

Readout

HORIBA Technical Reports

No.35
DECEMBER 2009

特集 堀場雅夫賞(生体粒子計測,内燃機関計測)



HORIBA

<http://www.horiba.com/jp/publications/readout/>

今号は、生体粒子計測を対象技術とした2007堀場雅夫賞と内燃機関計測を対象技術とした2008堀場雅夫賞の特集として、細胞や生体膜の計測と動画像化、エンジン燃焼室の計測及び画像化、また排出ナノ粒子の質量分析など、興味深い受賞者論文を掲載しています。

更に、HORIBAグループのさまざまな開発技術を一般論文として掲載しています。



■表紙写真

撮影：松井秀雄氏

(二科会写真部 会友)

厳冬の北海道で丹頂鶴の里を訪れました。激しく降る雪の中、寒さを楽しむかのような丹頂たちの元気な姿に出会い、こんな自然がいつまでも続いてほしいと願いました。

■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。

特集 堀場雅夫賞 (生体粒子計測, 内燃機関計測)

巻頭言

- 2 グローバル化する経済におけるイノベーション
Michel Mariton

特集講演

- 4 堀場雅夫賞授賞にあたって
—堀場無線研究所時代とアメリカ渡航—
堀場 雅夫

特集論文

- 10 並列デジタルホログラフィック顕微鏡法による細胞の3次元動画像計測法及びその装置の開発
粟辻 安浩
- 16 圧力で探る生体膜と膜タンパク質のダイナミクス研究
阿部 文快
- 22 哺乳類細胞高速分析用マイクロ流体素子
Christopher T. Culbertson
- 26 ディーゼル噴霧火炎内すす生成過程のレーザ計測
相澤 哲哉
- 34 内燃機関から排出されるナノ粒子の質量分析装置の開発
Olfert Jason
- 38 HCCI 燃焼における残留排出ガス及び温度の同時画像化
Rothamer David
- 42 点火プラグ実装型燃料・残留ガス濃度計測センサシステムの開発
河原 伸幸

特集報告

- 48 堀場雅夫賞についてのご報告

一般論文

- 56 多項目水質計 U-50 シリーズの開発
小松 佑一朗, 江原 克信, 小椋 克昭
- 62 半導体製造プロセスでのプラズマ発光分析終点検知モニタ EV140C の実用例
飯田 裕
- 66 太陽電池用シリコンの酸素及び炭素の分析アプリケーション紹介
阪倉 誠司
- 70 南極域における大気中浮遊粒子状物質の分析
青山 朋樹
- 74 一定断面毛細管現象の過渡的挙動解析
大槻 聡
- 80 欧州製品環境規制と企業戦略
小山 師真
- 84 HORIBA の商品デザインの現状と今後
米澤 俵介, 熊内 智哉, 島 充子

トピックス

- 90 イオンセンサの開発で文部科学大臣表彰科学技術賞を受賞！
青海 隆
- 92 pH 計測の研究が認められ、日本分析化学会先端分析技術賞 日本分析機器工業会 (JAIMA) 機器開発賞を受賞！
野村 聡

- 94 特許メモ
- 96 社外発表リスト
- 104 HORIBA World-Wide Network

Foreword

卷頭言

グローバル化する経済におけるイノベーション



Dr. Michel Mariton

Senior Corporate Officer
HORIBA, Ltd.
President & CEO
HORIBA Jobin Yvon, S.A.S.



現最高顧問・堀場雅夫による1953年の創業以来、HORIBAと学術研究との関わりは深い。京都大学との産学連携に始まり、以来、世界中の名だたる研究機関へと広がっている。この科学への傾注は、HORIBAグループの企業文化の中核をなし、HORIBAグループ内におけるJobin Yvon社のヨーロッパとアメリカの事業統合の成功の際も、この共通の価値観の力がいかに発揮された。

無謀な金融投機を引き金に2007～2008年に生じた経済危機が世界中に打撃を与えている今、努力を結集してより力強く羽ばたくための得難い方法を、我々は創設期の先達が残してくれた遺産から汲み取ることができる。それはイノベーションであり、さまざまな具体策を伴っている。

世界経済のグローバル化が進み、より低い生産コスト構造を持つ競合企業が市場に参入してシェアを拡大しようとしている。その中で、我々が長きにわたって開発してきた拠点である日本、アメリカ、ヨーロッパにおいて、我々は、イノベティブな製品とサービスを武器に成長し続けている。

他社製品を模倣しただけの製品が長期的にお客様に支持されることはまずない。また、ごく初期の段階にある活動にリソースを配分し直すには大胆な決断を要する。

そもそも“イノベーション”とは何か。アメリカ人の友人から聞いた“イノベーション”と“リサーチ”についての、よく知られたおもしろい定義がある。“リサーチとは金をアイデアに変えること、イノベーションとはアイデアを金に変えること”。笑いを誘う一方で、“イノベーション”をビジネスにしっかり結び付けている点に、なるほどと思わされる。当社が追求する“イノベーション”は、買っていただいたお客様に利

益をもたらす“イノベーション”でなければならないと考える。

計測・分析の分野で当社は伝統的に、物理学や化学といった基礎的ハードサイエンスの視点から新たなセンシング技術を生み出してきた。しかし、今やこの強固な基礎部分に新たな知識を加味して、更に発展させる必要がある。特に、健康関連市場という大きな可能性を秘めたバイオロジー分野、あるいはコンピュータ・サイエンス分野などの新知識を取り入れて、当社機器をより大きなコミュニティで利用してもらえるようにする必要がある。

これはHORIBAグループの人的基盤にも大きく影響する。新たな才能ある人材を獲得する必要が生じる一方、現役ホリバリアン¹たちには、進取の気性を持って新技術にチャレンジし、継続的学習に取り組む機会も開かれているからである。

根っからの技術者や科学者は“イノベーション=製品技術力”と考えがちである。だが、21世紀にはサービスやプロセスもまた重要な“ビジネス・イノベーション”の源であり、その中心軸は品質と顧客満足にあることを明言しておきたい。

その点、HORIBAグループの“ブラックジャック・プロジェクト²”の精神を宿していれば、どんなアイデアも貴重であり、継続的なイノベーションがビジネス規範の向上に不可欠なことを認識できる。

だが、“イノベーション”を促進するにはどうしたらよいのか。多くの企業において、プロジェクトの打ち切りまでの日数は短い。複雑な製品やこれからのサービスを生み出すには、スキルに幅と深さが求められるが、企業にはそこまでの余裕がないからである。

そこで解決策となるのが、“オープン・イノベーション”アプローチに取り組むことである。“オープン・イノベーション”では、それぞれの持つ価値観や能力を結集して1つのエコシステムを構築し、強力なコンソーシアムとIP協定にまとめ上げ、プロジェクトのリスクと利益をさまざまなパートナー間で共有する。そこには、起業間もない中小企業や公的機関をはじめ、学術研究機関からグローバル大企業まで、あらゆるパートナーが参加する。

“オープン”とは、このようなパートナーが世界中にいるという意味でもあり、それぞれの地元での貢献が、ひいてはグローバルプロジェクトを発展させていくものとなる。

HORIBAグループの企業文化の力を持ってすれば、オープンでフェアな精神を共有し、過去の実績に対する誇りを持ち、新世紀の活気に満ちた課題を待望しつつ、このような“共同開発”時代に移行することは何ら障害とはならない。

HORIBAグループの持つ計測・分析分野の知識を、世界が抱えるエネルギー・環境・食料・医療問題に対するソリューションの改善に向けて継続的に役立てることで、我々は、優れたグローバルプレーヤーから信頼されるパートナーとして“イノベーション”を進め、社会に貢献していきたいと願う。

*1: HORIBAグループに所属する社員の社内での愛称。

*2: HORIBAグループに浸透している意識改革やマネジメント力の更なる向上による企業基盤強化のためのプロジェクト。

Speech

特集講演

堀場雅夫賞授賞にあたって※ —堀場無線研究所時代とアメリカ渡航—

堀場 雅夫

Masao Horiba



堀場無線研究所時代

1945年に日本は太平洋戦争に敗れました。ポツダム宣言を受諾した最大の原因は、原子爆弾ではないかと思います。人間にとって一番大切なエネルギーである核エネルギーというものを、我々人類がその偉大さを知ったのが爆弾であったということは大変刺激的なものでありまして、現在でもなおかつ原子爆弾を保有するかどうかは、その国の存在、独立国としての存在をしているかどうかという大変政治的なものに使われておるといふことだと思います。

敗戦の年、私は大学の2回生でございます。後になって考えてみまして私の選択が正しかったかどうか未だに結論は出ていません。と申しますのは、私は本来小さい時から理科が好きで、中学生のときは数学か天文学の研究者になりたい。高校へ入りまして、物理の先生が原子核物理の専門の先生でありまして、その先生のお話を聞いて、天文という大変大きな分野から原子核という一番小さい分野へ急遽興味が変わりました。当時、原子核物理学者の中で私が最も尊敬していた荒勝文策先生の門下生になりたいと思って、京大理学部に進みました。

ところが、敗戦により米軍命令で原子核物理の研究は禁止となり、関係の研究設備はすべて破壊放棄させられました。研究室にいても何もできないという状況でしたので、私は自分で今やっている仕事を継続するために、民家を借り、個人的な研究所を作りました。それが“堀場無線研究所”でございます。

そこで行ったのはパルス数をカウントする計数機の研究で、真空管式ながらも工夫を重ねて100メガ以上の正確な計数を可能とするものができました。また計数機の出力は2進法ですので、10進法に高速変換する研究も行っていました。

しかし持って生まれた杜撰さで、一体その運営をどうするのか、親父から引き出したお金はたちまち尽き、自分で資金調達する必要に駆られました。

たまたま日本電池という大きな会社が戦争用に生産した蓄電池が廃棄されており、かつセレンの整流器も廃棄されていたので、それを貰って良いか?と聞くと、良いというので、早速貰ってきました。

当時は非常な電力不足であったので、ほぼ毎日夜は停電しておりました。そこで、貰ってきた蓄電池と整流器を組み立てて停電用蓄電池を作りました。販売したところ、大変な需要で、HORIBAの最大のベストセラー商品となったのであります。朝起きれば、研究所の前に長い行列ができていました。しかし製造に人手がかかるため、ある程度の資金が調達できた時点でやめてしまいました。

収入がなくなると、またすぐに資金が尽きてしまいます。そこで次に目をつけたのが、鎮痛剤のフェナセチン^{*1}でした。これも戦争用で負傷した兵士が痛み止めのために使ったものであり、先程の蓄電池と同様、敗戦により製薬会社に大量に余っておりました。

化学はよくわからなかったのですが、京大の化学の先生と相談して、濃縮して加水分解をし、その後いくつかの工程を経るとズルチン^{*2}になる。サッカリンと違ってマイルドな甘みなのでこれも爆発的に売れ、しばらくはそれで食いつないでおりましたが、原料は有限でございました。

資金調達にいろいろ奔走しましたが、肝心の研究は、いくら良い設計をしても電子部品の良いもの、特に電解コンデンサの良いものがないとエレクトロニクスの部分が先に進めないという壁に突き当たっておりました。自分で作ろうとしても文献が全然なく、製造元に見学を頼んでもマル秘であり見学させてもらえませんでした。

当時、三条烏丸から少し行った所にアメリカ文化センター^{*3}というものがああり、アメリカで出版された新刊書が置かれていて、私はそれを楽しみにしておりました。多くは文科系の本でありましたが、自然科学系の書籍も相当量入っていました。ある日、“エレクトリックコンデンサ”という題目の本があったので早速借りて読みました。その中には電解コンデンサのいろいろなデータから製法まで書いてあり、それに力を得て、古い製法だったのですが、改良して試作品を作成しました。コンデンサを必要とする顧客を見つけて量産し、我々の方は量産した一部を使うということで、試作品を持って顧客を探し回りました。試作品は大変評判が良く、松下、シャープ、東芝、三菱電機等々が、全部あるだけ買うと言ってくれました。しかしそれは試作品だったので、製造工場を立ち上げる資金を融資してくれと頼んだのですが、どこも出してくれませんでした。しかし、今で言うベンチャーキャピタルの人が、試作品を見て無条件に資金を融資してくれ、スタートすることとなりました。しかし昭和25年に朝鮮戦争が始まり、インフレの影響で、工場の建設を断念せざるを得なかったのであります。

*1：アセトアリニド誘導体の解熱鎮痛剤、腎毒性を持つため使われなくなっている。

*2：人工甘味料。戦後、大量に使用されたが、現在では使用禁止。

*3：1945年9月22日に設置されたGHQ/SCAP民間情報教育局(Civil Information and

Speech 特集講演 堀場雅夫賞授賞にあたって—堀場無線研究所時代とアメリカ渡航—

Education Section 以下CIE)は全国23箇所にCIE図書館を設置し、アメリカから取り寄せた英文図書や逐次刊行物を一般市民に公開した。日米講和条約発効後米国国務省に移管され13都市のアメリカ文化センターとして活動することとなった。(石原真理, アメリカ文化センター設置のねらい—神奈川県立図書館所蔵アメリカ文化センター資料の分析を通して—, 三田図書館・情報学会研究大会発表論文集, 45-48(2008)より)

株式会社堀場製作所の設立

当時私には100万円の借金があり、計算したら100年かかっても返せないことがわかりまして、新しい事業を起こし金を儲けることが必要でした。そこで電解コンデンサを製造するためのpHメータを商品として売ろうと決め、1953年に株式会社堀場製作所を作ったのです。

ちょうどその年に朝鮮戦争が終わり、日本は米の増産に力を入れ始めました。それには肥料である硫酸が必要でした。硫酸は硫酸の中にアンモニアガスを吹き込んで作る硫酸アンモニウムのことで、製造には正確なpHコントロールが必要であり、日本の化学工場にはpHメータが必須の計器となったのです。しかし工業用の良いpHメータがなかったということで堀場のpHメータは売れ、借金を返すことができたのです。

これらは正直に言ってすべてはお金のためでした。私自身は、堀場雅夫賞を頂く側になりたかった。しかし、それができないままに会社を続けたわけですが、最終的にこれ以上のノスタルジーは切ろうと決心して、分析屋として生きていこうと思った次第で今に至っています。

アメリカ渡航

当時日本の技術は何をするにしてもアメリカの技術が基にあり、ぜひともアメリカに行きたいというのが私の願いでした。八方手を尽くしましたが、ビザが下りるわけではなく、何としてもアメリカ行きの機会を虎視眈々と狙っていたのです。特に、私が一番行きたかったのはNBS(National Bureau of Standards: 当時の米国商務省標準局)でした。

当時、生産性本部から視察団が出ておりました(図1)。アメリカとしては、日本の産業をもっと発展させたいという気持ちがあり、生産性本部の視察団の団員に加わると、非常にいろいろな優遇がなされて、多くの企業や機関を見学することができました。しかし、視察団の団員も大企業からばかりで、中小企業にはお鉢が来なかったのです。そこで奇策を思いつきました。資本金と従業員の数の“ゼロ”を増やし10倍に膨らました申請書を作り、その中に紛れ込むことに成功しました。10人余りの団員の中で、中小企業の間は私一人だったのであります。



図1 石坂会長(経団連会長)を団長に第1次トップマネジメント視察団渡米(1955年9月6日)
(財団法人日本生産性本部ホームページより)

こうして1958年、視察団のメンバーになりました。当時の為替レートはもちろん1ドル=360円でしたが、一日の割り当て外貨は12ドルで、そのうち6ドル

は宿泊費に使われますので、残りの6ドルで生活をしなければなりません。日本からアメリカの西海岸へ行き、そして東海岸へ移動して、また西海岸へ戻って日本に戻ってくるという航空機のラウンドチケットについては、円払いで払い込んであったのですが、一日6ドルの生活が、アメリカにおいてどういう生活か、私はよくわかっておりませんでした。しかし、私のビザは90日間、そのうち45日間は視察団で過ごすことになっておりましたが、残りの45日間は、何とかして自分の好きなところへ行って過ごしたいと思っておりました。

視察団は計画通り、いろいろな会社や政府・大学の研究機関等々を回り、ちょうど43日目に、視察団は西海岸に戻り、私以外のメンバーは出国しました。

私はというと、闇ドルを1000ドル、日本で得ておりました。当時の1000ドルというと50万円です。相当な金額でしたが、何とか闇ドルを1000ドル手に入れておりました。そこから私の単独飛行が始まったわけでありました。そして、念願のNBS訪問ですが、先に手紙を出しておりましたので快く迎えて頂きました。

当時、私は主に電気化学の分析をしておりましたので、標準電圧に興味を持っておりました。当時は、カドミウムセルでありましたが、従来のカドミウムセルというのは4桁の精度で、100マイクロボルトオーダーが非常にふらついておりました。そのため、もう少し安定した標準セルはないかということも含めてNBSを見学させて頂きました。

NBSを見学して“なるほど、すごい”と思いました。NBSでは、標準セルの、マイナス5桁目～6桁目をずっと研究されている。温度変化1度あたり、マイナス40マイクロボルトであります。材料のインピュリテイもどんどん変わっていく。電解液も変わり、電極も変わるということで、標準物質の研究をされている。一方、巨大な装置で1000分の5度というものを安定させる恒温槽を作っている。標準電池を作るために、この部屋の3倍くらいの実験室に、ドクターが3人、実験者が3人で、最後のマイナス5桁目、6桁目というところを研究していたのです。

また一方、当時、現地では、水素電極を用いて標準としておりましたが、この不安定な装置をやめて、標準物質、pHの安定した標準物質を作ろうという方向に進んでおりました。そのために、さまざまな薬品のファイブナインやシックスナインの生成装置がずらっと並んでいるのです。当時、標準水というものは、簡単にイオン交換樹脂に流して作るという時代ではなく、石英の蒸留機で蒸留をしていたのですが、石英ガラスから流出するインピュリテイが問題だということで、またその上にコーティングをするといった、信じられないような努力をコツコツと何日もやっていたのです。

私はそれを見て、“あー、このためにするのか”と思いました。私は、サイエンスというものがあって、そのサイエンスをベースにしてテクノロジーというもの

が存在し、そのテクノロジーが成長して、世の中の実用になるという一つの経路を考えていたのですが、NBSでは、どこまでがサイエンスでどこまでがテクノロジーだ、どこまでが実用だという区別が全然つかないのです。テクノロジーがサイエンスを刺激し、サイエンスがテクノロジーを刺激する。そして、それがたちまち実用化されていくというその姿を見て、私は、“これが、本当のサイエンス・テクノロジーだ”と思いました。テクノロジー&サイエンス。これを我々の会社もやらねばならないと強く決意して、帰途に着いたのです。

ビザの期限が刻々と迫り、88日目にロサンゼルスへ着きました。JALで羽田まで予約をしていたのですが、どういう手違いか、席が満席で乗れないと言います。ビザの期限である滞在90日間を過ぎると、不法滞在で捕らえられるので、何とかならないのかと思っていたところ、ホノルルまで国内便で飛んで、ホノルルからJALの空席を待てば逮捕されなくて済むかもしれないと言われ、とにかくホノルルまで行きました。

しかし私は、ロサンゼルスからJALで日本に帰れるつもりだったので、残金が1ドル50セントしかありません。ホノルルへ着いてもホテルに泊まることができないので、ワイキキの浜(図2)でフラダンスを見て、その夜はこのフラダンスの会場で一夜を明かして、翌日に飛行場までバスで行こうと考えました。バス代が15セントで、充分飛行場まで行けるという計算をして、フラダンスが終わっても会場に残っておりました。すると、一見、日本人風の人から、「お前、何しとんのや」と言われました。「いや、実はちょっと、飛行機の手違いで明日のJALしかないんだ」と言いましたら、「じゃあ家へ来なさい」ということになりました。そこで夕飯を頂き、翌日飛行場まで送って頂きました。その方とは、その後もいろいろと懇意にして過ごしておるわけでありませ



図2 夕暮れのワイキキの浜辺(イメージ)

羽田に着けば、会社の連中も嫁さんも迎えに来ていて大丈夫だろうと思っていたら、今度は、偏西風が非常に強くて羽田へ着くことができないということになりました。そのため、ウエキ島に停まりました。その日中に飛行機が出るかわからない状況の中、ようやく出発し羽田へ向かいました。もしその日、ウエキ島に宿泊となると、また晩飯代がそこで必要となるわけでしたが、幸いなことに5時間後にウエキから羽田に着きました。

いろいろと余分な話もいたしました。基礎をしっかりと行わねば、何も技術は進まない。科学は進まない”ということを身にしみて感じました。それから、我々の会社も、“ベーシックなところを大切にしよう。どんなことがあってもベーシックというものこそ、世の中がどうなっても生き残るものだ”という信念を持って本日まで進んできたのであります。

2004年に、私は80歳になりました。また、堀場製作所を創設してから60年

を迎えることとなり、基礎研究を行っておられる若き研究者を少しでも応援できないかと、この堀場雅夫賞を作らせて頂きました。極めてささやかな賞ではございますが、ささやかとはいえ、全く制限なく自由に、3年間使って頂ける賞金を副賞として出しております。どうか、有効に使って頂きたいと思えます。

また毎年、この堀場雅夫賞授賞式のために各地から、本当に各界の有名人がお集まり頂いております。こんなありがたいことはございません。身に余る光栄でございます。また、すばらしい研究者を選んで頂いている審査員の先生方に対して、深くお礼を申し上げる次第です。

堀場雅夫賞を通じて、先生方の交友関係、日本のアクティビティ、ひいては、世界のアクティビティに少しでもつながれば、これに勝る喜びはありません。

本当にありがとうございました。

<2007堀場雅夫賞授賞式(2007年10月17日, 京都大学芝蘭会館), 及び2008堀場雅夫賞授賞式(2008年10月14日, 京都大学芝蘭会館)での講演より>

※ 2007年, 2008年の講演を合併編集いたしました。

Feature Article

特集論文

並列デジタルホログラフィック顕微鏡法による細胞の3次元動画像計測法及びその装置の開発

栗辻 安浩

試料の3次元情報を動画像計測できる方法として並列デジタルホログラフィを發明し、その有効性を計算機シミュレーションと原理実験により確認した。本方法は、動く細胞や生体粒子構造、機能、ダイナミクスなどの瞬時3次元計測や3次元動画像計測を可能にし、将来の医療分析、食品・製品検査など多くの応用に有効である。

はじめに

近年、エレクトロニクスとバイオテクノロジーが高度に発達し、社会のさまざまな分野に貢献している。エレクトロニクスにより大容量情報の高速処理が可能になった結果、より高次元な情報処理を可能にした。バイオテクノロジーも医学・薬学・農学において生体機能の理解・発見や新機能の発現・合成などを実現している。この二つの技術を融合させて医療分野に応用し、より豊かな生活を実現することが今後重要な課題となる。生体の計測には非侵襲性が必要で、更に画像として情報を得られることが検査や診断では重要である。古くは光学顕微鏡、近年では共焦点レーザー顕微鏡や近接場顕微鏡、原子間力顕微鏡、将来は光CT^{*1}など光計測が有望な技術として期待されている。しかし、これらの方法では3次元の奥行情報を計測するために走査処理が必要であり、生体粒子や動く細胞の計測は不可能である。一方、3次元情報を記録・計測できる技術としてホログラフィ^[1]がある。従来は高解像度写真乾板に3次元情報を記録し、それを現像・再生する過程が必要であり記録から再生まで長時間を要した。計算機の処理の高速化、記憶装置の大容量化、CCDやCMOSイメージセンサなどの撮像素子の高解像・高画素数化などエレクトロニクスの進展をホログラフィに導入することによりこれらの処理を省略できて、より高速に計測ができるデジタルホログラフィ^[2,3]が提案された。この方法では、撮像素子で干渉縞を取得し計算機におい

て3次元物体の位相と振幅を任意の奥行で得ることができ。しかしながら微細な干渉縞を記録するには、既存の撮像素子の画素数や画素ピッチでは解像力が低いので、ホログラムの記録に必要な参照光を撮像素子に垂直に照射することにより、干渉縞間隔を広げて記録するin-lineホログラフィ^[4-6]という方法が用いられている。ところが、この方法には、試料の必要な情報の上に、不要な背景光や共役光が重なることが原理的に避けられないという問題がある。デジタルホログラフィで、より信号対雑音比の高い情報を得るために記録時に必要な参照光の位相を3段階以上変化させて干渉縞を得る位相シフト法^[7]が用いられている。しかしながら、この方法では、位相を逐次的に変化させるために瞬時計測が不可能であった。そこで著者は、位相の変化を同時に行うことが可能な並列デジタルホログラフィ^[8-12]を考案した。

*1: Optical Computed Tomography. X線CTにおけるX線の代わりに光を試料に照射し、透過や散乱、反射などの光応答を計測し、コンピュータで処理して断層写真を得る方法。特に生体内での透過性が比較的高い近赤外光を用いた場合、生体組織を傷つけず3次元的な分析を行うことができることから医療面での応用が期待される。

ホログラフィ

ホログラフィは、光の干渉・回折を利用して光波の振幅と位相の分布を記録、再生する技術である^[1]。この技術

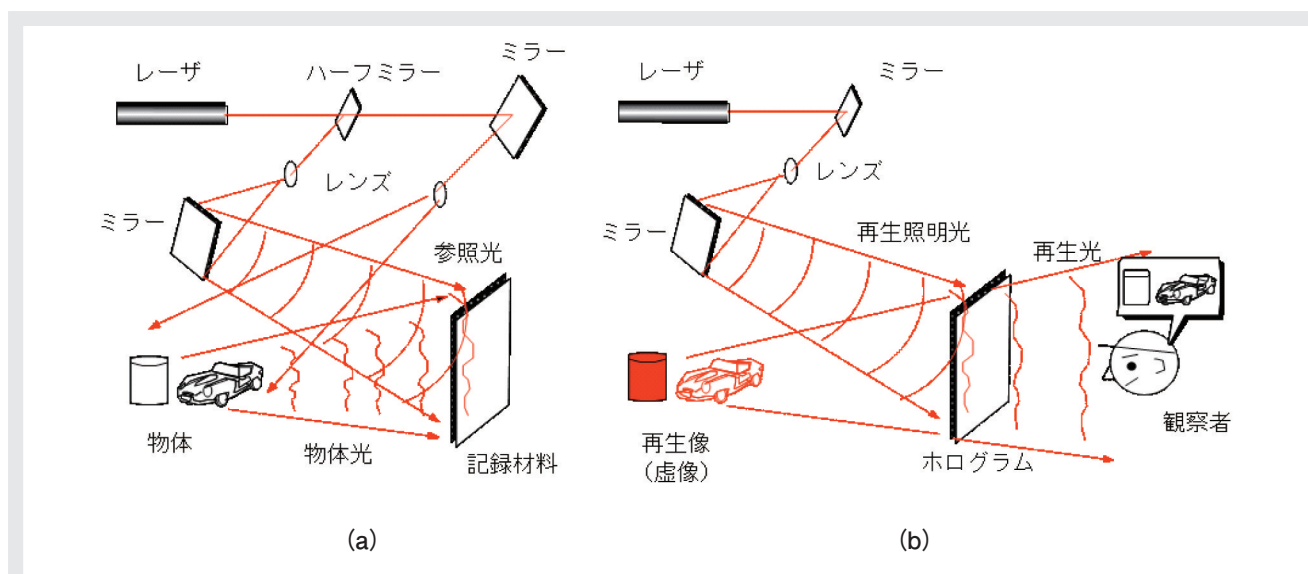


図1 ホログラフィの原理
(a)記録, (b)再生

は完全な立体像を記録・再生できることから3次元画像表示の有力な手段となっている。光が物体に照射されると、物体の各点で乱反射を起して強度と位相が変調される。このようにして、その物体特有の光の波面が作られる。波面の記録には、その波の強度と位相を記録する必要がある。しかし、記録材料や撮像素子には強度しか記録できない。そこで、位相を記録するために光の干渉を利用して、位相情報を強度情報に変換して記録する。

ホログラムの記録と再生を図1に示す。物体に光を当て、物体から散乱した物体光と、物体に当たらない参照光とを干渉させると干渉縞パターンができる。この干渉縞の光強度のパターンをホログラムとして記録材料に記録する。ここでは、そのホログラムに参照光と同じ再生照明光を当てると、物体の像が再生される。

デジタルホログラフィ

図2に、デジタルホログラフィ^[2,3]の概念図を示す。この技術は、干渉縞パターンをCCDなどのイメージセンサに画像として記録し、その干渉縞画像のデータに対してコンピュータにより光の回折現象を数値計算することで記録物体の3次元像をコンピュータ内に再生する。デジタルホログラフィには、以下の特徴がある。

- (1) 現像処理が不要で、撮影現場で再生像が得られる。
- (2) 任意の面での再生像が得られる、焦点深度が深い像が得られる。

- (3) 定量的な評価が行える。
- (4) ホログラムのデータを容易に伝送、複製できる。
- (5) 使用するレーザー光の波長の制限が少ない。

これらの特徴により、粒子や流体の3次元計測、生物3次元顕微鏡、3次元内視鏡、機械振動の3次元計測などを旨とした研究が近年盛んに報告されている(図2)。

従来のデジタルホログラフィ

これまでに報告されているデジタルホログラフィは、大別してin-line型^[4-6]、off-axis型^[7]、位相シフト型^[7,8]の3つの型に分類される。in-line型は参照光を撮像素子に対して垂直に照射する。この型では、再生時に非回折光と所望の像とその共役像は重なってしまい、その結果、再生像が劣化する。これに対してoff-axis型は物体光と参照光が角度を持って入射するので、再生時においても非回折光と所望の像とその共役像が分離して結像され、像が重なるのを防ぐことができる。しかし、この型では、ホログラムの記録には1 mmあたり千本～数千本という高い解像力が必要になる。この干渉縞パターンを既存の撮像素子で撮影する場合、現在のCCDの解像度は1 mmあたりせいぜい数百本程度であるために、参照光と物体光の角度は小さい値しかとることができないということになる。非回折光と所望の像とその共役像が重なるために、小さな試料に対して非常に狭い領域でしか記録できないという問題がある^[13]。

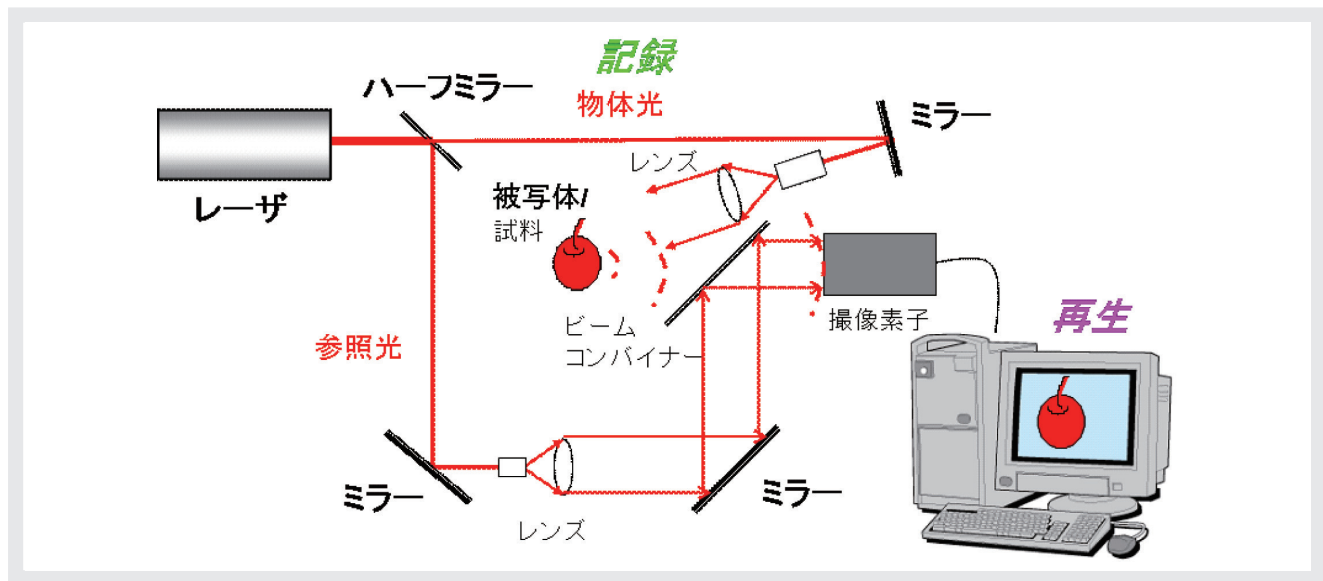


図2 デジタルホログラフィ

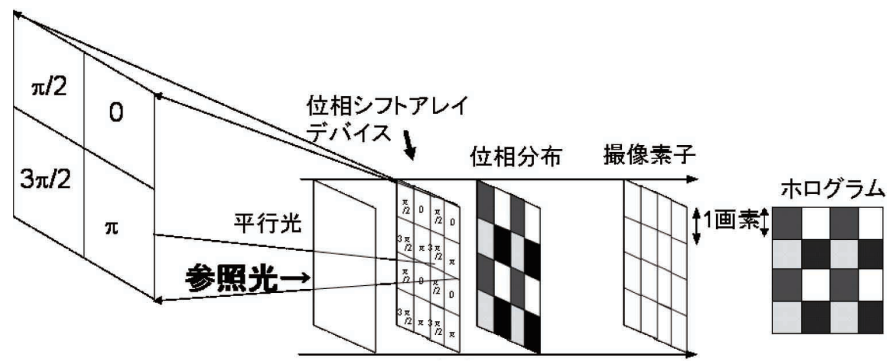
位相シフト型^[7]は、位相シフト干渉法を用いて物体光の複素振幅を直接求めようとするタイプのデジタルホログラフィである。位相シフト干渉法^[7]とは、物体形状を計測するために広く用いられる干渉計測の手法である。干渉計の光路差に対する干渉縞の変化から試料の位相分布を求める。二光束干渉計において、参照光側の光路中にはピエゾ素子や波長板など光路長を変化させることができる素子を用いて参照光の位相を変化させる。位相を変化させた時の複数の干渉縞パターンを順次計算機に取り込み、それらの干渉縞パターンから試料の複素振幅分布を求める。計算がし易くなるという理由から一般的には3枚、または4枚の干渉縞パターンが用いられる。位相シフト型では、試料の完全な複素振幅が求まるので、鮮明な像が得られ高精度計測が可能である。しかしながら、参照光の位相を順次変えて干渉縞パターンを撮影するために動く被写体には適用ができなかった。

並列デジタルホログラフィ

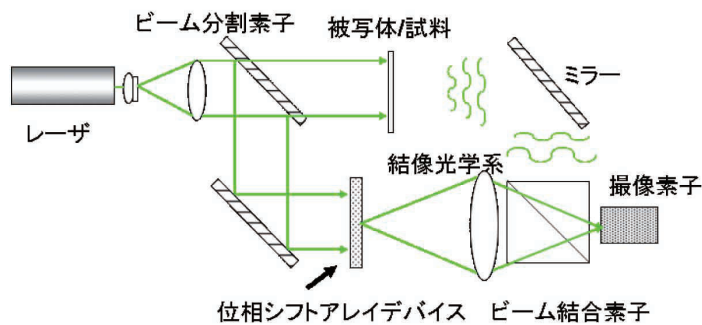
従来のデジタルホログラフィの欠点をクリアし、動く試料に対して3次元画像計測が可能なる方法として並列デジタルホログラフィを発明した^[8-12]。この方法では、参照光の位相を光軸に対して垂直な面で空間的に変化させ、1枚のホログラムに位相シフトデジタルホログラフィに必要な複数枚のホログラムの情報を記録する。記録したホログラムに対して計算機処理を施し複数枚分の

ホログラムの画像情報を抽出し、それらの画像情報を処理することで並列に位相シフト法を行い、再生像を得る。

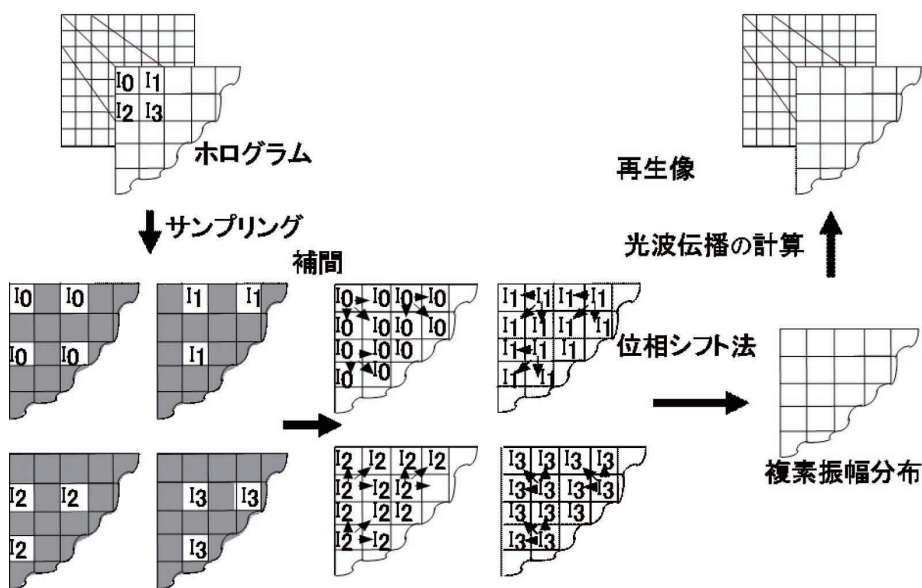
並列デジタルホログラフィの記録の概略図を図3(a)に示す。4段階に位相をシフトさせる位相シフト干渉法を同時に行う場合を例に説明する。参照光は空間的に4段階に位相をシフトさせた光を利用する。このような光を実現する一例として、位相シフトアレイデバイスがある。位相シフトアレイデバイスにはCCDの画素のサイズほどの微小な1/2波長板、1/4波長板をアレイにした波長板アレイや厚みの異なる光学素子アレイを並べたもので実現できる。このデバイスを参照光の光路に導入することで、空間的に異なる位相を持った参照光と物体光との干渉縞が記録でき、位相シフト干渉計測法に必要な4枚の干渉縞パターンの画像は、各画素数は1/4になるが1枚の干渉縞パターン中に存在することになる。この方法の光学的実現法の一例を図3(b)に示す。撮影された干渉縞パターンから試料の3次元像をコンピュータで再生するために考案したアルゴリズムの流れを図3(c)に示す。干渉縞パターンの中から参照光が同じ量の位相のシフトを受けた部分を抜き出して、それぞれで画素数が1/4になった4枚の干渉縞パターンの画像を作る。元の画像サイズに戻すために、値を持たない画素に対して、補間により画素値を設定する。補間後の4枚の干渉縞パターンの画像に対して、位相シフト干渉法と同様の数値計算により、撮像素子面上での物体光の位相分布と振幅分布の両方、すなわち複素振



(a) 原理



(b) 光学的実現方法例



(c) 像再生アルゴリズム

図3 並列デジタルホログラフィ
(a)原理 (b)光学的実現方法例 (c)像再生アルゴリズム

幅分布が求められる。この複素振幅に対して光波の伝播を計算することにより、物体の複素振幅が得られる。

並列デジタルホログラフィック顕微鏡の原理確認実験

並列デジタルホログラフィの有効性を示すために、原理確認実験を行った。先に述べた位相シフトアレイデバ

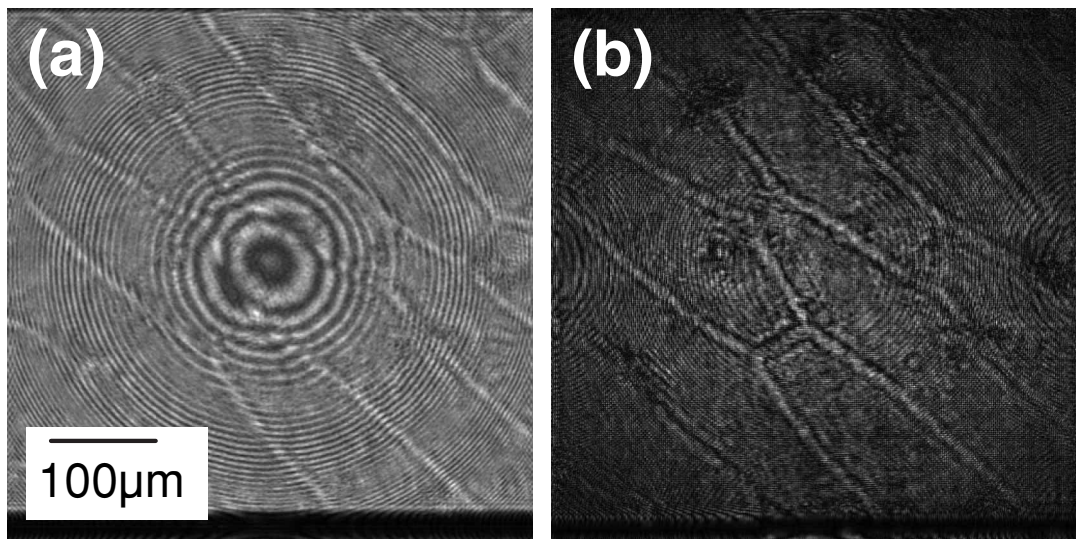


図4 原理確認実験結果(タマネギの細胞を試料とした)
(a)従来法 (b)提案法

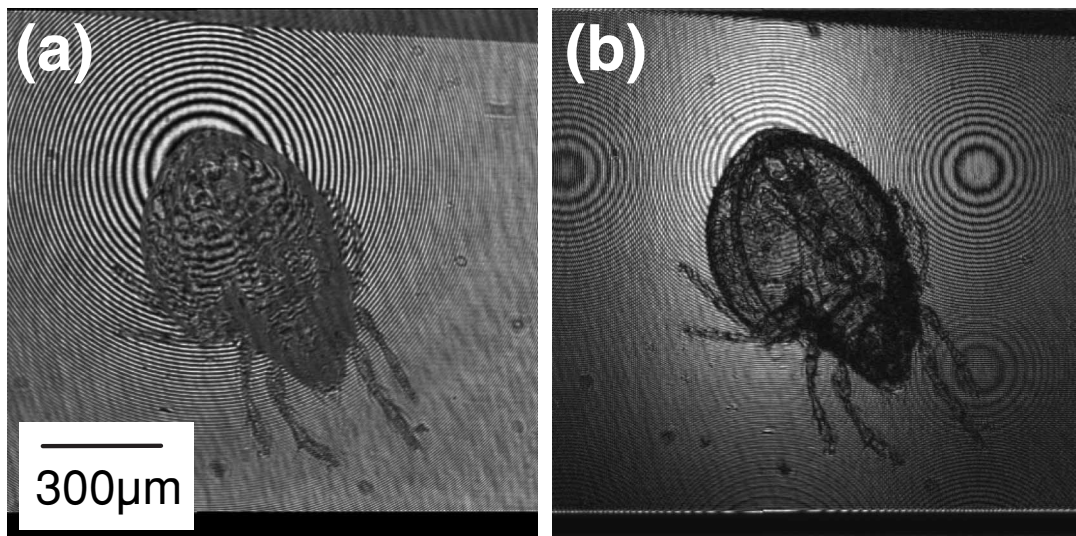


図5 原理確認実験結果(ミジンコを試料とした)
(a)従来法 (b)提案法

イスが現時点では開発されていない。そこで、従来の逐次位相シフトデジタルホログラフィにより光学的に4枚の干渉縞パターンの画像を記録し、これらの画像からコンピュータ処理により、位相シフトアレイデバイスを用いた時に記録できる1枚のホログラムを等価的に作製した。このホログラムに対して考案したアルゴリズムを用いて像を再生した。

本方法の顕微鏡への応用可能性を調べるために、顕微

鏡対物レンズを用いた試料の拡大像の3次元像の記録とその再生を行った。細胞観察・計測の例としてタマネギの表皮の細胞を試料に用いた場合の再生結果を図4に示す。また、微生物観察・計測の例としてミジンコを試料に用いた場合の再生結果を図5に示す。いずれの場合も、提案方法で求めた再生像は従来のin-line型で記録・再生した像よりも、鮮明かつ高精度な像が得られ、提案方法の有効性を確認できた。

並列デジタルホログラフィにより瞬時の3次元画像取得と計測が可能であることがわかった。現在、並列に位相をシフトさせる技術とデバイスを開発中であり、このデバイスを用いて干渉縞の連続取り込みを行うことで、3次元動画像計測装置が実現できる。また、カラー化を目指した研究も進めている^[14,15]。

おわりに

並列デジタルホログラフィック顕微鏡法は、蛍光標識など特殊な薬品が不要なために、無毒無害で生体に対して安全な3次元画像計測技術である。また、本技術に基づく装置において、像再生の計算には、パーソナルコンピュータを用いており、パーソナルコンピュータの性能により、動画の再生速度が制限される。像再生の計算に利用される演算は少ない種類で十分であるので、フレネル変換、高速フーリエ変換、画素間の補間などの演算に特化した専用のLSIや、各画素の情報を並列に処理するスマートピクセルを開発することにより、リアルタイムで3次元の動画計測が可能な高性能装置化に発展できる。また、計算で得られた試料の3次元情報は、インターネットを通じて遠隔地に伝送できる。伝送先において空間光変調素子を用いた書き換えホログラムを利用することにより、遠隔地で試料の3次元表示も可能なシステムに発展できる。本技術に基づく3次元動画像計測装置をバイオ・医療計測に応用することで生体粒子や細胞のダイナミクスや機能の新たな発見や理解に貢献できる。この機能や能力は、新たな医療技術、診断方法、食品検査法に有用である。日本にとって近未来に不可避で世界的にも未曾有の高齢化社会において、人々が健康で豊かな生活を送れるように医療分析技術の発展に貢献でき、更には人類の未来において光明をあてるものとして期待される。

参考文献

- [1] 久保田敏弘, ホログラフィ入門, 朝倉書店(1995).
 [2] U. Schnars and W. Jueptner, *Digital Holography*, Springer (2005).
 [3] M. A. Kronrod, N. S. Merzlyakov and L. P. Yaroslavskii, Reconstruction of a hologram with a computer, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **17**, 333-334 (1972).
 [4] L. Onural and P. D. Scott, Digital decoding of

- in-line holograms, *Opt. Eng.*, **26**, 1124-1132 (1987).
 [5] U. Schnars, Direct phase determination in hologram interferometry with use of digitally recorded holograms, *J. Opt. Soc. Am.*, **A 11**, 2011-2015 (1994).
 [6] G. Pedrini, P. Froning, H. Fessler and H. J. Tiziani, In-line digital holographic interferometry, *Appl. Opt.*, **37**, 6262-6269 (1998).
 [7] I. Yamaguchi and T. Zhang, Phase-shifting digital holography, *Opt. Lett.*, **22**, 1268-1270 (1997).
 [8] 特許第4294526号.
 [9] Y. Awatsuji, M. Sasada and T. Kubota, Parallel quasi-phase-shifting digital holography, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1069-1071 (2004).
 [10] M. Sasada, A. Fujii, Y. Awatsuji and T. Kubota, Parallel quasi-phase-shifting digital holography implemented by simple optical set up and effective use of image-sensor pixels (in Technical Digest of the 2004 ICO International Conference: Optics and Photonics in Technology Frontier), International Commission for Optics, 357-358, (2004).
 [11] Y. Awatsuji, M. Sasada, A. Fujii and T. Kubota, Scheme to improve the reconstructed image in parallel quasi-phase-shifting digital holography, *Appl. Opt.*, **45**, 968-974 (2006).
 [12] Y. Awatsuji, A. Fujii, T. Kubota and O. Matoba, Parallel three-step phase-shifting digital holography, *Appl. Opt.*, **45**, 2995-3002 (2006).
 [13] 山口一郎, *HODIC Circular*, **20**, 1, 38-45 (2000).
 [14] 藤井 淳, 栗辻安浩, 久保田敏弘, 並列準位相シフトカラーデジタルホログラフィ, *Optics Japan 2005 講演予稿集*, 256-257(2005).
 [15] 小山貴正, 金子篤志, 藤井 淳, 栗辻安浩, 西尾謙三, 裏 升吾, 久保田敏弘, 並列位相シフトカラーデジタルホログラフィとその原理確認実験, 3次元画像コンファレンス2007講演論文集, 121-124(2007).



栗辻 安浩

Yasuhiro Awatsuji

京都工芸繊維大学大学院
准教授

Feature Article

特集論文

圧力で探る生体膜と膜タンパク質のダイナミクス研究

阿部 文快

深海では非常に高い圧力のため、普通の生物はとても生きていくことができない。ところが、好んで深海に棲む生物もいる。筆者らはその仕組みの解明のため、“圧力生理学”を提唱している。本稿では圧力が生物の機能に及ぼす影響の一例として、高圧で培養した出芽酵母で明らかになったトリプトファン輸送のダイナミクスについて解説する。

はじめに

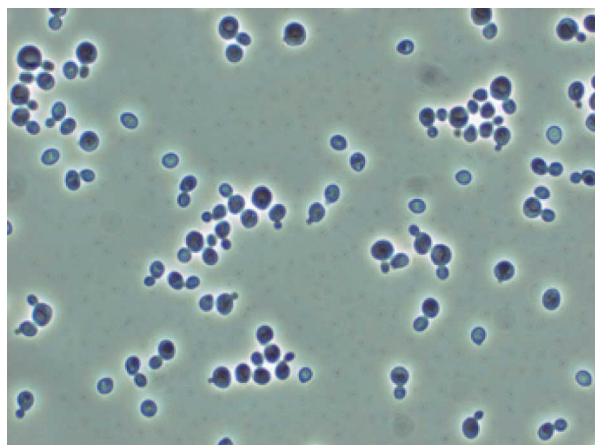
私たちの住む地球は約7割が海で覆われ、その平均深度は3800 mに達する。10 mにつき水圧は1気圧上がるので、3800 mだと380気圧、世界最深部10000 mのマリアナ海溝では1000気圧もの圧力がかかる。1000気圧とは、直径1 mのマンホールに成人男性10万人が乗る圧力だ。当然、大気圧下に住む生物の機能のほとんどは阻害される。ところが、深海には好圧性生物という不思議な生き物がいて、むしろ圧力を好んで生きている。一体なぜ彼らは高圧環境下で生きられるのだろうか？ その仕組みを追求しようと提唱したのが、“圧力生理学(Piezophysiology)”である。しかし、深海の生物を生きたまま捕獲するのはとても困難で、運良く捕獲できても実験室で飼育するのは容易ではない。また、遺伝子機能を解明しようにもゲノム配列が不明である。私たちは生物に対する圧力の効果をまず原理から明らかにしようと考え、出芽酵母*Saccharomyces cerevisiae*を実験材料に選んだ。この酵母菌はパンやビールを造ることで私たちの生活に密着している有用微生物だが、同時に基礎研究においても不可欠な存在である。膨大な数の変異株コレクション、ゲノム全塩基配列の公開による優れた分子生物学的ツールも整備されており、そして何より真核生物なので得られた成果は医学に応用できる可能性が高い。

本稿では、酵母に対する圧力効果とトリプトファン輸送の重要性、そして膜や膜タンパク質研究への圧力利用に

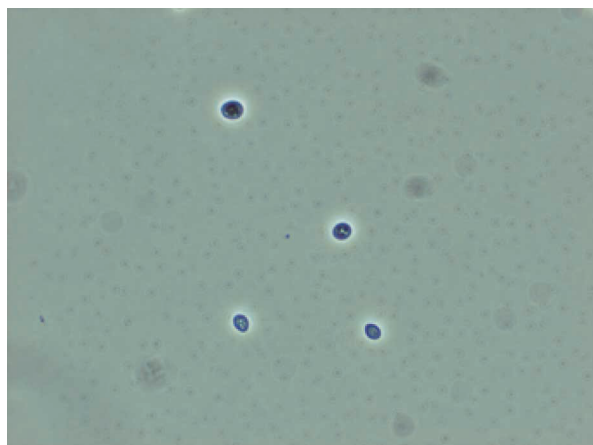
ついて解説したい。なお、学術論文同様、本文における圧力の単位はMPa(メガパスカル)を用いる。0.1 MPaが大気圧で、25 MPaなら250気圧である。

出芽酵母への圧力効果

通常環境で生育した細胞にとって、100 MPaを超える圧力は致命的である。しかし、あらかじめ細胞をマイルドに熱処理(42 °C, 30分など)しておくと、この圧力下での生存率は1000倍くらい高まる。圧力耐性には熱耐性の獲得で知られているストレスタンパク質の一種Hsp104が重要な役割を演じており、圧力で変性した細胞内タンパク質の再生を促す^[4]。50 MPa以下の圧力なら、20時間くらいかけても酵母の生存率はほとんど低下しない。しかし、増殖は完全に停止する。圧力と細胞増殖の関係については次節で解説する。酵母を非致命的な圧力にさらすと細胞内で何が起こるのだろうか？ pH感受性の細胞内蛍光プローブを用いた高圧蛍光測光を行ったところ、50 MPa程度で細胞質や液胞内が顕著に酸性化する現象を見いだした^[6]。これはアルコール発酵に伴い生成する炭酸ガスの水和($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$)及びイオン化($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$)が圧力により大きく促進されるためで、その効果はグルコース濃度が高いほど大きい。解糖系の鍵酵素ホスホフルクトキナーゼの活性は細胞内pHの低下に鋭敏に反応するので、圧力は酵母の発酵能に影響を及ぼすと言える。圧力はまた、細胞内の非特異的エステラーゼの活性を著しく高める。従って、香気成分であるエス



(A) 大気圧下で培養した細胞。細胞から芽が出ているのがわかる。



(B) 25MPaで10時間培養した細胞。増殖が止まり、細胞は丸くなっている。

図1 高压培養した酵母細胞の顕微鏡像

テル化合物の合成や分解にも影響を与えるであろう。例えば、醸造に用いる巨大な発酵槽の底部では、ある程度の圧力が発生するので、こうした圧力誘起の現象が起こっていてもおかしくはない。

トリプトファンの取り込みは細胞のアキレス腱か？

ある日、酵母を高压培養し顕微鏡で観察していた時、ふと不思議な変化が目にとまった。25 MPaで増殖は止まったが、そのまま数時間培養したら、細胞が丸くなってきたのである(図1；その後の調べで、細胞周期がDNA合成直前のG₁期で停止していることがわかった)。その様子が何となく飢餓条件においた細胞に似て見えた。培地の栄養はもともと豊富なのだが、試しに20種類の各アミノ酸を1 g/Lという過剰量添加して高压培養してみた。すると驚いたことに、トリプトファンを加えた培地でだけ、細胞は元気に増えたのである。用いたYPH499株の遺伝子型を見ると、*ade2 ura3 leu2 lys2 his3 trp1*とあった。この菌株はプラスミド選択マーカとしてアデニン、ウラシル、ロイシン、リジン、ヒスチジン、トリプトファン要求性だった。つまり、これら6種類の栄養源を細胞の外から取り込まなくては生きられないタイプの株だったのである。常温常圧では、アミノ酸類を1 g/Lも追加しなくても十分増殖する。従って、高压下では外からのトリプトファンの取り込みが“細胞のアキレス腱”のごとく損なわれてしまい、大量に与えることでそれが補われたのである。実際、トリプトファンを自ら合成できる株は、ゆっくりとではあ

るが25 MPaで増殖する。

出芽酵母ゲノムにはアミノ酸輸送体の遺伝子がホモログ^{*1}と合わせ24個コードとされているが、そのほとんどは12回膜貫通型^{*2}と予測されている^[7]。そこで、高親和性のトリプトファン輸送体Tat2を高発現させ、高压培養を行った。すると、細胞周期のG₁期停止は回避され、細胞は25 MPaの圧力下で増殖するようになった^[8]。また、Tat2高発現株は10~15℃における低温増殖能も獲得した^[8]。高压と低温はいずれも生体膜の流動性の低下を招くが、その際、直ちに悪影響を被るのがトリプトファンの取り込みだったのである。実は、酵母におけるトリプトファンの取り込みを“細胞のアキレス腱”と呼んだのには他にも理由がある。免疫抑制剤のFK506やラパマイシン、吸入麻酔剤イソフルラン、副腎白質ジストロフィー治療薬4-フェニル酪酸、有機弱酸、フィトスフィンゴシンなどを酵母に投与すると、トリプトファン要求株だけ増殖が阻害される^[9]。そして多くの場合、Tat2高発現によって耐性を得る。ラパマイシンが作用するタンパク質はTor(Target of rapamycin)と呼ばれ、酵母から動物まで広く保存されている^[10]。Torの不活性化はタンパク質合成の抑制、アクチン骨格形成の阻害、自食作用の誘導、特異的遺伝子の発現など多様な変化をもたらし、Tat2の分解誘導もその一つである^[11]。こうしてトリプトファン輸送体をめぐり、高压や低温の効果とさまざまな薬剤作用に共通点があることがわかった。それらをつなぐ鍵が、次に示す“ユビキチン機構”である。

*1：ホモ(同じ)ログ(遺伝子)の意味。配列と機能が良く似ている遺伝子

のこと。

*2: 貫通型タンパク質とは、膜タンパク質のうち膜の両側を貫通しているもの。回数は、何回貫通しているかを表している。

ユビキチン機構によるトリプトファン輸送体の圧力制御

トリプトファン要求株を親株として、25 MPaで増殖する変異株を多数単離することができた。その一つ、*HPG1*株ではRsp5というユビキチンリガーゼにアミノ酸置換が見つかった^[9]。ユビキチンは76アミノ酸からなる小さな細胞内分子である。それが共有結合したタンパク質は不要とみなされ、細胞内で分解される。この仕組みは真核生物のみに見られ、バクテリアなど原核生物にはない選択的なタンパク質分解システムである。Rsp5ユビキチンリガーゼは不要になったタンパク質を認識し、ユビキチンを付加する重要な役割を担う。細胞を高圧にさらすと膜構造に歪みが生じ、膜タンパク質であるTat2は変性する(図2)。野生株の場合、変性Tat2はRsp5によってユビキ

チン化され、やがて液胞という細胞内小器官内で処分される。一方、*HPG1*株ではTat2の分解が起こらず、変性状態のままTat2が細胞膜に蓄積する(図2)。この状態でも活性はある程度維持されているため、結果としてトリプトファンの取り込みが盛んになり、細胞は高圧条件下で増殖する。一方、*HPG2*変異はTat2そのものに生じており、3つの変異アレル³はTat2のN末端とC末端に見つかった^[12]。この場合も、やはり変異型Tat2はユビキチン化を受けにくくなり高圧下で安定化する(図2)。前述した薬剤のうち、少なくともイソフルラン、4-フェニル酪酸、有機弱酸及びフィトスフィンゴシンは、膜の構造や機能に影響を及ぼす。“適正な膜の状態”がトリプトファン輸送に重要であり、高圧・低温と薬剤の不思議な相関関係を解く重要な因子であった。

酵母には、もう一つTat1という低親和性のトリプトファン輸送体があり、Tat2とは39%の相同性がある(類似性では60%)。おもしろいことに、細胞膜上でTat2が流動性に富むグリセロリン脂質に存在するのに対し、Tat1はスフィンゴ脂質やエルゴステロールに富むタイトなドメイン“脂

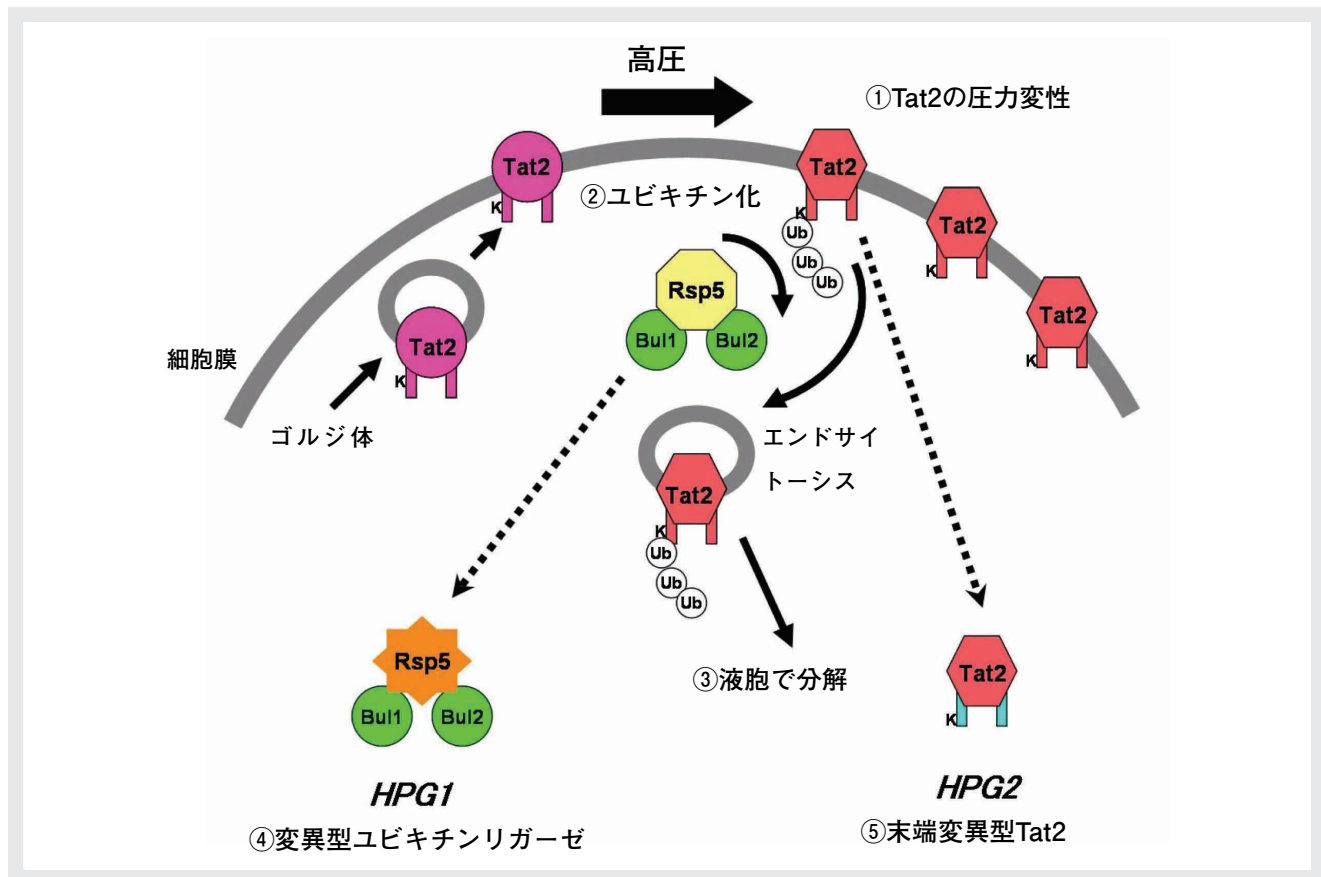


図2 Tat2の圧力変性とユビキチン機構による分解
細胞が高圧にさらされると、トリプトファン輸送体Tat2が変性する(①)。変性Tat2はRsp5によりユビキチン化され(②)、エンドサイトーシスの後、液胞で分解される(③)。Rsp5が変異した*HPG1*株では、ユビキチン化活性が低下しており(④)、*HPG2*株ではTat2の細胞質末端が変異している(⑤)。結果としてTat2は分解されず細胞膜上に蓄積する(Ub, ユビキチン; Bul1/Bul2, Rsp5の結合タンパク質)。

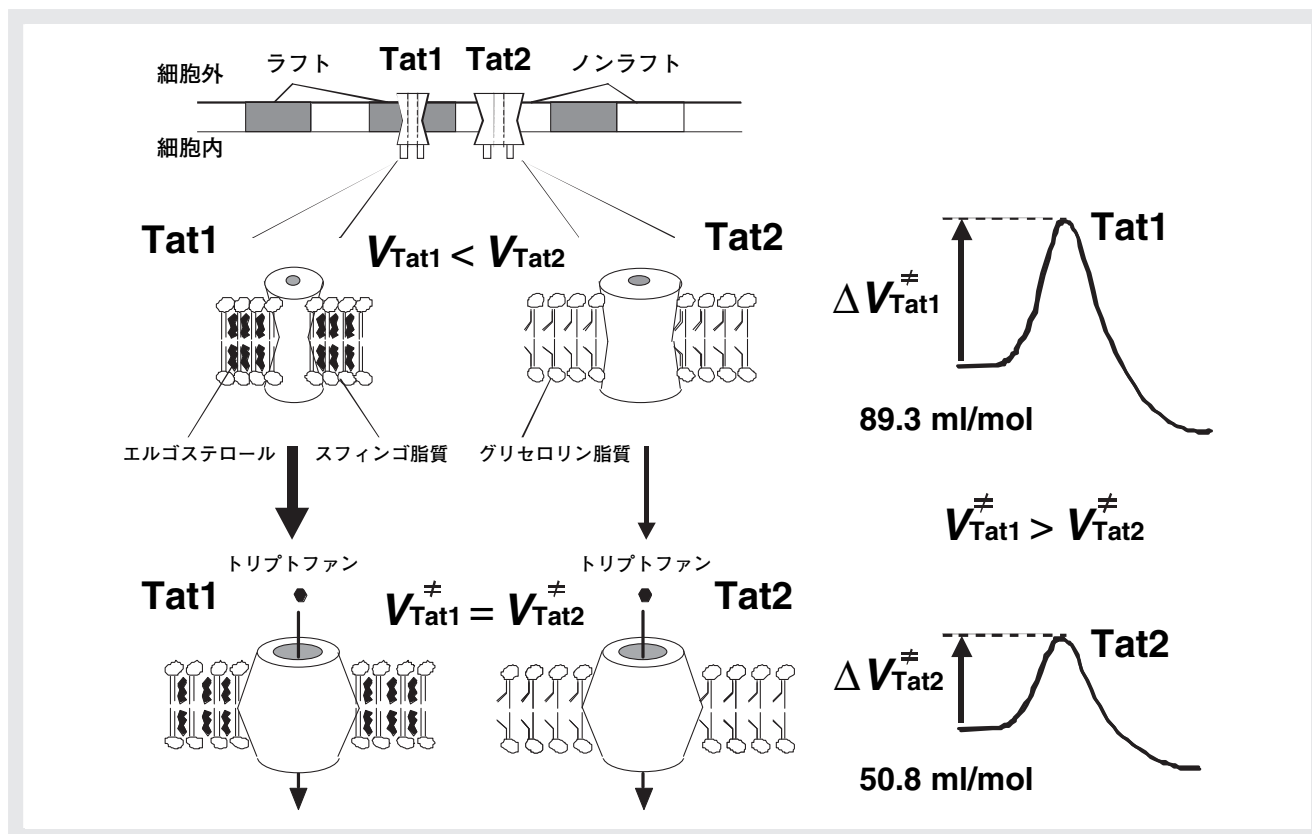


図3 トリプトファン輸送体Tat1とTat2のダイナミックな体積変化モデル
Tat1とTat2は脂質局在に違いがあり、それが活性化体積に反映する。Tat1の方がより大きな体積変化を示す。

質ラフト^{*4}に局在する^[9]。この脂質局在の違いが、次節で示すトリプトファン輸送のダイナミクスに大きな影響を及ぼすことがわかった。類似する2つの膜タンパク質の脂質局在がなぜ違うのだろうか？ 今後、生化学のみならず、脂質の物性を測る物理化学的なアプローチが必要となる。

*3: アレルとは対立遺伝子のこと。同一遺伝子座に起こったDNA塩基配列の差異のこと。

*4: ラフトとはいかなの意味。生体膜上の脂質(スフィンゴ脂質やコレステロール)が多い部分をいかなに見立てて脂質ラフトと呼んでいる。

圧力を用いたトリプトファン輸送のダイナミクス解析

圧力は化学反応を体積面から探るユニークな物理因子である。次式から得られる活性化体積(ΔV^\ddagger)が遷移状態における活性錯合体の立体構造を知る重要な手がかりとなる。

$$(\partial \ln k_{\text{cat}} / \partial p)_T = -\Delta V^\ddagger / RT \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 k_{cat} は反応速度定数、 p は圧力、 T は絶対温度、 R

は気体定数である。トリプトファンの取り込みに伴う輸送体のダイナミックは構造変化について、圧力の側面から検討した。トリプトファンの取り込み速度 k_{cat} の圧力依存性と前述の式(1)から活性化体積(ΔV^\ddagger)を算出した。その結果、Tat1とTat2を介するトリプトファン輸送の ΔV^\ddagger は、それぞれ89.3及び50.8 ml/molという非常に大きな正の値を示した^[9]。このことは、トリプトファン取り込みの遷移状態で、輸送体タンパク質が大きく膨張することを示唆している(図3)。こうした大きな構造変化がトリプトファン輸送の特徴であり、高圧や低温に対する感受性の要因なのである。また、Tat1とTat2の活性化体積には約2倍の差があったが、おそらくこれは、先述した脂質局在の違いを反映するものと考えられる。すなわち、タイトなドメインにあるTat1は、基底状態の体積が小さいため、トリプトファン取り込みの遷移状態ではより大きな体積の膨張を必要とするであろう。一方、Tat2は比較的柔軟なグリセロリン脂質部分に局在していて、元の体積が大きいため、遷移状態に至るには相対的に小さめの体積変化で済むという解釈である(図3)。近年、X線結晶回折や電子顕微鏡による手法で膜タンパク質の立体構造が次々と明らかになってきている。しかしそれらは静的構造の可視化であり、動態を示すものではない。圧力実験は、膜タ

ンパク質の動態をダイナミックな体積変化として定量できる唯一の手法である。

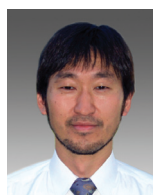
おわりに

本稿では、出芽酵母に圧力を負荷した時の形態変化をきっかけとしてひも解かれた私たちの研究について解説した。圧力と薬剤の決定的な違いは、圧力作用は可逆的で系に何ら因子を加えず、除圧すれば元に戻せる点にある。温度と組み合わせれば膜の状態をかなり幅広くコントロールすることもできる。遺伝子の網羅的発現レベルで見ると、実に多様な遺伝子が圧力の影響を受けていることがわかってきた^[13]。こうして考えると、圧力は全般的に確かに生物にとって抑制的だが、うまく条件さえ整えてやれば、生命現象、特に生体膜に関わる細胞機能を新たな角度から探る実に有効な手段となりうる。課題は無数に残されているが、酵母の分子生物学が基本的な概念を構築する上で威力を発揮することは間違いないであろう。

圧力研究は装置類の煩雑さから実験に制約を伴う分、チャレンジングな要素がまだ大いに残されている。本稿をご覧になった方々が、この分野に興味を抱いてくれることを願う次第である。

参考文献

- [1] F. Abe, C. Kato, and K. Horikoshi. *Trends Microbiol.* **7**, 447-452 (1999).
- [2] F. Abe and K. Horikoshi. *Trends Biotechnol.* **19**:102-108 (2001).
- [3] D. H. Bartlett. *Biochim. Biophys. Acta* **1595**, 367-381 (2002).
- [4] H. Iwahashi, K. Obuchi, S. Fujii, and Y. Komatsu. *FEBS Lett.* **416**, 1-5 (1997).
- [5] H. Iwahashi, H. Shimizu, M. Odani, and Y. Komatsu. *Extremophiles* **7**, 291-298 (2003).
- [6] F. Abe and K. Horikoshi. *Extremophiles* **2**, 223 (1998).
- [7] B. Nelissen, R. de Wachter, and A. Goffeau. *FEMS Microbiol. Rev.* **21**, 113-134 (1997).
- [8] F. Abe and K. Horikoshi. *Mol. Cell. Biol.* **20**, 8093-8102 (2000).
- [9] F. Abe and H. Iida. *Mol. Cell. Biol.* **23**, 7566-7584 (2003).
- [10] J. L. Crespo and M. N. Hall. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **66**, 579-591 (2002).
- [11] T. Beck, A. Schmidt, and M. N. Hall. *J. Cell Biol.* **146**, 1227-1237 (1999).
- [12] A. Nagayama, C. Kato, and F. Abe. *Extremophiles* **8**, 143-149 (2004).
- [13] F. Abe. *FEBS Lett.* **581**, 4993-4998 (2007).



阿部 文快

Fumiyoshi Abe

独立行政法人海洋研究開発機構
海洋・極限環境生物圏領域
極限環境適応・分子進化研究チーム
チームリーダー
横浜市立大学大学院
生命ナノシステム科学研究科
客員教授

Feature Article

特集論文

哺乳類細胞高速分析用マイクロ流体素子

Christopher T. Culbertson

我々は、マイクロ流体素子上で非接着性の単細胞を培養し分析するための技術を開発している。このマイクロ流体素子を用いると、1個の細胞を数日間かけて20,000個にまで培養することができる。培養細胞は、細胞分裂のたびに娘細胞の一つが遊離し、下流で分析できるように配置されている。遊離した娘細胞はチャンネルマニフォールド内を移動するが、そのチャンネルマニフォールド内で外部刺激を与えて反応させ、その反応の様子を観察する。娘細胞はその後培養され、チップ領域に運ばれ、そこで溶解される。その溶解物は分離され、測定対象のマーカが検出され数値化される。

はじめに

細胞は、生命の基本的な構成単位である。ほとんどすべての病気は、細胞レベルでの何らかの調節異常が原因で発症する。病気がどのように発症するのか、また、治療法をどのように開発すべきなのかをより良く理解するためには、細胞生理学を完全に理解する必要がある。細胞生理学の知識は、細胞溶解物を集めて分析することによりある程度、得ることができる。しかし、希少な異常細胞から得られる示唆に富んだ分析結果が、細胞溶解物を集めて分析した母集団の中で平均化され、わかりにくくなる場合も少なくない^[1]。しかも、これらの異常細胞は、病気の初期段階の兆候を示す、非常に重要な細胞である可能性が高い。癌は、この良い例で、異常な細胞分裂を引き起こすだけの数の突然変異が起これば、たった1個の細胞からでも癌が発生しうる。もしこれらの異常細胞を初期に、例えば、毎年の健康診断で見つけることができれば、適切な治療を行い、最善の予後を患者にもたらすことができる。

単細胞分析用マイクロ流体素子

単細胞を高速分析できれば、医療診断技術が著しく向上する。しかし、単細胞を高速に処理し、潜在的な病気を示す十から数百項目もの有用なバイオマーカを各細胞か

ら採取し調べることは容易でない。フローサイトメトリなどの従来の技術では、毎秒数千個の細胞を調べることができる。しかし、同時に検出できるマーカの数は一様に10項目以下である。これは、重要なマーカの検出に使われる蛍光のスペクトル帯域幅に制限があることが主な理由である。また、蛍光顕微鏡検査法では、スペクトル帯域幅の制限は同様である上、処理能力は更に低い。そこで、フローサイトメータのより高い処理能力に、多種の細胞マーカを検出する能力を組み合わせることのできる新技術が必要である。そこで、この達成に有望な技術として、マイクロ流体工学(lab-on-a-Chipまたは微小化学物質分析システム(μ TAS))が挙げられる。マイクロ流体素子は、小さなチャンネルからなるマニフォールドから構成されている。このマニフォールドのチャンネルの末端に圧力または電圧をかけることにより、そのチャンネルの中を通る細胞や試薬を任意に動かすことが可能である。一般的に、このチャンネルの幅及び深さはそれぞれ1~100ミクロンであるが、非接着性の哺乳類細胞を移動させ処理するために我々が作ったチャンネルの深さは、多くの場合15~20 μ mである。単一基板上に、接続したチャンネル間にデッドボリュームがなく、複雑なチャンネルマニフォールドを作ることができれば、大幅な希釈や帯域拡張をしなくてもいろいろな化学的操作を行うことができる。また、0.5 pL以下の細胞を、その溶解物を大幅に希釈することなしに、個々に分離チャンネルに注入することもできる。更に、表面

積対体積率が大きいので、高い電場が利用可能になり、複雑な試料でも高速かつ高能率に分離できる。そのような高性能の分離ができ、また、その後の細胞処理と溶解処理に直接つなげられることがマイクロ流体素子の特に単細胞分析で有効な理由である^{[2]-[4]}。

我々は、過去数年間に渡って、マイクロ流体素子上で細胞を運ぶ方法、細胞にレポーター分子を取り付ける方法、細胞を培養する方法、細胞を高速溶解する方法、及び、ラベリングした溶解成分を分離する方法を開発してきた。この研究は、Dr. J. Michael Ramsey (University of north Carolina at Chapel Hill, NC)とDr. Nancy L. Allbritton (University of north Carolina at Chapel Hill, NC)と我々との共同で行われ、National Institutes of Healthにより支援されてきた。

我々の最初の仕事^[5]は、まず、単細胞溶解物の高速分析用にマイクロ流体素子が持つ潜在能力を示すことであった。我々は、交差している点を通過して細胞を流体力学的に運ばせ、33 ms (ビデオレートで撮影できるカメラの1フレームの時間)以内に細胞を溶解させることができた。この溶解物は、次に、細胞を溶解するために使われた電場と同じ電場を用いて分離チャンネルに注入された。これらの細胞には、2種の蛍光色素(オレゴングリーン・カルボン酸ジアセテート(Oregon green carboxylic acid diacetate)とカルボキシフルオセイン・ジアセテート(Carboxyfluorescein diacetate))のラベルが付けられた。この色素はどちらも電氣的に中性のため細胞膜を通過し、細胞を染色することができる。一旦細胞内に入ると、細胞内のエステラーゼが色素のアセトキシ基を分解し、これにより帯電した色素が蛍光を発する^[6]。オレゴングリーンは、複雑な代謝を経て、再現性のある5つのピークを生じさせた。我々はこれら5つのピークそれぞれを、また、これら5つのピークと加水分解されたカルボキシフルオセインの蛍光とを、注入の交点からわずか3 mm入った地点で注入後2.2秒以内に分離することに成功した。

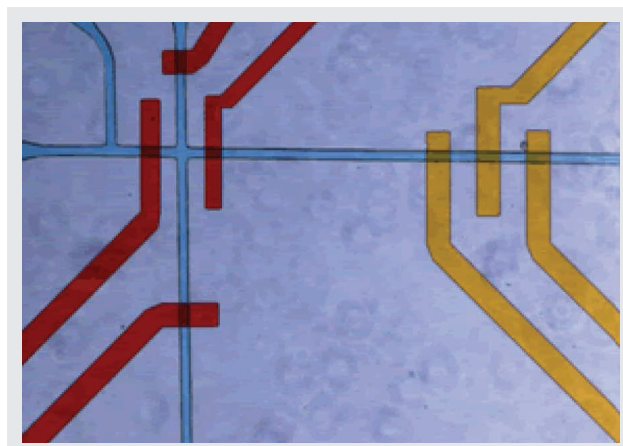


図1 細胞処理用マイクロ流体素子の光学顕微鏡写真

この実験には成功したもの、ガラスチップ上で再現性のある注入を行うことは難しかった。そこで、Kansas州立大学の我々のグループは、ガラスチップ内の細胞輸送速度の設定や、交点での細胞の位置決めが大幅にしやすいようなチップ設計に着手することにした。この設計を実装するために、ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane: PDMS)の使用を検討する必要があり、また、Stanford大学のSteve Quakeの研究室で独自に開発されたソフトレイヤー多重リソグラフィ技術を使う必要があった^[7,8]。図1に、流体の流れと細胞輸送を制御するため、交点の周りにペリスタポンプとバルブ類を設置した設計を示す。この素子には、PDMSの薄膜で分離された2枚のチャンネル層がある。1番目の層には流体を満たしたチャンネルがあり、このチャンネルで細胞を運び分離する。2番目の層は、空気だけが入った一連の制御チャンネルからなる。約1気圧の空気がこの制御チャンネルに加えられると、制御チャンネルと流体チャンネルの間の薄膜が伸びて流体チャンネルの中に入り込み、チャンネルを閉じさせる。黄色の3個のバルブは順次閉じて、ペリスタポンプの働きをする。赤い4個のバルブは、流体チャンネル交点で細胞を捕捉し、縦の青い流体チャンネルに沿った電位を利用してその細胞を溶解させるのに使われる。

図2(a)は、Tリンパ球細胞が捕捉された素子の、イメージ



図2 細胞の捕捉と溶解、それに続く溶解物の分離チャンネルへの迅速注入

図である。細胞は、水平の流体チャンネル上部に位置するバルブを作動させることにより捕捉される。細胞の検出は、細胞の蛍光発光を検出することにより自動的に行われる。レーザーの焦点は、垂直の流体チャンネルの左側に合わせてある。細胞はレーザーを通過する時に蛍光を発生し、チャンネルの交点に焦点を合わせてある顕微鏡に取り付けたPMTで検出される(図3)。これにより、バルブが作動する。またこれにより、図2に示すように、細胞溶解と溶解物分離の連鎖が開始される。

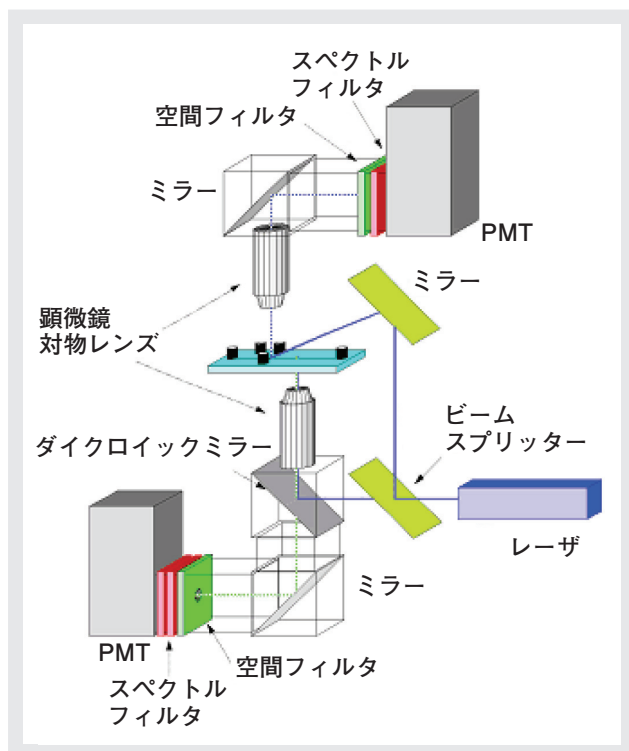


図3 二重検出システムの概略図
1つのレーザービームと検出器が処理前の細胞を溶解直前に検出するのに使われ、2番目のビームと検出器は溶解物を検出するのに使われる。

一旦細胞が溶解すると、溶解物の成分のうちラベルを付けた分子が、動電学的に分離チャンネル内に注入される。2番目のレーザーの焦点はそのチャンネルの注入点から約5 mm下流に合わせられている。標識分子はこのビームを通過する時、励起され蛍光発光する。この蛍光が、顕微鏡の対物レンズで集光され、PMTで検出される。図4に、カルセインAMとオレゴングリーン488色素の、2秒間で検出された分離結果を示す。

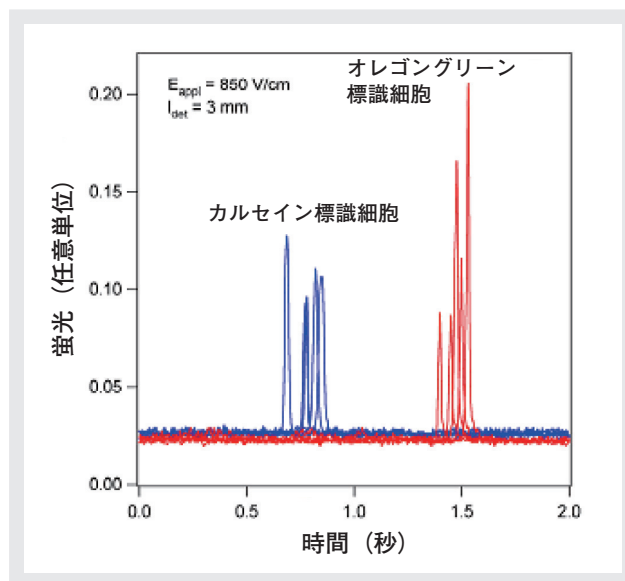


図4 カルセイン標識細胞とオレゴングリーン標識細胞の蛍光測定結果
10個のジャークット細胞からカルセインとオレゴングリーンが検出された。カルセイン標識、オレゴングリーン標識細胞がそれぞれ5個ずつ。

マイクロ流体素子上での細胞培養

我々は論文^[5]で、オレゴングリーン加水分解物の分離パターンが、大きく異なっている細胞が存在することも述べた。この理由の一つとして、我々が実験に用いた細胞株(ジャークット細胞)が不死化されていたために、観察された細胞が異なる細胞周期にあったと考えられる。細胞検査対象となる人体細胞の多くが成人期以後のものであるため、最終的な目標は細胞検査の大部分を占める、G0/G1期の細胞を調べることである。従って、この素子の有効性を適切に立証するためには、細胞周期を同調させることが求められる。加えて、この素子をさまざまな症状に効果のある薬剤をスクリーニングする目的で使う場合には、細胞周期を同調した、特徴がよく現れた細胞集団が必要となる。従って、我々は、細胞を溶解させる流路交点の上流の位置に、細胞培養システムを組み込むことに着手した。この細胞培養機能素子を図5に示す。この素子は8個の並列チャンネルから構成されている。各チャンネルには2500個の細胞ウェルがあり、各ウェルの直径は15 μm で、各ウェルは平均1個の細胞を保持する。ウェルの深さを15 μm としたのは、細胞分裂が起きると娘細胞の一つがウェルの外に押し出されるという動作を狙ったためである。そして、その押し出された細胞はウェル上の流体の流れに取り込まれ、溶解地点となる流路の交点へ迅速に運ばれる。配列を満たす数の細胞の増殖に24時間かかり、その分裂は非同調であると仮定した場合、約4.3秒ごとに

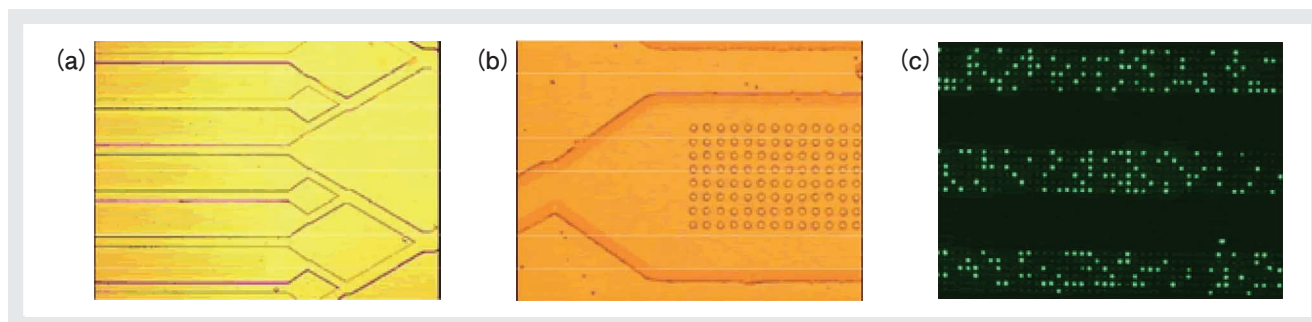


図5 マイクロ流体素子上での単細胞配列
 (a)細胞のウェルを含む8個のチャネル中の5個のチャネルのイメージ
 (b)1個のチャネルの拡大図
 (c)カルセイン標識Tリンパ球(ジャーカット細胞株)で満たされたウェルの蛍光イメージ

1個新しい細胞が細胞配列から放出され分析される。このようにして我々は、素子上で、48時間では90%以下、10日間では40%の細胞生存率で細胞を培養することを可能とした。

おわりに

我々は、個々の非接着性哺乳類細胞の細胞内物質を高速分析するため、マイクロ流体素子に組み合わせる細胞処理部品の開発を行ってきた。この素子の微細チャネルを使えば、チップ全体にわたり細胞の正確な輸送が可能になり、大幅な希釈なしに細胞溶解物を注入することができる。更に、細胞溶解と細胞培養を統合させた機能を用いて、細胞の状態をより基本的生理的に制御することによって、実験結果の安定性や情報内容を改良することができるだろう。近い将来、我々は、酵素活性や、キナーゼなど興味深い酵素に対する作用薬・拮抗薬の蛍光レポーターを標識した細胞を分析できるように、処理能力を追加することを計画している。

参考文献

- [1] Martin, R. S.; Root, P. D.; Spence, D. M. *Analyst* (Cambridge, United Kingdom) 2006, 131, 1197-1206.
- [2] Price, A. K.; Culbertson, C. T. *Analytical Chemistry* (Washington, DC, United States) 2007, 79, 2614-2621.
- [3] Roman, G. T.; Chen, Y.; Viberg, P.; Culbertson, A. H.; Culbertson, C. T. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007, 387, 9-12.
- [4] Sims, C. E.; Allbritton, N. L. *Lab on a Chip* 2007, 7, 423-440.
- [5] McClain, M. A.; Culbertson, C. T.; Jacobson, S. C.; Allbritton, N. L.; Sims, C. E.; Ramsey, J. M. *Anal. Chem.* 2003, 75, 5646-5655.
- [6] Haugland, R. P. *The Handbook: A guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 10th ed.; Invitrogen: USA, 2005.
- [7] Fu, A. Y.; Chou, H.-P.; Spence, C.; Arnold, F. H.; Quake, S. R. *Anal. Chem.* 2002, 74, 2451-2457.
- [8] Unger, M. A.; Chou, H.-P.; Thorsen, T.; Scherer, A.; Quake, S. R. *Science* 2000, 288, 113-116.



Christopher T. Culbertson
 Kansas State University

Feature Article

特集論文

ディーゼル噴霧火炎内すす生成過程のレーザ計測

相澤 哲哉

排気微粒子の排出が少ないクリーンなディーゼルエンジンの開発には、エンジン燃焼室内の噴霧火炎中におけるすす生成過程の詳細な理解が必要となる。筆者らはレーザ画像計測法を用い、火炎内ですす前駆物質と呼ばれる物質が生成しすす粒子に成長する領域と時期を明らかにした上で、すす前駆物質の成分や成長過程に関するより詳しい情報を得るため、新たに多波長レーザを光源とする励起発光マトリクス(EEM)法という計測法を開発した。EEM法による計測の結果、エンジンの運転条件の違い(雰囲気温度や酸素濃度の低下)により、ディーゼル噴霧火炎中でのすす前駆物質の生成や成長が、遅延あるいは停滞することなどが明らかになってきた。

はじめに

ディーゼルエンジンは熱効率に優れ、地球温暖化抑制に貢献できるパワートレインとして期待されているが、排気規制は年々厳しくなっており、燃費を悪化させずに排気微粒子を極限まで低減させるためには、燃焼形態や運転条件に対してすすの排出傾向を予測しつつ、エンジンシステム全体をリアルタイムで統合制御することが求められるようになってきている。

ディーゼルエンジンからのすすの排出傾向を精度良く予測するにはエンジン燃焼室内におけるすす生成過程の詳細な理解が必要であり、そのためにはディーゼル噴霧火炎内におけるすす生成過程を実験によって調べることが重要である。ディーゼル噴霧火炎内すす生成過程については過去にもさまざまな光学計測の例があるが、その多くは炭素固体粒子にまで成長したすすを対象としたもので、すす前駆物質からすす粒子に至るまでの初期生成過程について調べたものはなかった。最近、著者らは特に初期すす生成過程に着目し、レーザ誘起蛍光法(LIF法)及びレーザ誘起赤熱法(LII法)という画像計測手法を用いて、ディーゼル火炎内のすす前駆物質とすす粒子の同時2次元可視化を行った^[1,2,3,4]。その結果、**図1**の例に示すように、すす前駆物質が噴霧火炎の中心部で観察され、

すす粒子がその周辺および下流域で観察されることを明らかにした。これによりディーゼル火炎内におけるすす前駆物質の生成領域と時期、それがすす粒子に成長する領域と時期が捉えられた。更に筆者らは、すす前駆物質の成分や成長過程に関する情報を得るため、またすす生成に大きな影響を与えるエンジンの運転条件(雰囲気や燃料、噴射条件など)がすす前駆物質の生成過程に与える影響を調べるため、多波長レーザを光源とする励起発光マトリクス(Excitation- Emission Matrix : EEM)法という計測法を新たに開発し、これをディーゼル噴霧火炎に適用した。本稿では、このEEM法の測定原理、EEM法によるディーゼル火炎内すす生成過程の測定方法及び測定結果の一例を紹介する。

励起発光マトリクス(EEM)法

EEM法は、1970年代にChristianらによって考案された多波長励起蛍光分析の手法であり、測定装置及び測定原理については参考文献[5]及び[6]に詳述されている。多くの化学物質は、光を吸収すると励起状態となり、続いて光を放出することで基底状態に戻るといった性質を持つ。この時、光を吸収する波長と光を放出する波長には、物質毎に固有の特徴がある。**図2**はすす前駆物質と考え

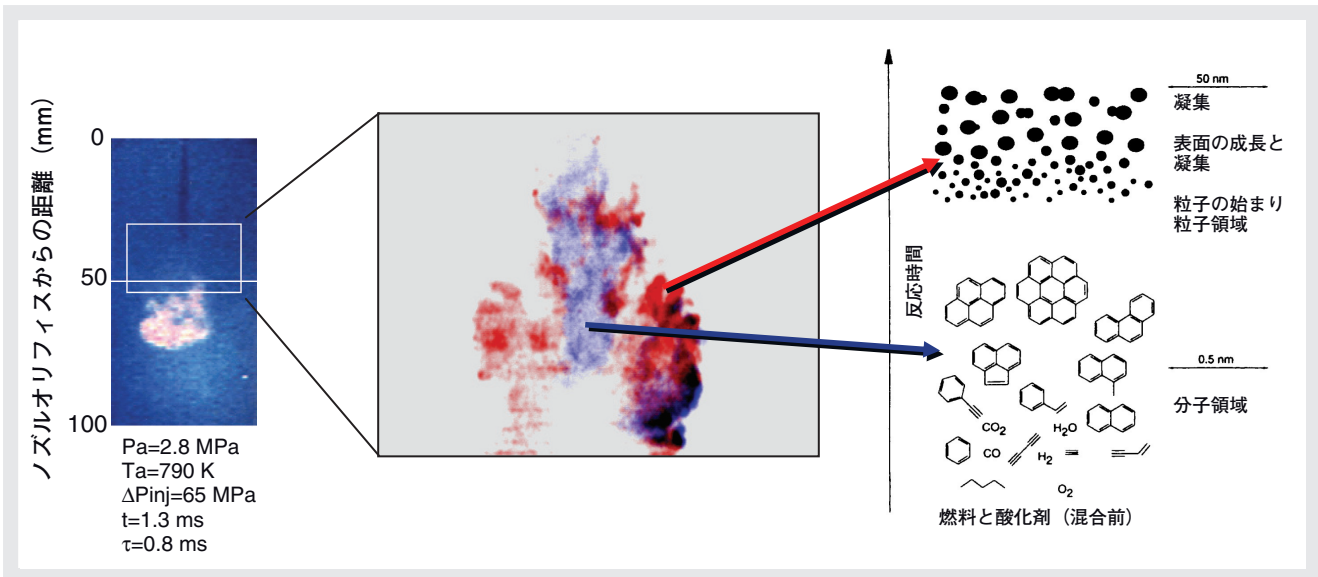


図1 レーザ誘起蛍光法(LIF法)及びレーザー誘起赤熱法(LII法)によるディーゼル火炎内のすす前駆物質(中央画像中の青色)とすす粒子(赤色)の同時2次元可視化

られているPAH(Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbon : 多環状芳香族炭化水素)の一つであるピレンという物質について、光を吸収する波長(=Excitation : 励起波長)と光を放出する波長(=Emission : 発光波長)をそれぞれ水平軸に、また発光(蛍光)の強度を垂直軸にとって3次元プロットしたもので、これを励起発光マトリクス(Excitation-Emission Matrix : EEM)と呼ぶ。図2より、ピレンは330 nm周辺の波長の光を吸収し、390 nm周辺の波長の光を放出することがわかる。次に、ここで例に挙げたピレンを含むさまざまな種類のPAHのうち、代表的な成分について吸収・蛍光波長域の文献値^[7]をEEM上に模式的に示したのが図3右のEEM参照マップである。この図から、異なる物質がそれぞれ固有の吸収・蛍光波長を持つことがわかるのに加え、一般的な傾向として分

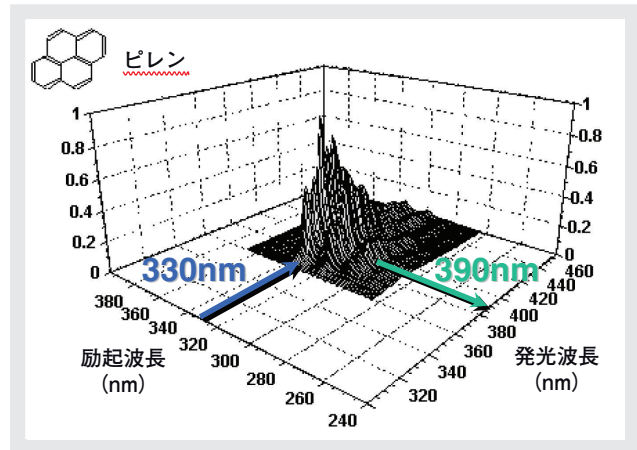


図2 ピレンの励起発光マトリクス(EEM)の例

子量の大きなPAHがより長波長域(図の右上の領域)に吸収及び蛍光波長を有することがわかる。図3左図は、こ

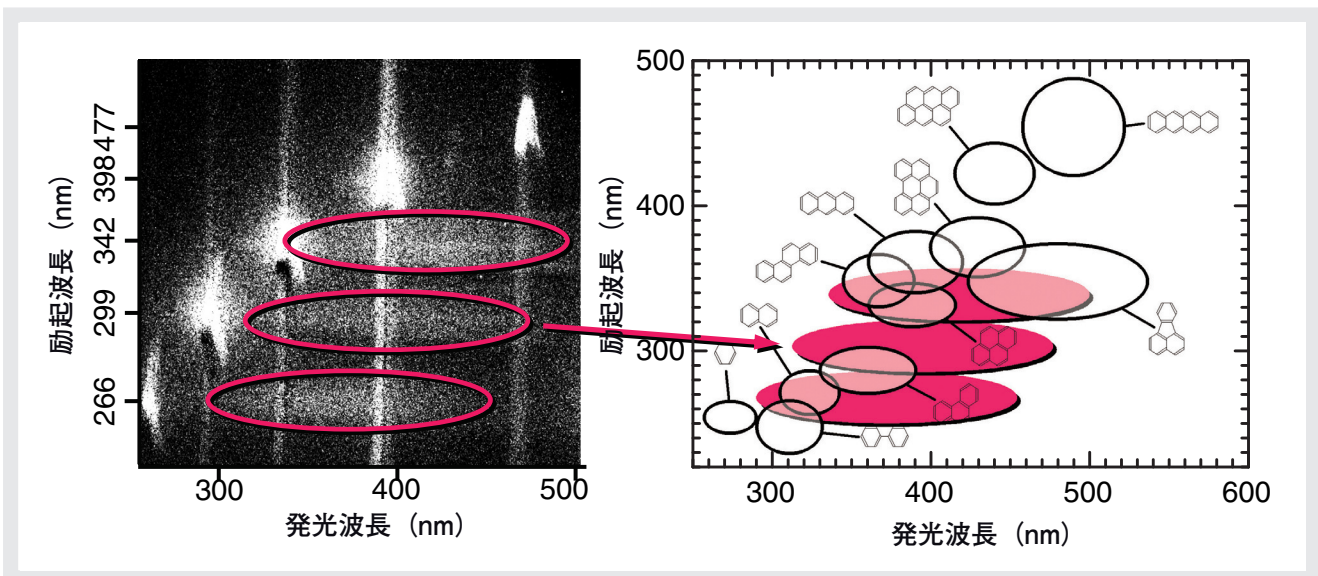


図3 ディーゼル噴霧火炎中で計測されたEEM画像の例(左)と代表的なPAHのEEM参照マップ(右)

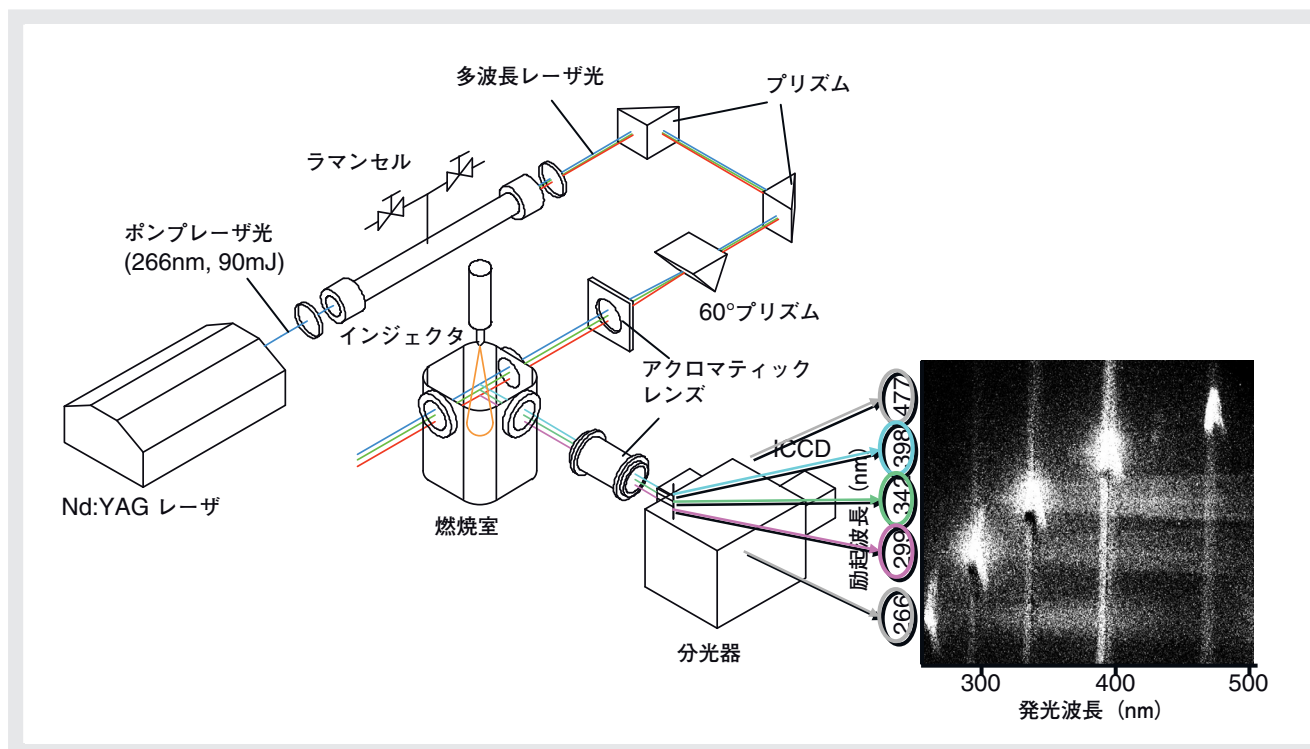


図4 ディーゼル噴霧火炎内すす生成過程のEEM計測光学系

のEEMを後述する方法によってディーゼル噴霧火炎中で実験的に計測したEEM画像である。実験によって計測されたEEM画像中の赤丸で囲った光の観測される位置をEEM参照マップと比較すると、ディーゼル火炎中でのどのような種類のPAHが生成しているかを調べることができる。

実験装置及び実験方法

図4に本研究でディーゼル噴霧火炎内すす生成過程のEEM計測に用いた実験装置の概略を示す。パルスNd:YAGレーザーの第4高調波(266 nm, 90 mJ)を後述するラマンセルを用いて240 nm~500 nmに及ぶ多波長レーザー光に波長変換する。本実験では主に266, 299, 342, 398 nmの4波長をEEM測定用の励起光として用いた。60°三角プリズムによりこの多波長レーザー光を分散させつつレーザー集光用レンズ(紫外アクロマティックレンズ)で燃焼室内のディーゼル噴霧火炎中心軸上の焦点に集光する。焦点位置は各励起波長毎に1 mm程度ずつ異なり、複数の焦点がディーゼル噴霧火炎の中心軸上に縦一列に並ぶ。レーザーパルスエネルギーは燃焼室入射直前ですべての波長を合わせて約20 mJである。異なる励起

波長に対応する各焦点での火炎内PAHからの蛍光は、入射レーザーと直角の方向から蛍光集光用レンズを用いて分光器の入射スリットに集光される。この時入射スリット上の異なる縦位置にはそれぞれ異なる波長によって励起された蛍光が集光される。分光器出射ポートに設置されたICCDカメラにより、異なる励起波長に対応する複数の蛍光スペクトルを1枚のEEM画像として同時に測定する。多波長励起光源はEEM計測に不可欠な要素である。従来、EEMの計測にはキセノンランプなど広波長帯域の光源が用いられてきているが、これらの光源ではエンジン燃焼室内でのすす生成過程といった非定常現象の瞬時計測に十分な光量が得られない。そこで本研究では高出力Nd:YAGパルスレーザーからのポンプレーザー光を、ラマンセルと呼ばれる高圧ガスセルを用いて多波長レーザー光に変換し、光源として用いた。ラマンセルは紫外ポンプレーザーを真空紫外光に波長変換する手段として広く用いられてきているが、火炎を対象としたEEM計測用の多波長光源としての利用は本研究が初めてである。ラマンセルを用いた多波長レーザー光源の特性については参考文献[8]に詳述されている。

本研究ではエンジン内でのディーゼル燃焼を模擬できる定容燃焼器と呼ばれる燃焼実験装置を用いて計測を

行った。この定容燃焼器ではディーゼル燃料を噴霧燃焼させる直前に、アセチレン・酸素・窒素の予混合気をスパークプラグを用いて点火、燃焼させることにより、エンジン相当の高温高压模擬空気を生成できる。定容燃焼器の容積は560 cm³、噴霧軸と直行する断面の形状は一辺56 mmの正方形で、3枚の光学計測用石英窓を備える。EEMの計測の他にも高速度ビデオカメラを用いたディーゼル噴霧火炎の撮影などが可能である。

ディーゼル火炎内すす生成過程のEEM計測

図5に基準条件(雰囲気温度940 K, 雰囲気酸素濃度21%)におけるディーゼル噴霧火炎の高速度写真とEEM画像の計測例を示す。高速度写真は火炎の背面側から青色のレーザー光を照射し、火炎中で生成したすす粒子の分布を影として撮影することができるレーザーシャドウグラフィという方法を用いて撮影したものである。図中に示したEEM画像はすべて、噴霧燃焼の現象のばらつきとS/N比改善のため、10回の燃焼実験で得られた画像を積算したものである。ここに示した基準条件においては、高温高压雰囲気中に噴射された液体燃料が蒸発し、周囲気体と混合し、着火に至るまでに要する時間(着火遅れ)は0.8 ms

であった。着火遅れは図中の高速度写真の下縁にも赤三角マークで示してある。図中に示したEEM画像の計測タイミングは、ディーゼル火炎の着火前(0.6 ms), 着火直後(1.0 ms), 着火後(2.0 ms)にそれぞれ相当する。ここで、各画像中で斜めに並んでいるスポット状の光や縦筋状の光は計測上は意味のない散乱光であるので無視する。これに対し、各スポットの右側に見られる横筋状の光が、それぞれ異なる励起波長により励起された火炎内物質からの発光である。これらの励起発光は励起レーザー波長によらず観察されており、また発光波長域が広く振動バンド等によるスペクトル構造が見られないなど、分子量が大きく内部エネルギー自由度の大きなPAHに典型的な特徴を示している。また、この励起発光は酸素を含まない不活性高温高压雰囲気中に噴射された非燃焼の蒸発噴霧中では観察されなかったため、本実験で使用した燃料に最初から含まれる微量の芳香族不純物等によるものではないことが確認された。よってこれらの励起発光は噴霧火炎内で生成したPAHからの蛍光と考えられる。

図5より、PAHからの蛍光は着火前のt=0.6 msで既に観察されていることがわかる。計測タイミングが着火前、着火時、着火後と進むに従い、全体に火炎内PAHからの蛍光強度は大きくなると共に、蛍光波長が400 nm以下の領域から次第に長波長側へ広がっていく様子が観察され

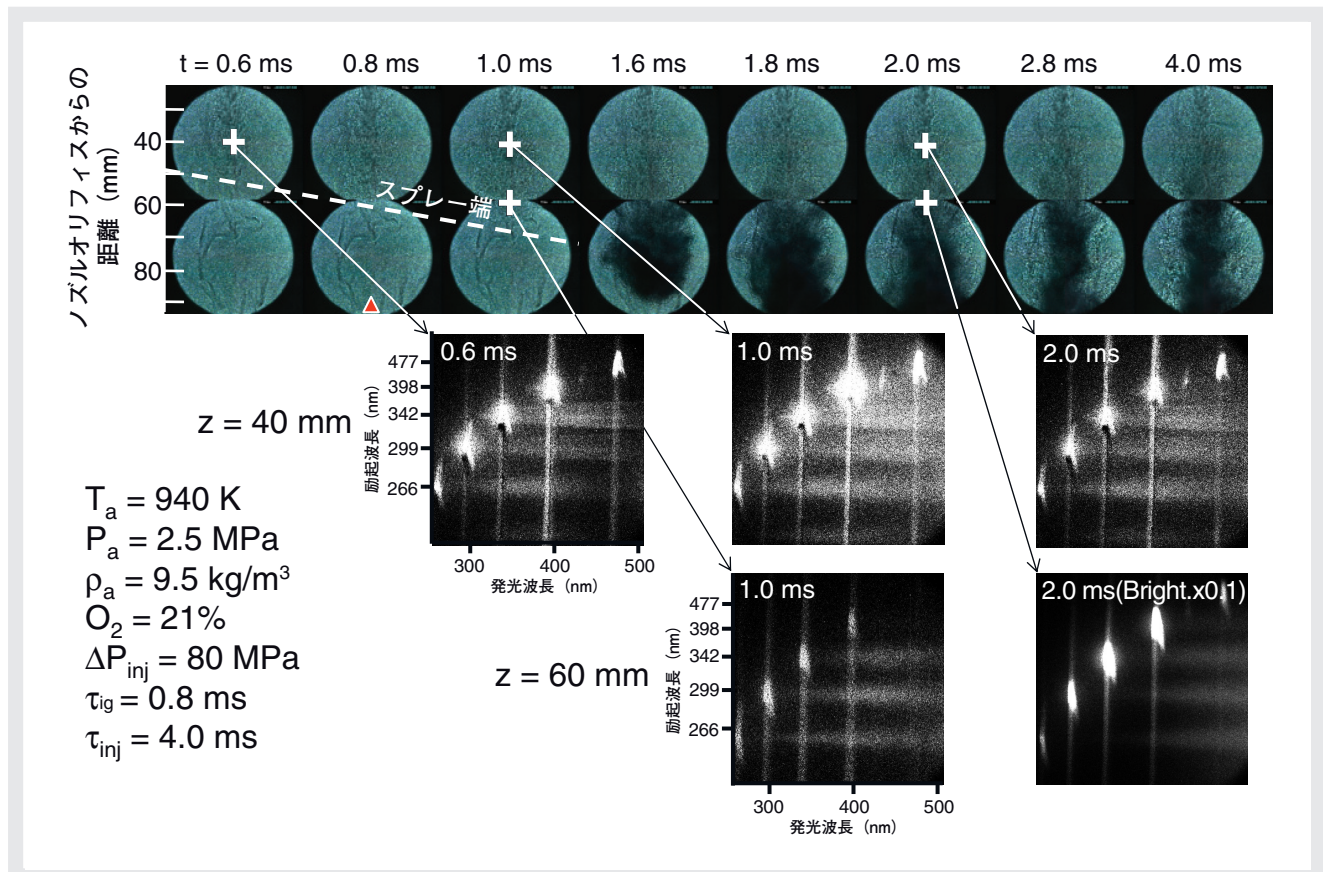


図5 基準条件におけるディーゼル噴霧火炎の高速度写真とEEM画像

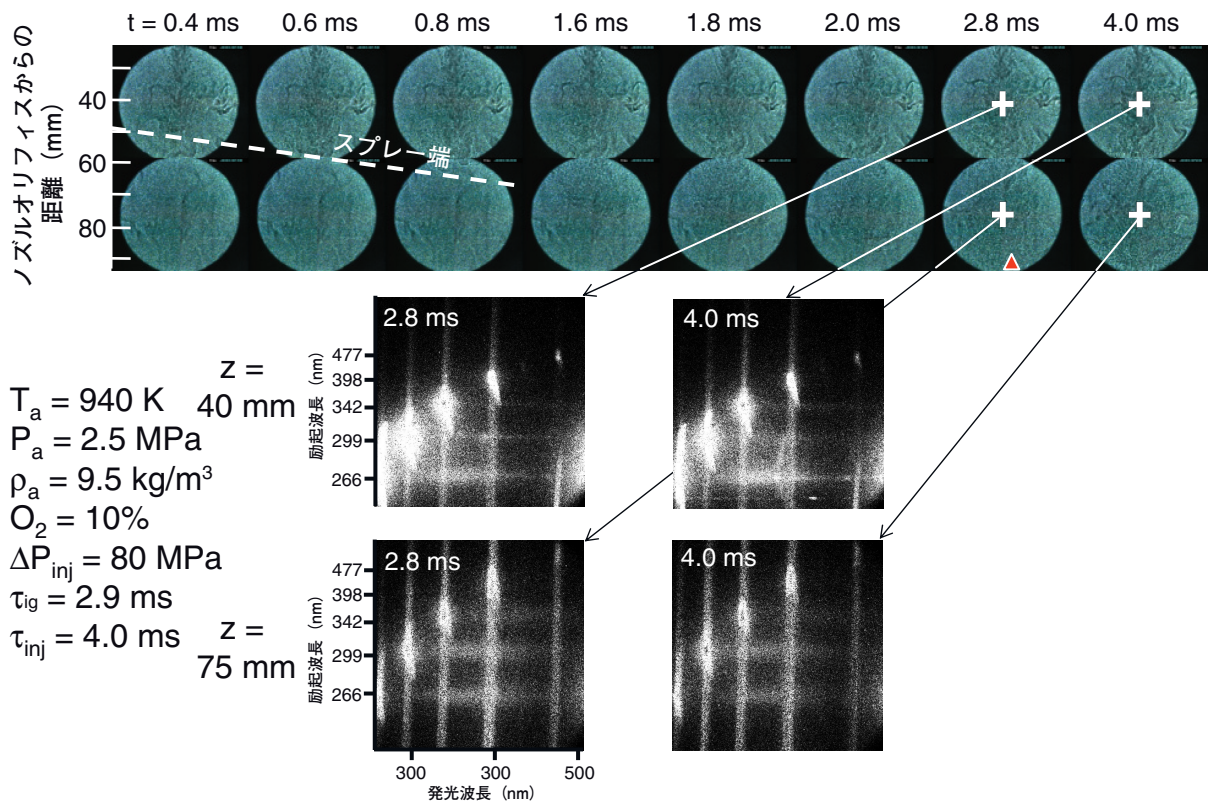


図6 雰囲気酸素濃度10%におけるディーゼル噴霧火炎の高速度写真とEEM画像

る。時間経過後の下流域に相当する $z=60$ mm, $t=2.0$ msに至ると、これらのブロードなLIF光に比べて非常に明るい光($z=60$ mm, $t=2.0$ msのEEM画像の表示輝度レンジはその他の画像の10倍)がEEM画像の右端部(長波長域)に観察されるようになる。この光は噴霧火炎中のすす粒子によるレーザ誘起赤熱光(LII光)である。LII光はいずれの励起波長においても400 nm以上の全く同じ波長域に発光が観察されるという特徴を持つ。これはLII光が火炎内PAHのLIF光とは異なるすす粒子の輻射光であり、発光波長に励起波長依存性がないためであるが、図5の $z=60$ mm, $t=2.0$ msの画像右端の光はこのLII光の特徴を明確に示している。

図6は、ディーゼルエンジンにおける排気再循環(EGR)運転条件を想定し、雰囲気酸素濃度を10%に低下させたときのディーゼル噴霧火炎内で測定された高速度写真とEEM画像の例である。雰囲気温度は940 Kで上述の基準条件と同じだが、着火遅れは2.9 msと基準条件に比べ大幅に長くなっている。高速度写真からわかるように、この雰囲気酸素濃度10%の条件ではすす粒子の生成は確

認されない。基準条件の場合と比べると、図6のEEM画像ではPAHからの蛍光が全体に400 nm以下の短波長側で観察されている。400 nm以下の領域で観察されるこれらの蛍光は、着火前に生成された分子量の小さなPAHによるものと考えられる。 $t=2.8$ msは着火とほぼ同時、 $t=4.0$ msは着火後に相当するが、これらの蛍光波長域には時間の経過や噴霧火炎中の上流、下流による大きな変化は見られない。これらの結果は、雰囲気酸素濃度10%条件下のディーゼル噴霧火炎内では、着火前に生成された分子量の小さなPAHが拡散燃焼期に入っても分子量の大きなPAHに成長せず、またすす粒子へも転化しないことを示していると考えられる。

以上に例示したようなディーゼル噴霧火炎のEEM計測を、雰囲気酸素濃度だけでなく雰囲気温度等も変化させながら実施した結果¹⁹⁾、雰囲気温度や雰囲気酸素濃度の低下に伴い、噴霧火炎中のPAHの多環化及びすす粒子への転化が遅延あるいは停滞することが明らかになった。図7は雰囲気温度がすす生成に与える影響を俯瞰できるよう、EEM法及び高速度写真により噴霧火炎中で観

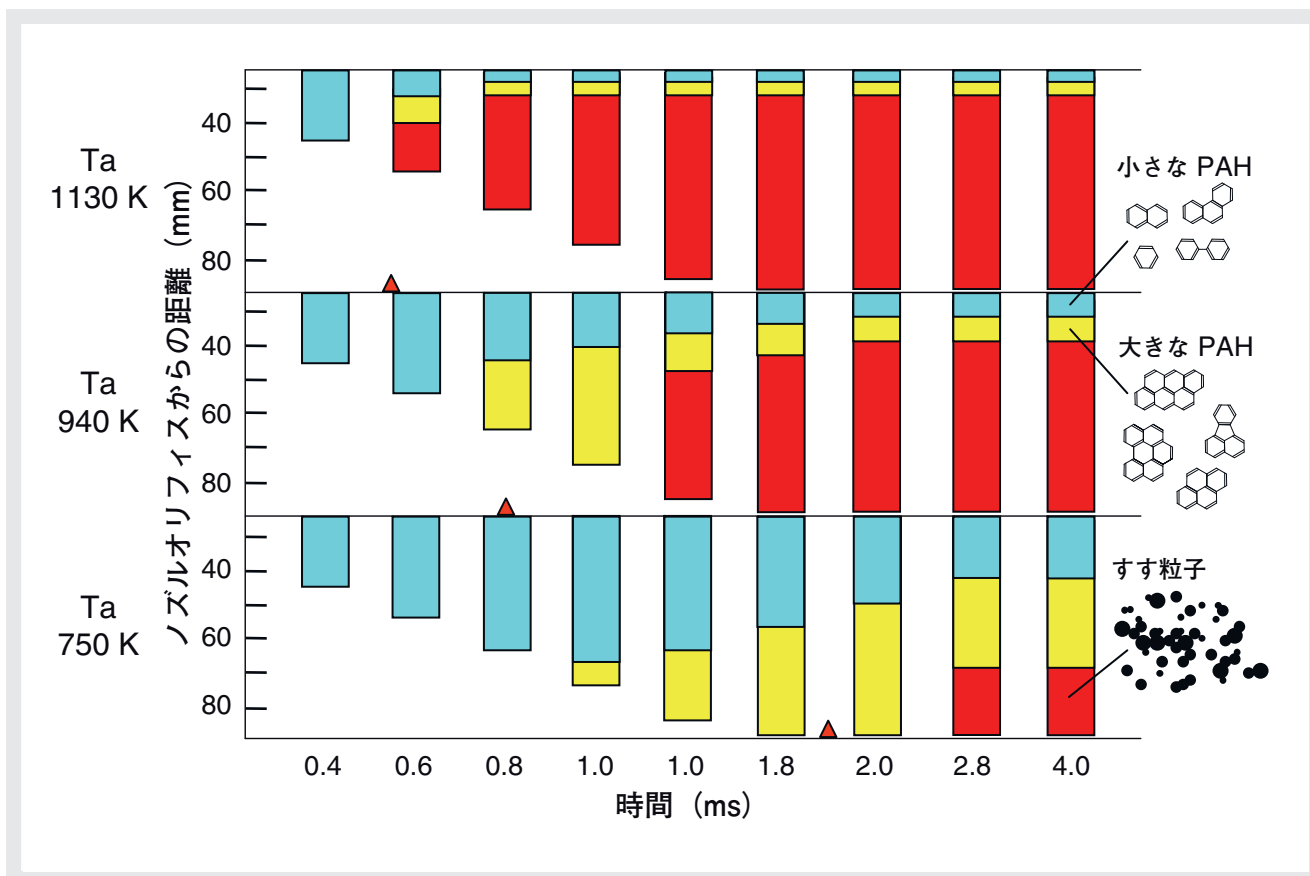


図7 雰囲気温度がディーゼル噴霧火炎内すす生成過程に与える影響

測されたすす生成過程を、分子量の小さなPAH、分子量の大きなPAH、すす粒子の3段階に分けて概念的に示したものである。雰囲気温度の低下に伴い、噴霧火炎中でPAHが多環化及びすすに転化する領域と時期はより下流へ移り遅延してゆくことがわかる。

おわりに

火炎内のすす前駆物質の成分や成長過程を瞬時に計測するため、多波長レーザを光源とする励起発光マトリクス(EEM)法を新たに開発し、これをディーゼル噴霧火炎に適用した。EEM法による計測の結果、雰囲気温度や酸素濃度の低下に伴い、ディーゼル噴霧火炎中におけるすす前駆物質の生成や成長が、遅延あるいは停滞することなどが明らかになった。今後はこれまでに得られた情報に加え、ディーゼル噴霧火炎内のすす生成領域における温度及び当量比分布、すす粒子の酸化過程についてもさまざまな光学計測法を駆使して詳細に調査したうえで、その結果を高速・簡便なすす排出予測モデルとして定式化することを目標とする。このようなモデルをディーゼルエンジンシステムのリアルタイム統合制御に応用すれば、

ハードウェアのポテンシャルを最大限に活かした高効率・低エミッションエンジンシステムを実現でき、地球温暖化・エネルギー問題の克服に貢献できると期待される。

参考文献

- [1] Aizawa, T., Kosaka, H. and Matsui, Y., 2-D Imaging of Soot Formation Process in a Transient Spray Flame by Laser-induced Fluorescence and Incandescence Techniques, *Trans. JSME*, 69-680(B), 2003, pp.981-987.
- [2] Kosaka, H., Aizawa, T. and Kamimoto, T., Two-dimensional Imaging of Ignition and Soot Formation Processes in a Diesel Flame, *Intl. J. Engine Research* 6(1), 2005, pp.21-42.
- [3] Aizawa, T., Kosaka, H. and Matsui, Y., Laser Spectroscopy of Early Soot Formation Process in a Transient Spray Flame (Imaging and Spectral Measurements of Laser-induced Emission at Two Different Excitation Wavelengths), *Trans. JSME*, 71-706(B), 2005, pp.1708-1714.
- [4] Aizawa, T., and Kosaka, H., Investigation of the Early Soot Formation Process in a Transient Spray Flame via Spectral Measurements of Laser-induced Emissions, *Int. J. Engine Research* 7(2), 2006, pp.93-101.
- [5] Johnson, D.W., Callis, J.B., Christian, G.D., Rapid Scanning Fluorescence Spectroscopy, *Anal. Chem.* 49, 1977, pp.747A-757A.
- [6] Aizawa, T., Kosaka, H. and Matsui, Y., Measurements of Excitation-Emission Matrix of PAHs in a Flame Using a Multi-Wavelength Laser Source, *Trans. JSME*, 70-690(B), 2004, pp.496-502.
- [7] Berlman, I., *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd edition, Academic Press, New York, 1971.
- [8] Aizawa, T., Imaichi, K., Kosaka, H., Matsui, Y., Measurement of Excitation-Emission Matrix of Shock-heated PAHs using a Multi-wavelength Laser Source, *Proc. of 2003 SAE/JSME Fuels and Lubricants Meeting (2003-5)*, Paper No. SAE 2003-01-1785 / JSME 20030147.
- [9] Aizawa, T., Kosaka, H., Investigation of Early Soot Formation Process in a Diesel Spray Flame via Excitation-Emission Matrix (EEM) using a Multi-Wavelength Laser Source, *Int. J. Engine Research* 9(1), 2008, pp.79-97.



相澤 哲哉

Tetsuya Aizawa

明治大学工学部
機械情報工学科
専任講師
博士（工学）

Feature Article

特集論文

内燃機関から排出される ナノ粒子の質量分析装置の開発

Olfert Jason

内燃機関から排出される粒子は、視界を悪化させ、健康を害し、気候に影響を及ぼすことで知られる。ナノ粒子の質量を計測するクエット遠心粒子質量分析装置(クエットCPMA)を新たに開発した。独自の作用力が働く系により、広範囲、高分解能の粒子質量計測が可能になる。クエットCPMA法を使用して、軽量ディーゼル車から排出される粒子の有効密度、フラクタル次元、質量濃度を計測した。

はじめに

大気中の粒子は気候変動や視界に影響を及ぼす^[1,2]。また、粒子が人の健康にも害を与えることを示唆する研究結果もある^[3]。粒子には自然的及び人為的なさまざまな発生源が存在するが、大気中の超微粒子の主な発生源となっているのは、内燃機関からの粒子状物質排出である。粒子やエアロゾルは個数濃度、質量濃度、粒子径、質量、密度、体積、フラクタル次元等といった特性で表されるが、粒子が気候、健康、視界に及ぼす影響を理解する上で、これら特性の一つ一つがある割合で重要となる。

クエット遠心粒子質量分析装置(クエットCPMA)と呼ばれる計測装置を新たに開発した。クエットCPMAは内燃機関発生のもを含め、ナノ粒子の質量計測に使用できる。粒子の質量と径の計測値から、有効密度やフラクタル次元など、他の重要な特性を求めることができる^[4,5]。粒子の有効密度は、エアロゾル粒子径分布を質量分布に変換するのに必要で、それによって総質量濃度が算出できるため、重要なパラメータである^[6]。また、フラクタル次元は粒子の“糸曳き”の指標となるもので、凝集粒子の形態を特徴づける。フラクタル次元3は球状粒子を示し、これが2以下の場合には長い鎖状の凝集構造である。形態は大気中の粒子の挙動に影響^[7]するので、人の健康にも影響を及ぼしている可能性が高い。

クエット遠心粒子質量分析装置

クエットCPMAは、粒子を質量によって分級する新しい分析装置で^[8,9]、異なる角速度で回転する二つの同軸円筒電極から構成される(図1)。荷電粒子が電極間を通過するとき、互いに反対方向に作用する静電気力(F_e)と遠心力(F_c)、更に動きとは反対方向の流体抵抗を受ける。2つの電極の回転速度と電圧差によって、特定の質量電荷比を持つ粒子だけがクエットCPMAを通過し、それ以外の粒子は、遠心力が静電気力より大きい場合は外側電極に、静電気力が大きい場合は内側電極に押しやられる。内側または外側電極に衝突する粒子は電極表面に付着し、クエットCPMAを通過しない。粒子の電荷がわかれば分級

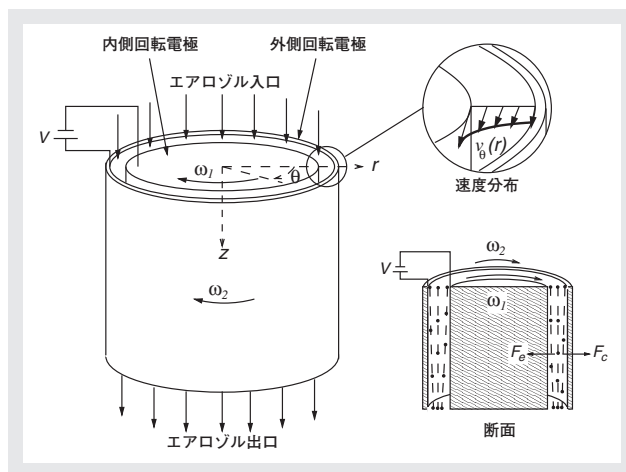


図1 クエット遠心粒子質量分析装置概略図

された粒子の質量もわかる。電圧と回転速度を段階的に変化させ、異なる質量電荷比を持つ粒子を分級することができる。

クエットCPMAの設計はエアロゾル粒子質量(APM)分析装置と比べ、大きく向上している。榎原等が開発したAPMは^[10]、クエットCPMAと似た方式で作動するが、クエットCPMAと異なりAPMの内側電極と外側電極は同じ角速度で回転する。APMの大きな欠点の一つとして、力が安定しないために分級器内で粒子ロスが発生することが挙げられる。APMに作用する外力は、 r に比例する遠心力と $1/r$ に比例する静電気力である(r は回転中心からの距離)。目的の質量電荷比を持つ粒子は平衡半径(r^*)で平衡を保つ。粒子を $r > r^*$ となるように配置すると、遠心力が静電気力よりも大きくなり、粒子は外側電極に向かうが、力の不平衡、軸方向の流速、分級器の長さ、粒子の流体抵抗によって、粒子は外側電極に衝突する可能性がある。同様に、粒子が $r < r^*$ の配置にある場合は内側電極に衝突する可能性がある。APMは、この不安定な力の系によって多くの粒子ロスが発生することで、伝達関数が大きく損なわれている。一方、クエットCPMAの内側電極は外側電極よりわずかに速く回転する。このため、電極間でクエット流れと呼ばれる凹型の速度分布(図1右上)が形成され、粒子にかかる遠心力は半径が大きくなるにつれて小さくなる。この系では、目的の質量電荷比を持つ粒子は平衡半径に向かって移動するため^[1]、クエットCPMAの伝達関数はAPMと比較して大幅に向上する。同じ質量電荷比を持つ粒子の、APMとクエットCPMAにおけるそれぞれの軌跡を図2(a)と図2(b)に示す^[8]。ここでの平衡半径は二つの円筒の間中点である(r_c)。クエットCPMAでは粒子が平衡半径に向かって移動するが(図2(b))、APMでは平衡半径から離れ(図2(a))、粒子ロスが生じていることが分かる。クエットCPMAにおける伝達関数の改善により、より高分解能の計測と計測範囲の拡大が実現する。

*1: この形式の計測器では、溝付きCPMAと呼ばれるもので、計測器の形状を変えて静電場を操作し^[11]、作用する力の安定した系を生成することができる。しかし、伝達関数の改善はクエットCPMAほど顕著ではない。

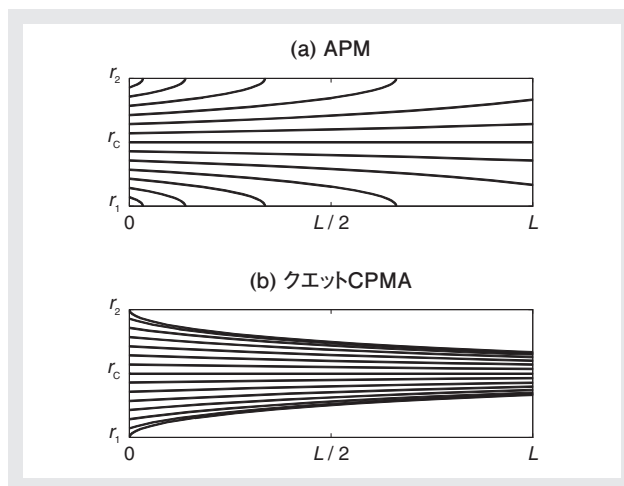


図2 同一の質量電荷比を持つ粒子のAPMとクエットCPMAにおける軌跡
横軸は粒子が分析装置(長さL)を移動した距離、縦軸は回転中心からの半径距離で、 r_1 と r_2 はそれぞれ内側円筒と外側円筒の半径を表す。静電気力と遠心力は2つの円筒の間中点で平衡を保つ($r^*=r_c$)。

内燃機関への応用

粒子の質量をクエットCPMAで計測し、粒子径を微分型電気移動度分析装置(DMA)という計測器で計測することで、粒子の有効密度とフラクタル次元が求められる。クエットCPMAとDMAを使用し、ディーゼル酸化触媒(DOC)を装着した軽量ディーゼル車両から排出される粒子の有効密度とフラクタル次元を、様々なエンジン負荷で計測した^[12]。エンジン負荷が大きい場合、DOCの温度と粒子状物質(PM)の硫酸塩レベルが上がるのが分かったが(フィルタサンプルの計測において)、これは高温時の硫酸塩生成の増加やDOCからの硫酸塩の放出が考えられる。エンジンの低負荷時(8%)と高負荷時(40%)における粒子の有効密度計測値を図3に示す。低負荷時(8%)の硫酸塩レベルは低く、これは低い有効密度に相当した。しかし高負荷時(40%)では硫酸塩レベルが高く

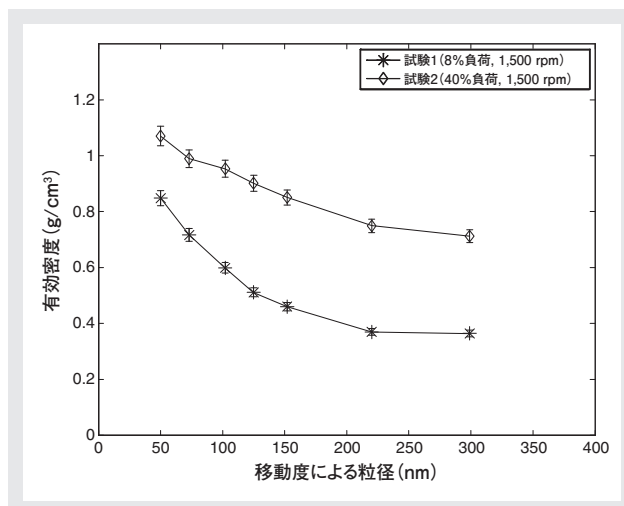


図3 高負荷時と低負荷時に計測したディーゼル粒子の有効密度

なり、硫酸塩が粒子上に凝縮したために粒子の有効密度が急激に上昇した。低負荷時と高負荷時の試験における粒子径と質量の関係を図4に示す。両試験における粒子のフラクタル次元は、質量と径の関係曲線をべき乗則関係にあてはめて求めることができる^[5]。エンジンの低負荷時(8~15%)の試験における粒子のフラクタル次元は2.22~2.48で、これは過去の研究と一致する^[4,13]。高負荷時(40%)では硫酸塩レベルが更に高まり、フラクタル次元は2.76となり、粒子がより球状になっていることを示している。

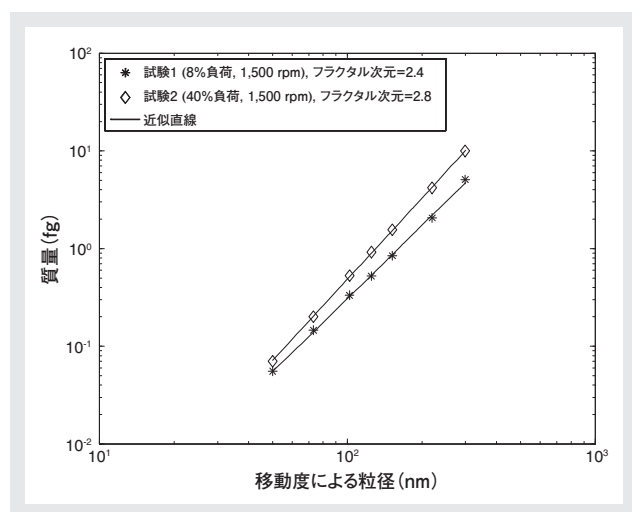


図4 軽量ディーゼル車両から排出される粒子径と質量の関係

クエットCPMA計測から導き出された有効密度はエアロゾル粒子径分布を質量分布に変換する際に必要で、得られた質量分布を積分することによりエアロゾルの総質量濃度が算出できる。現行の米国環境庁(EPA)やEUの大気PM規制とディーゼルPM規制は、フィルタ重量法で計測したエアロゾルの総質量濃度を基準にしているが、フィルタ重量法はフィルタの蒸気吸着、ろ過後の半揮発性化合物の揮発化、ろ過粒子・ガス・フィルタ材料間の一連の化学反応など、さまざまな人為現象の影響を受けることが確認されている。加えて、フィルタ重量法はサンプリング時間が長いことが多く、過渡計測ができない。一方、本研究では微分型移動度粒子分光器(DMS)を使ってエアロゾル粒子径分布をリアルタイムに計測し、クエットCPMAで径依存の有効密度関数を計測することにより、ディーゼル排気の質量濃度をリアルタイムに計測した^[6]。この方法では、フィルタ重量法で生じる計測時の人為現象の影響を受けずに質量濃度のリアルタイムの計測が可能である。ディーゼル車両2台(エンジンAとB)の粒

子状排出物の質量濃度を、DMS-CPMA法で計測するとともに、CVS²のフィルタペーパーと車両のディーゼル排気微粒子除去フィルタ(DPF)で捕らえた粒子状排出物の重量を計測した。図5にその計測結果の比較を示すが、概してDMS-CPMA計測が広範囲な質量濃度範囲においてフィルタを用いた計測値の20%以内であることが分かる。

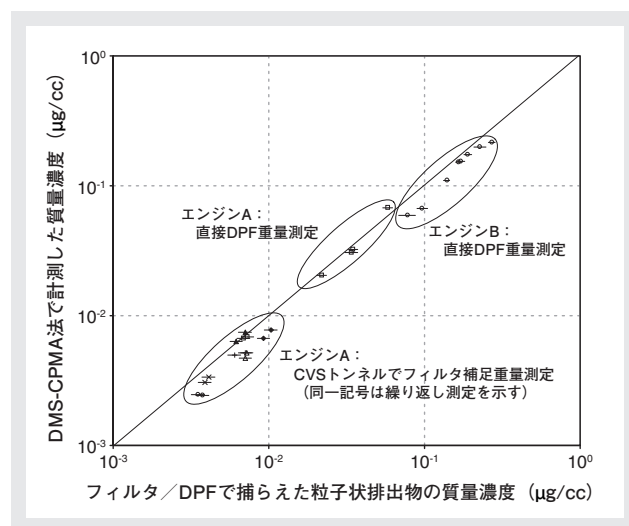


図5 2台の軽量ディーゼル車両から排出される粒子の質量濃度をDMS-CPMA法とフィルタ重量法で計測した結果の比較

*2: 定容量サンプリング(Constant Volume Sampling)。

おわりに

クエットCPMAは、粒子の質量を計測する新しい分析装置である。回転する円筒電極間のクエット流れによって力の安定した系が作り出され、分析装置の伝達関数が向上し、より高分解能、より広範囲の計測が可能になる。クエットCPMAを用いて軽量ディーゼル車両から排出される粒子の有効密度とフラクタル次元を計測した。凝縮性の硫酸塩の濃度が上がると、粒子の有効密度とフラクタル次元が上昇することが分かった。更にクエットCPMAとDMSを併用し、ディーゼル排気の質量濃度を計測した。これらの計測結果は、概してフィルタ重量法の20%以内であった。

参考文献

- [1] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. V. Dorland, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, ch. 2. Cambridge University Press, 2007.
- [2] W. C. Hinds, *Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley and Sons, 1999.
- [3] C. A. Pope III, "Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards," *Aerosol Science and Technology*, vol. 32, pp. 4-14, 2000.
- [4] K. Park, F. Cao, D. B. Kittelson, and P. H. McMurry, "Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particles," *Environmental Science and Technology*, vol. 37, pp. 577-583, 2003.
- [5] G. Skillas, S. K ьnzell, H. Burtscher, U. Baltensperger, and K. Siegmann, "High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates," *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, no. 4, pp. 411-419, 1998.
- [6] J. P. R. Symonds, K. S. J. Reavell, J. S. Olfert, B. W. Campell, and S. J. Swift, "Diesel soot mass calculation in real-time with a differential mobility spectrometer," *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, pp. 52-68, 2007.
- [7] R. Zhang, A. F. Khalizov, J. Pagels, D. Zhang, H. Xue, and P. H. McMurry, "Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, vol. 105, no. 30, pp. 10291-10296, 2008.
- [8] J. Olfert and N. Collings, "New method for particle mass classification - The Couette centrifugal particle mass analyzer," *Journal of Aerosol Science*, vol. 36, pp. 1338-1352, 2005.
- [9] J. S. Olfert, K. S. J. Reavell, M. Rushton, and N. Collings, "The experimental transfer function of the Couette centrifugal particle mass analyzer," *Journal of Aerosol Science*, vol. 37, pp. 1840-1852, 2006.
- [10] K. Ehara, C. Hagwood, and K. J. Coakley, "Novel method to classify aerosol particles according to their mass-to-charge ratio - aerosol particle mass analyser," *Journal of Aerosol Science*, vol. 27, no. 2, pp. 217-234, 1996.
- [11] J. Olfert, "A numerical calculation of the transfer function of the Fluted centrifugal particle mass analyzer," *Aerosol Science and Technology*, vol. 39, pp. 1002-1009, 2005.
- [12] J. S. Olfert, J. P. R. Symonds, and N. Collings, "The effective density and fractal dimension of particles emitted from a light-duty diesel vehicle with a diesel oxidation catalyst," *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, pp. 69-82, 2007.
- [13] M. M. Maricq and N. Xu, "The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust," *Journal of Aerosol Science*, vol. 35, pp. 1251-1274, 2004.



Olfert Jason

University of Alberta

Feature Article

特集論文

HCCI燃焼における残留排出ガス及び温度の同時画像化

Rothamer David

残留排気ガスと温度分布が、予混合圧縮着火(HCCI)燃焼に及ぼす影響を研究するための新しい診断技術を紹介する。この技術は蛍光トレーサ(ジエチルケトン)の2波長励起を利用することで、光学を用いて可視化されたエンジン筒内の燃焼中のEGR(排気再循環)と温度分布の高忠実度画像を得るものである。この診断法は、筒内混合気の成層化がHCCI燃焼過程に及ぼす影響を解明するために開発された。

はじめに

予混合圧縮着火エンジンは、窒素酸化物(NO_x)とすすの排出を大幅に低減できる可能性に加え、燃焼効率においてもディーゼルエンジンと肩を並べられる^[1]。この燃焼方式の主な欠点は、エンジン負荷と速度範囲が制限されることと、燃焼開始を直接制御できないことである。この限界を克服するため種々の方法が提案され、多くは大規模な内部EGRによる筒内混合気の層状化と温度勾配を利用している。これらの手法の成否は層状化の精度と制御にかかっており、層状化の過程を理解するため必要となるのが、EGRレベルと温度の層状化を筒内で監視できる空間分解診断法である。

筒内EGRと温度分布計測に対する要求から、HCCI燃焼中のEGRと温度の同時画像化を実現する診断法が開発された。この診断法は、従来から用いられている固定波長パルスレーザー2基と、デュアルフレームのインタライン転送インテンシファイドCCDカメラを使用し、吸気と燃料に添加されたトレーサ分子の蛍光画像を撮影する。またデータを適切に補正して蛍光画像を温度とEGRに変換することができる。この診断法ではHCCI燃焼に伴う広範囲の温度条件と圧力条件において最良の計測精度が得られるように最適化されている。本論文では、この診断法の概要を説明し、2つのHCCI燃焼方式で得られた結果を紹介する。

EGR/温度画像の2波長診断法の概要

この研究の診断技術としてトレーサを用いた平面レーザー励起蛍光(PLIF)法を採用した。トレーサを用いたPLIF法は、計測が容易な吸収帯と発光帯を持つ蛍光トレーサを利用して流れ環境における計測を行う。Einecke他^[7]、Fujikawa他^[8]、Kakuho他^[9]などがすでにこの方法による温度計測を実施している。本研究でも温度の計測にはデュアル励起波長法を採用した。この方法は、2つの蛍光画像を2つのレーザー励起波長で連続して撮影する。2つの画像は、流れが静止して見えるほど短い間隔(今回の例では5 μs)で撮影される。次にバックグラウンド及びレーザー光シートの不均一性を補正し、2つの画像の比を取る。トレーサ物質と励起波長を適切に選択することにより、温度との強い相関関係を示す信号比を得ることができるようになる。

蛍光トレーサにはジエチルケトンを用いデュアル波長励起を行った。ジエチルケトンを用いたのは酸素による蛍光のクエンチングに対する抵抗性があり、**図1**に示すように吸収スペクトルの幅が比較的広いというメリットがあるからである。吸収範囲が広いと、一般的なレーザーでも励起が可能となる。波長270 nm以上の長い波長ではジエチルケトンの吸収断面積は温度と共に大幅に増大する。この特性により高温における蛍光量子収率の低下を抑えて、より長い励起波長で1000 Kに近い温度での画像

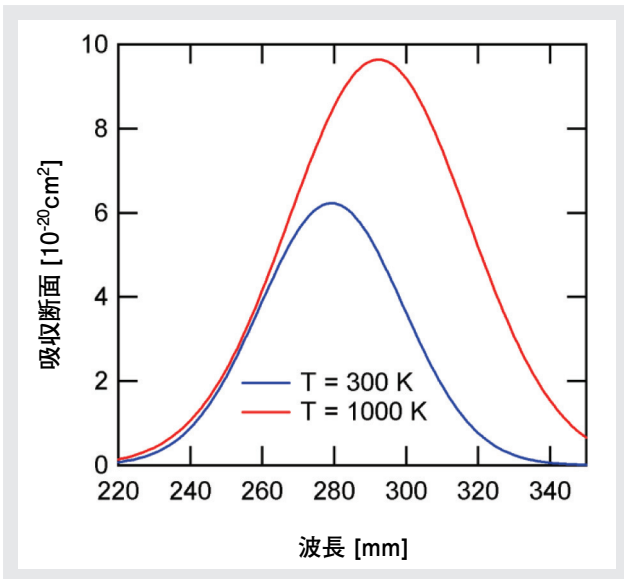


図1 Kochの曲線近似^[10]を用いて算出した2つの温度におけるジエチルケトンの吸収スペクトル

化が可能となる。

温度計測のために集録した複数のジエチルケトン蛍光画像の一つを、EGR分布の計測に利用する。トレーサは吸気と燃料のいずれにも添加されるため、ジエチルケトンの蛍光信号からは局所的な空気と燃料のモル分率が得られる。筒内の内容物は空気、燃料、EGRの3成分として理想化でき、いずれかの2成分を計測することで3成分目を求めることができる。すべてのトレーサが燃焼過程で消費された場合、EGRのモル分率は空気と燃料のモル分率から1を引いた値になる。

$$\chi_{EGR} = 1 - (\chi_{Air} - \chi_{Fuel}) \dots\dots\dots (1)$$

χ_{EGR} はEGRのモル分率で、 χ_{Air} は空気のモル分率、 χ_{Fuel} は燃料のモル分率である。DeschampsとBaritaud^[11]は過去に同様の手法でEGRを計測し、これを負PLIF (N-PLIF)と呼んでいる。

エンジンの圧力と温度の診断最適化

わずかな温度差と組成の違いが、HCCI燃焼の点火と放熱過程に大きな影響を及ぼすことがある^[5]ため、温度とEGRを共に正確に計測するためには、できるだけ高性能のシングルショットレーザパルスが望ましい。蛍光信号が比較的高く検出確率がショットノイズによって制限される場合、蛍光のS/N比は蛍光信号の平方根に比例する。従ってS/N比を最大にして精度を上げるには、蛍光信号を対象エンジン状態の全範囲において最大化する必要

がある。線形励起限界における蛍光信号は以下の式によって求められる。

$$S_f = \frac{E}{h\nu} dV_c \frac{\chi_{abs} P}{kT} \sigma(\nu, P, T, \chi_i) \phi(\nu, P, T, \chi_i) \eta_{col} \dots\dots\dots (2)$$

ここで S_f は捕獲された蛍光光子の数で、 E はパルスあたりのレーザエネルギー、 h はプランク定数、 ν は励起光子の周波数、 χ_{abs} は吸収種のモル分率、 P は圧力、 T は温度、 σ は吸収断面積、 ϕ は蛍光量子収率、 η_{col} は光学系の捕集効率である。

式(2)に基づき、特定トレーサの信号レベルを励起波長において最大にするには、 $\sigma \phi / \nu$ の積を最大にする必要がある。最適化の過程において、全励起波長の考慮はせず、高パルスエネルギーのレーザ系またはこれらの系によりラマンシフトした波長のみを考慮した。これらの系には、248 nmのフッ化クリプトン(KrF)エキシマレーザ、266 nmのNd:YAGレーザの第4高調波、308 nmの塩化キセノン(XeCl)レーザ、351 nmのフッ化キセノン(XeF)レーザが含まれる。

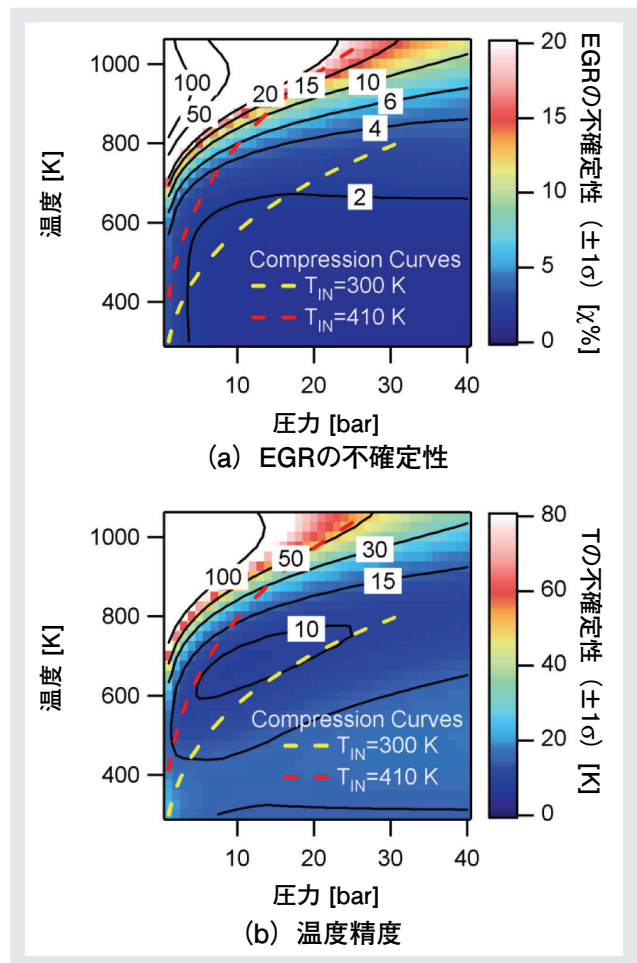


図2 波長277 nmと308 nmの組み合わせにおける不確定性 (a)EGRの不確定性 (b)温度の不確定性

Feature Article 特集論文 HCCI燃焼における残留排出ガス及び温度の同時画像化

対象となる筒内条件範囲内における温度とEGRの精度を推定するため、蛍光量子収率と吸収断面のモデルを使用した。シングルショット画像用の277 nmと308 nmの組み合わせによる最適励起波長の計算結果を図2(a)と図2(b)に示す。277 nmの波長は、高圧水素中の248 nmのKrFレーザ出力をラマンシフトにより生成する。その結果生じるEGRと温度の不確定性はこの実験条件によるもので、ピクセルビニングのレベルを上げるなど実験パラメータを変更することで、更なる改良が可能である。

HCCI燃焼中のEGRと温度の同時計測

開発した診断法を2つのHCCI燃焼方式に適用した。第1の方式は、空気とn-ヘプタンの当量比が0.30と低い、均一な混合気を用いた純粋なHCCIである。第2の方式は、ネガティブ弁重なりと直接燃料噴射のHCCIである。この方式は内部EGRを高レベルで保持することで流入する空気と燃料の混合気の加熱と大幅な希薄化を実現し、当量比0.8での動作を可能にする。

筒内の均一な混合気のPLIF画像のサンプルを図3に示す。吸気弁と排気弁、そしてインジェクタの位置が重ね合わせられている。励起に使用したレーザ光シートは、画像の下から上に向かって伝播している。

純HCCI燃焼結果の画像を図4に示す。純HCCI動作において、筒内EGRの総体的なレベルは約8%であった。画像の空間分解能は0.5 mmで、空間分解能を維持しつつノイズを低減する3x3メディアンフィルタを使用した。図4(a)と図4(b)は-336CAD(吸気弁の開弁時は

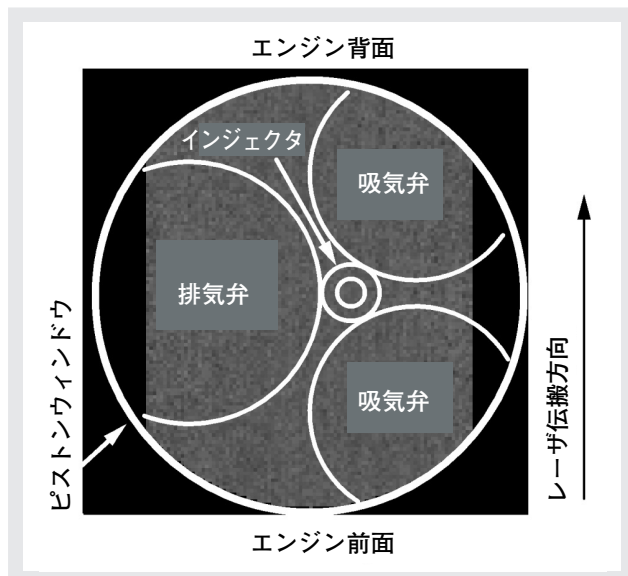


図3 弁やインジェクタ位置を重ね合わせた均一なPLIF画像のサンプル

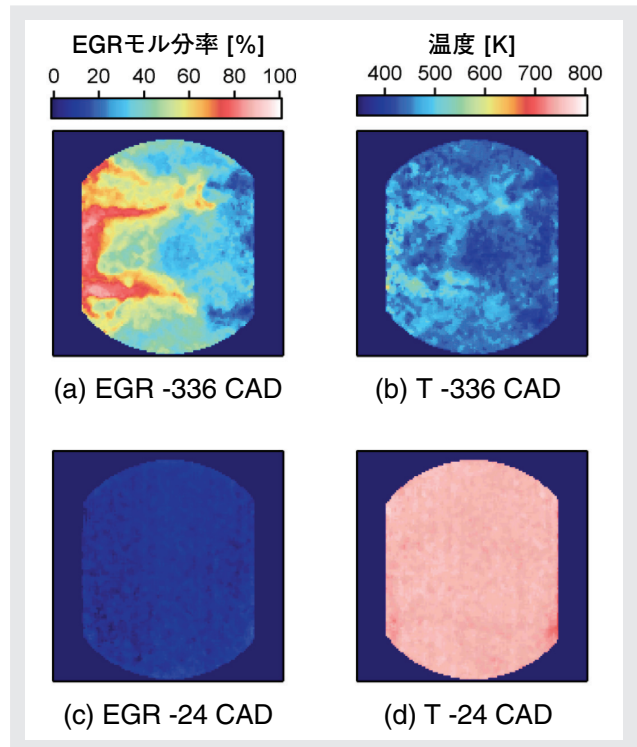


図4 純HCCI動作時、吸気弁の開弁(-336CAD)直後及び圧縮上死点(-24CAD)直前に撮影したEGRと温度の同時画像

24CAD)でのEGRと温度の分布を示す。この時点でのEGRと温度の分布は均一ではなく、EGRレベルは局所的に100%に近づいている。図4(c)と図4(d)に示すような点火直前の画像では、混合気は均一に近く、低レベルのEGRが混合気中に均一に分布されている。

NVO(ネガティブ弁重なり)動作における吸気弁と排気弁のタイミングは、純HCCI動作で採用する標準的なタイミングとは大きく異なる。特に、排気弁は276CAD(84CAD BTDC)で閉まり、相当量の排気ガスが筒内に閉じ込められる。NVO時に燃料の約30%が噴射され、部分的な放熱が発生する。吸気弁は-297CAD(63CAD ATDC)と遅く開くため、吸気弁が72CAD間も開弁されているにもかかわらず、図5(a)の画像には大量のEGRが存在する。同時に撮影した図5(b)の温度画像から、温度分布がEGRに対応して成層化されていることが分かる。一方、TDC直前の遅いタイミングの画像では、筒内の混合気はまだ均一ではないことがわかる(図5(c), (d))。この不均一性はEGRと温度双方の分布に現れている。しかし、高EGRと高温の相関関係はTDC付近では低いようである。

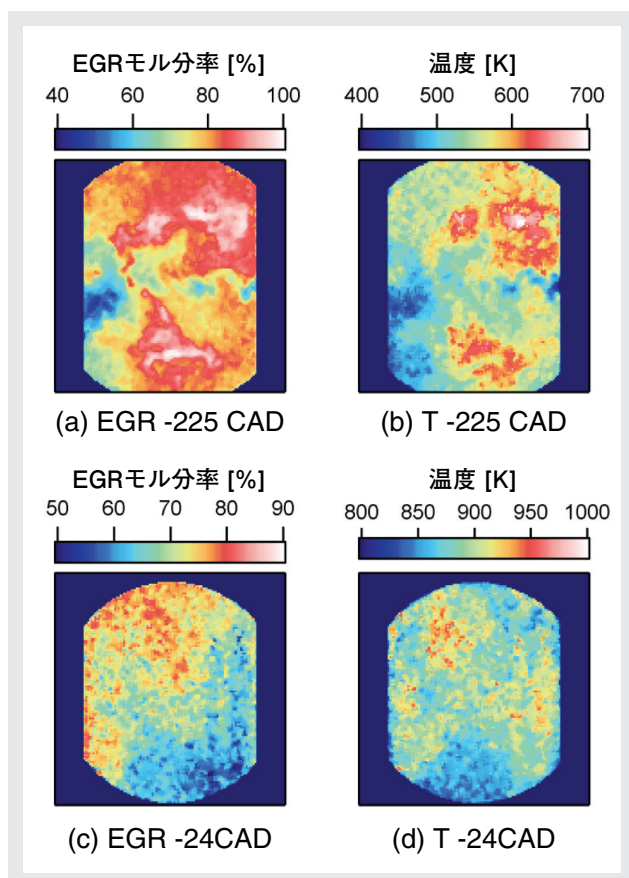


図5 NVO動作時、-225CAD(45CAD BBDC)及び圧縮上死点-24CAD(24CAD BTDC)直前に撮影したEGRと温度の同時画像

おわりに

撮影した画像には、この診断法があらゆる筒内状態におけるEGRと温度の分布を捕らえていることが示されている。EGRと温度のトレーサを用いた負PLIFに使用するトレーサと励起波長を慎重に採用することでこの診断法を最適化し、あらゆる筒内状態における画像を撮影できるようにしたためである。今後の研究では、高い筒内圧力や適度な筒内圧力下での高温といった特定の条件に対する最適化に主眼をおきたい。

参考文献

- [1] J.E. Dec, M. Sjöberg, SAE Technical Paper 2004-01-0557.
- [2] T. Amano, S. Morimoto, S. Kawabata, SAE Technical Paper 2001-01-1024.
- [3] T. Noda, D.E. Foster, SAE Technical Paper 2001-01-0250.
- [4] A. Kakuho, M. Nagamine, Y. Amenomori, T. Urushihara, T. Itoh, SAE Technical Paper 2006-01-1202.
- [5] M. Sjöberg, J.E. Dec, N.P. Cernansky, SAE Technical Paper 2005-01-0113.
- [6] R.E. Herold, D.E. Foster, J.B. Ghandhi, R.J. Iverson, J.A. Eng, P.M. Najt, Int. J. Engine Res. 8(3) (2007) 241-257.
- [7] S. Einecke, C. Schulz, and V. Sick, Applied Physics B-Lasers and Optics, 71(5) 717-723, 2000.
- [8] T. Fujikawa, K. Fukui, Y. Hattori, and K. Akihama, SAE Technical Paper 2006-01-3336.
- [9] A. Kakuho, M. Nagamine, Y. Amenomori, T. Urushihara, and T. Itoh, SAE Technical Paper 2006-01-1202.
- [10] J. Koch, Personal communication, 12/2007.
- [11] B. Deschamps and T. Baritaud, SAE Technical Paper 961928.
- [12] J.B. Ghandhi, Exp. Fluids 40 (4) (2006) 577-588.



Rothamer David

University of Wisconsin-Madison
Mechanical Engineering Department

Feature Article

特集論文

点火プラグ実装型燃料・残留ガス濃度計測センサシステムの開発

河原 伸幸

本研究では、自動車用ガソリン機関の点火プラグ近傍の燃料濃度及び残留CO₂濃度をエンジンに特別な改造を加えずに計測できる、点火プラグ実装型光学センサシステムを開発した。このセンサシステムをロータリーエンジン、高過給ディーゼルエンジンなどの実用機関に適用し、点火プラグ近傍の燃料・空気の混合気形成過程、点火時期での燃料濃度と初期燃焼期間などを明らかにした。本手法では、エンジンを改造することなく、燃焼に大きく影響するプラグ近傍の燃料濃度・CO₂濃度を計測できる。エンジンの熱効率を飛躍的に向上させるための研究開発への応用が期待できる。

はじめに

近年、地球温暖化と環境汚染防止の観点から、自動車用エンジンの熱効率及び排気性能の向上は急務となっている。火花点火エンジンの燃費向上、排気浄化を図るために、希薄燃焼式機関や筒内直接噴射式機関が開発され、熱効率が飛躍的に向上できると期待されている^[1]。このような形態のエンジンでは、混合気が希薄、あるいは成層化されており、点火時期に可燃混合気が点火プラグ近傍に存在することが重要である。安定して運転するためには、特に各サイクルごとの点火プラグ近傍の混合気濃度を把握する必要がある。ただ、シリンダ内には前のサイクルの残留ガス(CO₂及びH₂O)が存在し、点火時期での点火プラグ近傍燃料濃度に影響を与えている。そこで、本研究では、エンジンを改造することなく、点火プラグ近傍における燃料濃度/残留ガス(CO₂)濃度を赤外吸収法を用いて、時系列で同時に定量測定することができるセンサシステムの開発を行っている^[2-8]。

開発したシステムでは、ガソリンエンジンのシリンダに挿入される点火プラグに赤外吸収法を利用したセンサを組み込み、点火プラグ近傍の炭化水素系燃料濃度及びCO₂濃度を計測する。燃料濃度計測には波長3.392 μmの赤外He-Neレーザ、CO₂濃度計測には波長4.3 μm付近に発

光ピークを持つ赤外ランプを用い、点火プラグに埋め込んだ光学系まで光ファイバでこれらの赤外光を導いた。このシステムは、点火プラグ近傍の局所的な濃度を測定することに重点をおいており、点火プラグに組み込んだ光学系は短光路であるが、ミラーによるダブルパス方式により精度を確保した。シリンダ内の温度・圧力による影響への対応としては、赤外吸収の温度・圧力依存性を調査し、計測精度を向上させた。現在までに、モータサイクルエンジン^[6,8]、ロータリーエンジン^[7]などに本システムを適用し、点火プラグ近傍の燃料・空気の混合気形成過程、点火時期での空燃比と初期燃焼期間の関係、及び燃焼のサイクルごとの変動の要因などについての知見を得た。また、エタノール混合ガソリンにおいても濃度計測が可能で、その蒸発特性が混合気形成過程に与える影響の調査を実施している^[9]。

ここでは、まず計測原理並びに計測システムに関して説明を行う。その際、点火プラグセンサ開発において苦心した点などをまとめる。また、実機エンジンでの計測結果を示し、点火プラグ近傍での空燃比と初期燃焼期間との関係、並びに残留ガス濃度計測結果を紹介する。

赤外吸収法の原理

ある波長の光(強度 I_0)は、測定部長さ L でモル濃度 c のガス帯中を通過する時、Lambert-Beerの法則に従って、その光強度が I に減衰することが知られている。

$$\log(I/I_0) = -\epsilon cL \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 I/I_0 は透過率、 ϵ はモル吸光係数である。すなわち、測定部長さが一定である時、透過率を測定すればモル濃度 c を求めることができる。但し、モル吸光係数 ϵ は雰囲気圧力及び温度の関数となる。

HITRANデータベース^[10]でメタンの吸収帯を調べた結果を図1に示す。吸収帯は大きく分けて1.6, 2.3, 3.4, 7.6 μm 帯の4帯域があるが、このうち最も強い吸収特性を示すのは3.4 μm 帯である。エンジンシリンダ内で局所的な濃度を測定するためには測定部長さを数mm程度に短くする必要があり、できるだけ強い吸収特性を持つ波長帯を選ぶ必要がある。そこで、本研究では、3.392 μm

の発振波長を有し、出力が安定しているガスレーザ(He-Ne)を用いた。

図2にはHITRANデータベースを用いて計算した3.392 μm 付近における理論混合比のメタン-空気混合気の吸収率 $(1-I/I_0)$ を示す。ここで、測定部長さは5 mmとした。図2(a)は雰囲気圧力 $P=100$ kPa, 温度 $T=300$ Kの場合、図2(b)は $P=2000$ kPa, $T=600$ Kの場合である。図2(b)の条件は、実用エンジンシリンダ内での点火時期での雰囲気圧力、温度を想定している。図2(a)より、大気圧、室温では、波長3.392 μm においてメタンにより吸収され、その波長範囲はあまり広くない。雰囲気圧力が上がると、衝突効果により吸収波長範囲は広がっており、モル濃度が増加するため吸収率も大きくなっている。このように雰囲気圧力、温度によりメタンの吸収状態は変化することがわかる。

残留ガスを計測対象とする場合は、 CO_2 の赤外吸収線に着目した。図3にHITRANデータベースより得られた2~5 μm の CO_2 の吸収線強度(300 K)を示す。大きく分けて2.0, 2.7, 4.3 μm と3つの吸収帯がある。この中で最も吸収

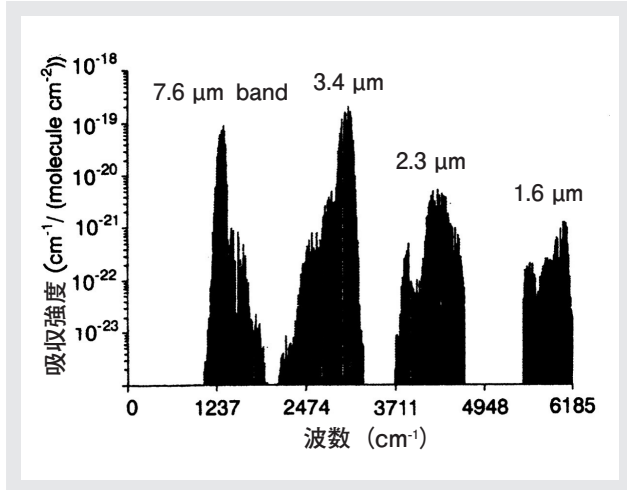


図1 HITRANデータベースによるメタン吸収線

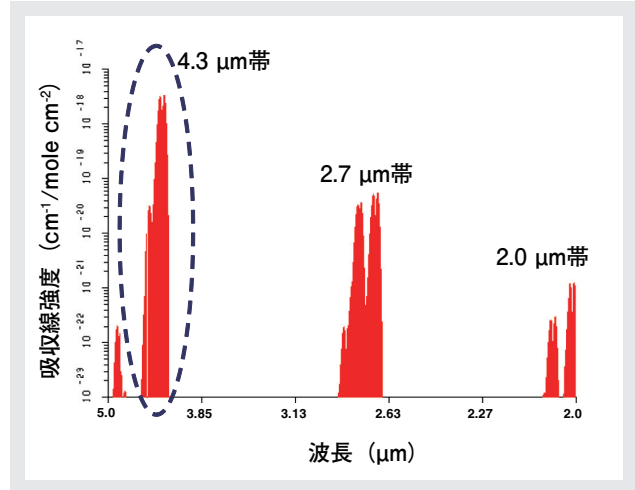


図3 CO_2 の吸収線(2-5 μm , 300 K)

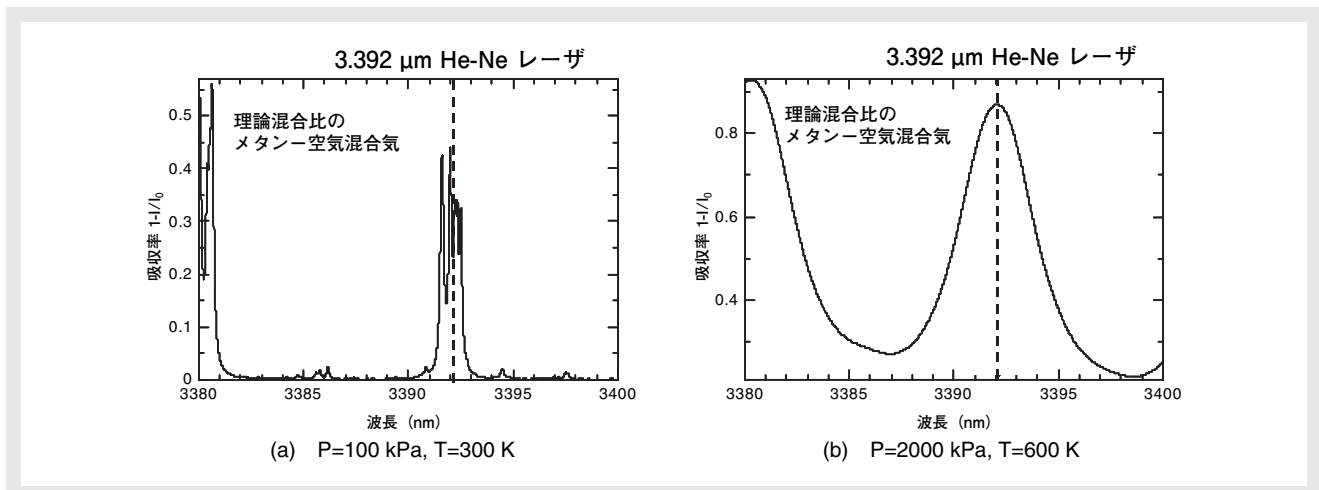


図2 雰囲気温度・圧力のメタン吸収線に与える影響

線強度が大きいのは4.3 μm 帯である。燃焼ガスの主成分は CO_2 と H_2O であるため、 H_2O の吸収帯を考慮する必要がある。4.3 μm 帯では H_2O の吸収線強度は CO_2 に比べ、無視できるが、2.7 μm 帯及び2.0 μm 帯では CO_2 に比べ、 H_2O の吸収線強度が強いため、 CO_2 濃度のみの計測には不適である。本研究では、4.3 μm 帯を用いた赤外吸収法により、 CO_2 濃度を計測する。

点火プラグ近傍燃料/ CO_2 濃度計測システム

点火プラグセンサ

本実験で用いたセンサプラグの概略を図4に示す。本センサプラグは、自動車用ガソリンエンジンの点火プラグに光学系を埋め込んだ形状になっており、燃料濃度測定を行うと同時にエンジンを通常運転することが可能である。光学系は送光用、受光用の2本の光ファイバ、光ファイバを燃焼ガスより保護すると同時にレーザー光受光効率を高めるために最適設計したサファイアレンズ、及びレーザー光反射用の金属ミラーにより構成されている。波長3.392 μm のHe-Neレーザーにより出射した光は、送光用のファイバにより測定部へと導かれ、金属ミラーで反射した光は、もう一方の受光用ファイバにより受光器の方へと導かれ、バンドパスフィルタを介して受光器にて受光する仕組みとなっている。サファイアレンズ-金属ミラー間をレーザー光が往復する際、測定領域に燃料が存在すれば、式(1)に従い透過率が減衰する。

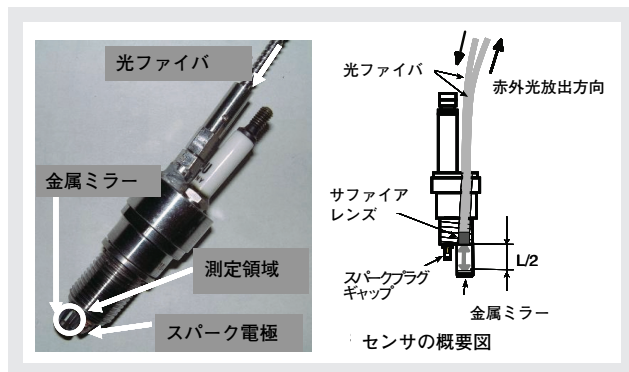


図4 点火プラグセンサの概要

点火プラグセンサを開発する際に、苦心した点としては、①光ファイバの選定、②計測精度の向上、③耐久性の評価などが挙げられる。

①光ファイバの選定に関しては、波長3~5 μm 帯に使用可能なファイバの種類が少なく、熱に弱いものが多いため選定が困難であった。購入できるすべてのファイバを入手し、それぞれのファイバの特性を把握することで、最適なファイバを選定することができた。

②計測精度向上に関しては、測定部長さの最適化が挙げられる。図5に測定部長さと透過率の関係を示す。条件は、点火時期付近の圧力が400 kPa、温度が600 Kと仮定し、燃料にメタン、イソオクタン及びハイオクガソリンの均一混合気(理論混合比)を用いた時のものである。一般に測定部長さが長くなるにつれ、測定領域に存在する燃料の量が増加し、吸収が大きくなるため透過率が小さくなる。本実験では測定部長さ $L=10.0$ mmに設定した。

最後に、③耐久性に関しては、測定部先端の金属ミラーは燃焼室内に挿入されているため、耐熱性、耐酸化性を考慮する必要があった。当初はステンレスで製作していたが、長時間の計測が困難であったため、航空機エンジン等に使用される特殊素材であるニッケル系金属を用いることで、高負荷条件下においても数時間以上の連続計測が可能となった。

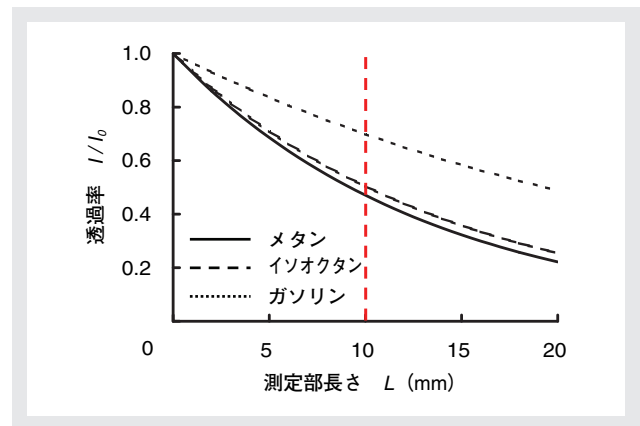


図5 測定部長さと透過率の関係

実験装置と方法

今回紹介する実験結果に使用したエンジンは、ボア×ストロークが70×58 mm、排気量223 cc、圧縮比9.5の空冷4サイクルSOHC単気筒2バルブの自動二輪車用のものである。図6では実験装置の概要とエンジンの写真を合わせて示している。この際は、計測システムとしては、燃料濃度計測システムのを記述している。吸気管のスロットルバルブ直後に噴射弁を取り付け、ガソリンをポー

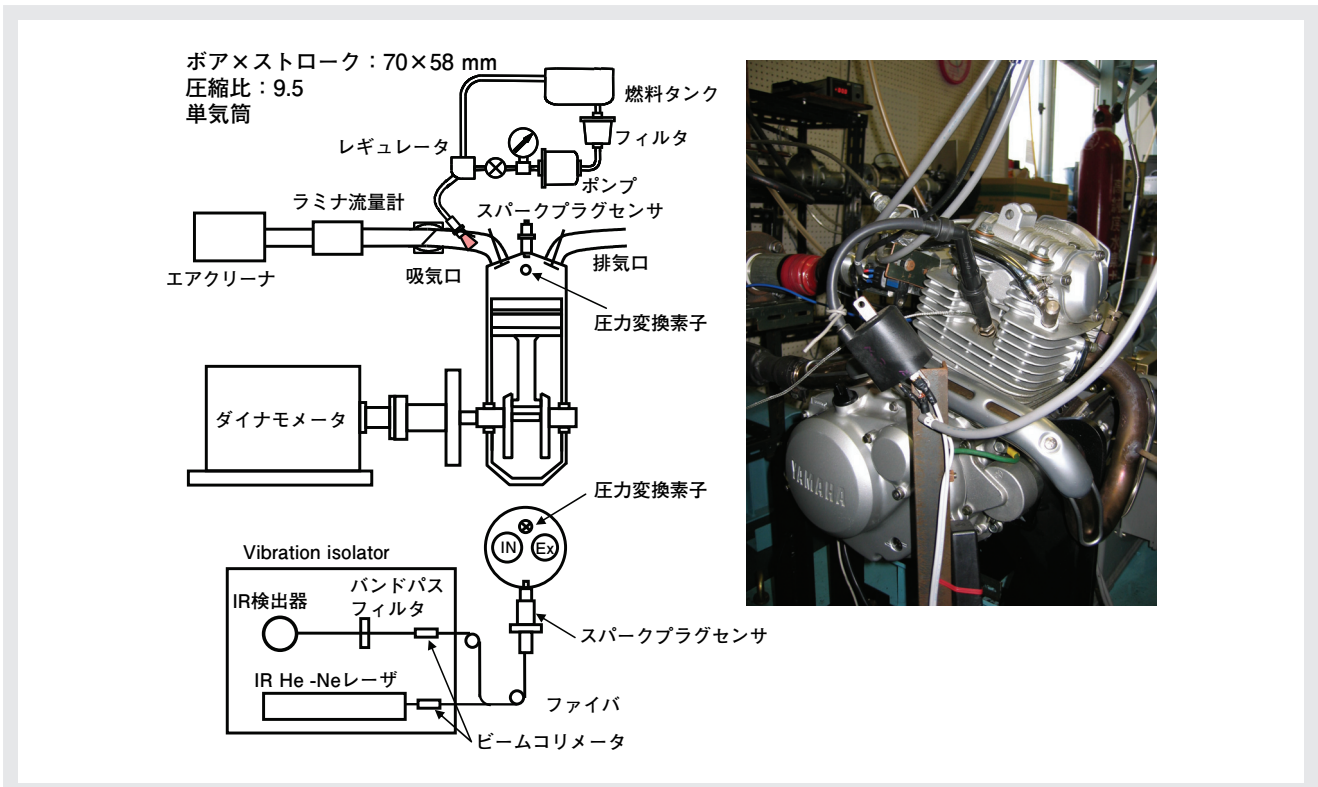


図6 実験装置の概要

ト噴射している。シリンダには圧力変換素子を取り付けている。

実験結果

点火プラグ近傍燃料濃度計測

燃料にハイオクガソリンを用いた場合のシリンダ内圧力、透過率及び点火プラグセンサにより得られた点火時期直前の空燃比を示す(図7)。設定空燃比は16.0であり、エンジン回転数は2000 rpm, 吸気管圧力-23kPaである。それぞれ実線は100サイクルの平均値を表し、点線は標準偏差の範囲を示している。

吸気行程中においては、シリンダ内に流入した燃料が点火プラグ近傍を通過するためにクランク角度-60度付近で透過率が減少する。圧縮行程後半にシリンダ内圧力上昇に伴い、透過率は減衰していく。点火後は火炎が測定部を通過して未燃ガスがなくなるために透過率が急激に増加する。クランク角度-60度ATDCより-20度ATDCまで透過率及び層流流量計により求めた点火プラグ近傍空燃比を同時に示している。ここで、点線は設定した空燃比(16.0)を示している(図7(b))。点火時期でみると計

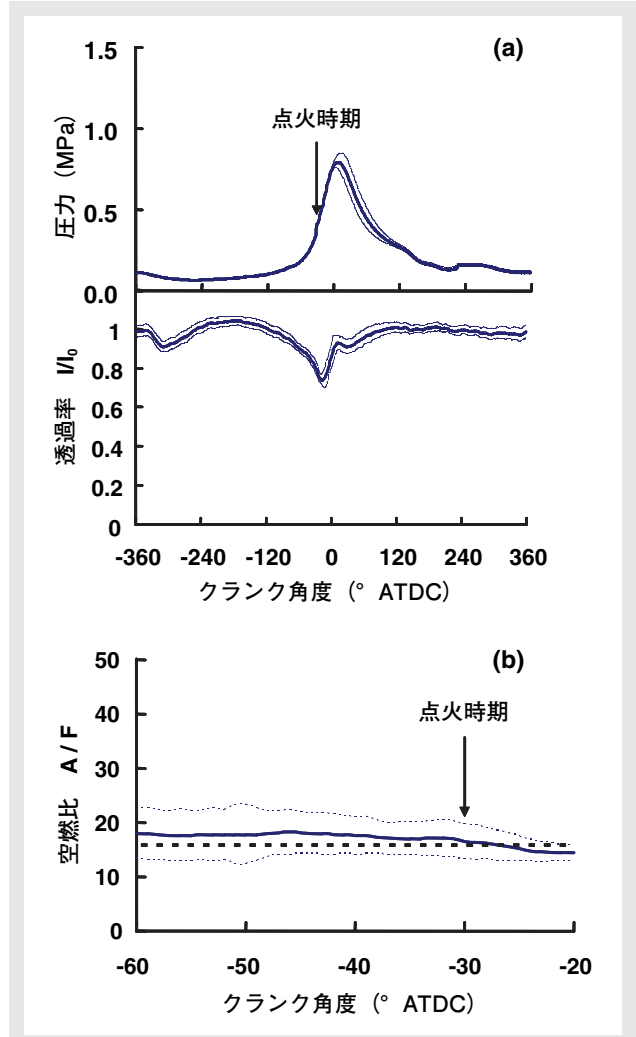
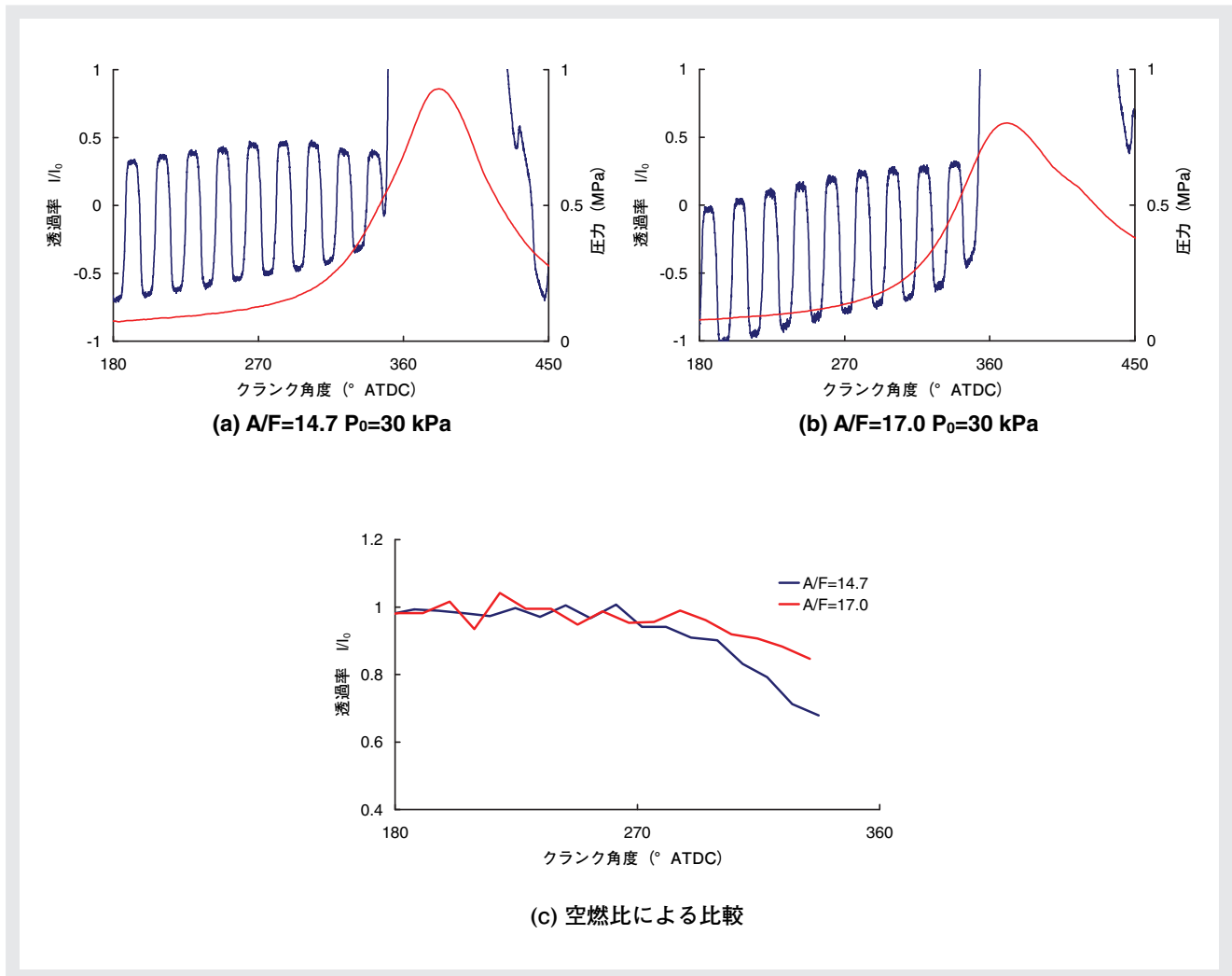


図7 点火プラグ近傍燃料濃度(空燃比)計測結果

図8 点火プラグ近傍CO₂濃度計測結果

測結果と設定値は比較的よく一致している。標準偏差でみると若干ばらつきがあるが、これは空気流量として層流流量計を用いて計測したサイクル平均での値を用いているためである。空燃比を精度良く計測するためには、空気流量の時系列計測が不可欠であるが、これは非常に困難である。このように、ガソリンモル吸光係数の圧力・温度依存性を考慮することで、点火プラグ近傍燃料濃度が計測できることがわかる。

点火プラグ近傍CO₂濃度計測

図8(a)(b)(c)に、機関回転速度1200 rpmで、空燃比を変化させた場合(A/F=14.7, 17.0)の残留ガス(CO₂)濃度計測結果を示す。この際の吸気管圧力P₀は30 kPaである。吸気を絞り、比較的残留ガスの多い状態としてい

る。いずれの空燃比においても、透過率波形のベースラインが1よりも小さくなっている。これは、MCT受光器の特性であり、前サイクルの影響を受けていると思われる。図8(a)(b)における矩形波の山と谷を取った図8(c)では、A/F=14.7の透過率の方が点火時期(-30° BTDC)付近において、A/F=17.0よりも透過率が減少している。これは、理論空燃比付近での燃焼の方が、希薄燃焼よりもCO₂の発生量が多いためだと考えられる。

おわりに

本研究では、自動車用ガソリン機関の点火プラグ近傍の燃料濃度及び残留CO₂濃度をエンジンに特別な改造を加えずに計測できる点火プラグ実装型光学センサシステムを開発した。使用する光ファイバ、レンズ・金属ミラーの

材質、測定部長さ等に関して最適化を行うことで、高負荷条件においても数時間以上連続して計測でき、比較的精度良く測定することが可能となった。このシステムは、エンジンの燃費向上及び排出ガス削減に直接結びつく実用的な技術として、大いに期待できると考えている。

謝辞

本研究を進めるにあたり、岡山大学大学院自然科学研究科富田栄二教授に感謝の意を表します。また、この研究テーマに関わっていただいた研究室の卒業生、在校生をはじめとする多くの方々に改めて感謝いたします。

参考文献

- [1] Heywood, J. B., Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill Book, Inc., (1988).
- [2] Nishiyama, A., Kawahara, N., Tomita, E., Fujiwara, M., Ishikawa, N., Kamei, K and Nagashima, K., In-Situ Fuel Concentration Measurement near Spark Plug by 3.392 μm Infrared Absorption Method (Application to a Port Fuel Injected Lean-Burn Engine), SAE Paper No.2004-01-1353, (2004).
- [3] Tomita, E., Kawahara, N., Yoshiyama, S., Kakuho, A., Itoh, T., In-Situ Fuel Concentration Measurement Near Spark Plug In Spark-Ignition Engines by 3.392 μm Infrared Absorption Method, Proceedings of the Combustion Institute, 29, pp.735-741, (2002).
- [4] Tomita, E., Kawahara, N., Shigenaga, M., Nishiyama, A., and Dibble, R. W., In Situ Measurement of Hydrocarbon Fuel Concentration near a Spark Plug in an Engine Cylinder Using the 3.392 μm Infrared Absorption Method (Discussion of Applicability with a Homogeneous Methane Air Mixture), Measurement Science and Technology, 14, (2003), pp. 1350-1356.
- [5] Tomita, E., Kawahara, N., Nishiyama, A., and Shigenaga, M., In Situ Measurement of Hydrocarbon Fuel Concentration near a Spark Plug in an Engine Cylinder Using the 3.392 μm Infrared Absorption Method (Application to an Actual Engine), Measurement Science and Technology, 14, (2003), pp. 1357-1363.
- [6] Kawahara, N., Tomita, E., Nishiyama, A., and Hayashi, K., In-Situ Fuel Concentration Measurement near Spark Plug by 3.392 μm Infrared Absorption Method (Pressure and Temperature Dependence of the Gasoline Molar Absorption Coefficient), SAE Paper No.2006-01-0182, (2006).
- [7] Kawahara, N., Tomita, E., Hayashi, K., Tabata, M., Iwai, K., Kagawa, R., Cycle-Resolved Measurements of the Fuel Concentration near a Spark Plug in a Rotary Engine Using an in situ Laser Absorption Method, Proc. Combust. Inst., 31, 2007, pp.3033-3040.
- [8] Kawahara, N., Tomita, E., Tanaka, Y., Residual Gas Fraction Measurement inside Engine Cylinder Using Infrared Absorption Method with Spark-plug Sensor, SAE paper, (2007), No.2007-01-1849.
- [9] 河原, 富田, 門脇, エタノール混合ガソリンを燃料とした火花点火機関における混合気形成過程, 自動車技術会秋季大会講演論文集, No.20085826, 2008.
- [10] Rothman, L. S., Rinsland, C. P., Goldman, A., Massie, S. T., Edwards, D. P., Flaud, J.-M., Perrin, A., Camy-Peyret, C., Dana, V., Mandin, J.-Y., Schroeder, J., Mccann, A., Gamache, R. R., Wattson, R. B., Yoshino, K., Chance, K. V., Jucks, K. W., Brown, L. R., Nemtchinov, V., Varanasi, P., "The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, (1998), Vol. 60, No.5, pp.665-710.



河原 伸幸

Nobuyuki Kawahara

岡山大学大学院
准教授

Report

特集報告

堀場雅夫賞についてのご報告

はじめに

堀場製作所は、創立50周年を期に創業者の名前を冠した“堀場雅夫賞”を創設した。2007年の堀場雅夫賞は“生体粒子計測”，2008年は“内燃機関計測”をテーマとして募集し、多数の優秀な応募者の中から、2007年は3名、2008年は4名の受賞者を決定した。ここでは、堀場雅夫賞の趣旨、募集から審査の経緯、授賞式の概要について報告する。

賞の趣旨及び募集対象者・募集分野

堀場製作所が創立50周年を迎えた2003年に、HORIBAグループは計測・分析技術の研究に従事する社外若手研究者を対象とした賞を設立した。本賞は、“画期的な分析・計測技術の創生が期待される研究開発に従事する国内外の研究者・技術者を支援し、科学技術における計測技術の価値をより一層高める”ことを趣旨としている。

現最高顧問の堀場雅夫が学生ベンチャーの草分けとして興した堀場製作所だが、国産初のガラス電極式pHメータの開発から今日の総合分析機器メーカーとしてのグローバルな事業展開に至るまで、その歴史には常に大学や研究機関との連携があり、それが今日のHORIBAを支えていると言っても過言ではない。

堀場雅夫は、賞の創設にあたって「内容、性質、挙動が不明の物質を解明することは、科学者や技術者にとって大変必要なことであります。問題を解くには、高度の科学技術を駆使した分析機器が必要となります。ただ、高度の技術を必要とする割には、一般社会はもちろんのこと、学界においてもその存在は大きなものではありませんでした。当賞が、分析の基本をより確立する学究の徒に少しでも勇気を与えてくれることを願って、この賞を創設致した次第です。」と述べ、あまり華やかとは言えない分析計測技術の重要性を広くアピールし、地道に基礎的な研究に打ち込む研究者や技術者にエールを送っている。

賞の対象分野は、堀場製作所に関連する技術分野の中から毎年選定される。2007年は“生体粒子計測”，2008年は“内燃機関計測”とした。HORIBAは、医療関連製品として血液分析装置を30年にわたり販売してきた。粒子計測技術は、臨床検査の血液分析に用いられる血球カウンターの電気抵抗法や、工業用粒子検出に用いられる粒子径分布測定装置の光散乱法など、医療にとどまらず理化学分野にも関与する重要な要素技術である。また自動車関係では、1964年にいち早く自動車排

ガス分析計の1号機を開発して以来、排ガス規制対応やエンジン開発用途など、市場要求に応じた多くの自動車排ガス分析装置を提供してきた。自動車排ガス分析装置は、現在もHORIBAの主力製品群となっている。更に、欧州で導入予定の新規制に対応した粒子数計測装置など、新しい手法・分野に対しても積極的に製品展開している。

褒賞内容

褒賞については、受賞者の研究活動を支援することに重点を置き、本賞の賞状の他に、副賞として受賞時に副賞50万円を、受賞翌年、翌々年にそれぞれ研究助成金として50万円ずつ贈ることとし、用途を制限せずに継続的な支援により研究成果を世に広めることなどに活用いただけることを期待した。

審査委員会

審査委員会は、名誉審査委員長に堀場雅夫、審査委員長に堀場厚、そして2007年は社外研究者5名、及びHORIBAの技術者3名からなる10名、2008年は社外研究者5名、及びHORIBAの技術者2名の9名で構成した(表1)。

応募及び審査

2007年は、国内外から29件、2008年は18件の応募があり、分析・計測分野への関心の高さを再確認すると共に、海外からの応募者の比率も増え、本賞の趣旨がグローバルに浸透しつつあることが感じられる。審査は、応募者の研究業績の中身に加えて、優秀な若手研究者の研究を支援し、今後、発展の可能性を期待するという賞の趣旨を念頭に、審査委員による応募書類の査読に基づく選考結果をもとに、審査委員会の協議によって行われた。更に、堀場製作所取締役会を経て、2007年は海外1名を含む3名を、2008年は海外2名を含む3名と特別賞1名を決定した(表2)。

Report 特集報告 堀場雅夫賞についてのご報告

表1 審査委員会

<2007年 審査委員会(敬称略, 順不同)>

名誉審査委員長 : 堀場 雅夫(株式会社堀場製作所 最高顧問)
 審査委員長 : 堀場 厚(株式会社堀場製作所 代表取締役社長)
 副審査委員長 : 一山 智(京都大学大学院 教授)
 審査委員 : 小寺 秀俊(京都大学大学院 教授)
 : 矢富 裕(東京大学大学院 教授)
 : 嶋本 伸雄(国立遺伝子研究所 総合研究大学院大学 教授)
 : Dr. Brian Herman(Vice President for Research, Professor, Cellular and Structural
 Biology University of Texas Health Science Center)
 : 奥 成博(株式会社堀場製作所 医用システム統括部 医用システム開発部 部長)
 : 伊申 達夫(株式会社堀場製作所 科学システム統括部 分析技術開発部 部長)
 : Dr. Philippe Nerin(Head of IVD Instruments, Research Department, HORIBA ABX)

<2008年 審査委員会(敬称略, 順不同)>

名誉審査委員長 : 堀場 雅夫(株式会社堀場製作所 最高顧問)
 審査委員長 : 堀場 厚(株式会社堀場製作所 代表取締役社長)
 副審査委員長 : 神本 武征(東京工業大学 名誉教授)
 審査委員 : 藤本 元(同志社大学 教授)
 : 大聖 泰弘(早稲田大学大学院 教授)
 : 手崎 衆(富山大学大学院 教授)
 : Dr. David E. Foster Phil and Jean Myers Professor of Mechanical Engineering,
 Engine Research Center, University of Wisconsin Madison)
 : 足立 正之(ホリバ・インターナショナル社 社長)
 : 木原 信隆(株式会社堀場製作所 自動車計測開発部 部長)

*所属は2007年2008年共に授賞式当日のもの。

表2 受賞者

<2007年受賞者と受賞研究内容>

- 栗辻 安浩(京都工芸繊維大学大学院 准教授)
受賞研究題目: 並列デジタルホログラフィック顕微鏡法による細胞の3次元動画像計測法
- 阿部 文快(独立行政法人海洋研究開発機構 極限環境生物圏研究センター グループリーダー)
受賞研究題目: 圧力で探る生体膜と膜タンパク質のダイナミクス研究
- CULBERTSON, Christopher(Kansas State University, Associate Professor)
受賞研究題目: 微細流路デバイスにおけるT-リンパ細胞の迅速分析

<2008年受賞者と受賞研究内容>

- 相澤 哲哉(明治大学 専任講師)
受賞題目: ディーゼル噴霧火炎内すす生成過程のレーザ計測
- OLFERT, Jason(University of Alberta, Assistant Professor)
受賞研究題目: 内燃機関から排出されるナノ粒子の質量分析装置の開発
- ROTHAMER, David(University of Wisconsin-Madison, Assistant Professor)
受賞研究題目: HCCI燃焼における残留ガス及び温度の同時可視化

<2008年特別賞受賞者と受賞研究内容>

- 河原 伸幸(岡山大学大学院 准教授)
受賞研究題目: 点火プラグ実装型燃料・残留ガス濃度計測センサシステムの開発

*所属は2007年2008年共に授賞式当日のもの。

受賞記念セミナー並びに授賞式

受賞記念セミナー並びに授賞式は、堀場雅夫が堀場無線研究所を創業した記念日の10月17日に開催された(2008年は、10月14日)。当日は、堀場製作所内での社内記念式典に引き続き、午後から京都大学芝蘭会館において社外研究者を招待しての受賞記念セミナー及びポスターセッションの後、行政関係者などを招いての授賞式並びに受賞記念パーティーを開催した。図1は受賞者を囲んでの記念写真である。

受賞記念セミナーは、賞の対象分野に造詣の深い研究者を多数招き、受賞者による受賞研究講演、並びにポスターセッションの2本立てとし、受賞者がその研究内容について、より多くの聴講者と言葉を交わし、より深く掘り下げてディスカッションできるように配慮した。併せて、今日までの生体粒子計測技術、内燃機関計測と応用製品の歴史を語る資料を、当日のパンフレットとパネルで紹介した(図2、図3)。

おわりに

堀場雅夫賞の趣旨と具体的な運営について述べた。この経験を引き継ぎ、2009年の堀場雅夫賞は、テーマを“半導体材料表面コンタミネーションの高感度・非破壊計測”とした。

今後も、堀場雅夫賞実施の成果が、HORIBAのコア技術と計測アプリケーションを結びつける大きな力になることを願っている。



図1 受賞者を囲んでの記念写真
(a)2007年 (b)2008年

Report 特集報告 堀場雅夫賞についてのご報告

1960s

1970s

1980s

1990s

血球計測

- 核医学
- 医学用ガス分析計
- 電解質分析計
- 血球計数装置
- 免疫分析計

● 医学用γカウンタ

● 液体シンチレーションカウンタ

● 12インチガンマプレート

● 肺機能検査用CO計 MA-310

● 肺機能検査用CO計 AIA-300M

● 1986 Baker社 OEM

● SERA-212/222/232

● SERA-550

● SERA-720

● 1990 Roche社の血液部門事業継承

● MINOS LC-114
・国内販売開始

● 1987 A B X業務提携

● 1983ABX設立

● Minos7

● MinosSTX,STL ST

● ARGOS3Diff

● ARGOS5Diff

● 麻酔用フルオセングス分析計 MF-1

● MCD-1

● 呼吸中COガス分析計 MCM-1

● 血液Hガス分圧計 MHG-1

● 胃内pH測定用電極 1401-25T

● SERA-100

● SERA-250

● SERA-300

粒子計測

- 自然 / 遠心沈降式
粒度分布測定装置
- レーザ回折 / 散乱式
粒子径分布測定装置
- 動的光散乱式
粒子径分布測定装置

● CAPA-500

● CAPA-700

● LA-700

● CAPA-300

● LA-500

図2 生体粒子計測技術と応用製品の歴史

1995s

2000s

2005s

2010s

31インチガンマプレート

1996 A B X 買収

LC-220

LC-240

LC-240A

LC-240他細胞

LC-360

ARGOS LC-123
・国内販売開始

Helios3Diff

Helios5Diff

Micros

LC-250

MICROS LC-150/151
・国内販売開始

LC-550

FL-270CRP

LC-170CRP

MICROS Vet LC-152
・国内販売開始

Pentra120

Pentra120 Retic

FL-275CRP

LC-175CRP

PENTRA60 LC-5000

Pentra60 LC140/141
・国内販売開始

Pentra60

SPS module

Pentra60C+

Pentra60

SPS module

Pentra80 LC 5501J
・国内販売開始

Pentra80

SPS revolution

Pentra ML

FL-278CRP

LC-178CRP

Micros CRP 200

Pentra XL 80

PentraDF120

PentraDX120

Pentra XL 80 LC-5601J
・国内販売開始

Pentra DX 120 LC-6011
・国内販売開始

LC-660

e-SAT

三共OEM CLEIA



LEIA2100

Latex凝集法

LT-120CRP

LT-110Theo

LT-128CRP



世界発0.1μm以下測定可能に



LA-910

LA-300

LB-550



LA-900

アメリカ専用機販売開始



LA-920



LB-500



LA-950



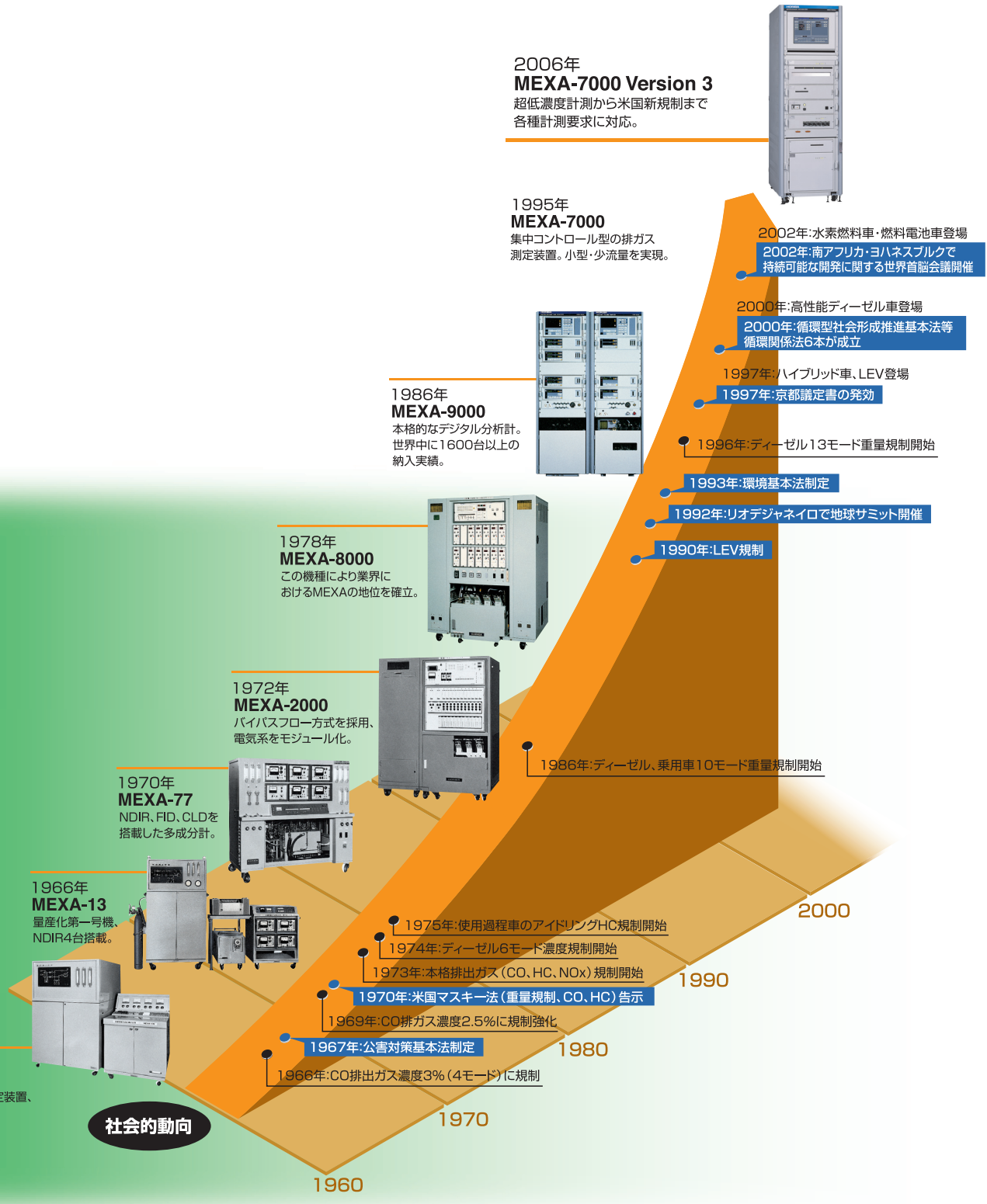
LA-950V2



LA-950V2

- 1964** カリフォルニア州で世界初の排ガス規制法が1960年に制定
・世界の動向をとらえ、排ガス測定装置の第一号完成
- 1968** MEXA海外初進出
・自動車排ガス測定器としては、日本から初めてアメリカへ輸出
・現地の協力的な販売ルートを持つ企業との提携により、進出を果たす
- 1975** 米国EPA（アメリカ環境保護庁）にMEXA納品
・EPAの「ビークル・エミッション・テスト・ラボラトリー」に設置
・MEXAの優秀性をアメリカ政府が認めた証明となる
- 1978** 現在のMEXAシリーズのベースとなる「MEXA-8000」を開発
・サンプリング部、分析部、操作部とを分離させた構造で
最大14成分の計測が可能に
- 1986** 試験・評価システムの一つとして「MEXA-9000」を開発
・MEXAとサンプリング計を合わせてCPUで一括制御し、
ホストコンピュータにてデータ処理が可能に
- 1995** 「MEXA-7000」販売開始
・自動車メーカーのグローバル化にともない、世界共通仕様の製品開発をおこなう
・HORIBAの海外グループ会社からエンジニアが参加し、共同でグローバル開発に成功
- 2005** カール・シェンク社の自動車関連計測事業部門を買収
・世界シェア80%を誇る従来排ガス計測に加えて、エンジン、ブレーキ、
ドライブライン等の駆動系試験設備をラインアップ
・自動車総合試験設備のTotal Solution ProviderとしてグローバルNo.1をめざす

図3 内燃機関計測と応用製品の歴史



Selected Article

一般論文

多項目水質計U-50シリーズの開発

小松 佑一郎, 江原 克信, 小椋 克昭

濁度, 溶存酸素, 電気伝導率, pH, 酸化還元電位, 水深, 温度, を同時に測定できる多項目水質計U-50を開発した。U-50は, EPA Method 180.1に準拠した高感度濁度計とメンテナンスが容易な溶存酸素電極を有している。また, 溶存酸素電極及び電気伝導率においては, 高濃度側の測定範囲が拡大されている。更に, 前機種のU-20と比較してGPS機能, 全項目同時表示, データのメモリ機能等のユーザビリティも向上している。従って, U-50はこれまでのU-20の活用範囲を超えて, 環境水測定等に貢献できると期待される。

はじめに

環境水モニタリング, 上・下水道の維持管理, 更には建設現場や工場廃水の定期検査などを行うにあたり, 水温, 電気伝導率, pH, 溶存酸素, 濁度などの水の基本特性を測定することは必須となっている。しかしながら, 各々の測定を個別の計測器で測定することは手間がかかるため, これらの測定項目を一度に計測できる多項目水質計がしばしば用いられている。これらの用途に対し, これまでにU-20という多項目水質計を開発している。

多項目水質計は, 持ち運びが可能な大きさの装置内に溶存酸素, pH, 電気伝導率, 酸化還元電位(ORP), 水深及び水温等のセンサが内蔵されている。しかしながら, 光学センサを必要とする濁度計を備えた多項目水質測定装置は多くない。装備されている場合においても, セル長が十分に確保できておらず, 気泡や汚れの影響を受け測定値が不安定である場合が多かった。また, 溶存酸素センサは定期的にセンサ膜を交換する必要がある, この交換操作が困難であるという市場の声が多かった。

そこで我々は, これらの欠点や市場要求を解決できるU-50を新規開発することにした。

装置概要

図1に, 多項目水質計U-50の外観と表示画面を示す。表示器及びセンサプローブの重量はそれぞれ, 約0.8 kg及び約1.8 kgである。これらが最長30 mのケーブルで連結されており, センサプローブを測定対象に投げ入れることで水深30 mまでの測定が可能となっている。



図1 多項目水質計U-50の外観と表示画面

また、U-52G、U-53Gという型式では、コントローラにGPS機能があり、測定データと同時に位置情報も記録できる。表示画面には、測定項目が一括表示されるだけでなく、操作ガイダンスも表示される。

図2に、センサプローブに設置されているセンサを示す。7種(濁度、溶存酸素(DO)、pH、電気伝導率、ORP、水深及び水温)のセンサが直径約10 cmの中に設置されている。これらのうち、濁度・DO・pH・ORPセンサは取り外し可能であり、容易に交換することができる。

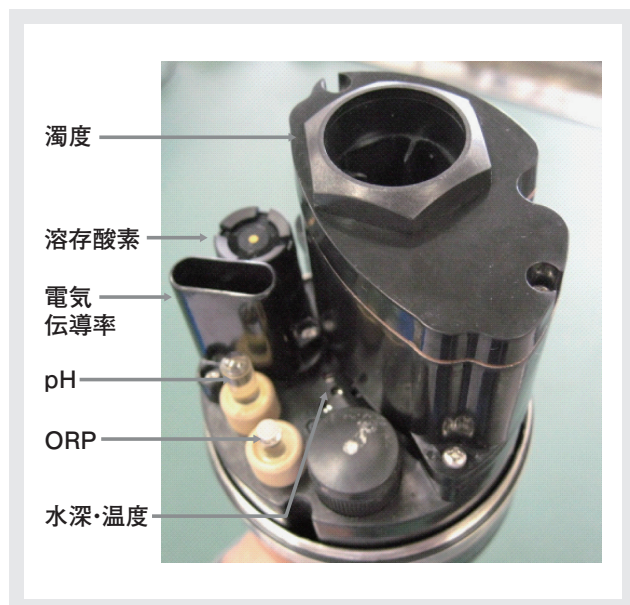


図2 センサプローブに設置されているセンサ

U-20とU-50の違い

表1に、U-20シリーズと新規開発したU-50シリーズの仕様と改良点を示す。この表からわかるように、いずれの測定項目においても改良が加えられている。特に、濁度計、溶存酸素電極の改良点は大きなものである。U-20の濁度計は、LEDを光源とし30度の散乱方式となっていた。一方、U-50シリーズの中のU-53は、タングステンランプを光源とし90度散乱方式を採用した。この方法は、米国のEPA Method 180.1に準拠しており、色度の影響を受けにくく微細な粒子に対する感度も高い。また、測定前にセンサの窓がワイパでふき取られ、気泡や汚れの影響を低減できる。

U-20の溶存酸素センサは、ガルバニ電池方式を採用していたが、U-50ではポーラログラフ方式を採用した。従って、電極に鉛を使用する必要がなく、欧州のRoHS規制に対する制約も受けない。また、図3に示すように、隔膜が

キャップ状に製作されている。従って、お客様が交換する際には隔膜キャップを締めつけるだけでよく、簡便な隔膜交換が可能となった。更に、測定範囲も拡大されている。

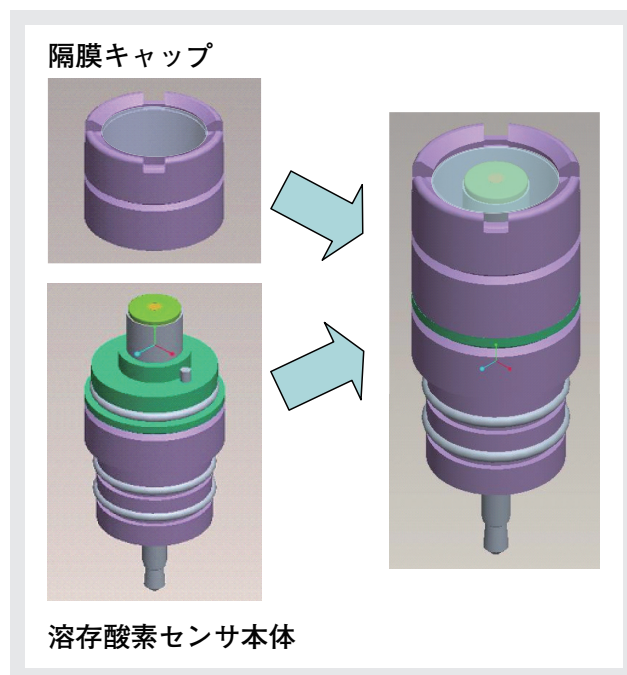


図3 溶存酸素センサの構造

これらの改良により、U-50シリーズで測定可能な新たな用途を表2に示す。濁度精度が向上したことにより、これまでの多項目水質計の濁度センサでは測定できなかった低濁度の地下水・環境水・プラント水の測定・管理が可能となる。濁度だけを別途測定していたお客様にとっては作業が簡便化され魅力的である。溶存酸素の測定範囲を拡大したため、光合成により水性植物から発生した酸素で酸素含有量が飽和状態となった水の測定が可能となる。電気伝導率の測定範囲拡大により、調味料などの高塩濃度サンプルの測定が希釈せずとも可能となる。従って、食品業界における製造工程管理にも応用できる可能性がある。

Selected Article 一般論文 多項目水質計U-50シリーズの開発

表1 U-20シリーズとU-50シリーズの仕様比較と改良点

パーツ名称	項目	U-20シリーズ	U-50シリーズ	改良点
センサプローブ	測定温度	0~55℃	-5~55℃	低温サンプル測定可能
表示器	LCD	カスタム(モノクロ) 1成分表示可能	バックライト付き グラフィック液晶(モノクロ) 11成分同時表示可能 指示値拡大表示可能	測定項目が同時に確認できる バックライト装備により朝方や夜間等の暗い環境に役立つ
	データメモリ数	2880	10000	10秒間隔で1日分のデータ採取が可能
	通信	RS232	USBペリフェラル	PCへのデータ移動が高速化
pH	測定原理	ガラス電極法		pH電極および比較電極を チップ化しランニングコスト低減
	範囲	pH0~14		
	分解能	0.01pH		
	再現性	±0.05pH		
	精度	±0.1pH		
酸化還元電位 (ORP)	測定原理	白金電極法		・チップ化しランニングコスト低減 ・ORP標準試薬による校正可能
	範囲	-2000 mV~2000 mV		
	分解能	1 mV		
	再現性	±5 mV		
	精度	±15 mV		
溶存酸素 (DO)	測定原理	ガルバニ法	ポーラログラフ法	・内部液がKCl溶液(中性)で安全 ・隔膜チップ式となりメンテナンスが簡単 ・ポーラログラフ法採用により鉛フリー化および 金属極劣化低減 ・測定範囲拡大により飽和酸素水の測定が可能と なった
	範囲	0~19.99 mg/L	0~50.00 mg/L	
	分解能	0.01 mg/L		
	再現性	±0.1 mg/L		
	精度	0.2 mg/L	0~20 mg/L : ±0.2 mg/L 20~50 mg/L : ±0.5 mg/L	
電気伝導率 (導電率(COND))	測定原理	交流4電極法		・最大4点校正可能で精度向上
	範囲	0~9.99 S/m	0~10 S/m	
	分解能	0.1%F.S.		
	再現性	±1%F.S.	±0.5%F.S.	
	精度	±3%F.S.	±1%F.S.	
塩分	測定原理	電気伝導率(導電率)換算		・一般海水の倍の塩分濃度も測定可能
	範囲	0~4%	0~70ppt(千分率)	
	分解能	0.1ppt(0.01%)		
	再現性	±1ppt(0.1%)		
	精度	±3ppt(0.3%)		
全溶存固形物質量 (TDS)	測定原理	電気伝導率(導電率)換算		
	範囲	0~100 g/L		
	分解能	0.1%F.S.		
	再現性	±2 g/L		
	精度	±5 g/L		
海水比重 $\sigma_t, \sigma_0, \sigma_{15}$	測定原理	電気伝導率(導電率)換算		
	範囲	0~50 σ_t		
	分解能	0.1 σ_t		
	再現性	±2 σ_t		
	精度	±5 σ_t		
温度	測定原理	サーミスタ法	白金測温体	再現精度が向上し、しかも低温度域が測定可能と なった
	範囲	0~55℃	-5~55℃	
	分解能	0.01℃		
	再現性	±0.3℃	±0.1℃(校正ポイントにて)	
濁度 (TURB)	測定原理	透過散乱法	タングステンランプ90° 透過散乱法(U-53タイプ)	・卓上濁度計と同等の性能を投げ込み型で実現。 透明度の高い湖などにおいても、ワイバ洗浄機 構により気泡影響なく低濁度測定が可能になっ た。 ・米国のEPA Method 180.1に準拠した濁度測定 が可能となった。
	範囲	0~800 NTU	0~1000 NTU	
	分解能	0.1 NTU	0.01 NTU	
	再現性	±3%F.S.	±3%(Reading)または ±0.1 NTUいずれか大きい方	
	精度	±5%F.S.	0~10 NTU : ±0.5 NTU 10~1000 NTU : ±3%(Reading) または±1 NTUいずれか大きい方	
水深	測定原理	圧力法		以前は最大で5mの指示誤差があったが、30cm の水深誤差へと性能向上した。
	範囲	0~100 m	0~30 m	
	分解能	0.1 m	0.05 m	
	再現性	±3%F.S.	±1%F.S.	
	精度	±5%F.S.	±0.3 m	

表2 U-50シリーズで測定可能な新たな用途

U-50の特徴	新たな用途
濁度精度向上	低濁度地下水・環境水・水道水・プラント水の測定・管理
溶存酸素の測定範囲拡大	酸素含有量が飽和状態の水の測定(環境水など)
電気伝導率の測定範囲拡大	高塩濃度(調味料, 工場廃水など)

測定事例

千葉県印旛沼において12日間の連続測定した時の濁度及び溶存酸素の挙動を図4に示す。測定を開始した5月28日の濁度は20.5 NTUであり、COD値は10.0ppmであった。測定期間中に濁度は低下し、測定終了日の6月9日には5.89 NTUとなり、この時のCOD値は8.8ppmに低下していた。従って、有機物の減少により濁度低下が生じていると推察される。溶存酸素濃度(DO)は、朝方から昼間にかけて増加し、夕方から翌朝にかけて減少していた。これは、昼間の光合成による酸素生成と夜間の呼吸による酸素消費によるものと推察される。

なお、12日間の連続測定により測定部位に有機物の汚れが付着していたが、濁度計のセル窓部はワイパにより清浄な状態に保たれていた。また、連続測定実施前後の濁度計で、濁度標準液(ホルマジン溶液)を測定したところ、測定値のズレは0.1 NTUであった。従って、ワイパにより有機物の汚れの影響が抑えられていることが確認された。

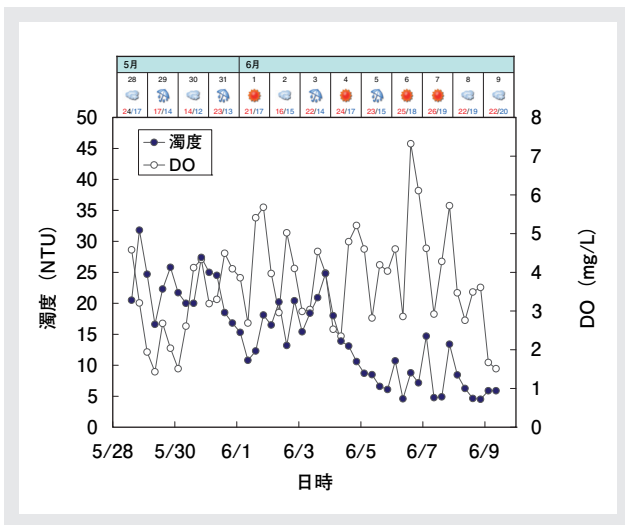


図4 印旛沼連続試験における濁度・DO測定結果

pH及びORPの測定結果を図5に示す。連続試験中の晴れの日にはpH値はアルカリ側にシフトした。植物の光合成により湖中の炭酸ガス及び有機物が減少したためと推察

される。一方、ORPは還元側に指示値がシフトしており、光合成による水質浄化が関与していると推察される。

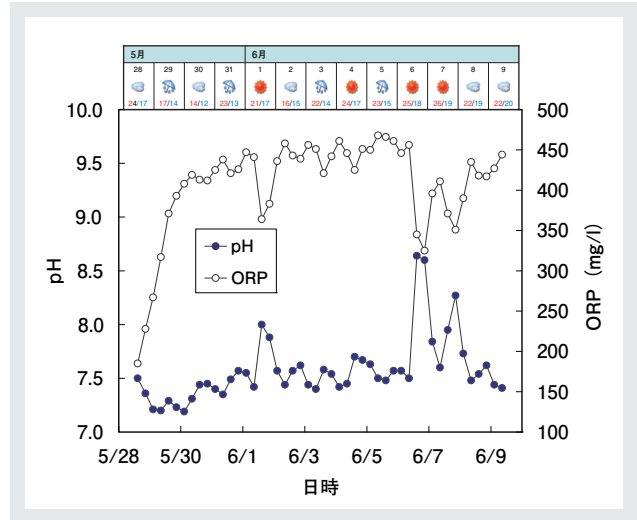


図5 印旛沼連続試験におけるpH・ORP測定結果

図6に、山梨県の本栖湖における深さ方向の測定を浸漬及び引き上げの両方で行った結果を示す。なお、比較のために、ワイパが装備されていないU-20の濁度計(透過散乱(30°)方式)についても同様の測定を行った。U-20濁度計の浸漬方向においては、0.0 NTU~1.0 NTUの幅で測定値が変化した。また、20 m~10 m引き上げ方向においては、0.0 NTUから5.0 NTUへ大きな指示値の変化が見られ、浸漬方向での測定結果と異なる測定値が得られた。これは、減圧と温度上昇により測定部位に気泡が発生しているためと推察される。一方、ワイパを有するU-53の濁度計においては、浸漬及び引き上げ方向ともに0.3 NTU~0.8 NTUの幅で同様の結果が得られた。従って、新型濁度計に装備されているワイパにより、気泡の影響が解消されていると考えられる。

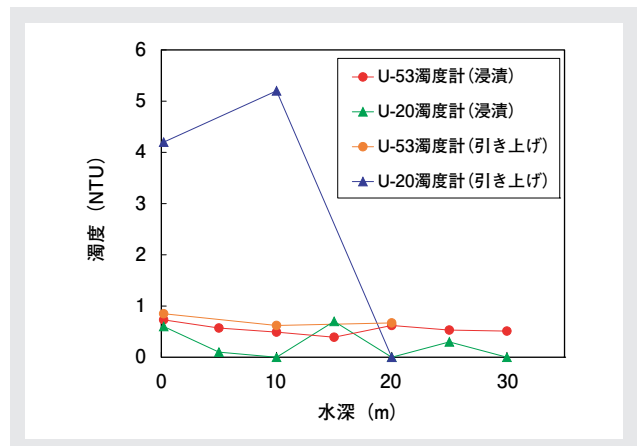


図6 本栖湖30 m浸水試験における濁度計比較

おわりに

今回紹介した多項目水質計U-50シリーズはEPA Method 180.1に準拠した濁度計が装備され、更に他のセンサにおいても測定範囲が拡大し、取り扱いが容易になっている。従って、環境水の測定を従来よりも簡便かつ高精度に測定できることはもちろんのこと、これまでの多項目水質計では測定できなかったような用途にも使用できる可能性がある。

紺碧の海、美しく澄みきった川、透明度の高い湖沼など、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、いかに正確に水質をモニタリングし、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。今後も水質測定装置の開発を通して、環境問題の解決や上水道の水源管理や下水道処理工程の管理等に貢献していきたい。

参考文献

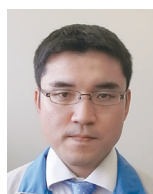
- [1] 本城充, 水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズ, Readout, 31, 62-65(2005).
- [2] 小松佑一郎, 江原克信, 小椋克昭, 高精度濁度計をもつ多項目水質計の開発, 環境浄化技術, 78, 44-46 (2009).



小松 佑一朗

Yuichiro Komatsu

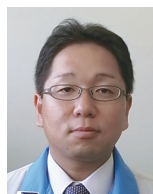
株式会社堀場製作所
環境・プロセスシステム統括部
水質・温度計測開発部
pH チーム



江原 克信

Katsunobu Ehara

株式会社堀場製作所
環境・プロセスシステム統括部
水質・温度計測開発部
pH チーム
チームリーダー



小椋 克昭

Katsuaki Ogura

株式会社堀場製作所
環境・プロセスシステム統括部
水質・温度計測開発部
Environment チーム
チームリーダー

Selected Article

一般論文

半導体製造プロセスでの プラズマ発光分析終点検知モニタEV140Cの実用例

飯田 裕

半導体製造プロセスにおいて、プロセスチャンバ内のプラズマ発光の変化を監視し、製造プロセスの終点を検知する手法が広く使用されている。近年の終点検知モニタではCCD分光器の普及により、広帯域の分光スペクトル信号を複合的に用いて判定を行うことで、終点検知能力が向上している。しかし、同時に膨大な分光スペクトル信号のデータ量を扱うことになり、効果的な特徴抽出や、効率的なデータ処理が要求される。更に、大量生産の製造プロセスに対応するためには、多数の標本に対応する能力も要求されている。本稿では実際の製造プロセスで使用されているプラズマ発光分析終点検知モニタの実用例について解説する。

はじめに

半導体製造分野において製品デバイスの微細化が進む中、ドライエッチング加工技術は半導体製造プロセスの中でも非常に重要な技術として位置づけられている。また半導体以外のフラットパネルディスプレイ、MEMS、光学デバイス等の分野でも、新規加工技術の導入が絶え間なく続けられている。

プロセスチャンバ内のプラズマ発光にはプロセス中のさまざまな情報が含まれることから、その分析内容はプロセス終点検出の目的だけでなく、デバイス開発初期段階のプロセス評価や、製品生産時のプロセス管理等の広い範囲で利用されている。更にドライエッチングの加工プロセスにおける発光分析の重要性が高まっている中で、より効率的で、生産性を向上させるエンジニアリングツールが強く要求されている。

本稿では、プラズマ発光分析終点検知モニタEV-140Cの製造プロセスでの実用例について解説する。

測定原理と要求

図1にエッチングプロセス進行とプラズマ発光の信号変化を示す。

製造プロセス中のプロセスチャンバ内では、使用するプロセスガスのラジカルや、イオンによるプラズマ発光、エッチング対象膜からの乖離イオン、あるいは反応生成物などに起因するプラズマ発光が観察される。このプラズマの発光状態は、加工ウエハのプロセスの進行状況によって変化する。終点検知モニタは、このプロセス中の発光をチャンバ観察窓から光学ファイバを経由して、マルチチャンネルCCD分光器で広帯域の光を計測する。例えば酸化膜エッチングプロセスの終点検知をすることを考えてみる。エッチング処理が進行し、終点である酸化膜の境界面に近づくと、エッチングガスである CF_x に基づく発光は増加する傾向を示し、逆に反応生成物として生成されていたCOによる発光は減少する傾向が観察される。終点検知モニタは、この発光の変化が一定の閾値に到達した時点でプロセス終点として検知する。

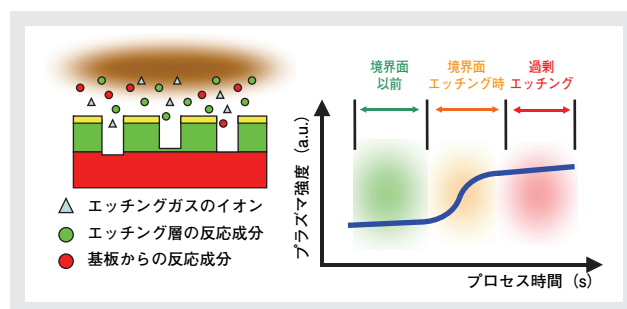


図1 エッチングプロセス進行とプラズマ発光の信号変化

プラズマ発光分析終点検知モニタとして、次の3つの主要な要求がある。

- ・終点検知に関連するラジカルやイオンからの発光波長を任意に選択できる。
- ・データの平滑化処理と終点検出条件の判定を、製造プロセスと同期してリアルタイムに処理できる。
- ・生産導入に際して、終点検知条件の信頼性評価ができる。

その他に、工程不良検出、プロセスチャンバ状態監視、プラズマ発光量に合わせたプロセス条件のリアルタイム制御、等の応用要求もある。

更に大切なことは、これら要求の一つ一つに対して正しく製造プロセスへ適用することができるか、妥当性が確認できることである。そのためには、発光分析モニタの終点情報でプロセス停止を行った結果、実デバイスの加工状態が適切であるか、評価、検証することが重要である。

これらの多様な要求に対応するため、プロセスエンジニアにとってより汎用性の高いリアルタイム終点検知システムの開発と、終点検知条件の作成、最適化作業、プロセス評価などを系統的にサポートし、スムーズに製造プロセスへ導入できるように、総合的なサポートソフトウェアの開発を進めてきた。

EV-140C製品仕様

主な製品仕様を表1に示す。

発光分析終点検知モニタEV-140Cは、プロセス装置へ

表1 主な製品仕様

項目	仕様
製品名	プラズマ発光分析エンドポイントモニタ
型式名	EV-140C
センサユニット	
波長範囲	200-800 nm
光学分解能	2.0 nm以下 @ $\lambda=200-500$ nm 2.5 nm以下 @ $\lambda=500-700$ nm (FWHM 理論分解能)
光学ベンチユニット	フラットフィールド収差補正型ポリクロメータ
CCDタイプ	裏面入射型CCDリニアイメージセンサ
A/D分解能	16ビット
露光時間	20 ms~2.5 s
外部接続	
分析用ファイバ仕様	合成石英ファイバ 230 μ m
リモートプロトコル	パラレルI/O / RS232C Ethernet
信号出力	・パラレルI/O用ポート ・アナログ出力用ポート 2ch出力 DC 0-5 V
センサユニットサイズ	142×257×152 mm (W×D×H DC仕様)
センサユニット質量	4.0 kg (DC仕様)

組み込むことを考慮した小型のセンサユニットと、コントローラユニットで構成されている。200-800 nmの広帯域のポリクロ分光器の検出器には、裏面入射型CCD検出器を搭載しており、全測定波長領域で高いS/N比での分光測定を可能としている。センサユニットとコントローラユニット間はLAN接続を採用し、分光データの高速度サンプリングとデータ転送を実現している。

コントローラユニット内にはリアルタイムモニタリング用のソフトウェアプラットフォームとして独自開発したSigma-Pを搭載している。CCD分光器で計測されたプラズマ発光の時間変化の情報から、終点検知に有効な波長の自動抽出を行う。更に、これらの測定信号のフィルタリング処理、信号強調処理や、論理式などの終点検知条件の設定が可能である。エンジニア自身がこれらの作業を効率的に行えるように、操作性の高い測定レシピの編集機能を用意している。

プロセス装置と同期させるために、パラレルIO、RS232C、Ethernetによるリモートシステム制御に対応することができる。また分光器の特定波長の信号や、演算処理を行った測定信号を、2chのアナログ信号としてリアルタイムに外部出力できるので、製造装置側でプロセス圧力や流量などを制御するための信号として利用することもできる。

データベースの採用により、製造プロセスで蓄積された大量のデータからの検索や、統計処理実行用の設定などの作業性が向上している。その他、複数データの比較表示機能や、保存されたスペクトルに対する終点検知の再処理機能などにより、過去に取得したデータを使って統計的にプロセスの最適化を行うことができる。

また本ソフトウェアでは、従来のPCA (Principal Components Analysis)による波形処理に代わる演算処理方法として、Rupture Intensityアルゴリズムという独自の特徴的な波形処理手法を提供している。

このアルゴリズムではエッチング中の境界面到達時に観察される信号変化を、2つの直線区間としてとらえて直線近似し、2区間の勾配変化に基づく角度とデータ数からRupture Intensityパラメータを算出する。通常の平滑化処理とは異なり、Rupture Intensityアルゴリズムでは、ノイズの大きい微小変化信号を、応答遅れのないスムーズな変化信号に変換することを特徴としている。

プラズマ発光分析終点検知モニタを利用したプロセスアプリケーションの実用例

図2は、半導体製造現場のプロセスエンジニアが発光分析終点検知モニタを利用したプロセスアプリケーションの実用例である。プラズマ発光現象には加工プロセス中の物理的／化学的情報が含まれるという性質から、生産プロセス試作開発段階から、実際の半導体製造の量産段階までのさまざまな段階で幅広く用いられる。

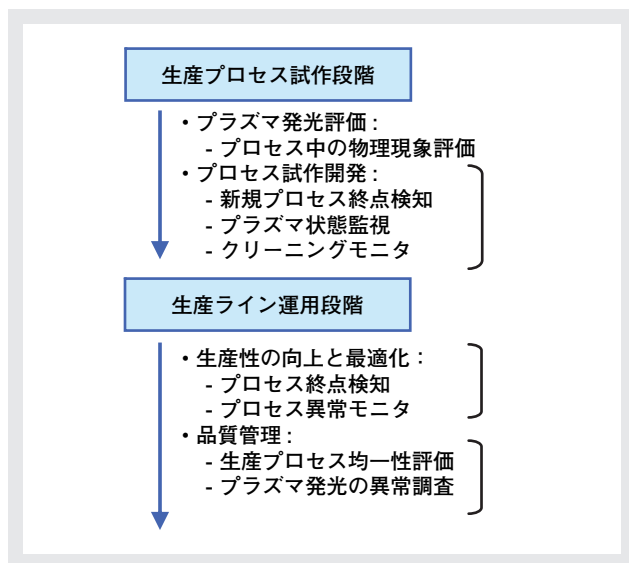


図2 プロセスアプリケーションの実用例

プロセス試作開発における新規プロセス終点検知条件作成

解析支援ソフトウェアにより、終点検知条件を作成するまでの解析環境を提供し、多角的な検証と解析時間の短縮を実現している。最初にプロセス中のプラズマ発光の時間変化の様子を、広帯域の分光器でスペクトルを連続して取得し、後のステップではこのデータに対するシミュレーションによる条件の最適化を行う。終点検知条件の作成は、次の3つのステップから構成される。

- 分光器で検知される全波長域から、プロセス中の信号変化の傾向が似ている発光波長を抽出し、解析する領域の限定を行うステップ。
- 最も変化量の大きい波長、演算窓条件を選択するステップ。
- 複数枚の同一プロセス結果を比較して条件の良否判断や、閾値設定を行うステップ。

これらのステップを一連の操作として、終点検知条件の

設定を行う。

A. 信号変化の分類

エッチングプロセス中は、200-800 nm範囲の分光スペクトル情報が約100 msの一定間隔で連続的にサンプリングされ、データ記録される。次にこの分光スペクトルは、各波長の時間変化データへ変換される。ソフトウェアがそれらのデータを、同様の特徴的な信号変化傾向を示すデータ群に自動分類する。エンジニアはプロセスの終点予想に対して、終点検知に利用できるプラズマ発光変化が含まれる波長の帯域の決定を行う。

B. 波長選択と信号強調アルゴリズム処理

波長帯域、時間域から解析区間を指定して、最も信号変化が大きい波長を自動抽出し、信号の総和平均データの算出を行う。このデータにRupture Intensityアルゴリズムによる信号強調の波形処理が行われる。

C. 閾値条件の設定

エンジニアは演算処理開始に対する閾値設定や、プロセス終点検知条件の閾値設定を行う。

図3に示すソフトウェア画面上で、複数回実行した同一プロセスの取得データに対して、信号比較と検知条件の閾値設定を行う。プロセスごとの変動分についての評価を行い、信号処理条件や終点検知条件が最適であるか検証を行う。

発光分光分析の専門的な知識がなくても、このような系統だった作業を段階的に行うことで、簡単な終点検知条件の作成を可能としている。

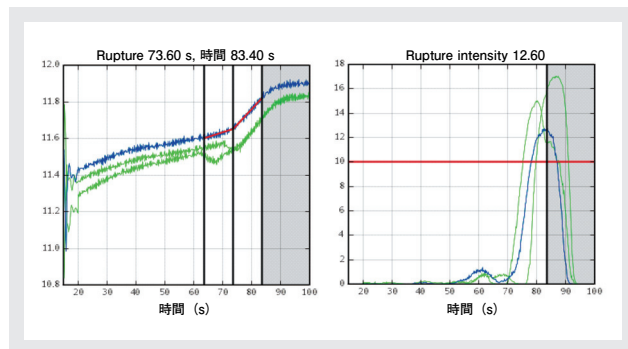


図3 複数データの信号比較と閾値設定画面

生産性の向上と最適化

実際の生産プロセスではプロセス担当のエンジニアにより、終点検知モニタの終点検知条件の調整が頻繁に行われている。これは製造装置間の個体差や、プロセス実行ごとに発生するプロセスチャンバ内の状態変化によって、プロセス中のプラズマの発光状態が変化することを、終点検知モニタの検知条件変更で対応しているためである。終点検知条件の調整後、保存されている過去のプロセスデータを用いて終点検知判定のシミュレーションを行い、最適化した終点検知レシピのプロセスに対する妥当性の評価を行う。そのシミュレーション結果の統計処理を行うことで、終点検知の安定性を確認する。図4の例では約600プロセス実行分の生産実績データに対して終点検知時間の統計を取ったものである。

これらの統計処理機能は、実際のプロセス結果に対して行うことができるので、半導体生産プロセスの定期的な歩留まりの評価ツールとしても使用することができる。

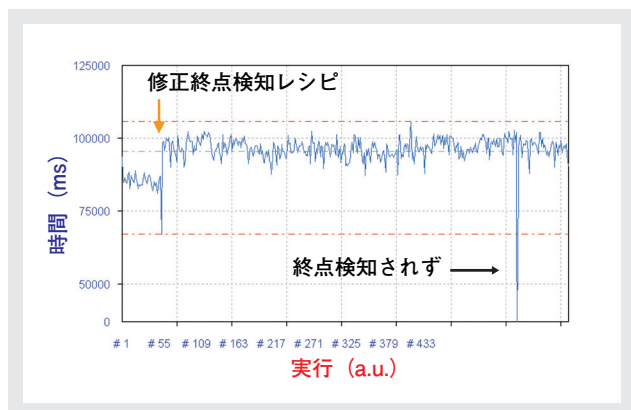


図4 終点検知時間の統計結果

品質管理におけるプラズマ発光の異常調査

生産プロセスの安定後においても偶発的なさまざまな理由から、プロセス異常が発生する場合がある。プロセスガスの供給量、RFパワー、圧力、ガスリーク等の要因が想定できるが、このようなプロセス異常を、プラズマ発光信号の変動として観測することができる。図5に挙げる例ではプロセスチャンバ内にN₂ガスリークが発生したことを仮定した場合の分光スペクトルで、N₂ガスによる固有ピークとして650 nm帯や750 nm帯のスペクトル変化が観察されている。このように終点検知時に記録されているスペクトルを評価することで、プロセス中のプラズマコンディション管理にも使用することができる。更に事前にこれらのプロセス異常状態をあらかじめ設定しておくこ

とで、生産プロセスのプロセス終点検知と、プラズマ異常の監視を同時に行うなどの応用が可能である。

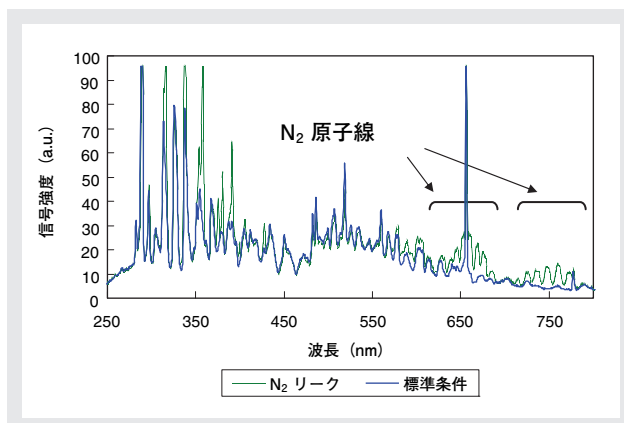


図5 プラズマコンディションモニタ・N₂ガスリーク例

おわりに

プラズマ発光分析技術を半導体製造プロセスの終点検知に使用するには、高性能な分光システム、測定と演算のリアルタイム性、及び高速かつ高感度な終点検知アルゴリズムが必要である。また解析支援ソフトウェアや統計解析機能のように、これまで時間を要していたプロセスレシピの最適化作業などの、煩雑なエンジニアリング作業の負荷低減のためのサポートソフトウェアも必要である。プラズマ発光分析終点検知モニタEV-140Cが、市場からのさまざまなプロセス管理要求に合致したプロセス終点検知モニタの総合ツールとして、半導体デバイス製造の生産性の向上やプロセスの改善に役立つことを期待している。

参考文献

- [1] HORIBA Jobin Yvon, OES Engineering & Dry Etch Process Control, 2008.



飯田 裕

Hiroshi Iida

株式会社堀場製作所
科学・半導体システム統括部

Selected Article

一般論文

太陽電池用シリコンの酸素及び炭素の分析アプリケーション紹介

阪倉 誠司

シリコンは半導体のみならず、近年では太陽電池用の材料として注目されている。シリコン中には酸素や炭素といった不純物が存在し、これらの元素はその電気的性質に影響を与えることが知られており、微量域での管理が重要となっている。酸素・窒素分析装置EMGAシリーズ及び炭素・硫黄分析装置EMIAシリーズは、迅速かつ高精度で微量域の測定が可能な装置としてその地位を確保しており、長い歴史の中でさまざまなアプリケーション開発も同時に行なわれてきた。本稿ではそのアプリケーションの一例として、太陽電池用シリコンの酸素と炭素の分析方法について紹介する。

はじめに

太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できる太陽電池は、石油などの化石燃料に代わる、CO₂などの温室効果ガスを発生しないクリーンエネルギー源として注目されている。一般的に太陽電池は高純度の結晶シリコンが用いられているが、シリコンは半導体分野でも重要な材料であるため、太陽電池用シリコンの不足が世界的に深刻な問題となっている。また、太陽光発電エネルギーは化石燃料によるエネルギーと比較して数倍も高価であった^[1]。しかし近年ソーラークラスグレードシリコン(SOG-Si)と呼ばれるシリコン材料の新しい製造プロセスが開発された。このSOG-Siの純度は5N~7N程度であり、半導体グレードシリコン(SEG-Si)の純度11N以上と比較して低コストでの製造が可能である。シリコンの抵抗値が0.005~0.0015Ωの間であれば、SOG-Siとして使用可能であるが、この抵抗値は酸素や炭素などの不純物の影響を受けるため、発電効率を向上させるにはこれらの濃度管理が重要となってくる。

一般的にシリコン中の酸素や炭素分析には赤外線吸収法(FT-IR)が用いられており、米国材料試験協会(ASTM; American Society for Testing and Materials)などで標準化されているが、高ドーピングの単結晶は、赤外線を透過しないために測定できないという問

題がある。また2次イオン質量分析法(SIMS)では極微量域の測定しかできず、また超高真空が必要で分析時間が長いといった欠点があった。このため、酸素・窒素分析装置EMGA-920及び炭素・硫黄分析装置EMIA-920Vを用いて、高精度でシリコン中の酸素及び炭素を分析する手法を検討した。

EMGA-920を用いたシリコン中酸素の測定

酸素・窒素分析装置EMGA-920

酸素・窒素分析装置EMGA-920は鉄鋼、非鉄、電子材料など、材料中の酸素、窒素を高精度に同時分析する装置であり、工程管理や品質管理、新材料開発などの研究開発にも用いられている。図1にEMGA-920の外観を示す。装置本体は試料融解・ガス抽出部と検出部から構成されており、試料融解・ガス抽出部にはインパルス炉が用いられている。

この装置の酸素測定原理は、不活性ガス融解-赤外線吸収法(the inert gas fusion infrared absorption method; GFA)^[2-7]が用いられている。不活性ガス(ヘリウム)中で、黒鉛ルツボに大電流(~1000A)を流しジュール熱を発生させ、黒鉛ルツボを約3000℃に加熱すること

でルツボ中に含まれているガス成分の脱ガスを行う。その後、試料を融解する温度に黒鉛ルツボを加熱し、検出器のゼロ補正後、試料を黒鉛ルツボ中に投下する。投下された試料は黒鉛ルツボ内で融解し、試料中に含まれる酸素は黒鉛ルツボの炭素と反応して一酸化炭素として抽出され、キャリアガスのヘリウムによって検出部に搬送され、非分散型赤外線検出器(NDIR)で測定が行われる。



図1 EMGA-920の外観

EMGA-920を用いたシリコン中酸素の測定方法

シリコン中の酸素の測定を行う場合、不活性ガス融解-赤外線吸収法では分析値のばらつきが大きいという問題があった。これはシリコン表面の汚染による酸化膜によるものであり、精度良く分析を行うためには表面の酸化膜を取り除いた後に内部酸素のみを測定する必要がある。これまで、この酸化膜を除去するためにフッ化水素酸などによる酸処理を行っていたが、本法では、不活性ガス融解-赤外線吸収法を用いて、シリコン表面の酸化膜(表面酸素)の除去と内部酸素の分離測定を行い、精度向上を図った。この測定方法は、シリコン試料を不活性ガス雰囲気中の1300℃で予備加熱することで表面酸化膜を取り除き、その後試料を融解して内部酸素の測定を行う。この表面酸素と内部酸素の分離測定は、鉄鋼分野では微量酸素を高精度で測定できる測定方法として報告^[8-10]されている。

図2は、この分離測定の測定シーケンスを表したものである。装置に試料をセットした後、黒鉛ルツボを電力7 kW (2900℃)で40秒間加熱し、黒鉛ルツボ中に含まれているガス成分の脱ガスを行う。その後黒鉛ルツボを1.8 kW (1300℃)で50秒間加熱し、黒鉛ルツボの温度が安定したところで試料を黒鉛ルツボ中に投下する。この温度ではシリコンは融解しないため、表面酸素のみが一酸化炭素として除去される。表面酸素が除去された後、不活性ガス雰囲気中の黒鉛ルツボ内で120秒間十分な冷却を行う。

その後、試料を黒鉛ルツボから取り出し、再度装置にセットし、再び黒鉛ルツボを電力7 kW (2900℃)で40秒間加熱脱ガスし、次にシリコンが融解する3.4 kW (2100℃)で140秒間加熱する。電力印加後の100秒間で、黒鉛ルツボから発生する一酸化炭素を安定させ、そこで検出器のゼロ補正を行う。その後表面処理が行われた試料を黒鉛ルツボ内に投下し、試料が融解され、発生した一酸化炭素を非分散型赤外線検出器で測定を行い、酸素濃度を求めた。

表面酸素を除去したシリコンを黒鉛ルツボから取り出して再度装置にセットする時に大気に触れるため、表面が再酸化されることが考えられるため、黒鉛ルツボから取り出したシリコンを、素早く装置にセットして測定した場合と取り出したシリコンを湿度60%の室温で10分間放置してから測定した場合の酸素濃度の比較を行ったところ、酸素の測定結果に有意差が見られなかった。このことから、表面酸素を除去したシリコンを再度取り出し、装置にセットする間では、シリコン表面の大気による再酸化は起こらない、あるいは検出限界以下であると推測される。

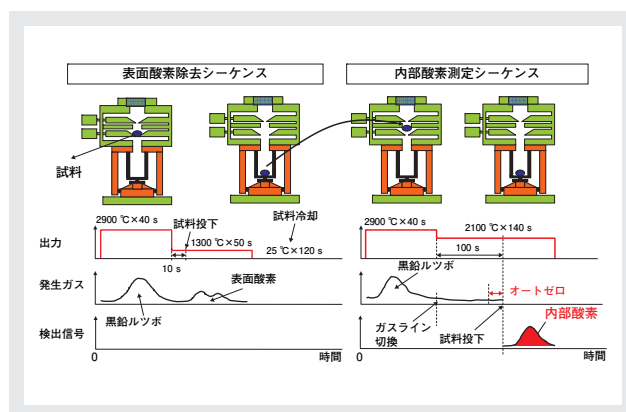


図2 表面酸素と内部酸素の分離測定の測定シーケンス

FT-IRでの酸素測定結果との相関

この測定方法を用いて、FT-IRで酸素濃度を測定した $12.1 \sim 15.2 \times 10^{17}$ atoms/cm³の試料7水準について測定を行った。試料の形状は6×13×2 mmで、約0.35 gのものを用いた。表1に測定に用いた試料のFT-IRと不活性ガス融解-赤外線吸収法での測定結果を示す。

表面酸化膜を取り除いて測定を行ったシリコン試料の相対標準偏差は 9.8×10^{17} atoms/cm³で0.8%、 13.0×10^{17} atoms/cm³で2.7%という結果が得られた。またFT-IRとの決定係数は0.9962という結果が得られた(図3)。試料Aについては、シリコン中にボロンなどがドーブされ

Selected Article 一般論文 太陽電池用シリコンの酸素及び炭素の分析アプリケーション紹介

ているため、FT-IRでの測定は不可能であった。このように、P型やN型の半導体を作るために、シリコン中にボロンやリンを高濃度にドーピングしている場合はFT-IRで測定できないことがあるが、不活性ガス融解-赤外線吸収法では測定が可能である。

表1 GFAとFT-IRの酸素濃度測定結果

試料	($\times 10^{17}$ atoms/cm ³)		
	FT-IR 参照値	GFA 平均値 相対標準偏差(%)	
A	-	9.8	0.8
B	12.1	11.9	0.9
C	12.3	12.2	1.6
D	13.2	13.0	2.7
E	13.5	13.4	2.0
F	14.2	14.3	2.4
G	14.6	14.6	2.2
H	15.2	15.2	1.0

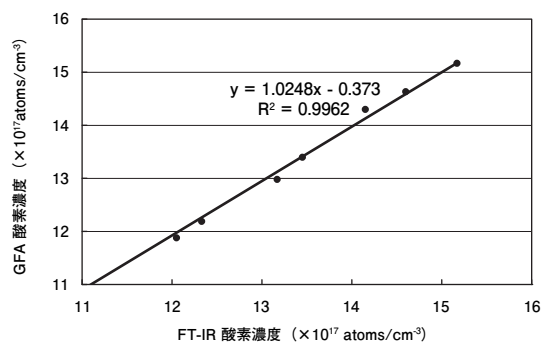


図3 GFAとFT-IRの酸素濃度の相関

EMIA-920Vを用いたシリコン中炭素の測定

炭素・硫黄分析装置EMIA-920V

炭素・硫黄分析装置EMIA-920Vは鉄鋼、非鉄金属、合金鋼、特殊金属、銅石無機物などに含まれる炭素・硫黄を同時分析する装置である。図4にEMIA-920Vの外観を示す。

この装置の炭素測定原理には、酸素気流中燃焼-赤外線吸収法が用いられており、燃焼炉には高周波誘導加熱炉と管状電気抵抗炉の2種類があるが、EMIA-920Vは取り扱いが簡便で、迅速に高温まで温度上昇が可能な高周波誘導加熱炉を用いている。試料を磁性ルツボに入れ、高周

波誘導電流を流すことで電磁誘導による渦電流が発生し試料が加熱される。酸素気流中で加熱されることで試料が燃焼し試料中の炭素はキャリアガスの酸素と反応して二酸化炭素(一部は、一酸化炭素)が発生する。しかし、試料のみでは燃焼反応が起こりにくいため、助燃剤としてタンゲステン(W)やスズ(Sn)、銅(Cu)、純鉄(Fe)などが用いられる。発生した二酸化炭素や一酸化炭素はキャリアガスの酸素によって検出部に搬送され、非分散型赤外線検出器(NDIR)で測定される。



図4 EMIA-920Vの外観

EMIA-920Vを用いたシリコン中炭素の測定方法

EMIA-920Vの測定条件として、鉄鋼試料などの場合は通常助燃剤としてW1.5 gとSn0.3 g、高周波出力は175 mAという条件を用いる。シリコン中炭素の測定を行う場合、標準の助燃剤のみでは試料が完全に燃焼しない場合があり、通常より大きな熱量を得るためにWを3.0 gに増やし、発生した熱量を長時間持続させるために純鉄を0.5 g添加した。また、燃焼時の熔融金属の粘性を下げるためにSnを1.0 gとした。しかし粘性が低下した影響で熔融金属がルツボへ侵食し抽出ピークにテーリングが見られるようになり、その結果、炭素分析値にばらつきが見られるようになった。このため高周波出力の設定を150 mAとしてテーリングが極力起こらないようにした。シリコン中炭素分析の測定条件を表2に示す。

表2 シリコン中炭素分析の測定条件

高周波炉出力設定	ステップ1	0 mA - 150 mA	5秒
	ステップ2	150 mA - 150 mA	35秒
助燃剤	Fe		1.0 g
	W		3.0 g
	Sn		1.0 g

シリコンの粒径と炭素分析値の関係

シリコン中炭素の測定時にはその粒径がポイントとなる。粒径が大きいと燃焼しにくく、反対に粒径が細かすぎると表面積が大きくなり、表面汚染の影響で炭素分析値が高くなることが考えられる。そこで市販のシリコン(2-3 mm, 純度99.999%)を2 mm以上, 1~2 mm, 1 mm以下にふるいで分類し, 試料質量0.2 gでそれぞれの炭素分析値と再現性及び抽出波形の比較を行った。結果を表3に示す。

表3 シリコンの粒径と炭素濃度の関係

粒径	(mass ppm)	
	平均値	標準偏差
<1 mm	132.79	12.65
1 mm-2 mm	82.41	1.56
>2 mm	80.53	6.44

この結果から, シリコンの粒径が1 mm以下の場合には細かすぎためコンタミの影響で分析値が明らかに高くなっている。また, 1~2 mmと2 mm以上の抽出波形の比較を図5に示す。(a)は粒径1~2 mmの炭素波形, (b)は粒径2 mm以上の炭素波形4つを重ね合わせたものである。表3と図5の結果から, 1~2 mmの粒径の方がシャープな抽出波形で再現性も良く, また, 分析値の標準偏差も小さいことから燃焼状態が良いことがわかる。このことから, シリコン中の炭素分析を行う際には粒径が1~2 mmのものをを用いるのが最も良いと考えられる。

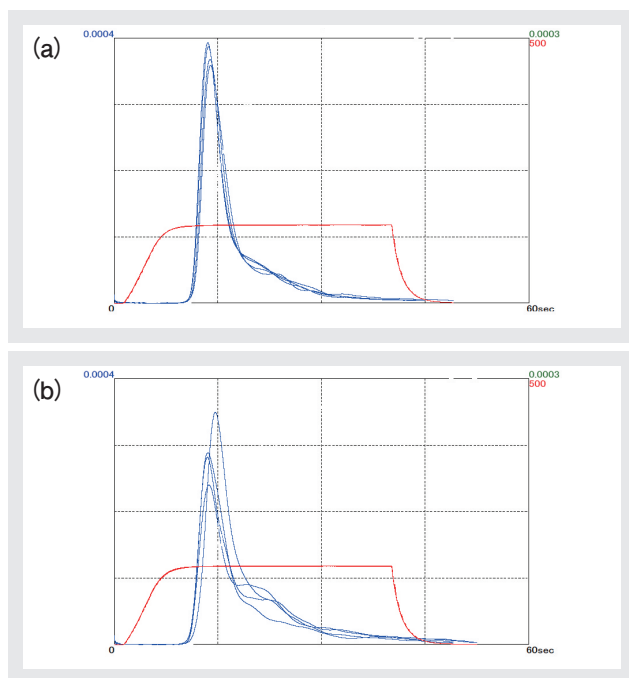


図5 1~2 mmと2 mm以上の抽出波形の比較
(a)粒径1~2 mmの炭素波形
(b)粒径2 mm以上

おわりに

本稿では太陽電池用シリコンの酸素・炭素の分析アプリケーションとして, 酸素・窒素計(EMGA-920シリーズ)によるシリコンの表面酸素と内部酸素の分離測定, 及び炭素・硫黄計(EMIA-920Vシリーズ)での最適なシリコン粒径による炭素測定について紹介した。これらの測定方法は現在課題となっている太陽電池の発電効率の向上など, 太陽電池用シリコンの品質改良や新規開発に役立つと考えられる。また, 今後もさまざまな分野で新たな材料の開発などが行なわれるが, 時代のニーズに適したアプリケーション開発を迅速に行いタイムリーに提供したい。

参考文献

- [1] 河本 洋, 奥和田久美, 高純度シリコン原料技術の開発動向, 科学技術政策研究所, (2007).
- [2] G. Stinger, S. Gara, S. Pahlke, H. Schwenk, E. Guerrero, M. Grasserbauer, Fresenius Z. Anal. Chem, 333, 576-582(1989).
- [3] R. W. Shaw, R. Bredeweg, P. Rossetto, J. Electrochem. Soc, 138, 582-585(1991).
- [4] T. J. Shaffner, and D. K. Schroder, Semiconductors and semimetals, 42, 53-93, (1994).
- [5] W. M. Bullis, Semiconductors and semimetals, 42, 95-152, (1994).
- [6] M. Ando, M. Watanabe, Y. Shiraishi, M. Imai and Y. Yatsurugi, Electrochem. Soc., 1996, 96-13, 566, (1996).
- [7] M. Watanabe, JEITA, 419, 25, (1997).
- [8] 伊藤清孝, 小池政弘; 鉄と鋼 87, 756-761(2001).
- [9] 内原 博, 坂東 篤, 吉田智至, 池田昌彦, 中原武利; 分析化学, 52, 27-33, (2003)
- [10] 内原 博, 坂東 篤, 池田昌彦, 中原武利; 鉄と鋼, 89, 988-993, (2003).



阪倉 誠司

Seiji Sakakura

株式会社堀場製作所
分析アプリケーションセンター
アプリケーション・リサーチチーム

Selected Article

一般論文

南極域における大気中浮遊粒子状物質の分析

青山 朋樹

第49次南極地域観測隊の気水圏隊員として、株式会社堀場製作所から青山朋樹が1年間南極昭和基地で粒子状物質の観測に従事した。蛍光X線分析顕微鏡XGT-5000WRを昭和基地に持ち込み、昭和基地では初めてとなる蛍光X線での粒子状物質の観測を行った。本稿では粒子状物質の観測結果について報告する。

はじめに

南極昭和基地における粒子状物質の観測は光散乱式粒子計数器、凝結核計数器を用いた粒子状物質の個数濃度の観測^[1]、マイクロパルスライダを用いた高度別粒子状物質の濃度観測などの光学的な観測^[2]が行われていた。一方、粒子状物質の成分分析に関しては採取したサンプルを国内に持ち帰ってから物理・化学分析を行っていた。この持ち帰り分析における問題は、サンプルの変質である。昭和基地では1年に1度しか物資輸送の機会がなく、サンプルを採取してから測定するまでに長いもので1年以上経過するものがあり、変質の影響を除去することは困難であった。また粒子状物質のサンプリングを行う際にサンプルを測定する手段がないため、サンプリングの最適条件を抽出するのが困難であった。この問題を解決するために、第49次南極地域観測隊では、昭和基地に蛍光X線分析顕微鏡を持ち込むことによって南極域の粒子状物質を変質のない状態で分析を行うこととなった。本観測では粒子状物質の各成分に於ける年間変動をモニタリングし、変化の挙動を解明することを目的とした。

粒子状物質

粒子状物質とは、直径10 nm~100 μmΦ程度の粒子で、**図1**に示すようにその成分によって発生源が異なる。また粒子状物質には雲核になり、雲の形成に影響を与える

ものもある。その他にも太陽放射の遮断や、汚染物質を吸着するなど地球環境への影響を与える物質もある。

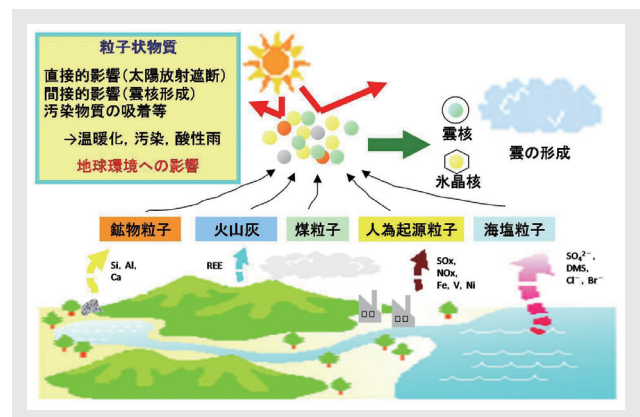


図1 粒子状物質の起源
REE: Rare Earth Element (希土類元素)
DMS: Dimethyl Sulfide (硫化ジメチル)

蛍光X線分析顕微鏡

蛍光X線分析顕微鏡XGT-5000WRは、照射X線と同軸に光学CCD、透過X線検出器を配置し、試料ステージをXY方向に走査することでサンプルの光学像、透過X線像、元素マッピング像を得ることができる。装置概念図を**図2**に示す。本観測で用いたX線ガイドチューブ^[3]の照射径は最小で100 μmであるため、粒子の個別分析をすることは困難であるが、採取した粒子状物質のバルク分析であればサンプルを非破壊で定性・定量分析することが

でき、ICPなどの精密分析を行う前のスクリーニング分析として非常に有用である。

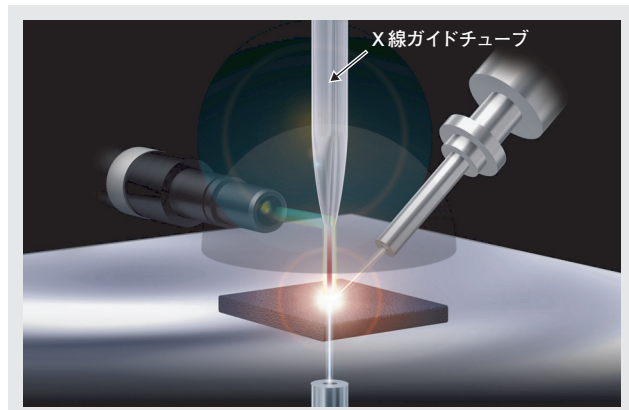


図2 蛍光X線分析顕微鏡概念図

粒子状物質の分析

以下に分析条件を示す。

サンプリング条件

- ・サンプリング流量：7 L/min
- ・サンプリング時間：24 h
- ・サンプリングフィルタ：PTFEフィルタ

蛍光X線マッピング条件

- ・X線管電圧：50 kV・1 mA
- ・X線照射径：100 μm
- ・X線管ターゲット：Rh
- ・マッピング範囲：7.154×7.154 mm^2
- ・画素数：256×256 pixels
- ・マッピング対象元素：Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Br

蛍光X線分析条件

- ・X線管電圧・電流：50 kV・1 mA
- ・X線照射径：1.2 mm Φ

粒子状物質のサンプリングは、昭和基地の清浄大気観測室で行った。南極域の粒子状物質の個数濃度は文明圏に比べ非常に少ないため、通常のローボリュームサンプリングによるサンプリングでは粒子状物質の濃度が不足し、計測するのに十分な蛍光X線の発生量を確保できない可能性があった。そのため従来10 mm Φ であった粒子状物質の集塵径を3 mm Φ とし粒子状物質の集塵濃度を向上させた。サンプルの分析は最初に蛍光X線マッピングを行い、集塵部で粒子が一様に付着している部位を抽出した。その部位に関して1.2 mmのX線照射径でバルク分析を行った。集塵部の蛍光X線スペクトルと集塵部の蛍光X

線マッピング像をそれぞれ図3、図4に示す。

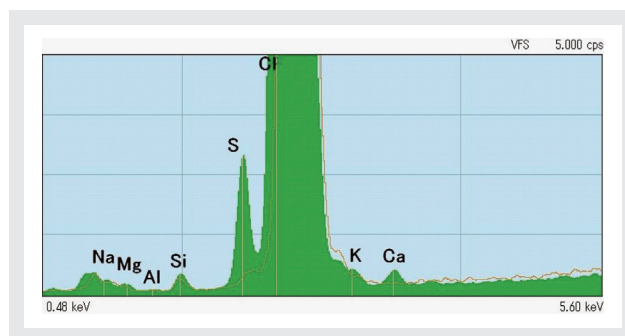


図3 粒子状物質の蛍光X線スペクトル

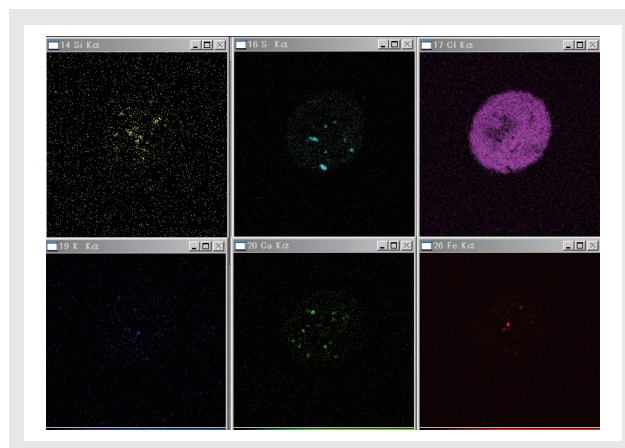


図4 粒子状物質の蛍光X線マッピング像

粒子状物質の各成分の年間変動

粒子状物質の分析結果を時系列にプロットしたものが図5、図6である。昭和基地における粒子状物質成分は硫酸化物(CH_3SO_3^- , nss (non-sea salt)- SO_4^-)、窒素酸化物(NO_3^-)、海塩粒子、土壌性粒子等に大別される。今回の観測で最も特徴的な挙動を示したのは硫酸化物由来と考えられる硫黄である。夏季に増加し、冬季に減少するという傾向を示している。硫黄の粒子状物質は海洋起源のプランクトンが放出する硫化ジメチル(DMS)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などが太陽放射によって分解・反応することによって生成される^{[4], [5]}ため、太陽放射の影響により、生物の活動が活発となる夏期は海洋プランクトンやペンギンコロニーから放出されるDMSなどが増加し、硫酸化物の粒子状物質が増加すると考えられる。海塩粒子(Na, Mg, Cl, Ca)は年間を通してブリザード時などの強風時に増加した。海塩粒子は主に低気圧の擾乱(ブリザード)により南大洋の開水面から発生したものが輸送されている。またブリザード時の海塩粒子の増加には降雪と、塩分濃度の高い積雪層の削剥に起因する

Selected Article 一般論文 南極域における大気中浮遊粒子状物質の分析

飛雪が寄与していると考えられる^[6]。夏季には海塩粒子は減少し蛍光X線分析ではまったく検出できないことがあった。これはブリザードの回数減少と降雪の減少、また雪面から削剥された飛雪が減少したためであると考えられる。

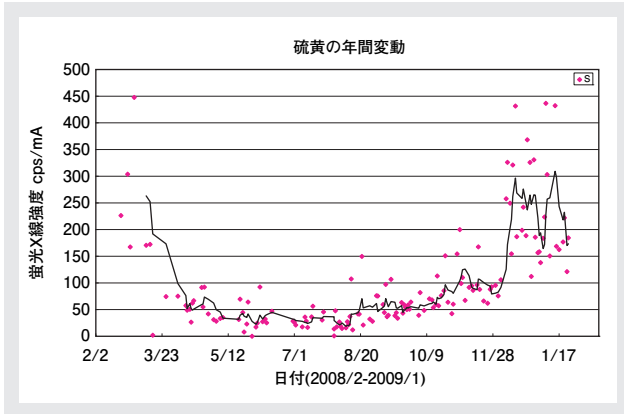


図5 硫黄の年間変動

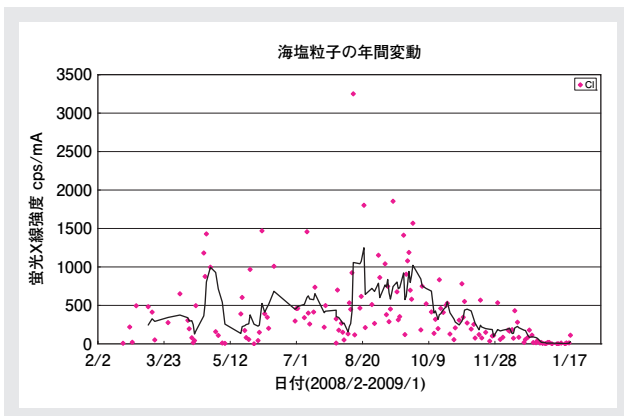


図6 海塩粒子の年間変動

おわりに

南極地域観測隊は、決して恵まれているとはいえない環境で観測を続けている。1年に1度しかない物資輸送のため、観測装置の故障は致命的な失敗となる。私が持ち込んだ蛍光X線分析装置は、1年間の観測を無事終えることができた。このことにより今後、より精密な分析機器を持ち込むための布石になったと実感している。

参考文献

- [1] 伊藤朋之, 気象研究所研究報告, 34, 151-219 (1983).
- [2] SHIOBARA M., SPINHIRNE J. D., NEUBER R., HASHIDA G., OSADA K., YABUKI M., WELTON E. J., BERKOFF T. A., CAMPBELL J. R. 大会講演予講集, 86, 338 (2004).
- [3] 大澤澄人, X線ガイドチューブの開発, Readout, 33, 70-73 (2007).
- [4] 原圭一郎, 長田和雄, 木戸瑞佳, 松永健司, 岩坂泰信, 山内 恭, 橋田 元, 林 政彦, 深津 徹, 第21回気水圏シンポジウム予稿集, 97-98(1998).
- [5] 原圭一郎, 長田和雄, 木戸瑞佳, 林 政彦, 松永健司, 岩坂泰信, 山内 恭, 橋田 元, 深津 徹, 塩原匡貴, 小林 拓, 第25回気水圏シンポジウム予稿集, 88-89 (2002).
- [6] Osada Kazuo, Nishio Fumihiko, Higuchi Keiji Sea salt deposited snow on sea ice and snow drift 32 (1), 17-24 (1988).



青山 朋樹

Tomoki Aoyama

株式会社堀場製作所
科学・半導体システム統括部
新領域開発部

Selected Article

一般論文

一定断面毛細管現象の過渡的挙動解析

大槻 聡

掘場製作所製品化設計センター情報技術部CAD・CAEチームでは、CAEによる数値シミュレーションを用いた実製品における設計計算を業務の一つとして行っている。その思想は、CAEは設計のためのツールであり、重要なのはその計算結果からどれだけ工学的知見と設計の方向性を見出せるかとしている。このために計算式を構成している基礎機械工学を十分に理解し、また多様化する設計からの要求にいつでも対応できるよう常に研鑽を続ける必要がある。今回はこのような業務を通じた基礎機械工学の観点から、CAEを用いる前の理論解析により工学的知見を得、更にこれをCAEにより検証を行った一例として、一定断面毛細管現象の過渡的挙動解析を紹介する。

はじめに

分析計の中には、毛細管による毛細管現象を利用して、被計測物を分析計に集めるためのサンプリングを行うものがある。一般にサンプリング時間は短く、サンプルの量は少量であることが、分析計の仕様としては望ましい場合が多い。このため毛細管現象の基本的な特徴を理解しこれらを実現するために、重力の影響は無視した断面形状が一定の毛細管における毛細管現象の基本的な過渡的挙動を理論的に解析し、その理論解とCAEを用いた数値計算解とを比較し検証した。そしてその理論式を用いて毛細管現象の基本的な過渡的挙動の特徴を検証し、上記の仕様を満たすための方向性を示すことを試みた。

解析モデル及び各パラメータ

図1に今回の過渡的挙動の解析を行ったモデルの概念図を示す。まず長手方向に一定の、細長い矩形断面を持つ毛細管について解析した。

使用するパラメータは以下の通りである。

- h : 毛細管現象により吸引された液高さ [m]
- a : 矩形断面の長辺の長さ [m]

- b : 矩形断面の短辺の長さ [m]
- D : 円形断面の直径 [m]
- ρ : 液の密度 [m^3/kg]
- σ : 液の表面張力 [N/m]
- θ : 液の接触角 [$^\circ$]
- μ : 液の粘性係数 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
- t : 時間 [s]

実際は液の先端は表面張力により曲率を持つが、簡単のため図1では液先端の曲率を省略している。

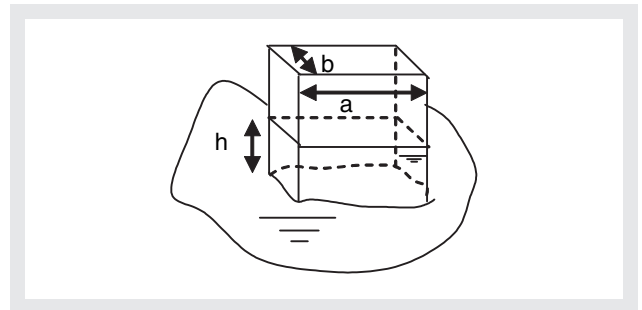


図1 概念図

重力と摩擦の影響なしの場合

運動方程式とその解

まず毛細管現象の基本的な過渡的挙動を理解するために、毛細管現象の駆動力の妨げとなる液と管内壁との摩擦力、及び重力の影響(毛細管を重力逆方向に立てた場合)を無視した場合の解析をする。

管下端は大きな液溜めに接しており、管下端から下の部分の液の動きは遅く、その運動量は無視できるものとする。時刻 $t=t$ において液が管下端から h の高さまで吸引されているとする。一定断面・非圧縮で連続の式を考慮すると、管内部の液の管断面平均速度は高さにかかわらず一定となり、その大きさは以下となる。

$$\text{液平均速度} = \dot{h} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\dot{}$ は時間に関する微分を表すものとする。従って、管内の液全体の運動量は以下となる。

$$\text{管内液全体の運動量} = abh\dot{h} \quad \dots\dots\dots (2)$$

また駆動力となる表面張力による力は以下となる。

$$\text{駆動力} = 2(a+b)\sigma\cos\theta \quad \dots\dots\dots (3)$$

式(2)(3)より、ニュートンの運動の法則から次が成り立つ。

$$\frac{d}{dt}(abh\dot{h}) = 2(a+b)\sigma\cos\theta \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{今 } A = \frac{2(a+b)\sigma\cos\theta}{ab\rho} \quad \dots\dots\dots (5)$$

とおくと、 A は時間に依存しない定数となる。よって式(4)は以下のように書き換えられる

$$\frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{1}{2}h^2\right) = A \quad \dots\dots\dots (6)$$

h は正数であることを考慮しながら式(6)を2回積分すると、以下のように h が時間の関数として得られる。

$$h = \sqrt{A(t+c_2)^2 + c_1} \quad \dots\dots\dots (7)$$

c_1, c_2 は積分定数

よって、液先端の速度は以下となる。

$$\dot{h} = \frac{A(t+c_2)}{h} \quad \dots\dots\dots (8)$$

重力と摩擦がない場合の過渡的挙動の特徴

式(8)において $t \rightarrow \infty$ とすると、

$$h \rightarrow \sqrt{A}(t+c_2) \quad \dots\dots\dots (9)$$

となり、右辺は時間に比例して h が増加していくことがわかり、これは速度が一定であることを意味する。つまり液面の速度は時間と共に一定速度の \sqrt{A} に近づくことがわかる。

式(8)から $t=0$ で速度が ∞ になることを回避するため、 $t=0$ に仮に長さ L [m]の液が、初速度=0で管内に存在していたとすると、積分定数は $c_1=L^2, c_2=0$ となる。例えば $t=0$ で $L=3$ mm, 液面速度=0として、式(7)(8)をグラフにしたものを図2に示す。三角が液面高さ、丸が液面速度を表している。液は水を使用し、各パラメータとして次を用いた。

$a=1e-3, b=2e-4, \rho=998, \sigma=7.28e-2$,
この時、 \sqrt{A} は式(5)より次の値となる。

$$\sqrt{A} = 0.9353 \quad \dots\dots\dots (10)$$

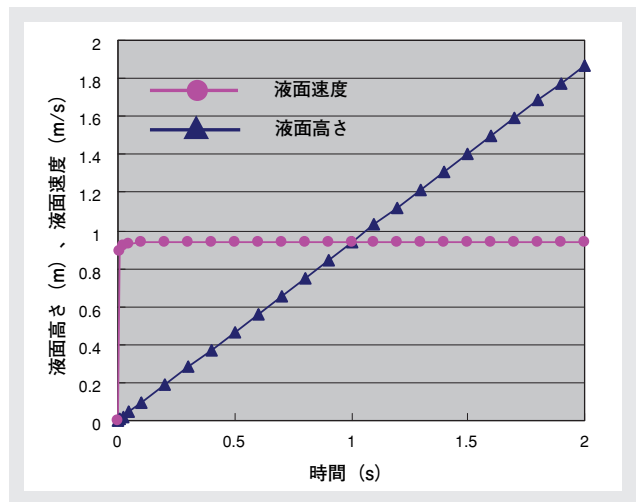


図2 矩形断面一定毛細管現象の過渡応答(重力、粘性の影響なしの場合)

参考までに図2に対し L の値を3 mmから0.01 mmまで減少させたが、 L の値は $t=0$ 直後の極短い時間の液先端の速度の立ち上がりの方に影響し、特に液高さ h にはほとんど影響がないことがわかった。よって一般的に、速度は瞬時にして \sqrt{A} に達した後、液先端は一定速度 \sqrt{A} で移動す

るとみなせることがわかる。

これまでの議論は、一定断面を持つ円管についても同様に展開することができ、円管内径を d [m]とすると、この場合の \sqrt{A} は以下の式(11)で表される。

$$\sqrt{A} = \sqrt{\frac{4\sigma\cos\theta}{D\rho}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

以上から、まず重力と摩擦の影響を無視した基本的な表面張力のみでの毛細管現象は、一定速度で先端が移動する傾向を持つと言える。また摩擦力、及び重力(毛細管を重力逆方向に立てた場合)は共に液面の移動を妨げる方向であるため、この \sqrt{A} は理想的な毛細管現象の速度であり、 $t=0$ 直後の瞬間を除けば、毛細管現象の最大速度を与えたと考えられる。従って、毛細管現象を利用した一定断面のサンプリング装置では、速度 \sqrt{A} が必要とされる時間より短い時間でのサンプリングは困難であることがわかる。

摩擦を考慮した場合

運動方程式とその解

次に重力と摩擦の影響なしの解に液の粘性による摩擦の影響を加味する。毛細管自身はもともと流路の代表長さが小さい上に液速度もあまり大きくないため、その液の内部流れは層流状態になっていると考えられる。従って層流流量計などに見られるようにその摩擦力は流量、すなわち流速に比例すると考えられる。また液先端が時間と共に移動すると、管内壁に接触する液の面積も時間と共に増加することから、管内の液に作用する摩擦力はその時刻の液高さにも比例すると考えられる。従って摩擦力はその時刻における液先端の速度と高さに比例すると考えられる。

今の場合、細長い矩形断面から $a \gg b$ とすると、液の粘性による摩擦力は、無限平行平板間の隙間の一方向流れの摩擦力とみなせる。よって非圧縮性定常層流理論を適用すると、図1における高さ h の部分の液にかかる摩擦力は以下となる。

$$\text{摩擦力} = \frac{12a\mu}{b} h\dot{h} \quad \dots\dots\dots (12)$$

以上から、摩擦を考慮した場合の式(4)に相当する運動

方程式は以下となる。

$$\frac{d}{dt}(ab\rho h\dot{h}) = -\frac{12a\mu}{b} h\dot{h} + 2(a+b)\sigma\cos\theta \quad \dots\dots\dots (13)$$

今

$$B = \frac{12\mu}{b^2\rho} \quad \dots\dots\dots (14)$$

とおくと、 B は時間に依存しない定数となる。よって式(5)の A を用いると式(13)は以下のように書き換えられる。

$$\frac{d}{dt}(h\dot{h}) = -Bh\dot{h} + A \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで

$$h\dot{h} = X \quad \dots\dots\dots (16)$$

とおくと、運動方程式(13)は次のように書き換えられる。

$$\frac{dX}{dt} = -BX + A \quad \dots\dots\dots (17)$$

これは、 X についての変数分離型であり X について解くことができるため、 h についても解くことができる。

h は正数であることを考慮すると、その解は以下となる。

$$h = \sqrt{\frac{2}{B^2} \exp(-Bt+c_3) + \frac{2A}{B} t + c_4} \quad \dots\dots\dots (18)$$

c_3, c_4 は積分定数

よって、液先端の速度は以下となる。

$$\dot{h} = \frac{-\frac{1}{B} \exp(-Bt+c_3) + \frac{A}{B}}{h} \quad \dots\dots\dots (19)$$

摩擦を考慮した場合の過渡的挙動の特徴

式(18)の $\sqrt{\quad}$ 内の第二項はLucas-Washburnの式^[1](以下L-Wの式と略記する)に相当し、 $t \rightarrow \infty$ でL-Wの式に漸近していくことがわかる。

重力と摩擦の影響がない場合と同様に $t=0$ で $h=L$ 、初速度 $=0$ とすると、積分定数は $c_3 = \ln A$ 、 $c_4 = L^2 - 2A/B^2$ となり、同様に $t=0$ において、 $L=3$ mm、液先端速度 $=0$ の条件

で式(18)(19)をグラフにしたものを図3に示す。三角が液面高さ、丸が液面速度を表している。各パラメータは重力と摩擦の影響がない場合と同一で以下である。

$$a=1e-3, b=2e-4, \rho=998, \sigma=7.28e-2,$$

特徴としては、液先端の速度はt=0の直後に急激に立ち上がるが、そのピーク値は上記の理想速度 \sqrt{A} の半分程度である。そしてその後摩擦の影響により速度が下がっていく。液先端速度と \sqrt{A} との差を摩擦の影響とみなすと、大きく摩擦の影響を受けていることがわかる。

Lの値を3 mmから0.01 mmまで減少させた時、速度のピーク値はLの減少と共に上がり、L=0.01 mmの時約0.65と \sqrt{A} の約70%まで上がるが、全体傾向としてはt=0直後の立ち上がりの勾配が急峻になるのみなど、重力と摩擦の影響がない場合と同様の傾向であった。更にa, bの値を変化させても図3のプロファイルはほとんど同様であった。

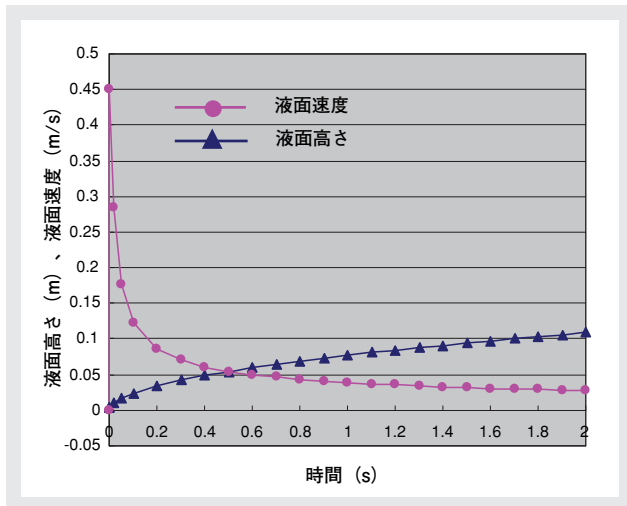


図3 矩形断面一定毛细管現象の過渡応答(摩擦考慮, 重力の影響なしの場合)

矩形断面のa, bのパラメータが液先端の速度にどのような影響を及ぼすのかを見るために、以上を考慮し例えばt=2における液先端の速度を評価値として検証を行った。L=3 mmは固定、aの検証時にはb=0.2 mm, bの検証時にはa=1 mmと固定した。結果を図4, 図5に示す。

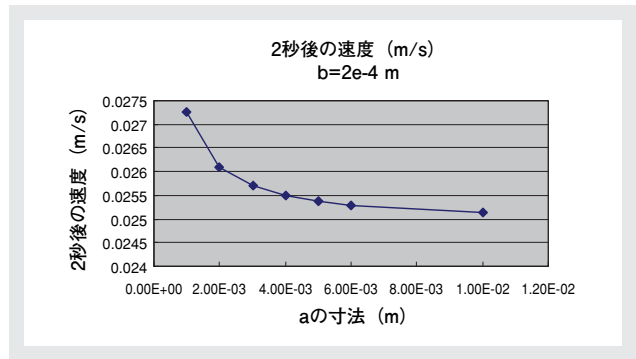


図4 aの検証結果

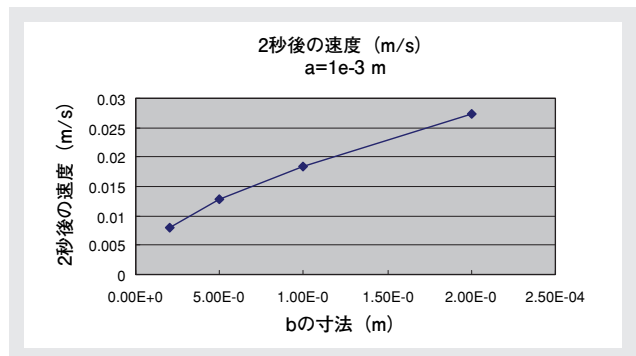


図5 bの検証結果

これらを見ると、傾向としてaは小さく、bは大きい方がサンプリング時間を短くするのに有利であることがわかる。細長い矩形断面を出発点としていることを考えると、上記の傾向はすなわち断面は正方形に近いほうが有利であることを示している。これは層流状態の細い管路では、速度分布が、よく知られる平行平板間の層流の流れで見られる放物線状の速度分布であるハーゲン・ポアズイユ流れとなり、速度分布が放物線状となる。そして、細い隙間方向に形成された放物線速度分布の壁面における勾配が、隙間が細ければ細いほど急峻になり、せん断力が大きくなることを考慮すると、最小隙間となる部分をできるだけなくすることにより摩擦力を低減できるためと考えられる。この観点を更に進めると、断面形状は円形が最も好ましいと考えられる。一定断面の円管についても同様に計算ができ、円管内径をd[m]とすると \sqrt{A} は式(11)と同一で、Bは以下となる。

$$B = \frac{32\mu}{D^2\rho} \dots\dots\dots (20)$$

円断面の時も図2, 図3に相当する過渡応答はほぼ同様の傾向が得られた。そこで次に円管の場合の、内径のパラメータ試験を同様に実施した。図6に結果を示す。

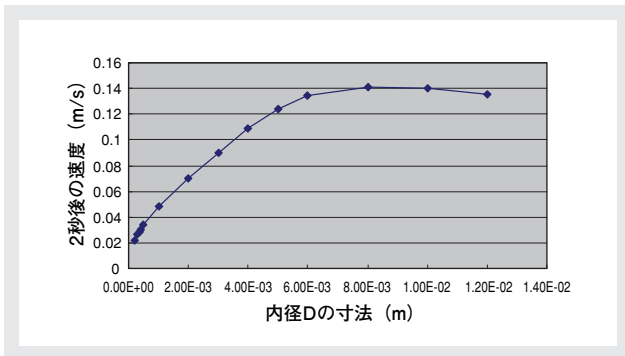


図6 2秒後の速度(m/s)円形断面

2秒後の速度は、 D が約8 mmの時にピーク値を持つことがわかる。これは D が小さいと摩擦力の影響が大きいが、 D が大きくなり過ぎると駆動力が D の1乗で大きくなるのに対し、牽引する質量は断面積、つまり D の2乗で大きくなるためと考えられる。重力の影響を無視するということは例えば毛細管を横向けに使用することに相当し、水に対し内径8 mmの円管を横向けに安定して毛細管として使用できるのかという実用上の問題があるが、理論上円管に対し液面速度を最大とする最適内径が存在することがわかる。参考までに、内径8 mmの場合の図3に相当するグラフを図7に示す。この時の理想液面速度の \sqrt{A} は約0.17であることや図2との比較により、図3に比べ摩擦の影響をほとんど受けていないことがわかり、理論上は摩擦の影響を大きく排除できる可能性があることを示している。

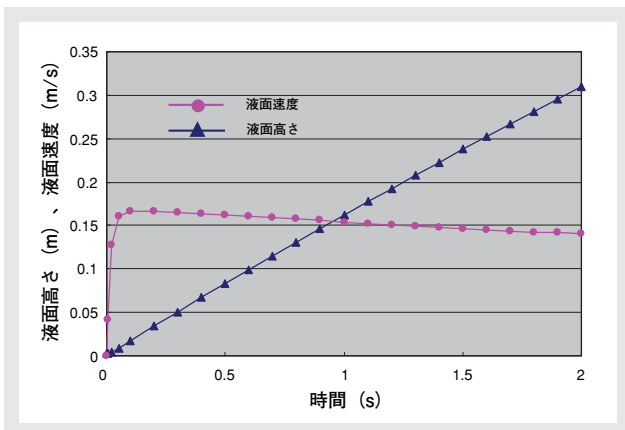


図7 円形断面一定毛細管現象の過渡応答(摩擦考慮、重力の影響なしの場合)

CAEによる理論解の検証

上記で求めた毛細管現象の過渡的挙動を記述する理論解を、断面一定の円管について有限体積法を用いたCAEを用いて検証した。ソフトは株式会社ソフトウェアクリエイドのSTREAM Ver3.14を使用した。自由表面の解析にはVOF法を用いている。内径=0.4 mm, $t=0$ における初期高さ $L=3$ mm, 初速度=0 m/s, $\rho=998$ kg/m³, $\sigma=7.28e-2$ N/m, 接触角は θ を用いた。図8に、例えば $t=0.01$ 秒における管内速度分布と液先端の状態拡大図を示す。対称性から右半分を示しており、液は上向きに進んでいる。液先端の界面形状の図はVOF(水の体積分率)の0.5の部分を取った等高線図で示している。速度分布図中の横線は初期液高さ3 mmを示す。

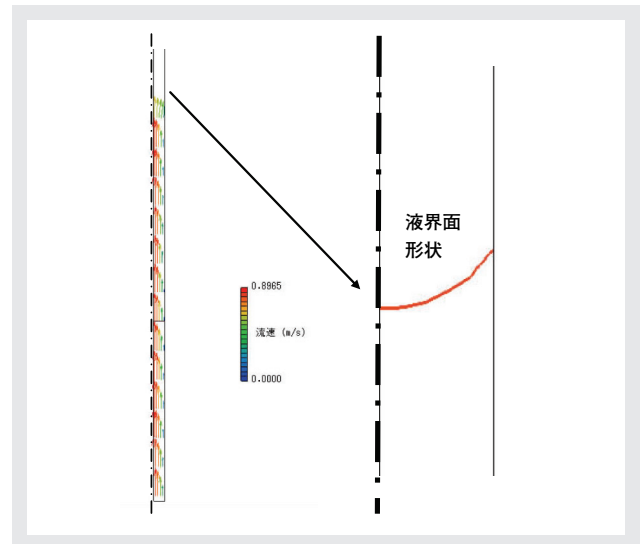


図8 管内速度分布と液先端の状態拡大図

図9, 図10に $t=0$ から0.2秒の間の液の高さ、及び液先端の速度の過渡応答のグラフを示す。CAEでの速度は高さ3 mmの断面における平均速度をとった。

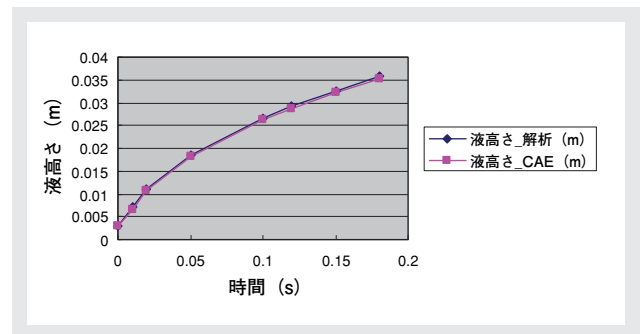


図9 円形一定断面毛細管(重力なし)の非定常応答_液高さ

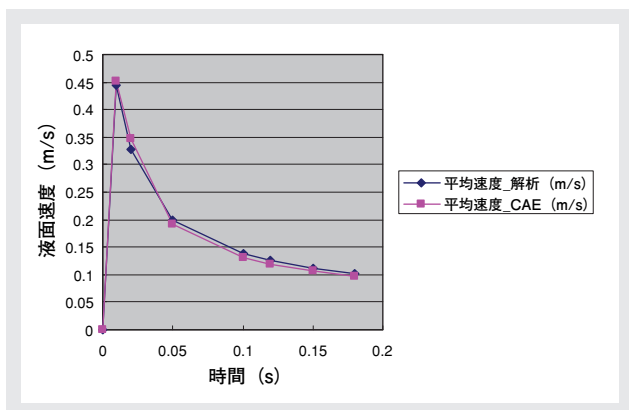


図10 円形一定断面毛細管(重力なし)の非定常応答_液速度

液高さの過渡応答はCAEと良好な一致を示しており、また液先端の速度は、初速度0から急峻に立ち上がりその後減衰していく様子まで今回の解析結果とCAE結果がよく一致している。また、逆にCAEでの解がオーバーシュートをして減衰していく様子は、今回の理論解析から数値誤差・不安定の類ではなく、物理現象であることが検証される。このオーバーシュートはL-Wの式では、内径が大きい、または粘性が小さい時は図10のものよりも大きくなる傾向があるが、内径が1 mmより小さい時、ないしは内径が3 mmでも粘性が水の10倍になるとL-Wの式とよく一致する。これはL-Wの式は水よりも油の方が実験と一致する傾向があるとの報告もあるが、内径と密度が小さく粘性が大きいほど、式(18)の√内の第一項が第二項に対し小さくなることと整合しているとも考えられる。

おわりに

毛細管現象では、重力がある場合はよく知られた

$$h = \frac{4\sigma\cos\theta}{\rho gD} \text{ (円管の時)} \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho gb} \text{ (平板間の時)} \quad \dots\dots\dots (22)$$

の高さで液が静止するため、サンプリング時間・量の検討以前にサンプリングそのものに限界があることから、今回例えば毛細管を横向きに使用した重力を考慮しない場合につき、矩形と円形の一定断面を持つ毛細管に対する毛細管現象の過渡的応答の理論的アプローチを試みた。そして運動方程式からその挙動を表す式を導き出し、Lucas-Washburnの式との関係を示すことも試みた。こ

の結果、1.毛細管現象によるサンプリング速度には最大値 \sqrt{A} (式(5))が存在すること。2.例えば液が水の場合、同じ断面積に対する矩形断面では、正方形がサンプリング時間を短くするのに有利であること、3.液が水の場合、円管に対してはサンプリング時間を短くするのに理論上最適な内径があることなどを解析した。以上の情報が毛細管による毛細管現象を用いた装置の開発に有用なものとなることを願う次第である。

参考文献

[1] E. W. Washburn, Phys. Rev. 17, 273 (1921).



大槻 聡
 Satoshi Ohtsuki
 株式会社堀場製作所
 製品化設計センター
 情報技術部
 CAD・CAE チーム
 ジョブリーダー

Selected Article

一般論文

欧州製品環境規制と企業戦略

小山 師真

欧州製品環境規制が北米・アジアにも広がり、欧州の狙い通りグローバル・スタンダード化しつつある中、今や日本のみならず世界中の企業にとって切り離せない重要な経営課題となっている。それらの規制は、単にコンプライアンスという問題に留まっていないことに本質的なポイントがある。製品環境規制が企業間の技術開発競争に迫っているのである。RoHS指令の施行から3年半が経過した今でも、規制は進化しつづけており、多くの企業が高い関心を持って欧州でロビー活動を繰り広げている。本稿では化学物質規制であるRoHS指令・REACH規則の動向を踏まえつつ、企業がいか

はじめに

2006年7月、欧州で製品環境規制の幕開けとも言えるべき、製品への有害6物質の含有を原則禁止する規制RoHS指令¹が施行された。その後も、環境配慮設計に関する規制EuP指令²、化学物質の登録、評価、認可及び制限に関する規制REACH規則³などの製品環境規制(図1)が相次いで施行され、今や欧州ビジネスの規模に関わらず、多くの企業が何らかの形で製品環境規制への対応を行っている。日本と欧州では規制文化が異なることはよく知られているが、特に強い影響力をもたらしているのは、2001年にEUが発表した第6次環境行動計画に明記された“予防原則(Precautionary Principle)”と呼ばれる考え方である。とりわけ欧州における予防原則は“危なそうな物質は科学的に毒性等の影響が十分に証明されていない状況でも規制すべし”という考え方で、RoHS指令にはこれが強く反映されている。

今や欧州発の製品環境規制は、日本・中国などのアジア諸国、米国の一部州など世界的な広がりを見せている。そこで、震源地である欧州の製品環境規制の動向を解説し、企業はどのように製品環境規制と付き合うべきかを考える。

規制種別	法律名	規制概要
化学物質規制	RoHS指令 (2002/95/EC)	現在改正指令案(COM(2008)809)が審議されており、医療・計測・分析・制御機器が順次RoHS指令の対象となる見込み。現在認められている29項目の適用除外用途の見直し審議中。
	REACH規則 (No 1907/2006)	2008年から化学物質の登録義務、情報伝達義務が本格的にスタート。REACHはあらゆる化学品・調剤・成型品が一部を除き対象。現在15物質あるSVHCは2009年末に更新が予定されている。
	改正電池指令 (2006/66/EC)	2008年から改正電池指令が施行。機器に組み込まれている電池も規制を受けるとされ、対応しているセットメーカーが多い。今後は、容量表示義務も追加される予定。
製品ライフサイクル (省エネルギー)	EuP指令 (2005/32/EC)	30以上の製品群が既にEuP指令の対象として予備調査が進行中。今後さらに産業機器への対象拡大が予定されている。待機電力やAC-DCアダプタ等外部電源など、順次実施措置が施行。
	ERP指令案 (COM(2008)399)	EuP指令の改正案が欧州議会・欧州理事会で審議中。電機電子機器に限らず、エネルギー関連製品(Energy Related Products)へのエコデザイン規制の適用拡大が予定されている。

図1 主な欧州製品環境規制の概要

*1: DIRECTIVE 2002/95/EC。

*2: DIRECTIVE 2005/32/EC。

*3: REGULATION (EC) No1907/2006。

RoHS指令

カテゴリー8(医療機器)とカテゴリー9(監視及び制御機器)を除く電気電子機器に対して、RoHS指令が施行されてから3年半が経過した。ほとんどのEU加盟国は、税関または市場での抜き取りによるRoHS指令適合検査を実施しており、その概要の一部は公表されている。多くの日

本企業は慎重かつ迅速に準備をしてきたこともあり、今のところRoHS指令適合違反で重大な問題は報告されていない。しかし、現在RoHS指令は2つの改正作業が進められ、大きな転機を迎えている。

一つは、2008年12月3日欧州委員会が公表^{*4}し、欧州議会(図2)並びに欧州理事会(図3)へ送付した改正RoHS指令案である。改正案は、共同決定手続き(Co-decision Procedure)と呼ばれる立法手続きにより審議され、早ければ2010年にも成立する可能性がある。改正RoHS指令案の主なポイントを(図4)に示す。



図2 ブラッセルの欧州議会本会議場



図3 欧州理事会本部

- CEマーキングの貼付けと適合性評価の実施
- 4つの追加禁止物質候補
 - Hexabromocyclododecane (HBCDD)
 - Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)
 - Butyl benzyl phthalate (BBP)
 - Dibutylphthalate (DBP)
- 適用除外用途の有効期限を最大で4年
- カテゴリー8&9のRoHS指令への組込み
 - カテゴリー8 (医療機器) : 2014年施行
 - インビトロ (IVD) 製品 : 2016年施行
 - インプラント製品 : (2020年に見直し)
 - カテゴリー9 (計測・制御・分析機器) : 2014年施行
 - Industrial用のカテゴリー9製品 : 2017年施行

図4 改正RoHS指令案の主なポイント

もう一つは、RoHS指令から適用を除外される用途の見直しである。

RoHS指令から適用を除外される用途として、ランプ中に含まれる水銀や鋼材中の鉛、高温はんだに含まれる鉛、リレー接点のカドミウムなど2009年6月末時点で38項目が認められている。そのうち29項目について技術の進捗に応じた見直しが実施され、2010年には見直し結果を反映した改正指令(Commission Decision)が施行される見通しである。

欧州では通常このような技術審査を伴う場合、欧州委員会がまず入札を実施し、技術審査を委託する外部機関を決定する。本件の場合、2007年にドイツ・フライブルグ市にあるオコ研究所(Öko-Institut e.V.)が欧州委員会から技術審査を委託され、2009年初めまで日本を含めた各産業界・関係する企業はオコ研究所との対応に追われた。

今回の技術審査においては、RoHS指令は6物質を原則使用禁止としていることから、適用を除外される用途そのものが例外的措置であり、永続的に認められるものではないことを改めて認識させられ、産業界にとっては厳しい技術審査が行われた。その背景には、近年、欧州議会の権限拡大で議会の激しい反対に合う可能性が高まっていることが上げられる。欧州委員会もこのような欧州議会の反応を意識しており、技術審査の時点から産業界は厳しい認識を迫られたと考えられる。

*4 : COM (2008) 0809 : Proposal for a revised directive placing restrictions on certain hazardous substances in EEE.

REACH規則

REACH規則は2007年6月に施行され、欧州化学品庁(European Chemicals Agency(以後ECHAと表記))の

設置を経て、2008年6月より本格的に施行された(図5)。REACH規則施行の背景には、新規化学物質に比べて、既存化学物質(約10万物質、生産量1トン以上は約3万物質)の安全性評価の遅れが指摘されてきたことにある。そのため現存する約20種の化学品規制をREACH規則に統合し、新規・既存物質に対して一貫したシステムを導入することを目指している(図6)。REACH規則の中で述べられている成型品(Article)とはいわゆる部品や製品を意図しており、届出や情報伝達、認可、制限といった義務が、化学品を製造しないセットメーカーにも影響があることを認識する必要がある。



図5 欧州委員会本部に掲げられたREACH規則の広報

特に高懸念物質(Substances of Very High Concern (以後SVHCと表記))に指定された物質は、REACH規則31条(物質・調剤)、33条(成型品)によって情報伝達・開示が義務付けられているため注意が必要である。また、SVHCは2009年7月1日時点で15物質が指定されているが、今後2009年12月、2010年以降は年に2回SVHCを追加・更新することが予定されているため、継続的に注目すべきである。

REACH規則にはRoHS指令と似た性質がある。認可対象物質^{*5}や制限義務^{*6}は、認可あるいは許可された用途以外での当該物質の使用を禁止している。これは、RoHS指令の適用除外用途の考え方に酷似している。多くの産業界はRoHS指令をREACH規則に統合するよう求めてきたが、当局にその予定はなく、当分はRoHS指令とREACH規則はそれぞれ残り続ける見通しである。

*5: 認可対象物質とは、REACH規則付属書XIVに記載される物質であり、原則として使用禁止となる(認可されれば使用可能)。

*6: REACH規則付属書XVIIIに記載。対象物質は、その制限条件を遵守しない限り製造、使用、上市してはならないとされる。76/769/EECが廃止されREACH規則の制限に統合される。

欧州製品環境規制の活用

ここまで述べてきたとおり、欧州における製品環境規制は着実に対象製品が拡大され、内容も強化されつつある。そのような中で企業が重視すべきポイントは次の2つに集約される。

規制に対する企業の姿勢

ブリュッセルで活躍するロビイストは、当局の政策立案・意思決定の過程から深く関与し、積極的な提案活動を行っている。当局に関与するためには、日々の情報収集の中から、あらかじめ当局が意図していることや求めているものを十分に把握し、技術的な課題と業界の動きを掴んでおく必要がある。従ってRoHS指令やEuP指令のように技術的課題を伴う場合は、技術を持つ本社側とロビイストの円滑なコミュニケーションが不可欠である。

そのような活動において重要なことは企業の規制に対する姿勢である。“どうしたら良いのか”ではなく“こうした

製造・ 輸入量	登録・届出					認可	制限
	ハザード 評価	リスク 評価	既存化学 物質※の 登録期限	成型品中の物質 意図的 放出物質	SVHC: 重量比 0.1%超		
~1t/y	不要	不要	-	登録不要	届出不要	極めて高 懸念物質 について 原則上市 禁止、用 途毎認可 制	ヒト、環 境に容認 しがたい リスクが ある場合、 上市・使 用を制限
1~10t/y	必要	不要	2018年6月	登録必要	届出必要		
10~100t/y	必要	必要	2018年6月	登録必要	届出必要		
100~1000t/y	必要	必要	2013年6月	登録必要	届出必要		
1000t/y~	必要	必要	2010年12月	登録必要	届出必要		

※欧州の既存化学物質リスト (EINECS等) の記載物質。但し、すべて予備登録(既に終了)が必要。

図6 REACHの義務

い”というものでなければ、規制に対して受身にならざるを得なくなる。規制に対して適切なリスク判断を行っていくためにも、常に質の高い情報収集と発信が必要である。

規制による技術開発競争

RoHS指令の場合を例にとると、RoHS指令の適用を受ける企業にとっては、技術開発が追いつかなければ、頼りの適用を除外される用途が消滅することで市場から締め出される一方、技術開発を急ピッチで進めればビジネスチャンスを得ることもできる。RoHS指令の適用を直接受けない企業は、こういった動きの影響で調達品の変更を迫られ、場合によっては設計変更を余儀なくされるケースも想定される。他の製品環境規制においても同様に、それぞれの規制が企業間の技術開発競争に繋がっていることを認識することが勝ち組企業の条件である。

おわりに

製品環境規制については“こう対応をすれば正解”といった模範解答がなく、更に規制文化が各国で異なるため、日本企業にとっては馴染み難いものである。どの程度リスクを冒すか、どのようにリスクヘッジするかは、すべて企業の判断であり、同業であっても企業体力やマーケットシェア、企業文化の違いから、全く同じ対応ということも考え難い。そのために企業は、多くの非公式情報を広く集めて、総合的に判断をしていく必要がある。

HORIBAグループは、産業のマザーツールとも言うべき分析・計測機器を製造するメーカーとして、分析・計測ニーズに応えるために、製品環境規制が今後どのように影響するのか、先行する業界の動きにも関心を払い、引き続き積極的な情報収集に取り組んでいく。



小山 師真

Kazuma Koyama

株式会社堀場製作所
品質保証センター
技術法規担当（ブラッセル駐在）

Selected Article

一般論文

HORIBAの商品デザインの現状と今後

米澤 俵介, 熊内 智哉, 島 充子

商品のデザインは性能や機能を実現する技術と共に重要な要素である。本稿では、商品の開発プロセスにおけるHORIBAのデザインの現状と取り組みについて紹介する。最初に“HORIBAデザインの目指す姿”, 更に“取り組みとアウトプット”と、今後について報告する。

はじめに

現在、堀場製作所及び国内外のほとんどのHORIBAグループ会社の商品のプロダクトデザインは、至近のアウトプットとしての製品化デザイン業務と同時に将来に向けての基盤としてデザイン研究を両輪として推進する狙いから、基礎研究部門である開発センターに属する分析・計測開発部A-design21チーム(以下、A-design21と記す)が担当している。A-design21ではデザイン面からHORIBAブランドとしての信頼感を訴求するための統一感あるデザインアイデンティティを構築し、お客様の心の中にHORIBAブランドへの信頼感が醸成されることを目指して、デザインを推進している。

HORIBAデザインの目指す姿

HORIBAグループの商品の多くは企業や大学、研究機関、医療機関などで使用される分析機器であり、いわゆるB to Bの商品である。これまでの分析機器の業界においては、性能と価格が重視され、評価される側面が強かった。審美的なデザインの良さは、直接の購入動機に結びつかないとも考えられてきた。しかし、商品とその市場が成熟してくると、性能や機能、更に価格では競合する商品と差別化することが難しくなり、市場でのイニシアチブを取るトップブランドとなり得ないのは、どの市場でも共通である。個人で購入するB to Cで商品であれ、企業や

大学、研究機関が購入するB to B商品であれ、“ヒトが使うモノ”である以上、性能や機能が必要なレベルに達していても、隅々まで心配りされた製品でなければ実際に使うことで感じる信頼感や親しみといった“人となり”にも通じる感性価値をお客様に感じさせることはできない。むしろB to Bの商品だからこそ、現場を重視して本質を捉えた“正しいデザイン”が求められる。我々がお客様に買ってもらっているのは有形の商品そのものではなく、商品によって提供する無形の分析結果を通じたHORIBAブランドへの信頼感であり、我々が商品に込めた“おもい”である。

HORIBAグループの商品に求められるデザインは、単なる審美性や使いやすさだけではなく、商品へのこだわりが伝わるHORIBAらしさを込めることである。堀場製作所が創業し、本社を置く京都には、古くから本物を大事にする風土が根付いている。私たちが事業を永続し、拡大させていく基本は、HORIBAブランドを愛していただける“常連”“リピーター”であるHORIBAファンを大事にすることであり、メーカーとしてお客様と共に歩んでいくことである。

私たちA-design21は商品デザインを推進する使命として、メーカーやデザイナーの自己満足のためのブランド主張やデザインではなく、使えば使うほどその良さが実感できる“お客様の心の中に信頼感が醸成されるデザイン”を目指している。技術に裏づけされた性能や機能が優れ

ていることは当然の必要条件として、お客様に私たちの商品の価値をわかりやすくかつ的確に伝えるために使いやすさやそのたまたまいも含めたデザインが大切であり、華美さや派手さはなくとも、わかりやすく整然とした心配りを施された真摯なデザインが求められている。私たちのデザインに込めた“おもい”は、お客様の購入動機につながることはもちろんであるが、更に購入いただいてから使っていただくにつれてお客様の心に染み入る“経験価値”のデザイン(エクスペリエンスデザイン)として“買ってよかった”“また買いたい”“皆に薦めたい”という“おもい”として伝わるものと考えている。HORIBAグループの商品は多品種に渡っており、HORIBAグループの4事業セグメント(自動車計測システム、分析システム、医用システム、半導体システム)によって、更にはお客様層によっても使用環境や商品のバックグラウンドが異なり、デザインに求められる期待も異なる。今後、一層お客様に満足いただけるデザインを提案できるように、デザイナー自身が現場やお客様を理解し、それぞれの商品群やお客様にふさわしいデザイン像を明確にしていきたい。

取り組みとアウトプット

HORIBAブランドへの信頼感がお客様の心の中に醸成されるデザインとして、心を配ったデザインとは具体的にはどういうデザインを指し、どのように取り組んでいるかについていくつかの事例を通して述べたい。

製品に込めた“おもい” グルコース分析装置“アントセンス ロゼ”

私たちがお客様に買っているのは、商品によって得られる分析結果を通じた信頼感であり、私たちが商品に込めた“おもい”であると考えている。このアプローチについて、具体的な事例を通して述べる。

医療現場で医療従事者が血液中のグルコース濃度を測定する、グルコース分析装置“アントセンス ロゼ(図1)”のデザインコンセプトは“新・親・心(新提案, 親しみやすさ, 安心)”である。看護師の親しみやすさをイメージさせるデザインを目指し、患者との距離感を上下に優しくつながる滑らかな曲面で表現した。また、臨床検査技師としてのキャリアを持つインターフェイスデザイナーがGUI(グラフィックユーザインターフェイス)のデザインを担当し、使いやすくわかりやすい操作性を実現した。現場において、正確な測定結果は医療現場で使用いただく分析

装置として当然必要な条件であるが、更にデザイン面では、プロダクトの色使いや形状による親しみやすさや使用する医療従事者の使いやすさと同時に、患者が安心してできるように、採血し測定する作法にも配慮した。すなわち、医療従事者にとって使いやすいデザインとは患者にとって安心できるデザインであり、装置のユーザである医療従事者への配慮は当然ながら、最も根本的なこととして心を配るべきは、デザインによってどのように患者の安心感につなげるかということだと考えた。デザイナーは製品開発プロセスの初段から参画し、従来機種からの改善したい点を抽出した。また、開発者に対して採血や測定の作法を提案し、医療従事者が患者から採血し装置に挿入して測定するチップフィルタを共同で構想するなど、医療現場でどのように使っていただくかという視点からのデザインを推進した。審美性と使いやすさ、わかりやすさに留意した装置本体のプロダクトデザインやインターフェイスデザイン、お客様の手に届いた商品の第一印象となる装置や消耗品のパッケージ、日常的に参照いただく簡易マニュアルなど“一貫した商品”としてデザインをした。一貫した心配りに基づいたデザインを積み重ねることが、HORIBAブランドへの信頼感の醸成につながると考えている。なお、このアントセンス ロゼは2009年度グッドデザイン賞を受賞した(<http://www.g-mark.org/award/detail.html?id=35617>)。受賞にあたり、審査委員からは「この血糖測定器のデザインは、血液感染の防止のための細長いチップを採用し、バーコードリーダ搭載で測定者、患者などを本機器内もしくは電子カルテで管理するための情報端末で、全体としてユーザビリティを向上させ、シンプルでまとまりのあるデザインとなっている点を評価した」との評価を得た。



図1 グルコース分析装置“アントセンス ロゼ”

変えるものと変えないもの 防爆ガス分析計

製品のモデルチェンジは、単に表層的な刷新だけを追求するのではなく、先進性の提案としての“変えるもの”と変わらない信頼感や安心感を与える“変えないもの”を両立させる点にも留意している。

防爆形プロセス用ガス分析計(図2)などに代表される工業計器は、HORIBAブランドとして長い歴史を持ち、さまざまな事業所の現場でご愛顧いただいている。このような商品のモデルチェンジにあたっては、先進性と同時に、従来からお使いいただいている現場で“変わらない信頼感や安心感”を感じていただけるように腐心した。先進性として、わかりやすさと使いやすさに配慮した表示部や操作部、視覚的には“現場で信頼されるHORIBAブランド”を明確に訴求するコーポレートカラー【Symbolic Blue】を使用、“装置に内在するHORIBAのスピリット”を表現する【Dynamic Curve】の曲面を採用した。計器の取り付け方法は、従来の計器との互換性を保ち、更新を容易にした。また、現場での工業計器のたたずまいにも慣れにとらわれない新しさを提案した。変わらない信頼や安心を感じていただくためには、先進性を盛り込みながらもいたずらに刷新するのではなく、従来機種との使い方や根底に流れる商品イメージの継承に留意した。



図2 防爆形プロセス用ガス分析計 51シリーズ

現場で求められる潜在ニーズに応える デザインプロセス マルチ水質チェッカ U-50

どんな商品でも、その商品がどんなお客様に、どんな現場でどのように使われるかを理解して商品化しなければ

ならない。新製品の商品企画に際してさまざまな情報を収集し、分析解析している。しかし、インプットされる情報に収集や伝達の過程で意図しない主観が含まれたり、フィルタリングされていることがある。そこで、商品のデザインにあたっては、デザイナー自らが現場に出向き、お客様の声を聞くだけでなく、実際の使用現場を観察することにより現場やお客様を理解し、自分自身で潜在的なニーズを抽出してデザインを創り出すことが重要と考えている。お客様や営業の先端からの声に忠実な新製品を市場に投入してもお客様の要求を満たさないし、感動は与えられない。なぜなら、お客様は今、現実にある商品を前提にした要求や意見を発しがちだからである。画期的な商品には、商品企画担当者がお客様の潜在的なニーズを嗅ぎ取り、そのニーズに応える独創性あるソリューションとして発信されたものが多い。インスタント食品におけるカップヌードル^{®1}やポータブルオーディオにおける iPod^{®2}などさまざまなヒット商品の例にあるように、お客様の期待を超えたメーカの独自性ある提案の新商品が市場を席卷する。お客様が真に求めていることを理解した上で、どのようなサプライズをお客様にプレゼントできるかが、真にお客様の期待に応えるHORIBAの価値であり、信頼につながると考えている。

A-design21では、潜在的なユーザーニーズに応えるデザインを推進するために京都工芸繊維大学 工芸科学研究科 榎 勝彦研究室とビデオエスノグラフィを用いたユーザー観察やニーズ探索の共同プロジェクトを行ってきた。本稿では、以下に計器の使用状況の観察から問題点や潜在ニーズの抽出にビデオエスノグラフィを適用したデザインプロセスの事例として、マルチ水質チェッカ U-50(図3)のデザインプロセスについて述べる。この商品は河川や湖沼・地下水・排水などの水質測定を行うポータブルの水質計測機器で、表示器とセンサプローブで構成される。表示器とセンサプローブは最長30 mのセンサケーブルで接続されており、センサプローブを測定対象の水中に投げ込んで測定を行う。深い水深の水質を測ることができる特徴を真に発揮するため、水深をカバーできる長いセンサケーブルの扱いやすさが測定現場における使いやすさを大きく左右する。そこで実際の河川で測定のロールプレイングを行い、その状況をビデオ撮影し、解析した。現場での観察風景を図4に示す。



図3 マルチ水質チェッカ U-50



図4 現場での観察風景
 (a)長いセンサーケーブルの扱いやすさは？
 (b)草むらでキャスターは役に立たない

そして、抽出された問題点や気づきを元にして、開発・営業メンバーと共にブレインストーミングを実施し、デザインコンセプト“Tough & Easy”とアイデアを創出した。ブレインストーミングの風景を図5に示す。このアイデアを元にデザインスケッチやラピッドプロトタイプを制作し、コンセプトとアイデアの検証と精緻化を行った。図6にラフスケッチを示す。このプロセスから“ハンドリン



図5 ブレインストーミングの風景

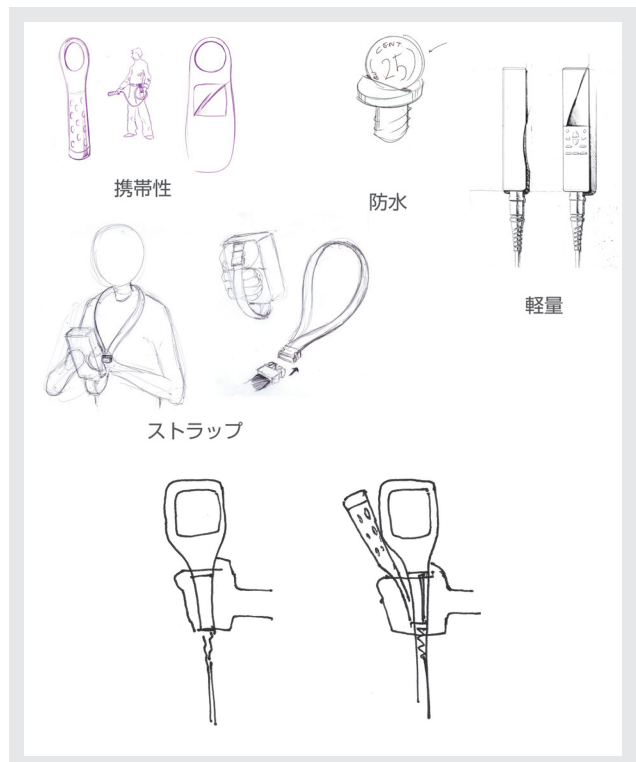


図6 ラフスケッチ

Selected Article 一般論文 HORIBAの商品デザインの現状と今後

グのしやすさ”, “明快な片手操作”, “耐衝撃・防水・スキマレス”のデザインコンセプトが生まれた。その後, 何度かの試作と検証を行い, 見やすい大型液晶の採用やわかりやすいGUIや操作キーのアイコンの採用なども含めて最終の製品デザインに至った。

なお, このU-50も2009年度グッドデザイン賞を受賞した(<http://www.g-mark.org/award/detail.html?id=35499>)。受賞にあたり, 審査委員からは「河川・海・地下水・排水・上水などの水質測定を11成分同時に行える装置として評価は高い。現場の作業性を考慮した, 片手操作ができる計測表示ハンドユニットと投げ式のセンサの組み合わせをうまくまとめている。地道に現場作業を調査し, 作業員からの要望を具現化したデザインとして高く評価した」との評価を得た。

*1: カップヌードルは, 日清食品ホールディングス株式会社の登録商標です。

*2: ipodは, アップル インコーポレイテッドの登録商標です。

おわりに

A-design21はデザイン面でお客様に私たちが商品に込めた“おもい”からの商品クオリティとHORIBAブランドの価値の向上と共に, お客様にHORIBAの商品であることを感じていただけるアイデンティティ, 更にはHORIBAブランドの価値向上を目的に, HORIBAグループ全体の製品デザインを担当してきた。前項で紹介したグッドデザイン賞の受賞は, 個別の受賞製品だけのものではなく, 関連する事業部門を越えて, HORIBAグループ全体のお客様からの“HORIBAブランドへの信頼感”につながると考えている。A-design21は“個別の商品デザインのクオリティ”を高め, “エクスペリエンスデザイン”による事業貢献と共に“優れたデザインの集合”である“ワンカンパニーデザイン”によるお客様からの信頼感“ブランド力向上(Brand Equity)”を高める経営資源として貢献するデザイン部署を目指している。基礎研究部門である開発センターに所属するデザイン部門として, 今後一層デザイン加工技術や素材, 人間工学などの研究や検証を推し進め, 分析機器業界において一目置かれるデザイン部門としての進化を目指していきたい。

更に, 分析業界の枠にとらわれないデザインクオリティを実現することにより, “はかる”というさまざまな科学技術

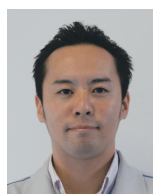
の根底を支える分析技術を万人にわかりやすく親しみやすいものに昇華することにより, 微力ながらもデザイン面から分析技術の発展に寄与したいと考えている。



米澤 倭介

Hyosuke Yonezawa

株式会社堀場製作所
開発センター
分析・計測開発部
A-design21 チーム
マネジャー



熊内 智哉

Tomoya Kumauchi

株式会社堀場製作所
開発センター
分析・計測開発部
A-design21 チーム



島 充子

Mitsuko Shima

株式会社堀場製作所
開発センター
分析・計測開発部
A-design21 チーム

Topics トピックス

イオンセンサの開発で 文部科学大臣表彰科学技術賞を受賞！

2009年4月14日東京虎ノ門パストラル新館にて、平成21年度科学技術分野の文部科学大臣表彰が開催され、堀場製作所 開発センター テクニカル・アドバイザーの青海隆が地場産業において、地域経済の発展に寄与する優れた技術を開発した個人として、“イオンセンサ及びそれらを用いた分析装置の開発”で科学技術賞*1(技術部門)を受賞した。

受賞の経緯

このイオンセンサを開発していた1970年代は、公共用水域の水質監視体制強化の機運が一気に高まっており、その水質監視体制を下支えするには、カドミウム、鉛、銅、フッ素、シアン等の各種監視対象イオンを定量的に計測するイオンセンサや他の電気化学センサの普及が急務であった。しかし、欧米からの輸入品は大変高価で、かつ、日本特有の高温多湿な気候の下で製品不良が多発するなどし、なかなか浸透していなかった。その中で、低価格、高精度、高品質な国産品の開発が強く望まれていた頃であった。



図1 卓上型pHメータ F50シリーズ



図2 コンパクト塩分型 カーディ C-121

受賞者は、センサの組成、製作条件や応答特性の研究を行い、各種イオンセンサの開発・実用化に成功した。また、従来から実用化されていたpHガラス電極及びナトリウムイオン応答ガラス電極の応答ガラス組成の改良と、それらに用いられている内部極を銀・塩化銀に置き換えて水銀の使用を廃止し、高感度化と安全性の向上を達成した。更に、前述のイオンセンサを検出部に用いた各種の計測装置の開発・実用化も行った。今日ではそれらの計測装置は、環境の分野のみならず、臨床検査、半導体、原子力発電所、食品など幅広い分野で活用されている(図1~図5)。

なお、受賞者はこの業績に関連して、2001年度社団法人日本分析化学会技術功績賞及び第52回(2008年度)京都府科学技術功労者表彰も受賞しており、長年にわたる研究開発を総合的に評価され、今回の受賞となった。

このような賞を頂くことになり、大変光栄です。今回の受賞は、私が堀場製作所に入社後、主に4, 5年の間に開発した“イオン選択性電極”に関するものが中心であり、もう34, 5年前のことですので、本当に驚きました。自分の開発した技術や製品のことを、特許や学术论文などの公的資料として残しておいたことが、受賞のきっかけになったのではないかと思います。

いずれにしても、“若い時に自分がしたことを公的な記録に残す”ことは、技術者として、大変重要なことだと思います。私が、若手の技術者の方たちにぜひ伝えていきたいところです。

今回の受賞に関して、お力添えを頂きました皆様に感謝いたします。

ありがとうございました。



青海 隆

株式会社
堀場製作所
開発センター
テクニカル・
アドバイザー
工学博士

*1: 文部科学省では、科学技術に関する研究開発、理解増進等において顕著な成果を収めた者について、その功績を讃えることにより、科学技術に携わる者の意欲の向上を図り、我が国の科学技術水準の向上に寄与することを目的とする科学技術分野の文部科学大臣表彰を定めている。

具体的に、科学技術分野においては、顕著な功績をあげた者を対象とした科学技術賞、高度な研究開発能力を有する若手研究者を対象とした若手科学者賞、優れた創意工夫により職域における技術の改善向上に貢献した者を対象とした創意工夫功労者賞、児童・生徒の創意工夫の育成に顕著な成果をあげた小・中学校を対象とした創意工夫育成功労学校賞の各種表彰を行っている。



図3 工業用pH計 α-900シリーズ



図4 マルチ水質モニタリングシステム U-20XD/W-20XDシリーズ



図5 自動フッ素イオン測定装置 FLIA-101

Topics

トピックス

pH 計測の研究が認められ、日本分析化学会先端分析技術賞 日本分析機器工業会 (JAIMA) 機器開発賞を受賞！

2008分析展期間中に開催された第3回東京コンファレンスにおいて、2008年度先端分析技術賞授賞式が行われ、堀場製作所 開発センター 基礎技術部 技術担当部長の野村聡がHORIBAのコア技術であるpH計測における革新的な研究成果を認められ、“半導体pHセンサを用いた固体表面局所分析法の開発”で、日本分析化学会先端分析技術賞日本分析機器工業会 (JAIMA)機器開発賞¹⁾を受賞した。

受賞の経緯

受賞者は長年にわたり、電気分析化学の基礎及び応用研究に取り組んできた。その中で、半導体を用いたpHセンサに着目し、溶液物性の重要なパラメータであるpHを指標にしながらも、固体表面の物性を分析するユニークな計測法を確立した。まず、半導体シリコンの表面が複数の微小なpH測定点として機能するpHイメージングセンサを開発し、このセンサで得られた複数点でのpH値を化学画像として可視化できるpHイメージング顕微鏡を実用化した。また、その応用展開として、固体試料表面の酸・アルカリ度の分布からその表面の物性を可視化する固体表面分析法を提唱し、金属や合金表面の腐食現象や、ヒトの歯のむし歯の進行度などを可視化することに成功した。また、ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) によるpHセンサを用いた固体表面分析法を確立し、生体サンプル表面の酸・アルカリ量の直接測定や、微生物代謝によるpH変化の高感度検出などを提案した。また、土壌へのセンサ挿入による土壌内pH分布の測定など、従来のガラス電極でのpH測定概念を打ち破る固体を対象とした分析法も実現した。

一連の研究開発は、pHという溶液物性の基礎的なパラメータの計測手法の開発ではあるが、pHが固体表面の物性を反映する重要なパラメータでもあることを示した点で、分析科学の視点から大変意義深いものである。加えて、pHによる固体表面の物性の新たなキャラクターゼーション法を確立したことにより、種々の分野において新たな知見を得ることが可能となった。このような受賞者の長年の研究開発の努力が実を結び、今回の受賞となった。

受賞者が開発に成功し、業績として認められたpHイメージング顕微鏡とISFET-pHセンサを図1、図2に示す。



図1 pHイメージング顕微鏡とセンサ



図2 ISFET-pHセンサ

自らがやりたいと思った研究開発に没頭させて頂いた結果、このような名誉な賞を頂き、本当に嬉しく思います。長年、取り組んできた研究開発が実を結び、また半世紀にわたるpHメータの歴史を誇る堀場製作所をはじめ、HORIBAグループの技術力の高さを世の中に示していくことができたのは、さまざまな面でこの研究開発を支えてくださった皆様方のおかげです。厚く感謝いたします。
ありがとうございました。



野村 聡

株式会社
堀場製作所
開発センター
基礎技術部
技術担当部長
博士(工学)

*1: 日本分析化学会は、分析技術の分野で優れた業績をあげた個人あるいはグループに、2008年より「先端分析技術賞」を制定した。これは、従来までの“先端分析技術・機器開発賞”を発展的に改編・改称したもので、機器開発に加えて評価技術にも重点を置いたものであり、その制定の背景には、より効率的・効果的で信頼性の高い分析技術が必要とされ、機器開発と並行して先端的な分析手法・物質評価手法の重要性が再認識されていると言える。その中の日本分析機器工業会先端分析技術賞は、社団法人日本分析機器工業会(JAIMA)のスポンサーシップによるJAIMA機器開発賞と、財団法人化学物質評価研究機構(CERI)のスポンサーシップによるCERI評価技術によって構成されており、毎年、東京コンファレンスで表彰されている。

エンジン排ガス中の粒子状物質の 分析方法及び装置

【登録番号】 特許第 3872657 号
【発明者】 浅野一朗, 内原 博
池田昌彦, 福島宏和

分野・従来技術

本発明は、ディーゼルエンジンなどから排出されるガス中に含まれる粒子状物質(PM)の分離計測に関する発明である。

従来、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれるPMの質量を測定する手法として、PMをフィルタにより捕集し、このフィルタを精密天秤などで秤量して定量分析するフィルタ重量法が用いられていたが、捕集前後のフィルタ中の水分を一定にするための定温・定湿処理等に時間(一般的には4時間以上)を要することや、フィルタそのものの重量の測定誤差が問題となっていた。これに対し、PMを捕集したフィルタを加熱炉において段階的に昇温加熱しPMを酸化してガス分析計で測定する手法が存在するが、可溶有機成分(SOF)と無機炭素(ドライスト)との分離が困難であり、加熱炉の昇温・降温に時間を要するという問題があった。

目的

本発明は、エンジン排ガス中に含まれるPMにおける各種炭化水素及びドライストを、それらが微量であっても、個々に分別して簡便かつ精度よく測定することができるエンジン排ガス中の粒子状物質形態の分析方法及び装置を提供することを目的とする。

実施形態

図1は、超微量粒子状物質分析装置の外観、図2は、本発明の実施例に係るPMの分析装置の概略的な構成を示し、図3は超微量PM分析装置の内部構成を示す。本発明の分析方法を実施する装置(図1)としては、加熱炉に対して不活性ガスまたは酸素を択一的に供給するガス供給部と、前記不活性ガスまたは酸素が供給されている状態においてエンジン排ガス中に含まれるPMを捕集したフィルタを所定温度で加熱する加熱炉と、この加熱によって発生するガス酸化処理部と、この酸化処理部からのガスが供給され、CO₂の濃度を測定するガス分析部とを含むものである(図2)。



図1 超微量粒子状物質分析装置

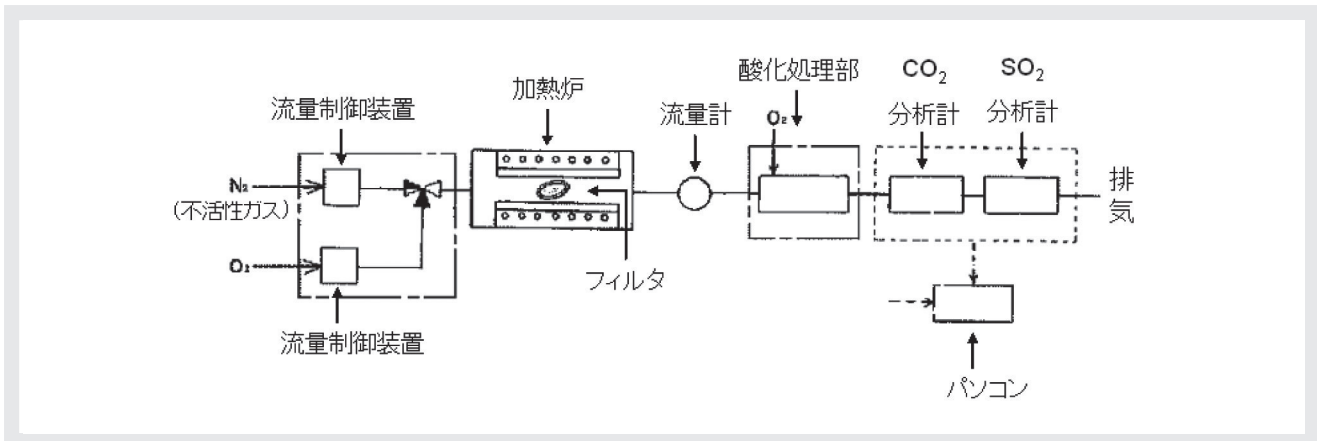


図2 粒子状物質の分析装置の構成例概略図

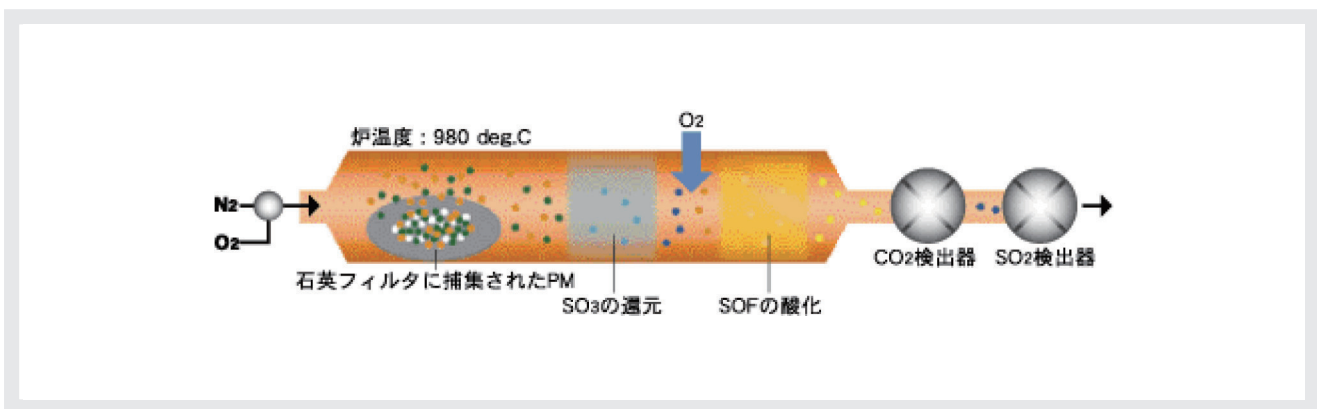


図3 超微量粒子状物質分析装置の内部構成

具体的には、キャリアガスとして不活性ガスが供給されている加熱炉に、PMを捕集したフィルタを挿入してPM中のSOFを酸化させ、酸化したSOFを酸化してCO₂とし、このCO₂をガス分析部で分析(赤外吸収法)する。その後、キャリアガスを酸素に切り替えてフィルタ上に残ったドライストを酸化させてCO₂を発生させ、このCO₂をガス分析これにより、PM中のSOF及びドライストの各質量を測定している(図3)。

効果

本発明の方法及び装置を用いると、フィルタ重量法で問題となっていた測定時間の長期化が短縮でき(約4分)、かつ、フィルタそのものの重量の測定誤差が発生することもない。そして、本発明の方法及び装置を用いると、フィルタ加熱炉の段階的な昇温作業を必ずしも要することなく、高沸点SOFとドライストとが明確に分離された状態での、各種PMの質量測定が可能となった。

また、社会性・産業上の実施効果について以下に述べる。

健康影響等の観点から、ディーゼルエンジンから排出されるPMの削減が強く望まれている。PMの削減には、排出されるPMの成分分析が、エンジンの改良及び排気後処理装置の開発にとって重要であり、本発明による装置は、世界各国の自動車メーカーで幅広く使用されている。本発明の特徴である短時間で、微量のPMを精度よく分析できる技術によって自動車メーカーでの開発時間が短縮され、PMの排出量を削減することで、地球規模での大気環境の改善に貢献している。また、従来のPMの成分分析に必要であったジクロロメタンなど有害な物質を使用しないため、作業者の健康にも配慮した装置になっている。

文書発表

2008年7月～2009年6月

<p>標題</p> <p>発表者名</p> <p>発表者所属</p> <p>発表手段</p>	<p>自動血球計数装置Microsemi LC-660の基礎的検討</p> <p>河野江利子¹ / 池本敏行¹ / 田中秀磨¹ / 牧亜矢子¹ / 高橋義弘¹ / 村上澄子¹ / 長岡洋樹² / 田窪孝行³</p> <p>¹ 大阪医科大学附属病院 ² 株式会社堀場製作所 ³ 大阪医科大学</p> <p>「医学検査」 Vol.57, No.12, P.28～P.33</p>
<p>複合材料膜の合成時における組成均一性のための実施例</p> <p>富永浩二¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「薄膜の機械的物性と不良対策・高品位化」 P.273～P.285</p>	<p>プラズマ発光分析エンドポイントモニタ</p> <p>飯田 裕¹ / Eric Bluem²</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² HORIBA Jobin Yvon, Inc.</p> <p>「計測技術」 Vol.36, No.13, P.4～P.6</p>
<p>Growth of colorless transparent GaN single crystals on prismatic GaN seeds using a Ga melt and Na vapor</p> <p>山田高広¹ / 山根久則¹ / 関口隆史² / Yongzhao Yao² / 横山政昭³</p> <p>¹ 東北大学 ² 物質材料研究機構 ³ 株式会社堀場製作所</p> <p>「Materials Research Bulletin」 Vol.44, No.3, P.594～P.599</p>	<p>ウェットプロセスにおける薬液濃度モニタ</p> <p>横山一成¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「計測技術」 Vol.36, No.13, P.22～P.25</p>
<p>Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors with Different Crystallite/Particle Sizes</p> <p>南 孝明¹ / Wei-Ning Wang² / Ferry Iskandar² / 奥山喜久夫²</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² 広島大学大学院</p> <p>「Japanese Journal of Applied Physics」 Vol.47, No.9, P.7220～P.7223</p>	<p>POCT用血球計数装置における精度保証—精度管理の必要性—</p> <p>宮崎 誠¹ / 谷口弘志¹ / 松山幸世¹ / 杉山庸子¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「生物試料分析」 Vol.31, No.5, P.345～P.354</p>
<p>非破壊・非接触マイクロプローブ分析</p> <p>中田 靖¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「計測技術」 2008年10月別冊「食品の安全・安心を守る分析・評価技術～食品分析・評価装置のすべてがわかる」 P.48～P.50</p>	<p>Development of an Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for Residue analysis of Insecticide Emamectin Benzoate in Agricultural Products</p> <p>近藤美香¹ / Toshihide Takemoto² / 藤田真弘³ / 坂真智子³ / 岩佐精二² / 山下 弘¹ / 内ヶ島美岐子¹ / 河野 猛¹ / 伊東茂壽¹ / 三宅司郎¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² 豊橋技術科学大学 ³ 残留農薬研究所</p> <p>「Journal of agricultural and food chemistry」 Vol.57, No.2, P.359～P.364</p>
<p>かび毒分析用イムノアフィニティーカラム</p> <p>内ヶ島美岐子¹ / 三宅司郎¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「計測技術」 2008年10月別冊「食品の安全・安心を守る分析・評価技術～食品分析・評価装置のすべてがわかる」 P.55～P.58</p>	<p>Transmittance enhancement of a wire-grid polarizer by antireflection coating</p> <p>山田逸成¹ / 金高健二¹ / 西井準治¹ / 秋岡 聡² / 山岸 豊² / 斉藤光徳³</p> <p>¹ 産業技術総合研究所 ² 株式会社堀場製作所 ³ 龍谷大学</p> <p>「APPLIED」 Vol.48, No.3, P.316～P.320</p>
<p>生産・流通現場における硝酸イオン測定</p> <p>江原克信¹ / 永井 博¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「計測技術」 2008年10月別冊「食品の安全・安心を守る分析・評価技術～食品分析・評価装置のすべてがわかる」 P.131～P.135</p>	<p>分光エリブソメータの基礎</p> <p>森山 匠¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「九州大学中央分析センターセンターニュース」 Vol.28, No.1, P.6～P.8</p>
<p>非接触で衛生的な温度管理のために</p> <p>浅川洋平¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「計測技術」 2008年10月別冊「食品の安全・安心を守る分析・評価技術～食品分析・評価装置のすべてがわかる」 P.183～P.187</p>	<p>Fundamental characteristics of polycapillary X-ray optics combined with glass conical pinhole for micro X-ray fluorescence spec</p> <p>松田晃典¹ / 中野和彦² / 駒谷慎太郎¹ / 大澤澄人¹ / 内原 博¹ / 辻 幸一³</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² JSTイノベーションプラザ大阪 ³ 大阪市立大学</p> <p>「X-Ray Spectrom. 2009」 Vol.38, No., P.258～P.262</p>
<p>全血免疫分析装置—CRP迅速検査について—</p> <p>大戸秀夫¹ / 杉山庸子²</p> <p>¹ フクダ電子株式会社 ² 株式会社堀場製作所</p> <p>「災害医療と臨床検査」 II A.7章</p>	<p>Growth of colorless transparent GaN single crystals on prismatic GaN seeds using a Ga melt and Na vapor</p> <p>山田高広¹ / 横山政昭² / 山根久典¹ / Yongzhao Yao³ / 関口隆史³</p> <p>¹ 東北大学 ² 株式会社堀場製作所 ³ 物質材料研究機構</p> <p>「Materials Research Bulletin」 Vol.44, No., P.594～P.599</p>
<p>ラマン散乱</p> <p>中 庸行¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「LSIテストハンドブック」 4.1.5節</p>	<p>高精度濁度計をもつ多項目水質計の開発</p> <p>小松佑一朗¹ / 江原克信¹ / 小椋克昭¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>「環境浄化技術」 Vol.78, No.8, P.44～P.46</p>

文書発表

2008年7月～2009年6月

分光装置の原理と実際 (2) FTIRとラマン分光装置

中田 靖¹ / 内原 博¹

¹ 株式会社堀場製作所

「分光研究」 Vol.58, No.2, P.84～P.94

ダブルチャンバー方式電気加熱酸化装置を用いる誘導結合プラズマ発光分析法によるカドミウムの定量

松本明弘¹ / 大崎秀介¹ / 小畑俊嗣¹ / 大下裕司² / 山本哲司² / 橋本文寿³ / 内原 博³

¹ 和歌山県工業技術センター ² 洛陽技研株式会社 ³ 株式会社堀場製作所

「分析化学」 Vol.58, No.5, P.393～P.397

粒子径分布測定装置を使うために知っておきたいこと～レーザ回折 / 散乱式測定を中心に～

堺 一人¹

¹ 株式会社堀場製作所

「粉体技術」 Vol.1 No.6 P.72～P.77

初期研修医を対象としたPOCT機器を用いた臨床研修におけるアンケート調査－簡易型血糖測定装置を用いたPOCTの教育・啓発－

バ谷直人¹ / 小関紀之² / 村松 哲³ / 宮崎 誠³ / 森 三樹雄⁴

¹ 国際医療福祉大学熱海病院 ² 獨協医科大学越谷病院 ³ 株式会社堀場製作所 ⁴ 十文字学園女子大学、獨協医科大学

「臨床病理」 Vol.57, No.6, P.515～P.520

口頭発表

2008年7月～2009年6月

標題

発表者名

発表者所属

発表機関 (開催場所) 発表日

「社は “おもしろおかしく” を具現化するマネジメント」副題：統合マネジメントシステムの構築と運用

宮下裕安¹

¹ 株式会社堀場製作所

明治大学経営学部会計学特別講義 (明治大学)

2008/7/11

SESSAME技術リーダーセミナー

北村裕之¹

¹ 株式会社堀場製作所

SESSAME (護王神社会館)

2008/7/18

超音波2波計測法による海綿骨弾性定数のin vivo計測

大谷隆彦¹ / 真野 功² / 辻本敏行³ / 山本真人⁴ / 豊島良太⁴ / 中 弘志⁵

¹ 同志社大学 ² 応用電機株式会社 ³ 株式会社堀場製作所 ⁴ 鳥取大学 ⁵ 大阪市立大学

第28回日本骨形態計測学会 (シェンパッハ・サポー)

2008/7/25

蛍光X線による微小部元素分析 ～X線分析顕微鏡について～

大野ひとみ¹

¹ 株式会社堀場製作所

第55回機器分析講習会 (京都大学)

2008/7/25

X線分析顕微鏡を用いた環境負荷物質の測定

坂東 篤¹

¹ 株式会社堀場製作所

日本セラミック協会化学分析分科会 (日本セラミック協会)

2008/8/5

光深度分解法による非侵襲骨密度計測

田中茂雄¹ / 曹 廷舜¹ / 山越憲一¹ / 辻本敏行²

¹ 金沢大学 ² 株式会社堀場製作所

日本機械学会年次大会 (横浜国立大学)

2008/8/5

Combination analysis of the biliary calculi by using NIR-Raman Microscopy and X-ray microscope

Simon Fitzgerald¹ / 中田 靖² / 沼田朋子² / 田中 悟² / 内原 博² / 三好憲雄³ / H. Kinoshita³

¹ HORIBA Jobin Yvon Inc. ² 株式会社堀場製作所 ³ 福井大学

ICORS2008 (Brunel University, Uxbridge, West London, UK)

2008/8/17

オクラトキシン用イムノアフィニティーカラムの開発

内ヶ島美岐子¹ / 近藤美香¹ / 山口友貴絵² / 三宅司郎¹ / 成田宏史² / 中島正博³

¹ 株式会社堀場製作所 ² 京都女子大学 ³ 名古屋市衛生研究所

日本マイコトキシン学会 (名古屋市立大学)

2008/8/29

カビ毒クリーンアップ用イムノアフィニティーカラムのご紹介

三宅司郎¹

¹ 株式会社堀場製作所

日本マイコトキシン学会 (名古屋市立大学)

2008/8/29

ラマン分光を用いたシリコン多軸応力場解析のためのマイクロ軸引張試験

柏木伸介¹ / 中 庸行¹ / 長井悠幸² / 生津資大² / 井上尚三² / 大槻久仁夫¹

¹ 株式会社堀場製作所 ² 兵庫県立大学

第69回応用物理学会学術講演会 (中部大学)

2008/9/2

EDSを用いた自動粒子解析

宮坂真太郎¹

¹ 株式会社堀場製作所

2008分析展 (幕張メッセ)

2008/9/3

イチ押し! 新しい小型高性能ラマン顕微鏡

三浦哲三郎¹

¹ 株式会社堀場製作所

2008分析展 (幕張メッセ)

2008/9/3

レーザスキャン方式による高精細ラマン・イメージング機構の開発

中田 靖¹ / 沼田朋子¹ / 内原 博¹ / Arnaud Zoubir²

¹ 株式会社堀場製作所 ² HORIBA Jobin Yvon S.A.S.

2008分析展 (幕張メッセ)

2008/9/3

社外発表リスト

口頭発表

2008年7月～2009年6月

<p>イチ押し！新型ポータブル多成分水質計U-50のご紹介</p> <p>小松佑一¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/3</p>	<p>ICP発光法における鉄マトリックス中種々の元素の原子線イオン線の挙動</p> <p>橋本文寿¹／高木都恵¹／田中 悟¹／大道寺英弘¹／内原 博¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日本分析化学会第57年会（福岡大学）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/10</p>
<p>液中分散ナノ粒子の分級器付粒径分布計測に関する研究</p> <p>山口哲司¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/3</p>	<p>新型EDXのご提案と分析事例のご紹介</p> <p>宮坂真太郎¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>第1回 関西地区観察・分析セミナー（チサンホテル）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/11</p>
<p>Novel monitoring technique of biological activities based on time course variation of pH.</p> <p>加来奈津子¹／奥村弘一¹／野村 聡¹／松本浩一¹／山本佳宏²／植田充美³</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² 京都市産業技術研究所 ³ 京都大学大学院</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/4</p>	<p>新型EDXのご提案と分析事例のご紹介</p> <p>廣瀬 潤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>第1回 関西地区観察・分析セミナー（チサンホテル）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/11</p>
<p>イチ押し！新製品！この1台があれば、ナノ粒子のキャラクタリゼーションがすべて解決！</p> <p>山口哲司¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/4</p>	<p>X線分析による異物分析へのアプローチ</p> <p>宮坂真太郎¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>異物解析セミナー（岡山テルサ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/12</p>
<p>質量ガス分析計を用いた精密成膜の提案</p> <p>富永浩二¹／寺阪正訓¹／中川聡朗¹／山岸 豊¹／木村大一郎²／大六野裕太²／大嶋元啓³／千田二郎²</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² 同志社大学 ³ 福井工業大学</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/4</p>	<p>顕微ラマン分光装置</p> <p>沼田朋子¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>ーノ関高専を活用した中小企業人材育成（岩手県南技術センター）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/18</p>
<p>GaNの貫通転位分布像測定による発光デバイスの分析</p> <p>青山淳一¹／柿沼 繁¹／大橋聡史¹／西方健太郎¹／松本浩一¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/4</p>	<p>Direct Observation of Tensile Stress in Silicon Oxide Films Using Cathodoluminescence Spectroscopy</p> <p>柿沼 繁¹／西方健太郎¹／山下直晃²／中 庸行¹／柏木伸介¹／松本浩一¹／生津資大²／井上尚三²</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² 兵庫県立大学大学院</p> <p>SSDM 2008（つくば国際会議場）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/23</p>
<p>イチ押し！RoHS規制などの有害元素規制と最新分析技術</p> <p>坂東 篤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/5</p>	<p>Raman Spectroscopic Stress Analysis of Single Crystal Silicon (001) Specimen Tensioned Along the [100] Direction over 1000 MPa</p> <p>小松原守¹／長井悠幸¹／生津資大¹／中 庸行²／柏木伸介²／大槻久仁夫²／井上尚三¹</p> <p>¹ 兵庫県立大学大学院 ² 株式会社堀場製作所</p> <p>SSDM2008（つくば国際会議場）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/25</p>
<p>イチ押し！最新鋭 分析顕微鏡のすべて！</p> <p>坂東 篤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/5</p>	<p>イムノアッセイによる野菜残留農薬の簡易迅速定量</p> <p>三宅司郎¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>H20年度野菜茶葉課題別研究会（アスト津アストプラザ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/26</p>
<p>イチ押し！基礎からやり直そうICP発光分光分析装置</p> <p>橋本文寿¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/5</p>	<p>エネルギー分散X線分析装置による分析・解析例について</p> <p>廣瀬 潤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>静岡県工業技術研究所セミナー（静岡県工業技術研究所）</p> <p style="text-align: right;">2008/10/1</p>
<p>イチ押し！蛍光寿命測定最新情報～最先端機能性材料開発からタンパク質ダイナミクス研究に～</p> <p>井上 英¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>2008分析展（幕張メッセ）</p> <p style="text-align: right;">2008/9/5</p>	<p>エネルギー分散型蛍光X線分析装置の基礎</p> <p>大石 誠¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>長野県産業人材カレッジ（長野県工業技術総合センター）</p> <p style="text-align: right;">2008/10/2</p>

口頭発表

2008年7月～2009年6月

NaI結晶の育成からシンチレーター応用について
 馬場康雄¹
*1 株式会社堀場製作所
 光材料・応用技術研究会（財団法人機械振興協会機械振興会館）
 2008/10/3

レーザーキャン法を使った広領域のラマンイメージングについて
 中田 靖¹
*1 株式会社堀場製作所
 実用表面セミナー（神戸大学）
 2008/10/3

オフショア開発の事例研究
 赤石倫子¹ / 下野善弘² / 田上淳一³ / 戴 春莉⁴ / 藤山洋一⁵ / 奥田英雄⁶ / 中江正雄⁷ / 湯浅恵太⁷ / 東 秀和⁸ / 前田裕二⁹ / 坂口幸雄¹⁰
*1 日本ユニシス株式会社 *2 株式会社堀場製作所 *3 株式会社富士通関西システムズ *4 松村株式会社 *5 株式会社NTCシステムクリエーター *6 アーシステムズ株式会社 *7 オムロンソフトウェア株式会社 *8 テータプロセス株式会社 *9 三洋電機株式会社 *10 海外職業訓練協会
 平成19年度関西P2M実践事例研究会（株式会社社中工務店大阪本店）
 2008/10/10

ピンポイント濃縮による高感度蛍光X線分析法
 大野ひとみ¹
*1 株式会社堀場製作所
 X線分析討論会（日本女子大学）
 2008/10/19

新型検出器のご提案と分析事例のご紹介
 廣瀬 潤¹
*1 株式会社堀場製作所
 SEMパークイン東北（福島県ハイテクプラザ）
 2008/10/21

新型検出器のご提案と分析事例のご紹介
 廣瀬 潤¹
*1 株式会社堀場製作所
 SEMパークイン東北（山形県産業創造支援センター）
 2008/10/22

新型検出器のご提案と分析事例のご紹介
 宮坂真太郎¹
*1 株式会社堀場製作所
 SEMパークイン東北（株式会社日立製作所東北支社）
 2008/10/23

Category8/9機器に求められる対応と国内体制について
 小山師真¹
*1 株式会社堀場製作所
 環境セミナー2008（長井記念館ホール）
 2008/10/29

正確な粒子径分布測定のために欠かせない、高速測定・高精度保証・高操作性を備えた業界1の計測技術と最新アプリケーション
 石原聡子¹
*1 株式会社堀場製作所
 国際粉体工業展（幕張メッセ）
 2008/10/29

顕微Raman分光法のセラミックスへの応用
 中田 靖¹
*1 株式会社堀場製作所
 第13回セラミックス関係分析技術者研究発表会（東京工業大学百年記念館）
 2008/11/6

機能性光化学材料の光学特性の評価
 井上 英¹
*1 株式会社堀場製作所
 分析交流会（財団法人材料科学技術振興財団）
 2008/11/11

エネルギー分散X線分析装置による分析・解析例について
 廣瀬 潤¹
*1 株式会社堀場製作所
 名古屋工業試験所セミナー（名古屋工業技術研究所）
 2008/11/13

新型X線顕微鏡の原理と法科学分野への応用
 坂東 篤¹
*1 株式会社堀場製作所
 兵庫県警分析技術交流会（兵庫県警本部科学捜査研究所）
 2008/11/14

ラマン分光の法科学分析における有用性と問題点/高速ラマンイメージングとファイバーステムの紹介
 中田 靖¹
*1 株式会社堀場製作所
 兵庫県警分析技術交流会（兵庫県警本部科学捜査研究所）
 2008/11/14

多変量解析を用いた介在物解析とGSRに関する自動粒子解析
 石川純代¹
*1 株式会社堀場製作所
 兵庫県警分析技術交流会（兵庫県警本部科学捜査研究所）
 2008/11/14

Behavior of the atomic and ionic lines for several elements in iron matrix for ICP-OES
 橋本文寿¹ / 高木郁恵¹ / 田中 悟¹ / 大道寺英弘¹ / 内原 博¹
*1 株式会社堀場製作所
 Asian Pacific Winter Conference 2008（つくば国際会議場）
 2008/11/18

300mmウェハ対応ラマン分光システムを用いたインライン歪計測技術
 中 庸行¹
*1 株式会社堀場製作所
 半導体計測・評価技術ネットワーク第3回ワークショップ（つくば国際会議場）
 2008/11/19

Analysis for EDX and WDX
 石川純代¹
*1 株式会社堀場製作所
 韓国NPAC主催電子顕微鏡講習会（韓国NPAC）
 2008/11/25

新型ポータブル多成分計のご紹介
 小松佑一朗¹
*1 株式会社堀場製作所
 計測展2008（大阪国際会議場）
 2008/11/26

ICP実践テクノロジーレビュー
 橋本文寿¹
*1 株式会社堀場製作所
 2008全科展分析試料前処理講習会（東京ビックサイト）
 2008/11/27

口頭発表

2008年7月～2009年6月

EDS自動粒子解析と多変量解析を用いたアルミニウム合金中析出物の分析 廣瀬 潤 ¹ *1 株式会社堀場製作所 東北大学金研ワークショップ (東北大学) 2008/12/1	ラマンスペクトルの解析方法 沼田朋子 ¹ *1 株式会社堀場製作所 九州大学分析基礎セミナー (九州大学) 2009/1/22
エッチングプロセス エンドポイントモニターの紹介 岸 宏行 ¹ *1 株式会社堀場製作所 SEMICON Japan 2008 (幕張メッセ) 2008/12/4	EDXを用いた分析アプローチ基本と応用 宮坂真太郎 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEMセミナー (松本市文化会館) 2009/1/22
レーザスキャン法を使った新開発ラマンイメージング機構について 中田 靖 ¹ *1 株式会社堀場製作所 東レリサーチセンター分析交流会 (東レリサーチセンター) 2008/12/5	レーザ回折/散乱法の原理・特徴と最新技術 伊串達夫 ¹ *1 株式会社堀場製作所 粒子径分布測定法セミナー (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009/1/23
WO3を用いた小型NO2ガスセンサの実用化研究 孟 志葱 ¹ /渋谷享司 ² /松濱 誠 ² /山岸 豊 ² /玉置 純 ¹ *1 立命館大学 *2 株式会社堀場製作所 第18回化学とマイクロ・ナノシステム研究会 (京都大学桂キャンパス船井哲良記念講堂) 2008/12/7	Open SESSAME Workshop 2009 第7回 組込みソフトウェアに関する教育・育成ワークショップ リーダー層のための「『教える』を考える ～指導できる、とは?～」 北村裕之 ¹ *1 株式会社堀場製作所 Open SESSAME Workshop 2009 (東実年金会館) 2009/1/23
環境に負荷を与える化学物質に応答する抗体の開発と応用*農業とかび毒を対象にして 三宅司郎 ¹ *1 株式会社堀場製作所 遺伝子実験センター若手シンポジウム (神戸大学瀧川記念学術交流会館) 2008/12/8	EDXを用いた分析アプローチ基本と応用 宮坂真太郎 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEMセミナー2009 (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2009/1/23
新型EDX検出器のアプリケーションへの応用 石川純代 ¹ *1 株式会社堀場製作所 第18回プロセス評価・分析技術セミナー (品川グランドセントラルタワー) 2008/12/9	ラマン散乱法による構造解析 中田 靖 ¹ *1 株式会社堀場製作所 アモルファス炭素系薄膜の科学 DLC標準化に向けた国内ワークショップ (オーガストインク茂地) 2009/1/26
炭素・硫黄/酸素・窒素分析計の測定原理と測定時のポイント 阪倉誠司 ¹ *1 株式会社堀場製作所 炭素・硫黄/酸素・窒素分析計インハウスセミナー (コベルコ科研 分析センター) 2008/12/9	HORIBA EDX/WDX 廣瀬 潤 ¹ *1 株式会社堀場製作所 Hitachi Electron Microscope Seminaer (Chiang Mai University) 2009/1/27
炭素・硫黄/酸素・窒素分析計の測定原理と測定時のポイント 内原 博 ¹ *1 株式会社堀場製作所 炭素・硫黄/酸素・窒素分析計インハウスセミナー (コベルコ科研 分析センター) 2008/12/10	EDX基礎講座 石川純代 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEM+EDX基礎講座 (株式会社日立ハイテクフィールドイング) 2009/1/27
新型SDD X線分析装置のご紹介 石川純代 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立ナノテクノフォーラム (千里ライフサイエンスセンター) 2008/12/17	EDXを用いた分析アプローチ基本と応用 宮坂真太郎 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEMセミナー2009 (財産法人海外職業訓練協会) 2009/2/5
粒子数計測システムによるスート排出挙動の測定 浅野一朗 ¹ /井上 香 ¹ /日下竹史 ¹ /木原信隆 ¹ *1 株式会社堀場製作所 自動車技術会No08-08シンポジウム (工学院大学) 2009/1/14	ラマン分光装置による生体測定へのアプリケーション 中田 靖 ¹ *1 株式会社堀場製作所 第6回医用分光学研究会 (味の素株式会社川崎工場) 2009/2/6

口頭発表

2008年7月～2009年6月

<p>X-ray imaging by using X-ray analytical microscope with mono-capillary</p> <p>坂東 篤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>JST Symposium on "Micro and Trace X-ray Analysis" (Media Center, Osaka City University) 2009/2/13</p>	<p>Capabilities of X-ray Fluorescence Microscope using a Mono-capillary</p> <p>坂東 篤¹/横田佳洋¹/大澤澄人¹/佐藤義道¹/駒谷慎太郎¹/Andrew Whitley²</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² HORIBA Jobin Yvon Inc.</p> <p>Pittcon 2009 (McCormick Place, Chicago IL) 2009/3/10</p>
<p>X線分析顕微鏡の特長とアプリケーション</p> <p>大石 誠¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>機器分析セミナー (北海道立工業試験所) 2009/2/18</p>	<p>Consideration of Pulse Processing on Specimen Preparation for SEM using Glow Discharge</p> <p>坂東 篤¹/岩崎俊典¹/Pro. George Thompson²</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² Manchester University</p> <p>Pittcon 2009 (McCormick Place, Chicago IL) 2009/3/11</p>
<p>EDXを用いた分析アプローチ基本と応用</p> <p>宮坂真太郎¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日立SEMセミナー (広島県情報プラザ) 2009/2/18</p>	<p>EDS自動粒子解析と多変量解析を用いたアルミ合金中の介在物の分析</p> <p>廣瀬 潤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>第98回分析技術研究会 (パナソニックリゾート大阪) 2009/3/12</p>
<p>EDXを用いた分析アプローチ基本と応用</p> <p>宮坂真太郎¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日立SEMセミナー (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2009/2/20</p>	<p>ダブルチャンバー方式電気加熱酸化装置を用いた誘導結合プラズマ原子発光分光法の高感度化</p> <p>大崎秀介¹/松本明弘¹/小畑俊嗣¹/大下裕司²/山本哲司²/橋本文寿³/内原 博³</p> <p>¹ 和歌山県工業技術センター ² 洛陽技研株式会社 ³ 株式会社堀場製作所</p> <p>分析技術研究会 (パナソニックリゾート大阪) 2009/3/12</p>
<p>ソフトウェア品質と標準化—設計の規範が品質にどのような影響を与えるか—</p> <p>北村裕之¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>SESSAME (高松工業高等専門学校) 2009/2/27</p>	<p>粒子径測定装置を使うために知っておきたいこと</p> <p>堺 一人¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日本粉体工業技術協会 (株式会社堀場製作所) 2009/3/16</p>
<p>FTIRとRaman</p> <p>沼田朋子¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>固体試料分析の基礎 (国際農林水産業研究センター) 2009/2/27</p>	<p>Particle Characterization with Digital Image processing using CAMSIZER - Introduction</p> <p>七山 太¹/篠崎陽子²</p> <p>¹ 産業技術総合研究所 ² 株式会社堀場製作所</p> <p>日本堆積学会 (京都大学防災研究所) 2009/3/27</p>
<p>欧州環境規制最新動向</p> <p>小山師真¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>JAMIMAセミナー (計測会館) 2009/3/3</p>	<p>SNOM プローブに担持した銀ナノ微粒子作成</p> <p>北濱康孝¹/伊藤民武²/青山淳一²/西方健太郎²/尾崎幸洋¹</p> <p>¹ 関西学院大学 ² 株式会社堀場製作所</p> <p>日本化学会年会 (日本大学) 2009/3/29</p>
<p>Pentraのご紹介</p> <p>谷口弘志¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>京都私立病院協会臨床検査部会運営委員会 (株式会社堀場製作所) 2009/3/5</p>	<p>走査型マルチプローブ原子間力顕微鏡の構築</p> <p>樋口誠司¹/倉持宏実²/新ヶ谷義隆²/中山知信²</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所 ² 物質・材料研究機構</p> <p>応用物理学会 (筑波大学) 2009/3/31</p>
<p>EDXを用いた分析アプローチ基本と応用</p> <p>石川純代¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日立SEMセミナー2009 (石川県地場産業振興センター) 2009/3/6</p>	<p>試料を測る</p> <p>宮坂真太郎¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>分析基礎セミナー (九州大学) 2009/4/16</p>
<p>New quantitative method for analyzing oxygen in the bulk and on the surface of silicon materials used in solar cells</p> <p>坂東 篤¹/内原 博¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>Pittcon 2009 (McCormick Place, Chicago IL) 2009/3/9</p>	<p>新型検出器のご提案と分析事例のご紹介</p> <p>廣瀬 潤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日立SEMパーク2009 (秋田ビューホテル) 2009/4/23</p>

口頭発表

2008年7月～2009年6月

<p>新型検出器のご提案と分析事例のご紹介</p> <p>廣瀬 潤¹</p> <p>*1 株式会社堀場製作所</p> <p>日立SEMパーク2009 (岩手県民情報交流センター)</p> <p style="text-align: right;">2009/4/24</p>	<p>電気加熱酸化-ICP発光分光分析法によるカドミウムの高精度定量</p> <p>松本明弘¹ / 大崎秀介¹ / 小畑俊嗣¹ / 大下裕司² / 山下哲司³ / 橋本文寿⁴ / 内原 博⁴</p> <p>*1 和歌山県工業技術センター *2 洛陽技研株式会社 *3 洛陽技研株式会社 *4 株式会社堀場製作所</p> <p>第70回分析化学討論会 (和歌山大学)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/17</p>
<p>X線分析装置などによる非破壊分析</p> <p>村松 哲¹ / 大石 誠¹ / 奥村 淳¹ / 中島功陽¹</p> <p>*1 株式会社堀場製作所</p> <p>第17回POCセミナー (株式会社堀場製作所 東京セールスオフィス)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/16</p>	<p>オフショア開発の成功と失敗の分かれ道</p> <p>戴 春莉¹ / 下野善弘² / 坂口幸雄³ / サティシュ・クマール⁴</p> <p>*1 松村株式会社 *2 株式会社堀場製作所 *3 財団法人海外職業訓練協会 *4 マイクロビット有限公司</p> <p>プロジェクトマネジメント・フォーラム2009 (京都テルサ)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/23</p>
<p>He-MIP-AES微粒子組成分析装置による単一微粒子の組成分析</p> <p>青山淳一¹ / 右近寿一郎¹ / 大道寺英弘¹ / 岡本幸雄²</p> <p>*1 株式会社堀場製作所 *2 東洋大学</p> <p>第70回分析化学討論会 (和歌山大学)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/16</p>	<p>X線分析顕微鏡の応用</p> <p>西川智子¹</p> <p>*1 株式会社堀場製作所</p> <p>第23回分析基礎セミナー (九州大学)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/28</p>
<p>He-MIPを用いた単一微粒子組成分析装置の開発</p> <p>右近寿一郎¹ / 青山淳一¹ / 大道寺英弘¹ / 岡本幸雄²</p> <p>*1 株式会社堀場製作所 *2 東洋大学</p> <p>第70回分析化学討論会 (和歌山大学)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/16</p>	<p>ET-WEST コミュニティーセッション SESSAME技術リーダセミナー</p> <p>北村裕之¹</p> <p>*1 株式会社堀場製作所</p> <p>Embedded Technology West 2009 / 組込み総合技術展 (インテックス大阪)</p> <p style="text-align: right;">2009/6/4</p>
<p>新開発小型高性能ラマン顕微鏡による3波長マッピング測定への応用</p> <p>中田 靖¹ / 沼田朋子¹ / 内原 博¹</p> <p>*1 株式会社堀場製作所</p> <p>第70回分析化学討論会 (和歌山大学)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/16</p>	<p>X線顕微鏡・顕微ラマン分析装置などによる非破壊分析</p> <p>村松 哲¹ / 石川純代¹ / 奥村 淳¹ / 中島功陽¹ / 二宮武史¹ / 石村 任¹</p> <p>*1 株式会社堀場製作所</p> <p>第18回POCセミナー (シスメックス株式会社テクノパーク)</p> <p style="text-align: right;">2009/6/27</p>
<p>ETV-ICP発光分析法による米中カドミウムの簡易定量</p> <p>橋本文寿¹ / 内原 博¹ / 松本明弘² / 小畑俊嗣² / 山下哲司³ / 大下裕司³</p> <p>*1 株式会社堀場製作所 *2 和歌山県工業技術センター *3 洛陽技研株式会社</p> <p>第70回分析化学討論会 (和歌山大学)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/16</p>	<p>環境対策における計測器の役割 (NDIR法における排ガス中低濃度SO₂測定のサンプリング技術の構築について)</p> <p>秋山重之¹</p> <p>*1 株式会社堀場製作所</p> <p>2009年中国環境科学学会学術年会及び武漢国際環境科学・技術会議 (中国湖北省武漢市)</p> <p style="text-align: right;">2009/6/27</p>
<p>ETV-ICP発光分析法による鉄の高感度分析法の開発</p> <p>大崎秀介¹ / 松本明弘¹ / 小畑俊嗣¹ / 大下裕司² / 山下哲司³ / 橋本文寿⁴ / 内原 博⁴</p> <p>*1 和歌山県工業技術センター *2 洛陽技研株式会社 *3 洛陽技研株式会社 *4 株式会社堀場製作所</p> <p>第70回分析化学討論会 (和歌山大学)</p> <p style="text-align: right;">2009/5/17</p>	

Readout HORIBA Technical Reports December 2009 No.35

発行日 2009年11月30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.horiba.com/jp/publications/readout/>

DTP・製版・印刷・製本 株式会社 写真化学

<Readout編集委員会>

委員長 石田 耕三
副委員長 臼井 誠次
企画委員 野村 聡 齊藤 啓子
編集局 馬場 健次 吉良 昭道 牛之浜 慶子

お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 法務・知的財産センター
Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648
e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA

Explore the future



この印刷物は、ESPAのゴールド基準に適合し、地球環境負荷低減に配慮した印刷方法にて作成されています。
ESPA：環境保潔印製推進協議会