同軸ネブライザに導入され、石英製チャンバ内で硝酸溶液ミストを連続的に発生させる。生成したミストに紫外線を照射することで、NFMを酸化させると同時に硝酸ミストに生成した金属酸化物を溶解させて、NFMを安定した状態で捕集する。回収した硝酸溶液中の金属濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で測定し、その結果とMist-UV装置に通した大気試料の体積と硝酸溶液の体積比から大気中のNFM濃度に換算することができる。また紫外線照射を省いた場合に検出される硝酸溶解性の金属(Metals dissolved in acid: MDA)の濃度は、鉱物・土壌・海塩粒子に由来する酸化金属を反映している。

すなわち、NFMとMDAの濃度差は、紫外線酸化を受けやすい金属成分、例えば還元性あるいは有機態金属であると推定され、その濃度差が大きいほど、鉱物・土壌・海塩粒子以外の発生源に影響されていると推測される。Mist-UV法の利点は、フィルタで捕捉されないNFMの酸化と硝酸溶液への溶解が外的要因による汚染を受けることなく同時にできること、冷媒を使わないため捕集作業が安全かつ容易であること、捕集した硝酸溶液を前処理することなくICP-MS等の分析装置に直接導入できること、金属別にほぼすべての化学種を網羅して検出できることが挙げられる。

この装置を用いて周辺大気中のNFMを測定したところ、主にマグネシウム、アルミニウム、ストロンチウム、バリウム、銅を検出した。これらの検出された金属について、液体窒素を用いたコールドトラップ法と比較することでMist-UV法の捕集効率を調べたところ、コールドトラップ法の70%以上の捕集効率を得られることを確認した。定量下限値はマグネシウム: $0.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アルミニウム・バリウム: $0.05\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、銅: $0.01\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ストロンチウム: $0.005\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

周辺大気の測定結果

季節変動

大気中NFMの観測は、オークランド(Auckland, New Zealand)郊外にて実施した。2000年9月から翌年8月まで、毎月4~7回サンプリングを実施してNFM濃度を測定し、季節変動を求めた。マグネシウム、アルミニウム、ストロンチウム、バリウムの観測結果を図2に示す。

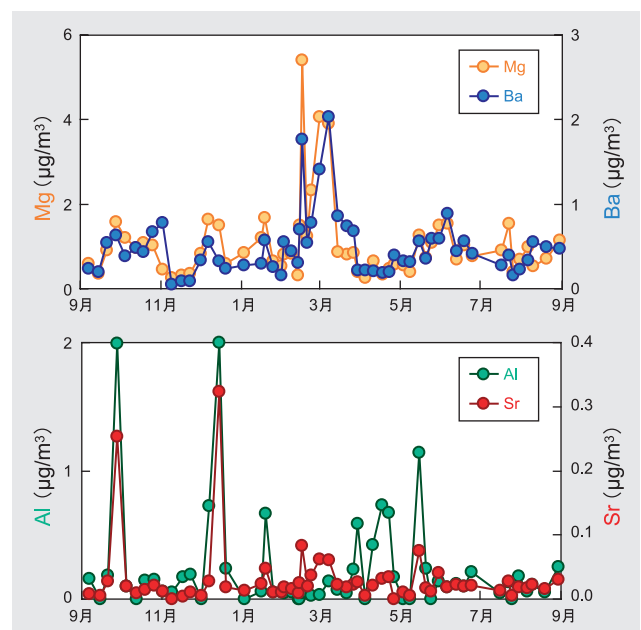


図2 NFM濃度の季節変動

マグネシウムとバリウムは夏季(2~3月)に高い濃度を示し、2つの金属濃度の挙動は高い相関関係を示した。MDA濃度と比較してNFMは約2倍高い濃度を確認したことから、これらのNFMは、気温の上昇に伴う生物活動によって放出された還元性あるいは有機態の金属が高い割合で含まれていると考えられる。それとは対照的に、アルミニウムとストロンチウムは突発的なピークを検出し、アルミニウムは $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ まで達する極めて高い濃度ピークを示した。これらはMDA濃度との差があまり見られなかったことから、フィルタを通過した微小鉱物粒子($<0.2 \mu\text{m}$)が大部分を占めていると思われる。銅の濃度は、NFMとして夏季(1月~2月)に集中して検出されるという極めて特異的なトレンドを示し、翌年の観測でも同じ傾向を確認した。またどのサンプルからもMDAとしての濃度は観測されなかったことから、ほぼすべてのNFMの銅が還元性・有機態で大気中に存在していたと推定される。これまで鉱物・土壌・海水の塩分が大気中の銅の発生源であると議論されていたが、この結果は今まで考えられてきた発生源以外の特定の発生源が存在し、しかもNFM成分として短期間に大気中に放出されたことを裏付けている。春から初夏にかけて、海洋プランクトンの急激な増殖や陸上植物の活発な開花などに代表される生物のブルーム現象が知られているが、今回の銅の観測結果がそれらの生物活動に関連していることも容易に想像される。

PM₁₀との比較

上記の年間観測と同時に、PM₁₀(粒径 $<10 \mu\text{m}$)をハイボリュームサンプラーで捕集して金属成分を分析した。NFMとPM₁₀の分析結果から平均濃度を求め、表1に比較してまとめた。アルミニウムを除いて他の4種の金属は、PM₁₀の濃度に比べてNFM濃度が顕著に高い濃度を示した。Mist-UV法で検出しているNFMの粒径の領域($<0.2 \mu\text{m}$)が、フィルタを使ったPM₁₀観測による検出領域($<10 \mu\text{m}$)より狭いため、NFM濃度はPM₁₀濃度より低くなるのが予想されたが、今回はその予想に反する結果を得た。このことは、フィルタでは捕捉できない金属成分、すなわちサブミクロン粒子の金属あるいはUV酸化を受ける還元性・有機態金属化合物が、揮発成分として非常に高い濃度で大気中に存在していることを示唆する。

表1 NFM濃度とPM₁₀サンプルの金属濃度の比較 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

金属	平均濃度(範囲)	
	NFM($<0.2 \mu\text{m}$) (n=12)	PM ₁₀ ($<10 \mu\text{m}$) (n=10)
マグネシウム	1.1 (0.3 ~ 4.9)	0.4 (0.1 ~ 0.7)
アルミニウム	0.06 (<0.05 ~ 0.65)	0.08 (0.01 ~ 0.17)
銅	0.12 (<0.02 ~ 0.20)	0.006 (<0.003 ~ 0.017)
ストロンチウム	0.020 (0.010 ~ 0.080)	0.003 (0.002 ~ 0.006)
バリウム	0.45 (0.15 ~ 1.7)	<0.03

日変動

年間観測中に、各季節で4~6日間、夜間のサンプリングを同時に実施することで、昼夜でNFMの濃度差がみられるか検討した。マグネシウム、ストロンチウム、バリウムは、夏(2月)と秋(5月)に夜間より日中の濃度が高かった。これらの金属は、日射とそれに伴う気温の上昇により、NFMとして大気への放出が促進されていた可能性がある。これと対照的にアルミニウムは、冬(8月)と春(11月)の夜間に高い濃度が観測されている。観測地域周辺には、暖房に木材等を燃やす暖炉を使用している住宅が多いため、冬季の夜間の大気は煤煙の影響を受けていると考えられ、煤などに付着したアルミニウムがNFMとして検出されたと思われる。鉱物粒子が大気中アルミニウムの発生源と考えられてきたが、木材を燃料とする燃焼ガスや煤煙も発生源になっていることは、地球化学的見地だけでなく人体への健康被害を議論する上でも興味深い。

NFM発生源の推定

上記の観測結果から、NFMに関して以下の事実が判明した。

マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、銅は日射や気温の上昇が大気への放出を促進する特定の発生源があり、それらは高い割合でUV酸化を受けやすい還元性・有機態の金属を含む。

アルミニウム・ストロンチウムは、微小粒子の酸化金属として検出されている可能性が高い。

観測地周辺の状況からNFM発生源として海塩粒子、自動車排気ガス、土壌が考えられた。海塩粒子は海水のしぶきや気泡の破裂によって生成し、アルカリ金属・アルカリ土類金属を高濃度で含むため、NFMの主要発生源である可能性があった。しかし海水を通した空気試料のNFM濃度を測定しても、大気中濃度を説明できるほど高い値は検出されなかった。また海塩粒子生成過程からNFMとして検出される微小粒子が発生しているとは考えにくく、組成比も海水中の溶存組成とは大きく異なるため、NFMの直接の原因ではないと判断した。

年間を通じた燃焼ガスの最大発生源として自動車の排気ガスが挙げられ、市販乗用車(ガソリン・ディーゼル)の排気ガス採取してNFMを分析した。結果を図3に示す。

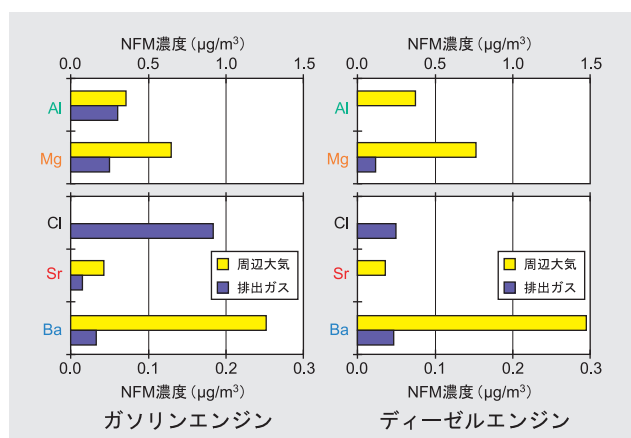


図3 自動車エンジン排ガス中のNFM濃度

予想に反して、エンジンの排気ガスからは周辺大気で検出された濃度より低い濃度のNFMが検出された。エンジン内部での燃焼過程でNFMが酸化され、フィルタに捕捉される比較的大きい煤などの粒子に吸着されたものと推測した。とりわけ興味深いのは、大気中にNFMとして検出されなかったクロムが、ガソリンエンジンの排気ガスから高い濃度で検出されたことである。クロム発生の原因やメカニズムは解明できていない。土壌もNFMの自然発生源として注目し、土壌ガスに含まれるNFM濃度を測定したところ、周辺大気より明らかに高い濃度が検出された。特に湿った状態の土壌からは周辺大気の2~4倍高い濃度のマグネシウムとバリウムが検出され、大気中NFMの主要な自然発生源である可能性が高い。土壌中の微生物が水分によって活動を促進し、その代謝ガスがNFMとして大気中に拡散していることが考えられる。また乾燥した土壌中の空気からは、アルミニウムとストロンチウムが周辺空気より約10倍高い濃度で検出された。物理的な要因で空气中に巻き上がった微小土壌粒子が、これらの金属のNFM発生源であると考えられる。

おわりに

本研究で、NFMが粒子状金属と同程度またはそれ以上に高い濃度で大気中に存在していることを確認した。NFMが地球上どこでも高い濃度で検出されるならば、これまでの測定方法では金属濃度を過小評価している可能性があり、大気中の金属の定量方法を見直し、更なるその存在状態を議論する必要があるだろう。このように、地球規模の金属循環を考慮する際には大気中のNFMの存在は無視することができないことは明らかである。またNFMは、大気中で光化学反応等を経て粒子状金属の前駆体になると考えられ、大気エアロゾルとその粒径分布にも深く関わっている可能性もある。Mist-UV法を改良することで、クリーンルームの空気質(ケミカル汚染物質・分子状汚染物質)の評価や作業環境における有害金属成分の測定手法など、幅広い応用ができるものと期待する。

参考文献

- [1] Masayoshi Ito and David Shooter, Detection and determination of volatile metal compounds in the atmosphere by a Mist-UV sampling system, *Atmospheric Environment*, **36**, 1499-1508(2002).
- [2] Masayoshi Ito and David Shooter, Seasonal variations in the atmospheric concentration of non-filterable metals (NFM) and possible emission sources, *Atmospheric Environment*, **38**, 899-907(2004).
- [3] Masayoshi Ito, Non-filterable metals (NFM) in the atmosphere, *Ph.D. Thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand*, (2004).



伊藤 正義
Masayoshi Ito
水質計測開発部
Waterチーム
Ph.D.

Selected Article

一般論文

大気エアロゾル個別粒子の化学成分のリアルタイム計測技術とその応用

藪下 彰啓

大気中に浮遊しているエアロゾル粒子は、健康へ悪影響を及ぼし、地球の温暖化・冷却化にも関与し、また不均一反応を起こして大気環境に大きな影響を与えていると考えられているため、粒子の粒径分布計測や化学成分分析への要求が高まっている。オフラインでの計測ではエアロゾル粒子サンプルの輸送中や保存中に化学変化が起きる可能性があるため、リアルタイムでの計測が望まれている。HORIBAは名古屋大学などと共同で科学技術振興機構（JST）からの委託を受けてエアロゾルの化学成分のリアルタイム分析装置の開発を開始している。近年、質量分析法を利用した大気エアロゾル個別粒子の化学成分のリアルタイム計測技術は研究段階から応用へと進んでおり、大気エアロゾルのフィールド計測、ディーゼルエンジン排ガス計測、たばこ煙計測などに利用され始めている。

はじめに

科学技術振興機構（JST）の先端計測分析技術・機器開発事業のプロジェクトとして、HORIBAは名古屋大学などと共同で、「光イオン化質量分析法による微粒子・微量成分計測」を課題とする受託研究開発を平成16年10月から平成22年3月までの期間の予定で開始している。サイズごとに微小粒子の化学成分を測定するレーザイオン化微粒子質量分析器、及び揮発性有機化合物を高感度検出する可搬型高感度光イオン化質量分析器を開発する。この開発により、健康への悪影響が懸念されるディーゼル排ガス粒子などの大気中の微小粒子の分析が可能となり、大気環境問題やリスク低減へ貢献することができる。本稿では、レーザイオン化微粒子質量分析器に関連した大気エアロゾルのリアルタイム計測分析技術とその応用例に関する世界的な研究状況について紹介する。

大気エアロゾルの環境への影響

環境大気中に液体並びに固体の状態では浮遊している粒子を、大気エアロゾルと呼ぶ。大気浮遊粒子状物質という言葉もほぼ同義で用いられている。大気中で最も発生量の多いエアロゾルは、風などによって巻き上げられた土壌粒子（鉱物エアロゾル）と、海面で生じる気泡が破裂して生成する海塩粒子である。またエアロゾルは、産業活動による塵、化石燃料などからの元素状炭素並びにバイオマス燃焼などからの有機炭素など、人間

活動によっても大気中に供給されている^[1]。

エアロゾルの健康への影響に関して1990年代に疫学的な調査がなされ、呼吸器系の疾患や死亡率が直径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質（PM_{2.5}）の量と強い相関があると報告された^[2]。大きな粒子より小さな粒子の方が気管を通過しやすく、肺胞など気道より奥に付着するからである。1997年米国EPAは、多くの疫学調査に従い粒子状物質に関する全国大気質基準を改正し、PM_{2.5}に関する新たな基準を設定した。2004年には“Particulate Matter Research Program: Five Years of Progress”と題する報告書を公表し、この中でPM_{2.5}の暴露が呼吸器系疾患、心肺の疾患、早死の増加と関連があると報告している^[3]。エアロゾルは、大気中のガス成分と不均一反応を起こし、酸性雨の生成などの大気環境に大きな影響を与えることが知られている^[4]。化学物質の大気からの除去機構はOHラジカルとの気相酸化反応であるが、気相におけるOHラジカルとの酸化反応が遅いSO₂は水滴などの大気エアロゾル中に取り込まれることで大気中から除去される。こうして水滴中に溶け込んだSO₂はHSO₃⁻やSO₃⁻となり、しだいにオゾン等によって酸化されて水滴中で硫酸に変換される。NO₂の硝酸への変換も大気エアロゾルが関与している。その他、成層圏オゾンの減少も成層圏エアロゾルにおける不均一反応と関わりが深い^[5]。このため、近年大気エアロゾルの特性や化学成分の解明に多くの注目が集まっている。

エアロゾルのリアルタイム計測分析法

大気エアロゾルを分析する方法は、フィルタ等にエアロゾルを集めた後に分析するオフライン分析法と、その場で実時間計測するリアルタイム分析法に分けられる。オフライン分析法の利点は、例えば顕微鏡を用いることで大気エアロゾルの化学的不均質性や形態に関する情報が得られる。しかし他方 ①サンプリング中や保存中や輸送中にエアロゾルの一部が揮発してしまう ②相対湿度や温度の変化が気相と固相の割合に影響を及ぼす ③ガスがフィルタに吸着してしまう、もしくはフィルタと反応してしまう ④サンプル中の別の成分と反応してしまう ⑤分析に費用と時間がかかるなどの欠点がある。このため、個々のエアロゾル粒子の化学成分をリアルタイムで分析できる質量分析法を利用した装置の開発が盛んに行われている。その一つが個別粒子質量分析器である。

リアルタイム個別粒子質量分析器の構成は、大きく分けて4つの部分から成っている。①エアロゾルを導入する部分 ②エアロゾル粒子のサイズを測定する部分 ③エアロゾル粒子を気化させイオン化する部分 ④生成したイオンを検出する質量分析部である。これら4つの構成部分各々に対してさまざまな方法があり、測定対象によってそれらの組み合わせを変えることで数多くの装置が開発される。これらのリアルタイム個別粒子質量分析器はSuess and Prather^[6]、明星・小野^[7]、桜井・高見^[8]、松見・高橋^[9]らによる総説があるので参考にされたい。これらの装置のうち、Worsnopらが開発したAerodyne Research社AMS(Aerosol Mass Spectrometer)^[10]とカリフォルニア大学Pratherらが開発したATOFMS(Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer)^[11]は市販され、大気エアロゾルの粒径別化学成分分析に利用されている。Worsnopらが開発した装置の模式図を図1^[10]に示す。粒子がチョップのスリットを通過した時刻を飛行開始時間とし、イオンが検出された時刻までを粒子の飛行時間としている。粒子の飛行時間は粒子サイズに換算される。スリットを通過した粒子は約600℃に加熱された蒸発器表面に衝突して気化し、電子衝撃法によりイオン化し4重極質量分析器により分析される。測定可能な粒子サイズは50 nm - 2.5 μmである。

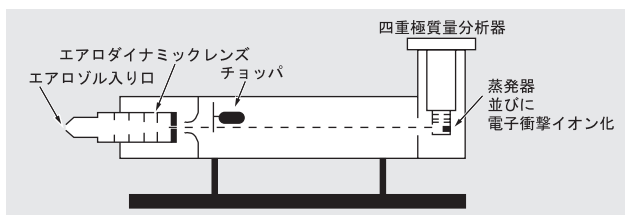


図1 Aerodyne Research社で市販されているエアロゾル質量分析計の模式図^[10]

図2^[11]に Pratherらが開発した装置の模式図を示す。2つの連続光をエアロゾルが通過する際に散乱した光の時間差を測定することで、エアロゾルの飛行速度が求められ、飛行速度はエアロゾルの粒子サイズに換算される。粒子サイズ測定部を通過した粒子は、化学成分分析部でレーザーによりアブレーションイオン化^{*}され、対向した2つのリフレクトロン型の飛行時間質量分析器により、正・負両イオンが同時に測定される。測定可能な粒子サイズは100 nm - 3 μmである。

*1: 強いレーザー光を固体に照射した時に、急激な発熱と光化学反応の両方が起きて成分が爆発的に気化し、原子、分子またはイオンが放出される現象。

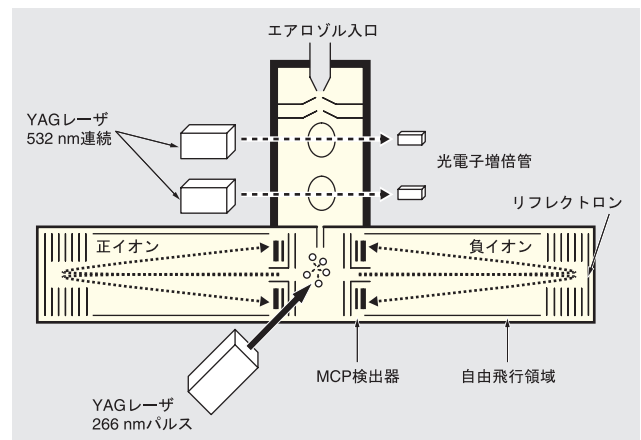


図2 TSI社で市販されているエアロゾル質量分析計の模式図^[11]

国内では、唯一名古屋大学のグループによりレーザーを用いたエアロゾル質量分析装置が開発されている。装置の模式図を図3^[9]に示す。真空中に導入されたエアロゾルは、YAGレーザー光を通過する際に生じる散乱光によって検出される。この散乱光強度は、粒子サイズの情報にもなる。検出されたエアロゾルは、エキシマレーザーによってアブレーションイオン化され、飛行時間質量分析される。測定可能な粒子サイズは、現在のところ300 nm - 3 μmである。

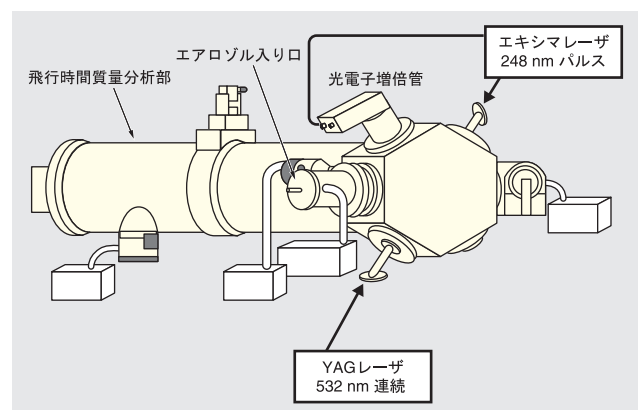


図3 名古屋大学で開発されたレーザーイオン化個別粒子質量分析計の模式図^[9]

名古屋大学で開発された装置を用いて、つくば市で測定された代表的なマイナスイオンの質量スペクトルを図4(a)(d)^[12]に示す。図4(a)は、黄砂の標準サンプルのマイナスイオンの質量スペクトルである。図4(b)には、図4(a)には存在しない NO_2^- 及び HSO_4^- のピークがある。黄砂粒子が、中国から日本へ飛来して途中で硝酸塩や硫酸塩が粒子に付着していることがわかる。図4(c)は、Cl⁻の成分を多く含んだ粒子で海塩粒子と考えられる。図4(d)は、一連の C_n^- のピークを示しており、有機エアロゾル粒子もしくは元素状炭素粒子であると考えられる。このように、海塩粒子とカーボン粒子とを分離することが可能である。つまり、質量スペクトルの特徴的なパターンにより粒子を分類することができる^[12]。

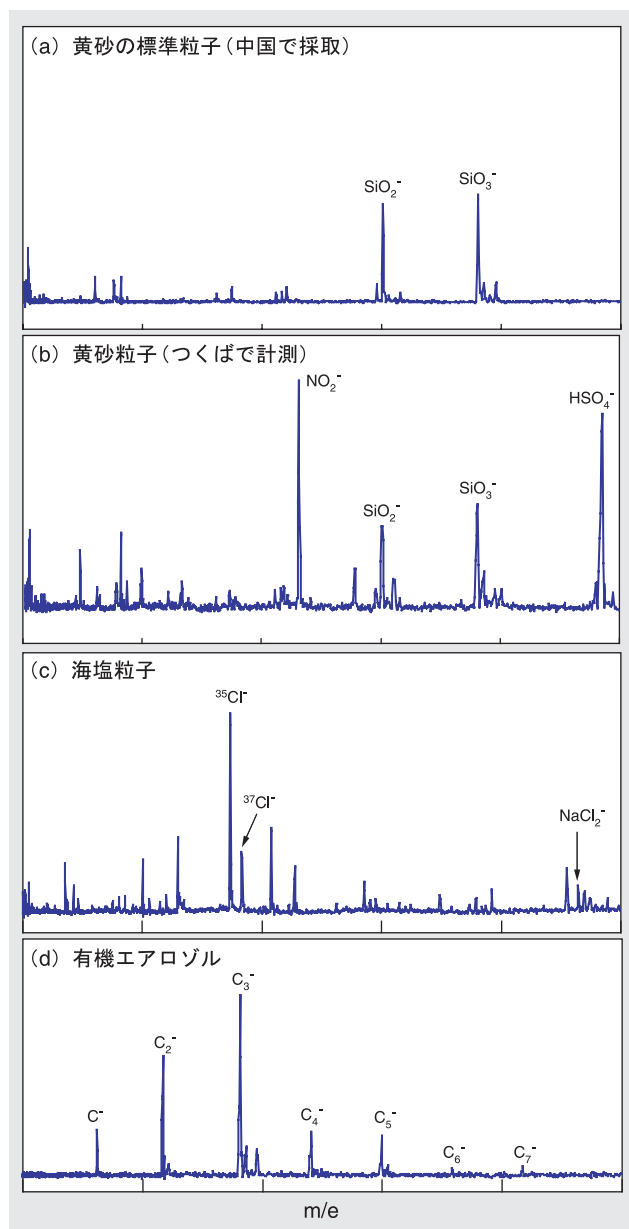


図4 つくば市において名古屋大学で開発された装置を用いて測定された代表的な大気エアロゾルの質量スペクトルの例^[12]

リアルタイム個別粒子質量分析器の応用

個別粒子質量分析器が開発された主な目的は、大気エアロゾルの粒子サイズと化学成分について知ること、それらが大気化学や健康に及ぼす影響について理解を深めることである。

個別粒子質量分析器の主な利点は、粒子サイズと化学成分を基に個々の粒子を分類できることである。このため発生源の特定や輸送経路の解明などに利用できる^[13,14]。BeinらはPittsburghにおいて、306日間にわたって粒子サイズが30 nm - 1100 nmの約236,000個の大気エアロゾルの正・負両イオンを質量分析し、正イオンスペクトルを基に20種類の粒子に分類している^[14]。本装置は、有機物質だけでなく金属等の無機物質も測定できる。最も主要なエアロゾルの成分は炭素性硝酸アンモニウムで、全体の約54%を占めている。これらの炭素は、エンジン排ガスやバイオマス燃焼や二次有機エアロゾル生成反応によって供給されていると考えられる。有機成分の他に Na^+ , K^+ , Fe^+ , Pb^+ , Ga^+ , Zn^+ 等の金属も測定されている。これらを含むエアロゾルのサイズは75 nm - 300 nmで風向きにより特徴的なスペクトルを示している。それゆえこれらのデータは高温燃焼炉、製鉄工場、海塩粒子等の発生源を推測するのに有効である。

ディーゼルエンジン排出粒子の粒径はKittelsonらが見すように、 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径のものが多くPM2.5の主要な発生源と見なされている^[15]。ディーゼル排ガス中粒子は主に、スス、硫酸のような半揮発性物質並びに有機物質で構成されている。Ford社のScheerらは、Aerodyne Research社AMSを用いてディーゼル排ガスの粒径別化学成分分析を行った^[16]。AMSの蒸発器温度を 500°C に設定すると、この温度でススは揮発しないので検出されない。ディーゼル車のスピードと負荷を増加させるに従って、半揮発性物質の量が増加する。有機物質の量も少しずつ増加したが、硫酸塩のように急激には増加しなかった。有機物質と硫酸塩の生成量は、粒子サイズの関数としてプロットするととてもよく形が似ているので、粒子を球形と仮定すると、有機物質と硫酸塩の核生成と累積が同じタイムスケールで起こっていると考えられる。

たばこ煙は、発ガン性物質である多環芳香族化合物等を含んでいるため健康影響が懸念されている。Philip Morris社のYadavらは、TSI社ATOFMSを用いてたばこ煙の粒径分布計測や化学成分分析を行った^[17]。正イオンとして、多環芳香族がフラグメンテーション^[2]した分子量の小さいスペクトルが測定された。

またNa⁺やK⁺のような無機物質も測定されている。負イオンはCN⁻が主要な成分であり、その他NO⁻、NO₂⁻、NO₃⁻等が検出された。CN⁻が多数存在していることから、たばこ煙中にはHCNが存在していると考えられる。またフレッシュな煙と比べて24時間保管した後に測定した煙では、NO₃⁻の信号強度がかなり増加した。これはNOが酸化されてNO₂になった後にCH₃OHと反応して、CH₃NOとHNO₃になったからと考えられている。

*2: 分子またはイオンが1つまたは複数の結合開裂により、それより小さい質量の原子、分子またはイオンを生成する反応。

工業燃焼プロセスなどから排出されるスス粒子も、多環芳香族化合物を吸着している。これらの排出量を低減するためには、有害化学物質の生成のみならずスス粒子の生成プロセスについても理解を深める必要がある。そのためZimmermanらは、燃焼炉から排出されるスス粒子からの多環芳香族の計測を行った^[18]。スス生成メカニズムは、少なくとも2つに分類できると報告している。それは、多環芳香族を多量に含むものと少量しか含まないものである。Smithらは、リアルタイム個別粒子質量分析器をオレイン酸エアロゾル粒子とオゾンの不均一反応速度論の研究に応用している^[19]。オゾン暴露量の関数としてサイズ選別された粒子中のオレイン酸の減少量を測定することで、オレイン酸エアロゾル粒子に対するオゾンの反応吸着係数を求めている。

おわりに

リアルタイム個別粒子質量分析器は、強い研究・社会的ニーズからここ数年で急速に発展してきている。本稿では、リアルタイム個別粒子質量分析器が環境や健康の分野での研究に有用であることを示している。しかし定量性の問題、装置の簡便性など解決しなければならない課題がまだ残っている。今後も計測技術、データ解析法、デザイン、操作性などの更なる研究開発が期待されている。

参考文献

- [1] J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, K. Maskell (eds.), IPCC'95, Climate Change 1995, The Science of Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [2] C. A. Pope, M. J. Thun, M. M. Namboodiri, D. W. Dockery, J. S. Evans, F. E. Speizer, C. W. Heath, Am. J. Respir. Crit. Care Med., **151**, 669 (1995).
- [3] A. J. Ghio, J. Aerosol Med., **17**, 157 (2004).
- [4] 秋元肇, 河村公隆, 中澤高, 鷲田伸明 編, 対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター, 東京, (2002).
- [5] 三崎方郎, 微粒子が気候を変える 大気環境へのもう一つの視点, 中央公論社, 東京, (1992).
- [6] D. T. Suess and K. A. Prather, Chem. Rev., **99**, 3007 (1999).
- [7] 明星敏彦, 小野真理子, エアロゾル研究, **19**, 10 (2004).
- [8] 桜井博, 高見昭憲, エアロゾル研究, **19**, 14 (2004).
- [9] 松見豊, 高橋けんし, 気象研究ノート「先端質量分析技術による反応性大気化学組成の測定」, in press.
- [10] J. L. Jimenez, J. T. Jayne, Q. Shi, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, I. Yourshaw, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, X. Zhang, K. A. Smith, J. Morris, P. Davidovits, J. Geophys. Res., **108**(D7), 8425, doi:10.1029/2001JD001213 (2003).
- [11] E. Gard, J. E. Mayer, Morrical, T. Dienes, D. P. Fergenson, K. A. Prather, Anal. Chem., **69**, 4083 (1997).
- [12] 松見豊, 光イオン化質量分析法による微粒子・微量成分計測, 原子・分子レベルの材料創製とキャラクタリゼーション - 「ナノレベルで制御した材料創製と先端計測技術」 - 資料集, (2005).
- [13] D. M. Murphy, D. S. Thomson, M. J. Mahoney, Science, **282**, 1664 (1998).
- [14] K. J. Bein, Y. Zhao, A. S. Wexler, M. V. Johnston, J. Geophys. Res., **110**, D07S05, doi:10.1029/2004JD004708 (2005).
- [15] D. B. Kittelson, J. Aerosol Sci., **29**, 575 (1998).
- [16] V. Scheer, U. Kirchner, R. Casati, R. Vogt, B. Wehner, S. Philippin, A. Wiedensohler, N. Hock, J. Schneider, S. Weimer, S. Borrmann, SAE Paper 2005-01-0197 (2005).
- [17] R. Yadav, K. Saoud, F. Rasouli, M. Hajaligol R. Fenner, J. Anal. Appl. Pyrolysis, **72**, 17 (2004).
- [18] R. Zimmermann, T. Ferge, M. Galli, R. Karlsson, Rapid Commun. Mass Spectrom., **17**, 851 (2003).
- [19] G. D. Smith, E. Woods, C. L. DeForest, T. Baer, R. E. Miller, J. Phys. Chem. A, **106**, 8085 (2002).



藪下 彰啓

Akihiro Yabushita

環境・プロセスシステム統括部
ガス計測開発部
Process チーム
博士 (工学)

Selected Article

一般論文

超臨界水技術によるリグノセルロースからのエタノール生産プロセス

江原 克信, 坂 志朗

リグノセルロースは、超臨界水 (>374 °C >22.1 MPa) 中で分解され、水可溶部、沈殿物、メタノール可溶部、及び超臨界水不溶残渣へ分離された。水可溶部には、炭水化物 (セルロース、ヘミセルロース) 由来の加水分解物、脱水化物、断片化物及び有機酸類が含まれていた。沈殿物は、通常の水には不可溶であるが超臨界水に可溶性多糖であった。一方、メタノール可溶部は、エーテル結合が優先して開裂することで得られる縮合型のリグニン由来物質で構成されていた。これらの結果から、超臨界水処理はエタノール生産システムの前処理として適切であると考えられた。

はじめに

現在、大量のエネルギー、有機化学物質及び合成高分子は、石油に代表される化石資源から得られている。しかしながら、化石資源は枯渇する資源であり、かつその燃焼によって環境中の二酸化炭素濃度を高めてしまう。一方、リグノセルロース¹⁾を始めとするバイオマス資源は豊富に存在し、かつカーボンニュートラルであるため環境の二酸化炭素増加に寄与しない。従って、化石資源をバイオマス資源で代用することは、地球温暖化を抑制するために実現されるべきであり、特に食料と競合しないリグノセルロースの利用は重要である。

バイオマスの効率的な利用を実現するために、熱分解¹⁾や酸加水分解などの化学変換について検討が続けられている。また、セルロース資源を糖化した後に得られる糖類を発酵させエタノールを得る検討もなされている。炭水化物を糖化する変換手法として酸加水分解法²⁾及び酵素糖化³⁾があるが、前者には酸による反応器の腐食、後者には酵素の生産にコストがかかる⁴⁾という欠点がある。一方、近年これらとは異なる超臨界水 (>374 °C, >22.1 MPa) を利用した変換技術も注目されている。

超臨界水は、常温常圧⁵⁻⁷⁾の水とは異なる特性を有している。超臨界水のイオン積 (K_w) は、常温常圧の水より3~4桁も大きくすることができるため、酸やアルカリを添加することなく加水分解の反応場を実現できる。更に、常温常圧の水の誘電率は約80であるが、超臨界水

の誘電率は10~20に低下し、疎水性の物質も可溶化することができる。

以上の背景のもと、本稿では超臨界水技術によるリグノセルロースの変換挙動に関する筆者らの研究成果を中心に概説した。また得られた結果から、超臨界水技術によるリグノセルロースからのエタノール生産プロセスについて考察した。

*1: 構造的な多糖のセルロース及びヘミセルロース、芳香族化合物の重合体のリグニンから構成されるバイオマスの一種で、樹木などの植物に代表される。

*2: 水中の H^+ イオンと OH^- イオンのモル濃度の積 $[H^+][OH^-] = K_w$ 。

超臨界水処理

リグノセルロース資源としてスギ (*Cryptomeria japonica*)、ブナ (*Fagus crenata*)、微結晶セルロース及び摩砕リグニンをを用いた。これらをバッチ型及び流通型超臨界水装置 (図1) で処理した。流通型装置では、400 °C 及び40 MPaまでの超臨界水処理が可能である。また、予熱器で調製された超臨界水とスラリー状のリグノセルロースを反応管 (1.9 cm) で混合させ、更に反応管の出口では冷却水を直接反応流体へ混合させるため、昇温と冷却がごく短時間で可能である。従って、0.1秒単位のごく短時間の反応時間を制御することが可能である。なお、処理条件は各図表に記載されており、処理装置の詳細は既報⁸⁾を参照されたい。

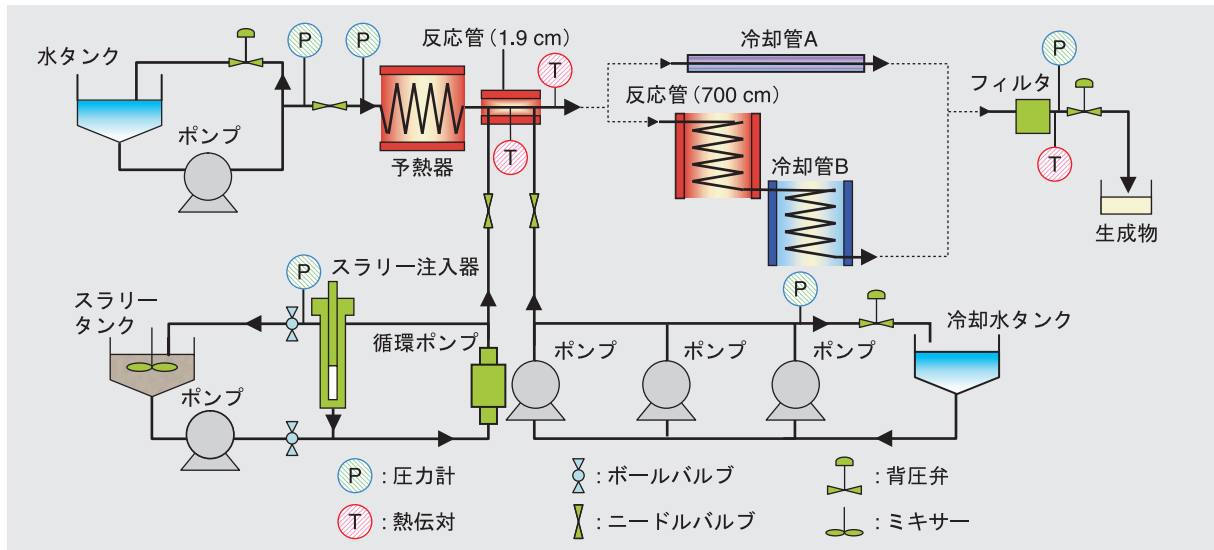


図1 流通型超臨界水処理装置の概略図

図2に、リグノセルロースを超臨界水もしくは亜臨界水^{*3}処理して得られる生成物の分離図を示す。処理試料は、水可溶部、沈殿物、メタノール可溶部及びメタノール不溶残渣^{9,10}へ分離される。セルロースを超臨界水中で適切に処理した場合には、メタノール可溶部及びメタノール不溶残渣は得られなかった。一方、摩砕リグニン(MWL)のようなリグニン試料は、主にメタノール可溶部及びメタノール不溶残渣として回収された。従って、

前者の2画分及び後者の2画分は、それぞれ炭水化物(セルロース及びヘミセルロース)由来物及びリグニン由来物で構成されていると考えられる^[11]。なお適切な処理条件においては、メタノール不溶残渣の生成は無視できるほどであった。

*3: 明確に定義されていないが、超臨界水よりも低温低圧の加圧熱水をいう。

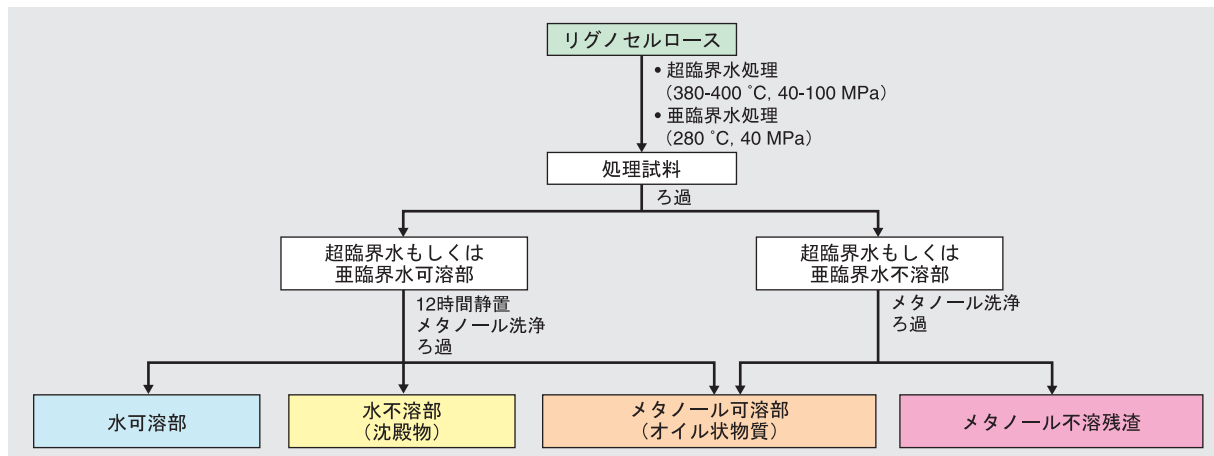


図2 リグノセルロースを超臨界水もしくは亜臨界水処理して得られる生成物の分離図

セルロースとヘミセルロースの分解 水可溶部

セルロースは超臨界水、亜臨界水及び両者を組み合わせた処理により水可溶部へと分解された^[11,12]。水可溶部には加水分解物としてセロオリゴ糖、グルコース及びフルクトースが含まれていた。また、単糖の脱水化物であるレボグルコサン、5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)及びフルフラール、更には断片化物であるメチルグリオキサール、グリコールアルデヒド、ジヒドロキ

シアセトン及びエリスロースも存在していた^[10]。これらの化合物に加えて、ピルビン酸、乳酸、グリコール酸及び酢酸もキャピラリー電気泳動により同定された^[13,14]。オリゴ糖の分析はMALDI-TOFMS⁴によって行われた。その結果、水可溶部にはセロドデカオース(重合度; DP=12)までのセロオリゴ糖が含まれており、超臨界水処理を施した場合は一部の還元性末端が、レボグルコサン、エリスロース及びグリコールアルデヒド^[10]に分解していることが確認された。

また、スギ及びブナを処理して得られる水可溶部には、ヘミセルロース由来(グルコマンナンからのグルコース及びマンノース、及びキシランからのキシロース)の加水分解物が含まれていた。

- *4: MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization:マトリックス支援レーザー脱離イオン化)法とTOFMS(Time of Flight Mass Spectrometry:飛行時間型質量分析法)を組み合わせた分析法。
- *5: 重合度(Degree of Polymerization)は、重合体分子を構成する繰り返し単位の数。

沈殿物

セルロースを超臨界水処理した時に得られる沈殿物については、いくつかの研究グループによって報告されている^[15,16]。しかし、それらの分子量分布は不明であった。従って、沈殿物をフェニルイソシアネートによって誘導体化した後に、GPC分析⁶⁾を行った。その結果、沈殿部物のDPIは、13~100であることが明らかとなった^[10]。一方、一旦乾燥した沈殿物のX線回折図は、セルロース型を示した。セルロース型は、セルロース型が一旦溶解された後に再生されることで得られる。従って、沈殿物は、常温常圧の水には不溶であるが超臨界水に

は可溶性多糖であると考えられる^[10]。

*6: ゲル浸透クロマトグラフ分析(Gel Permeation Chromatograph)。

セルロースの分解反応

表1に、セルロースを超臨界水、亜臨界水及び両者を組み合わせて処理して得られる生成物の収率を示す。0.12秒の超臨界水処理(380 °C及び40 MPa)では、沈殿物、オリゴ糖、グルコース及びフルクトースを含む加水分解物の総収率が75.6%に達した。しかし、処理時間が延長されると加水分解物の収率は減少し、脱水化物、断片化物、及びその他物質の収率が増加した(表1の番号1-3)。従って、エタノール生産の原料となりうる加水分解物を高収率で得るためには、0.1秒単位の反応時間を制御する必要がある。更に、380 °C、25 MPa(表1の番号4, 5)及び400 °C、40 MPa(表1の番号6-8)の超臨界水処理においても同様の結果が得られた。これらの結果から、セルロースは超臨界水中で加水分解、脱水及び断片化反応によって分解されることが明らかとなった^[10]。

表 1 セルロースを超臨界水、亜臨界水及び両者を組み合わせて処理して得られる生成物の収率

処理 番号	時間 (秒)	収率 (%)						文献 番号
		超臨界水可溶部				沈殿物 (加水分解物)	超臨界水 不溶部	
		水可溶部	脱水化物	断片化物	その他*			
a) 超臨界水 (380 °C, 40 MPa)								10
1	0.12	44.4	0.3	4.0	20.1	31.2	0.0	
2	0.24	49.4	4.3	12.2	22.0	12.1	0.0	
3	0.48	26.4	11.0	25.6	37.0	0.0	0.0	10
b) 超臨界水 (380 °C, 25 MPa)								
4	0.24	50.5	4.9	13.3	18.1	13.2	0.0	
5	0.48	28.8	8.0	20.1	43.1	0.0	0.0	20
c) 超臨界水 (400 °C, 40 MPa)								
6	0.10	30.7	0.7	4.8	5.0	49.0	9.8	
7	0.20	41.8	2.0	11.2	3.3	41.7	0.0	
8	0.30	46.7	2.2	12.3	32.7	6.1	0.0	20
d) 亜臨界水 (280 °C, 40 MPa)								
9	120	14.7	2.4	0.6	31.8	0.0	50.5	
10	180	19.5	5.1	1.9	32.2	0.0	41.3	
11	240	22.7	14.7	3.9	41.4	0.0	17.3	20
e) 複合処理** (400 °C, 40 MPa, 0.1秒, その後 280 °C, 40 MPa, 15-45秒)								
12	0.1+15	51.2	1.6	4.9	24.2	18.1	0.0	
13	0.1+30	66.8	1.7	5.8	14.5	11.1	0.0	
14	0.1+45	52.1	10.7	9.7	27.5	0.0	0.0	

* その他の物質は同定された物質の総収率を総量から差し引いた値。

** 超臨界水処理の後に15秒、30秒及び45秒の亜臨界水処理を後続した。

亜臨界水処理における(表1の番号9-11)加水分解物の収率は、超臨界水処理の場合より低かった^[17]。従って、加水分解物を得るには、亜臨界水処理よりも超臨界水処理の方が適していると考えられた。これは、超臨界水中では水素結合が開裂するため^[18]、セルロースの結晶の構造に“ゆるみ”が生じ、セルロース分子の外部だけでなく内部からも分解が進行するためと推察される^[19]。また、亜臨界水処理における断片化物の収率は、超臨界水処理よりも低かったことから、超臨界水と亜臨界水ではセルロースの分解機構が異なると推察された。そ

こで、超臨界水及び亜臨界水間のセルロース分解の比較研究を行ったところ、図3に示したような違いが明らかになった。すなわち、超臨界水処理の場合には、グリコシド結合の内部から分解が進むがオリゴ糖の還元性末端の断片化が起こってしまう。また、断片化反応が脱水化反応より起こりやすい。一方、亜臨界水処理の場合には、グリコシド結合の開裂は超臨界水処理の場合よりもセルロース分子の外部から進行し、オリゴ糖の還元性末端は安定である。また、脱水化反応のほうが断片化反応よりも起こりやすい。

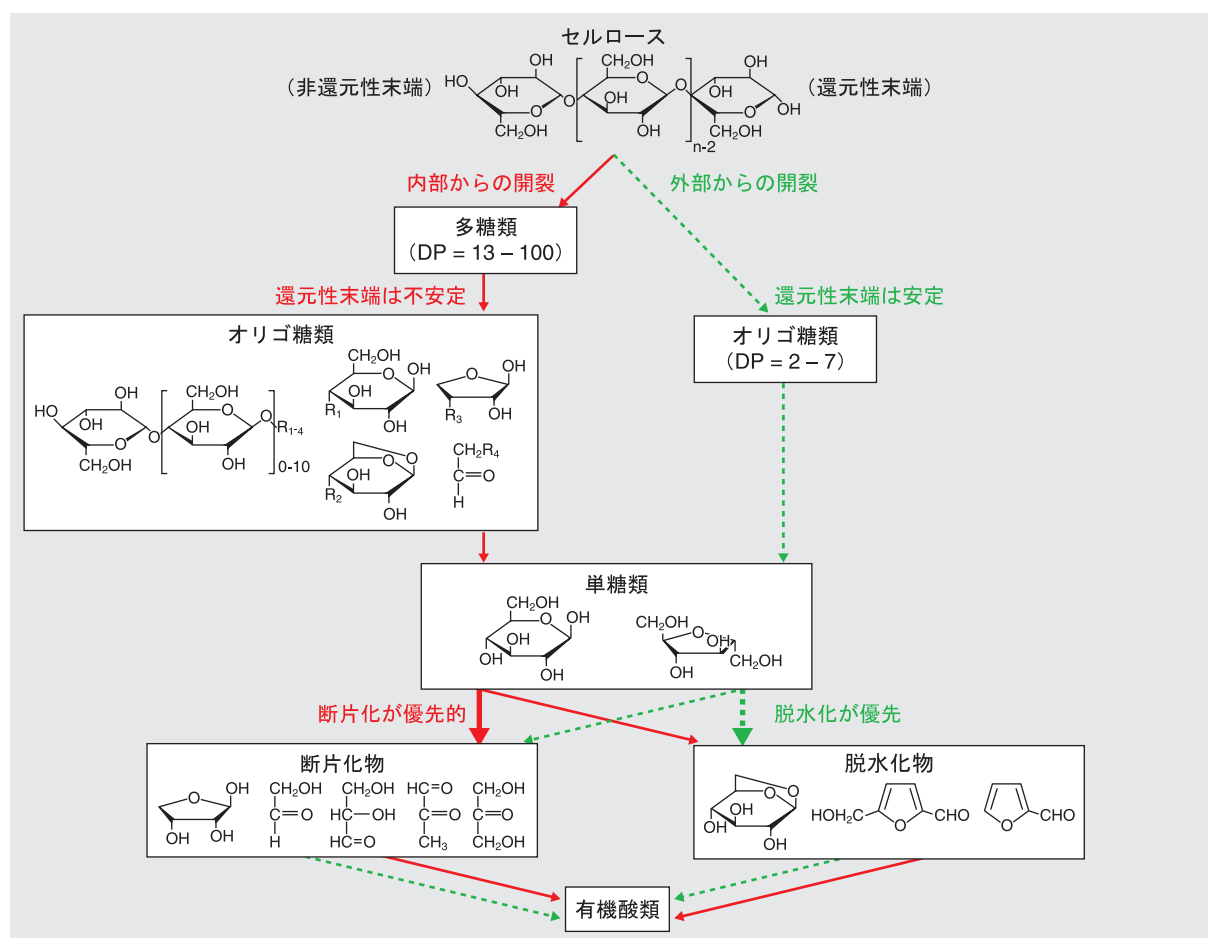


図3 超臨界水と亜臨界水中におけるセルロース分解挙動の違い

* 実線及び点線はそれぞれ超臨界水及び亜臨界水中での分解経路を示す。

これらの知見をもとに、0.1秒の超臨界水処理の後に、15、30、及び45秒の亜臨界水処理を後続させる複合処理を行った。その結果、セルロースの分解挙動を制御し、水可溶部中の加水分解物を増加させることに成功した(表1の番号12-14)^[17]。

このように、目標生成物を高収率で得るためには、反応経路を制御することが重要である。従って、多くの研究者によって、セルロースの分解に関して基礎及び応用の両面から研究が続けられている^[15, 20-24]。

リグニンの分解

リグニンモデル化合物の分解

リグニンは、リグノセルロースの約25%を占める主成分のひとつであり、フェニルプロパン単位がβ-O-4、α-O-4、β-1、5-5などで結合した無定形の三次元高分子である。従って、その分解挙動を検討する際には、リグニンモデル化合物がしばしば用いられる。

超臨界水中でのリグニンの反応を追跡するために、β-O-4型(非縮合型)及び5-5型(ビフェニル縮合型)の二量体リグニンモデル化合物を超臨界水処理(380℃, 100 MPa)した。その結果、β-O-4化合物は容易に分解し、グアイアコールを与えた。一方、ビフェニル型5-5結合のモデル化合物は安定であった(図4)。この結果から、超臨界水中では、リグニンの非縮合型結合は開裂するものの、縮合型結合は安定していると推察された^[9]。

表2 スギ及びブナを超臨界水処理(400℃, 115 MPa, 8秒)して得られるメタノール可溶部の収率と、そのフェノール性水酸基量、ニトロベンゼン酸化生成物収率及び平均分子量

		収率(%)	フェノール性水酸基 (個/100個 C ₆ -C ₃ 単位)	ニトロベンゼン酸化生成物 (mmol/g リグニン)	Mw / Mn
スギ (33.6%)	未処理リグニン	-	16.7	1.9	-
	メタノール可溶部	25.6	31.3	0.5	663 / 335
ブナ (26.3%)	未処理リグニン	-	14.1	2.1	-
	メタノール可溶部	17.8	38.6	0.2	569 / 333

* 括弧内の値はリグニン量(%)を示す。

表2に、スギ及びブナを超臨界水処理(400℃, 115 MPa, 8秒)して得られるメタノール可溶部の収率と、そのフェノール性水酸基量、ニトロベンゼン酸化生成物収率及び平均分子量を示す。未処理のスギ及びブナ中のリグニンのフェノール性水酸基は、フェニルプロパン(C₆-C₃)100個あたりそれぞれ16.7及び14.1個であった。しかしながら、それらを超臨界水処理して得られるメタノール可溶部では、フェノール性水酸基が増加していた。一方、メタノール可溶部のニトロベンゼン酸化生成物の収率は、未処理のリグニンのものより減少していた。更に、GPC分析の結果から、スギのメタノール可溶部の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)は、それぞれ335と663であった。

フェノール性水酸基はリグニンのエーテル結合が開裂することによって生成する。また、ニトロベンゼン酸化生成物は、主として非縮合型リグニンから得られるためエーテル結合量の目安となる。これらの結果から、リグノセルロース中のリグニンは主に非縮合型結合が優先的に開裂することで分解し、その結果、縮合型結合した

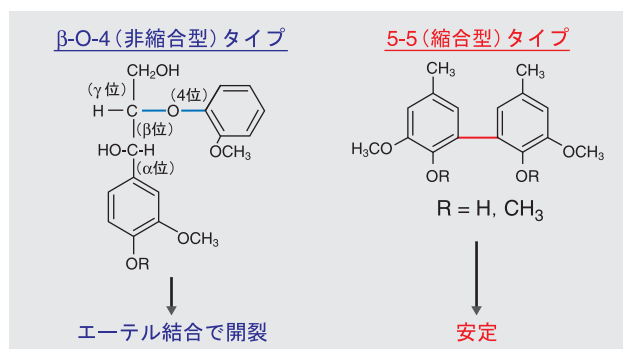


図4 超臨界水処理(400℃, 115 MPa, 8秒)におけるβ-O-4及び5-5タイプリグニンモデル化合物の反応性

メタノール可溶部

オイル状物質がメタノールに可溶化された形で得られるこの画分は、リグニンを含んでいる試料からのみ得られた。また、表2に示すように、その収率は試料のリグニン含量と同等であった。従って、メタノール可溶部は主に、リグニン由来物質で構成されると考えられた^[9]。

二量体や三量体程度のリグニン由来物質がメタノール可溶部に得られてくることが明らかとなった^[9]。更に、GC-MS分析で低分子のリグニン由来物質を同定したところ、リグニンの基本骨格であるフェニルプロパン(C₆-C₃)骨格以外にも、C₆-C₂骨格及びC₆-C₁骨格を持った物質も含まれていることが確認された。この結果は、超臨界水中ではエーテル結合だけでなく、リグニン中のプロピル基鎖の一部も開裂していることを示している^[25-30]。

*7: N_i 個の分子量 M_i の分子($i = 1, 2, \dots$)からなる多分散系について、数平均分子量 $M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$ 、重量平均分子量 $M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$ 。

M_w と M_n の比は、分子量分布の広がりを示す(岩波理化学辞典)。

おわりに

超臨界水処理によるリグノセルロースの効率的利用

以上のように、セルロースが適切な条件下で超臨界水処理されると加水分解物である多糖 (DP 13-100)、オリゴ糖 (DP 2-12) 及びグルコースが得られることが明らかとなった。筆者ら及びSasakiらは、セルロースの超臨界水処理で得られた多糖とオリゴ糖が希硫酸³¹⁾またはセルラーゼ³²⁾によって効率的にグルコースへと加水分解されることを報告している。また、リグニンのエーテル結合は開裂され、さまざまな芳香族化合物として加水分解物から分離される。従って、超臨界水処理はエタノール

生産システムに適切な前処理法であると考えられる。図5に、超臨界水処理を用いたリグノセルロースからのエタノール生産プロセスの概略図を示す。このプロセスにおいては、超臨界水処理の後に水可溶部、沈殿物及びメタノール可溶部が分離され、前者の2画分は酵素糖化された後に醗酵されエタノールへ変換される。一方、リグニンから得られたさまざまな芳香族化合物は、更に水素化分解などの変換を行うことで高付加価値の物質 (ベンゼン、フェノール、カテコール、オクタン価向上剤など) に変換することができる。現在、京都大学エネルギー科学研究科においては、本プロセスを実現するために継続して研究が行われている。

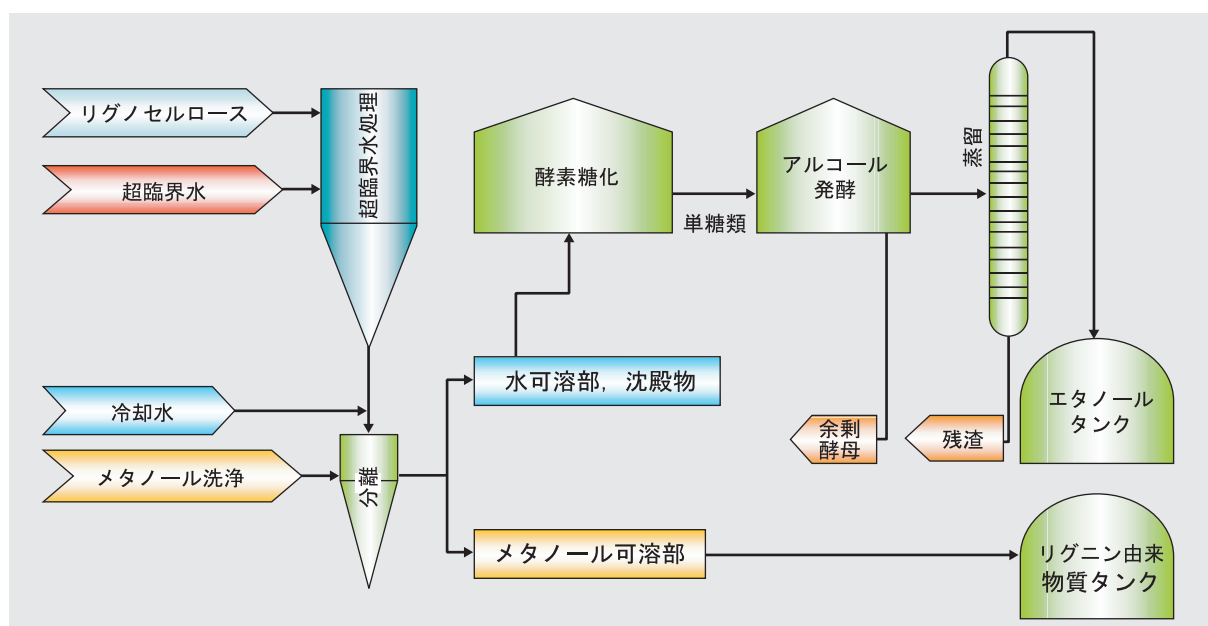


図5 超臨界水処理を用いたリグノセルロースからのエタノール生産プロセスの概略図

謝辞

この研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業 (JSPS-RFTF97P01002)、京都大学21 COEプログラム“環境調和型エネルギーの研究教育拠点形成”、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のNEDO産業技術養成事業の研究支援の下に行われた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73 (2000)
- [2] 江原克信, 坂志朗, 4.2酸加水分解. バイオマス・エネルギー・環境 (坂志朗編), IPC出版, 東京, pp. 251-260 (2001)
- [3] V. S. Chang, M. T. Holtzaple, Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **84-86**, 5-37 (2000)
- [4] I. S. Goldstein, The hydrolysis of wood, *Tappi*, **63**, 141-143 (1980)
- [5] W. B. Holzapfel, Effect of pressure and temperature on the conductivity and ionic dissociation of water up to 100 kbar and 1000 °C, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4424-4428 (1969)
- [6] E. U. Franck, Water and aqueous solutions at high pressures and temperatures, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 13-29 (1970)
- [7] D. Frenandez, A. Goodwin, E. Lemmon, S. Levelt, R. Williams, A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K

- at pressure up to 1200 MPa including derivatives and Debye-Huckel coefficients, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1125-1169(1997)
- [8] D. Kusdiana, E. Minami, K. Ehara, S. Saka, Development of the batch-type and flow-type supercritical fluid biomass conversion systems, In: Proceedings of 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, pp. 789-792 (2002)
- [9] K. Ehara, S. Saka, H. Kawamoto, Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water., *J. Wood Sci.*, **48**, 320-325(2002)
- [10] K. Ehara, S. Saka, A comparative study on chemical conversion of cellulose between the batch-type and flow-type systems in supercritical water, *Cellulose*, **9**, 301-311(2002)
- [11] S. Saka, R. Konishi, Chemical conversion of biomass resources to useful chemicals and fuels by supercritical water treatment, In: Progress in thermochemical biomass conversion (Ed. A. V. Bridgwater) Blackwell Sci., Oxford, pp. 1338-1348.(2001)
- [12] S. Saka, T. Ueno, Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water, *Cellulose*, **6**, 177-191(1999)
- [13] K. Ehara, S. Saka, Recent progress in transformation of lignocellulosics to fuels and chemicals by supercritical water technology, In: ACS Book Ser 889. Lignocellulose biodegradation (Eds. B. C. Saha and K. Hayashi) ACS, Washington DC, pp. 69-83(2004)
- [14] K. Yoshida, K. Ehara, S. Saka, Characterization of low-molecular-weight organic acids from wood components as treated in supercritical water, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **121-124**, 795-806(2005)
- [15] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2883-2890(2000)
- [16] T. Sumi, T. Sakaki, H. Ohba, M. Shibata, Application of matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry to insoluble glucose oligomers in decomposed cellulose, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **14**, 1823-1827(2000)
- [17] K. Ehara, S. Saka, Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water and their combined treatments, *J. Wood Sci.*, **51**, 148-153(2005)
- [18] W. T. Lindsay, Hydrogen bonding and water structure. In: The ASEME handbook on water technology for thermal power systems(Ed. P. Cohen) ASEME, New York, pp. 371(1981)
- [19] 坂志朗, 超臨界水による木材のポストペトロケミストリー, *木材工業*, **56**, 105-110(2001)
- [20] M. Sasaki, M. Fukawa, K. Minami, T. Adschiri, K. Arai, Kinetics and Mechanism of cellobiose hydrolysis and retro-aldol condensation in subcritical and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6642-6649(2002)
- [21] H. Ando, T. Sakaki, T. Kokusho, M. Shibata, Y. Uemura, Y. Hatate, Decomposition behavior of plant biomass in hot-compressed water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3688-3693(2000)
- [22] G. Garrote, H. Dominquez, J. C. Parajo', Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, *Holz als Roh-Werkstoff*, **57**, 191-202(1999)
- [23] A. T. Quitain, M. Faisal, K. Kang, H. Daimon, K. Fujie, Low-molecular-weight carboxylic acids produces from hydrothermal treatment of organic wastes, *J. Hazardous Materials*, **B93**, 209-220(2002)
- [24] L. Calvo, D. Vallejo, Formation of organic acids during the hydrolysis and oxidation of several wastes in sub-and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6503-6509(2002)
- [25] R. Concini, P. Burtscher, E. Burtscher, O. Bobleter, Separation and identification of monomeric lignin degradation products by G.L.C.-mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **48**, 63-66(1983)
- [26] R. Kallury, T. Tidwell, F. Agblevor, D. Boocock, M. Holysh, Rapid hydrothermolysis of poplar wood: Comparison of sapwood, hardwood, bark and isolated lignin, *J. Wood Chem. Technol.*, **7**, 353-371(1987)
- [27] F. Agblevor, D. Boocock, The origins of phenol produced in the rapid hydrothermolysis and alkaline hydrolysis of hybrid poplar lignins, *J. Wood Chem. Technol.*, **9**, 1989(1989)
- [28] T. Sato, G. Sekiguchi, M. Saisu, M. Watanabe, T. Adschiri, K. Arai, Dealkylation and Rearrangement Kinetics of 2-Isopropylphenol in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3124-3130(2002)
- [29] D. Takada, K. Ehara, S. Saka, Gas chromatographic and mass spectrometric (GC-MS) analysis of lignin-derived products from *Cryptomeria Japonica* treated in supercritical water, *J. Wood Sci.*, **50**, 253-159(2004)

- [30] K. Ehara, D. Takada, S. Saka, GC-MS and IR spectroscopic analyses of the lignin-derived products from softwood and hardwood treated in supercritical water, *J Wood Sci.*, **51**, 256-261 (2005)
- [31] T. Nakata, H. Miyafuji, K. Ehara, S. Saka, Bio-ethanol from cellulose with supercritical water treatment followed by sulfuric acid hydrolysis, Proceedings of Kyoto University 21st Century COE Program, The 1st International Symposium on Sustainable Energy System, Kyoto, pp. 174 (2003)
- [32] 佐々木満, 岩崎恵子, 阿尻雅文, 新井邦夫, セルロースの超臨界水可溶化による超高速酵素加水分解, 高分子論文集, **58**, 527-532 (2001)

**江原 克信**

Katsunobu Ehara

水質計測開発部
水質計測チーム
博士 (農学)

(2003年4月から2005年3月まで、NEDO養成技術者I種として京都大学大学院エネルギー科学研究科へ出向)

**坂 志朗**

Shiro Saka

京都大学大学院
エネルギー科学研究科
エネルギー社会・環境科学専攻
教授
Ph.D.

京都議定書発効にあたって



京都議定書発効記念行事でのワンガリ・マータイケニア環境副大臣の基調講演の様子

かけがえのない地球を未来の子供たちに引き継ぐために、2005年2月16日京都議定書が発効されました。この日を期に、世界の人々が地球温暖化問題に取り組むスタートとなったと言えるでしょう。ここでは、京都議定書、京都議定書発効記念行事、そして私たちの温暖化防止活動についてその概要を紹介します。この地球温暖化問題の解決には一人一人が会社、家庭において自分の問題として捉え、小さなことから取り組み、行動することが大切です。今一度、皆が地球に思いやりを持ち、次世代の子供たちのことを考えてみてはいかがでしょうか。

京都議定書とは

近年、地球温暖化に関係すると考えられる異常気象が世界各地で発生し、多くの被害が出ています。20世紀の間に地球の平均地上気温は約0.6℃上昇し、積雪面積、海氷面積の減少、エルニーニョ現象の頻発及び長期化・強化などが確認されています。これらの結果、異常気象による被害額がこの50年間で10倍に増加したというデータがあります。温暖化がこのまま進めば、動植物の自然生態系から社会活動の経済、エネルギーなどに至るまで大きな影響をもたらすことが予想されます。具体的には、今後の地球温暖化による気候や生態系への影響として、表1のようなことがらが挙げられています（IPCC¹第3次報告書より）。

*1: IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change:気候変動に関する政府間パネル)は、人為的な気候変動のリスクを評価し、各国政府にアドバイスする政府間機構。WMO (the World Meteorological Organization:世界気象機構)とUNEP (the United Nations Environment Programme:国連環境計画)の共同で設置。

表1 地球温暖化による気候や生態系への影響

地球の平均気温	2100年までに1990年比最大5.8℃高くなる
海面水位の上昇	2100年までに1990年比最大88 cm上昇する
異常気象	集中豪雨の増加、夏季の渇水の増加、熱帯サイクロンの強大化等
生態系	陸上・淡水での生態系の崩壊、サンゴ礁への影響等
人間社会	熱波による高齢者の死亡、感染症の拡大

これらの現象を鑑み、気候系に対して危険な人為的干渉を及ぼすこととならない水準において大気中の温室効果ガスの濃度を安定させることを目的として気候変動に関する国際連合枠組条約(気候変動枠組条約)が1992年に採択されました。京都議定書(Kyoto Protocol)は、この気候変動枠組条約に基づき、1997年に京都市で開かれた地球温暖化防止京都会議(第3回気候変動枠組条約締約国会議、COP3)で議決した議定書であり、正式名称は、気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書(Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change)と云います。

京都議定書の概要を、表2に示します。

表2 京都議定書の概要

対象とする温室効果ガス	二酸化炭素(CO ₂)、メタン(CH ₄)、亜酸化窒素(N ₂ O)、フロン(ハイドロフルオロカーボン:HFC、パーフルオロカーボン:PFC)、六フッ化硫黄(SF ₆)
基準年	1990年(フロン、六フッ化硫黄については1995年を選択できる)
温室効果ガス排出削減目標値	2008～2012年の5年間(第1約束期間)に、全体として少なくとも1990年に比べ5%の温室効果ガスの排出削減。各国の削減率:日本6%、EU 8%など
目標達成期間	2008～2012年の5年間(第1約束期間)
京都メカニズム	先進国が目標達成のために、国内で削減する以外に国際的な取引やプロジェクトにより削減分を目標達成に使う制度。排出量、排出権、取引、共同実施、クリーン開発メカニズム(CDM)がある。

従来は、発展途上国の自発的参加が見送られ、世界最大の二酸化炭素発生国であるアメリカ合衆国が受け入れを拒否、ロシア連邦も受け入れの判断を見送っていたため、議定書の発効が危ぶまれていましたが、2004年にロシア連邦が批准したため発効が確定しました。日本では、2002年5月31日に国会で承認され、2004年6月4日国際連合に受託書を寄託しました。

記念行事内容

1997年に京都で開催された気候変動枠組条約第3回締約国会議(COP3)において採択された京都議定書が、2005年2月16日に発効し、地球温暖化問題への国際的取り組みが重要な一歩を踏み出しました。これを記念し、同日に、COP3が開催された京都国際会館で、京都議定書発効記念行事が開催されました。

記念行事は、1階大会議場において満場参加の中、午後7時30分の開会挨拶から始まりました。冒頭、高野環境副大臣の開会挨拶の後、歓迎挨拶として、山田京都府知事、梶本京都市長、来賓挨拶としてゴンザレス・ガルシアCOP10議長、基調講演としてワンガリ・マータイケニア環境副大臣の後、「京都議定書の発効とその意義」と題し、パネルディスカッションが行われました。

このディスカッションには、各国大使や代表の著名人の中に、地元企業の代表として弊社堀場厚社長がパネラーとして参加しました。メーカーの立場から、市民の努力、協力が重要であり、中でも環境教育が非常に大事であること、またビジネス間の競争力の問題からフェアなビジネスができるような条件作りが必要であるとのコメントを、世界に向けて発信しました（図1）。



図1 パネルディスカッションの様子

パネルディスカッションの会場から ①アメリカが議定書に調印しないことは、世界で一番エネルギーを消費している国が調印しないことになり、議定書の効力が半減する。パネラーは、もっと本音でアメリカの批准拒否を問題にすべきではないか ②ゴミの問題に取り組んでいる。一般市民の廃棄物に関する意識の向上を図るにはどうすればよいか などの厳しく切実な意見が出ました。

最後に、小泉首相を含む世界からのメッセージリレーを行い、各国行事の紹介、議定書発効のお祝い、世界各国が協力して温暖化対策に取り組む約束などを、メッセージを通して宣言し、午後11時にこの記念行事を成功裏に終了、閉会しました。

私たちのCO₂低減活動について

2005年4月28日、政府は京都議定書目標達成計画を閣議決定し、京都議定書で定められた目標の達成に向けた方針を打ち出しました。一方、京都市は地球温暖化対策条例施行規則を2005年3月29日に公布しました。この条例では、市内の温室効果ガスの排出量を2010年までに1990年比で10%削減することを当面の目標とし、市、市民、事業者、観光旅行者などの責務を明らかにして、地球温暖化対策の基本となる事項を定め、地球温暖化対策を総合的かつ計画的に進めていこうとしています。そして、施策の進捗状況を公表すると共に、社会情勢に合わせておおむね3年ごとに条例を見直し、進化させることとしてPDCA^{*2}をまわします。

HORIBAは地球温暖化対策として、従来より、生産活動における主要エネルギーである電気と都市ガスの有効利用を図ることを主体にその取り組みを進めてきました。1997年に環境ISOを取得し、環境マネジメント活動として、消灯、室温管理から電気設備のインバータ化などにより、CO₂排出量原単位の削減に取り組んできました。最近では、既設工場棟の全空調設備の電気・都市ガスGHR（ガスヒートポンプ）転換を実施するなどの取り組みを進めています（図2）。但し、事業量の拡大計画により1990年レベルへの総量削減は非常に厳しい状況にあり、今後は技術を更に結集し、京都府・市などの行政とも連携をとりながら課せられた削減目標達成のために、全力を尽くします。

*2: 計画(Plan)、実行(Do)、評価(Check)、改善(Act)のプロセスを順に実施し、更に最後の改善を次の計画に結び付け、継続的な業務改善活動を推進するマネジメント手法。

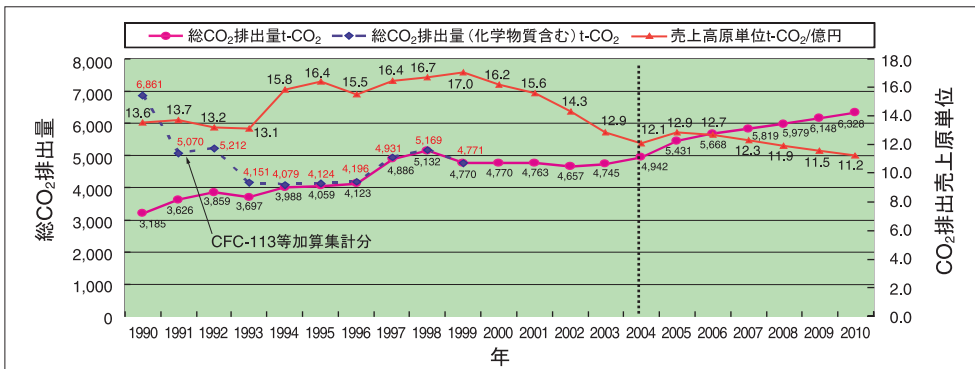


図2 HORIBAのCO₂排出量推移・排出見込み

- * 化学物質には 特定フロン物質(CFC-113)等を含む。但し、京都議定書では温室効果ガスに指定していない。
- * 売上原単位とは、CO₂排出量(ton)をその時の売上高(億円)で割ったもの。1億円の売上を上げるのにどれだけのCO₂を排出したかを表す。

記念行事パネルディスカッションにおける堀場社長のコメント要旨

HORIBAは、ここ京都で計測器を開発、製造していますが、南鳥島における大気中の炭酸ガスの継続測定プロジェクトにおいても私どもの機器が活躍しており、最近のわずか14.5年で50ppmもCO₂濃度が上がっていることをこの仕事を通して目のあたりにしています。地球規模でこのように急速な変化が起きているということを認識することで、地球温暖化に関して非常に危機感を抱いているのも事実であります。

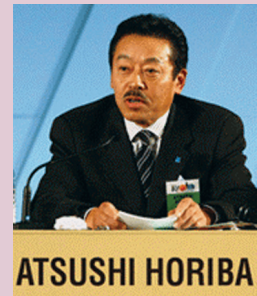
計測器に携わりまして、まず世界的に問題になったのは1970年当時の公害の問題でしたが、最近の自動車は走ると大気より排気ガスの方がきれいだというような劇的な技術革新で開発されたものも出てきております。こういったエンジンができた裏にはそれを開発しているメーカーと、それを使っている消費者の両方の意志と努力があったのではないかと思います。

本日、京都議定書がスタートしたわけですが、単に産業だけではなく一般市民も当事者としてもっと考えていく必要があるのではないのでしょうか。実際、日本の産業界におけるCO₂排出量は90年度から横ばいでありますが、一方で、オフィスや家庭、あるいは運輸といった分野からは20～30%排出量が増えています。これは市民の協力なしではCO₂排出量削減が解決しないことを意味しています。そこで重要になってくるのは子供たちへの教育だと私は考えています。子供の時から正しく環境の現状について教えていく。これは少し遠回りになるかもしれませんが、今の子供たちが大人になった時大きな問題が起こってくるわけですから、彼らに教え、考えさせていくというのは本当に大切なことだと思います。

また、産業人として気になるのは産業競争力であります。先進国の非常に大きな国が批准をしていないなどの問題点がありますが、やはりフェアなビジネスをキープしていくということも一方で考えていかなければなりません。私自身京都議定書のメカニズムの推進というのは非常に大事であると認識していますし、CDM³も非常に良いアイデアだと思います。いずれにしても数値を決めていくことも大切ですが数字だけが動いていくのではなく、同じ方向に向かってみんなが進んでいけるということを常に配慮した対応をしていかないと、すべての人たちを巻き込んでいくことはできないのではないのでしょうか。

今日は地球の将来のために非常にいいスタートを切った日ということで私自身参加させていただいたことを、幸せに感じております。どうもありがとうございました。

*3: 京都メカニズムの中のクリーン開発メカニズム(Clean Development Mechanism)のことで、温室効果ガス排出量の数値目標が設定されている先進国が、数値目標が設定されていない途上国において排出削減(又は吸収増大)のプロジェクトを、途上国と協力して実施し、その結果生じた排出削減量(又は吸収増大量)をクレジットとして獲得できるもの。



ATSUSHI HORIBA

平成 17 年度（第 49 回）京都府発明等功労者表彰 [入賞]

クリームはんだ塗布装置

【登録番号】特許第 3472484 号

【発明者】速水 雅明，宇野 敏彦

分野・目的

近年、電子回路を形成する部品は小型化が進んでおり、これに伴ってプリント基板も基板の表面に部品を配置する表面実装が主流となっている。これらの基板に対する部品の実装は、部品取付パッドにクリームはんだを塗布した後に、部品を載せた状態で加熱してクリームはんだのフラックスを蒸発させることにより行っている。

従来、基板に対するクリームはんだの塗布作業は、各基板のパッドの位置に連通孔を形成したメタルマスクを基板上にかぶせ、その上からクリームはんだを塗布することにより、連通孔の部分のみにクリームはんだを付着させていた。しかし、上述した方法でクリームはんだを塗布する場合には必ずメタルマスクを形成する必要があり、このメタルマスクの製造に手間や時間、コストがかかることは避けられず、また、基板からメタルマスクを取り外す時に連通孔内にクリームはんだが残ってしまうことがないようにする必要があり、メタルマスクの濡れ性を小さくする加工をするなどしていたため、クリームはんだを塗布する領域を小さくすることに限界があった。本発明の目的は、プリント基板へのクリームはんだ塗布時に直接、必要部分にクリームはんだを塗布することにより、行程の削減と処理の高速化を果たすクリームはんだ塗布装置を提供することにある。

概要

本発明のクリームはんだ塗布装置は、基板上に形成された部品取付パッドにクリームはんだを塗布する装置であって、クリームはんだを前記基板上に形成された前記部品取付パッドに適量ずつ塗布する塗布部と、この塗布部の基板に対する平面位置及び上下位置を調節する位置調節機構と、CADで作成した基板上の部品取付パッドの位置を示すパッド位置情報に基づいて、前記塗布部及び位置調節機構を制御してパッド位置情報が示す位置にクリームはんだを塗布する制御部とを有することを特徴としている。

効果

本発明のクリームはんだ塗布装置は、CADで作成したパッド位置情報に基づいて、パッド位置情報が示す位置にクリームはんだを直接塗布するものであるため、メタルマスクの製造工程及び工数を削減でき、多品種少量生産を行う時における生産性を飛躍的に向上できる。加えて、回路設計から部品の実装に至るまでの各工程をCADからの情報に基づいて一貫して行うことにより、作業効率の向上に繋がる。すなわち、試作回路の設計から試験対象となる回路の生産までをすべてCADからの指示によって行うことができるので、技術革新の速度を上げることができる。特に、フィルム作画用データであるフォトデータを管理するデータ形式で表されるパッド位置情報であれば、CADによって容易に出力することができる。従って、クリームはんだ塗布装置が用いるパッド位置情報を出力するために特別なプログラムを組む必要はない。また、前記位置調節機構が、塗布部の基板に対する平面方向の位置をパッド位置情報に従って調節し、クリームはんだを基板上に形成された部品取付パッドに塗布する時の塗布部の上下移動距離を基板の表面と塗布部との距離によって調節して制御するものであれば、基板に反りやうねりがあるような場合にも確実なはんだ付けが可能である。

実施形態

図1～3は、本発明のクリームはんだ塗布装置の構成を示す図であり、図1は側面図、図2は正面図、図3は要部拡大斜視図である。

操作者はCADで作成したパッド位置情報が書き込まれたフロッピーディスクを操作部から挿入することにより、制御部がフロッピーディスクを読み込んで、基板上のN個のパッドの位置 $P_1 \sim P_N$ を入力する。このパッド位置情報は、例えばGERBERフォーマット(フィルム作成用データであるフォトデータを管理するデータ形式)で記憶されており、CADによって基板の設計を行う時には、容易に出力できるものである。また、基板を前記XYテーブルに固定すると共に、XYテーブルを動かして基板の適宜の位置に付けられたマークMの部分を実カメラによって映写し、この画像を制御部に入力することによって基板の固定位置のずれを自動補正する。そして、位置調節機構によってレーザセンサヘッドが各パッドの位置 $P_1 \sim P_N$ における基板の表面と塗布部との距離を精密に測定し、これを記憶する。パッド位置情報にはパッドの中心位置Pと、この位置Pを中心に形成されるパッドの幅Wや長さLを示す情報が含まれている。これに従って、制御部はパッド上に塗布するクリームはんだの長さ及び本数を決定することにより、パッドの形状に合わせた均一なクリームはんだの塗布を可能とする。クリームはんだの塗布時には、XYテーブルが基板を水平方向に移動させることによって、塗布部の基板に対する水平位置を調節し、昇降部が塗布部を降下させることによって上下位置を調節する。この動作は、処理部が位置調節機構を制御することによって行われる。このように本発明のクリームはんだ塗布装置は、CADで作成したパッド位置情報に基づいて、パッド位置情報が示す位置Pにクリームはんだを直接塗布するので、CADで作成した基板のパターンに合わせて、基板上の必要箇所に対して必要なクリームはんだを筆で描くように容易に塗布することができる。

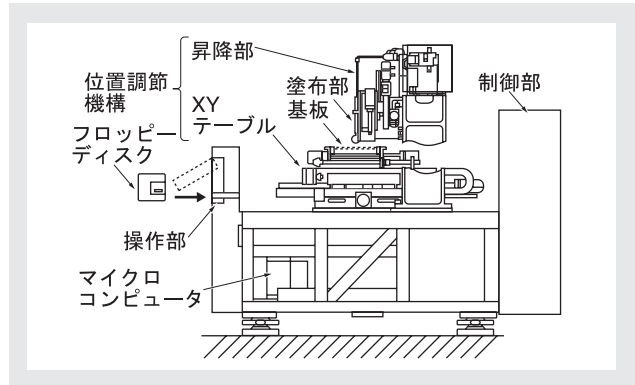


図1 クリームはんだ塗布装置の側面図

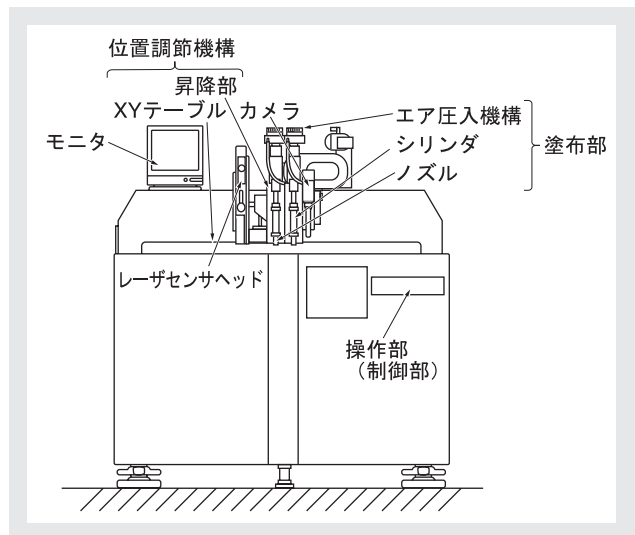


図2 クリームはんだ塗布装置の正面図

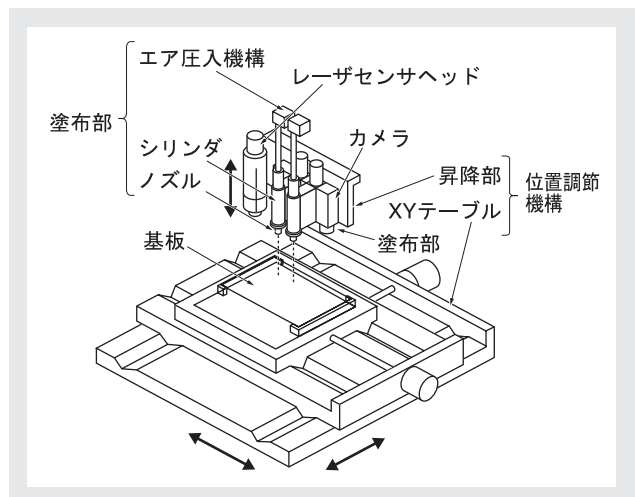


図3 クリームはんだ塗布装置の要部拡大斜視図

社外発表リスト

口頭発表

2005年1月～6月

標題	発表者名 社外発表者 所属	発表機関(開催場所)	発表日
混合溶液を用いたフラッシングプレイCVD法の提案	大嶋元啓*1 / 富永浩二 / 松田耕一郎 / 千田二郎*1 / 石田耕三 *1 同志社大学	第52回応用物理学関係連合講演会(埼玉大学)	3/29-4/1
水と雪の光化学：分子科学から見た大気化学における表面反応の研究	川崎昌博*1 / 藪下彰啓 *1 京都大学	分子科学研究所研究会「大気化学における不均質系の分子科学」 (岡崎コンファレンスセンター)	1/20
半導体プロセス向けシリコンウェハ温度計測用ラマン分光システム	中 庸行 / 佐竹 司 / 大槻久仁夫	社団法人計測自動制御学会温度計測部会第117回温度計測部会講演会(太陽日酸株式会社)	4/15
N ₂ O ₄ が関与する氷表面での光化学反応	藪下彰啓 / 川崎昌博*1 *1 京都大学	分子科学研究所研究会「大気化学における不均質系の分子科学」 (岡崎コンファレンスセンター)	1/21
ナノメートルの空間分解能を有する応力分布測定装置	西方健太郎	EBソリューション2005(東京コンファレンスセンター)	4/21
環境負荷物質規制動向と分析手法について	坂東 篤	日本ゴム協会東海支部平成17年2月度講演会(名古屋市工業研究所)	2/17
3次元シースフローを用いたオンチップコールターカウンター	宮村和宏*1 / 吉田佳一*1 / 北岡光夫*1 / 北森武彦*2 *1 マイクロ化学プロセス技術研究組合 *2 東京大学大学院	第66回分析化学討論会(北見工業大学)	5/14
New pH Glass Electrodes with Pb Free Glass	小林剛士 / 岩本恵和	PITTCON 2005(Orange County Convention Center, Orlando, Florida, U.S.A.)	2/27
欧州ELV指令に対応した環境負荷物質の迅速分析技術	坂東 篤	自動車技術会2005春季大会学術講演会(パシフィコ横浜)	5/19
世界の各種有害元素規制と有害物質測定手法	坂東 篤	硫酸協会第44回分析分科会(東京硫酸協会)	3/10
The Evaluation Report of the Compact Blood Glucose Analyzer“Antsense III”	Naoto Shimetani*1/Noriyuki Ozeki*1/Satoshi Muramatsu/ Keiji Konda/Makoto Miyazaki/Mikio Mori*1 *1 Department of Clinical Laboratory, Koshigaya Hospital, Dokkyo University School of Medicine	The XXIII. World Congress of Pathology and Laboratory Medicine, 2005(Istanbul, Turkey)	5/26-30
WO ₃ セラミック粒子と薄膜ヒーターによる高感度NO ₂ センサの開発	中田嘉昭 / 山岸 豊 / 松本晋一*1 / 玉置 純*2 *1 エフアイエス株式会社 *2 立命館大学	電気学会(センサ・マイクロマシン準部門)(徳島大学)	3/19
CLによる化合物半導体中の圧痕周辺の歪評価	横山政昭 / 中川 健 / 関口隆史*1 *1 独立行政法人物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所	日本顕微鏡学会第61回学術講演会(つくば国際会議場)	6/1

口頭発表

2005年1月～6月

Using Emission Measurements as R&D Tools for Engine after Treatment Systems

足立正之 / Neal Harvey*¹

*¹ HORIBA Instruments Incorporated

The 9th International Conference on Current and Future Engine for Automobiles(South West Research Institute, San Antonio, Texas, U.S.A.) 6/2

Effect of CMP Downward Pressure on Nano-Scall Residual Stresses in Dielectric Films with Cu Interconnects Assessed by Cathodoluminescence Spectroscopy

柿沼 繁/小寺雅子*¹/辻村 学*¹/西條 豊/福永 明*¹/Giuseppe Pezzotti*²/植草新一郎*³

*¹ 株式会社荏原製作所 *² 京都工芸繊維大学 *³ 明治大学

2005 International Interconnect Tecnology Conference (IITC) (Hyatt Regency Hotel, San Francisco, U.S.A.) 6/8-9

Defection of chlorobenzene species using vacuum ultraviolet single-photon ionization and electron impact

戸野倉賢一*¹ / 藪下彰啓

*¹ 東京大学

International Congress on Combustion By-Products and Their Health Effects(Loews Ventana Canyon Resort, Tucson, U.S.A.) 6/14

ハロゲン化 / ICP-AESによる自動車排出粒子中の亜鉛分析

内原 博 / 池田昌彦 / 中原武利*¹

*¹ 大阪府立大学大学院

第16回環境化学討論会(大阪国際交流センター) 6/15

自動車分野における環境負荷物質の規制情報

坂東 篤

2005自動車部品生産システム展環境規制対策セミナー(東京ビッグサイト) 6/15

カソードルミネッセンス分光法を用いた銅配線間絶縁膜のナノスケール応力解析

柿沼 繁 / 小寺雅子*¹ / Giuseppe Pezzotti*²

*¹ 株式会社東芝セミコンダクター社 *² 京都工芸繊維大学

第68回半導体集積回路技術シンポジウム(京都リサーチパーク) 6/24

高度病理診断支援センター構築への研究・活動

米谷康弘 / 荻野博幸*¹

*¹ 京都大学

第4回産学官連携推進会議(京都国際会館) 6/25-26

Prototype Solid Particle Counting System

浅野一朗

社団法人自動車技術会PM測定・評価部門委員会(社団法人自動車技術会五番町センタービル) 6/29

文書発表

2005年1月～6月

標題

発表者名

社外発表者 所属

発表手段

ナノメートルの空間分解能を有する応力分布測定装置

西方健太郎

「日経マイクロデバイス」6月号, No.240, P.122-P.123(2005)

ハロゲン化物生成気化 / ICP-AESによる自動車排出粒子中の亜鉛の定量法

内原 博 / 池田昌彦 / 中原武利*¹

*¹ 大阪府立大学大学院

「分析化学」Vol.54, No.5, P.355-P.360(2005)

有害物質分析技術と分析機器

坂東 篤

「月刊ディスプレイ」5月号, P.40-P.44(2005)

WEEE / RoHS対応の蛍光X線分析装置の紹介

坂東 篤

「クリーンテクノロジー」Vol.15, No.3, P.8-P.9(2005)

クリーンルーム内の汚染計測

光成京子

「クリーンテクノロジー」Vol.15, No.4, P.28-P.30(2005)

The Evaluation Report of the Compact Blood Glucose Analyzer“ Antsense III ”

Naoto Shimetani*¹/Noriyuki Ozeki*¹/Satoshi Muramatsu/ Keiji Konda/Makoto Miyazaki/Mikio Mori*¹

*¹ Department of Clinical Laboratory, Koshigaya Hospital, Dokkyo University School of Medicine

「The XXIII. World Congress of Pathology and Laboratory Medicine Abstract Book」P.248

シングルナノ粒子の流径測定のための光子相関装置の開発

山口哲司 / 阿妻靖史*¹ / 奥山喜久夫*²

*¹ 財団法人化学技術戦略推進機構 *² 広島大学大学院

「粉体工学会誌」1月号, P.11-P.16(2005)

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

Head Office

2 Miyano Higashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510 Japan

Phone : (81)75-313-8121 Fax : (81)75-321-8312

HORIBA STEC Co.,Ltd.

11-5 Hokodate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto 601-8116 Japan

Phone : (81)75-693-2300 Fax : (81)75-693-2331

HORIBA Advanced Techno Co.,Ltd.

31 Miyanonishi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8306 Japan

Phone : (81)75-321-7184 Fax : (81)75-321-7291

HORIBA Techno Service Co.,Ltd.

2 Miyano Higashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8305 Japan

Phone : (81)75-313-8125 Fax : (81)75-321-5647

HORIBA ITECH, Ltd.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan

Phone : (81)3-3866-0984 Fax : (81)3-3866-0908

HORIBA Biotechnology Co.,Ltd.

48 Kurumamichi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8315 Japan

Phone : (81)75-692-1786 Fax : (81)75-692-1790

ASEC, Inc.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan

Phone : (81)3-3861-8343 Fax : (81)3-3861-8344

U.S.A.

HORIBA International Corporation

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California 92614 U.S.A.

Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

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

Tempe Facility

2520 South Industrial Park Drive, Tempe, Arizona 85282-1847 U.S.A.

Phone : (1)480-967-2283 Fax : (1)480-967-0281

HORIBA/STEC Incorporation

Sunnyvale Office

1080 E. Duane Ave. Suite A, Sunnyvale, California 94086 U.S.A.

Phone : (1)408-730-4772 Fax : (1)408-730-8975

Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, Texas 78754 U.S.A.

Phone : (1)512-836-9560 Fax : (1)512-836-8054

New Hampshire office

315 Derry Road, Suite 13, Hudson, New Hampshire 03051 U.S.A.

Phone : (1)603-886-4167 Fax : (1)603-886-4267

Portland Office

10240 SW Nimbus Avenue, Suite L-5, Portland, Oregon 97223 U.S.A.

Phone : (1)503-624-9767 Fax : (1)503-968-3236

Reno Office

605 Spice Island Drive, #5, Sparks, Nevada 89431 U.S.A.

Phone : (1)603-886-4167 Fax : (1)603-886-4267

HORIBA ABX Inc.

34 Bunsen Drive, Spectrum Irvine, California 92618 U.S.A.

Phone : (1)949-453-05-00 Fax : (1)949-453-06-00

HORIBA Jobin Yvon Inc.

3880 Park Avenue, Edison, New Jersey 08820-3012 U.S.A.

Phone : (1)732-494-86-60 Fax : (1)732-549-51-25

BRAZIL

HORIBA ABX Ltda.

Avenida das Nações Unidas, 21.735 - São Paulo - SP - Brazil - CEP 04795-100 Brazil

Phone : (55)11-55-45-1500 Fax : (55)11-55-45-1570

RUSSIA

HORIBA, Ltd. Moscow Representative Office

Unit# 2105 Molodyozhny Moscow International Hotel Complex 27, Building 1, Dmitrovskoye Road, Moscow, 127550 Russia

Phone : (7)095-782-9038 Fax : (7)095-782-9039

GERMANY

HORIBA Europe GmbH

Hans-Mess-Strasse 6, D-61440 Oberursel, Germany

Phone : (49)6172-1396-0 Fax : (49)6172-137385

Leichlingen Facility

Julius-Kronenberg-Strasse 9, D-42799 Leichlingen, Germany

Phone : (49)2175-8978-0 Fax : (49)2175-8978-50

Hannover office

Bayernstr. 29, D-30855 Langenhagen, Germany

Phone : (49)511-7410-95 Fax : (49)511-7410-53

Potsdam office

Neuendorfer Str. 39a, D-14480 Potsdam, Germany

Phone : (49)3316-4900-70 Fax : (49)3316-4900-74

München office

Putzbrunner Str. 89, D-81739 München, Germany

Phone : (49)89-634970-10 Fax : (49)89-67070-29

Stuttgart office

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany

Phone : (49)7158-933-800 Fax : (49)7158-933-899

HORIBA Europe Automation Division GmbH

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany

Phone : (49)7158-933-300 Fax : (49)7158-933-399

HORIBA ABX Germany C/O AXON LAB GmbH

Heinrich-Otto-Str. 1, D-73262 Reichenbach/Stuttgart, Germany

Phone : (49)7153-92260 Fax : (49)7153-922626

HORIBA Jobin Yvon GmbH

München Office

Chiemgaustrasse 148, 81549 München, Germany

Phone : (49)8946-23170 Fax : (49)8946-231798

Bensheim Office

Wiesenstrasse 4, D-64625 Bensheim, Germany

Phone : (49)89-62-51-84-750 Fax : (49)89-62-51-84-7520

FRANCE

HORIBA France Sarl

75 Rue L. et A. Lumière Technoparc, F-01630 St-Genis-Pouilly, France

Phone : (33)4-50-42-27-63 Fax : (33)4-50-42-07-74

HORIBA ABX S.A.S.

Parc Euromedecine, rue du Caducée, 34184 Montpellier Cedex 4, France

Phone : (33)4-67-14-15-16 Fax : (33)4-67-14-15-17

HORIBA Jobin Yvon International S.A.S.

16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France

Phone : (33)1-64-54-13-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

HORIBA Jobin Yvon S.A.S.

16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France

Phone : (33)1-64-54-13-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

Thin Films Division

5 avenue Arago, ZI de la Vigne aux Lous, 91380 Chilly Mazarin, France

Phone : (33)1-69-74-88-60 Fax : (33)1-69-74-88-61

Raman Division

231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Phone : (33)3-20-59-18-00 Fax : (33)3-20-59-18-08

BIOPEP S.A.

Le Mas des Cavaliers II, 471 Rue Nungesser, 34130 Mauguio, France

Phone : (33)4-67-13-21-00 Fax : (33)4-67-13-21-01

BELGIUM

HORIBA ABX S.A.S. Belgium Branch

Luchthavenlei 7A, 2100, Deurne, Belgium

Phone : (32)3-281-49-08 Fax : (32)3-281-65-04

ITALY

HORIBA France Sarl Italy Branch

Europalace, Corso, Torino 43/45, I-10043 Orbassano, Torino, Italy

Phone : (39)011-904-0601 Fax : (39)011-900-0448

HORIBA ABX S.A.S. Italy Branch

Via Lucia Gaurico 209/211, 00143 Roma, Italy

Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34

HORIBA Jobin Yvon S.r.l.

Via Cesare Pavese 351AB, 20090 Opera, Milano, Italy

Phone : (39)2-57-60-30-50 Fax : (39)2-57-60-08-76

SPAIN

HORIBA ABX S.A.S. Spain Branch

Avenida Caidos de la Division Azul, 16 28016 Madrid, Spain

Phone : (34)91-353-30-10 Fax : (34)91-353-30-11

HORIBA Jobin Yvon S.A.S. Spain Branch

C.Francisco Silvela 56 Duplicado 2DIZQ, 28028 Madrid, Spain

Phone : (34)91-724 -6 -57 Fax : (34)91-724-13-73

PORTUGAL

HORIBA ABX S.A.S. Portugal Branch

Rua Alfredo da Silva, 8-A, 3C, Quinta Grande, Alfragide, 2720-028 Amadora, Portugal

Phone : (35)12-14-72-17-70 Fax : (35)12-14-72-17-89

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

Kaplanstrasse 5 A-3430 Tulln, Austria

Phone : (43)2272-65225 Fax : (43)2272-65230

HORIBA ABX S.A.S. Austria Branch

Zweigniederlassung Österreich, Dannebergplatz 6/EG, 1030 Wien, Austria

Phone : (43)1-718-78-44-0 Fax : (43)1-718-78-44-22

CZECHO

HORIBA Europe GmbH Czecho Branch

Organizacni Slozka Praha Petrohradská 13 CZ-10100 Praha 10, Czecho Republic

Phone : (420)2717-46480 Fax : (420)2717-47064

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH Sweden Branch

Hertig Carlsväg 55-57, S-15138 Södertälje, Sweden

Phone : (46)8550-80701 Fax : (46)8550-80567

U.K.

HORIBA Instruments Ltd.

Kyoto Close, Summerhouse Road, Moulton Park, Northampton, N3 6FL, U.K.

Phone : (44)1604-542500 Fax : (44)1604-542699

HORIBA ABX S.A.S. U.K. Branch

3 Warren Court, Chiknands, Shefford, Bedfordshire SG17 5QB, England, U.K.

Phone : (44)146-281-44-00 Fax : (44)146-285-10-04

HORIBA Jobin Yvon Ltd.

2 Dalston Gardens, Stanmore, Middlesex HA7 1BG, U.K.

Phone : (44)208-204-81-42 Fax : (44)208-204-61-42

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

SkyPark 5, 45 Finnieston Street, Glasgow G3 8JU, U.K.

Phone : (44)141-204-11-84 Fax : (44)141-248-40-14

Kore Technology, Inc.

Cambridgeshire Business Park, Ely Cambs. CB7 4EA, U.K.

Phone : (44)0-1357-653035 Fax : (44)0-1353-653031

POLAND

HORIBA ABX Sp. Zo. o.

U1, Miedzyszynski 598-03 994 Warszawa, Poland

Phone : (48)22-67-32-022 Fax : (48)22- 67-32-062

KOREA

HORIBA Korea Ltd.

Pucheon Facility

202-501 Pucheon Techno Park, 192 Yakdae-Dong, Wonmi-ku, Pucheon, Kyunggi-do, Korea

Phone : (82)32-621-0100 Fax : (82)32-621-0105

Seoul Office

112-6 Songong-Dong, Choog-ku, Seoul, Korea

Phone : (82)2-753-7911-7912 Fax : (82)2-756-4972

HORIBA STEC Korea Ltd.

110, Suntech-City, 513-15, Sangdaewon, Jungwon-Ku, Sungnam-City, Kyungki-Do, Korea

Phone : (82)31-777-2277 Fax : (82)31-777-2288

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) PTE. Ltd.

10 Vbi Crescent Lobby B #05-11/12 Vbi Techpark 408564 Singapore

Phone : (65)6745-8300 Fax : (65)6745-8155

CHINA

HORIBA Ltd., Beijing Representative Office

Room 609/610A, Jin Bao Plaza, 89 Jin Bao Street, Dongcheng District, Beijing 100005, China

Phone : (86)10-6522-7573 Fax : (86)10-6522-7582

HORIBA Ltd. Shanghai Representative Office

Room 1103, United Plaza, 1468 Nanjing Rd. West, Shanghai, 200040 China

Phone : (86)21-3222-1818 Fax : (86)21-6289-5553

HORIBA Instruments (Shanghai) Co. Ltd.

Building No.1, No.1211 Ye cheng Road, Jia Ding, Industrial District, Shanghai 201821 China

Phone : (86)21-6952-2835 Fax : (86)21-6952-2823

HORIBA Jobin Yvon S.A.S. China Branch (Beijing)

Room 758, Floor 7, Office Tower of Beijing New Century Hotel, No.6 Southern Road Capital Gym, Haidian Distric, Beijing 100044 China

Phone : (86)10-6849-2216 Fax : (86)10-6849-2214

Readout HORIBA Technical Reports October 2005 No.31

発行日 2005年10月31日
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
http://www.jp.horiba.com/support/tech_info/

レイアウトデザイン・DTP 株式会社 ダイテック
製版・印刷・製本 河北印刷 株式会社

< Readout編集委員会 >
委員長 石田 耕三
副委員長 青海 隆
編集局 吉良 昭道 三上 慶子

お問い合わせ先
株式会社 堀場製作所 知的財産部
Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648
e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA
Explore the future