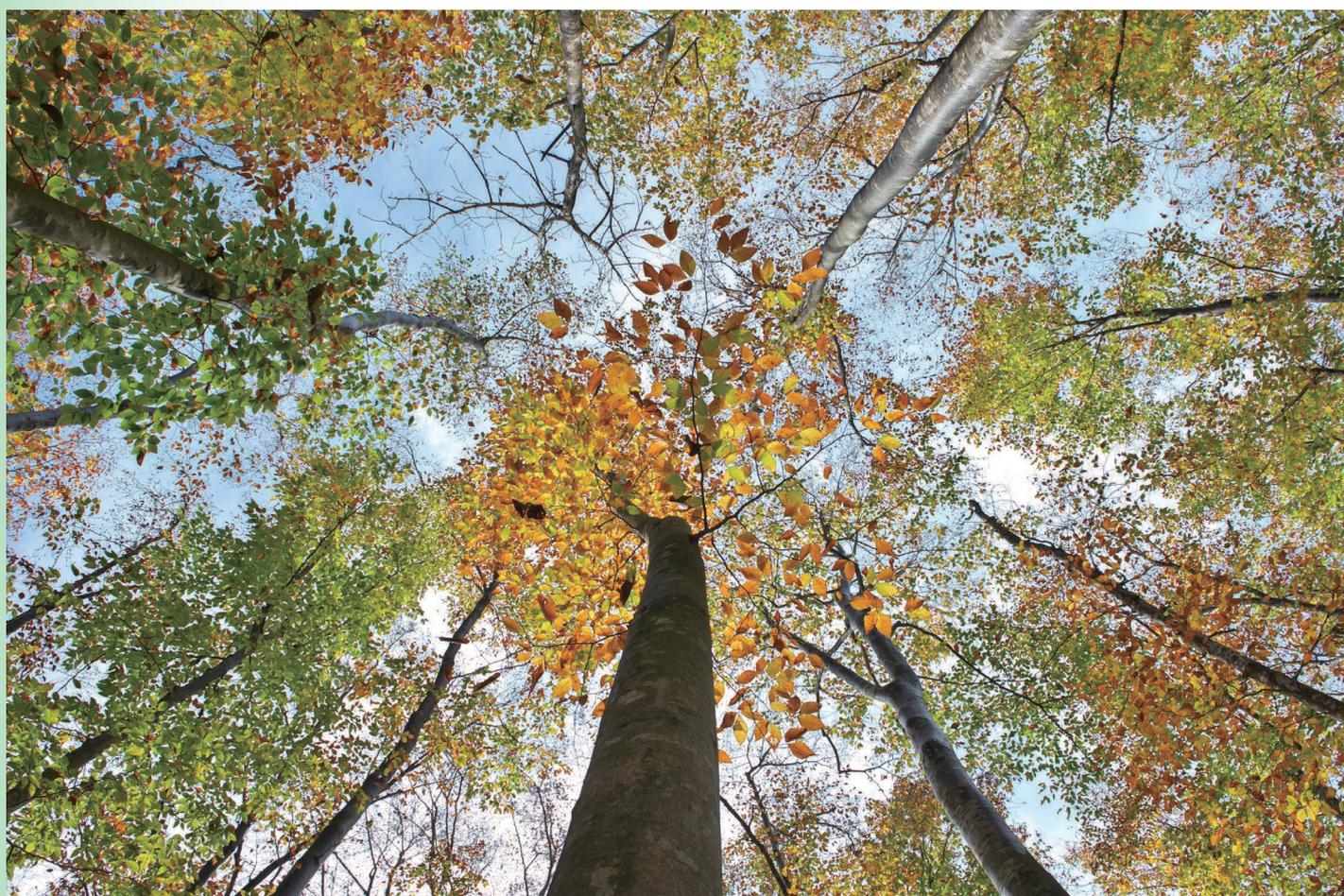


Readout

HORIBA Technical Reports

September 2013 No. **41**

特集 分析・計測のアプリケーション開発



HORIBA

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

今号は、前号と同じく分析・計測アプリケーション開発を特集します。今年発売を開始しました新製品の紹介を合わせて掲載いたします。コラム・トピックスでは長年にわたる pH 計測の基礎技術、特に pH 電極の開発と新たに粒子径計測の測定例の紹介を掲載いたしました。



■表紙写真

撮影：松井秀雄氏

(二科会写真部 会友)

秋未だ浅い頃に紅葉を求めて信州を訪れました。緑色の葉が多い中に一足早く色づいた葉の群れがあり、これから始まる錦秋の予感を与えてくれました。

■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 分析・計測のアプリケーション開発

巻頭言

- 4 コアテクノロジーとアプリケーション
足立 正之

総論

- 6 半導体デバイスの進歩とマスフローコントローラの最新動向
清水 哲夫
- 10 中国環境規制のトレンド
李 虎

特集論文 アプリケーション

- 19 蛍光分光装置 Aqualog と 3 次元蛍光法による水中の溶存有機物の評価
Adam M. GILMORE, 濱上 郁子
- 27 高周波グロー放電発光分析における最新のアプリケーション
平野 彰弘, 藤本 明良
- 34 バブリング方式における材料ガス濃度制御システム
南 雅和
- 39 超薄型 MFC の開発
安田 忠弘
- 44 間欠サンプリング式 CVS を用いた PHEV の高精度エミッション・燃費計測法
大槻 喜則
- 50 コンパクト水質計〈LAQUAtwin〉による土壌の簡易分析
—土壌中の交換性カルシウムイオンおよびカリウムイオンの測定—
桑本 恵子
- 55 pH 計と導電率計の点検と校正
中村 ちひろ

コラム

- 60 堀場製作所の基礎技術 2
pH 電極
大川 浩美, 西尾 友志

新製品紹介

- 67 回転式残留塩素計 HR-200RT RA-30
田中 耕平, 入江 和太
- 72 ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置 MESA-600 / 630
滝本 哲也
- 78 顕微ラマン分光法の最新応用と装置の進歩
中田 靖, Emmanuel FROIGNEUX
- 88 薬液濃度モニタ CS-100Z
斧田 拓也
- 92 レーザ回折／散乱式 粒子径分布測定装置 LA-960
梅沢 誠, 菅澤 央昌

コラム

- 97 光で「粉」の大きさをはかる技術
～なぜ粒子径を測定するのか? どこまで測定できるのか?～
田中 悟, 石原 聡子, 篠崎 陽子, 光成 京子, 大石 誠

トピックス

- 105 光測定を応用した液体計測機器
横山 一成, 有本 公彦, 黒田 峻, 高坂 亮太
- 112 第 2 回 HORIBA Group IP World Cup Gold Award 受賞案件の紹介
- 114 HORIBA World-Wide Network

HORIBA Readout features the application technology in analysis and measurement in HORIBA Group.



In early autumn, I visited mountainous Shinshu region, hoping to see autumn foliage. I was delighted to find some colored leaves here and there against the green, which made me imagine colorful autumn panorama soon to come.

Name of the book

This book is named "Readout" in the hope that "the products and technology we have created and developed will be read out and so become widely known".

Application technology in analysis and measurement

Review

- 6** Progress of Semiconductor Device and Latest Trend of Mass Flow Controller
Tetsuo SHIMIZU
- 10** The Trend of Environmental Regulations in China
Hu LI

Feature Article Application

- 19** Analysis of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in Water by EEMs with HORIBA Jobin Yvon Fluorescence Instrument called "Aqualog"
Adam M. GILMORE, Ikuko HAMAGAMI
- 27** Latest Application for rf-Glow-Discharge-Spectroscopy
Akihiro HIRANO, Akira FUJIMOTO
- 34** Vapor Concentration Control System for Bubbling Method
Masakazu MINAMI
- 39** Development to Ultra Thin MFC
Tadahiro YASUDA
- 44** Emissions and Fuel Economy Measurement System Using Intermittent Sampling CVS for PHEV
Yoshinori OTSUKI
- 50** Simplified Analysis for Soil Samples with Compact Water Quality Meter (LAQUAtwin)
—Measurement of exchangeable calcium ion and potassium ion in soil—
Keiko KUWAMOTO
- 55** Inspection and Calibration for pH or Conductivity Meters
Chihiro NAKAMURA

Product Introduction

- 67** Rotary Residual Chlorine Meter HR-200RT RA-30
Kohei TANAKA, Kazuhiro IRIE
- 72** Handheld X-ray Fluorescence Analyzer MESA-600/630
Tetsuya TAKIMOTO
- 78** New Application and Recent Improvement of Raman Spectroscopy
Yasushi NAKATA, Emmanuel FROIGNEUX
- 88** Chemical Concentration Monitor CS-100Z
Takuya ONODA
- 92** The LA-960 Laser Diffraction/Scattering Particle Size Distribution Analyzer
Makoto UMEZAWA, Hirotsuke SUGASAWA

-
- 114** HORIBA World-Wide Network

コアテクノロジーと アプリケーション



足立 正之

Masayuki ADACHI

株式会社 堀場製作所
シニアコーポレートオフィサー
開発本部長
博士(工学)

足立正之

本誌は1990年7月にそれまで弊社の念願であった技術誌として創刊されました。創刊時と現在の技術環境の差異を見るならば、大きくはデジタル技術の発展がそれを特徴づけています。今では日常生活に必要な電子メールや携帯電話も、爆発的な普及の前夜であった事を思い起こすと、世界中の経済圏における生活形態がこれらの技術進化から多大な影響を受けて来たと言えます。

分析の世界も例外ではありません。光や電子による物質との相互作用を利用し、微小な信号を増幅して物理量をReadoutする(読み取る)現在の多くの検出技術は、実は古くからコアテクノロジーとして検証されていたと言えます。このようなコアテクノロジーに対し、前処理としてのサンプルハンドリングや後処理としてのデータハンドリングは、アプリケーション技術としてユーザの手作業に頼っている部分が多く存在しました。

デジタル技術の発展は紛れもなくこれらのコア技術を異次元に導きました。サンプルハンドリングにおいては、アナログや人間の手作業では不可能であった超高速(超低速)の処理や精細なロボティクスが実現され、それまでは実現できなかった時間分解能や空間分解能による観測を可能とし、新しい情報を提供しています。

データハンドリングにおいては、手計算では天文学的な時間が必要な作業を一瞬に処理する事が、超高価な計算機を用いることなく実現されています。検出器から得られた信号を時間軸やスペクトル軸の大量な多次元情報としてデジタル信号処理や多変量解析する事により、それまでは埋もれて見えなかった重要な情報を手軽に掘り出す事が可能となっています。

このように、ユーザのマニュアル作業に依存していたアプリケーション作業が、デジタル技術の進化によって分析には欠かせないコアテクノロジーへとシフトし、分析装置内の必須要素としてシステム化されて来ました。同時に、研究・計測対象や業界・地域により異なる処理法やデータの解釈が、分析システムの多様化を加速してきました。

本誌の特集の歴史を振り返ると、まさに技術の進化と共に世界的に加速された多様性を、コアテクノロジーとアプリケーションの両面から追跡してきた歴史であります。この23年間でのべ40号が発行され、内外から投稿された計903件の記事を掲載し、お陰様で産業界や学界において広く認知いただく存在として成長してまいりました。

前号の巻頭言において、弊社代表取締役副社長石田耕三より編集委員長の交代をお知らせいたしました。本41号よりその任を拝命し、「プレミアムな技術の架け橋」となるべく努力する所存でございますので、引き続き読者の皆様や投稿いただく科学者・技術者の皆様にご支援を賜りますようお願い申し上げます。

半導体デバイスの進歩と マスフローコントローラの最新動向

Progress of Semiconductor Device and Latest Trend of Mass Flow Controller

清水 哲夫

Tetsuo SHIMIZU

はじめに

日本の半導体デバイス産業はかつての勢いがなくなってきており、各社は利益体質の再構築に努力している。しかし、世界的に見ると半導体デバイスは2000年から2012年までの12年間に生産高が約60%増加していると共に寡占化が進み、大手3社の投資額が全体の60%程度に達する勢いである。技術的にはさらなる微細化が進み、液浸ダブルパターニング露光、EUV露光、DSA技術などにより10 nmレベルへの微細化技術が研究されている。また欧州、米国を中心に450 mmウェハのコンソーシアムが結成され、大口径ウェハの実用化に向けた検討が開始されている。微細化、大口径化の流れに伴い、成膜、エッチングなどに使用する液、ガスの供給に対する要求もさらに厳しくなりつつある。本稿では半導体デバイスの微細化、大口径化に伴うマスフローコントローラ(MFC)の最新動向について紹介する。

通信仕様の経緯

1990年頃まではMFCと半導体製造装置はDC電圧によるアナログ信号により、制御信号、流量出力のやり取りが行われてきた。CVDやエッチング装置の場合、1台の装置に各々10台以上のMFCが搭載され、接続ケーブルの取り合いが煩雑になる一方、高周波などの影響によりノイズが発生し、制御が不安定になるなどの問題が発生していた。これらの背景から、ケーブルの簡素化、通信ノイズの低減などの目的でRS-485などのシリアル通信によるMFC制御のデジタル化が進行した。その後、更なる高速化、通信の安定化、通信仕様の統一などの目的で、Device-Net通信のSEMIスタンダード化が行われた結果、デジタルMFCの半導体製造装置への採用が加速した。450 mm装置では更なる高速化のため、Ether-CAT通信が検討されており、MFCをはじめ各種機器のEther-CAT化が検討されている。

MFCの多機能化, 高性能化

デジタル通信への移行に伴い、MFCの内部信号処理のデジタル化が進行した。MFCの内部信号処理のデジタル化により、以下の機能が新たに追加され多機能化、高性能化が行われた。

検量線の多項式曲線近似

アナログ処理の場合、流量信号は流量センサ出力の直線部分のみを使用しており、1次式による近似が行われていた。このためガス種による感度の調整は、1次式の傾きのみを変更することにより行われてきた。一方デジタル処理の場合は、多項式曲線近似を使用しており、ガス種による感度の調整は各係数を調整することにより行われるため、より高精度な直線化が可能になった。流量精度は調整ガスに対してアナログMFCの $\pm 1\% \text{F.S.}$ から $\pm 1\% \text{S.P.}$ へ高精度化が可能になった。また、流量センサ出力の直線部分を使用するため、流量センサのダイナミックレンジを従来の2倍程度に広げることが可能になった。この結果、流量レンジがベースモデルの25~100%の範囲で任意にフルスケールが変更可能なマルチレンジ対応、ならびにガス種がコンフィギュレーションソフトを用いて変更可能なマルチガス対応が可能になった。アナログMFCの場合、ガス種、フルスケール流量は一品一様で調整されるため、全て受注仕様に合わせて生産が行われていた。MFCの使用量の増大に伴い、客先での予備品の在庫が大きくなり、問題が顕在化していた。デジタルMFCのマルチレンジ、マルチガス化により、客先での仕様変更が可能になり、デバイスメーカーおよび装置メーカーでの在庫量が大幅に削減された。

デジタル補正

MFCは温度補正のほか、各種外乱要因の影響を低減するために各種の補正が行われている。これらの補正もアナログによる直線補正からデジタルによる多項式補正が可能になり、補正誤差を最小にすることが可能になっている。

デジタルPID調整

デジタルPID調整によりPID定数の最適化、自動化による応答のバラツキの低減が可能になった。また流量域、ガス種に応じてPID定数を連続的に変化させることにより、全流量域での高速応答を実現した。

新方式による流量計測

サーマルMFC

Figure 1にサーマルMFCの構造を示す。サーマル質量流量センサ、層流バイパス、制御バルブ、制御回路から構成されている。ガスはセンサとバイパスに分流され、分流された一部流量がセンサにより流量計測されている。このため流量誤差の要因としては流量センサのほか、流量域、外部要因などによるバイパスとセンサの分流比の変化が考えられる。

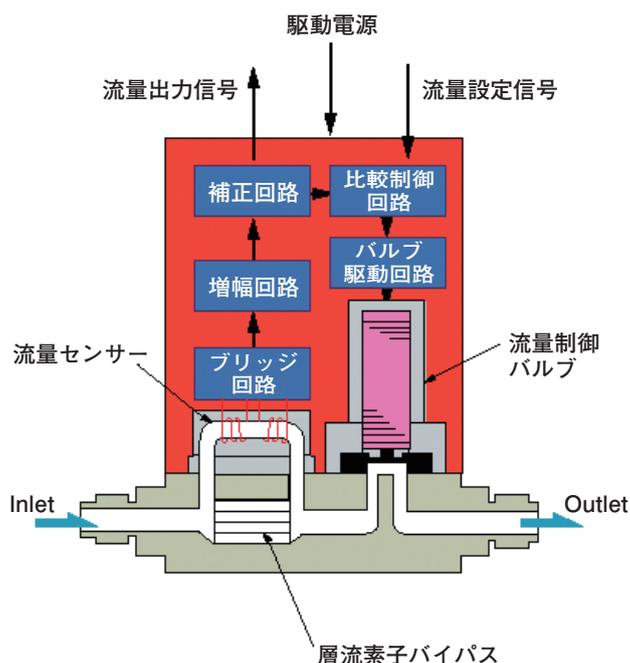


Figure 1 サーマルMFCの構造

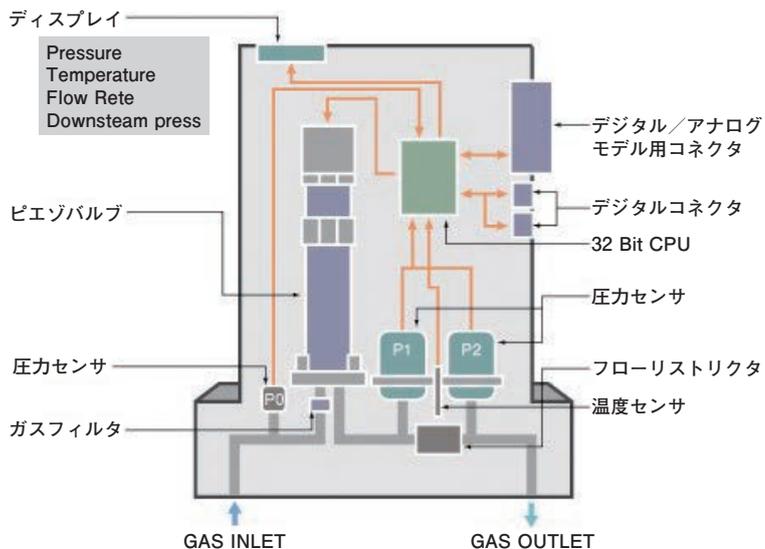


Figure 2 差圧式MFCの構造

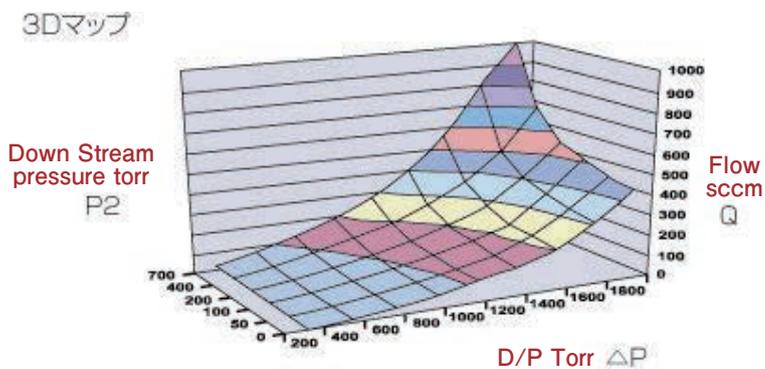


Figure 3 質量流量と1次側圧力, 2次側圧力との関係

圧力式MFC

Figure 2に差圧式MFCの構造を示す。差圧を作り出すリストリクタ, 前後の絶対圧力センサ, 制御バルブ, 制御回路から構成されている。ガスは全量がリストリクタに流れ, 差圧の発生に寄与する。リストリクタは同一形状の微細な層流素子である流量パスの集合体であり, 各流量パスの流れは完全な層流状態のため, 流量パスの数を変更することによりフルスケール流量の変更が可能である。また各流量パスの特性を一致させるようパスの設計が行われているため, プロセスガスに対する特性も最低限の流量パスで特性評価を行うことにより, パス数を変更した場合にも同一の特性を得ることができる。そのためプロセスガスに対しても±1%R.S.の流量精度保証が可能になった。

Figure 3に質量流量と1次側圧力, 2次側圧力との関係を示す。圧縮流体であるガスの場合, 質量流量は差圧と2次圧力に関係するため, 圧力から質量流量を計算する場合, 温度補正を含めた複雑な演算が必要になる。

また圧力センサも各種補正が行われている。このような複雑な演算処理を高速で処理することにより, 制御バルブへのフィードバック制御が可能

になる。差圧式MFCは高精度小型圧力センサ, 高精度リストリクタと共に, 高速演算処理を可能にする高性能のCPUにより始めて可能になった。

質量流量のトレーサビリティ体系

Figure 4に現在の日本における5 m³/h以下の気体小流量質量流量のトレーサビリティ体系を示す。1次標準の国家計量標準として高分解能天秤を用いた衡量法が採用されている。測定用容器に気体を流し込みその質量を直接高分解能天秤で測定する。2次標準はISO型トロイダルスロートベンチュリノズルの音速ノズルが採用され, 1次標準器で値付けされている。ワーキングスタンダードとしても音速ノズルが採用され, JCSS認定業者により2次標準を用いてワーキングスタンダードの値付けがされている。MFCメーカーはこのようなワーキングスタンダードを使用して各MFCの値付けを行っている。上記の日本の流量標準は欧州, 米国の流量標準との比較評価も実施されており, 大きな誤差のないことが確認されている。但し, 上記の体系が確保されているのは, 窒素, アルゴンなどの不活性ガスに限定されており, プロセスガスに対する値付けはMFCメーカーが不活性ガス用の流量標準を用いて, 独自に実施されている。

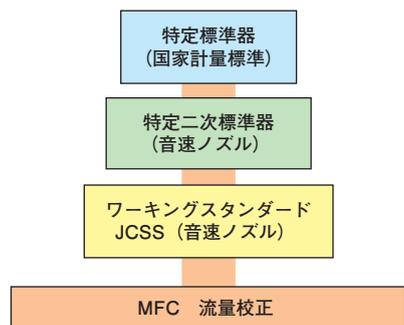


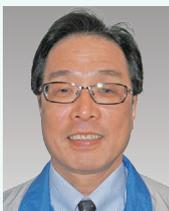
Figure 4 日本における5 m³/h以下の気体小流量質量流量のトレーサビリティ体系

プロセスガスの標準化

前述の通り、不活性ガスに対しては流量管理体系が構築されており、国家計量標準へのトレーサビリティの確保が可能である。しかし腐食性、毒性、反応性などを有する活性ガスに対しては、体系が整備されておらず、流量のメーカー間差があるのが現状である。そのため、装置上でMFCメーカーを変更するためには、その度毎に他の流量基準器または装置チャンバーを用いて流量の微調整が実施されていた。また場合によっては、調整範囲が許容範囲を超えることがあり、MFCメーカーでの特殊調整が行われることがあった。このような状況に対して、装置メーカー、デバイスメーカーからMFCメーカーに対してプロセスガスの標準化の整備を求める要求が強くなりつつなっている。これらの要求に対して2013年 SEMI スタンダード委員会で標準化の取組みが開始された。

おわりに

最近の半導体デバイスはMore Mooreで定義されているように、単なる微細化による高集積化だけでなく3次元実装、新材料などによる更なる高集積化が行われている。またMore Than Mooreで定義されているようにデジタル回路以外の受動素子、センサ、アクチュエータなどの集積化が行われ、機能面を含めた高集積化の取組みが行われている。これらに加え、先に述べた微細化、大口径化の取組みが活発に行われている。今後スマートフォン、タブレットPCなどの更なる進化、4Kテレビなどの高機能製品の普及のため、半導体デバイスの更なる高集積化、高機能化の取組みが行われており、MFCに対する要求もますます厳しくなることが考えられる。今後ともMFCの高性能化、高機能化、高信頼性によりこれらの要求にこたえていきたい。



清水 哲夫

Tetsuo SHIMIZU

株式会社 堀場エステック

開発本部

開発本部長

中国環境規制のトレンド

The Trend of Environmental Regulations in China

李 虎

Hu LI

中国は高度経済成長と共に環境汚染問題が顕在化し、環境対策が益々重要となってきている。中国環境保護第11次5ヵ年計画(2006～2010年)では、汚染物質の排出総量規制目標が設定され、期間内に目標は達成された。第12次5ヵ年計画(2011～2015年)では、さらに多くの環境規制が盛り込まれ、大気、水質、土壌、廃棄物など様々な分野で環境対策が取り組まれている。また、環境産業を長期的に発展させる国家戦略も作成された。本文では主に2011年以降の中国の新しい環境規制を説明する。今後、先進国において実績のある環境規制、環境保全技術・ノウハウが中国環境保護分野でも役に立つと考える。

Environmental pollutions are emerging along with the rapid economic growth of China, gradually environmental measures have also become stricter. The total mass control targets of pollutant emission regulations were achieved in Environmental Protection China 11th Five-Year Plan period from 2006 to 2010. Environmental regulations were made many in the 12th Five-Year Plan period from 2011 to 2015, and also environmental measures in various fields including ambient air, water, soil and solid waste. National strategy to evolve in the long term was created environmental industry. I will explain the new environmental regulations in China since 2011 mainly in the text. In near future, I think that many environmental regulations, environmental protection technology and know-how that have had a proven track record in developed countries, would be well used in the field of environmental protection in China.

はじめに

1978年から約10億の人口を抱え、30年間という短期間に一気に経済成長を遂げ、今日では「世界の工場」となった中国は、工業化、都市化と共に、様々な深刻な環境汚染問題に直面しており、その環境対策が世界から注目されている。中国環境保護5ヵ年計画は、最も重要な環境指針であり、環境保護分野で主な目標が設定された。この目標の実現に向けて、1970年代以降多くの国家環境基準が作成・改訂されてきた。環境基準の中で、具体的な環境規制値および汚染物質の排出規制値が規定されている。現在中国環境保護第12次5ヵ年計画が実施されている。これに関連する数多い環境規制のトレンドについて本稿で紹介する。特に中国大気汚染関連の主要な環境規制を詳しく述べる。

中国の環境状況および環境対策

中国の環境状況

中国は1978年からの改革開放の30数年間に、経済の高度成長を達成した。特に2002～2011年の10年間に、1人あたりのGDPは1,000米ドル強から5,432米ドルに、世界GDP第6位から第2位へ、3兆米ドル以上の外貨準備高を保有し世界第1位となり、年平均GDP成長率は10.7%と大きな成長を遂げた^[1]。

現在、中国の産業構造は重化学工業が主であり、主なエネルギー供給を石炭に依存する構造であり、経済成長に伴ってエネルギーや資源の消費量が拡大した。その結果、大気汚染、水質汚染、土壌汚染、生態系破壊など、様々なタイプの環境汚染が同時に進行した。経済成長に伴う社会現象として、急速な都市化、工業化、自動車の普及や地域間の経済格差が生まれた。中小都市や農村地域では環境保護意識が特に不足し、上下水道やゴミ処理施設などの社会インフラの不足などが顕在化した。環境保護対策を担う社会基盤に資金・技術・人材・規制・管理の不足も明らかである。急速に経済成長を遂げた中国には、先進国のように環境問題に取り組む十分な時間もなく、現在多くの地域において汚染物質の排出総量が自然浄化の能力を超えており、広範囲にわたる環境汚染問題が深刻化している。

近年の大気汚染状況はさらに深刻となっている。その一例として、2013年1月29日、中国全土の粒子状物質による大気汚染の面積は143万平方キロ(国土の14.9%)に達し、北京市、天津市、河北省、河南省、山東省、江蘇省、安徽省、湖北省、湖南省等の広い地域で高濃度のPM_{2.5}^{*1}が観測され、しかも高濃度な状態(日平均値 $<75 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$)が数日間継続した。同日、北京市ではPM_{2.5}の日平均値は $354 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であり、非常に高い値であった^[2]。今年1～3月の間、中国全土の74都市において、大気環境基準達成日数はわずか四半期の44.4%であり、主な汚染物質はPM_{2.5}、PM₁₀^{*2}であった^[3]。Figure 1に今年5月の北京市大気環境状況の一例を示す。

環境水の水質も多くの課題を抱えている。Figure 2に2012年中国全土の主要



大気状況：2011年

大気状況：2013年5月5日

Figure 1 北京市の大気状況(撮影：著者)

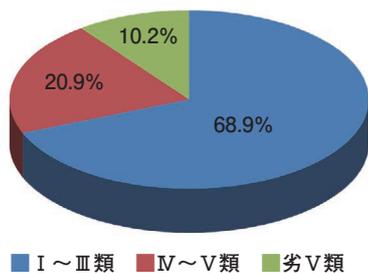


Figure 2 2012年中国主要10河川流域の水質状況^{*5[4]}

な河川流域、すなわち長江、黄河、珠江、淮河、遼河、海河、松花江、浙江・福建省河川、西南諸河川、内陸諸河川の主要10河川流域の水質状況を示す。上記河川の中の主な汚染要因は、COD^{*3}、BOD^{*4}である^[4]。地下水汚染について、華北平野の一部地域では、地下水中の重金属濃度(Pd, Cr, Cd, Hg, Asなど)が環境基準値を超過しており、加えて有機物質の汚染も深刻となっている^[5]。特に地下水が飲用水源として利用されている地域では、水を飲むことができない状況も発生している。この原因は、産業排水が未処理もしくは不十分な処理状態で環境に放出されたことが主な理由とされている。

*1: PM_{2.5}: 直径が2.5 μm以下の微小粒子状物質。

*2: PM₁₀: 直径が10 μm以下の粒子状物質。

*3: COD: Chemical Oxygen Demand, 化学的酸素要求量。

*4: BOD: Biochemical Oxygen Demand, 生物化学的酸素要求量。

*5: 中国『地表水環境質基準』による水域機能の分類:

I類 主に源流の水、国家自然保護区に適用する

II類 主に一級保護区の集中型生活飲用水水源、貴重な魚類保護区、魚類エビの産卵場などに適用する

III類 主に二級保護区の集中型生活飲用水の水源、一般の魚類保護区および水泳エリアに適用する

IV類 主に一般の工業用水エリアおよび人に直接触れない娯楽用水エリアに適用する

V類 主に農業用水エリアおよび一般の景観に必要な水域に適用する

劣V類 V類よりさらに汚染された水域

2010年までの中国の環境対策

1973年に中国初の環境基準『工業「三廢」^{*6}排出試行基準』が公開され、1979年に中国初の環境分野の法律『環境保護法』が制定された。これにより環境基準

の法的な位置づけが明確となった。環境保護は中国の基本国策であり、今までにも多くの環境対策が行われてきた。その中で、最も効果があがったのは、第11次5ヵ年計画(2006～2010年)期間であった。同計画の環境予算は、第10次5ヵ年計画に比べて70%の増額となっている。主要汚染物質COD、SO₂の排出総量規制目標は2005年排出総量の10%削減、GDPあたりのエネルギー消費量を約20%低減とする目標設定がされた。

この目標を達成するため、汚染防止設備の設置が積極的に推進された。国内の重点都市での大気中のSO₂平均濃度は2005年に対して26.3%も低減している^[6]。Table 1に、第11次5ヵ年計画の主な目標値とその対策、実績値を示す。中国全土に国家フェイズⅢ自動車排ガス基準が実施され、さらに2008年北京オリンピックや2010年上海万博を契機に、大都市は国家フェイズⅣ自動車排ガス基準を前倒しで運用した。

Table 1 中国環境保護第11次5ヵ年計画の主な目標値と対策、実績^[6]

削減対象	目標値 (2005年の排出量 に対して)	対策	実績 (2005年の排出量 に対して)
COD	10%削減	下水処理の普及 52% (2005年) →72% (2010年)	14.29%削減
SO ₂	10%削減	脱硫設備の普及 12% (2005年) →82.6% (2010年)	12.45%削減



Figure 3 中国重点都市大気状況発布システムのスタート(撮影: 著者)

大気環境モニタリングの結果を社会に周知させるため、2010年11月、中国環

環境保護省大臣周生賢氏と副大臣呉曉青氏は、重点都市の大気環境状況発佈システムを發動させた。このシステムはインターネットを通じて、リアルタイムに113重点都市の大気環境モニタリングデータ(600測定局によるSO₂, NO₂, PM₁₀ 3成分の1時間平均値)を公表している。Figure 3に同システム起動式典の様子を紹介する。さらに2013年1月1日より、この大気環境状況発佈システム中の74都市では、SO₂, NO₂, PM₁₀, O₃, CO, PM_{2.5}の6成分モニタリングデータの公表も開始された。

中国環境保護第11次5ヵ年計画の目標は達成したが、中国全土で多くの環境汚染問題が解決されておらず、環境状況は依然厳しい。

*6: 三廢: 排水, 排ガス, 廢棄物をさす。

中国環境規制の最新動向

中国環境保護第12次5ヵ年計画およびその関連計画の概要

2011年からの中国環境保護第12次5ヵ年計画の目標のポイントを以下に示す。

- 1) 主要汚染物質の排出総量の削減
- 2) 飲用水源の環境安全保障による水質の向上
- 3) 重金属汚染の抑制
- 4) POPs*7, 危険化学品, 危険廢棄物などの汚染防止
- 5) 市・町地域の環境インフラ設備の建設および維持管理技術の向上
- 6) 生態系環境の悪化傾向の改善
- 7) 原子力および放射線安全監督管理能力アップ, 原子力と放射線の取り扱い安全レベルの向上
- 8) 環境監視管理体制の強化

環境保護第12次5ヵ年計画には具体的に7つの数字目標が設定されている。

Table 2に汚染物質の排出総量規制および環境改善の目標値を示す。

中国環境保護第12次5ヵ年計画は第11次5ヵ年計画に比べると、達成義務のある数値目標が多く設定されている。上記目標を実現するために、環境規制値の設定・実施などを推進し、より一層環境対策に取り組む必要がある。この第12次5ヵ年計画は、生産効率の低い

Table 2 中国環境保護第12次5ヵ年計画の数字目標^[7]

分野	汚染物質	2010年	2015年	増減
汚染源 排出	COD排出総量(万トン)	2551.7	2347.6	-8%
	NH ₃ -N排出総量(万トン)	264.4	238.0	-10%
	SO ₂ 排出総量(万トン)	2267.8	2086.4	-8%
	NO _x 排出総量(万トン)	2273.6	2046.2	-10%
環境	地表水モニタリング局(国設局)に劣V類水質*5の比率(%)	17.7	<15	-2.7
	7流域国設局にⅢ類より良い水質の比率(%)	55	>60	5
	地区級以上都市に二級基準より良い空気質の比率(%)	72	≥80	8

Table 3 中国環境保護関係の主な計画

名称	所轄省庁
重点地域大気汚染防止第12次5ヵ年計画	環境保護省
重金属汚染防止第12次5ヵ年計画	環境保護省
重要流域水質汚染防止第12次5ヵ年計画	環境保護省 国家發展改革委員会 財政省 水利省
全国都市污水处理および再生利用施設建設第12次5ヵ年計画	國務院
全国都市生活ゴミ無害化処理施設建設第12次5ヵ年計画	國務院
核安全および放射線汚染防止第12次5ヵ年計画	環境保護省(国家核安全局) 国家發展改革委員会 財政省 国家エネルギー局 国防科学技術工業局

Table 4 環境産業に関連する主な第12次5ヵ年計画と所轄省庁

国家戦略的新興産業発展第12次5ヵ年計画	国務院
省エネ・環境産業発展第12次5ヵ年計画	国務院
環境サービス業発展第12次5ヵ年計画	環境保護省
環境設備発展第12次5ヵ年計画	工業と情報化省 財政省
中国都市給水施設改造および建設第12次5ヵ年計画	住宅と都市農村建設省 国家発展改革委員会

設備および工場の清算の実施、エネルギー消費総量削減やクリーンエネルギーの利用促進、都市自動車保有量の調整・抑制などの対策を重視している。汚染物質の排出総量目標の達成状況が、地域産業の発展の判断条件として義務化され、各地方自治体や製紙、染色、化学、電力、鉄鋼、セメントなどの重要業種に対して、各々での総量規制目標値の設定を強制するとともに、さらに自動車や船舶のNOx排出抑制も求めている。『中国環境保護第12次5ヵ年計画』以外に、『重点地域大気汚染防止第12次5ヵ年計画』等多くの環境保全関連の計画が公表された。Table 3に主な計画を示す。

具体的な事例として、『重点地域大気汚染防止第12次5ヵ年計画』を紹介する。北京・天津・河北省、長江デルタ、珠江デルタなど13重点地域の117都市で、大気中のPM₁₀、SO₂、NO₂、PM_{2.5}の年平均濃度をそれぞれ2010年に対して10%、10%、7%、5%低減させる目標が設定されており^[8]、地域的な大気環境の監視・管理を強化している。この計画は中国ではじめての大気汚染総合防止計画であり、大気汚染物質の排出総量規制から環境改善目標値を定めて大気環境の改善を計るものである。また、中国環境保護省や関係中央省庁も『国家戦略的新興産業発展第12次5ヵ年計画』など多くの5ヵ年計画を制定し、様々な側面から環境産業の発展の促進を支援している。Table 4に主な第12次5ヵ年計画を示す。

具体的な事例として、『重点地域大気汚染防止第12次5ヵ年計画』を紹介する。北京・天津・河北省、長江デルタ、珠江デルタなど13重点地域の117都市で、大気中のPM₁₀、SO₂、NO₂、PM_{2.5}の年平均濃度をそれぞれ2010年に対して10%、10%、7%、5%低減させる目標が設定されており^[8]、地域的な大気環境の監視・管理を強化している。この計画は中国ではじめての大気汚染総合防止計画であり、大気汚染物質の排出総量規制から環境改善目標値を定めて大気環境の改善を計るものである。また、中国環境保護省や関係中央省庁も『国家戦略的新興産業発展第12次5ヵ年計画』など多くの5ヵ年計画を制定し、様々な側面から環境産業の発展の促進を支援している。Table 4に主な第12次5ヵ年計画を示す。

*7: POPs: Persistent Organic Pollutants, 残留性有機汚染物質。

中国の環境規制にかかわる基準

中国では、一部の環境基準は環境規制の具体的な数値を設定している。2010年末までの30数年間に、中国において1,494件の環境基準が制定され、現在1,312件が実施され、中国環境基準体制は基本的に整備できている^[7]。この中で、環境モニタリングに関する標準の数が最も多く、53.7%を占めており、重要な項目とされている。中国の汚染物質排出の基準値は産業の業種によって異なるため、特定産業に対する基準の数は非常に多くなっている。また移動発

生源排出基準も多数制定された。これらの基準の分類と件数をTable 5に示す。

以上の環境基準・標準数が公開されたが、環境規制に直接かかわる基準は、主に環境の質に関する基準と汚染物質排出に関する基準である。代表的な基準をTable 6に示す。

*8: GB: Guo Jia Biao Zhun
(中国語の国家標準のアルファベット略称)

Table 5 実施中の中国環境基準^[7]

中国環境基準	件数
環境の質に関する基準	14
汚染物質排出に関する基準	138
環境モニタリングに関する標準	705
管理規定	437
基礎類標準	18
総計	1,312

Table 6 代表的な環境の質基準と汚染物質排出基準

基準の分類	基準名称	番号
環境の質基準	環境大気の水質基準	GB 3095-2012* ⁸
	地表水環境水質基準	GB 3838-2002
	地下水質基準	GB/T 14848-93
汚染物質排出基準	火力発電所における大気汚染物質排出基準	GB 13223-2011
	製鉄工業大気汚染物質排出基準	GB 28663-2012
	石炭化学工業汚染物質排出基準	GB 16171-2012
	レアアース工業汚染物質排出基準	GB 26451-2011
	汚水総合排出基準	GB 8978-1996
	都市污水処理場汚染物質排出基準	GB 18918-2002
	鉄鋼工業排水汚染物質排出基準	GB 13456-2012
	オートバイ排ガス汚染物質排出基準および計測方法	GB 14621-2011

中国環境基準は政府基準と地方自治体基準に分けられる。一部の地方自治体では、政府基準より厳しい地方自治体独自の環境規制を採用している。また、一部の地方自治体は政府基準の実施予定より前倒しで適用している。

2011年以降の中国環境基準

2011年に中国環境保護省をはじめ、中央省庁は73件の新規・改訂環境基準を制定し、2012年には68件の環境基準を制定した。これらは、中国環境保護第12次5ヵ年計画の目標と密接に関係している。

環境の基準

近年、大気環境の改善を重要目標として取り上げられている。数多くの大気環境や大気汚染物質の排出規制に関する環境基準が短期間に制定されている。環境基準として、2012年に『大気環境の質基準』(2016年1月1日から適用)が公表され、いままでの大気汚染物質の規制対象であるSO₂、NO₂、PM₁₀に加えてPM_{2.5}、O₃、COが新しく対象となった。現時点では、PM_{2.5}の2級基準規制値が目標となっている^[9]。Table 7にPM_{2.5}の規制値を示す。大気環境の評価方法として、『大気環境指数(AQI^{*9})の技術規則(試行)』HJ^{*10}633-2012が制定され、今までの大気環境評価の大気汚染指数API^{*11}(SO₂、NO₂、PM₁₀の3成分)から大気環境指数AQI(SO₂、NO₂、PM₁₀、PM_{2.5}、O₃、COの6成分)へ移行することになった^[10]。PM₁₀とPM_{2.5}の大気中の浮遊粒子状物質の標準計測方法として『大気環境PM₁₀とPM_{2.5}の重量法計測』が制定され、2012年に中国環境モニタリングセンターや地方自治体環境モニタリングセンターでのPM_{2.5}連続計測機器評価のために標準方法として利用されている。

*9: AQI: Air Quality Indexの略、大気の質指数。

*10: HJ: Huan Jing Bao Hu Biao Zhun(中国語の環境保護基準のアルファベット略称)

*11: API: Air Pollution Indexの略、空気汚染指数。

汚染物質排出規制

最近、特に大気汚染物質排出規制に関する基準の制定は、まず大気汚染物質のNO_xの総排出量が多い産業から進められた。火力発電は、NO_x排出の最も多い業界であり、2011年に『火力発電所における大気汚染物質排出基準』がいち早く制定された。適用範囲は蒸気発生量 65トン/時間以上の発電用ボイラーを対象にしている。既設の火力発電所や増設設備や新規発電所に対して、それぞれの排出規制値や実施スケジュールも設定された。例えば、NO_x排出規制に関しては

- 1)2012年1月1日以後、新設石炭火力発電ボイラーの排ガスNO_x規制値は100 mg/Nm³である。
- 2)2014年7月1日より、重点地域にあるすべての火力発電ボイラーの排ガスNO_x規制値は100 mg/Nm³であり、非重点地域で2003年末以前に運用開始のボイラーの規制値は200 mg/Nm³である。

Table 7 中国「大気環境の質基準」にPM_{2.5}規制値^[9]および日本の規制値

国家	年平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	日平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
中国	1級 <15 (2級 <35)	1級 <35 (2級 <75)
日本	<15	<35

3)2015年1月1日以後水銀およびその化合物排出規制値は0.03 mg/Nm³である^[11]。

改訂前の『火力発電所における大気汚染物質排出基準』においては、重点地域でSO₂排出規制値は200 mg/Nm³であった^[12]。石炭の硫黄含有量が低く、火力発電の脱硫装置における脱硫効率が95%以上であれば、大多数の石炭火力発電用ボイラーのSO₂排出量は規制値以下を達成できる。2006～2010年の期間に設備投資が小額ですむ石灰石-石膏湿式等の脱硫装置が多く設置された。2012年1月1日より『火力発電所における大気汚染物質排出基準』が実施され、重点地域でSO₂排出規制値が50 mg/Nm³と厳しくなった^[11]。発電用石炭を硫黄含有率の低い石炭にすぐに変更することは困難のため、より高効率な脱硫装置が必要となる。

新たな目標達成のために環境産業への要求も高まってきている。火力発電所では、現役の脱硫装置の改造や新設、脱硫装置出口での低濃度煙道排ガスSO₂やNO_x連続モニタリング機器の設備投資が予想される。もちろん地方自治体環境保護局は、煙道排ガスの連続モニタリングデータに対する監督検査のために、その検査方法および可搬型モニタリング機器に対する要求も高まっている。

主要産業の大気汚染物質の排出規制を強化するために、火力発電の環境規制が制定された後の、2012年に鉄鋼業界および石炭化学業界に対して8件の環境基準が制定された。例えば『製鉄工業大気汚染物質排出基準』や『石炭化学工業汚染物質排出基準』などの基準で、ダスト、SO₂、NO_x等の大気汚染物質の、既存の規制値より厳しくなっている。さらにセメント業界に対して、2012年11月に中国環境保護省は『セメント工業大気汚染物質排出基準』パブリックコメント案を公表した。今までのNO_x排出規制値は800 mg/Nm³であったが、今回は既存設備の排出規制値450 mg/Nm³、新設の場合は320 mg/Nm³としている^[13]。またダストやSO₂など汚染物質の排出規制も厳しくなっている。

固定発生源からの大気汚染物質排出削減を監視するために、計測技術に関する標準が欠かせない。2011年に『固定汚染源排ガスSO₂のNDIR法計測技術基準』(新規)を制定し、モニタリングデータの信頼性を高めるために、『環境計測の品質管理技術ガイドライン』(新規)も同年に制定された。移動発生源の大気汚染物質排出に対して、2011年に『オートバイ排ガス汚染物質排出基準および計測方法』(改訂)が制定された。2012年には『自動車汚染防止の強化によるPM_{2.5}抑制プロセスの推進に関する指導意見』などの政府公文書も公開され、新車や使用過程車の検査が全面的に強化された^[14]。中国の大都市におけるPM_{2.5}汚染の原因の一つとして、自動車燃料中の硫黄含有量が問題視されている。2011年に自動車燃料の品質に関する規制も強化され、今後中国の自動車燃料用の脱硫設備を導入することにより、燃料油の品質を改善することが期待されている。

今後の展望

世界銀行と中国國務院發展研究中心の報告書『2030年の中国』によると、2030年までに中国のGDPは米国を上回ると記述されている。また、中国は中所得国から高所得国(1人あたりGDP 1万6千米ドル)になるには、「環境に配慮した投資を開発の推進力とする「グリーン成長」への転換」が必要条件のひとつとなっている^[15]。2013年3月より中国では、習近平-李克強体制が発足し、環境保全を重要視する政策を打ち出している。最近の習近平国家主席は、環境悪化を防ぐためには経済成長が鈍化することを容認する考えを表明した^[16]。これからの10年間、習李体制は環境重視の政策を推進すると思われる。省エネルギー・環境保全産業を国家の戦略的新興産業として強化し、2011～2020年に年平均成長率を20%以上に維持するとの国家戦略が決められた。今後20年間の中国都市部の人口増加によって、都市地域の自然環境への負荷は増加し、各環境規制の整合や強化が益々重要となる。環境状況の改善に向けて、環境規制の施策が進められており、中国環境産業は、これからの20年間は安定成長が期待される産業である。最近の10年間、中国では4兆元前後(約60兆円)の環境保全対策費が費やされたが、環境改善の効果は満足できるものではなかった。その原因として環境保全事業の効率が高くなかったと指摘されている^[17]。今後中国の環境事業の効率が改善されるためには、中国は先進国の環境規制や環境保全技術の利用による成功体験を積極的に活用することが重要である。先進国での貴重な経験は世界の財産であり、中国や東アジアの環境保全、ひいては、世界環境への貢献に繋がると確信している。

参考文献

- [1] 温家宝, Speech in World Economic Forum, 人民NET(<http://www.022net.com>), 2012年9月11日
- [2] 中国環境保護省, 環境保護省通報1月30日の一部都市の空気質状況 全国大気汚染面積143万平方キロ, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), No.000014672/2013-00071, 2013年1月30日
- [3] 中国環境保護省, 環境保護省第一四半期74都市空気質状況の発表, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), No.000014672/2013-00225, 2013年4月19日
- [4] 中国環境保護省, p4., 2012年中国環境状況公報, 中国環境保護省, 2013年5月28日
- [5] 中国環境保護省, 国土資源省, 住宅と都市農村建設省, 水利省, p1., 華北平野の地下水汚染防止工作方案, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2013年3月
- [6] 中国環境保護省, 国家環境保護第12次5ヵ年計画, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2011年12月15日
- [7] 中国環境保護省, p7, 国家環境保護基準第12次5ヵ年計画, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2013年1月
- [8] 中国環境保護省, 重点地域大気汚染防止第12次5ヵ年計画, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2012年10月
- [9] 中国環境保護省, 国家品質監督検査検疫総局, 大気環境の質基準標準 GB 3095-2012, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2012年2月29日
- [10] 中国環境保護省, 大気環境指数(AQI)の技術規則(試行)HJ 633-2012, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2012年2月29日
- [11] 中国環境保護省, 国家品質監督検査検疫総局, 火力発電所における大気汚染物質排出基準 GB 13223-2011, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2011年7月29日
- [12] 中国環境保護省, 国家品質監督検査検疫総局, 火力発電所における大気汚染物質排出基準 GB 13223-2003, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2003年12月30日
- [13] 中国環境保護省, 国家品質監督検査検疫総局, p3.,セメント工業の大気汚染物質排出基準(パブリックコメント案), 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2012年11月6日
- [14] 中国環境保護省, 自動車汚染防止の強化によるPM2.5抑制プロセスの推進に関する指導意見, 中国環境保護省Website(www.zhb.gov.cn), 2012年12月12日
- [15] 世界銀行と中国国務院発展研究センター共同チーム, p239-293, 2030年の中国: 現代的, ハーモニー, イノベーション力ある社会の建設, 中国財政経済出版社, 2012年8月
- [16] Nerys Avery, p32., 成長のため環境犠牲にせず 習主席 民間投資を促進, Bloomberg GLOBAL FINANCE, 2013年5月28日
- [17] 北京晨報社, “10年間に4兆元 なぜ青空甘水に代えない?”, 北京晨報, 2013年3月8日



李虎

Hu LI

株式会社 堀場製作所

開発本部 開発企画センター

産業活性化推進室 マネジャー

博士 (工学)

蛍光分光装置Aqualogと3次元蛍光法による 水中の溶存有機物の評価

Analysis of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in Water by EEMs with
HORIBA Jobin Yvon Fluorescence Instrument called "Aqualog"

Adam M. GILMORE

濱上 郁子

Ikuko HAMAGAMI

良質な水資源の確保は、人類の豊かな生活を持続的に支える上で不可欠であり、水質の保全・改善はグローバルな環境課題となっている。水中における様々な生物地球化学的過程に影響をおよぼす溶存有機物(DOM)の水環境中の働きや、起源、動態を正しく理解するためには、その質や量を明らかにする必要がある。DOMに含まれる成分のうち、紫外可視領域の光を吸収する成分は、蛍光性溶存有機物Chromophoric DOM (CDOM)と呼ばれている。有機物または人工化合物から由来するCDOMの光学的特性を用いた簡易分析手法として3次元蛍光分析がある。本稿では、CDOMを評価するため、HORIBA Jobin Yvon社が新製品として発売した3次元蛍光測定装置「Aqualog (アクアログ)」とそのデータ解析について紹介する。まず、CDOMの3次元蛍光スペクトルと同時に紫外可視吸収スペクトルも測定できるAqualogのハードウェアの特徴について説明する。さらに3次元蛍光スペクトル測定における装置間のデータ比較を可能とするため、分光器、検出器、光路特性等の分析装置に特有なパラメータでの補正や、高濃度の吸収成分による蛍光の再吸収(インナーフィルター効果)の補正について説明する。蛍光分析を用いた水質評価手法がより一般的に認知され、3次元蛍光法(Excitation Emission Matrix; EEM)による分析が、将来水質の国際標準評価法として認められることを希望する。

Water quality is one of the most significant global environmental concerns, making it one of the most important areas of research for HORIBA's fluorescence instruments. This article describes how our Fluorolog and FluoroMax spectrofluorometers and FluorEssence analysis software facilitate sensitive identification and quantification of natural and man-made sources of colored dissolved organic matter (CDOM) components important to water quality. The article focuses on the method of Excitation-Emission Matrix (EEM) which simultaneously measures the excitation (absorbance) and emission spectra for all fluorescent components in a water sample. The article emphasizes the most important aspect of the EEM method, which is the accurate correction of both the instrument's spectral response and the influence of the light-absorbance properties of the sample as required for component identification and quantification. The future of water-quality fluorescence analysis is discussed in light of recognized potential applications and recent efforts to institute international standards for EEM methodology.

はじめに

近年、海洋、河川、湖沼で環境水中の溶存有機炭素 Dissolved Organic Carbon(DOC)濃度が増加する傾向が認められ、気温の上昇に伴う泥炭分解速度、水性生物活性、溶存有機物(DOM)の溶解度の増加、さらには年降水量の変化や気候変化が影響しているのではないかと考えられている。

有機物または人工化合物から由来する水中の溶存有機物(CDOM)の光学的特性を用いた簡易な分析手法として、3次元蛍光分析(EEM)を用いた手法が用いられている^[1]。紫外可視域吸収スペクトルと異なり、蛍光スペクトルはいくつかの発光ピークを示すため、DOMの起源や組成、続成作用に関する情報をより多く得ることができる利点がある。また蛍光スペクトルを測定する用途に特化した、この蛍光分光装置は比較的安価で、誰もが簡単に使えて、かつ他の分析装置のような煩雑な前処理等を必要としない(濾過程度の簡便な前処理のみを行えばよい)という利点もある。

蛍光性を有する自然成分としては、植物由来のフミン酸やフルボ酸、動物由来のタンパク質や芳香族アミノ酸成分があり、さらに人工化合物としては、石油系成分、化学肥料、農薬、除草剤、薬品成分、さらに最近では毒性が懸念されるナノマテリアル等がある。

これまでの代表的な河川および湖沼の水質評価の指標として、溶存酸素(DO)、全有機炭素(TOC)、吸光度、透明度、酸素要求量(河川の汚濁指標として生物化学的酸素要求量Biochemical Oxygen Demand(BOD)、海域や湖沼の汚濁指標として化学的酸素要求量Chemical Oxygen Demand(COD)等が使用されている。CDOMも最近、水質評価の指標の一つとして注目されている。CDOMは直接的に酸素要求量に関連する水質評価の指標とされるが、環境水中ではCDOMが紫外光の暴露により光分解がおこり酸素が消費されるからである。

水中のCDOMの含有量を調べる光学的な手法には、紫外可視吸収スペクトルの測定と蛍光特性を調べる3次元蛍光スペクトル測定がある^[1, 2, 15]。紫外可視吸収スペクトルは、CDOMが様々な成分の混合物であり、またCDOMの主要な構成要素である腐植成分は電子伝達系が発達しているため、通常特定なピークを示さず、短波長になる

に従って指数関数的に単調に増加する。したがって、Y軸を対数表記した場合には切片と傾きをもって特徴づけられず一次関数になる。一方、3次元蛍光スペクトルは、紫外可視吸収スペクトルとは異なり、検出されるピーク位置の違いやスペクトル形状の特徴的な違い等から、腐植物質をはじめとした有機物や人工化合物に関する情報をより多く得ることができるというメリットがある。しかしこの分析においても、様々な成分からの発光ピークが重なりあって表示されていることが多く、単純にピークをピックアップするだけではEEMの情報を十分に活用するには難しい。PLS(Partial Least Squares)、PCA(Principal Component Analysis)、PARAFAC(Parallel Factor Analysis)は、多変量解析法として知られているが、特にPARAFACはCDOMの重なりあった蛍光ピークを同じ挙動を示す成分ピークに分離することができる手法として採用されている。PARAFACは各成分スペクトルを個々に分離し、それぞれのスペクトルに現れたピーク位置を正確にとらえ、その成分スペクトルのピーク位置を正確に表示できるため、その後の定量的な解析につなげることができる。このことから最近ではPARAFACモデルを用いた多変量解析をEEM法によるCDOM分析に用いるケースが増えてきている^[1-6]。

PARAFACモデルを使うEEM法によるCDOM分析における課題は、いかにして高精度なスペクトルを再現性よく得られるかということにある^[1, 2, 6, 7, 9]。このためには以下のような補正を行うことが必須となる。

1. 励起波長の変化に伴う励起光出力の変化を打ち消すために、3次元蛍光スペクトルは各波長における蛍光と励起光の強度比によりあらわす。
2. 装置間のデータ比較を可能するために分光器、検出器、光路特性等、装置に特有なパラメータを補正する。
3. CDOMによる蛍光の再吸収 インターフィルター効果 Inner filter effect(IFE)を補正する^[10-13]。

サンプルによる励起光の吸収が生じ(第1インナーフィルター効果)、さらにCDOM成分の吸収帯と蛍光帯の領域がオーバーラップしている場合にはサンプルから発光した蛍光の再吸収が生じる(第2インナーフィルター効果)。実際の蛍光強度は、インナーフィルター効果により、理論値よりも低くなるため、これを補正することはスペクトル解析において重要である。CDOM分析において、成分同

定はあくまでも研究者らが作成したスペクトルのライブラリーに基づいて行う。実験室間でデータの比較を行うためには、同定のためのトレーサブルで再現性の高いスペクトルが必要となるが、CDOMの3次元蛍光データを測定した装置や測定条件は論文ごとに異なる点が危惧される^[8]。

CDOMの光学的特性を用いた 3次元蛍光測定装置「Aqualog」

高感度を有するAqualog(アクアログ)は、水中のCDOMのEEM分析用に開発改良された蛍光測定装置である。Aqualogは、CCD検出器を搭載しているため、PMT検出器を搭載した従来の蛍光分光光度計よりも高速で3次元蛍光スペクトルデータを取得することができる。Aqualogは、スペクトルの精度をあげるために色収差のないミラーを使った光学系と、低速光タイプのダブル分光器を励起側に採用した。スペクトル補正用蛍光標準物質にはNational Institute of Standards(NIST)製の固形試料を使用している。紫外光を吸収するCDOMを励起できるように紫外域が強化されたランプ光源を搭載した。Aqualogの装置構成図をFigure 1に示す。

キセノンランプ光源(1)の後段には励起用ダブル分光器(2)が搭載され純度の高い励起光がサンプル室に誘導される。紫外光の吸収によりCDOMが分解されることを防ぐため、励起光は、エネルギーの低い可視域から、よりエネルギーの高い紫外域へ波長をスキャンさせる。励起光はサンプル室(3)の前段に配置されたリファレンス検出器(4a)によって、その強度がモニターされる。サンプル室後

段(励起光に対して90度方向)には蛍光測定用にCCDアレイ検出器と一体になったスペクトログラフ(4c)を配置することでEEM分析のデータ取得のスピードを大幅にアップした。CDOMの研究においては多数サンプルのEEM分析データを測定することが求められるため測定スピードは重要な装置特性である。装置の制御系は装置ベース部に配置されている(5)。さらに、サンプル室の後段(励起光に進行方向に配置)にはサンプルの透過光を測定するために固体素子検出器(4b)が搭載され、これにより試料の紫外可視吸収スペクトルと3次元蛍光スペクトルの測定を同時に行うことができる。得られた紫外可視吸収スペクトルを用いることで3次元蛍光スペクトルデータにおけるインナーフィルター効果の影響をソフトウェア上で簡単に補正することができる。Aqualogは、卓上型の小型分析システムにしたことで研究室に導入しやすい価格とサイズを実現しており、また船上等での分析にも使える堅牢性や可搬性も兼ね備えた装置となっている。

CDOMの吸収スペクトル分析と 3次元蛍光(EEM)分析について

CDOMに対する3次元蛍光測定(Figure 2A)では、セルにいた水サンプルを240-500 nmの励起波長で励起しながら250-600 nmの蛍光スペクトルを連続的に計測する。励起側および蛍光側の分光器のスリット幅はバンドパス5 nmに固定されている。励起光は励起源の波長に依存した強度を有するため、蛍光検出器(S)で検出する蛍光シグナルは、各励起波長ごとにリファレンス検出器(R)でモニターした励起源の強度で割り算しなくてはならない。加えてリファレンス検出器(R)と蛍光検出器(S)のシグナルは、

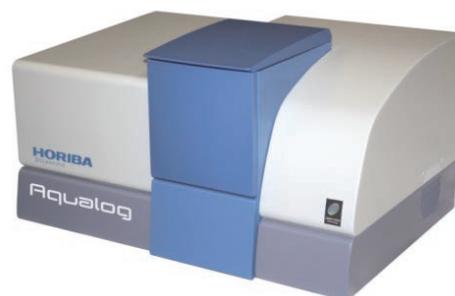
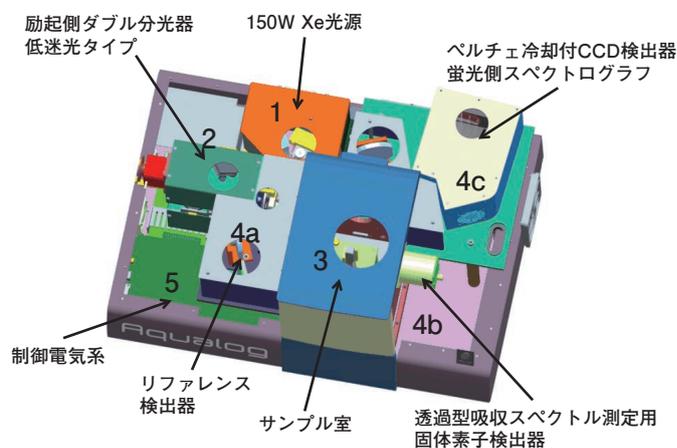


Figure 1 CDOMのEEM分析のための卓上型蛍光測定装置「Aqualog」の装置構成図

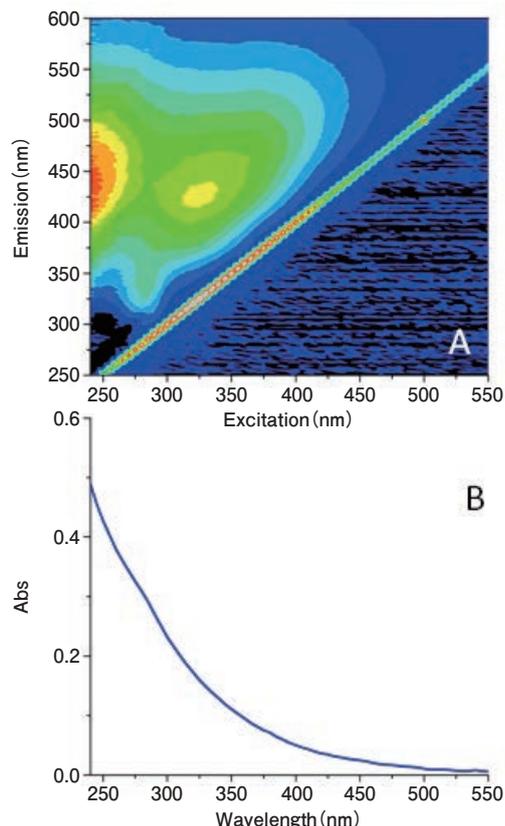


Figure 2 An excitation-emission map of the Pony Lake Fulvic Acid standard sample from the International Humic Substance Society (A). Panel B shows the absorbance spectrum of the sample shown in (A) measured under the same bandpass and integration time conditions

装置ごとのスペクトル感度に対する補正が必要である。ここで言うスペクトル感度の補正とは、リファレンス検出器(R)のシグナルから暗電流を引き算したものに励起補正スペクトル用の補正ファクター(Xcorrect)を掛け算すること、同様に蛍光検出器(S)のシグナルから暗電流を引き算したものに蛍光補正スペクトル補正ファクター(Mcorrect)を掛け算することである。結果としてAqualogでは最終的にEEMシグナルは Sc/Rc としてソフトウェア上に取得される。ここで $Sc = (S - \text{dark}) \times M\text{correct}$, $Rc = (R - \text{dark}) \times X\text{correct}$ を示す。

3次元蛍光データ測定と同時に、CDOMの紫外可視吸収スペクトルは固体素子検出器(A)によって測定され、 $I = Ac/Rc$ としてソフトウェア上に取得される。ここで $Ac = (A - \text{dark})$, $Rc = (R - \text{dark}) \times X\text{correct}$ を示す。サンプルの吸収スペクトルを測定するために $I_0 = \text{blank} / \text{リファレンスサンプルの}(Ac/Rc)$ を測定して $Abs = \text{Log}(I_0 / I)$ として計算する。慣例的に標準サンプルやブランクとして、通常は超純粋($\geq 18.2 \text{ M}\Omega$, 全炭素量TOC < 2 ppb)が用いられる。ブランクはスペクトル分析において3次元蛍光データを補正する際や処理する際に必要となる。

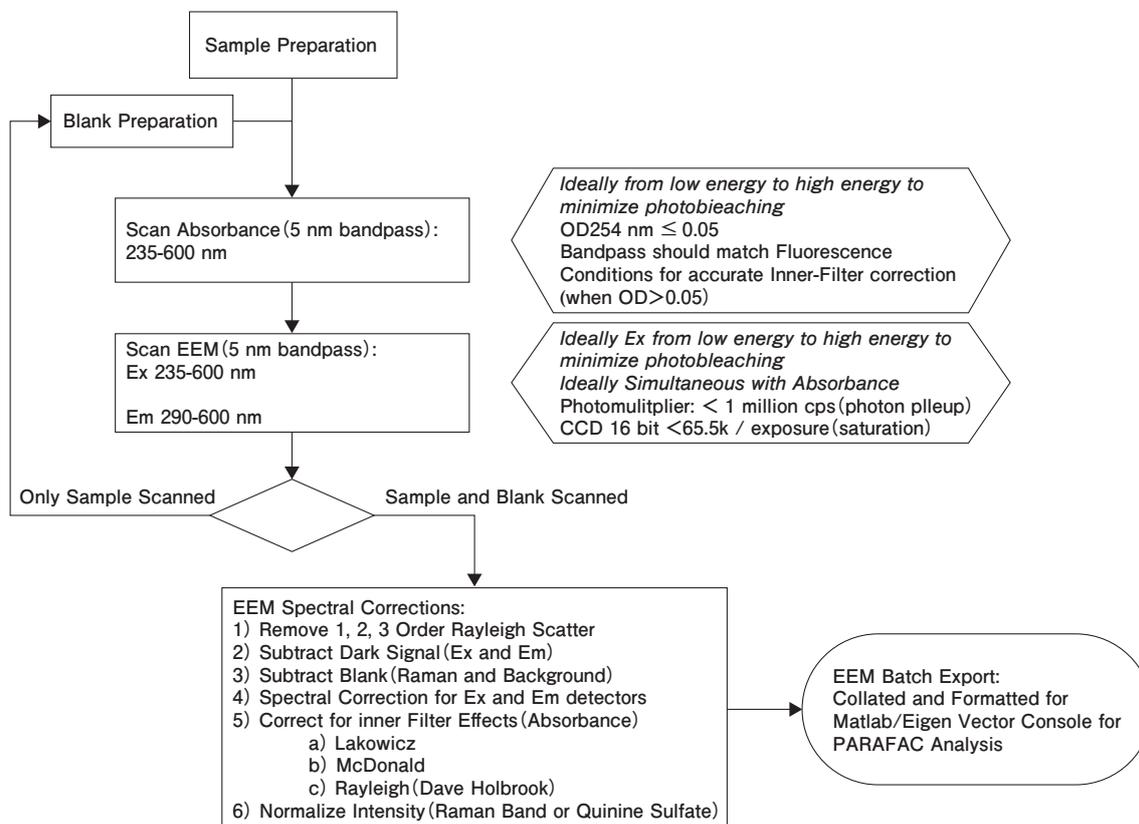


Figure 3 Flow chart for instrumental, spectral and Inner-Filter Effect correction for EEMs of CDOM

3次元蛍光(EEM)データの補正プロセスと Aqualogソフトウェア

PARAFACモデルを用いた3次元蛍光分析における課題は、高精度なスペクトルが再現性良く得られるかということにある。このため以下のようなスペクトル補正を行うことが必須となる。(Figure 3)

1. 励起波長の変化に伴う励起光出力の変化を打ち消すために、3次元蛍光データは各波長における蛍光と励起光の強度比によりあらわす。
2. 装置間の比較を可能するために、モノクロメータや光路特性等、装置に特有なパラメータを補正する。
3. DOMによる励起光の吸収と蛍光の再吸収 IFEs : Inner filter effects (インナーフィルター効果)を補正する。

Figure 4Aは超純水(ブランクとして)のEEMマップを示す。ここには励起光の1次光および2次光のレイリー散乱によるラインが読み取れる。これは分光器のグレーティング反応によるものである。またFigure 4Aには水のラマン光散乱によるラインも読み取れる。水のラマン光散乱はレイリー散乱に対して常に $3,328\text{cm}^{-1}$ エネルギーシフトした波長に現れる。CDOM成分のライブラリーは人為的なレイリー散乱や水のラマン光散乱のスペクトルは取り除かれたスペクトルとなっている。このためEEMデータはこのような不要な散乱光ピークを取り除いておく必要がある。Figure 4BはCDOMサンプルから得られた未補正のEEM生データを示す。これは国際腐植物学会(IHSS)より取り寄せたポニー湖(Pony Lake)のフルボ酸(PLFA)の標準試料の分画である。ここではCDOM成分と一緒にレイリー光散乱や水のラマン光散乱のラインも等高線マップ上に表示されている。Aqualogのソフトウェアを用いればこのようなレイリー散乱光を簡単に削除することができる。Figure 4CはFigure 4Bの未補正のEEM生データからFigure 4Aのブランクを差し引いた結果を示している。さらにFigure 4DはFigure 4Cのデータからさらに1次光、2次光のレイリー散乱を消し込んだアルゴリズムの結果を示す。硫酸キニーネ(QSU)の蛍光スペクトルデータを元にしてCDOMのEEMデータをノーマライズする^[1, 6, 12]。AqualogのソフトウェアのEEMプロセッシングを使えば水のラマン光と硫酸キニーネ(QSU)によるノーマライゼーションに簡単に対応することができる。

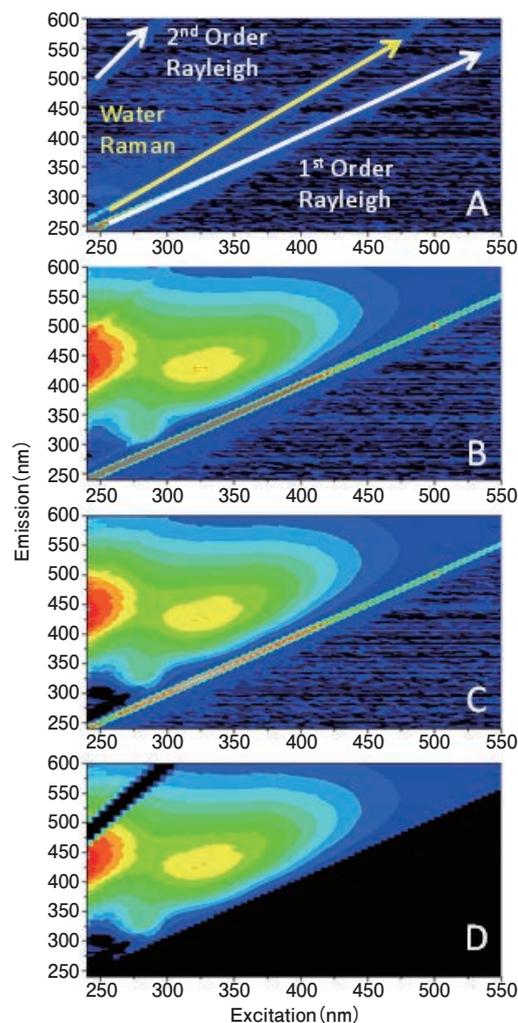


Figure 4 The fundamental instrument correction operations for processing an excitation emission map including blank subtraction and Rayleigh line nullification.

レイリー散乱や水ラマン光散乱の補正に加えて、サンプルとブランクから同時に測定した紫外可視吸収スペクトルを使ってインナーフィルター効果によるEEM分析データの補正を行う。Aqualogのインナーフィルター効果のアルゴリズムを使って一次および二次のインナーフィルター効果を補正するためには励起スペクトルと蛍光スペクトルの両方がオーバーラップする領域の吸収スペクトルを測定することが必要となる。標準的な1cm光路長のセルで測定する場合、CDOMによる蛍光の再吸収インナーフィルター効果(IFE)を以下の式により補正する^[11]。

$$F_{\text{ideal}} = F_{\text{obs}} 10^{\frac{(\text{Abs}_{\text{ex}} + \text{Abs}_{\text{em}})}{2}}$$

ここで、 F_{ideal} はIFEがない理想的な(補正後の)蛍光強度、 F_{obs} は測定した蛍光強度、 Abs_{ex} と Abs_{em} は励起波長における試料の吸光度、 Abs_{em} は蛍光波長における試料の吸

光度を示す。装置間の比較を可能するために、分光器や検出器、光路特性等、装置に特有なパラメータを補正する。文献に書かれているアルゴリズムでは、光学上幾何学的なパラメータとしてセルの光路長、ビーム幅やスリット幅、励起光および蛍光ビーム光路に関連するセル配置

や取換え等の装置固有のパラメータ等も説明される^[10-13]。

Figure 5Aと5Bは、254 nmのAbs=0.8の高濃度PLFAサンプルのEEMデータを示し、Figure 5Cと5Dは、254 nmのAbs=0.2の低濃度PLFAサンプルのEEMデータを示す。

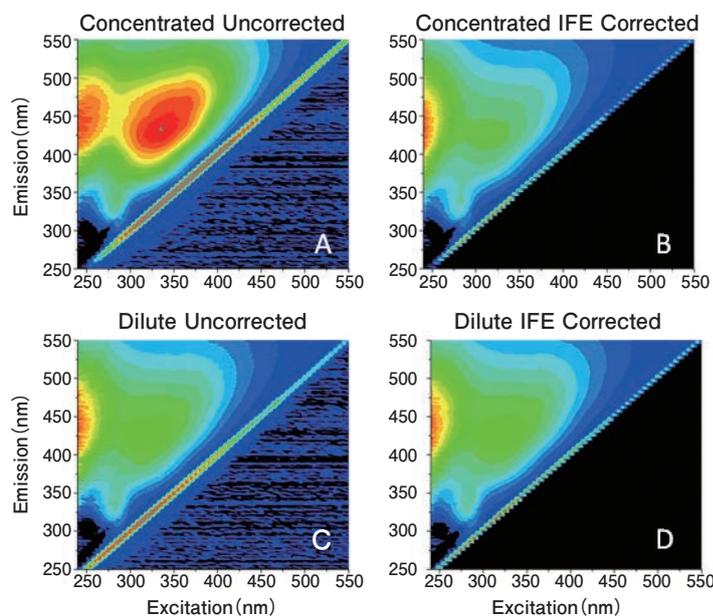


Figure 5 A comparison of the influence of the inner-filter correction algorithm on excitation-emission maps of concentrated(top row)and dilute(bottom row)samples of the Pony Lake Fulvic Acid standard sample.

通常、光路長1 m、DOC濃度1 mg/Lあたりの254 nmにおける吸光度が用いられ、これはSUVA (もしくはSUVA₂₅₄: Specific UV Absorption)と呼ばれる。254 nmでの吸光度はCDOM濃度を評価するための業界スタンダードとなっている^[8, 15]。左側の上下のデータ(Figure 5Aと5C)は共に未補正のEEM生データ(F_{obs})であり、右側の上下のデータ(Figure 5Bと5D)は共に補正済みのEEMデータ(F_{ideal})である。Figure 5Aに示した未補正の高濃度PLFAサンプルのEEMデータでは励起波長(横軸)300 nm以上に(300 nm以下に比べて)顕著な発光ピークが表れている。このサンプルでは300 nm以下の紫外領域でインナーフィルター効果の影響が強いことがわかる。この波長領域では励起スペクトルと蛍光スペクトルがオーバーラップしている。高濃度PLFAサンプルのEEMデータにIFE補正を行ったものでは(Figure 5B)、低濃度PLFAサンプルのEEMデータをほぼ同じようなパターンを示す。低濃度PLFAサンプルでは、Figure 5C(IFE未補正)とFigure 5D(IFE補正済)のデータを見比べてみるとわかるように、蛍光のパターンにはほとんど差がないことがわかる。このようにCDOM濃度が高いサンプルについてはIFEの影響が大きいためIFEの補正を行うことが望ましい。

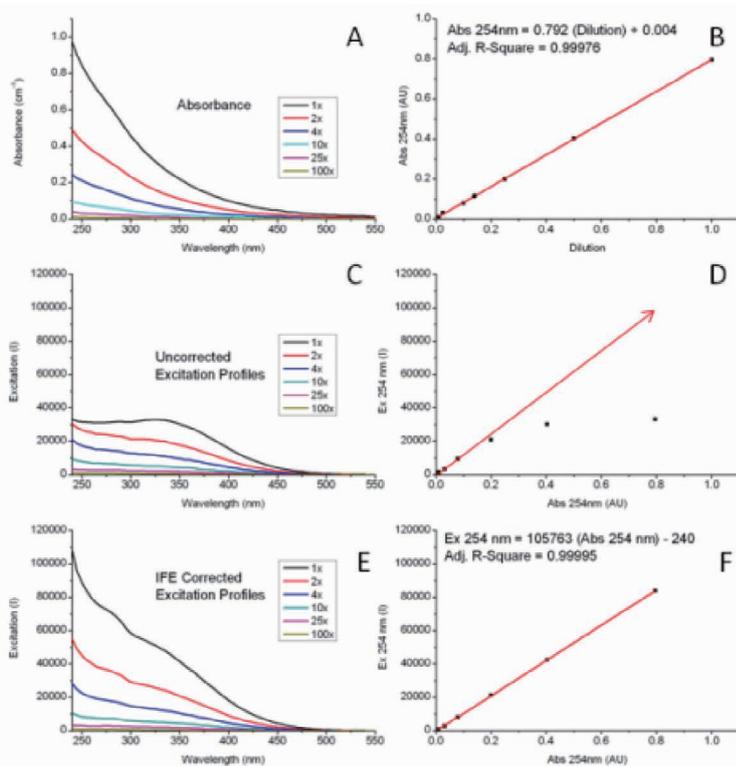


Figure 6 A comparison of the concentration dependence of the absorbance spectra(A and B) and the excitation spectra of the Pony Lake Fulvic Acid sample before(C and D)and after(E and F)inner-filter correction.

Figure 6ではよりIFE補正の影響を詳しく示すために、可視紫外吸収スペクトルと、低濃度PLFAのEEMデータの励起スペクトルを比較している。Figure 6Aは希釈の度合ごとのPLFAサンプルの紫外可視吸収スペクトルを示している。吸収スペクトルは特定のピークを示す

ことなく、紫外から可視領域において長波長になるに従って単調に減少している。Figure 6BにはFigure 6Aに示した希釈の度合(横軸)と吸収スペクトルの254 nmでの吸光度(縦軸)のプロットを示す。

Figure 6BのデータからAbs=0.8付近の吸収のピークに至るまでサンプル濃度と吸光度には高い相関があることがわかる。Figure 6Cでは励起スペクトルのFobs(励起強度)をみると400 nmより短波長域で励起強度が大きく減っていることがわかる。Figure 6Dでは、インナーフィルター効果が高まる、吸光度が0.2を超えるエリアでは、254 nmでの吸光度(縦軸)と励起強度(横軸)との間に相関が認められないことがわかる。しかしながらFigure 6Eに示すように、インナーフィルター効果(IFE)の補正を行った励起スペクトルでは短波長域の強度が復活して、Figure 6Aの吸収スペクトルと同様なプロファイルが得られた。254 nmの励起強度(縦軸)と254 nmの吸収強度(横軸)にも高い相関が確認され、特に高濃度CDOMサンプルの分析におけるIFEの補正の重要性が確認できる。

多変量解析PARAFACを用いた スペクトル分析と成分の同定について

レイリー散乱のマスキング、水ラマン光散乱の除去、水のラマンや硫酸キニーネによるノーマライゼーション、インナーフィルター効果の補正や装置固有のスペクトル関する一連の補正は、AqualogのソフトウェアのEEMプロセッシングツールによって簡単に実行することができる。スペクトルの補正とEEMプロセッシングの目的は、標準物質のライブラリーを基にしてCDOM成分をより簡便に同定や定量分析を行うことにある。我々はCDOM分析においてPARAFACと呼ばれる多変量解析に注目し、その解析法を採用している^[1,35]。Aqualogのソフトウェアを使えば、CDOM分析用に開発されたEigenvector Research社のPARAFACを使ったデータプロセッシングのためのEV-Soloソフトに直接アクセスすることができる(MatLabソフトにもアクセスすることができる^[4])。PARAFACモデルの利点はEEMデータを評価する能力を持ちながら、統計的な有意性を高めるために多数のEEMデータ(しばしば数百ものデータ)を同時に処理できる点にある^[35]。フミン酸やフルボ酸、トリプトファン(タンパク質)、チロシン様態(フェノール性 α アミノ酸)、キノン化合物、多環式芳香族炭化水素等の成分を特定することができる。またCDOMが微生物由来のものなのか、海洋性のもの、または陸生のものから由来するのかが等も特定することができ

る。水のリサイクル処理工程、排水、河川、海洋、河口潮流におけるCDOM成分を診断する際には化学的、物理的な水質指標としてPARAFAC解析が使われはじめている^[6]。様々な水質分析アプリケーションに対するスタンダードなモデリングのテクニックとしてPARAFACによる解析を以下のように提案する^[1,14]。

おわりに

将来の水質分析アプリケーションと水質評価項目 としてのCDOMの国際標準化について

CDOMを3次元蛍光分析で評価するアプリケーションにおいて、EEMデータを装置間、研究室間で比較できるように蛍光分光装置のキャリブレーションやスペクトル補正に関して鍵となる論文や、国際標準化のための書籍が出版されている。NIST研究者らによる最近の出版物では、特にEEM分析データの補正の重要性が強調され、蛍光のキャリブレーションや補正のため最近リリースされたASTM標準ガイド(E2719)^[9]に関してや、CDOMのEEM分析、装置、IFE補正に関して記載されている^[2]、さらに一連の標準物質を生成し評価することにおいて使用される高精度の蛍光分光測定装置のバリデーションについても記載されている^[7]。さらに最近の論文では、CDOM IHSS標準サンプルに対する主な国際的な研究室間におけるデータ比較結果を概説している。この研究は、研究者とUnited State Geological Survey(USGS)により主導され、アメリカの地球物理学学会^[8]が主催した2008年のチャップマンコンファレンスの成果として注目された。CDOMの潜在的なアプリケーション展開として、調査報告書では水のリサイクルの全過程での水質のモニタリングに採用できないか検討され^[14]、さらに別の報告書では環境水や排水の分析の指標に採用できないか検討されている^[1]。CDOMの蛍光分析で評価することや3次元蛍光法の活用は学術分野および政府機関での水分析の研究や、地方自治体や工業での水質モニタリングにおいて重要な役割を果たすことが期待される。

HORIBAグループのHORIBA Jobin Yvon社では、EEM分析を使ったCDOM評価に特化した蛍光測定装置と多変量解析PARAFACソフトウェアを組み合わせた提案を行うことでこれらの市場ニーズにいち早く対応しようとしている。今後は装置やソフトウェアをより使いやすいものにしていきながら、CDOMの標準化や規制を推進していくことで水質分析におけるEEM分析の将来性を高め

ていきたい。人類にとってかけがえのない資源である水、その水質におよぼすCDOMの影響を理解するために分析を通じた貢献が期待されている。

参考文献

- [1] Hudson, et al., *River. Res. Applic.*, **23**, 631(2007)
- [2] Holbrook, et al., *Appl. Spectroscopy*, **60**, 7, 791(2006)
- [3] Stedmon, C. A., S. Markager and R. Bro., *Mar. Chem.*, **82**, 239(2003)
- [4] Stedmon, C. A., S. Markager and R. Bro., *Limnol. Oceanogr. : Methods*, **6**, 572(2008)
- [5] Cory, R. M., and D. M. McKnight, *Sci. Technol.*, **39**, 8142(2005)
- [6] Cory, et al., *Limnol. Oceanogr. : Methods*, **8**, 67(2010)
- [7] DeRose, et al., *Rev. Sci. Instr.*, **78**, 033107(2007)
- [8] Murphy, et al., *Environ. Sci. Technol.*, (in press),(2010)
- [9] Paul C. DeRose and Ute Resch-Genger., *Anal. Chem.*, **82**, 2129 (2010)
- [10] Qun Gu and Jonathan E. Kenny, *Anal. Chem.*, **81**, 420(2009)
- [11] Lakowicz, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed. Springer Science and Business Media, LLC; New York,(2006)
- [12] Tobias Larsson, Margareta Wedborg, and David Turner, *Anal. Chim. Acta*, **583**, 357(2007)
- [13] B. C. MacDonald, S. J. Lvin, and H. Patterson, *Anal. Chim. Acta*, **338**, 155(1997)
- [14] Henderson, et al., *A review. Water Research*, **43**, 863(2010)
- [15] 眞家永光, 水環境中の溶存有機物の光学的特性を用いた質のモニタリング 農業農村工学会大会講演会講演要旨集 : 52-(2009)



Adam M. GILMORE

HORIBA Jobin Yvon Inc.
Flourescence Product Division
Ph. D.



濱上 郁子

Ikuko HAMAGAMI

株式会社 堀場製作所
営業本部
大阪セールスオフィス

Feature Article

アプリケーション

高周波グロー放電発光分析における 最新のアプリケーション

Latest Application for rf-Glow-Discharge-Spectroscopy

平野 彰弘

Akihiro HIRANO

藤本 明良

Akira FUJIMOTO

高周波グロー放電発光分析法は、近年めっき・熱処理・蒸着・スパッタなど表面処理された材料の深さ方向元素分析として、アプリケーションが広がってきている。特に高周波電源を用いたnmレベルまでの深さ方向分解能、各種治具を用いた非平面試料への適用、嫌気試料への適用、アルゴンに酸素を混合したガスによる有機複合膜材料の分析、また表面処理手法としてのアプリケーション、高分解能質量分析計を搭載した分析手法としての広がりについて述べる。

Recently, the depth analysis of surface treatment material, such as plating and heat treatment, vapor deposition, sputtering, radio-frequency glow discharge optical emission spectrometry, has been spread application. Some application for non-planar sample using high resolution, various jigs up nm level using a radio frequency power, particularly application to anaerobic samples Further analysis of the organic composite film material by gas mixed with oxygen in argon This paper describes the spread of the analysis method information of the elements other than the installed application as a processing method, a high resolution mass spectrometer can also be analyzed

はじめに

高周波グロー放電発光表面分析法(rf-GD-OES法)は、めっき・熱処理・蒸着・スパッタなど各種表面処理が施された試料の深さ方向元素分析(Depth Profile Analysis)を迅速に行う分析手法である。深さ方向への分析方法としては、二次イオン質量分析法(SIMS)、オージェ電子分光法(AES)、光電子分光法(XPS)や、試料切断・樹脂抱埋・研磨により作製した試料断面をSEM-EDX観察やEPMAなどにて元素分析するのが一般的ではあるが、これらの方法は分析および分析までの前処理に時間や経験を要するなど難しい面がある。本稿で紹介するrf-GD-OES法は、迅速性に優れ、簡単に分析できるという特長を有しており、めっきなどの湿式成膜や蒸着・スパッタなどの乾式成膜で形成された薄膜に対する分析手法として活用されている。本稿では、対象材料の拡がりやユーザ要求の拡がりに対応する最新の技術、および

そのアプリケーションを紹介する。また、TOF-MASSを用いた装置もラインナップして微量元素分析にも対応している。

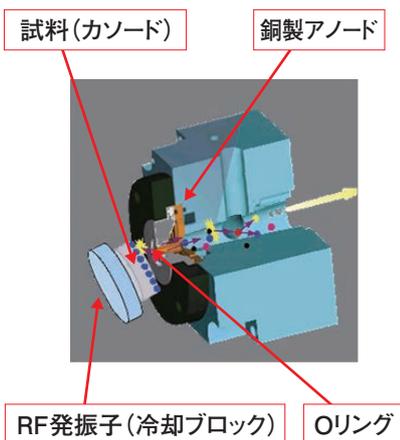
rf-GD-OES法とは

歴史的背景

rf-GD-OES法の光源となるグロー放電ランプは1967年にGrimmによって開発され、1970年代後半に商用化された。当初は、金属材料の成分分析などに活用されており、直流放電方式(DC方式)が主流であった。その後、酸化膜や塗装皮膜などといった非導電性試料・皮膜の分析ニーズが高まり、1988年にM. Chevrierにより高周波方式(rf方式)が開発され、1992年にS. A. Jobin-Yvon社(現HORIBA Jobin-Yvon社)により製品化された。それ以降、K. Marcusらにより、rf方式としてのグロー放電光源の研究が行われ、欧米を中心に研究・開発されてきた^[1, 2]。



Figure 1 Appearance of GD-OES and Glow lamp



日本国内においては、1980年代に鉄鋼分野での亜鉛アルミニウム二層めっき鋼板の深さ方向の定量的な評価方法として適用され、めっき量の管理などの生産部門に応用されてきた。1997年に清水がnmオーダーの皮膜の深さ方向分析に活用できることを示唆して以来、精力的な調査・広範な分野への応用が行われてきた。最近では、迅速性・簡便性を備えた表面分析手法として、めっき・蒸着・スパッタ皮膜の分野において広く活用されるようになった^[3-6]。

rf-GD-OES法の原理

発光部

rf-GD-OES法の装置外観をFigure 1に示す。手前の扉を開いたところに試料室・測定部分があり、その中心部分に測定部分がある(Figure 1右上方)。Figure 2に測定部分の断面構造を示す。測定部分はグロー放電ランプとも呼ばれ、円筒状の電極(アノード)が絶縁体で覆われており、中心部分の穴部分に試料をセットし、真空を保つ構造になっている。よって試料は一般的に平板状のものが多くなる。試料をセットした状態で、試料の背面側に高周

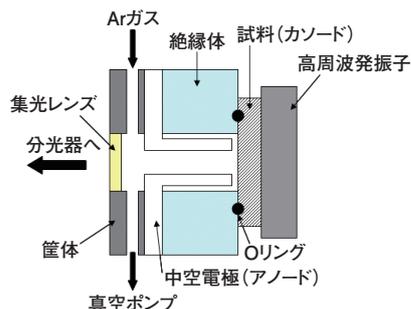


Figure 2 Cross-section of Glow lamp

波印加用の電極(発振子)を付け、電極と一緒に試料をシリンダーにて押さえ保持する。このとき、アノード部分は数100 Pa程度のアルゴンガス雰囲気下であり、試料背面より13.56 MHzの高周波を印加する。高周波の印加により、試料表面にマイナスの電位が生成する。この電位差によりプラズマ中のアルゴン陽イオンが試料表面に衝突することにより試料表面をスパッタリングする。

このスパッタリングにより、試料表面に存在する元素が原子化され、プラズマ中に導入され、アルゴンプラズマのエネ

ルギーにより励起される。励起状態より基底状態に戻る時に元素固有のエネルギーを放出する。これが元素固有の発光となり、グロー放電ランプ部分より光が放たれることになる(Figure 3)。Figure 4に高周波を印加した際に、試料表面にマイナスの電位が生成するメカニズムを示す^[1]。高周波を印加すると、その周波数に従い試料表面の電位がプラス、マイナスと交互に変化する。このときプラズマ中のアルゴン陽イオン、電子が交互に試料表面に移動する。しかし、電子の方がアルゴン陽イオンに比べて質量が軽いので移動が容易でありその結果、試料表面

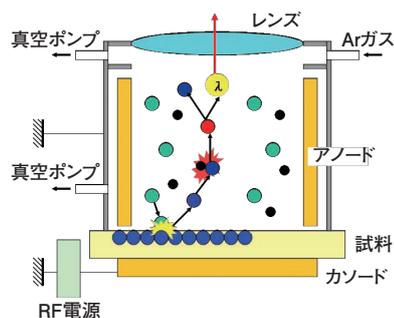


Figure 3 Principle of rf-GD-OES

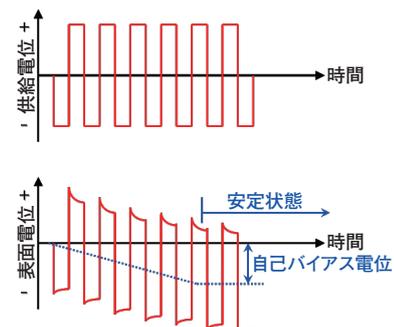


Figure 4 Mechanism of Self bias voltage

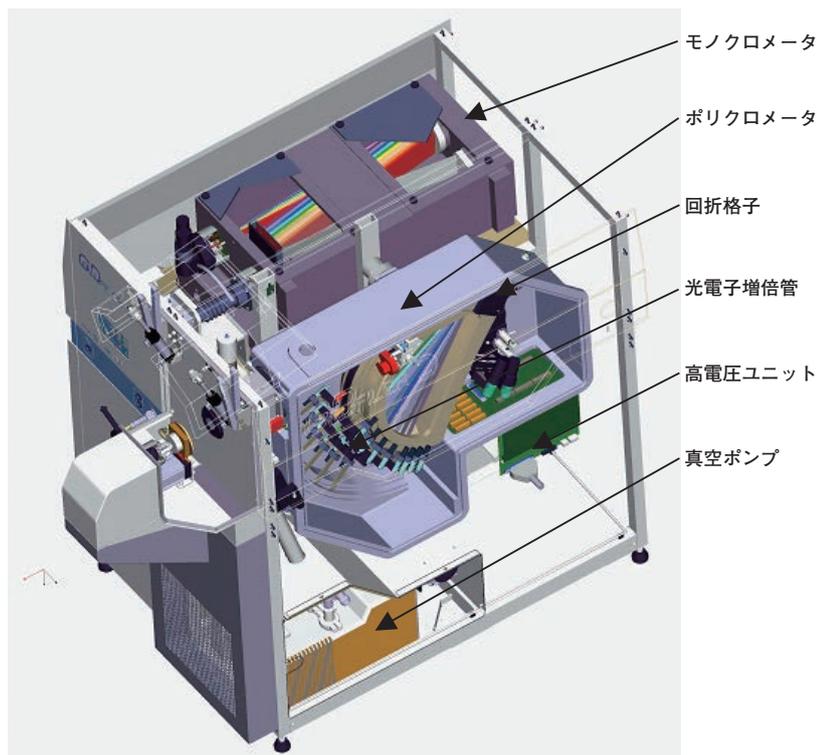


Figure 5 Composition for rf-GD-OES

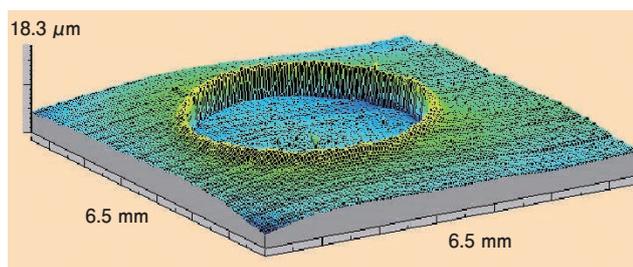


Figure 6 Shaple after sputtering

は安定した自己バイアスと呼ばれるマイナス電位となる。自己バイアス電位により、試料表面に対しアルゴンイオンによる安定なスパッタを維持することが可能である。このような課程によりスパッタ・発光が起こるため、rf-GD-OES法では試料の導電性・非導電性に影響されずに、分析が行える。

分光・検出部

rf-GD-OES法の装置構成をFigure 5に示す。測定部分(グロー光源ランプ部分)より放たれた光は、集光レンズにて集光され、分光器に導入される。rf-GD-OES法で用いられる分光器は、ポリクロメータと呼ばれるパッシェン・ルンゲ型の分光器である。パッシェン・ルンゲ型分光器は、分光器内に凹面型回折格子を有し、ローランド円上に複数のスリットと光電子増倍管を配置した多元素同時測光

型の分光器である。また、グロー放電自体、プラズマ温度が400~500 Kという低温プラズマであるため、他の発光分析法と比較して発光が弱い。よって、感度の良い光電子増倍管を用いたポリクロメータを用いるのが一般的である。

測定される波長領域は、110~900 nmという紫外・可視・近赤外領域である。紫外領域には、ガス成分(H: 122 nm, O: 130 nm), 可視領域には金属元素の発光, 近赤外領域には、アルカリ金属(Li: 670 nm, K: 788 nm)などの発光がある。

スパッタ面積とスパッタ痕

rf-GD-OES法で分析される面積は一般的に4 mmφである。これはFigure 2のアノードの寸法に依存しており、アノードの径を変更することで測定面積を変更することができる。4 mmφ以外にも、1 mmφ~7 mmφ程度まで様々なサイズのアノードがある。Figure 6にrf-GD-OES法にて測定した後のスパッタ痕を示したが、スパッタ後は非常に綺麗なクレータ形状になる。クレータ形状の外周部の盛り上がり部分は、スパッタ残渣として堆積したものである。約100 μm程度の深さまで分析可能である。

rf-GD-OES法と他の分析手法の比較

本法の特長を纏めると、以下ようになる。

- ①測定元素：H~U
- ②検出下限：数10 ppm(元素・材料に依存)
- ③深さ分解能：数 nm(試料形状に依存)
- ④測定面積：1 mm~7 mm
- ⑤スパッタ速度：1~20 μm/min(材料に依存)

Table 1に他の分析手法との比較を纏めたものを示す。各種表面分析手法は、それぞれに特長を有する。GD-OESは操作性、分析時間、深さ分解能が優れていることから研究・品質管理両面において使用できる装置である。

rf-GD-OES法の技術的動向

rf-GD-OES法は元素分析手法として開発され、酸化膜・塗装皮膜などの非導電性試料へ適用されてきた。最近で

Table 1 Feature of several surface analysis

	GD-OES	SIMS	XPS/オージェ	EPMA
得られる情報	深さ方向元素分析	深さ方向元素分析	化学結合状態分析 深さ方向元素分析	元素マッピング分析
深さ分解能	数 nm~	数10 nm~	数 nm~	1 μm~
空間分解能	1 mm~	100 nm~	10 μm~	1 μm~
測定時間	短い	長い(予備排気必要)	長い(予備排気必要)	長い(前処理が必要)
感度	10~100 ppm	ppt~ppbレベル	0.1~1%	50~1000%
再現性	良い(定量装置のため)	悪い	悪い	良い(定量装置のため)
操作・メンテナンス性	容易	難(超高真空のため)	難(超高真空のため)	多少難(前処理部分)
特長	①薄膜から厚膜まで対応ができる。 ②操作性が容易で専任オペレータ不要。	①半導体分析では極微量が測れる。 ②定量性が弱い。高マトリックス系では弱い。	①化合物状態の分析が可能。 ②高真空装置であり、専任オペレータ必要。	①切断・包埋・研磨等の前処理が必要。 ②ポピュラーな分析法だが薄膜の分析は難しい。

はnmオーダーの皮膜や、ガラスや有機皮膜といった熱ダメージにより損傷してしまうような材料への適用も行われている。これらを可能にするため、プラズマの安定化(高周波電源、マッチングボックスの改良)、検出器の高出力化など技術的な改良が継続され行われてきた。以下にそれらの対応を示す。

- 1)非導電性材料
高周波電源、高速マッチング技術の開発
- 2)熱影響を受け易い材料(ガラス、有機薄膜)

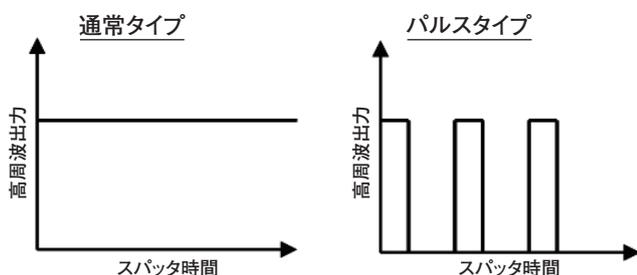


Figure 7 Mechanism for pulse sputtering

- 高周波パルス電源の開発
- 自動マッチング機能付きパルス電源の開発
- 3)有機膜、有機材料
混合ガス種(アルゴン+酸素)によるスパッタリング
- 4)より高感度な分析を実現
TOF-MASSを搭載

- 5)非平面材料、嫌気材料
目的に合わせた治具、嫌気試料用容器

を開発した。これらを活用したアプリケーションを以下にて記述する。

最近の応用

熱影響を受け易い材料 (ガラス、有機薄膜)

Figure 7に通常タイプとパルスタイプのrf-GD-OESの放電の違いを示した。高周波出力をON/OFFする機能によって試料表面に対するスパッタ時の熱影響を緩和することができ、ガラスや有機皮膜などの材料に適用することが可能である。

Figure 8に塗装皮膜の分析事例を示した。パルス動作中にマッチング機能を有さないの以前の電源ではスパッタ自体が不安定であったが、最新の電源では、界面でのコーティングまでも明確になっている。これは、パルス動作中においても高周波の負荷インピーダンスマッ

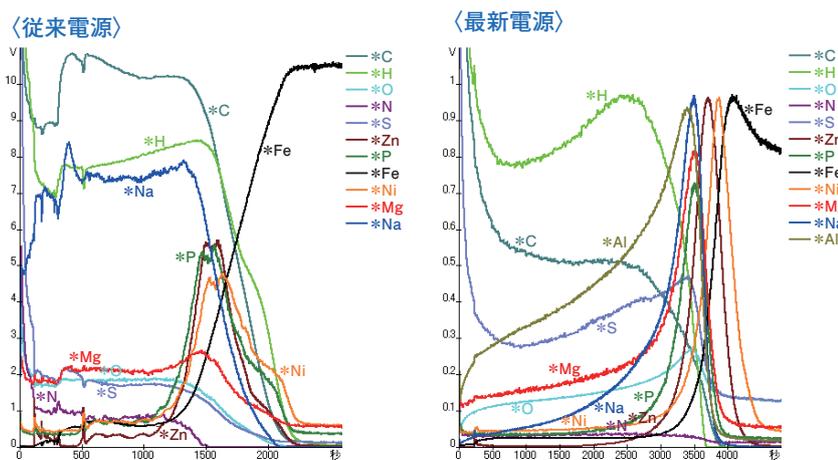


Figure 8 Depth profile of coating layer

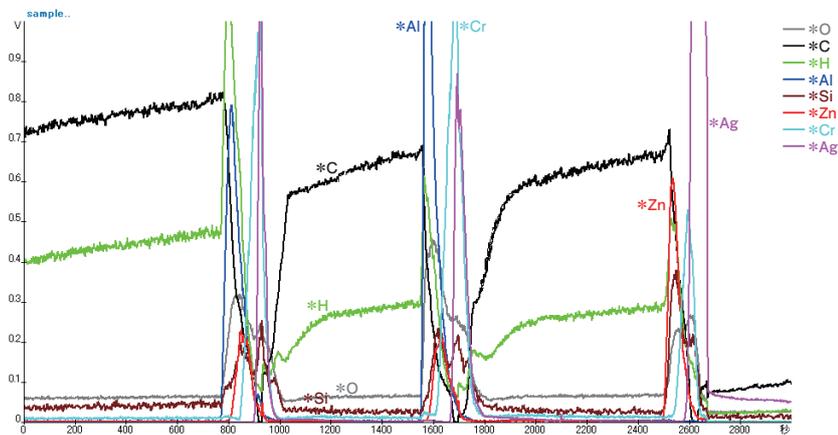


Figure 9 Depth profile of DVD Disk

ングを実施し、安定なプラズマを継続できることによる。最新の電源では、パルスシステムにより減衰した検出器信号をパルス周期と同期し、本来の発光強度を得るシステムもある。

有機膜, 有機材料

Figure 8は、塗装皮膜であるが、より熱に弱い有機膜あるいは有機材料に対する測定ニーズも多い。有機皮膜は、熱に極めて弱いため低温プラズマであるグロー放電でさえもすぐに組成変質を引き起こしてしまい、安定な分析ができなかった。通常使用するアルゴンに酸素を混合したガスを使用することにより、有機材料への適用が可能となった。

Figure 9に、市販のDVDを表面から分析した例を示す。三層の無機材料層を有し、且つその層内においても多層構造をなしていることが分かる。アルゴンのみによるプラズマでは、その熱により、測定試料表面が一部炭化してしまい、安定なスパッタを維持できないが、酸素を混合したプラズマにおいては、酸素ラジカルが発生することで炭化を抑制し、安定したプラズマを維持することができる。

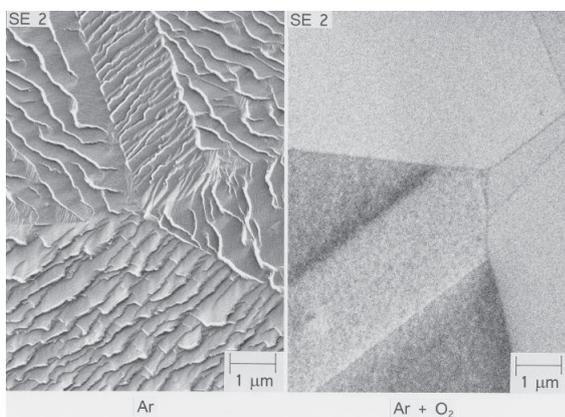


Figure 10 Image of SEM

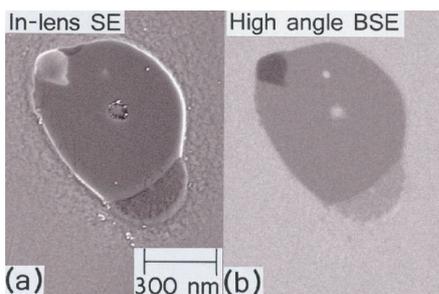


Figure 11 Image of SEM (High magnified)

(写真提供：慶應義塾大学 清水名誉教授)



Figure 12 Tool for curved specimen

(写真提供：慶應義塾大学 清水名誉教授)

試料前処理として

グロー放電を試料表面処理に応用する事例が清水らから報告されている。弱いエネルギーであるが、多量に存在するアルゴンプラズマにより、清浄な表面状態が得られる方法である(Figure 10)。アルゴンガスプラズマは異方性エッチング特性を活かし、結晶方位、結晶構造に依存する凹凸を発生させる手法である。過度の凹凸により、微細な介在物が確認しにくい場合があった。これに対し、アルゴンに酸素を混合したガスを用いることで、前述のように酸素ラジカルが発生し等方性エッチングを起こすことができ、平滑な面が得られる。異方性・等方性エッチングをうまく組み合わせることにより、金属材料の粒界、結晶内に存在する微細な介在物を確認する手法として、今後の展開が期待される(Figure 11)。

オプション(治具等)の充実

本分析手法は本来平面材料を対象にしているが、実際の試料においては平面でない場合もある。これらに対応するために、各種オプションを用意している(Figure 12)。例えば、パイプ状材料の内面、外面を測定する場合、試料形状に併せたアノード、カソード電極をラインナップし

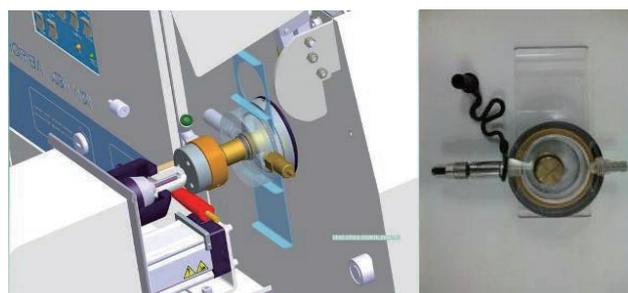


Figure 13 Appearance of Vessel

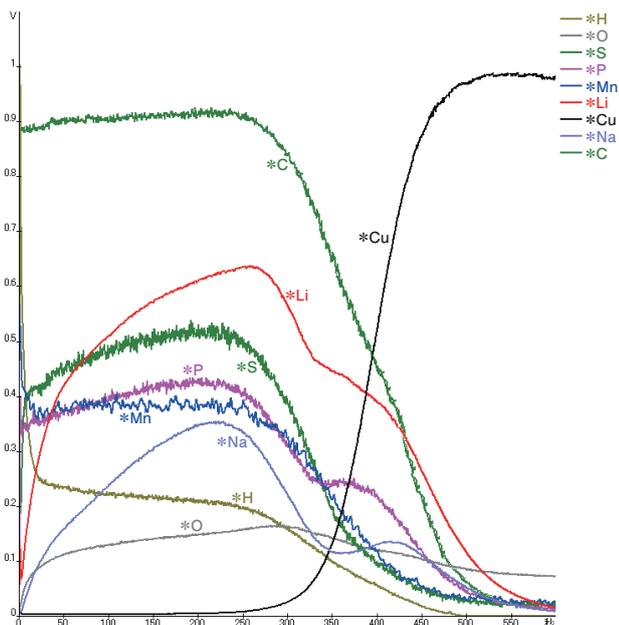


Figure 14 Depth profile of Lithium Ion Battery

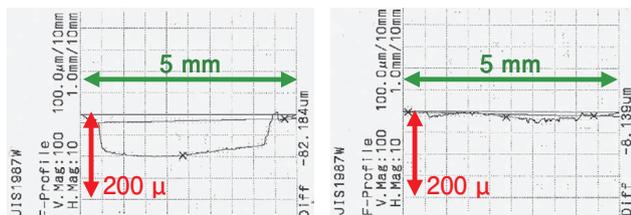
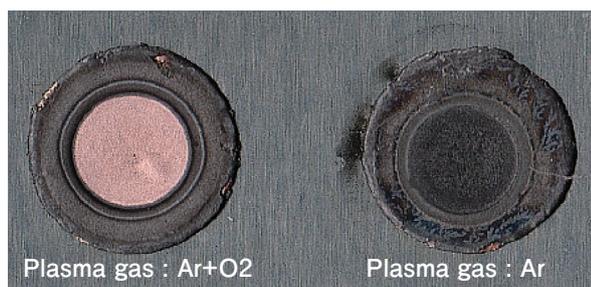


Figure 15 Shape and depth profile using Ar+O₂ gas

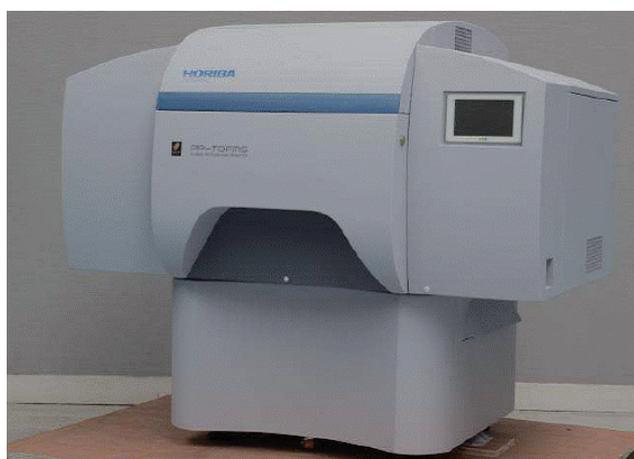


Figure 16 Appearance of GD-TOF-MASS

ている。これらのポイントは、①アノードとのギャップを保つ、②リークしないようにシール性を保つという2点である。

次に嫌気性材料用容器を用いた例を紹介する。近年リチウムイオン電池の研究開発が多く実施されているが、本材料は嫌気性であり、大気との接触を遮断できる専用容器の開発が望まれていた。本容器の装着図、外観図をFigure 13に示す。グローブボックス内で、この容器内に測定試料をセットし、アルゴン雰囲気下に密閉する。そのまま本装置まで可搬し、密閉性を保ったまま測定部分へセットすることができる。本容器を使用しリチウムイオン電池の負極を測定した結果をFigure 14に示す。負極に用いられている炭素のほかにリチウム、そしてそれ以外の元素情報も安定して得られていることが分かる。この時のスパッタ痕をFigure 15に示す。スパッタ痕のプロファイルから分かるように、アルゴンガスのみでは有機材料と同様にスパッタが安定になっていない。酸素を混合することにより、安定な分析が実施できる。

高感度分析要求への対応

プラズマ源は同じであるが、検出器として分光器に代えて、TOF-MASSを搭載した機種もラインナップしている。(Figure 16, 17)高分解能質量分析計を搭載することにより、元素情報のみならず同位体を含む情報を把握することができ、材料解析に役立つものと考えている。Figure 18に同位体酸素を含んだ材料の例を示す。このように同位体を含めた元素情報を得ることができる^[7]。

Instrumental Configuration

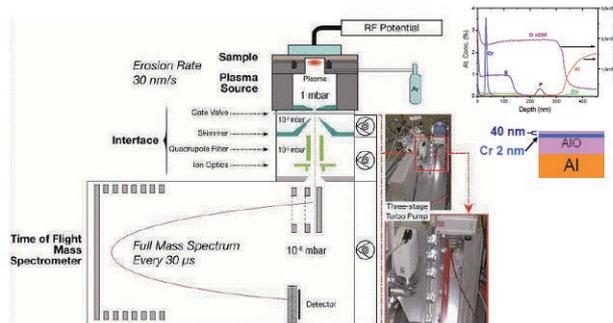
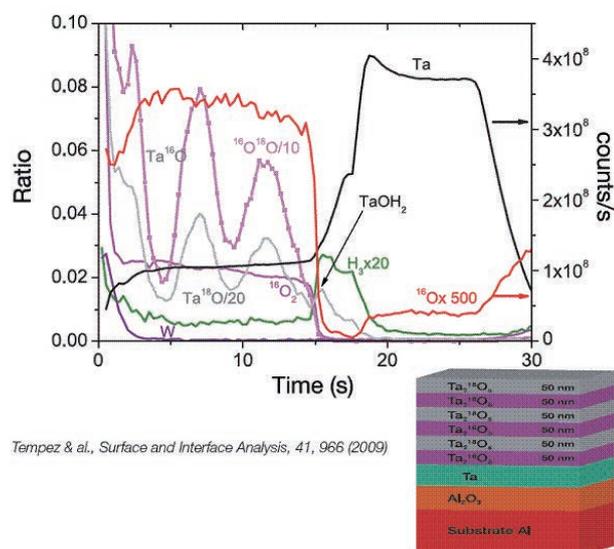


Figure 17 Composition for GD-TOF-MASS

Isotopic Profiling in ^{18}O enriched Tantalum OxideFigure 18 Isotopic Profiling in ^{18}O

おわりに

これまでrf-GD-OES法について述べてきたが、この分析方法の最大の特長は、

- 迅速に分析結果を得ることができる
- 簡単に操作することができる

ということにある。また、本稿で示したように従来困難であった対象材料も分析が可能となった。本方法は、数多くの試料群を迅速に測定・評価し、研究開発を迅速・効率化させるといった活用や、表面処理や成膜条件の最適化に有用である。

参考文献

- [1] T.Nelis, R.Payling, Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
- [2] R.Payling, *Spectrochemica*, 607,(2004)
- [3] K.Shimizu, G.M.Brown, H.Habazaki, K.Kobayashi, P.Skeldon, G.E.Thompson and G.C.Wood, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 24(1999).
- [4] K.Shimizu, H.Habazaki, P.Skeldon, G.E.Thompson and G.C.Wood, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 998(1999).
- [5] K.Shimizu, H.Habazaki, R Gijbels and H Bender, *Kogyo-Zairyo*, **52**, 9, 97(2004).
- [6] Y.Ide, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 4, 271(2004).
- [7] A. Tempez et al, *Surface and Interface Analysis*, **41**, 966(2009).



平野 彰弘

Akihiro HIRANO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部
マネジャー



藤本 明良

Akira FUJIMOTO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部

Feature Article

アプリケーション

バブリング方式における材料ガス濃度制御システム

Vapor Concentration Control System for Bubbling Method

南 雅和

Masakazu MINAMI

半導体プロセスでは、多様化するデバイスに対して、微細化や多層化技術を駆使して生産が行われている。これらのプロセスでは多くの液体／固体材料が用いられており、効率よく安定的に気化供給できるシステムに対する重要性が増している。特に、現在でも幅広く利用されているバブリング方式による気化供給システムにおいて、発生した材料ガス濃度を計測・制御することが必要とされている。本稿では、バブリング方式による気化供給システムとガス濃度コントローラを組合せた、新しい液体／固体材料の気化供給システムについて実験結果とともに紹介する。

For the semiconductor manufacturing process that involves the liquid and solid precursors, a stable and reliable vapor delivery system is usually a critical portion to the success of the process. Moreover, it could offer the capability of monitor and control the vapor concentration for bubbling method, in addition to the vaporization. This paper introduces a new vapor concentration control (VCC) system that combines the bubbling vaporization technology and vapor concentration control capabilities to achieve an intelligent solution in utilizing liquid and solid precursors.

はじめに

近年、半導体製造プロセスにおける液体／固体材料の気化供給システムは、安定なプロセスを実現するために益々重要性を増している。例えば、CVD (Chemical Vapor Deposition)やALD(Atomic Layer Deposition)におけるHigh-k, Low-k材料, MOCVD(Metal Organic CVD)におけるMO材料, Coater/Developerにおけるシリル化剤, 洗浄・乾燥におけるIPA (Isopropyl Alcohol) など、多岐にわたって使用されている。これらの気化供給方法はバブリング方式、ベーキング方式、DLI (Direct Liquid Injection)方式に大別できる。

バブリング方式は構造が単純で安価なシステムが構築できるという利点があるが、制御因子が多く、定量安定性に課題がある。ベーキング方式は、材料を加熱すること

により蒸気圧を高め、高温用マスフローコントローラ (MFC : Mass Flow Controller)で流量を制御するため、安定かつ再現性の高い方式であるが、低蒸気圧材料や常圧プロセスへの対応が困難であることや一定容量の加熱タンクを必要とするためにフットプリントが大きくなるのが課題である。DLI方式は材料を液体状態で搬送し、ユースポイント近くで直接気化させ流量制御する方式であるが、材料の熱分解による反応物の生成、固体材料への適用、大流量化が困難であるなどの課題がある。

いずれの方式においても気化後のガス濃度を計測・制御することが要求されている。プロセス中にガス濃度が変化することで、ウエハ表面の均一性が失われ、デバイスの品質や歩留まりが低下するなどの弊害が生じるからである。そこで本稿ではこの要求に対応するため、バブリング方式とガス濃度コントローラを組み合わせた新しい気

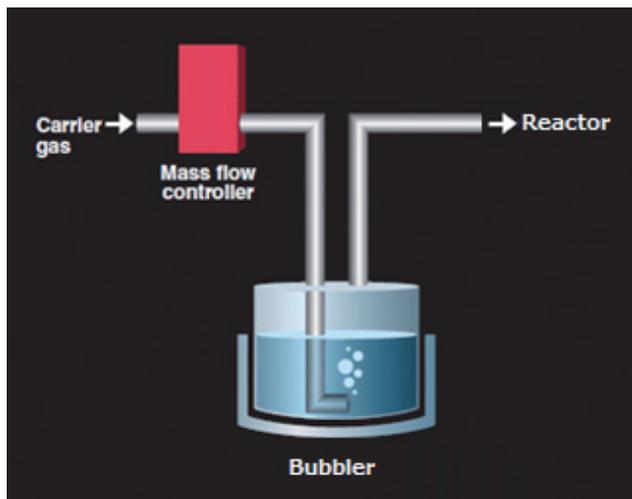


Figure 1 Traditional bubbling system

化供給システムについて述べる。

バブリング方式による気化供給システム

バブリングは古くから用いられている気化方式である。この方式はシステム構成が単純かつ安価に実現できるため、現在も多くのプロセスで使用されている(Figure 1)。

バブリング方式は恒温状態に維持されたバブラー内に液体/固体材料を收容し、キャリアガスを作用させることにより液体を気化、または固体を昇華させ、その材料の蒸気圧で決定される濃度の混合ガスを発生させている。この混合ガスの濃度 C は、一般に

$$C = P_v / P_t \quad (1)$$

で表すことができる。ここで、 P_v は材料ガスの蒸気圧、 P_t はバブラーの全圧である。また、混合ガスの濃度 C はキャリアガス流量 Q_c および材料ガス流量 Q_v を用いて以下の式で表すことができる。

$$C = Q_v / (Q_c + Q_v) \quad (2)$$

材料ガスの蒸気圧は材料の温度に依存するのでバブラー内での温度分布や気化熱による温度変化に対し、十分な考慮をしなければならない。つまり、安定した濃度のガスを供給するには、バブラーの熱伝達や熱容量・液体材料の気化潜熱・バブラー内の温度分布などを検討する必要がある。

赤外線ガス分析法によるガス濃度測定

気化供給システムに用いられる主なガス濃度測定手法に赤外線ガス分析法がある。この手法は、分子が赤外領域に持つ固有の吸収スペクトルを測定し、入射光強度と透過光強度の比から濃度を求めている。Lambert-Beer's Lawによれば、試料濃度と吸光度は比例関係にあるので、既知濃度のサンプルの吸光度を測定し、検量線を作成することによって定量分析を行うことができる。

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon LC \quad (3)$$

ここで、 A は吸光度、 I_0 は試料に入る直前の光の強度、 I は試料を通過した直後の光の強度、 ϵ はモル吸光係数、 L は試料層の厚さ、 C は体積モル濃度である。特に気体試料では、体積は圧力と温度によって変化するので赤外線ガス分析計は、検量線作成時の圧力、温度および測定時の圧力、温度を用いて出力値を補正することで濃度 C はモル濃度を測定することができる。

赤外線ガス分析法の代表的な手法としてFTIR (Fourier Transform Infrared)とNDIR (Non Dispersive Infrared)がある。特定の成分だけを測定する場合、NDIRはFTIRと比べて小型で安価な装置構成を実現できる。Figure 2に一般的なNDIRの構成を示す。赤外光源から放射された赤外光はセル窓、試料ガス、光学フィルタを透過し、赤外線検出器へ入射される。サンプル側の光学フィルタは試料ガスが吸収する波長と同じ波長の赤外光を、またリファレンス側の光学フィルタは試料ガスが吸収しない波長を透過するように設計されている。NDIRではサンプルとリファレンスの2つの光量を比較演算することによって、光源劣化や窓汚れによる光量変化の影響を最小限にしてガス濃度を算出している。

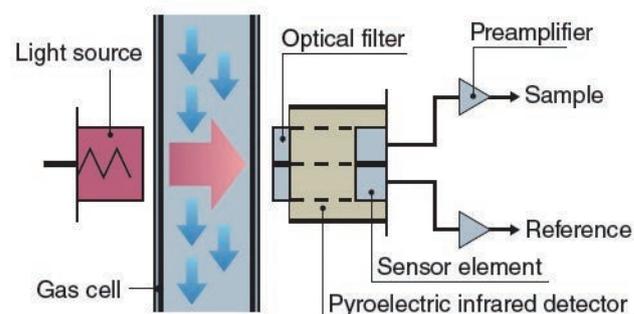


Figure 2 NDIR configuration

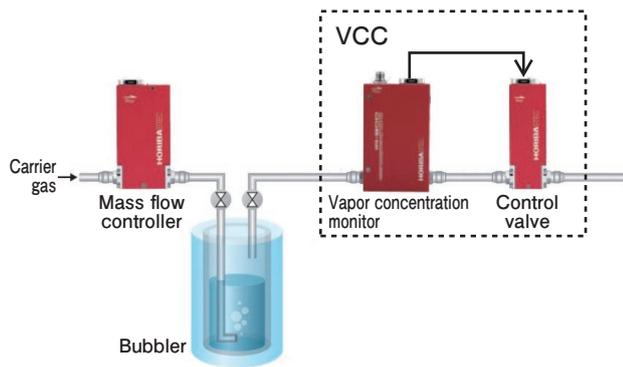


Figure 3 VCC bubbling system

バブリング方式における材料ガス濃度制御システム

Figure 3にバブリング方式における材料ガス濃度制御システムの概略を示す。バブラー上流側にはキャリアガス流量を制御するためのMFC、バブラー下流側にガス濃度モニタとコントロールバルブがこの順で配置された濃度コントローラ(VCC : Vapor Concentration Controller)を設置する。このシステムでは常に濃度モニタがバブラーから発生した材料ガス濃度を測定しており、予め定めた設定濃度となるようにコントロールバルブの開度を調整し、バブラー内の全圧を制御する。バブラー温度が変化し、材料ガス濃度が変化したとしても、その変動とは関係なく一定のガス濃度を供給することができる。例えば、測定濃度が設定濃度よりも高い場合、(Equation 1)から全圧を大きくすることで濃度を下げ、逆に測定濃度が設定濃度よりも低い場合は全圧を小さくすることで濃度を上げるようにコントロールバルブを制御する。

濃度が一定に保たれている状態において、バブラー上流側に設置されたMFCによりキャリアガス流量を一定に制御すれば、材料ガス流量と混合ガス流量(全流量)も一定にすることができる。これは本システムが材料ガス濃度とキャリアガス流量という2つの制御対象量をMFCとVCCにより、それぞれ独立した制御を実現しているからである。

実験

VCCを用いた材料ガス濃度制御システムの基本動作を検証するために、液体材料としてIPA、固体材料としてTMIn(Trimethylindium)を用いて実験を行った。

バブラー温度影響

Figure 4にTMInガス濃度を0.1%に制御した状態でバブラー温度を28℃から34℃まで変化させたときの濃度変化を示す。キャリアガスはN₂を用い、MFCにより400 sccmに制御した。バブラー温度が上昇すると材料の蒸気圧が上昇し、材料ガス濃度は増加するが、本システムを用いた場合、バブラー温度が変化しても材料ガス濃度はほとんど影響を受けずに一定に制御されていることが確認できる。

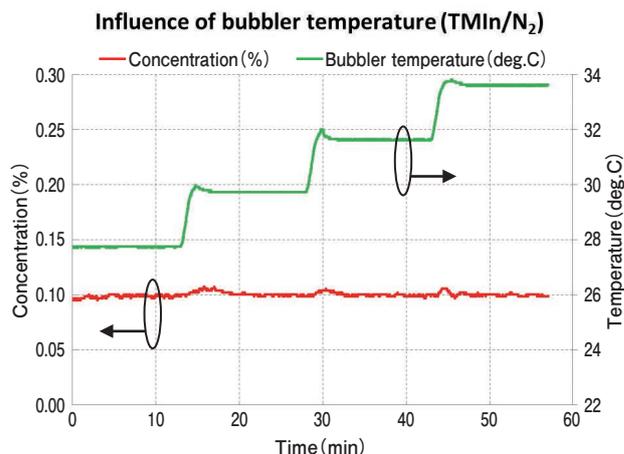


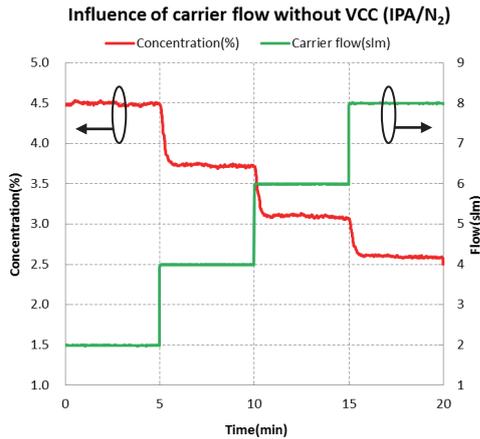
Figure 4 Influence of bubbler temperature with VCC

キャリアガス流量影響

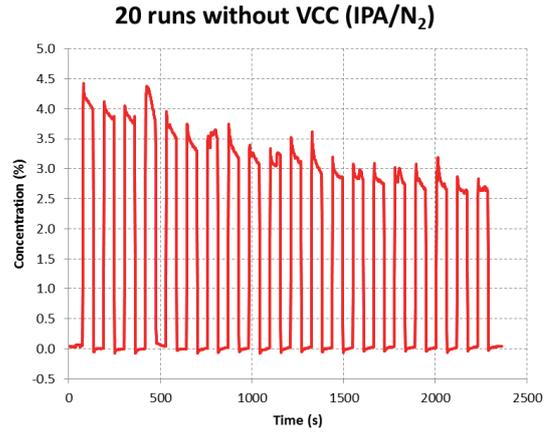
Figure 5にIPAガス濃度を2.5%に制御した状態でキャリアガス流量を2 slmから8 slmまで変化させたときの濃度変化を示す。バブラー温度は25℃であり、キャリアガスにはN₂を用いた。Figure 5(a)は濃度制御を行わずに材料ガス濃度を計測した結果であり、キャリアガス流量が増加するにつれて、材料ガス濃度が低下していることが確認できる。キャリアガス流量が増加するとバブラー内の気泡と液体の接触時間が短くなることで材料の蒸気圧が低下するためだと考えられる。Figure 5(b)は濃度制御を行ったときの結果であり、キャリアガス流量が変化しても材料ガス濃度はほとんど影響を受けずに一定に制御されていることが確認できる。

繰り返し安定性

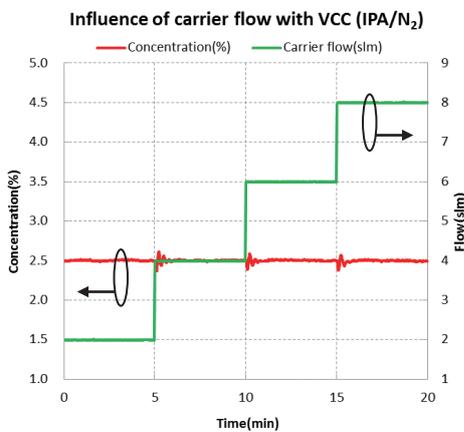
Figure 6にIPAガスとN₂ガスを1分間毎に20回繰り返し供給したときの濃度変化を示す。キャリアガス流量は50 slmで制御し、バブラーは温度制御せずに室温に放置した。Figure 6(a)は濃度制御を行わずに材料ガス濃度を計測した結果であり、ガス発生回数が増加するにつれて、



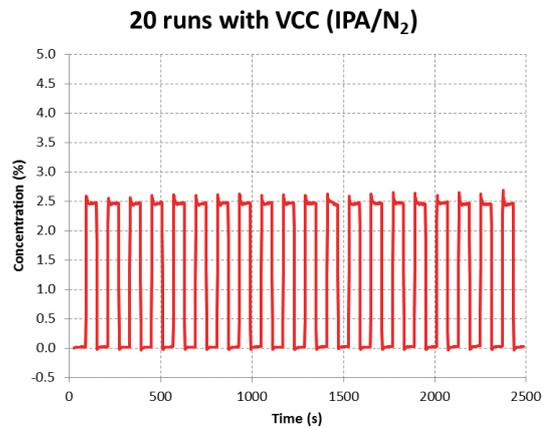
(a) Influence of carrier flow without VCC



(a) 20 runs without VCC



(b) Influence of carrier flow with VCC



(b) 20 runs with VCC

Figure 5 Influence of carrier flow

Figure 6 Repeatability of bubbling system

材料ガス濃度が低下していることが確認できる。これはバブリングにより気化熱が奪われることで液体温度が低下し、蒸気圧が低下しているためだと考えられる。**Figure 6(b)**は濃度制御を行った結果であり、ガス発生を繰り返しても材料ガス濃度は常に一定に供給されていることが確認できる。

このようにVCCを用いた材料ガス濃度制御システムは、濃度変化の要因となる様々な外乱影響を抑え、安定した濃度のガスを供給できることを示した。

おわりに

今回開発した新しい気化供給システムは、バブリング方式における各種の問題を解決できることが解った。一方、半導体製造プロセスは年々複雑化しており、すべてのプロセスで共通に使用できる気化供給システムは存在しな

い。当面個々のプロセスや材料の特性に最適化された気化システムが使用されていくと考えられる。今後、シリコン半導体産業のみならず、LED(Light Emitting Diode)産業、太陽電池産業、FPD(Flat Panel Display)産業など、半導体製造プロセス技術が適用される産業は益々拡大していくであろう。本システムは、その発展の一翼を担っていくと期待している。

参考文献

- [1] 石川亨一他, “材料供給装置”, 特開2007-239008
- [2] 高梨啓一他, “気相成長装置用ガス供給方法およびその装置”, 特開2003-59836
- [3] 清水哲夫, “CVD用液体材料気化供給システムの特性評価”, *Readout(HORIBA technical report)*, **12**, 59(1996)
- [4] 石川亨一, “ダイレクト・リキッド・インジェクション”, *Readout(HORIBA technical report)*, **13**, 51(1996)
- [5] Sandeep Nijhawan, “MOCVD Reactor with Concentration-monitor feedback”, US2007/0254093
- [6] 小泉照幸, “CVD装置の反応ガス濃度制御方法”, 特開平7-118862
- [7] N.R.Smyrl, Q.Grindstaff, G.L.Powell and R.L.Cox, “The use of Fourier Transform Infrared (FTIR) as a partial pressure gauge”, *Gases and Technology*, July/August 2004
- [8] James A O'Neill, Michael L Passow, and Tina J Cotler, “Infrared absorption spectroscopy for monitoring condensable gases in chemical vapor deposition applications”, *Journal of vacuum science technology*, May/June 1994
- [9] 平石次郎, “フーリエ変換赤外分光法 化学者のためのFT-IR”, 学会出版センター, 2000
- [10] 長谷川健, “スペクトル定量分析”, 講談社サイエンティフィック, 2007



南 雅和

Masakazu MINAMI

株式会社 堀場エステック
開発本部 開発設計3部

Feature Article

アプリケーション

超薄型MFCの開発

Development to Ultra Thin MFC

安田 忠弘

Tadahiro YASUDA

質量流量計(MFC)(Figure 1)における薄型化への取り組みを紹介する。MFCのスリム化は、機能部品の寸法の見直し、内容積を削減する事でMFCを小型化するだけでなく、省エネルギー化、高性能化および軽量化等、トータルのコストソリューションにも繋がる。それらは半導体プロセスガス制御における新たなニーズに対して有用であると考えている。

I introduce the efforts of miniaturization of the mass flow controller. It also leads to cost reduction solution and energy saving solutions, and high performance by reducing the unnecessary part. It is thought to be useful for new needs in the semiconductor process gas control. I introduce development of thinner mass flow controller which is main product of HORIBA STEC.

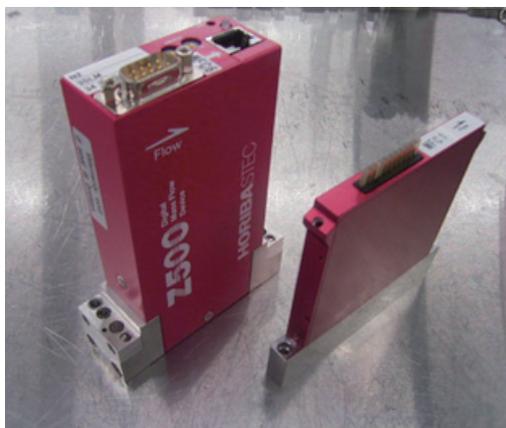


Figure 1 (Left)1.125 inch MFC (Right)Ultra thin MFC

はじめに

半導体製造装置のプロセスガス制御には多くのMFCが使用されており、現在の主力製品は10年以前の基本設計に基づいている。1.5インチ幅から1.125インチ幅(Figure 2)へとスリム化が行われてきたが、1.125インチ以降は大幅なスリム化は行われていない。半導体プロセスに用いられるガスの種類は、半導体そのものの構造の集積化に伴い年々増加していく傾向にあり、その製造工程の超微細化によって、より緻密なガス制御が要求されている。具体的には、1つのプロセスチャンバーに対して必要とされ

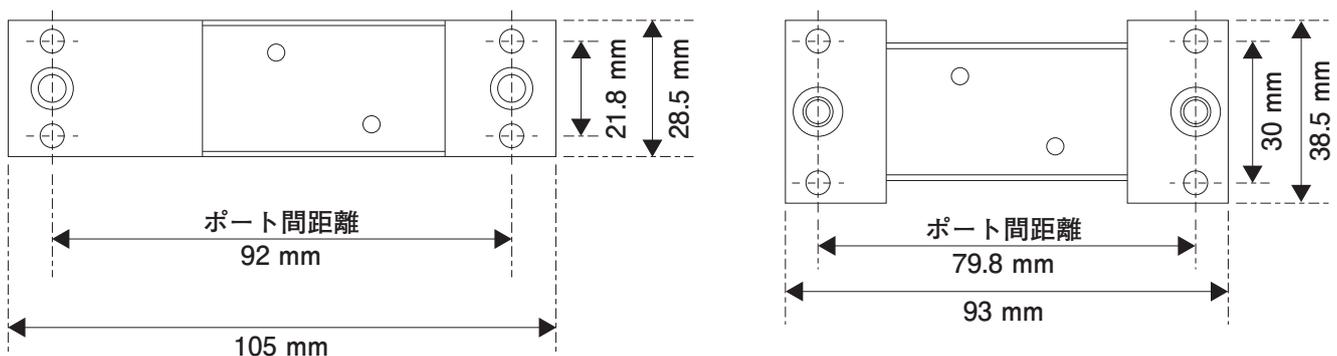


Figure 2 (Left)1.125 inch MFC (Right)1.5 inch MFC



Figure 3 (Left)Standard bellows (Right)Small bellows

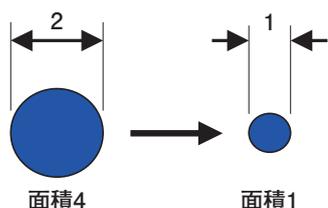


Figure 4 Comparison of cross-sectional area of bellows



Figure 5 (Left)Standard Diaphragm (Right)Small Diaphragm

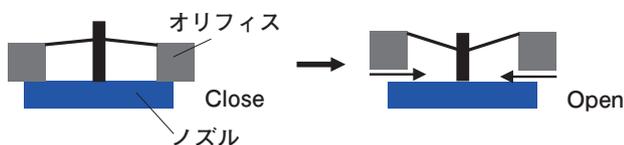


Figure 6 Normally Close valve operating principle



Figure 7 Pressed diaphragm

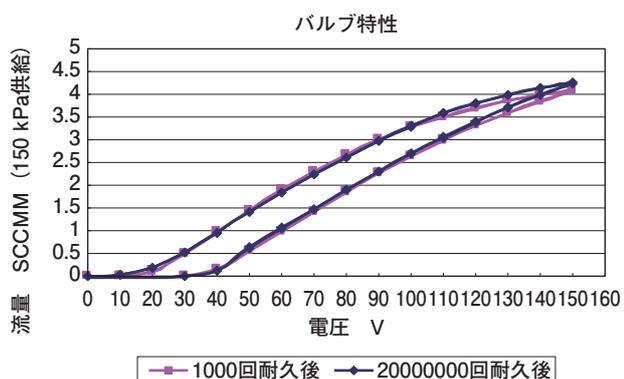


Figure 8 Valve characteristics

るMFCの台数が多くなり、新しいプロセスでは、これまで以上の高速制御やコストダウンが要求されている。また、MFCが格納されている現状のガスボックスは非常に大きく、半導体製造装置内の側面搭載から、装置上部もしくは床下部へ搭載場所が移り、もはや十分な搭載スペースを確保する余地が無い。そこで、目標サイズを従来の約1/3の10 mm幅と設定し、薄型でかつトータルコストソリューションの提案が可能なMFCの開発を進める事とした。

各製品の小型／薄型化の検討

バルブダイヤフラムの小型化

MFCの薄型化に対応するため、バルブに用いる円形のダイヤフラムの径を小型化する必要がある。形状が円形であるためにMFCの幅に制約されてしまう。また、アクチュエータにピエゾを用いており、信頼性の確保のためにも従来通りのベローズ構造(Figure 3)のまま小型化する必要があるため、ピエゾ素子の小型化を検討した。しかし、径の2乗に比例して断面積が低下する事でピエゾ素子の発生力も大きく低下する(Figure 4)。低下した発生力を補うためには、ダイヤフラムを現状よりもさらに薄肉に加工する必要があるが、機械加工での製作には限界があった(Figure 5)。また、従来から採用しているNC(非通電時閉)バルブ構造ではオリフィス下部にあるノズルを押し下げる構造(Figure 6)を採用しており、ダイヤフラムにピンを持たせる構造が必要となる。このピン部分は、別構造にしたり、溶接構造にしたりする事は不具合の原因となるため、従来技術では切削加工でダイヤフラムにピンが一体加工されている。そこで今回、従来デザインでの機械加工の限界も含めた課題を解決するためにダイヤフラムのピン部分をプレス加工で製作する事を試みた。材料は従来のダイヤフラムの約1/2の厚さの圧延材から製作する。アクチュエータの駆動に対して応力が集中する部分が無く、低反発、高変位、高耐久性の非常に優れた特性のダイヤフラムが完成した(Figure 7, 8)。

ケースの薄板化

内部に搭載する部品のスペースを確保するためにケースの薄板化が必要となる。全体を薄板化する事は強度の低下から困難と判断し、厚みを部分的に変えることが可能なメタルインジェクションを検討したが、目標とする0.3 mmの板厚は実現できなかった。また、加工精度が要求とされる部分では切削加工が必要となる。今回、ケースを

アルミのバルク材から切削加工で製作することを検討した(Figure 9)。部品が10 mmと比較的薄いことで加工時間を短縮する事ができ、切削加工による量産化も実現可能となった。デザイン性においても板金加工に比べて自由度が増す。また、硬度の低いアルミを採用しているが、アルマイト処理もしくはセラミックコーティングにより軽量かつ非常に高硬度な皮膜を持つケースができた。従来の塗装面に比べてキズや、変色の心配も不要で、生産ライン内での取り扱いも容易となる。

層流抵抗体(リストリクタ)の小型化

従来のリストリクタでは円盤上に放射状の流路を配置する構造としている(Figure 10)。Oリングを使用した場合には効率的な配置ではあるが、外周部に無駄なスペースも発生している。放射線状の配置から並列配置に変更し、配置の効率を高める構造とした(Figure 11)。また、この変更に伴って楕円形状のメタルガasketを開発した(Figure 12)。

バルブケースの加工方法の変更

前述のピエゾスタックを固定するためにバルブケースが必要となる(Figure 13)。スタックのサイズを最大限に確保するためにはバルブケースの薄板化も必要である。低熱膨張率の材料を使用しているが、従来は切削加工で製作していた。また、直径10 mm以下の円筒状のケースを切削加工で製作することは困難である。そこで、材料をパイプ状にしたものをカットする方法を検討した(Figure 14)。0.3 mm厚の薄板パイプの製作も可能で必要な長さの部品を切断するだけで製作することができる。切削と比べて使用する材料も非常に少なく調達面での問題も無くなる。パイプはシームレスで性能上もこれまでの切削加工品と遜色は無く、薄板化によるコストアップも無い。(Figure 15)。

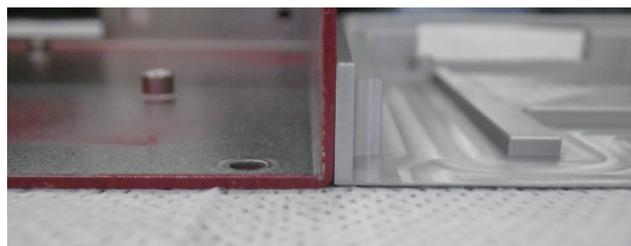


Figure 9 (Left)Metal sheet case (Right)Aluminum case

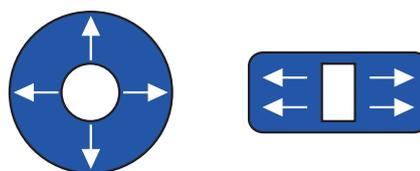


Figure 10 (Left)Radial layouts (Right)Parallel arrangement

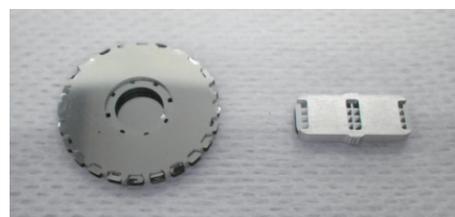


Figure 11 (Left)Radial layout product (Right)Parallel layout product



Figure 12 (Left)Circular shape gasket (Right)Rectangle shape gasket

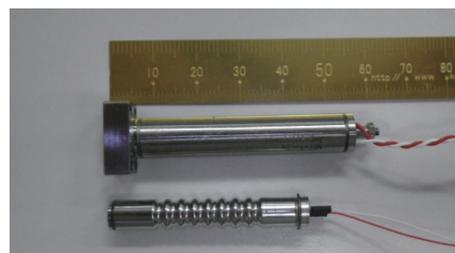


Figure 13 (Up)Piezo valve case (Down)Piezo stack

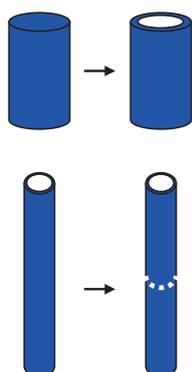


Figure 14 (Up)Previous machined case (Down)small pipe case

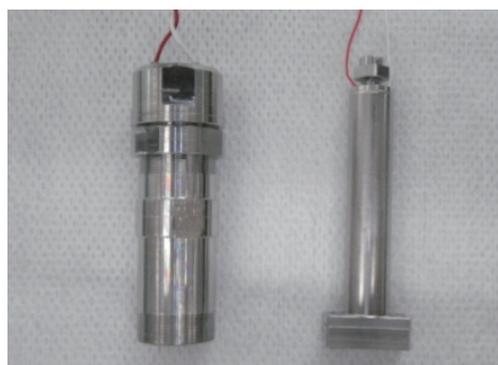


Figure 15 (Left)Previous machined case (Right)New small case

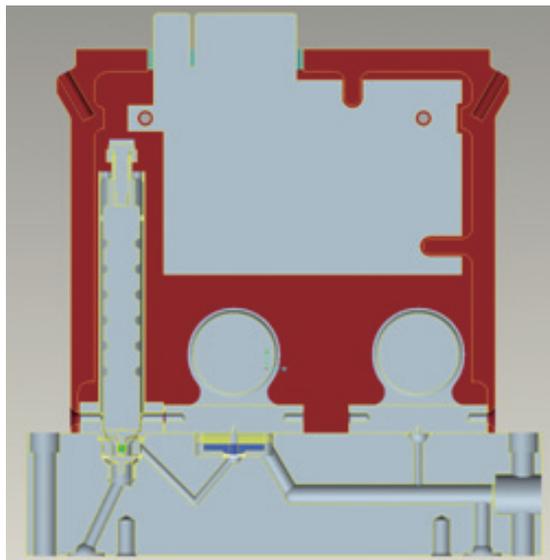


Figure 16 MFC cross-sectional view

大流量対応ブロック

従来はガス入口・出口の計2箇所の継ぎ手シール部に対して計4本のボルトで取り付ける設計となっていた。今回、小型化のために2本のボルトでそれぞれのシール部の外側から取り付ける構造とした(Figure 16)。また、継ぎ手部から斜め穴加工によって内部の流路を加工していく方法では流路に限界があった。そこでレーザー溶接を用いて座ぐり穴の底面に溶接を行う手法を採用した(Figure 17)。この事で小型ながらも従来品と同等の流路を確保する事ができる(Figure 18)。リストリクタ後部は真空状態になるために、流路の拡大による効果は大きい。

必要とされる製品性能

流量精度

流量の測定精度にはリストリクタと圧力センサーが関係している。従来と同じ形状の流路を持つ抵抗体と同じ型式の圧力センサーを使用する事でこれまでと同等の流量精度を維持する事が可能である。特にリストリクタを共通設計とすることでこれまでに蓄積した様々なガスの流量データを活用できる。

圧力変動影響性能

差圧方式の流量測定方式を採用しており、PIMFCとして動作することが可能である。(Figure 19)また、ピエゾスタッ



Figure 17 (Left)High flow block (Right)Standard block



Figure 18 (Left)High flow block (Right)Standard block

クを小型化したことでバルブの応答時間を短くする事ができる。従来よりも高速な動作も可能と考えられる。

軽量化

MFC本体には無駄な部分無く部品点数の低減にもつながっている。使用する材料も少なく加工時間も短い事でトータル的なコストソリューションにもつながっている。小型化による加工時間の低減は工数の削減になり、MFCのバルブ部品の製品性能に繋がる平行度や平面度に対しても小型のメリットは大きい。重量は約1/3となり部品の在庫に必要なスペースも大幅に低減される。ガスボックスが手で持てるサイズになれば、輸送費の低減や

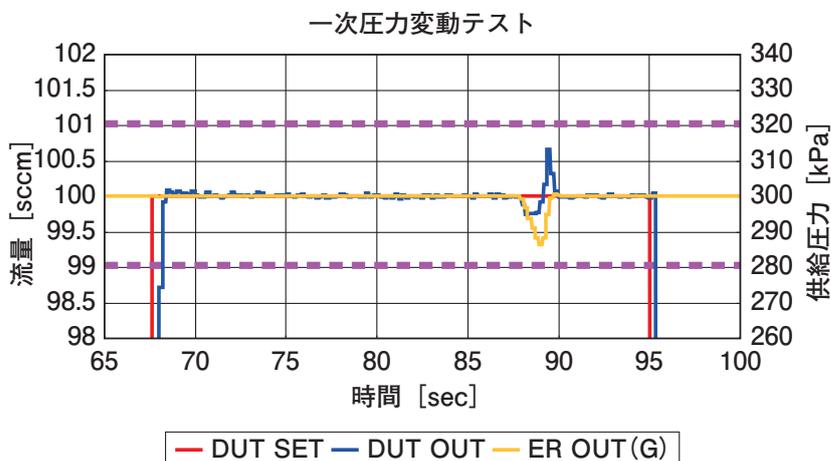


Figure 19 Inlet pressure in-sensitive test results

作業時間の低減にもつながると考えている。

制御基板の小型化

1つのCPUで複数のMFCを制御させることができれば、小型化と同時に消費電力の削減も可能となる。今回1つのCPUで4台を制御する事に成功した(**Figure 20**)。接続するケーブルの本数も1/4になり、装置側のメリットも大きいと考えられる。

おわりに

製品自体を薄型化することで各部品もコストアップすると懸念していたが、実際には全くコストアップにはならなかった。これは、加工時間の低減や、スペースの有効利用のために合理的な設計を行なった事が、懸念事項を払拭した要因と思われる。また、従来製品の改良点も踏まえ、小型ながら従来品と同等以上の製品に仕上がっていると考えている。今回開発した小型技術を要素技術として、今後の製品にも展開していきたいと考えている。

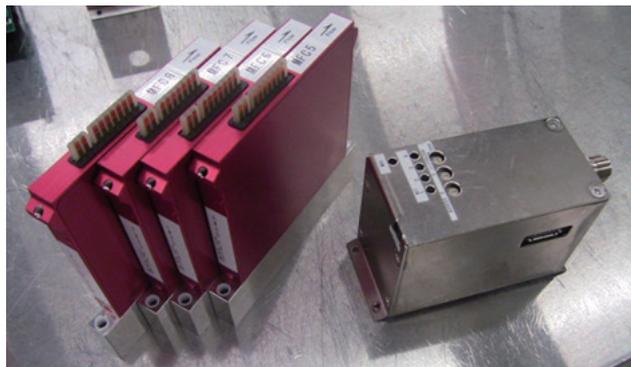


Figure 20 (Left)MFC body (Right)Control unit



安田 忠弘

Tadahiro YASUDA

株式会社 堀場エステック
開発本部 開発設計1部

Feature Article

アプリケーション

間欠サンプリング式CVSを用いた PHEVの高精度エミッション・燃費計測法

Emissions and Fuel Economy Measurement System Using Intermittent Sampling
CVS for PHEV

大槻 喜則

Yoshinori OTSUKI

近年、化石燃料の消費量の削減が求められる中で、プラグインハイブリッド電気自動車(PHEV)が注目されている。一方で、エミッションと燃費計測の面では、PHEVのエンジンが走行中に間欠動作するため、定容量試料採取装置(CVS)の希釈率(DF)が上昇してサンプルガスの濃度が低下する。そのような希釈条件は、DFの計算法が希釈空気中の濃度を無視していることによる誤差と、ガスの濃度分析の誤差を引き起こす。この課題を解決するために、エンジンの動作と同期する間欠サンプリング式CVSをPHEVのエミッションと燃費計測に適用した。その結果、サンプルガスの濃度を高くして、エミッションと燃費測定精度を向上できることを示した。

Recently, plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs) attract attention while the reduction of the consumption of the fossil fuel is demanded. On the other hand, high dilution factors (DFs) and low concentrations of gaseous components in the constant volume sampling (CVS) are imposed by the intermittent operation of the engine in the PHEV. Such a dilution condition causes a numerical error of DF by the assumption of negligible ambient components and an analysis error of gaseous components. New emission measurement method which provides intermittent sampling synchronized with engine operation mode has been investigated in this study. The results showed the ability of proposed system to improve emissions and fuel economy measurement accuracy by increasing gaseous concentrations in the CVS system.

はじめに

近年、エネルギー問題への関心の高まりや地球温暖化の懸念を背景として、自動車に対しても化石燃料の消費量の削減が求められている。プラグインハイブリッド電気自動車(PHEV)は、このような視点から注目されている次世代自動車のひとつである。PHEVでは、内燃機関(いわゆるエンジン)とともに、外部充電の可能なバッテリーと電気モータが搭載され、エンジン・モータの両方を動力源として使用できる。両者の使い分けや減速時のエネルギー回収による高効率化に加え、外部から供給した電気エネルギーを直接利用できることで、従来車よりも大幅に燃費を改善できるのがPHEVの大きな特徴である。

このようなPHEVのエネルギー効率を評価するには、従来車と同じ手法での燃費計測が欠かせない。自動車の公称燃費(カタログ燃費)は、大まかに言うと定められた運転パターン(試験サイクル)にて排出された二酸化炭素(CO₂)、一酸化炭素(CO)および全炭化水素(THC)の量を計測して求める。この際に用いられるのが定容量試料採取装置(CVS)と呼ばれる装置である。PHEVの燃費計測にもCVSが用いられる^[1]。ただし、エンジン停止時間が長いというPHEV独特の事情から、条件によっては、従来車のような計測精度が確保できないことも懸念されている。本稿では、CVSによるPHEVの計測精度の確保を目的として考案した、間欠サンプリング手法について紹介する。

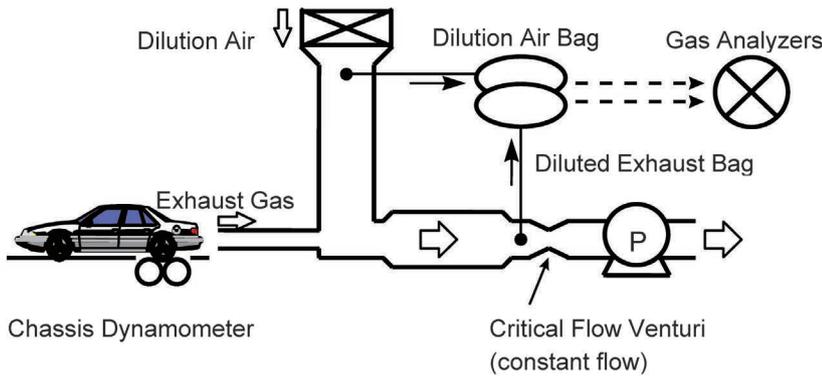


Figure 1 Configuration of the conventional CVS system

CVS法の概要

CVS法による燃費計測法

CVSは、車両・エンジンからの排ガス成分の排出質量の計測、あるいは燃費計測に広く使用されている。Figure 1に、従来のCVSシステムの構成を示す。CVSには、車両のテールパイプと直結する排ガス導入口と、希釈用の大気導入口がある。それらの後段には、大流量のプロワと流量制御用の臨界流量ベンチュリ(CFV)があり、一定流量でガスを吸引している。これにより、排ガス全量を採取した上で大気で希釈し、最終的な希釈排ガスの流量を一定にしている。車両の排ガス試験中、希釈用空気の一部と希釈排ガスの一部はそれぞれバッグにためられる。各ガス成分の排出質量は、試験後に分析するバッグ内のガス濃度と希釈排ガスの積算流量から求める。Equation(1)に、CO₂の場合の計算式を示す。m_{CO₂}はCO₂排出質量、V_{mix}は排ガス試験における希釈排ガスの総体積、ρ_{CO₂}はCO₂の密度、c_{s,CO₂}は希釈排ガスのバッグ内のCO₂濃度、c_{a,CO₂}は希釈空気のバッグ内のCO₂濃度、DFは排ガスの平均希釈率である。

$$m_{CO_2} = V_{mix} \times \rho_{CO_2} \times \left[c_{s,CO_2} - c_{a,CO_2} \times \left(1 - \frac{1}{DF} \right) \right] \quad (1)$$

ここで、DFは、希釈排ガスの体積と希釈前の生排ガスの体積の比率にあたる。ただし、実際には、ガス流量からではなく、希釈排ガスバッグ内のCO₂、CO、THCの濃度(vol%)から、排ガスがどれだけ希釈されたかを推定する。各成分濃度をそれぞれc_{s,CO₂}、c_{s,CO}、c_{s,THC}で表すと、ガソリン車の場合のDFはEquation(2)で表される。

$$DF = \frac{13.4}{c_{s,CO_2} + c_{s,CO} + c_{s,THC}} \quad (2)$$

ここで、「13.4」は、ガソリンエンジンがストイキ条件(空気と燃料が互いに過不足なく完全燃焼する条件)で運転されると仮定した場合の理論CO₂排出濃度である。また、Equation(2)では希釈排ガスバッグに含まれているはずの大気由来のCO₂濃度は考慮されていない。ただし、従来車の燃費計測の場合、希釈排ガスと希釈空気のCO₂濃度の差が充分大きく、DF計算値に含まれる不確かさがCO₂排出質量の計算結果に与える影響は事実上無視できる。

燃費の単位は各国で異なるが、燃焼生成物として排出されたCO₂、CO、THCに含まれる炭素の総質量から推定する点は共通である。このような方法はカーボンバランス法と呼ばれる。たとえば、燃費をg/kmで表す日本の場合、ガソリン車の燃費はEquation(3)(4)で算出される^[2]。ここで、FCは燃費、e_{CO₂}、e_{CO}、e_{THC}は各成分のkmあたりの排出質量、dは試験中の走行距離、ρ_fはガソリンの密度である。

$$e_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{d}, e_{CO} = \frac{m_{CO}}{d}, e_{THC} = \frac{m_{THC}}{d} \quad (3)$$

$$FC = \frac{866 \times \rho_f}{0.429 \times e_{CO} + 0.866 \times e_{THC} + 0.273 \times e_{CO_2}} \quad (4)$$

PHEV計測時の課題

Figure 2に、PHEVを満充電の状態から連続走行した場合の、バッテリー充電量(SOC)と排ガス流量のイメージを示す。試験サイクル(走行モード)は米国で用いられるUDDSである。Figure 2に示すように、PHEVのSOCは、走行開始直後は一方的に減少し、ある時点からはほぼ一定レベルで安定すると考えられる。SOCが減少している区間は、PHEVが主に電気エネルギーで走行している状態で、エンジンは長時間停止したままとなっている。この間、排ガス量は非常に少なく、CVSは希釈空気のみを採取し続ける形になる。そのため、バッグ内の排ガスが必要以上に希釈されてしまい、ガス濃度分析上不利になるほか、DFに含まれる不確かさの影響を受けやすくなる懸念がある^[4,5]。また、別の問題として、吸気バルブ・排気バルブが同時に開いた状態のままエンジンが停止していた場合、CVSが生み出すわずかな負圧によってエンジン

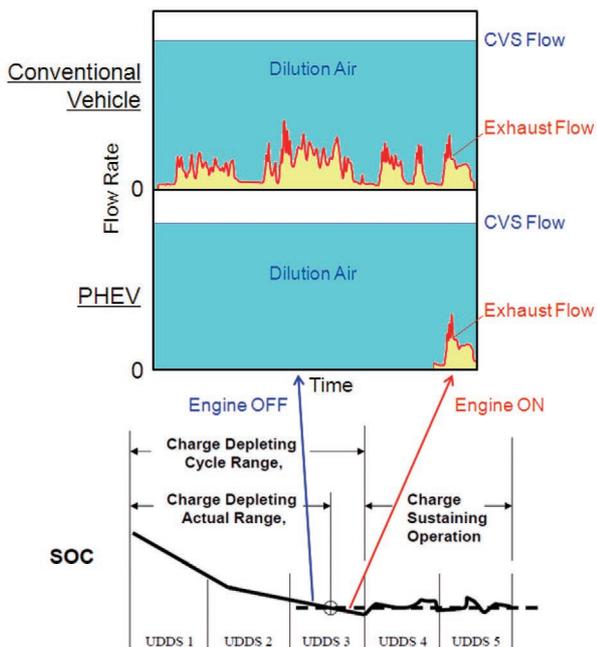


Figure 2 Comparison of exhaust flow between conventional and plug-in hybrid electric vehicles^[3]

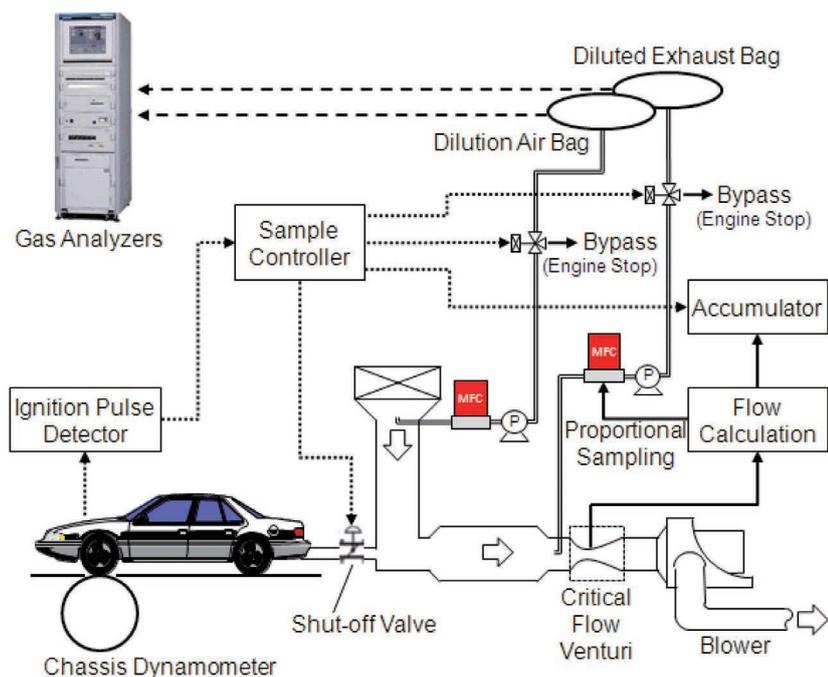


Figure 3 Configuration of the intermittent sampling system

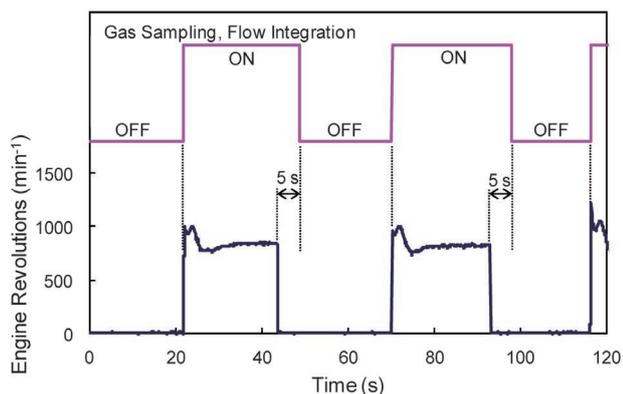


Figure 4 Timing chart for bag sampling

から触媒に向けて空気が流れ、触媒が冷えてエミッションの排出特性に影響を与えてしまう可能性もある。

間欠サンプリングCVS

今回、CVSによるPHEV計測の精度向上策として検討したのが、エンジンの動作と同期させた間欠サンプリング手法の適用である。この手法では、エンジンの動作を点火パルスによって検出し、エンジン動作中のみ、排ガスのCVSへの取り込みとバッグ採取を行う。以下、その構成を説明する。

システム全体の構成

Figure 3に、間欠サンプリングCVSのシステム構成を示す。従来のCVSシステムでは、バッグへの採取流量の制御にベンチュリを用いることが多いが、本システムではマスフローコントローラ(MFC)を採用した。試験走行中に

エンジンが動作している時間は走行負荷およびSOCによって異なるため、間欠サンプリング手法では、バッグにたまるガスの体積が試験条件に大きく左右される。MFCでは総サンプル時間に合わせて柔軟にサンプル流量を設定できるため、ガス濃度分析に十分な体積のガスをバッグに採取できる。なお、エンジン停止中もMFCのガス流は止めず、バッグ採取時と同じ条件のままでバイパス側に排気する。車両のテールパイプとCVSサンプル採取口の間には、高速のシャットオフバルブを設け、エンジンが停止している間はCVSとの接続を遮断する。これにより、エンジン停止時に後処理装置にガスが流れることがなくなり、冷却によるエミッションへの影響を抑制できる。

試験車両には、エンジンの動作の検出用として点火パルスセンサを取り付けた。センサの信号は、バッグへのガスの採取や、希釈排ガス流量の積算、シャットオフバルブの開閉など、CVSの動作のトリガとして使用される。なお、バッグへのガス採取切り替えの際には、CVSに取り込まれた排ガスがバッグに到達するまでの遅れ時間を考慮する必要がある。Figure 4に、バッグサンプリングの切り替えタイミングの設定を示す。デッドボリュームを考慮して

サンプリング停止時に5秒の遅延時間を設定し、排ガスを残らず採取できるようにした。

シャットオフバルブの検証

Table 1に、使用したシャットオフバルブの仕様を示す。シャットオフバルブは、エンジン始動時の負荷とならないよう、エンジンの始動と同時に速やかに開かれなければならない。エンジンに過大な背圧がかかっていないことを検証するために、エンジンの点火パルスで検出したエンジンの始動タイミングでシャットオフバルブを開けたときの、テールパイプ部の圧力を計測した。Figure 5に、実際に車両を走行させたときの、点火パルスで検出したエンジンの回転数と、テールパイプ部圧力を計測した結果を示す。(a)はシャットオフバルブを取り付けていない状態で、エンジン停止中にテールパイプ部圧力がわずかに負圧になっている。一方、(b)のシャットオフバルブを取り付けた状態では、エンジン停止中にバルブを閉じることで、テールパイプ部圧力を大気圧程度に維持できている。排ガス試験中の静圧も、米国の法規(CFR)で要求される $\pm 1.2\text{kPa}$ 以内^[6]を満足している。さらに、エンジンの始動のテールパイプ部圧力の変動幅にもバルブ有無による影響はほとんどみられず、バルブの応答も充分速いことが確認できる。

実車(PHEV)試験による評価

間欠サンプリング手法の効果を確認するため、シャシダイナモメータ上でPHEVのエミッションおよび燃費を計測して、従来の連続サンプリング手法と比較した。Figure 6に、試験に用いた装置の構成を示す。間欠サンプリングCVSに、MFCで制御する間欠バッグ採取ラインと、ベンチュリで制御する連続バッグ採取ラインを設けた。

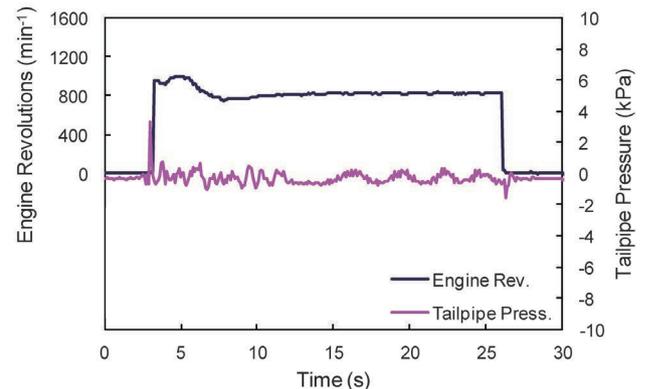
試験条件とエンジンの駆動状態

試験サイクル

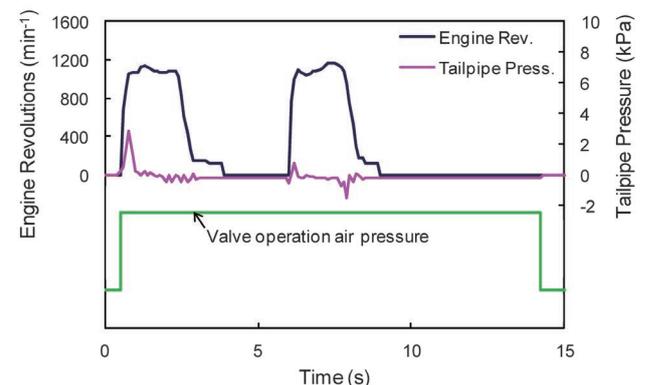
Figure 2にも示したように、PHEVはSOCによって主たる動力源を切り替える。満充電直後のプラグイン走行(CDモード)では、SOC安定後のハイブリッド走行(CSモード)に比べ、エンジンが動作する時間が極端に短い。そのため、たとえば、カリフォルニア州大気資源局(CARB)の排ガス試験法^[3]では、UDDSを繰り返して運転し、CD・CS両モード

Table 1 Specifications of shut-off valve

バルブ構造	ボールバルブ
駆動方式	空気圧
駆動空気圧力	0.3-1.0 MPa(ゲージ圧)
内径	101.6 mm
耐熱温度	315.6°C
耐圧構造	ANSI class 150準拠
材質	SUS 316



(a) Tailpipe pressure without the shut-off valve



(b) Tailpipe pressure with the shut-off valve

Figure 5 Effect and response of the shut-off valve

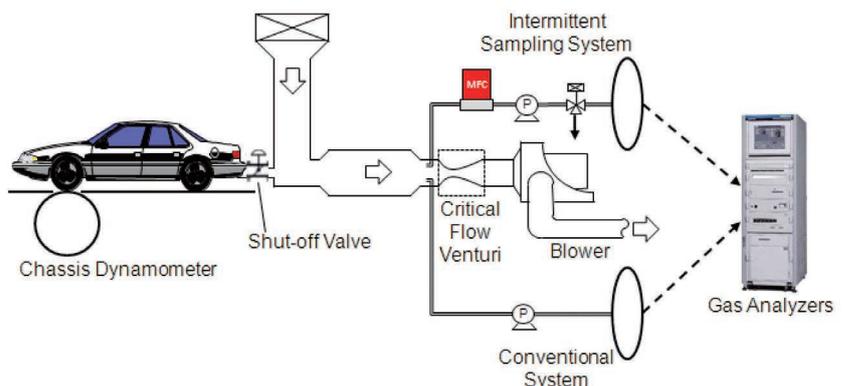


Figure 6 Setup of continuous and intermittent sampling systems

にてUDDS単位で排ガスを計測するように定めている。本研究でもこのCARBの方法に準じた試験を行った。試験車両は試験前にUDDSを1回走行した後18時間放置し、その間に商用電源より電力を供給してバッテリーを満充電の状態とした。その後はUDDSを4回走行して排ガス計測を実施した。Figure 7に、UDDSにおける車速のパターンを示す。バッグへのサンプリングは、図中の第1フェーズ、第2フェーズで各1バッグ(計2バッグ)を使用した。

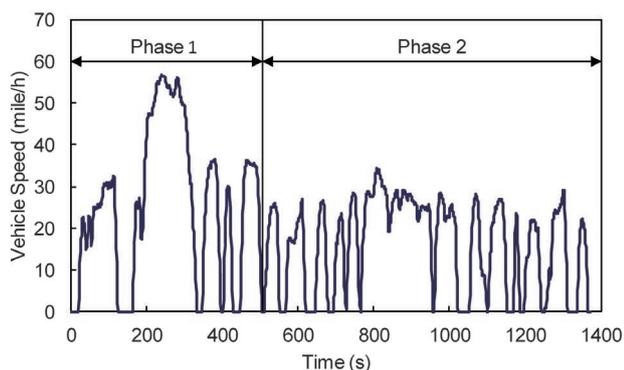


Figure 7 Vehicle speed setting of UDDS

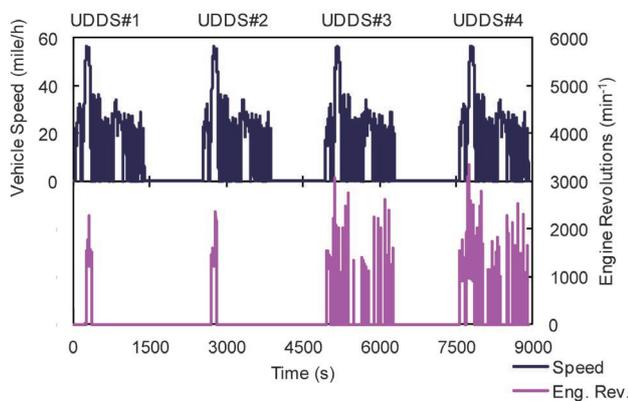


Figure 8 Engine speed during test cycles

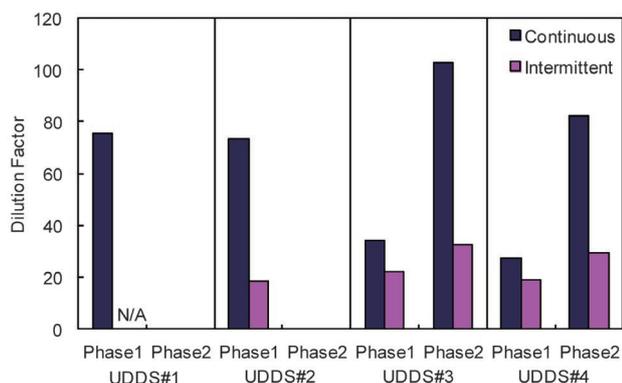


Figure 9 Dilution factors for PHEV per test cycle

運転中のエンジン駆動状況

Figure 8に、PHEVでUDDSを4回繰り返したときの車速とエンジン回転数を示す。回転数はエンジンの点火パルスによって検出した。Figure 8の左から順に、1回目(UDDS#1)、2回目(UDDS#2)、3回目(UDDS#3)、4回目(UDDS#4)のデータを示している。UDDS#1とUDDS#2ではエンジンはほとんど停止しており、高速走行中に短時間動作したのみである。これに対し、UDDS#3とUDDS#4ではエンジンの動作期間が増えている。これより、試験車両はUDDS#1とUDDS#2ではCDモード、UDDS#3以降はCSモードで走行していたことが確認できる。

従来CVSとの比較

希釈率

Figure 9に、4回のUDDS走行におけるDFを、従来手法と間欠サンプリング手法とで比較した結果を示す。なお、UDDS#1の1フェーズで間欠サンプリング手法のデータが無効(N/A)となっているのは、バッグへのサンプル流量設定が小さすぎ、ガス濃度分析のために充分な量のガスをバッグにためることができなかったためである。一方UDDS#2では、UDDS#1の結果に基づいてMFCのサンプル流量設定を変更したため、有効な計測データを得ることができた。また、UDDS#1とUDDS#2の第2フェーズのデータが示されていないのは、エンジンがまったく動作しなかったためである。CARBは、車両の構造要件でエンジンの停止を立証できれば、排ガスの検証を省略できることを規定している。間欠サンプリング手法はエンジンの動作を直接検出しているためこの要件を満たしており、この間の排ガス計測は省略とした。

Figure 9において、UDDS#1とUDDS#2における従来手法のDF(希釈率)は、80近くを示している。従来車の計測では、DFは20程度に制御するのが通常であり、エンジンが停止している時間が長いために過希釈となっていることが分かる。また、UDDS#3とUDDS#4でも、第2フェーズにおいては、やはり希釈率が高い。一方、間欠サンプリング手法では、各フェーズともDFは20~30程度に抑えられている。また、エンジンの運転時間の変化によるDFの変動幅も小さい。なお、実際には、第1フェーズ・第2フェーズを通じて1つのバッグで連続して採取することが一般的である。従来法でこの手法をとった場合、UDDS#1とUDDS#2では第2フェーズの間も大気のみがバッグに採取される状態が続き、過希釈の状態はさらに顕著になる

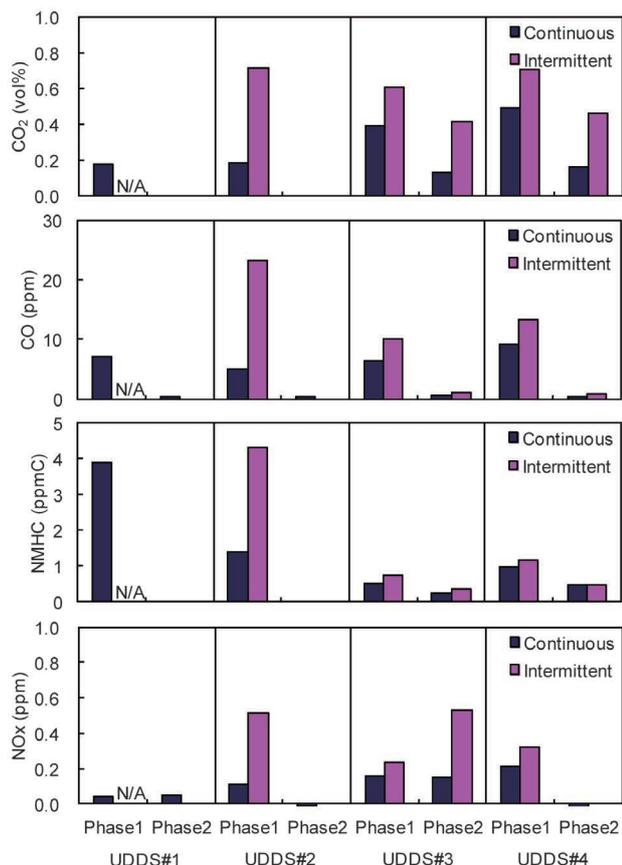


Figure 10 Gas concentrations for PHEV per test cycle

と考えられる。これに対し、間欠サンプリング手法では、Figure 9の例と同程度の適正な希釈率が維持できると期待される。

バッグ内ガス濃度

Figure 10に、従来手法と間欠サンプリング手法を、バッグ内のガス成分濃度で比較した結果を示す。Figure 9に示した希釈率のデータから予想されるとおり、いずれの成分についても、バッグ内のガス濃度は間欠サンプリング手法の方が高いことがわかる。特に、UDDS#2の第1フェーズにおいて、従来手法と間欠サンプリング手法のバッグ内濃度差が大きい。この条件ではエンジンの運転時間が非常に短いのがその原因であり、このようなCDモードの計測では間欠サンプリング手法が特に有利であることが示唆される。また、燃費計測上で重要なCO₂についてみると、UDDS#3とUDDS#4の第2フェーズでも従来手法と間欠サンプリング手法とでバッグ内濃度の差が大きく、最大で3.5倍程度となっている。燃費については、規制値などとの比較ではなく、絶対値として正確に知りたいという要求が強い。そのようなCO₂計測の精度確保に有利に働くことは、非常に意義が大きいといえる。

おわりに

本稿では、CVSによるPHEVの排ガス計測を前提に検討した間欠サンプリング手法の概要と、この手法でエンジンが頻繁に停止する車両であっても、計測精度の改善が見込めることを紹介した。近年、社会のさまざまな要求に対応するため、次世代自動車、次世代エンジンの開発・実用化が急速にすすんでいる。それに付随して、排ガス計測にも新しい技術の開発や従来とは異なる手法の応用が求められている。PHEVの燃費・エミッション計測も、もちろん、その一例といえる。今回紹介した間欠サンプリング手法を含め、今後も必要とされる計測技術とそのアプリケーションを積極的に提案していきたい。

参考文献

- [1] SAE: Recommended Practice for Measuring the Exhaust Emissions and Fuel Economy of Hybrid-Electric Vehicles, Including Plug-in Hybrid Vehicles, SAE Standard J1711, 2010, 69p.
- [2] US Environmental Protection Agency: Fuel Economy and Carbon-Related Exhaust Emission Test Procedure, CFR Title 40 Part 600 Subpart B.
- [3] California Air Resources Board: CALIFORNIA EXHAUST EMISSION STANDARDS AND TEST PROCEDURES FOR 2009 AND SUBSEQUENT MODEL ZERO-EMISSION VEHICLES AND HYBRID ELECTRIC VEHICLES, IN THE PASSENGER CAR, LIGHT-DUTY TRUCK AND MEDIUM-DUTY VEHICLE CLASSES. (December 2008)
- [4] M. Duoba, J. Anderson, H. Ng: Issues in Emissions Testing of Hybrid Electric Vehicles, Vol.1, 2000 (Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois)
- [5] L. Zhang, T. Brown, G. S. Samuelsen: Evaluation and Modification of Constant Volume Sampler Based Procedure for Plug-in Hybrid Electric Vehicle Testing, SAE Technical Paper 2011-01-1750
- [6] US Environmental Protection Agency: Emission Regulations for 1977 and Later Model Year New Light-Duty Vehicles and New Light-Duty Trucks and New Otto-Cycle Complete Heavy-Duty Vehicles; Test Procedures, CFR Title 40 Part 86 Subpart B.



大槻 喜則

Yoshinori OTSUKI

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
エナジーシステム計測開発部

Feature Article

アプリケーション

コンパクト水質計〈LAQUAtwin〉による 土壌の簡易分析 —土壌中の交換性カルシウムイオンおよびカリウムイオンの測定— Simplified Analysis for Soil Samples with Compact Water Quality Meter 〈LAQUAtwin〉 —Measurement of exchangeable calcium ion and potassium ion in soil—

桑本 恵子

Keiko KUWAMOTO

土壌中の交換性カルシウムイオンおよびカリウムイオンの測定法として、1 mol/L 酢酸アンモニウム水溶液にて抽出し、原子吸光分析法(AAS)や誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)等で測定することが一般的である。しかし、これらは大型装置であるため、生産現場にて簡易に迅速に測定することは困難である。そこで、現場で簡単に測定する手段として、コンパクト水質計〈LAQUAtwin〉(イオン選択性電極法; ISE法)を用いた測定を試みた。ISE法でカルシウムイオンおよびカリウムイオン濃度を測定する場合、高濃度の酢酸アンモニウム共存下では、電位シフトが生じ、正確な測定値が得られない。本稿では、ISE法であるLAQUAtwinを用いて土壌中の交換性カルシウムイオンおよび交換性カリウムイオンを測定可能にする手法を紹介する。

In general, exchangeable calcium ion (Ca^{2+}) and potassium ion (K^+) extracted with 1 mol/L ammonium acetate (NH_4OAc) solution were measured with atomic absorption spectroscopy (AAS) or inductivity coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). However, simply and quick measurement by AAS or ICP-OES was difficult in the field because there are large apparatuses. So simplified analysis was tried with compact water quality meter (LAQUAtwin) (ion-selective electrode; ISE). In case of measurement of Ca^{2+} and K^+ with ISE methods, accurate results can not be obtained due to potential difference shift in high NH_4OAc concentration solution. In this report, LAQUAtwin are used for soil sample measurements. The procedure used herein proves that Ca^{2+} and K^+ are easily measurable through the ISE methods.

はじめに

農業における土壌診断は、作物の生育培地として適切な土壌環境を作るために必要である。土壌診断には、土壌中の養分含量を分析する化学的診断、硬度や透水性を分析する物理的診断がある^[1]。化学的診断の中で一般的なものがpH、電気伝導度、窒素、りん、カリウム、カルシウム、マグネシウム濃度等である。その中でもカリウム、カルシウム、マグネシウム(塩基成分)は、作物への吸収に対して相互に拮抗作用があるため、塩基バランスとして適正な比率を保つ必要がある^[2]。また、この3成分の分析

値は土壌粒子の保肥力を示す陽イオン交換容量(CEC)に占める塩基の割合(塩基飽和度)を求めることができ、作物生育における土壌の適正さの指標として用いられる^[3]。土壌中の塩基成分は、酢酸アンモニウム水溶液で抽出され、原子吸光分析法(AAS)や誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)等で定量されるが、これらの分析装置は、現場に可搬できない上、専門技術が必要であることから通常は分析機関に依頼することになる。そのため日常的に分析値から施肥管理をしようとする場合、依頼分析費用および結果を得るまでに時間がかかることが予想される。一方、生産現場において迅速・簡易に正確

な分析結果を得ることができれば、リアルタイムでの土壌への適切な施肥が可能となる。実際、分析の専門知識や技術に精通していなくても簡易に測定可能なキットが流通、販売されている^[2,3]。これらの簡易測定キットは、比色法・比濁法を原理とするものがほとんどであり、標準チャートから目視によって値を読み取るものから、比色計や反射式光度計といった小型装置によって数値化できるものがある。

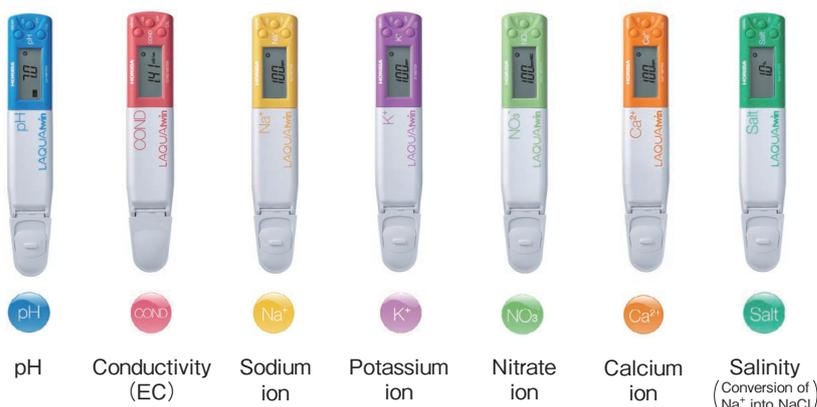


Figure 1 Appearance of Compact Water Quality meter(LAQUAtwin).

コンパクト水質計(LAQUAtwin)

LAQUAtwinシリーズは昨年堀場製作所から発売したコンパクト水質計であり、Figure 1に示すように、pH、電気伝導率(EC)、ナトリウムイオン、カリウムイオン、硝酸イオン、カルシウムイオン、塩分の7項目がある。本シリーズのセンサ部はすべて電気化学センサであり、pHについてはガラス電極法、電気伝導率は交流2極法、イオンおよび塩分計についてはイオン選択性電極(ISE)法というようにすべて実験室用電極と同じ原理を採用している(Figure 2)。これらは、実験室において卓上で使用していた表示部とセンサ部が一体型の片手で持ち運べる大きさになっており、実験室内から測定装置をそのまま外へ持ち出せると考えてよい。本シリーズの中でもpHメータ、電気伝導率メータ、硝酸イオンメータについては、LAQUAtwinブランドとなる以前から販売しており、すでに簡易土壌診断ツールの一つとして紹介されている^[2]。本稿では、カリウムイオンメータおよびコンパクトタイプでは新規のカルシウムイオンメータによる土壌中の交換性カリウムイオンおよび交換性カルシウムイオンの簡易分析への適用を紹介する。

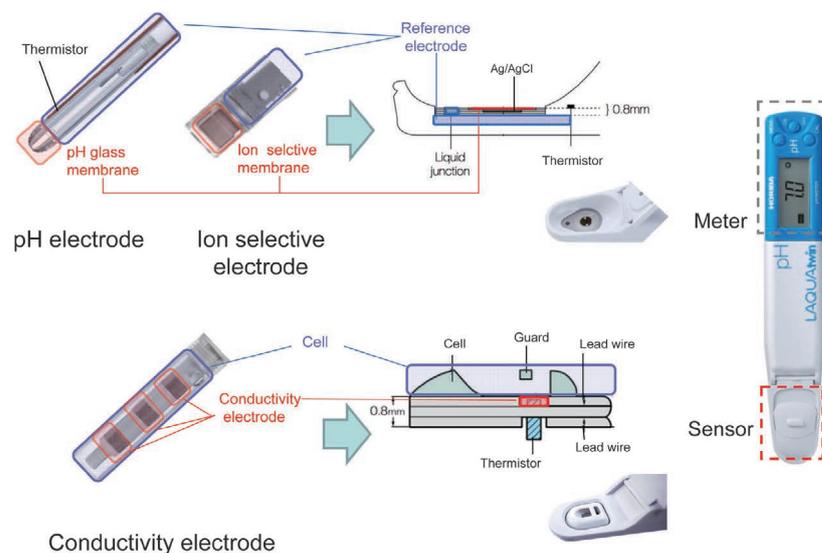


Figure 2 Diagram of LAQUAtwin flat sensors.

手順

試料調製

5種類の土壌試料を採取し、プラスチック製トレイ上に薄く広げ、室内にて1週間風乾させた後、2 mm角のふるいに通した。風乾土壌試料5 gと、1 mol/L酢酸アンモニウ

ム水溶液(pH7.0)100 mLを混合し大洋科学工業(株)製 RECIPRO SHAKER SR-IIWを用い振とう抽出した(条件: 振幅40 m/m, 振とう速度250 rpm程度で1時間)。振とう後の液を濾紙(JIS規格: 6種)で濾過し、得られた濾液を土壌抽出液として測定に用いた。カリウムイオン測定用については、酢酸アンモニウム濃度を1 mol/L以外に0.1, 0.01, 0.005 mol/Lと準備し、上記と同様に抽出操作および濾過を行なった。

装置および標準液

コンパクトイオンメータ(LAQUAtwin)カルシウムイオンB-751およびカリウムイオンB-731(以降それぞれ表記をLAQUAtwinCa²⁺メータ, LAQUAtwinK⁺メータとする)の原理はISE法を用いており、試料測定前には標準液による校正が必要である。LAQUAtwinCa²⁺メータの校正には、抽出液と同じ濃度の1 mol/L酢酸アンモニウム水溶液で調製したカルシウムイオン濃度150 mg/L, 2000

mg/L標準液を用い、LAQUAtwinK⁺メータでは計器の付属品であるカリウムイオン濃度150 mg/L, 2000 mg/L標準液を用い、2点校正で行なった。またLAQUAtwinイオンメータの測定結果の比較対象として、HORIBA Jobin Yvon製誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-OES)ULTIMA 2によるカルシウムおよびカリウムの分析結果を用いた。

結果と考察

LAQUAtwinCa²⁺メータによる 交換性カルシウムイオンの測定

ISE法では、正確には測定対象イオンの活量(活量=[イオン濃度]×活量係数)を測定している。活量係数は溶液中のイオン強度の影響を受けて変動し、測定誤差の原因となるため、測定対象溶液のイオン強度を一定に保つ必要がある^[4]。通常行われる対策は、測定対象イオンにตอบสนองせず電極電位に影響を与えない無関係塩(支持塩又は支持電解質とも呼ばれる)を添加する方法である^[4]。LAQUAtwinCa²⁺メータに付属している標準液は、カルシウムイオンセンサの電位に影響を与えない0.1 mol/Lの塩化カリウムが支持塩として添加されている。しかしながら、ISE法で土壌抽出液中のカルシウムイオン濃度を測定する場合、カルシウムイオン濃度に対して酢酸アンモニウムが大量に存在していることから、付属標準液を校正に用いるとイオン強度の差により電位シフトが生じ、正確な測定が困難になる。

1 mol/L酢酸アンモニウム水溶液による土壌抽出液をICP-OESとLAQUAtwinCa²⁺メータにて測定した結果をTable 1に示した。付属の標準液にて校正したLAQUAtwinCa²⁺メータの結果は、土壌抽出液のICP-

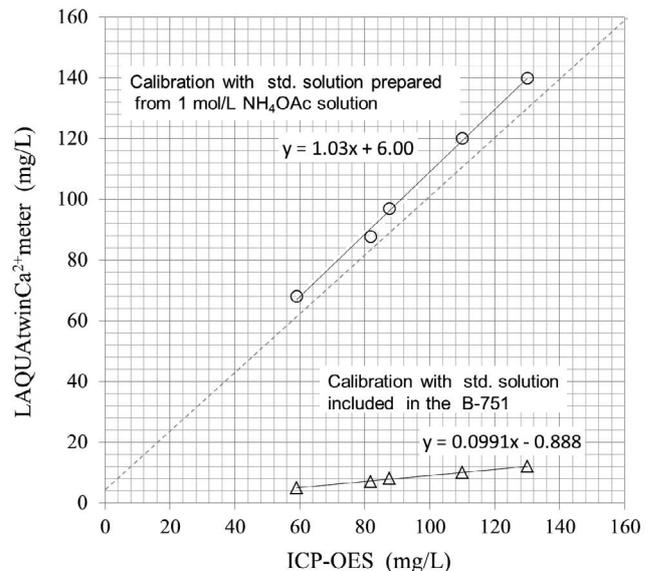


Figure 3 Plots of LAQUAtwinCa²⁺meter vs. ICP-OES for extracted calcium ion concentration in 1 mol/L ammonium acetate (NH₄OAc)solution. LAQUAtwinCa²⁺meter calibrated with Ca²⁺ std. solutions prepared by the addition of 1 mol/L NH₄OAc solution(○)and Ca²⁺ std. solutions containing 0.1 mol/L KCl as accessories included in the B-751(△).

OESの結果に対して約1/10の値を示した。これに対し、土壌抽出液と同じ濃度の1 mol/L酢酸アンモニウムを含む標準液で校正することでICP-OESでの定量値とほぼ一致する結果が得られた。またTable 1の結果からICP-OESでの値に対するLAQUAtwinCa²⁺メータの値をプロットした(Figure 3)。Figure 3では、1 mol/L酢酸アンモニウム含有標準液での校正の場合、両者の関係を示す傾きがほぼ1であり、また高い相関性(R=0.998)を示した。

LAQUAtwinK⁺メータによる 交換性カリウムイオンの測定

ISE法にて土壌中のカリウムイオン濃度を測定する場合、

Table 1 Results of calcium ion concentration extracted by 1 mol/L ammonium acetate(NH₄OAc)solution.

Grove soil	Calcium ion concentration (mg/L)			CaO (mg/100 g _{air-dried soil})	
	ICP-OES	LAQUAtwinCa ²⁺ meter		ICP-OES	LAQUAtwinCa ²⁺ meter
		Calibration with std. sol. prepared from 1 mol/L NH ₄ OAc solution	Calibration with std. sol. included in B-751*		Calibration with std. sol. prepared from 1 mol/L NH ₄ OAc solution
Green pepper	130	140	12	360	390
Tomato	110	120	10	310	340
Spinach	82	88	7	230	240
Lettuce	88	97	8	240	270
Kale	59	68	5	160	190

*Ca²⁺ std. solutions containing 0.1 mol/L KCl.

カリウムイオン濃度に対して酢酸アンモニウムが大量に存在するとアンモニウムイオンの妨害を受けて正確な測定が困難になる。ここで述べる妨害とは、共存イオンが、測定される応答電位に影響を与えることである⁴⁾。応答電位に与える共存イオンの妨害の程度は目的イオン種や共存イオン種によって様々で、また共存の割合によっても異なる。

1 mol/Lおよび0.01 mol/L酢酸アンモニウム水溶液による土壌抽出液をICP-OESとLAQUAtwinK⁺メータにて測定した結果をTable 2に示した。また、1 mol/L酢酸アンモニウム抽出液のICP-OESによるカリウムイオンの定量結果を100%として、酢酸アンモニウム濃度によるカリウムイオンの抽出効率の変動をFigure 4に示した。Table 2より、1 mol/L酢酸アンモニウム抽出液ではICP-OESの結果に比べてLAQUAtwinK⁺メータの結果は共存するアンモニウムイオンの影響を受けて高い値を示した。一方、0.01 mol/L抽出液では、抽出効率が約80%前後に低下するものの(Figure 4)、ICP-OESでの定量値とほぼ一致する結果が得られた。Figure 5で示す0.01 mol/L酢酸アンモニウム抽出液のICP-OESの結果に対するLAQUAtwinK⁺メータの結果のプロットでは、高い相関性(R=0.999)を示した。このことから、抽出効率がそれ程低くなく、且つICP-OESとの相関性が良い0.01 mol/L酢酸アンモニウム水溶液を使用することで、LAQUAtwinK⁺メータでの交換性カリウムイオンの測定が可能である。しかし、本手法において、LAQUAtwinK⁺メータで得られた値は、抽出効率から1 mol/L酢酸アンモニウム水溶液抽出へ換算する必要がある、また酢酸アンモニウム濃度低減による抽出効率への影響も土壌試料中のカリウムイオン量によって異なることから、目安の数値を知るための手段として利用できる。

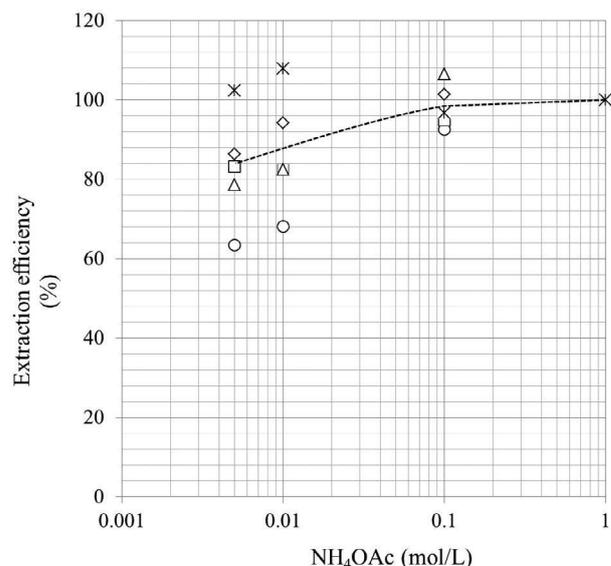


Figure 4 Variation of extraction efficiency with ammonium acetate(NH₄OAc) concentration. Soil samples: Green pepper (○), tomato (△), spinach (□), lettuce (◇)and kale (*). Dotted line indicates the trend of average value of 5 items each NH₄OAc concentration.

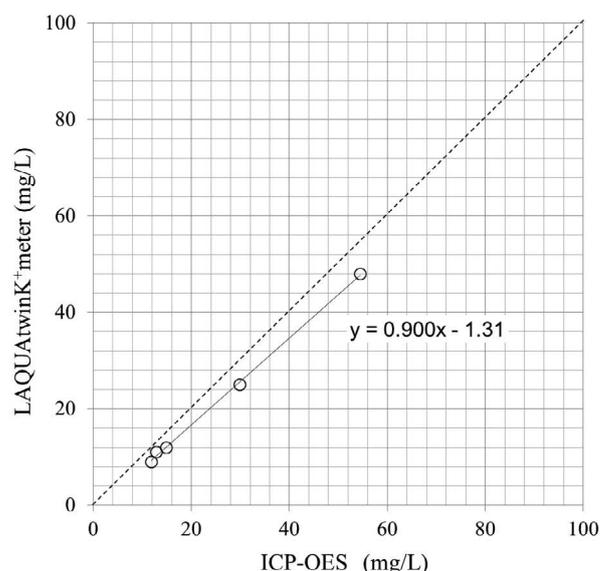


Figure 5 Plots of LAQUAtwinK⁺meter vs. ICP-OES for extracted potassium concentration in 0.01 mol/L ammonium acetate (NH₄OAc)solution.

Table 2 Results of potassium ion concentration extracted by 1 and 0.01 mol/L ammonium acetate(NH₄OAc)solution.

Grove soil	Potassium ion concentration (mg/L)				K ₂ O (mg/100 g _{air-dried} soil)	
	Extraction by 1 mol/L NH ₄ OAc solution		Extraction by 0.01 mol/L NH ₄ OAc solution		ICP-OES	LAQUAtwinK ⁺ meter
	ICP-OES	LAQUAtwinK ⁺ meter	ICP-OES	LAQUAtwinK ⁺ meter		
Green pepper	80	170	55	48 (71)	190	170
Tomato	36	140	30	25 (30)	87	73
Spinach	16	130	13	11 (13)	38	32
Lettuce	16	130	15	12 (13)	38	31
Kale	11	120	12	9 (8)	26	20

※The values within () indicate the results obtained from 0.01 mol/L NH₄OAc solution converted into 1 mol/L NH₄OAc solution values using each extraction efficiency. Each extraction efficiency at 0.01 mol/L NH₄OAc solution for the following vegetable soils are green pepper 68%, tomato 82%, spinach 82%, lettuce 94% and kale 107%. The values of K₂O for LAQUAtwinK⁺meter were calculated from converted potassium ion concentration.

土壌診断結果への適用

LAQUAtwinイオンメータでの測定結果を土壌診断結果として適用する場合、測定で得られたカルシウムイオンおよびカリウムイオン濃度は、それぞれ風乾土100 g当たりのカルシウム酸化物(CaO)、又はカリウム酸化物(K₂O)のmg量として表記する必要があるため、換算のための計算式を以下に示す^[5]。

カルシウム(Ca)イオン濃度からCaO_(mg/100 g風乾土)への換算式

$$CaO_{(mg/100\text{ g風乾土})} = [Ca\text{イオン濃度}_{(mg/L)}] \times \left(\frac{a}{1000}\right) \times \left(\frac{100}{b}\right) \times 1.399 \dots\dots\dots(1)$$

カリウム(K)イオン濃度からK₂O_(mg/100 g風乾土)への換算式

$$K_2O_{(mg/100\text{ g風乾土})} = [K\text{イオン濃度}_{(mg/L)}] \times \left(\frac{a}{1000}\right) \times \left(\frac{100}{b}\right) \times 1.205 \dots\dots\dots(2)$$

a: 抽出に使用した酢酸アンモニウム水溶液量(mL)
b: 抽出に使用した土壌試料量(g)

参考として、今回の測定結果から算出したCaO_(mg/100 g風乾土)とK₂O_(mg/100 g風乾土)の値はそれぞれTable 1とTable 2に記した。

おわりに

LAQUAtwinイオンメータを用いた土壌中の交換性カルシウムイオンおよび交換性カリウムイオンの簡易測定法を紹介した。LAQUAtwinイオンメータシリーズはコンパクトで可搬性があり測定場所を選ばない簡易計測機器であるが、試料の種類によっては、他の大型の精密装置と相関を得るために試料中の共存物質の影響や、目的イオンの溶存状態を考慮した測定手法が必要な場合がある。今後も引き続き、一つでも多くの分野に適用できるように測定手法の開発と提案に努めたい。

参考文献

- [1] 米山忠克, 長谷川功, 関本 均, 牧野 周, 間藤 徹, 河合成直, 森田明雄: “新植物栄養・肥料学”(朝倉書店), (2010),
- [2] 渡辺和彦, 後藤逸男, 小川吉雄, 六本木和夫: “環境・資源・健康を考えた土と施肥の新知識”, (全国肥料商連合会), (2012),
- [3] 日本土壌協会: “平成21年度 土壌診断によるバランスのとれた土づくりVol.2 -土壌診断結果の見方-”, (日本土壌協会), (2009)
- [4] JIS K0122, イオン電極測定方法通則(1997).
- [5] 農林水産省: “土壌・作物栄養診断マニュアル”, (http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/ibaraki01.html), (参照: 2013.06.25 17:00).



桑本 恵子

Keiko KUWAMOTO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部
博士(理学)

Feature Article

アプリケーション

pH計と導電率計の点検と校正

Inspection and Calibration for pH or Conductivity Meters

中村 ちひろ

Chihiro NAKAMURA

pH計と導電率計を信頼性の高い状態で使用するためには、取り扱いと点検・校正の方法が重要である。校正に際しては、測定値の安定性など基準となる項目を客観的な証拠とともに確認することが、第十六改正日本薬局方を始めとする各種法規で要求されている。点検については、分析計本体と電極を切り離して各々評価できる検査装置(デジタルシュミレータ)で、本体や電極が正常に動作することを検証することができる。この検査装置を用いて、農学系の大学研究室を巡回点検した際には、約15%の電極に整備不良を発見して迅速に対処することができた。容易に点検・校正を実施するための方法として有効である。

It is important for pH meter and Conductivity meter to provide proper operation, inspection and calibration in order to keep high reliability. Various regulation including Japanese Pharmacopoeia (16 revision) is requesting that Standard items such as stability must be confirmed with objective evidence when calibration is made. A digital simulator can inspect main unit and electrode individually. Therefore a digital simulator can inspect whether or not a main unit is working properly. Also we could rapidly find out 15% of electrodes had malfunction when we visited research laboratory in the university. This shows that this method is effective for inspection and calibration.

はじめに

医療分野、化粧品、紙、石油など幅広い分野でpHの測定が行われている。例えば医療分野では、血液や尿などの体液測定、さらに試液や輸液の調製プロセスの品質管理に用いられている。また、肌のpH値は弱酸性であることが知られており、化粧品は肌のpHに近づけることで付加価値をつけている。このようにpH測定は製品の安全や品質を保つために利用され、我々の生活に必要不可欠な存在となっている。

幅広い用途に対応したpH計の開発ニーズが高まっている。従来、pH計は溶液を測定対象としていたが、最近では粘性の高い試料、固体表面、固体試料の内部といったように液体以外の測定も可能になっている。温度は0～

100℃の試料まで測定できる電極もあり、検査場所や用途に合わせて多様な電極が誕生してきている。一方で、卓上型pH計以外にもハンディ型や手のひらサイズのコンパクト型も開発されてきた。これらは防水構造になっており、河川などの自然環境下でも操作できるようになった。同様に導電率計も使用される場面が多様化している。

製薬業界では第十六改正日本薬局方(JP16)における測定試験項目の適合評価により、pHや導電率のデータの信頼性が求められている。そこで本稿では、pH計と導電率計を信頼性の高い状態で使用するために、取り扱いと点検・校正の方法、さらに今回試みた巡回点検について紹介する。

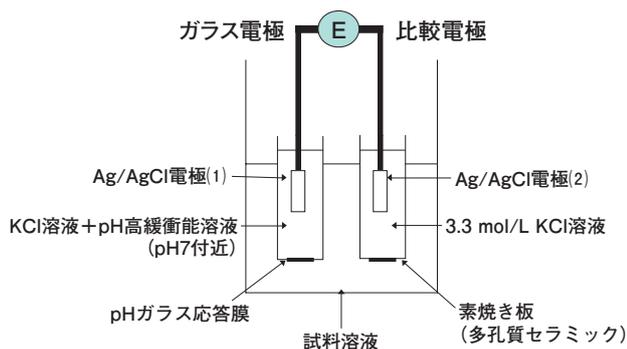


Figure 1 Glass electrode and reference electrode

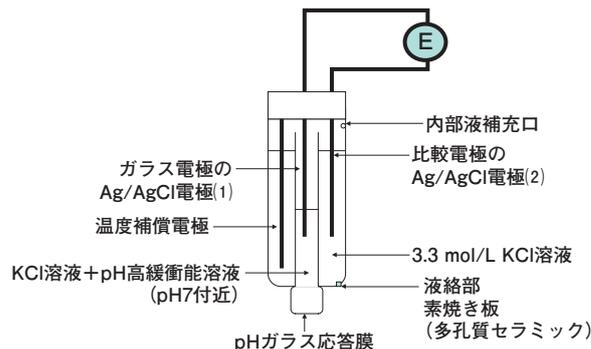


Figure 2 3-in-1 electrode

pHと導電率の原理

pHの原理

Figure 1に示すように、pH測定にはガラス電極と比較電極および表示器が必要である。電極間に生じた電圧(電位差)を表示することで試料溶液のpH測定ができる。ガラス薄膜の両側にpHの異なる溶液があると、薄膜部分にpHの差に比例した起電力が生じる。この薄膜をpHガラス応答膜という。ガラス電極の内部液には塩化カリウム溶液とpH高緩衝能溶液(pH 7付近)を用いて、生じた起電力を測定すればpH値が分かる。pH電極は水温25℃において1 pH当たり59.16 mVの起電力が発生する。ただし、溶液温度が変化すると1℃当たり0.198 mV変化するので温度補正が必要となる^[1]。

比較電極は、試料溶液の電位を導線に導くために、素焼き板(多孔質セラミック)を介して内部液が試料溶液と接触する構造となっている。内部液(3.33 mol/L塩化カリウム濃溶液)は少しずつ拡散していくが、陽イオン(K⁺)と陰イオン(Cl⁻)の移動度はほぼ等しいため、拡散電位はほとんど発生しない。低温になっても結晶化しない最大の濃度として3.33 mol/Lが採用されている。実際にはガラス電極と比較電極は洗浄や持ち運びの手間と取り扱いを容易にするため、温度補償電極も加えて、3つの電極をまとめた複合電極(Figure 2)となっている^[2]。

導電率の原理

溶液の導電率 κ (S・m⁻¹)は電気抵抗率 ρ (Ω・m)の逆数として定義され、導電率 $\kappa = 1/\rho$ の関係がある。抵抗率の値は単位長さで単位面積の電気抵抗の値に一致する。抵抗率 ρ 、断面積A(m²)、距離L(m)とする。

$$\text{抵抗} R(\Omega) : R = \rho L / A,$$

$$\text{導電率} : \kappa = 1/\rho = L / (R \cdot A)$$

で表される。断面積A(m²)、距離L(m)の相対する極板で一定の形状構造をもつ電極セルを試料溶液に浸漬し、溶液をはさむ2極板間に一定の電流を流したときに溶液の電気抵抗によって生じる電圧変化から電気伝導率を求める。導電率計の概念図をFigure 3に示すが、電極の分極による影響を避ける為、交流二電極法が用いられる。電流の流れる方向が交流の周波数に応じて変化するので電極表面で酸化反応と還元反応が繰り返されて起こるため、その反応が打ち消されて電解質溶液の組成変化を少なくできる^[5-8]。

校正と点検

校正の必要性

測定の不確かさの要因には、測定方法、校正、点検、標準試料、測定試料の安定性、測定環境などがあり、総合してどの程度の不確かさで測定できているのか、評価する必要がある。なかでも校正の不確かさについては、

- ①使用した標準試料の不確かさ
- ②実際の使用条件における、または測定した分析方法と試験した試料について考慮した標準試料の適切さの2点が重要である。これらのいずれについても最適化させる必要がある。

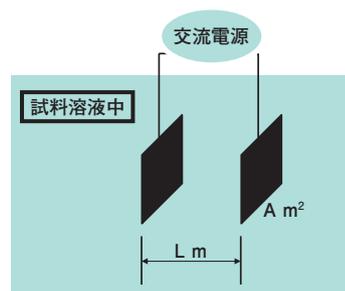


Figure 3 Two AC electrode method

点検と検査装置

点検を実施することで悪い箇所や不具合がないかを一つ一つ検査し、正常な状態を維持することができる。点検手順はFigure 4に示す。その様子をFigure 5に示す。

pHと導電率計の点検では検査装置であるデジタルシュミレータ(x-51, x-52)を使用する。まず、pH点検で使用するx-51の校正背景について説明する。x-51はpH/mV/ION/DO/温度模擬出力用装置である。pH, IONは電圧、DOは電流を出力している。本体に接続して本体の状態を点検するものである。x-51は検査装置として定期的(1年毎)に校正されている。校正方法は外観チェック、精度チェックの2項目に分かれている。精度チェックでは校正証明書でトレーサビリティが保証されたデジタルマルチメータを使って調整を行う。出力された数値が基準値からはずれた場合は調整指示書に沿って調整作業を行う(Figure 6)。この校正作業を行う部屋は、エアコンと加湿器で検査環境を整えている。以上より、校正されたx-51



Figure 6 Periodical calibration for traceability

はその場で点検できるデジタルシュミレータとして顧客先で点検ができる。

pH計の校正と測定方法

pH電極は使用頻度・保存状態等により応答膜のひずみや組成のばらつき、応答膜や液絡部の汚れの蓄積、pHガラス応答膜の乾燥などによって、感度(理論勾配に対する実測勾配の比率)や不斉電位(pH 7標準液のときに発生する電位)の変動が起こる。その為、標準液で校正(および標準液のpH値にあわせて計器の目盛りを調整)をする必要がある。点検は現場で行うことが可能である。校正時の重要点は下記の5点ある。(②を除いて、測定時の重要点でもある)。

- ①温度を一定に保つこと。ガラス応答膜は温度によって起電力が変化するため、校正時の標準液の温度を一定にする。
- ②試料溶液pHに近い標準液2液以上で校正をすること。試料溶液がpH 5付近であればpH 4, 7で校正をすれば良い。試料溶液のpHが不明であればpH 4, 7, 9の3点校正を行うのが一般的である。
- ③内部液補充口を開放して測定をすること。比較電極内部液が液絡部を通り、ヘッド圧を利用して試料溶液側へ流出するからである。
- ④比較内部液液面の高さは試料溶液面より高くすること。内部液の試料溶液への流出を促すことで液絡部での電位の発生をより抑制するからである。
- ⑤数値が安定してから測定を行うことである。pH指示値の安定を確認してからであるが、安定する理想は2~3分後である。

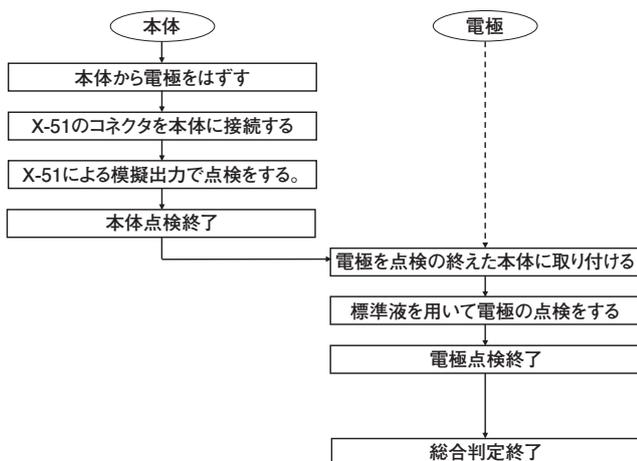


Figure 4 Inspection flow



Figure 5 Inspection scene

測定後はガラス応答膜、液絡部共によく洗浄し、汚れを残さないことが重要である。汚れが落ちにくい場合はその溶液に応じた対処法を行う。

導電率計の校正と測定方法

校正はx-52を使ってFigure 4と同様の手順で行う。X-52は電気伝導率、温度模擬出力装置である。セルには白金電極が組み込まれており、2極板間の断面積と距離の比をセル定数と言う。導電率のセル定数は、電極毎に極板の断面積A (m²)と距離L (m)は若干ばらつきがあるので、個別に設定する。点検は現場で行うことが可能である。セル定数を設定し、試料溶液に合わせてコンディショニングすることが定められており、以下の手順で行う。

- ①セルを数回蒸留水で洗浄後に塩化カリウム標準液(モデル170)を用いて2~3回洗浄する。
- ②測定容器中の塩化カリウム標準液にセルを全て浸漬し、気泡がついていれば取り除く。
- ③塩化カリウム標準液の温度は20±0.1℃、または医薬品各条に規定される温度に保たれていることを確認する。
- ④温度範囲を確認した後、測定操作を3回繰り返し、その平均値は導電率値と5%以内であること、相対標準偏差は2%以下であることがJP16での規格である。電極は測定後にイオン交換水で洗浄し清潔なる紙でぬぐっておく。
- ⑤セルは破損しないように注意する。セル表面のメッキが剥がれるため超音波での洗浄は不可である。電極の分極や汚れの付着により精度に影響をおよぼすので定期的な電極の洗浄や校正が必要である^[4]。

法規による分析値の信頼性確保

バリデーション

バリデーションとは医薬品などを製造する際の手順、製品、試験法などが妥当かどうかを検証し記録する作業である。法規としては、医薬品の安全性に関する非臨床試験の実施の基準に関する省令(GLP)、医薬品および医薬部外品の製造管理および品質管理の基準に関する省令(GMP)が施行されている。1960年代の睡眠薬サリドマイ

ドによる薬害事故、1976年の人口甘味料の申請データの転記・統計処理の誤り、動物実験の取り扱い方の問題などによって実質、人口甘味料の上市がストップしたことが発端である^[9]。Figure 7は、法規と分析値の信頼性確保の関係を図示したものである。

IQ, OQ, PQ

IQ (Installation Qualification), OQ (Operational Qualification), PQ (Performance Qualification) とは、製品の期待される結果が得られていることを確認し記録することである。FDAの用語で日本の法規には直接この用語は出てこないが、同様の内容が要求されている(JP16は、参考情報として記載)。

IQは据付時適格性確認を意味しており、仕様通りに装置が適切な環境下で納入・据付されることを確認し記録する。温湿度の適格状態、風が直接本体に当たらないこと、直射日光が当たらないことなど設置条件を確認する。本体と付属品の外観を確認、起動確認、表示画面の確認を行う。オプション納入品があればどちらも確認する。

OQは稼動性能適格性確認を意味しており、試運転、定期点検の性能確認の内容を定めたものである。機能や性能試験を実施し、機器が使用目的に適していることを確認する。試験については医薬品メーカ、機器メーカ、第三者の誰が行っても良いが米国FDAは、医薬品メーカ以外が試験を実施することを好むと云われている。装置移設後のOQ試験は移設後の建物、環境、装置の使用目的が同じであれば、影響を受ける性能の試験を実施する。移動先が他の建物であれば全てのOQ試験項目を実施する。

HORIBAグループでは、IQ, OQ教育を受講し、所定の条件を満たした作業者に対して、品質保証部門から作業認定証を発行している。作業認定者は承認された確認要領書に基づいて、IQ, OQを実施している。

PQは測定前使用時の性能確認の内容を定めたものである。実試料分析時に装置が一貫して使用目的に適した性能を維持していることを証明する作業である。実試験に非常に近い条件で試験を実施する^[4]。

測定	測定					
要求事項	点検	トレーサビリティ (校正事業者認定制度)	バリデーション	点検整備(校正含む)	校正	
	定期検査			検証		
	検定			適格性確認 (IQ, OQ, PQ)		
規格類	計量法施行令、施行規則	ISO, JIS (ISO 9001, 17025など)	GLP, GMP (米国連邦規制 21CFR)	薬局方		
法律	計量法(経済産業省)	工業標準化法 (経済産業省)	薬事法(厚生労働省) Federal Food, Drug, and Cosmetic Act (FDA)			

Figure 7 Reliability of measured values based on the regulations

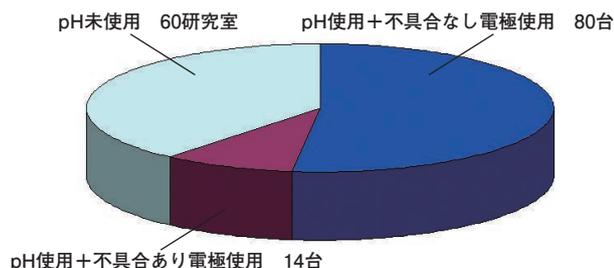


Figure 8 Inspection tour of pH meters in the university

巡回点検, サービスメリットについて

著者は2012年に、大学(農学系)にてpH巡回点検を行った。点検の必要性を知っていただくとともに、pH計の使用頻度等を調査するために実施した。検査装置を用いて本体の確認、標準液を用いて電極が校正できるかどうかを各研究室、1部屋ずつ巡回して調査した。合計で154研究室を調査し、その中でpH計は94台使用されていることが確認された。そのうち応答速度が遅い等、不具合があった電極は14本であることが認められた(**Figure 8**)。この調査においては、pH計は61.0%の研究室で使用されていたがメンテナンス不足や故障している電極を使用している研究室は14.9%であった。実施してみると冷たい対応や迷惑そうな態度をとられ心が折れそうになったが、正しいメンテナンス方法を説明すると大変喜ばれた。お客様に短時間で高品位の点検を実施提供できた。

おわりに

近年はJP16(第十六改正日本薬局方)を始め、あらゆる分野でpH計と導電率計に対して、測定の信頼性を保証する取り扱いと品質管理が求められている。この要求に合わせていくため、点検と校正の重要性を認識し、さらに社会全体で信頼性確保のための体系化が進んでいる状況をよく理解して対応する必要がある。定期的に点検、校正を行い、適切に電極の保管を行うことで、測定の質を上げることができる。点検を実施するにあたっては、管理されている検査装置を用い、確立した手法で行うことが有効である。点検は、正確な測定をサポートし、問題を事前に防ぐことができる。本稿により、少しでも点検と校正についての認識が広まれば幸いである。

参考文献

- [1] 原口紘丞 クリスマン分析化学Ⅱ機器分編 2008
- [2] 株式会社堀場製作所 やさしいpH水質の話<http://www.horiba.com/jp/application/material-property-characterization/water-analysis/water-quality-electrochemistry-instrumentation/>(参照2013.6.13)
- [3] 中村進「新しい定義に基づくpH測定～国際的に認証されうるpH値とするために」
- [4] 第十六改正日本薬局方
- [5] 電気化学会編 電気化学便覧 第5版 丸善 2000
- [6] 松田好晴・岩倉千秋 電気化学概論 初版 丸善 1994
- [7] 曾根寿明 機器分析実験法(上)日本分析化学会 1969
- [8] 玉虫怜太 電気化学 東京化学同人 1970
- [9] 日本規格協会 標準化教育プログラム個別技術分野編-化学-第五章



中村 ちひろ

Chihiro NAKAMURA

株式会社 堀場テクノサービス
東日本サービス統括部
東京サービスステーション

堀場製作所の基礎技術 2

pH電極

大川 浩美

Hiromi OHKAWA

西尾 友志

Yuji NISHIO

はじめに

pH計は、研究や開発はもちろんのこと、教育、品質管理、廃水処理、環境計測や生産プロセスの監視・制御などあらゆる産業分野において使用され、この瞬間にも何十万台というpH計が国内で稼働しているであろう。また、当社のカスタマーサポートセンターにユーザから寄せられる多くの問い合わせのうち、pHに関連するものが5割を占めることから、いろいろな現場で多くのpH計が使われ、かつ重要な分析計であることを実感する。そこで、前回のコラム^[1]においてpH計とその技術を中心とする歴史が紹介されたことに引き続き、今回は大きく技術変革を遂げた1970年代以降のpH電極とそれにまつわる技術史について述べる。

エポックを画したpH計

本題に入る前に、まず歴代pH計の中で革新的と思われる製品をご紹介しておきたい。それらは、工業用複合型pH電極のEDセンサー、薄いカード形pH計のカーディ、実験室用ToupeH(タフ)pH電極とPUREIL(ピュアIL)である。

EDセンサー(**Figure 1**)は、1970年代に開発された、工業用pH計 K-7シリーズに搭載された複合型pH電極である。それ以前の工業用pH計は、一人でメンテナンスすることが大変なほど重厚な金属製の電極保持部を有し、またその部分にpHガラス電極、比較電極と温度補償電極からなるガラス製個別電極3本が装着されていた。一方、K-7シリーズはプラスチックを多用して軽量化された電極保持部を有し、またその部分にカートリッジ式pHガラス電極、フッ素樹脂製比較電極部と液絡部、そして一部部材にチタンを使用したコネクター脱着式複合型pH電極であるEDセンサーが装着されていた。EDセンサーはほぼ同形状のまま、現在でも販売されていることから、当時いかに先進的なものであったか分かる。

カーディ(**Figure 2**)は、1980年代に開発され、それまで工芸品とも言えるガラス加工品であったpH電極とは全く異なる発想に基づいたpHメータである。pH電極の全機能を組み込んだ厚み1 mm程度のシートを搭載した名刺大のpH計である。その斬新な発想の故にピッツバーグカンファレンスでセンセショナルなデビューを果たし、その技術はLAQUAtwinシリーズとして現在



Figure 1 工業用pH計 K-7シリーズとEDセンサー(ED-1111)



Figure 2 コンパクトpHメータ カーディC-1

も活きている。

ToupH(タフ)電極(**Figure 3**)は1990年代に開発され、現在も生産され続けているpH電極であり、pH計を扱うユーザが抱いてきたpH電極は割れるという常識を覆した。これは肉厚管状のpH応答ガラスを搭載したpH電極であり、30 cm程度の高さから大理石の上にpH電極を落としても割れず、またビーカの底にpH応答ガラス部を誤って衝突させてもビーカが割れる程の強度を有する。

PUREIL(ピュアIL)電極(**Figure 4**)は2011年に市販され、ゲル化イオン液体塩橋を用いたpH電極であり、これも塩化カリウムが流出するという従来のpH電極の常識を覆した。電気化学を専門にする者から見ても画期的なpH電極とすることができ、詳細は後述する。

pH電極の技術変遷

当社が国内で始めてpH計を製品化して以来、pH電極もその時々におけるユーザからの要求とpH電極を構成する要素技術開発との相互作用によって発展してきた。次に、ガラス電極、比較電極と製造プロセスの各要素ごとに技術開発の変遷とその成果となる製品を紹介する。なお、pH電極は、その使用環境と用途から実験室用と工業用に大別される。実験室用は概ね穏やかな環境下で、人が間欠的に測定する場合に使用され、工業用は高温、高圧や高汚染下などの過酷な環境下で長期間連続的に測定する場合に使用される。両者の要求仕様は異なるため指向する技術も多少異なるが、本稿では両者を分けずに述べることにする。

pH計の原理と構造

説明の参考としてpH電極の構造と動作原理について簡単に述べておく。pH電極の基本的な構造は、**Figure 5**に示すようなガラスpH電極と比較電極からなる。ここで、液絡部は比較電極に具備された一種の穴であり、電解質からなる比較電極内部液(塩化カリウム溶液)と被験液がここを介して電氣的に接する。銀/塩化銀電極はガラス電極あるいは比較電極内部液の塩化カリウムの濃度に応じて一定の電位を発生する内部電極である。この両電極を試料溶液に浸すと、pH応答ガラス膜を介して接するガラス電極内部液と試料溶液のpH差に応じた電位が生じる。具体的には、25°Cのサンプルにおいて、両電極間に1pH当たり約59 mVの電位差が発生する。ガラス電極内部液には約pH7の溶液が封入されているので電位差はpH7においてはほぼ0 mVとなり、pHと電位差との関係は理想的には**Figure 6**のようになる。pH計の本体は、このpH電極からの電位差を入力して演算処理することによってpH値を表示する。なお、pH測定する場合、ガラスpH電極と比較電極に加えて、前者が有する温度特性を補償するための温度補償電極をさらに組み合わせ用いることが多い。さらに、現在ではこれら三種の電極を一体化して取り扱いやすくなった複合型pH電極が使用されていることが多い。**(Figure 7)**



Figure 3 ToupH(タフ)pH電極(9611-10D)



Figure 4 PUREIL(ピュアIL)電極(9600-10D)

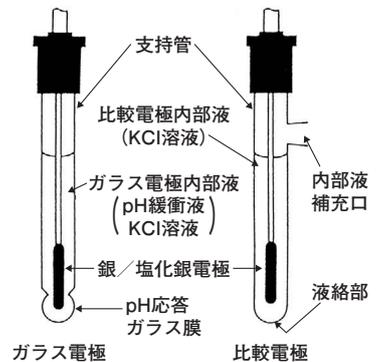


Figure 5 pH電極の原理的な構成図

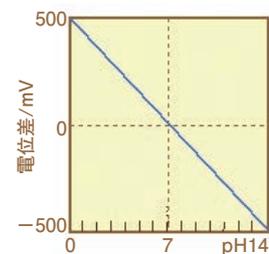


Figure 6 理想的なpH電極のpHと電位差の関係

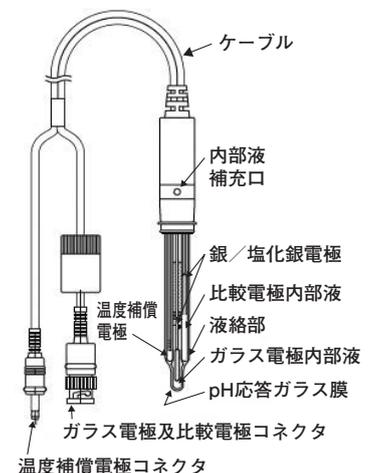


Figure 7 複合型pH電極の構造

ガラス電極

周期\族	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															

L	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 8 pH応答ガラスの成分元素

さまざまな形状のpHガラス電極があるが、いずれもpH応答ガラス部分は透明なガラスの膜に過ぎないので、ユーザはこのガラス部分の開発に大変な労力が注がれていることに気づかないであろう。しかし、高性能なpH応答ガラスを開発することは、いつの時代においても尽きない課題である。

pH応答ガラスの構造は、我々の身近にあるガラスと基本的に同じように珪素と酸素の化学結合の骨格を有する。とりわけ、ガラス組成のうちリチウム等のアルカリ金属元素は、pH応答ガラスに特有であり、ガラスの抵抗やアルカリ誤差の低減に不可欠な成分である。さらにpH電極としての性能向上を目的として、いくつかの固有な元素を副成分としている。pH応答ガラスに良く用いられる元素を赤くマークした周期律表をFigure 8^[2]に示す。これら元素の組み合わせは数限りなくあるため、pH応答ガラスの開発はなかなか容易ではないことが理解いただければよい。

1950年以前におけるPerley^[3]によるシリカ／リチウム系ガラスの先駆的な研究やその後の西^[4]氏による実用的な研究などを契機に、1960年代には当社の第1世代と呼ぶpH応答ガラスが実用されていた。

著者等が入社した1975年には、先輩の手により用途別のより実用的な第二世代と呼ばれるpH応答ガラスが確立していた。それらは、日本の高度成長期の要求に呼応して、工業用pH計においては先述のK-7シリーズに、実験室用pH計においては使い勝手の良い複合型pH電極に搭載され、実用化された頃であった。第一、二世帯においては、pH応答ガラスの開発目標は、アルカリ誤差が小さく、電気抵抗が低く、ガラス支持管の膨張係数と整合し、ガラス加工性が良く、酸とアルカリ性における耐食性が良いことであった。つまり、pH応答ガラスの開発の目標はいわゆる八方美人的な特性を有する汎用性に優れるガラスを得ることにあった。どのような技術分野においても開発を進めるに際して、必要な固有な道具立てがあるかと思うが、それまでのpH応答ガラスの開発における道具は、電気炉、白金坩堝、ガラス加工用ガスバーナ、膨張率計、そして手間のかかる湿式前処理と原子吸光分析による組成分析が主な道具であった。合成したpH応答ガラスを構造解析する分析機器が普及していなかったため、経験を基にした開発を進めざるを得ず、当時のpHガラスの開発効率はさほど高くなかった。



Figure 9 pH電極の評価に活躍したロボット君(1980年代)

1980年代の第3世代の開発においては、当時より急速に進歩しつつあった分析機器が、ガラス組成分析の強力な道具となった。それは湿式前処理とICP、EDAX、ESCAからSIMSへと変遷して現在に至っている。また、ロボット(Figure 9)に代表される自動機器の普及は、単純繰り返し作業であるpH電極の性能評価作業の生産性を大いに向上させた。さらにパソコンの普及は、得られた評価結果を多変量解析することにより、成分元素と性能の関係のある

程度定量化して、系統的な試験計画を立案することに大いに役立った。その結果、第一、二世代にはなかった耐アルカリ、耐ふっ酸、非水溶媒用ガラスpH電極を製品化できるようになった。

1990年代の第4世代での開発では、周期律表の大部分の元素についてpH応答ガラスへ添加した

ときの効果が調べられ、第3世代の成果も交えて成分元素とpH応答ガラスの性能との系統的關係が見通せるようになった。(Table1)^[5]、現在では約25 mol%のLi₂Oとトータルで約5 mol%のCs₂O, SrO, BaO, MgO, La₂O₃からなるリチウムシリケートガラスがベースとして用いられるようになった^[6, 7]。さらにpH電極の生産プロセス変更による生産性向上あるいはユーザビリティ向上を目的としたpH応答ガラスの開発が行われた。その成果の一例が先述のタフ電極(Figure 5)である。

2000年代以降現在に至る第5世代においては、ユーザビリティのさらなる向上を目指し、pH応答ガラスに新規な機能を持たせることを目的としたpH応答ガラスの開発が著者等の手により進められた。その成果については後述する。

比較電極

比較電極はガラス電極に劣らず大切なpH電極の要素であり、これもたゆまぬ改良が行われてきた。

2003年に発売された実験室用pH計 F-50シリーズのpH電極では、比較電極の内極に銀イオントラップ機構(Figure 10)を採用した電極を開発した^[8, 9]。pH電極は、内極として銀/塩化銀電極を使うために問題が生じる場合がある。一つは、極微量の銀イオンを含んだ内部液の流出によるサンプルの汚染である。他の一つは、銀イオンと反応したサンプルや銀自体が液絡部に詰まり、応答が遅くなって電極の寿命が短くなることである。そこで、銀イオントラップを設け、内部液への銀イオンの溶出を抑えた。これは、テフロンコーティングを施した内極の先に銀イオントラップ剤を設け、内部液に溶出する銀イオンを選択的に捉え、更にセラミックスで銀イオンの物理的な拡散を抑えるものであった。この結果、銀イオンの溶出が従来より1/30~40倍に抑えられ、液絡部の詰まりによる性能劣化が大幅に改善された。

2010年に発売された工業用pH計 H-1シリーズのpH電極では、Figure 10の銀イオントラップ剤を改良し、銀イオントラップ効果は維持しつつ抵抗を下げること成功した。この効果によってノイズ等が発生しやすい現場でも、より安定した測定が可能となり、次章で紹介するpH電極に搭載されている。

Table 1 成分元素とpH応答ガラスの性能への寄与

	特性成分	膜抵抗	アルカリ誤差	耐酸性	耐アルカリ性	耐高温・耐水性	膨張係数	加工性
修飾	Li ₂ O	◎	×	×	△	×	×	○
	Cs ₂ O	×	◎	×	△	×	×	×
	BaO	×	◎	×	△	◎	×	×
	La ₂ O ₃	×	○	×	◎	◎	×	×
網目	SiO ₂	×		◎	×	◎	×	○
	Ta ₂ O ₅	○	×	○	○	◎		○
修飾+網目	TiO ₂	△	△	○	○	○	○	○
	ZrO ₂	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎

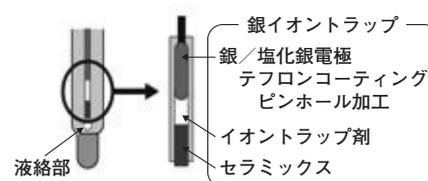


Figure 10 イオントラップ機構を内蔵した内極構造

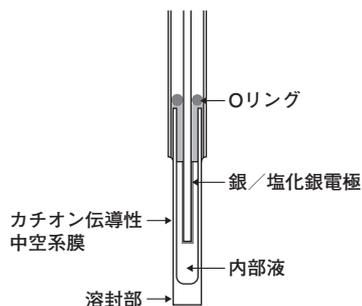
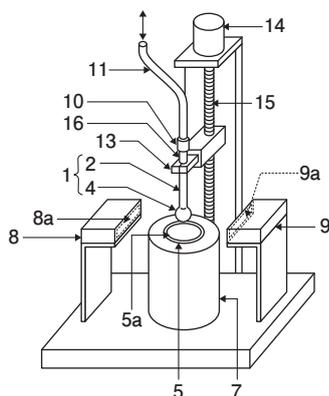


Figure 11 カチオン伝導性中空糸膜を内蔵した内極構造



Figure 12 熟練ガラス加工者によるpH電極の加工風景



- 1…ガラス電極用ガラス管
- 2…ガラス製支持管
- 4…応答膜
- 5…るつぼ
- 7…電気炉
- 8, 9…レーザー測長機
- 11…パイプ
- 13, 14, 15…支持管自動移動機構
- 16…支持管の上部

Figure 13 pH応答ガラス膜部分を成形する自動機の原理機構(特許公報)



Figure 14 ドーム型タフpH電極 (一体型複合電極 6108-50B)

2011年に発売された実験室用pH計 F-70シリーズのpH電極では、Figure 11のようにセラミックの代わりにカチオン伝導性中空糸膜^[10]を採用した。この膜は水素イオン等の特定のイオンのみを透過する膜であり、銀イオンおよび銀錯イオンの流出を従来のトラップ機構に比べ1/1000に抑えることができた。また中空糸膜内の内部液濃度に変化がないので、安定した基準電位を保つことができる。さらにこの膜は多孔性のセラミックスのタイプ(Figure 10)に比べ抵抗がおおよそ1桁低い。銀イオンのトラップ効果と、低抵抗の両方を兼ね備えた内極が実現した。

製造プロセス

現在においてもpH電極の製造には、熟練ガラス加工者の手に委ねざるを得ない部分がまだまだ多い。Figure 12はその加工風景であるが、なかでも半球状のpH応答ガラス膜部分を成形するガラス加工は最高難易度の技術を伴う。しかし、1990年代にpH応答ガラス膜部分を成形する自動機の開発に成功し、現在では、この機械により加工したガラス電極を組み込んだpH電極が主流となりつつある。成形する仕組みを簡単に述べると、電気炉で溶かしたpH応答ガラスにガラス管の末端を接触させて適量のガラスを付着させた後、外形を寸法を制御しつつ空気圧により半球状ガラス膜を成形する(Figure 13)^[11]。言葉にするととても簡単であるが、自動化に際して大変な苦労が伴った。結局熟練ガラス加工者のノウハウを自動機のプログラムに反映することが成功の決め手となり、熟練作業においても技術伝承の大切さを再認識したのである。この製造プロセス変更の結果、先述のタフ電極(Figure 5)にまさる強靭さを有するドーム型タフ電極が開発され、現在では研究室用と工業用pH電極に多用されている。(Figure 14)

新しいpH電極

ガラス電極

前述のHORIBAのガラス電極の歴史において第四世代までは、汎用性に優れた電極の開発が盛んであった。2000年以降の第五世代では、鉛フリー化等の環境負荷の少ない電極や、これまで注目されなかった元素を添加することによって、より化学的耐久性に優れたガラス電極の開発が進められている。

2010年発売の工業用水質計 H-1シリーズのpHガラス電極において、鉛フリーガラスを用い、幅広い測定環境に適用可能なpH電極を販売した。鉛フリーガラスを用いることにより加工性が悪くなり、特に耐久性の低下を引き起こす可能性があったが、科学分析等の結果による定量的な加工条件の設定により、市場要求を満たす耐久性を確保した。また、従来pH応答ガラスに用いられてこなかった希土類元素を用い、ガラス組成を制御することによって、酸、アルカリ、油に対する耐久性を向上させた^[12, 13](Figure 14~17)。

F-70シリーズでは、希土類を添加したpH応答ガラスをさらに検討を加え、ガラスの低抵抗化を実現した。このガラスと熟練作業者の加工ノウハウを組み

合わせ、50 μ Lから測定可能で温度補償電極を内蔵したマイクロTough(タフ)電極を実現させた^[14](Figure 18)。

イオン液体比較電極

近年、KCl内部液を流出させない液絡部、イオン液体塩橋を採用した電極(Figure 4)が販売され注目されている^[15]。イオン液体塩橋は、イオン液体の溶解平衡によって電位を決定するため、従来のKClを用いた比較電極に比べ、サンプル汚染を1/10,000以下に抑えることが可能である。環境水などの希薄な溶液の測定やKCl溶液等によるサンプル汚染が品質に影響するサンプルにおいて有用な電極である。

ISFET

pH応答ガラスを用いないpH電極として半導体技術を応用したISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor)電極(Figure 19)がある。これは作用極のガラス膜とガラス電極内部液、内部電極の機能を半導体センサに置き換えたものである。pHに応答する物質をゲート部に形成させて、センサの配置によって様々な電極の形状を作成できる。突き刺しタイプやフラットタイプの電極が販売されており、ガラス膜のような作用極の破損が無いため、サンプルを直接突き刺し測定したり、フラット膜にサンプルをのせて測定することができる。

今後の展望

最近の動向として、光ファイバー、伝導ポリマーなどを用いたpHセンサーが研究開発されている^[16]。しかしながら、ガラス電極やISFETほどのpH測定範囲や精度を有するものはなく、これらに置き換わるには、まだ時間がかかりそうである。今後のpH電極は、メンテナンス向上が市場にて要求されており、pH応答ガラスの長寿命化(化学的耐久性)、防汚効果の付与^[17]、KClの無補充化等の特定の機能性を有する電極の実現が期待される。また、pHの測定対象が生体等まで広がりつつあり、更なる微量測定技術の追求が必要である。

おわりに

以上、前回のコラムに続き、今回は当社のpH電極とそれに纏わる技術史について詳述した。新旧の技術者が今回執筆するに際し、過去から現在にいたるpH電極の変遷を振り返ることにより今後のpH電極の方向性を確認し、また技術伝承の重要性を再認識する良い機会となった。冒頭において、pH計は馴染み深い分析計である一方でユーザより多くのお問い合わせを頂いていることを述べた。なかなか奥が深いpH電極ではあるが、これらユーザの要望に応えるべく新旧技術者が手を携え一層の技術展開を計り、さらに奥を極めたいと考える。



Figure 15 耐フッ酸pH電極
(一体型複合電極 6152-50B)



Figure 16 耐高アルカリpH電極
(一体型複合電極 6152-50B)



Figure 17 耐油pH電極
(チップ交換式複合電極 6173-50B)



Figure 18 マイクロTough(タフ)電極
(9618-10D)



Figure 19 フラットISFET pH電極
(0040-10D)

参考文献

- [1] 青海隆, *Readout(HORIBA technical report)*, **40**, 90(2013).
- [2] 大川浩美, *セラミックス*, **43**(12), 1108(2008).
- [3] G. A. Perley, *Anal.Chem.*, **21**(3), 394(1949).
- [4] 西朋太, 京都大学博士論文,(1956).
- [5] 西尾友志,「pH応答ガラスの表面分析と最近のpH応答ガラスの動向」, ニューガラス研究会資料, 10(2007).
- [6] F. G. K. Baucke, *J. Non-Cryst., Solids*, **14**, 13(1974).
- [7] F. G. K. Baucke, *Fresenius, J. Anal. Chem.* **394**, 582(1994).
- [8] 小林剛士, 北岡直美, 西尾友志, *Readout(HORIBA technical report)*, **27**, 66(2003)
- [9] 堀場製作所(発明者:岩本恵和, 北岡直美), 特許公開公報, 特開2003-262606(2002年出願).
- [10] 堀場製作所(発明者:岩本恵和), 特許公開公報, 特開2012-141295(2011年出願).
- [11] 堀場製作所(発明者:佐々木義治, 岩本恵和, 馬場利行, 谷口誠一, 山田賢司, 佐藤孝仁), 特許公開公報, 特開平10-316436(1997年出願).
- [12] 石井章夫, 松原裕樹, 江原克信, 西尾友志, *EICA* **15**(2・3), 45(2010).
- [13] 堀場製作所(発明者:岩本恵和, 西尾友志), 特許公告, 特4857281(2007年出願).
- [14] 日刊工業新聞 ものづくり最前線 3, Jun(2011).
- [15] 芝田学, *Readout(HORIBA technical report)*, **40**, 24(2013).
- [16] M.Yuqing, C. Jianrong, F. Keming, *J. Biochem Biophys. Methods* **63**,1(2005).
- [17] T. Hashimoto, M.Wagu, K. Kimura, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio, Y. Iwamoto, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 1942(2012).



大川 浩美

Hiromi OHKAWA

株式会社 堀場製作所 OB

業務委託者



西尾 友志

Yuji NISHIO

株式会社 堀場製作所

開発本部 アプリケーション開発センター

液体計測開発部

Product Introduction

新製品紹介

回転式残留塩素計 HR-200RT RA-30

Rotary Residual Chlorine Meter HR-200RT RA-30

田中 耕平

Kohei TANAKA

入江 和大

Kazuhiro IRIE

日本の浄水処理技術は高く、水道起因の水系感染症の感染確率は極めて低いことが知られている。その水道水の安全性を保つために、回転式残留塩素計をはじめとする、HORIBAグループの水質計器が活躍している。その中において、塩素を使った殺菌・滅菌処理は、衛生的な水を供給するために欠かせない処理となっている。日本の上水試験法には水道水中の残留塩素を測定する方法がいくつか記載されており、それぞれに特徴がある。本稿では、まず浄水場での処理の概略を説明し、残留塩素の測定原理とHORIBAグループの残留塩素計の特徴について紹介する。

In Japan, you drink water straight from the tap, damage is not necessarily done to the body. That is because advanced water disposal is performed in the water treatment plant. The Water Treatment & Environment product of HORIBA including a rotary residual chlorine meter supports those water disposals. In the water treatment plant, the processing using chlorine is indispensable processing for sterilization. There are also some methods of measuring residual chlorine and each has the feature. In this paper, firstly, processing in a water treatment plant is introduced. Next, the measurement principle of residual chlorine and the feature of residual chlorine meters are introduced.

はじめに

日本のように蛇口からでてくる水をそのまま飲用水として使用できる国はほとんどない。発展途上国では、水道が十分に発達しておらず、汚れた水をそのまま生活用水として使用している国もめずらしくない。不衛生な水によって亡くなる人の数は戦争で亡くなる人の数よりも多く、水処理は世界各国で重要な課題となっている。

日本国内の水道用水は浄水場で作られ、一般家庭に配水されている。回転式残留塩素計をはじめとするHORIBAグループの水製品は、浄水場の水処理に欠かすことのないものであり、安全な水の供給を支えている。浄水場では河川水、湖沼水、または地下水などを処理し一般家庭へ配水している。浄水処理された水は、水道法に定

められた基準を満たす必要がある。浄水処理が最適な条件で行われるために、各処理プロセスにおける水質をpH計、電気伝導計、濁度計、残留塩素計を用いて監視している(Figure 1, Table 1)。浄水場ではpHや濁度、残留塩素などの必須測定項目を測定する計測器をユニット(Figure 2)として専用の部屋に設置することが多く、全ての計測器をラインナップすることが上水市場への進出には必須条件である。HORIBAグループとして浄水場向けの仕様である回転電極式の残留塩素計や高感度濁度計をラインナップとしてそろえることは、上水市場におけるトータルサプライヤーとなるために必要な計器である。

浄水処理の一般的な流れ

浄水場ではまず、近くの河川やダム湖から取水場に水を

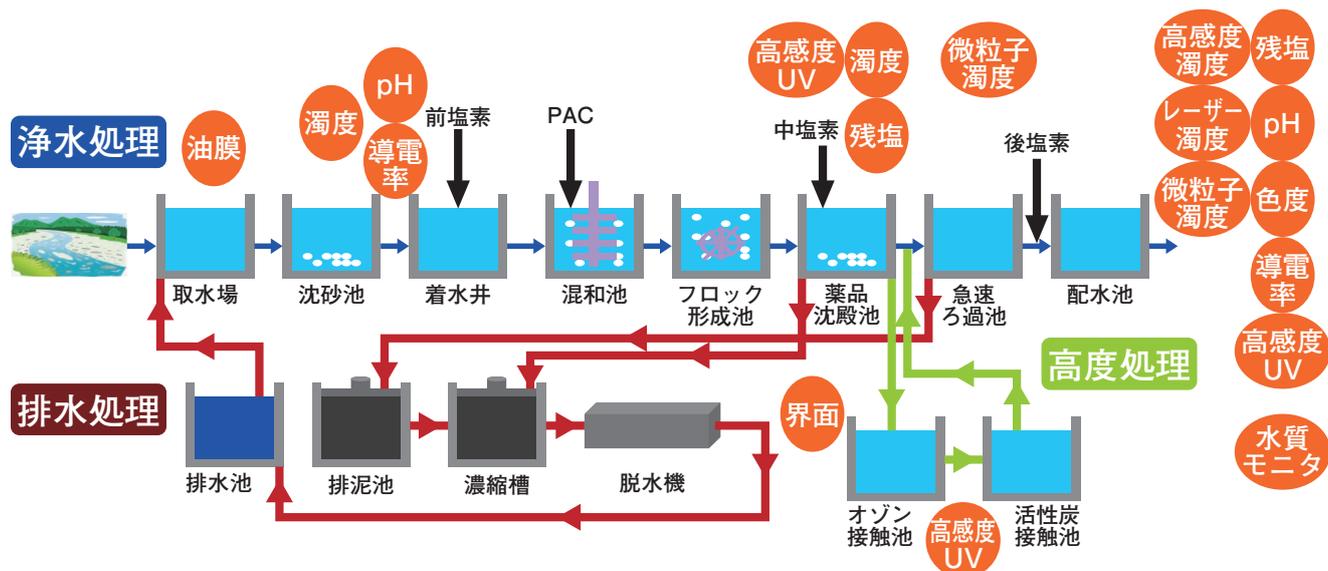


Figure 1 Water purification and treatment

Table 1 Meter specifications

製品	油膜検知	pH	電気伝導度	残留塩素	濁度	高感度濁度	レーザー濁度	微粒子濁度	高感度UV	水質モニタ	界面
型式	LO-200	HP-200	HE-200C	HR-200 HR-200RT	HU-200TB	HU-200TB-H	HU-200LT	HU-200LP	CW-150	TW-100	SL-200
原理	レーザー反射式	ガラス電極法	2電極法	電気分析法	透過90度散乱法	透過90度散乱法	レーザー干渉縞カウント方式	レーザー干渉縞カウント方式	セル長変調方式	測定項目による	超音波反射式
レンジ					1000度	10.00/2.000度	2.0000度	2.0000度		残塩・濁度・色度・水温・水圧・電気伝導	0-10m
分解能	max3m	pH 0-14	200mS/m	3mg/L	0.01度	0.001度	0.0001度	0.0001度	5.0000Abs		
用途	流入油膜管理	PAC制御 配水監視	原水監視 配水監視	処理水管理 配水管理	原水監視 処理水監視	配水監視	配水監視	膜破断検知 クリプト監視	有機物監視 活性炭注入 YHM管理 オゾン管理	給水管末 浄水施設	沈殿汚泥

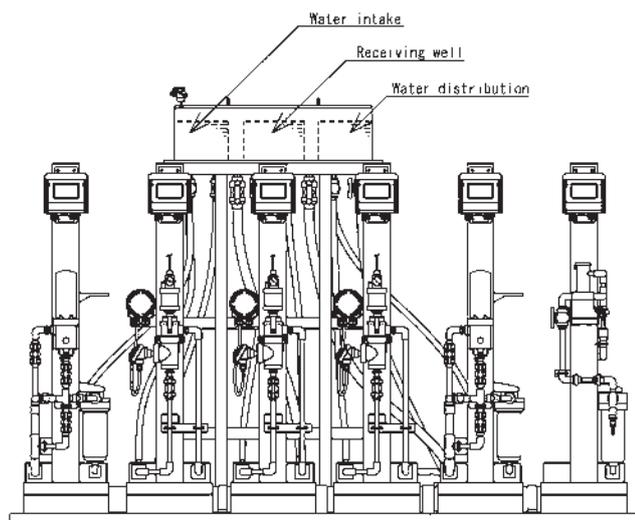


Figure 2 Unit

取り込む。取水場では油膜検知器を用い、河川から取水した処理水に油が含まれていないかを確認する。河川の水質事故の80%近くは油流出事故であり、油流出事故は

浄水場の取水停止や下流の生態系に重大な被害を引き起こす。油を含んだ水が河川から流入すると、その水を処理するために大量の水が必要となる。浄水場内に油膜が入り込まないように油膜検知器は河川からの流入部分である取水場で必要とされている。

処理水は取水場から沈砂池に送られる。処理水には多くの砂やごみ、細菌などの懸濁物質が含まれている。大きな砂やごみは一次処理層である沈砂池で沈降処理により除去する。その後、処理水は着水井に送られる。着水井では水中に存在する鉄・マンガン・アンモニアなどの除去、微生物の殺菌、藻類の発生防止のために次亜塩素酸ナトリウム(次亜塩素酸ソーダ)を投入したり、原水の異臭分を除去するために活性炭を投入したりする。沈砂池、着水井で除去しきれない懸濁物質の処理にはポリ塩化アルミニウム(PAC)、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)のような凝集材を投入し、小さな砂やごみを凝集し沈殿させる。この固まりのことをフロックと言い、沈殿させる槽をフ

ロック沈殿槽という。これらの薬品は適切なpHでコントロールすることで最大の凝集効果を発揮する。そのため、処理場ごとにpHの管理値を定めて最適な処理を行っている。この段階でもとりきれなかった微小な懸濁物質はろ過することにより取り除かれる。ろ過水の濁度を濁度計で測定し、凝集材の量をコントロールしている。その後、次亜塩素酸ナトリウムを投入し殺菌消毒を行い、一般家庭へ配水する。

日本では水道法によって配水可能なpHの値は、pH 5.8以上8.6以下と定められている。また、残留塩素についても給水栓における水が、遊離残留塩素を0.1 mg/L以上保持するように塩素消毒をすることと定められている。そのため、処理水のpHと残留塩素濃度を監視し、基準を超えた処理水が家庭に配水されないように配水池にpH計や残留塩素計が設置されている。

浄水処理における塩素処理について

前述したように、浄水処理において次亜塩素酸ナトリウムを投入する目的は2つある。また、夏場に発生するカルキ臭は原水のアンモニア態窒素と塩素が反応し生成するクロラミンによるものであり、塩素注入量を適正化することで臭いの発生を軽減できる。これらの理由から浄水場において残留塩素を測定することは必須となっている。また簡易浄水場とよばれるような施設では、汲み上げたきれいな地下水に次亜塩素酸ナトリウムを投入し、殺菌・滅菌処理だけを行い一般家庭への配水を行っているところもある。

残留塩素の測定方法

残留塩素の測定方法として一般に2種類の方法がある。

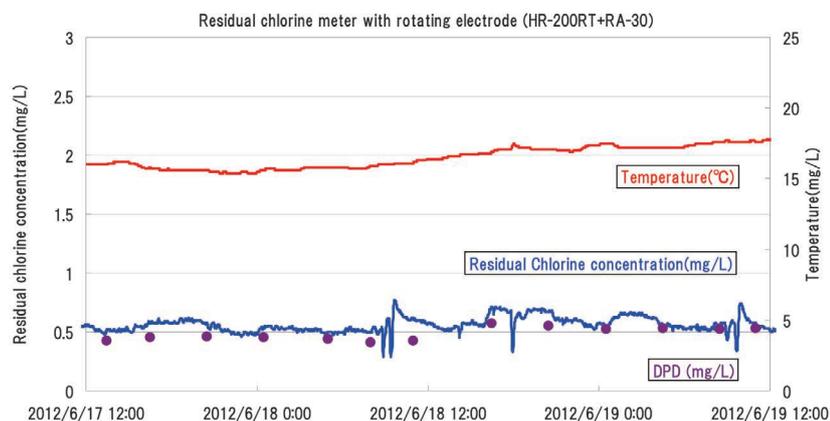


Figure 3 Trends

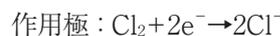
一つ目はジエチルパラフェニレンジアミン法(DPD法)とヨウ素滴定法に代表される吸光度法である。二つ目はHORIBAグループの残留塩素計で採用した電気分析法である。DPD法は水道法に定められた検査方法であるが連続測定が出来ない。一方、電気分析法では測定セル内に水が流れているかぎり、連続測定が可能である。残留塩素にはpH標準液のような基準となる液体がないため、現場のサンプルをDPD法で測定し、その値に連続測定計器の指示値を合わせる、合わせこみ校正を行なうのが一般的な使い方となっている(Figure 3)。DPD法を用いた計器は使用する試薬の量、セル内の気泡影響、セルの周りの結露、セルの汚れによって、値がばらつくことがあるため、取扱には注意が必要である。残留塩素と呼ばれるものには、遊離塩素(塩素ガス、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオン)と結合塩素(モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミン)と呼ばれるものがある。両者を合わせて全塩素と呼ぶ。

HORIBAグループの回転電極式残留塩素計、ビーズ式残留塩素計は遊離残留塩素のみを測定する計器であり、結合塩素が多く含まれるサンプルでは正の指示影響がでる。ビーズ式(HR-200+RA-10/RA-20)は水の流れを利用した洗浄機構を備えている。回転電極式(HR-200RT+RA-30)は作用極自体が回転し洗浄を行なう。日本において、この2タイプが主流であり、特に上水市場では回転電極式が好まれている。

測定原理

残留塩素計で採用した電気分析法は3極式ポーラログラフ法と呼ばれる方法である。電気分析法は極間に流れた電流を測定し、濃度に換算している。HR-200RT+RA-30では作用極には金を、対極と参照極には銀・塩化銀を採

用している。電気分析法にはガルバニック法や2極式ポーラログラフ法もあるが、これらの方法は水の電気伝導度や残留塩素濃度の影響を受けやすい。3極式ポーラログラフ法を採用することで、長期にわたる安定測定を可能にした。3極式ポーラログラフ法は作用極の電位が参照極に対して一定の電位差を持つように制御を行っている。作用極と対極の表面では以下のような反応が起こる。



塩素は作用極に到達するとただちに還元され、塩化物イオンになる。この時電極間に流れる電流量は濃度に比例するため、電流を測定することで遊離塩素濃度がわかる。

電気分析法は前述したように外部から直流電圧を加えているが、この電位差は測定したい物質と電極の材質によって異なるため、測定対象と材質に適した電圧を決めている。しかし、電極反応に寄与する物質(オゾンや過酸化水素などの酸化剤)や電極の状態を変化させる物質(チオ硫酸ナトリウムなどの酸化剤)が含まれているサンプルでは安定した測定が難しくなる。また、直射日光に長期間さらされると対極と参照極の表面が変化するため、直射日光を避けた設置が望ましい。電気分析法では極表面に存在する測定対象物を消費することで電流を得ているためサンプル供給がない場合や電気伝導度の低いサンプルも測定が難しい。

従来製品との比較

電気分析法を用いて遊離残留塩素を連続測定する計器には、HR-200+RA-10/RA-20(2011年販売開始)と新製品のHR-200RT+RA-30がある。HR-200+RA-10はオーバーフロー槽と測定セルが一体になっており、オーバーフロー槽にpH電極を取り付けることができる。HR-200+RA-20はインラインでの測定が可能であり、測定に必要な流量もRA-10と比べて少ない。両製品は水の流れを利用したビーズ式と呼ばれるタイプであり、回転電極式残留塩素計と比較した場合、測定に必要な流量は多くなる。一方で、両製品にはビーズによる洗浄以外に電気化学洗浄という洗浄方法を備えている。回転電極式のHR-200RT+RA-30はビーズによる洗浄のみで、電気化学洗浄は備えていない。回転電極式残留塩素計にしかない機能として、pH補償機能がある。

前述したとおり遊離残留塩素は塩素ガス、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンの形で存在しており、それらの存在量比はpHにより変化する。pHがアルカリ性側に傾くほど次亜塩素酸イオンの割合が増加する。次亜塩素酸イオンは次亜塩素酸に比べ極表面での反応に寄与しにくいいため、pHがアルカリ側に傾き次亜塩素酸イオンの割合が増加すると、遊離残留塩素の指示値が低下する。回転電極式残留塩素計ではpHをRS-485通信で入力するか、サンプルのpHを入力することでpH 6.86時の残留塩素濃度に補正する(Table 2)。

Table 2 Specification comparison table

	RA-10	RA-20	RA-30
	Bead type	Bead type	With rotating
Bead material	Glass/ceramic		Ceramic
Active electrode	Au	Au	Au
Reference electrode opposite electrode	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
In-line measurement	No	Yes	No
Electrochemical cleaning	Yes	Yes	No
pH correction function	No	No	Yes
Flow rate (L/min)	1.3-2.0	0.6-1.0	0.1-0.5

回転式残留塩素計の特徴

回転電極式残留塩素計は少流量での測定が可能である。作用極が回転し、サンプルに対し相対的な流速を得ることによって500 mL/min以下という少流量での測定を可能にした。また、作用極表面に金属イオンや有機的な汚れが付着すると感度低下の原因となるが、前述のとおり、本計器はセラミックビーズの中で作用極が回転しており、ビーズによる作用極表面の研磨によって汚れの付着を防いでいる(Figure 4)。また、サンプルは測定セル内でオーバーフローするような構造になっており、インラインでの測定は

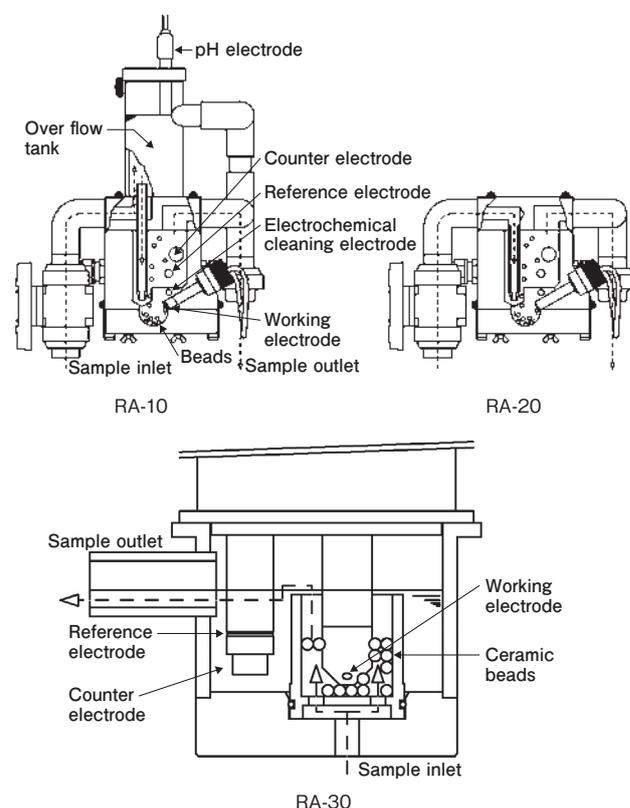


Figure 4 Electrode configuration diagram

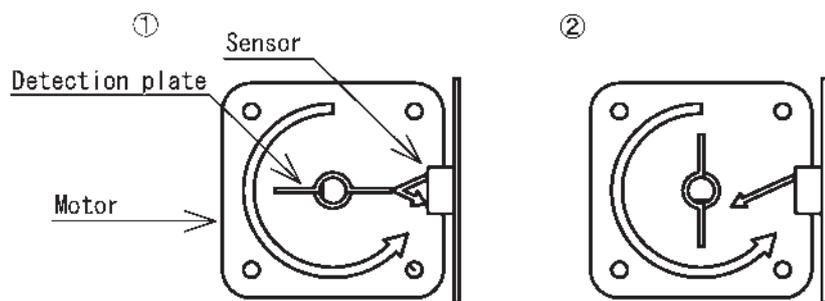


Figure 5 Rotation detection
During rotation, rotation is judged by repeatedly detecting states 1 and 2 above.
If there is no change and a state remains constant, the system judges that the device has stopped, and restarts.

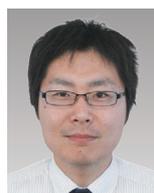
出来ない。浄水場では大型のオーバーフロー槽から分配し、各測定計器に送られているためインラインでの測定はほとんどなく、メンテナンスのしやすいセル開放の構造を採用した。

回転式残留塩素計は回転が止まると、実際の濃度より低い値を表示する。そのため、塩素の過剰注入が起こる危険性がある。本計器では回転が停止した場合に、自動検知し、再起動を行なう機能を備えている。作用極はモーターの回転軸とつながっており、測定中は常に回転している。モーターの軸に取り付けられた検知板によって作用極が回転しているかどうかを検知することが出来るようになっている。モーターが停止した場合、再起動を行い、再起動しない場合は、異常警報を発報する。これにより、モーターが回転しないような異常事態をいち早く知らせると共に、塩素試薬の過剰注入を防いでいる(Figure 5)。

電気分析法では、作用極と対極に流れる電流を測定し濃度に換算している。そのため回転電極式では回転している作用極から電流を取り出す必要がある。HR-200RTでは回転している接点に電気抵抗の小さい銀を採用し、接点用の合金で作られた線材をスポット溶接した板ばねを銀に押し当て信号を取り出している。接点での磨耗が進むと、磨耗粉が発生し接点不良の原因となることがある。銀は金属の中で比較的柔らかい材質であり、押し当てることで削れるのではなく線材に沿うような形で変形することで磨耗を防ぐと共に、軸と板ばねの間に導電性のグリスを塗布し回転による磨耗を防ぎ、長期の安定測定を可能にした。

おわりに

回転式残留塩素計の完成によって、上水市場においてトータルサプライヤーなることができた。電気分析法は残留塩素の測定に限らず、水に関するさまざまな成分の測定を行うことが出来る技術である。今回の残留塩素計開発の経験を生かし、今後も水分析による社会貢献をしていきたい。



田中 耕平

Kohei TANAKA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部 開発2課



入江 和大

Kazuhiro IRIE

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部 要素技術課

Product Introduction

新製品紹介

ハンドヘルド型蛍光X線分析装置 MESA-600 / 630

Handheld X-ray Fluorescence Analyzer MESA-600/630

滝本 哲也

Tetsuya TAKIMOTO

元素分析の分野において、近年ハンドヘルド型蛍光X線分析(XRF)装置が普及してきている。分析場所や試料の形状を選ばず迅速な分析が可能である特徴を活かし、金属材料の合金種判別、屋外での土壌分析など様々なオンサイト分析に用いられている。本装置は、新規ユーザーインタフェースや大画面タッチスクリーンの採用により操作性が大幅に向上し、バッテリー駆動時間も増加したことで、幅広い分析分野に柔軟に対応できるようになった。また、装置に内蔵されていない検量線などを追加することで、特殊合金の品質管理やめっき膜厚測定など特殊なアプリケーションにも使用が可能となる。本稿では、このMESA-600 / 630に関する特長と機能、アプリケーションについて紹介する。

Recently, handheld X-ray fluorescence (XRF) analyzers have been used widely in the field of on-site elemental analysis. Handheld XRF analyses can provide rapid material confirmation, alloy grade identification and field screening of outdoor samples. MESA-600/630 has been greatly improved the usability by new user interface, a large touch screen, and a longer-life battery. Therefore, this analyzer can be applied more flexible to various analytical fields. Additional empirical calibrations using optional software make particular applications such as quality control of special alloy and measurement of plating film thickness. In this article, we introduce features, functions and applications for MESA-600/630.

はじめに

近年、元素分析においてオンサイト分析のニーズが高まっている。例えば、部品の受入検査における合金種判別、規制物質の簡易スクリーニングや屋外での土壌分析などが代表的なものである。その要求に応えるため、分析速度が速く、試料の形状を囚われない、加えて分析場所を選ばないなどの機能が要求される。元素分析装置の1つである蛍光X線分析(XRF)装置は、試料の前処理もなく非破壊で試料の分析が可能であることから広く使用されている。しかし一般的な卓上型XRF装置では、試料の形状が試料室に制限される。一方、ハンドヘルド型XRF装置はその制限がなく迅速に分析でき、市場での認知も高まりつつある。当社では、2009年よりハンドヘルド型蛍光X線装置MESA-300 / 330の国内販売を開始し、昨年

から新製品のMESA-600 / 630の販売を開始した。本稿では、MESA-600 / 630の特長と機能について紹介する。

製品概要

XRF装置は、試料にX線を照射して試料から発生する蛍光X線のエネルギーと強度を測定することで、その試料に含まれる元素を分析する装置である。その中でハンドヘルド型XRF装置は以下の特徴をもち、分析場所を問わず様々な試料の迅速な元素分析が行える。

- ①軽量かつバッテリー駆動による高い可搬性
- ②試料室のない開放型のX線光学系
- ③ペルチェ冷却方式のX線検出器の搭載
(電源ON後は数分で使用可能)
- ④試料の種類ごとに最適化された測定法



Figure 1 Overview of MESA-600/630

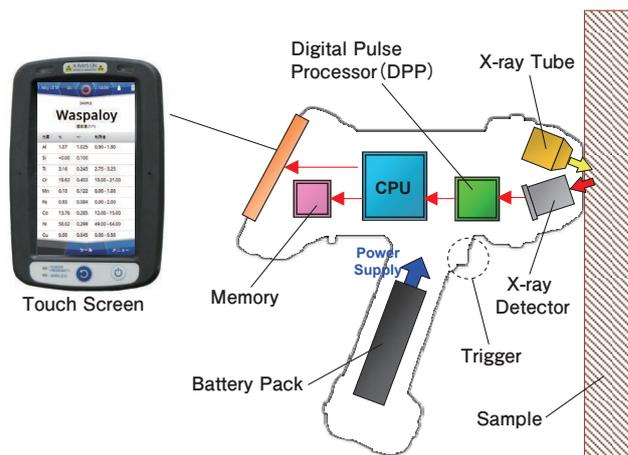


Figure 2 Block Diagram of MESA-600/630

Table 1 Specifications of MESA-600/630

Contents	MESA-600	MESA-630
Size	90 (W) × 280 (L) × 290 (H) mm	
Mass	1.8 kg (with battery included)	
X-ray tube	40 kV-50 μA (Target : Rh)	45 kV-50 μA (Target : Rh)
X-ray filter	Fixed	5 positions changed
Detector	Si-PIN (Peltier cooled)	SDD (Peltier cooled)
Elemental Range	K (19) - U (92)	Mg (12) - U (92)
Display	4.3 inches Blanview® LCD	
External Connect	USB, Bluetooth®, Wi-Fi®	
Language	Japanese, English	
Power supply	Li-ion battery pack or AC adapter (110/230 V, 50/60 Hz)	
Calibration Package	Alloy	Alloy, Restricted Materials, Minerals

MESA-600/630の外観をFigure 1に、製品仕様をTable 1に示す。X線管や検出器といった主要部品は、実績のある従来機MESA-300/330のものを継承している。MESA-600/630では、ユーザーインターフェースの刷新や大画面LCDの採用により操作性が大幅に改善されている。また、バッテリーの大容量化と省電力化に伴い、従来機と比べて、より長時間の使用を可能としている。製品の詳細な特長については後述する。

測定原理

Figure 2にMESA-600/630の内部構成を示す。試料の測定は、装置の測定窓部を試料に押し当てトリガーを引くことで開始される。X線管からの励起X線が試料に照射され、発生した蛍光X線は検出器に入射する。検出器からの電気信号は、デジタルパルスプロセッサ(Digital Pulse Processor : DPP)で処理され、装置に内蔵されたCPU (Built-in-Computer)によりスペクトル処理や定量

計算が行われる。定量計算は約2秒ごとに1回行われ、計算ごとに測定結果が画面に表示される。

製品の特長

使用環境への柔軟な対応性

本装置の重量は約1.8 kgと軽量で、女性でも簡単に手で持てる形状になっている。表示画面は4.3インチのBlanview®液晶を採用している。Figure 3に示すように、全面的に刷新されたユーザーインターフェースにより、画面の大きさを活かした大文字やタップ、フリック、スクロールといったタッチパネル操作で迅速な設定が可能である。さらに高速CPUの搭載によりソフトウェアの動作も早く、ストレスのない操作性を実現している。MESA-600/630では大容量のバッテリーを搭載し、最大10時間動作する。従来機のMESA-300/330に比べると約2倍のバッテリー寿命であり、長時間の野外



Figure 3 User Interface of MESA-600/630



Figure 4 Accessories for Safety Use

測定も可能である。防眩式で視認性に優れた画面により、日中の屋外や明るい場所での作業も容易である。また、IEC規格IP54に準拠した防塵・防滴構造のため、粉塵が舞う環境や水のかかる悪環境でも測定可能である。

柔軟性の高い測定法

本装置は、測定する試料の種類により合金用、規制物質用 (RoHS/ELVなど)と土壤・鉱物用の3つのパッケージを用意している。各パッケージは異なる複数の測定法があり、その中から試料に適した測定法を選択して測定を行う。測定法には大きく分け、基礎パラメータ (Fundamental Parameter : FP)法と検量線法がある。FP法は対応する元素範囲が広く、未知試料に対する汎用的な測定法として使用する。検量線法は元素や濃度範囲が限定された試料を測定するときに使用し、FP法に比べると定量精度が高い。測定する試料に最適の測定法を使用することで、短時間での測定を可能にしている。また、試料に適した測定法が明確でない場合に装置側で自動的に測定法を決定する自動選択モードを用意している。

X線被爆に対する高い安全性

本装置には、不慮にX線被爆することを防ぐための5つの安全機構が設けられている。

①パスワードロック機能

装置起動時や電源ONの状態でも測定せずに5分間放置していると、パスワードの入力を求められ、このロックが解除されない限りX線を発生させることはできない。

②近接試料センサ

試料の有無を判定するための近接試料センサが測定窓の上部にあり、この部分が試料で覆われてい

ければトリガーを引いてもX線は発生しない。

③X線計数率センサ

計測されるX線強度が低いと装置側で試料がない状態と判断し、自動的にX線の発生を停止するため、測定中に装置が試料から離れたときなどにX線の被曝を防止できる。

④X線発生警告LED

X線発生警告LEDが4個設置されており、X線発生中は点滅し、周囲へX線の発生を知らせる。

⑤被曝防止保護部品

樹脂などの低密度の試料を測定する場合、金属試料に比べて透過X線や散乱X線が多く発生し、被曝の危険性が高くなる。その場合は、Figure 4に示す低密度試料用シールド、小型試料用安全シールド、ベンチトップスタンドを使用することで被曝の危険性を低減できる。

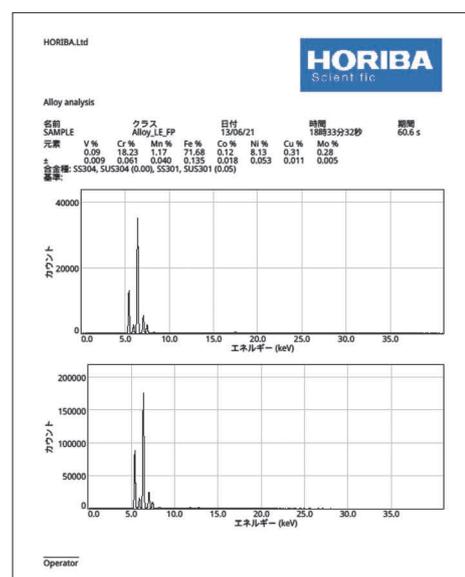


Figure 5 Example of Report Output

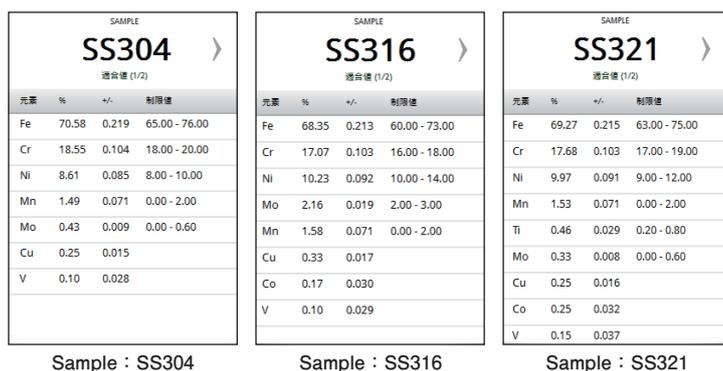
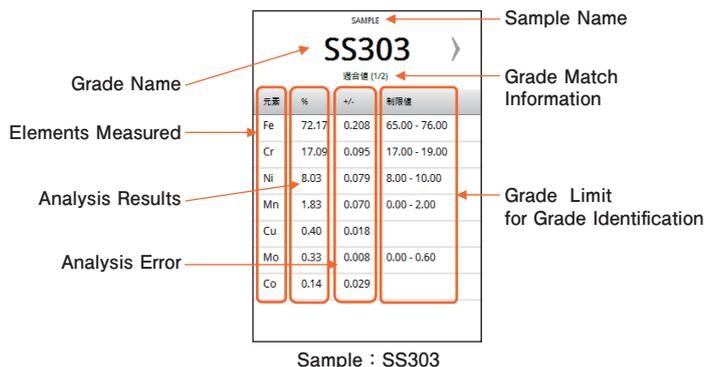
簡便なデータ管理および出力

本装置は16GBのメモリーを内蔵しており、スペクトルを含んだ最大10万件(日に100回測定で、1年を250日として見積もれば4年相当)の測定データを保存できる。データ名、測定法や測定日時による検索機能が用意されており、保存されたデータは履歴画面から容易に閲覧可能である。USBやWi-Fi®で装置とPCを接続すれば、PC上で装置を制御することが可能である。また、レポートジェネレータ機能を使い、Figure 5に示すような測定データやスペクトルなど、必要な情報を含めた形でレポート出力(PDF形式)できる。

アプリケーション

ハンドヘルド型XRF装置の最も特徴的なアプリケーションは合金種判別である。Figure 6に測定時間5秒でのステンレス鋼SS303, SS304, SS316, SS321の判別結果を示す。結果画面の表示内容についてSS303の結果に示しているが、内蔵された合金種のライブラリから判別された合金名が画面上部に表示される。4種のステンレス鋼は適切に判別されており、5秒程度の測定時間でも十分な鋼種判別能力があると言える。また、MESA-630はMg, Al, Siなどの軽元素分析が可能であり、アルミニウム合金のような軽元素を母材とする合金の判別も可能である。Figure 7は2024の判別結果である。アルミニウム合金中に含まれる1%程度のMgのように、検出が困難な軽元素も試料の真空排気やHeパージを行うことなく検出でき、合金種を正しく判別できている。

本装置には測定結果の平均化機能がある。Figure 8は鉍物を5点測定した結果である。測定結果画面の右半分には平均値が表示され、左半分には現在の測定値が表示される。この機能は鉍物や土壌など組成に偏析がある試料で、複数箇所での測定を必要とする場合などに有効である。



Method : FP Calibration for Alloy
Measurement Time : 5 sec.

Figure 6 Grade Identification of Stainless Steels



Method : FP Calibration for Alloy Included Light Elements
Measurement Time : 60 sec.

Figure 7 Grade Identification of an Aluminum Alloy

SAMPLE			
TEST (5 / 5)			
元素	PPM	平均	+/-
Si	396692	392223	8416
Al	50499	51902	5516
K	46140	46504	13135
S	1827	3736	3288
Fe	649	2019	1924
Ca	361	1781	1592
Ag	316	477	148
Rb	296	351	56

Average Results

Figure 8 Average Results of Minerals



Sample : Minerals



Figure 9 Screening Results of Plastics

一方、ユーザーが設定を追加あるいは変更することで判別をより明確に行うための機能も充実している。例えば、結果表示の形式を変更でき、対象元素とその規制値範囲、単位、判定メッセージなどを設定できる。Figure 9はRoHS指令に基づいて設定を行い、プラスチック部品を有害元素スクリーニングした結果である。規制値内と規制値以上で色分けされ、規制値を超えている元素が一目でわかる。このように結果表示の形式を変更することで、様々な法規制に併せたスクリーニング装置として使用で

きる。それ以外にも、本装置は標準でJIS規格やAISI規格などに準拠した合金種ライブラリを内蔵しているが、ユーザーがこれを作成し追加することもできる。Figure 10はプラチナの合金種ライブラリを作成し、指輪を測定した結果である。装置内の合金種ライブラリに入っていない場合でも、ユーザー自身がライブラリを作成することで様々な合金のグレード判別装置として使用できる。さらに、検量線を作成するためのキャリブレーションソフトウェアをオプションとして用意している。このソフト

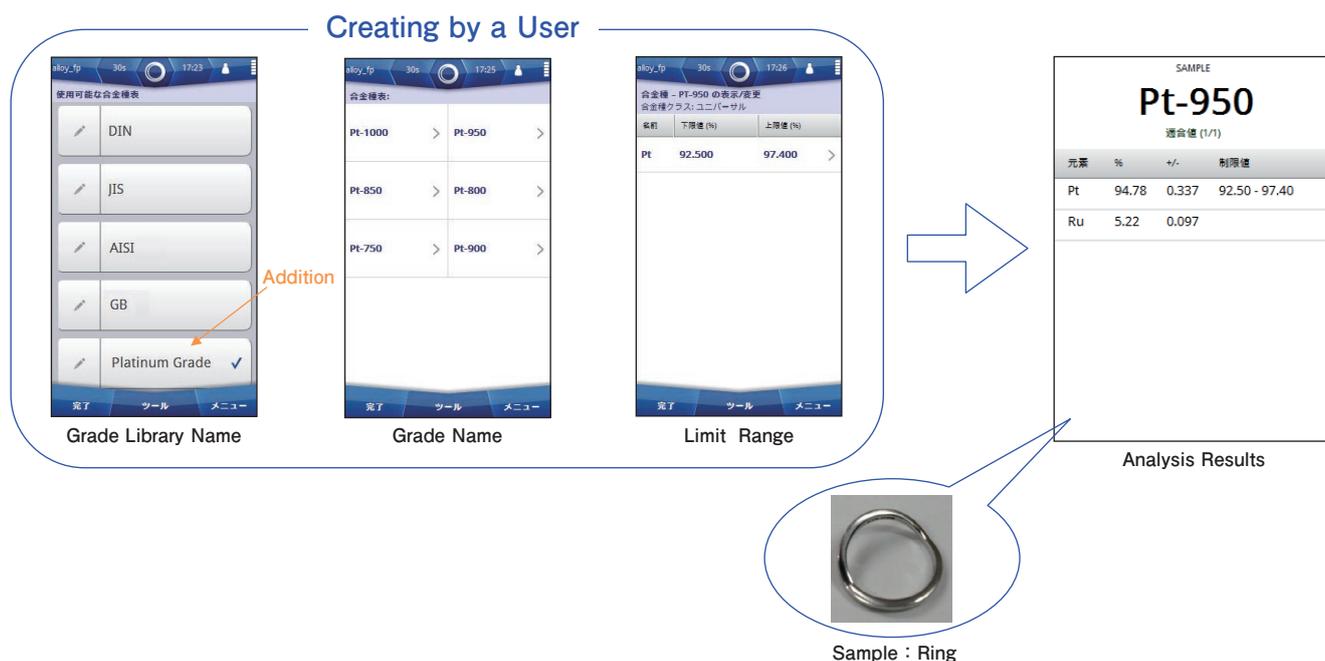


Figure 10 Grade Identification of a Platinum Ring

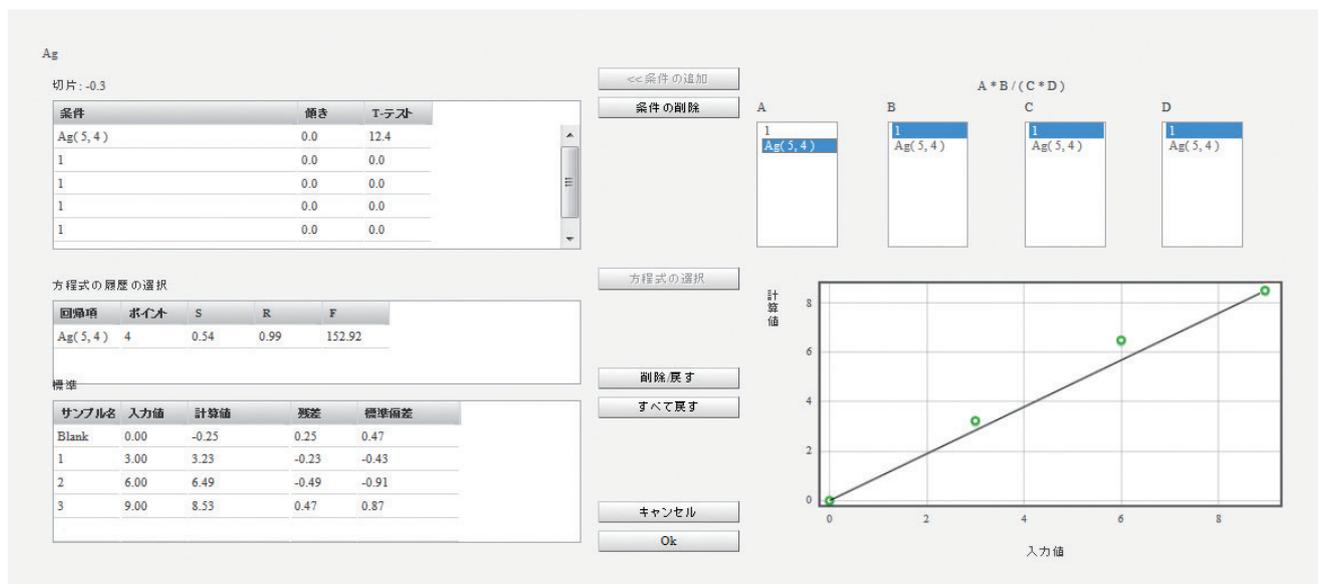


Figure 11 Example of Creating an Empirical Calibration

ウェアは特殊な試料の測定に適しており、装置に内蔵されていない検量線を作成し分析できる。Figure 11はAg薄膜を1枚(3 μm)、2枚(6 μm)、3枚(9 μm)と重ねたときの強度を測定し作成した検量線である。このように、検量線を作成することで、例えば特殊合金の品質管理やめっき膜厚の測定など様々なアプリケーションへの展開も可能となる。

おわりに

本稿では、ハンドヘルド型蛍光X線分析装置MESA-600/630を紹介した。本装置は短時間で正確な合金種判別を行えるため、Positive Material Identification (PMI) 検査や部品受入検査での金属種判別などに非常に有用である他、様々なアプリケーションに柔軟に対応できる汎用性の高い製品である。今後はユーザーのニーズに適合したアプリケーションの開発を測定ノウハウや安全性も含めて拡充していく予定である。



滝本 哲也

Tetsuya TAKIMOTO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部

Product Introduction

新製品紹介

顕微ラマン分光法の最新応用と装置の進歩

New Application and Recent Improvement of Raman Spectroscopy

中田 靖

Yasushi NAKATA

Emmanuel FROIGNEUX

ラマン分光法は、試料の状態や測定の目的に合わせて、多くの測定手法が開発されている。特に顕微ラマン分光法の急速な普及に伴い、ここ数十年で感度は数桁のオーダーで向上している。特にラマンイメージングのいくつかの新しい技術が開発され、新しい分析分野に適用されつつある。ここでは、最近話題のトピックスから、新しい分析手法の適用例を解説する。これらの分析手法に対応するHORIBA顕微ラマン分光装置のアクセサリと機能についても紹介する。

Raman spectroscopy have been progressed with new technologies applied to specific applications. By combining microscopy, its sensitivity has been increased as several orders in these decades. Especially, some new technologies for Raman imaging has been developed and will open new analytical world. In this report, we explain new Raman application of pharmaceuticals, carbon materials (graphen and carbon nanotube), and lithium ion battery. In these, Raman analytical technology used in HORIBA group products are also introduced.

はじめに

1966年にDelhayeらが、ラマン分光法における顕微鏡システムの効果を示してから、その感度は数桁も向上している^[1, 2]。その結果、顕微ラマン分光法は広く使われるようになり、研究分野の最先端において、さらなる進歩が続けている。ここでは、最新トピックスへの応用例と、その分析を支えるテクノロジーの進歩について紹介する。

ラマン分光法とは?

ラマン分光スペクトルは、化学構造あるいは分子構造を特徴づける指紋として捉えることができる。そのスペクトルの情報は、赤外分光によって得られる内容と類似しているが、共焦点顕微ラマン分光光学系のおかげで、赤外分光より高い空間分解能で、より多くの情報を得ることができるようになった。Figure 1に示すように、ラマン散乱

は非弾性散乱過程であり、レーザー光子は試料分子、あるいは、結晶によって散乱し、その過程でエネルギーを失う。失うエネルギー量は分子内の原子間結合の振動エネルギーに対応し、測定試料の詳細な性質を明らかにしてくれる。気体、液体、あるいは固体相のいずれの状態においても、面倒で費用のかかるような前処理を特に必要としないで、高い精度で化学物質を同定することができる。

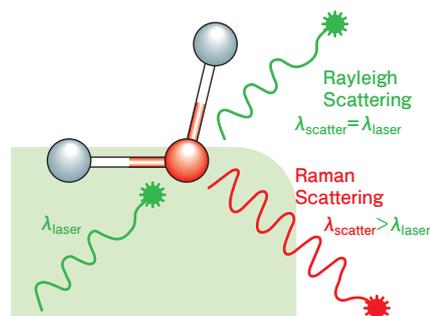


Figure 1 Principle of Raman scattering

顕微ラマン分光法の応用例

医薬品化合物評価への応用

顕微ラマン分光法は、医薬品分野において、広く利用されている強力な分析ツールで、非破壊で、迅速で、応用範囲の広い化学同定法である。光学顕微鏡とのコンビネーションにより、単一の粒子や結晶のような、わずかな物質を分析することが得意で、マッピング測定によって試料中の成分分布を観察することもできる。特に補形剤と活性医薬品(API)であれば数秒で分析することができ、スペクトルライブラリを使って簡単に化学同定を行うことができる。さらに、同じ分子構造を持ちながら1つ以上の結晶形(結晶多形)をもつ物質のわずかな構造変化や結晶性も、ラマン分光法を使って調べることができる。結晶多形も結晶性も医薬品の溶解性や効能に強い影響を与えることがあり、医薬品の開発と製造において重要な分析手法となっている。医薬品錠剤のマッピングはラマン分光の重要な役割であり、錠剤成分の不均一性評価や、補形剤とAPIの分布および、その粒子サイズを調べるために広く使われている。マッピング面積の適用範囲は広く、錠剤全体のおよその様子を迅速に観察することもあれば、個々の粒子の解析や相の界面の詳細を調べるために数十 μm の範囲で測定する場合もある。そこで、SWIFTやDuoScan(後述)といった新しい技術が開発され、今まで数日から数週間かかっていた測定が数分から数時間で可能になってきた。医薬品錠剤には、治療効果を示す薬剤(API)以外にも数種類の成分が含まれている。これらの成分は、錠剤成型を容易にするための増量剤や、混合や凝結時の滑剤として使用される。

錠剤マッピングの例として、アスピリンを含む鎮痛剤の高速ラマン・マッピングの結果をFigure 2に示す。測定は、

- ①錠剤全体を測定するために空間分解能を下げた大面積マッピング
- ②個々の粒子および結晶の詳細を分析する微小面積・高空間分解能マッピング
- ③その中間領域のマッピング

の3段階で行った。錠剤全体のマップイメージ(1)では、 $7 \times 18 \text{ mm}^2$ の面積を50,910の測定点で構成している。主成分であるアスピリン(青)、パラセタモール(緑)、カフェイン(赤)と、これに加えて錠剤のコーティング(紫)が観測されている。さらに空間分解能を上げたイメージ(2)では、第4の成分であるセルロース(黄)が、錠剤の全領域にわたっ

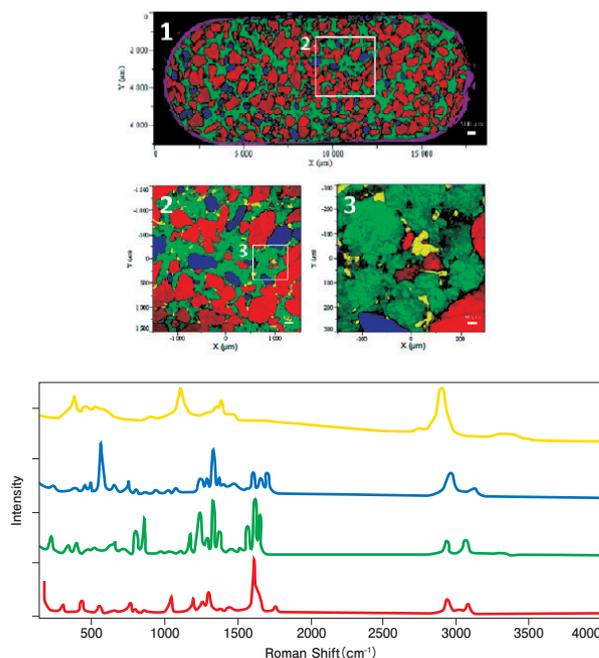


Figure 2 Color-coded Raman images of a pharmaceutical tablet highlighting the spatial distribution of the various components at different scales, allowing to explore the tablet uniformity as well the grain size and boundaries. The spectral signatures underneath are linked to the different chemical constituents. These results were measured by HORIBA Raman microscope XploRA.

て小さく細かく離散的に分布している様子がわかる。最後のイメージ(3)では、 $2 \mu\text{m}$ ステップで全90,601データ点を測定している。黄色で示す個々のセルロース粒子の大きさと形がはっきりと観察することができる。また、これら4成分のスペクトル波形も示す。それぞれ特徴的な波形を示すことから、ラマン分光を使うことでこれらの成分を簡単に識別できることがわかる。

顕微ラマン・マッピングは通常、後方散乱光を測定し、高空間分解能で表面を測定するのに適している。共焦点光学系のおかげで数 μm の厚みで表面の成分分布とその比率を測定することができる。一方、錠剤中成分の均一性や結晶多形のバルク分析は透過型ラマン分光法(TRS)^[3,4]によって測定することができる。TRSも非接触・非侵襲・非破壊で測定できる。試料の前処理も必要ない。特に重要なのは、錠剤中の粒子径の影響、錠剤の均一性、試料に対する測定方向によってほとんど変化しないことである。それゆえ、非常に再現性よく試料全体の成分比率を測定できる。Figure 3では、不均一な成分分布を持つ錠剤の例として、表側がAPI(プロプラノロール)で、裏側が補形剤(exipient)であるマンニトールで構成される二層錠剤の顕微ラマン・マッピングとTRS測定の結果を比較している。測定は錠剤の表側と裏側で測定した。

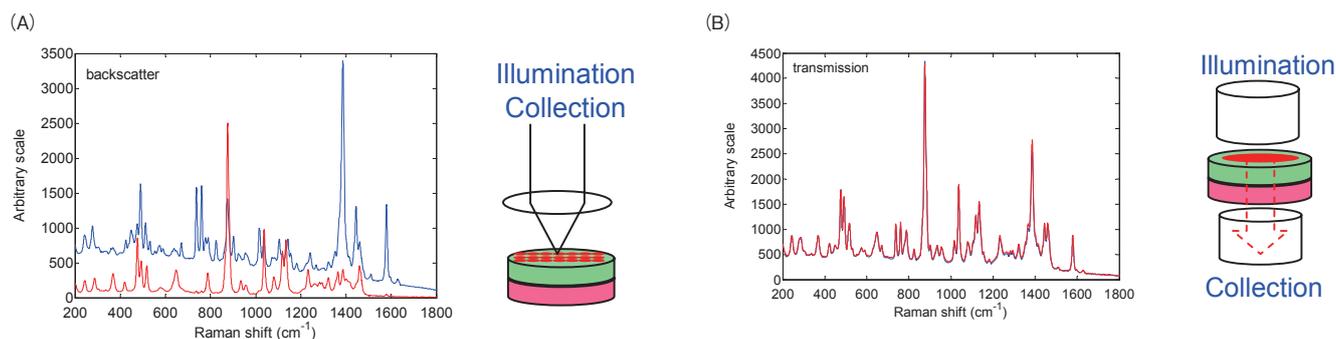


Figure 3 Comparison between Raman micro mapping (A) and TRS (B) for a two-layer tablet. Blue line is API side spectrum. Red line is expiet side spectrum.

Figure 3(A)は、両側を測定した青と赤のスペクトルが異なっている。これは、顕微ラマン分光法が表面だけの情報を測定しているからである。一方、TRSでは、照射光が試料錠剤の全厚みを透過して分析するため、Figure 3(B)に示すように、両側のどちらから測定してもスペクトルはよく一致している。TRSは、品質管理において、APIの濃度や多形の分析、結晶性、粉体組成および純度、成分均一性、固相形態について信頼性の高い情報得るための新しい有効手段である。

カーボン材料への応用^[5]

さまざまなカーボン材料が、ハイテクからローテクまで広い範囲の工業製品に利用されている。磨耗コートとしての炭素フィルム、材料強度を高める複合材料としての炭素繊維、マイクロエレクトロニクスへのナノマテリアル応用の研究で注目されているナノチューブやグラフェン、その他カーボン材料は宇宙船から運動器具まで広く使われている。非破壊・非接触で1 μm以上の高い空間分解能で測定できるラマン分光は、これらのカーボン材料評価の基礎研究のみならず、製品開発や品質管理に利用されている。ダイヤモンドやグラファイトといったカーボンの多様な同素体のラマンスペクトルは、固体物理学におい

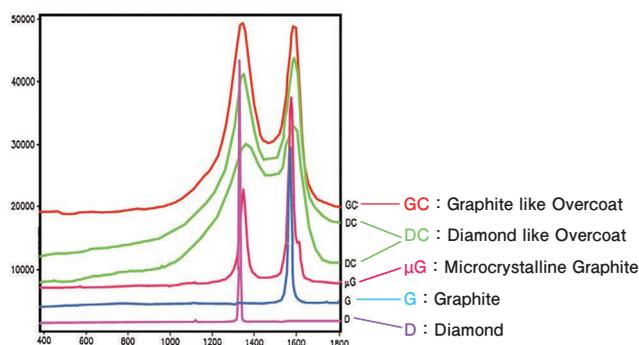


Figure 4 Raman spectra of diamond (D), graphite (G), microcrystalline graphite (μ G), diamond like overcoat (DC), and graphite like overcoat (GC).

て非常に詳しく研究されている。ダイヤモンドは単位胞 (unit cell: 結晶の周期性の最小単位) に2個の炭素原子が存在する構造をしている。C-C結合は sp^3 -混成軌道による正四面体を形成して、ダイヤモンド構造 (Diamond cubic) をしている。そのダイヤモンドのフォノン波数 (ラマンバンド) は 1332 cm^{-1} である。グラファイトでは、炭素原子の sp^2 -結合による形成される平面 (グラフェンシート) が積み重なった構造をしている。この平面内で、二つの二重に生成するラマン活性モード (E_{2g}) は 1582 cm^{-1} と 42 cm^{-1} にラマンバンドを持つ。前者はGモードとして知られている。低波数のモードはグラフェンシート平面間のシヤモードで、 50 cm^{-1} 以下の低波数領域を測定できる装置で観測することができる。グラファイトを細かくすりつぶすと、 1280 cm^{-1} から 1400 cm^{-1} の領域にDモード (disorder mode) が現れ^[6, 7]、その波数は励起波長によって変化する。カーボンの典型的なスペクトルをFigure 4に示す。炭素原子の sp^2 -結合によるDバンドとGバンドは、カーボンの結晶状態の違いによって変化している様子がわかる。

単層のグラファイトであるグラフェン、および数層重なったグラフェンのラマンスペクトルもまた、研究されている^[8]。典型的な単層のグラフェンと多層グラフェンのスペクトルをFigure 5に示す。単層のグラフェンの 2700 cm^{-1} の近くにある2Dバンドは、そのGバンドに対して数倍の強度がある。5層程度まで、層数が増えるにつれて2Dバンドに対するGバンドの強度は強くなる。これを使って、ラマンスペクトルからグラフェンの層数を決めることができる。Figure 6にグラフェン断片のマッピングデータから自動的に抽出されたグラフェンのスペクトルを示す。Gバンドと2Dバンドに対する比は、1層から4層まで増加している様子がわかる。

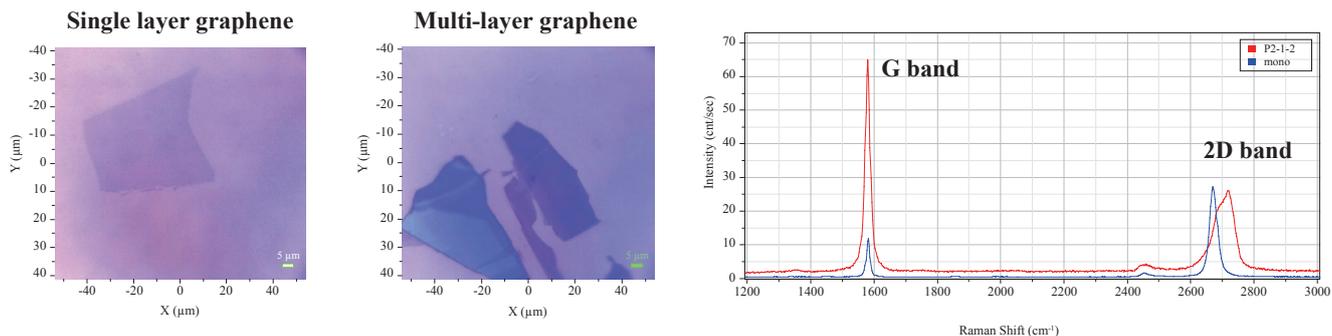


Figure 5 Raman spectra of single layer and multi-layer graphene

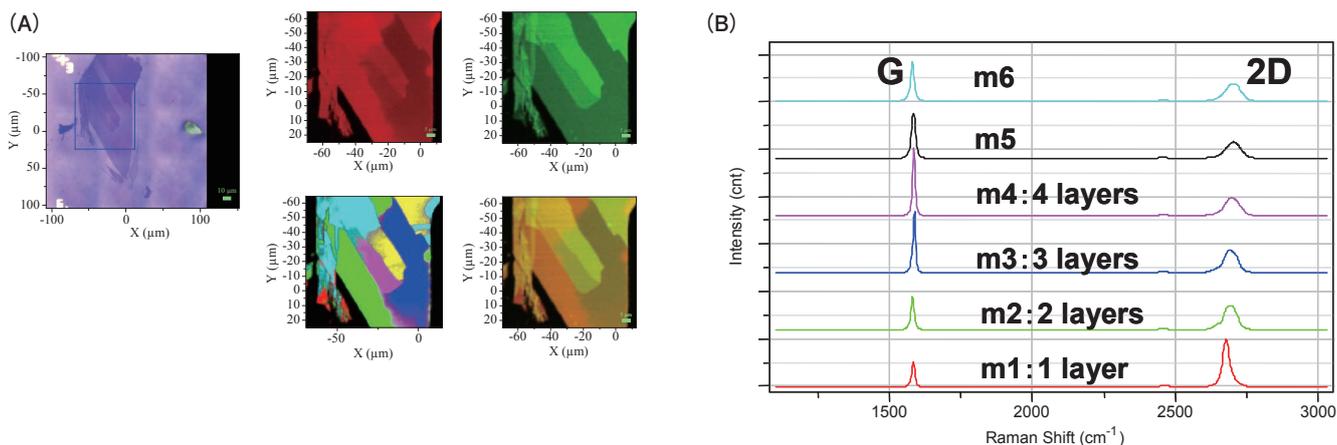


Figure 6 Raman mapping of a graphene fragment (A)Raman imaging: The blue rectangle in video image(left)is the mapping area. Intensity distributions of 2D(red)and G(green)bands and the overlay image of two are shown in Raman images(right). Multi-colored image is score image of extracted spectra of(B)by multivariate analysis. Colors of the images are red(m1), green(m2), blue(m3), purple(m4), yellow(m5)and cyan(m6). (B)Loading spectrum extracted by multivariate analysis.

最近, HORIBAグループのULF (超低波数モジュール)を用いてシングルモノクロメータ型の顕微ラマン分光装置でも, 多層グラフェンのシェアモードを測定することができるようになった^[9]. このラマンバンドは, バルクグラフェン(グラファイト)の 43 cm^{-1} から二層グラフェンの 31 cm^{-1} まで層数によって変化する。Figure 7は, ULFを使用して顕微ラマン分光装置で測定したシェアモードの低波数ラマンバンドを示している。

原子間力顕微鏡(AFM)もまた, グラフェンの厚みを評価する強力なツールである。このAFMをラマン・マッピングシステムと複合化することにより, グラフェンのトポグラフィ・イメージとラマンイメージの両方を同じ領域で測定することができた(Figure 8)。

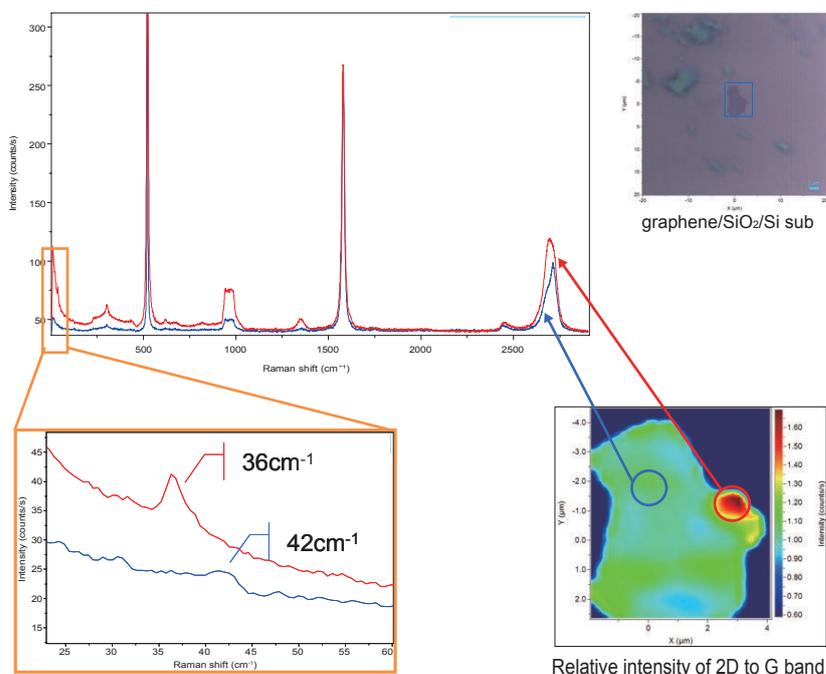
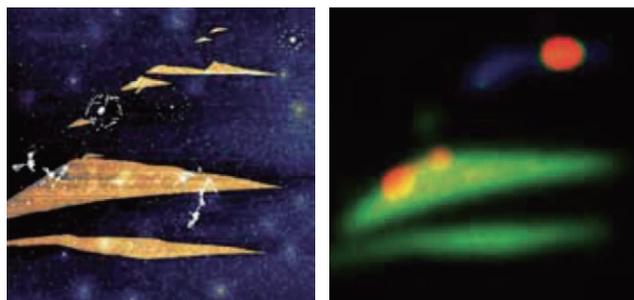


Figure 7 Share mode of few-layer graphene by Raman micro-spectroscopy with ultra low frequency module



20 μm \times 20 μm AFM Topography
Height range 3 nm
Raman map G band (green),
2D band (red).

Figure 8 Topography and Raman image of graphene
(Courtesy of Prof. Lukas Eng's group, IAAP, Dresden, Germany.)

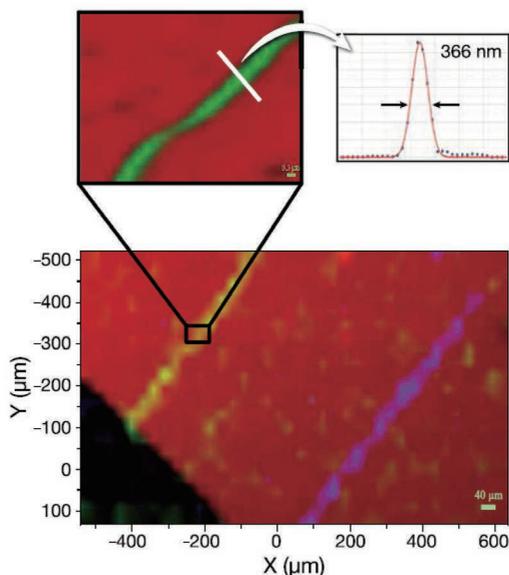


Figure 9 Macro-map and zoomed-in step-by-step map of a CNT
obtained with DuoScan. (Sample courtesy of Dr. Kalbac,
Heyrovský Institute, Czech Republic)

HORIBA DuoScanモジュール(後述)のマクロマッピングモードは、広い面積の中の小さな測定対象物を見つけるために適した機能で、広い領域を隈なくマッピングすることができる。一旦、試料上の測定対象の位置が特定できれば、ステップバイステップモードを用いて、精度良いマッピングを行うことができる。Figure 9に、シリコン結晶基板上で互いに並行に成長した孤立単層カーボンナノチューブ(CNT)を探索した様子を示す。2本のCNTは約1 nmの太さで、500 μm 離れた位置に存在している。Figure 9では、マクロマッピングモードを使って測定された1辺1 mm以上の広領域で試料のマクロスケールイメージが表示されている。シリコンバンドの積分強度は赤色で、二本のCNTのラマンバンド強度はそれぞれ緑色と青色で示している。対象のCNTの位置がわかると、次にDuoScanのステップバイステップモードで微小領域をマッピングして、高精細なCNTイメージ(Figure 9 挿入図)を得ることができた。CNTの直径は、装置の空間分解能よりはるかに細い1 nm程度である。ラインマッピングではチューブ直径がレーザースポットサイズでコンポリューションされるため、そのプロファイルの半値幅は366 nmになっている。これは、そのまま、装置の空間分解能と見ることができる。この値はレーザー波長の回折限界に匹敵し、共焦点顕微光学系によって極限の空間分解能が得られていることがわかる。

リチウムイオン電池

リチウムイオン電池(LIB: Lithium ion battery)はポータブル電子機器に広く使われており、従来から、電気自動車あるいはハイブリッド車電源の有力候補として考えられてきた。Figure 10に正極(cathode)、負極(Anode)、セパレータで構成されるLIBの構造を示す。電池内部は電解質で満たされている。

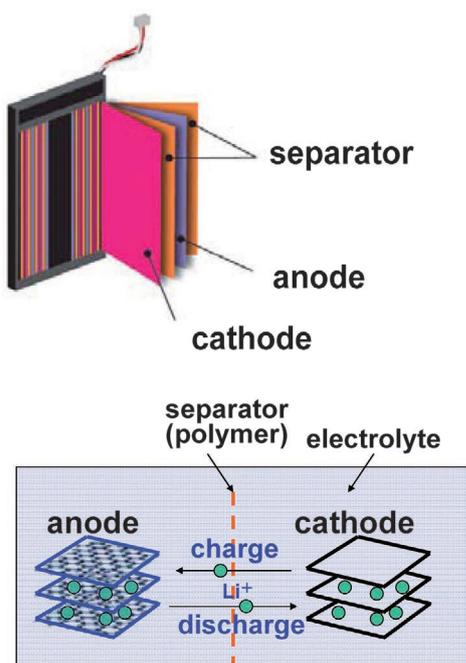


Figure 10 Structure of LIB

正極材料は、LIBの性能を決める重要な役割を果たしている。コバルト酸リチウム(LCO: LiCoO_2)は、Sony^[10]によって1990年に開発されてから、最も一般的な正極材料として使われている。現在では、LCOの代替材料が開発されており^[11]、より高い充放電繰り返し性能、低材料コスト、熱安定性を得るために検討されている。Figure 11にいくつかの正極材料のラマンスペクトルを示す。LIBの寿命を延ばし、劣化機構を解明することは、電池研究の重要な目的である。自動車などの移動手段へ応用するためには10年から15年の電池寿命が要求される。LCOは電池の劣化にともない酸化コバルト CoO_2 に変化することが

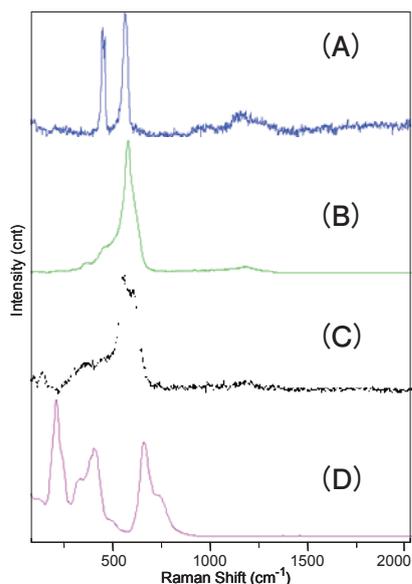


Figure 11 Raman spectra of cathode materials
(A) LiCoO₂, (B) Li(Ni, Mn, Co)O₂, (C) LiMn₂O₄, (D) Li₂TiO₃

知られており、その様子をラマン分光で測定することができる。充放電サイクルテスト後に正極電極をLIBから取り出し洗浄した試料表面をラマン・マッピングで評価した。Figure 12のラマンイメージでは、CoO₂のラマンバンドがLCOのラマンバンドとともに検出されている。CoO₂が存在する赤の領域はLCO粒子である青の領域と隣接して存在している。このことは、サイクルテストの結

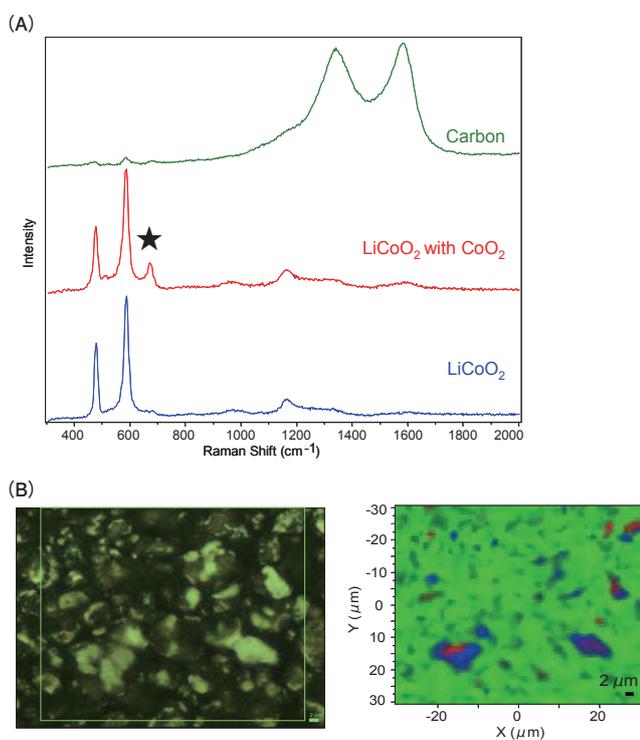


Figure 12 Raman mapping of cathode electrode
(A) Loading spectra extracted from mapping data.
★ : Raman band of CoO₂
(B) Video image and Raman score image. Green rectangle is mapping area. Colors of region are corresponded to loading spectra.

果、劣化によりLCOがCoO₂に変化した様子を示すものと考えられる。

グラファイトは、一般的なLIBの負極に利用されている。電池寿命を延ばすためにはグラファイトの劣化を評価することも重要である。以下Sethuraman et al.の論文^[12]のイントロダクションから引用する。「いままで、いくつかの負極化学物質が検討されてきたが、いまだにグラファイトがLIB製品に最も多く使用されている。しかし、グラファイト負極は、充放電を繰り返す内に深刻な表面構造欠陥が発生し、充放電のサイクル寿命に大きな影響を与える。しかも、高充電状態で高温になるにつれて、その劣化度も増す。LIBの充放電を繰り返す内に、そのグラファイト負極のラマンスペクトルは、Gバンド(約1580 cm⁻¹)に比べてDバンド(約1350 cm⁻¹)の強度が増加することがわかっており、表面構造欠陥を評価する重要な指標となっている。この表面構造の崩壊は、充放電サイクルを繰り返すほど大きくなり、負極のグラファイト結晶構造に影響を及ぼし、これにともない、電気的触媒特性が変化する。その結果、SEI (solid-electrolyte-interphase)層の厚さと構造に影響を与える。電極のこのような還元作用が続けばSEI層の構造変化が起こり、その結果、移動可能なりチウムイオンが次第に失われ、電解質を消費することに

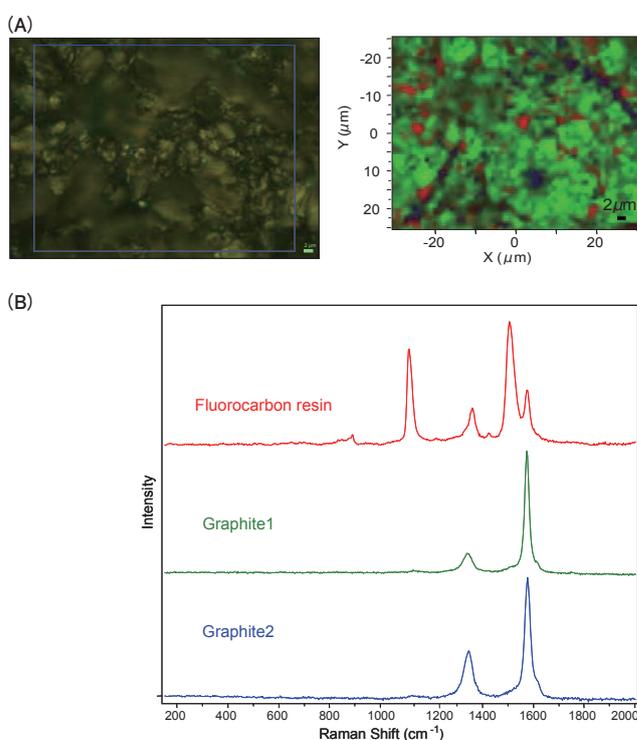


Figure 13 Raman mapping of anode electrode
(A) Video image and Raman score image. Blue rectangle is mapping area. Colors of region are corresponded to loading spectra.
(B) Loading spectra extracted from mapping data

なる。リチウムは一般的なLIBの有限の資源であるから、その電気容量の減衰に直接影響し、最終的に故障する。」

Figure 13(A)のラマン・マッピングイメージはグラファイト1とグラファイト2をそれぞれ緑と青で示している。負極バインダーであるフルオロカーボン樹脂は赤の領域で示している。グラファイト1, 2でGバンドに対するDバンドの比が異なることは、両グラファイトの結晶化度の差を反映している。それゆえ、このラマンイメージからグラファイトの結晶性分布を読み取ることができる。

ラマン分光法は、非接触で特に試料調製を必要としないためin situ(その場)分析にも応用できる。密閉セル(Figure 14)を使ってLIBをアルゴンガス中で密封した。充放電サイクル試験の間、ラマンレーザープローブを使って、大気中で密閉セルの石英製光学窓を通して電極表面を直接測定することができる。Figure 15はこの方法でラマン測定した結果である。この結果では、充電状態でLCOのラマンバンドが消失する様子が示されている。

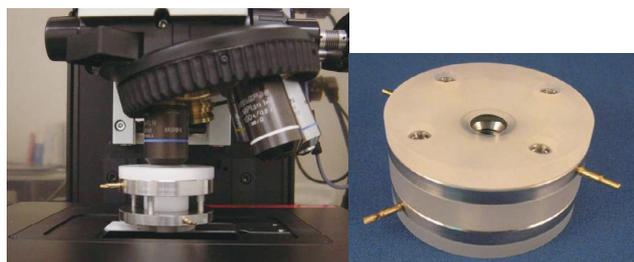


Figure 14 Sealed cell for in situ Raman measurement of lithium-ion battery

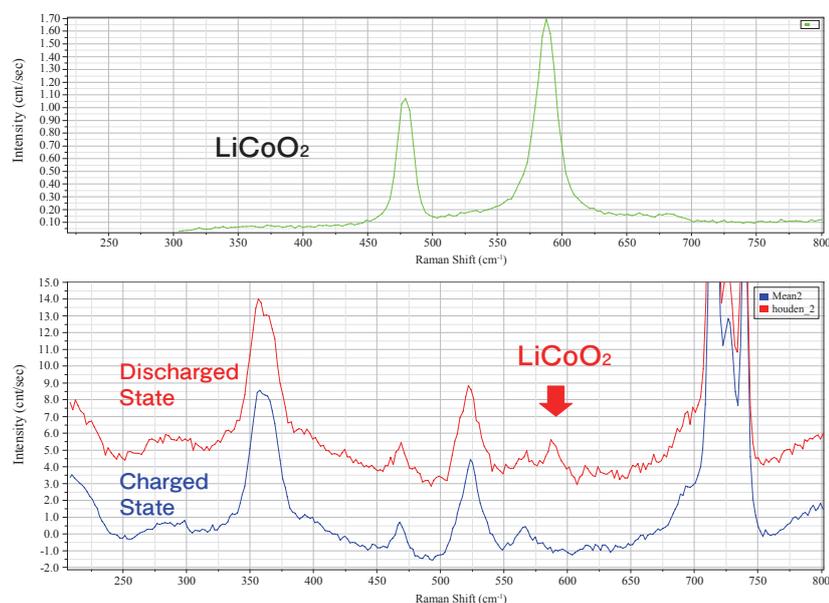


Figure 15 In situ Raman measurements of LIB charged and discharged state

ラマン分光の最近の進歩

超高速ラマンイメージングモジュールSWIFT

ラマンイメージングは、試料の中の構成成分の分布を解析する目的で広く使われている。加えて、物質濃度、相、応力/ひずみ、結晶性についても敏感であり、1つのマッピングデータから、研究者の目に見えるもの意外の多くの情報をラマンイメージとして得ることができる。通常行われるポイント・バイ・ポイントマッピングでは、試料のラマン散乱特性が低い場合でも究極的な感度が得られる。加えて、高分解能測定にも、広い面積に対しても適用することができる。そのようなマップの典型的な測定時間は、1ポイントあたり1秒から10秒程度である。それゆえ、全測定時間が重要になってくる。HORIBAグループの超高速ラマンイメージングモジュールSWIFT^[13]を使用すれば、この露光時間を1 ms/ポイントにまで小さくできる。これにより、広い領域のサーベイスキャンが高精度のラマンイメージとして数分から数秒で測定できるようになる。すべてのサンプルに対して効果があるわけではないが、SWIFTはラマン・マッピングの新時代の到来を告げるものである。測定時間を犠牲にすることなしに、高空間分解能維持したままでラマン分光のメリットを生かすことができる。高品質で、高精度のラマンイメージを作成するためには高い空間分解能が必要で、サブミクロンレベルの空間分解能が出せる最適な光学系が必要になる。HORIBAグループのツール・コンフォーカルラマン顕微鏡システムは、回折限界まで高めた高い空間分解能を持っており、レーザースポットサイズは通常直径0.5 μmから1 μmまで焦点を絞ることができ、これは、レーザーの波長と集光光学系によって変化する。

DuoScanイメージング・テクノロジー

DuoScanイメージング・テクノロジー^[14]は、新しいイメージングモードを実現するもので、顕微ラマン分光装置LabRAMシリーズで利用できる。二枚の走査ミラーの組み合わせることによって、ライン上のプロファイルや二次元マッピングのための直線範囲や領域をオペレータが指定することで、試料上をレーザーで走査することができる。(Figure 16)

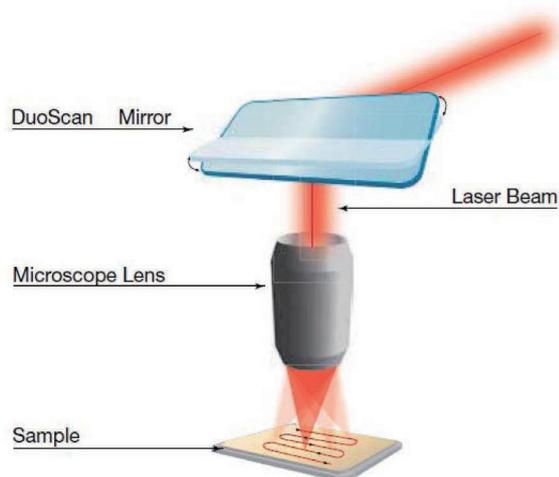


Figure 16 DuoScan principle of operation

走査デバイスを使ったマッピングでは、通常、光学系にレンズのような屈折を利用した光学素子を使うために使用波長範囲は可視光領域に限定される。DuoScanシステムは、この点を改良し、深紫外から赤外までマッピング測定できるようになった*1。さらに、DuoScanをトゥルーコンフォーカル設計と組み合わせるというユニークな設計により、ラマン顕微鏡で、非常に小さな試料領域をレーザー走査できるようになり、水平・深さ方向ともに最高の空間分解能で測定できる。一方、大きな試料の表面を観察して、組成の分布を見たり、異物を探す場合には、しばしば、干草の中の小さな針を見つけるようなことになる。DuoScanのマクロマッピングモードでは、レーザービームをある一定の面積に対して高速に走査して、その領域の平均スペクトルを取得する。そして、試料は、平均スペクトルを取得した領域が重ならないで連続でつながる間隔で移動しながら電動ステージによって動き、測定対象領域全体の表面をマッピング測定していく。ステップバイステップモードでは、指定された測定対象領域を、一点一点測定しながら走査していく。その際、レーザースポットが試料上を移動し走査していくので、試料そのものを動かす必要はない。走査システムの精度は非常に高く、ピエゾステージに匹敵する。レーザービームの位置安定性と再現性はよく最小50 nm間隔で移動させることができるので、イメージは光学的分解能を生かした高い位置精度で生成される。

*1：適用波長範囲に合わせて顕微鏡対物レンズの選択が必要

原子間力顕微鏡との複合システム

原子間力顕微鏡(AFM)とラマン・マッピングシステムの複合システム(Figure 17)は、トポグラフィーとラマンイ



Figure 17 LabRAM HR-AFM coupling system
The right picture shows the configuration of incident laser-radiation with 60 degrees angle at samples.



Figure 18 XploRA-INV coupled with AFM
Coupling Raman system with inverted microscope and AFM. The right picture shows the configuration at samples

メージの両方を同じ領域で測定するという新しい分析手法を提案するものである。HORIBAグループで開発したタイプの異なる二種類のシステム(Figure 17, 18)は、いずれも、ラマンイメージのスケールをサブ μm からナノスケールまで高めることに成功している。Figure 18に示すDuoScanのステップバイステップモードを使ったラマンイメージングシステムXploRA-INVとAFMを複合化した最新システムでは、試料を動かさずにプローブ側を走査することで観察イメージを取得できるので、ペトリディッシュ上に培養した細胞の観察に威力を発揮する。

透過ラマン分光

(TRS : Transmission Raman Spectroscopy)

TRSは、バルク試料の情報収集を目的としている。なぜなら、その分析は試料の厚み全体を通り抜けた光を測定するからである(Figure 19)。成分濃度の分析や特に成分の均一性を評価するために用いられる。また、医薬品錠剤のみならず、医薬品カプセルや、医薬品以外のバイオマテリアル(生体組織、食品)、高分子、あるいは地学といった分野にも適用できる。透過ラマンアクセサリは、HORIBAグループのほとんどのラマン顕微鏡システムで利用できる。



Laser Illumination



Signal Collection

Figure 19 Transmission Raman accessory (left) and its signal correction system (right)

超低波数ラマンモジュール

(ULF : Ultra-Low Frequency Raman module)^[15]

超低波数ラマンモジュールULFの登場(2010年)で、HORIBAグループのラマン装置LabRAMシリーズでは、 5 cm^{-1} までの超低波数のラマン測定が可能になった。一般的に、低波数の測定は、大型研究用ラマン装置か、たとえば、遠赤外あるいはテラヘルツ分光装置といった複雑かつ高価な装置で行われてきた。しかし、顕微ラマン分光装置LabRAMシリーズのULFモジュールを用いることにより、この低波数領域測定でのルーチン測定応用への可能性が開かれた。LabRAMシリーズの高い光学スループットのおかげで、わずか数秒から数分でスペクトルを得ることができるようになった。さらに、ストークス散乱とアンチストークス散乱の両方のスペクトルを同時に測定できるようになり、これを生かした付加的な情報も利用できるようになった。(Figure 20)

ラマン顕微鏡 XploRA

XploRAは、新しいコンセプトのラマン顕微鏡として、光学顕微鏡から直接、化学物質同定ができるように設計されている。光学顕微鏡と化学分析の組み合わせにより、

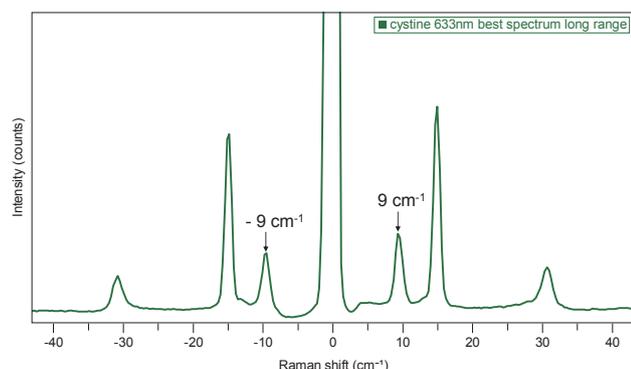


Figure 20 Very low frequency 9 cm^{-1} band of L-Cystine measured with ULF



Figure 21 XploRA

顕微鏡のすべての機能を維持したまま、高性能ラマン分光装置として使用できる。小型で堅牢な設計によりXploRAは最小の設置面積で簡単に使用することができる。まさに、R&D, QA/QC, 法科学分野での理想のスマート(高機能)顕微鏡である。大気中で、試料の前処理なしに、迅速な成分同定や化学イメージングを取得することで、試料の特性を探索することができる。(Figure 21)

顕微ラマン分光装置LabRAM HR Evolution

LabRAM HR Evolutionは、高い実績を誇るLabRAMシリーズの最新型顕微ラマン分光装置である。自由度の高いベースユニットを採用し、アプリケーションに応じたさまざまなアップグレードに対応し、目的に合わせてオプションや測定アクセサリを装備できる高い拡張性を有している。スペクトル分解能、レーザー波長、サンプルの形状や大きさに関する要求に対して、柔軟に適切なソリューションを提供する。さらに、マイクロでもマクロでも理想的に設計されたシステムが用意されている。ツールコンフォーカル顕微光学系によって、高速で信頼性の高いイメージ解析を行うことができ、先進的な2D/3Dの共焦点イメージング機能を利用することができる。(Figure 22)



Figure 22 LabRAM HR Evolution

参考文献

- [1] M. Delhaye, M. Migeon, C. R. Acad. Sc. Paris., **262**, 702(1966).
- [2] M. Delhaye, M. Migeon, C. R. Acad. Sc. Paris., **262**, 1513(1966).
- [3] K. Buckley and P. Matousek, *J. Pharm, Biomed. Anal.*, **55**, 645 (2011).
- [4] J. Johansson, A. Sparén, O. Svensson, S. Folestad, and M. Claybourn, *Appl. Spectrosc.*, **61**, 1211(2007).
- [5] F. Adar, *Spectroscopy*, pp.28-39, Feb 1, 2009, available online (<http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=583774>)
- [6] F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53m**, 1126(1970).
- [7] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, and R.L. McCreery, *Chem. Mater.*, **2**, 557(1990).
- [8] A.C. Ferrari, *Solid State Commun.* **143**, 47(2007), available online 27 April 2007.
- [9] P.H. Tan, W.P. Han, W.J. Zhao, Z.H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y.F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pungo, G. Savini, A. Lombardo and A.C. Ferrari, *nature materials*, **2012** February
- [10] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batteries Solar Cells*, **9**, 209(1990).
- [11] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 642(2001).
- [12] V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, *J. Power Sources*, **195**, 11, 3655(2010).
- [13] HORIBA Technical Note RA-TN01
- [14] HORIBA Technical Note RA-TN04
- [15] HORIBA Technical Note RA-TN02



中田 靖

Yasushi NAKATA

株式会社 堀場製作所
 開発本部 アプリケーション開発センター
 科学・半導体開発部 マネジャー
 博士 (理学)



Emmanuel FROIGNEUX

HORIBA Jobin Yvon S.A.S
 Sales and Marketing Div.
 Raman Product Manager

Product Introduction

新製品紹介

薬液濃度モニタ CS-100Z

Chemical Concentration Monitor CS-100Z

斧田 拓也

Takuya ONODA

近年の半導体の微細化によって、製造プロセスで使用される薬液濃度の管理幅は厳しいものとなってきており、最先端のプロセスに合った高精度な薬液濃度モニタが求められている。本稿では、濃度安定性を従来機から大きく向上させるべく開発したCS-100Zシリーズを報告する。

Miniaturization of semiconductor devices requires more and more tighter control of chemical concentration in the cutting-edge production processes, and high-precision concentration monitoring tool is necessary to meet the demand. In this paper, we introduce our new model "CS-100Z" series in which significant improvement of measurement stability is attained.

はじめに

半導体製造プロセスでは、半導体ウェハの洗浄、エッチング、レジスト除去などの用途に応じて、種々の薬液が使用されている。これらの薬液の多くは、基板表面に生成された薄膜や表面に付着した微粒子や金属不純物などを除去するために、主に化学反応を利用して除去対象物を分解あるいは薬液中に溶解させている。Table 1に代表的な除去対象物と使用される薬液種を示す。

薬液を循環させて使用するウェハ洗浄方式の場合、調合した直後の薬液濃度は高い精度で管理されていても、繰り返し利用している間に濃度が変化し、エッチング速度や洗浄能力が変化してしまう。濃度が変化する要因としては以下のような現象がある。

- (1) 反応による化合物生成や薬液成分の分解に起因する平衡状態の変化
- (2) 大気中への蒸発による成分濃度の低下
- (3) 濡れたウェハを処理することによる成分濃度変化

Table 1 Contamination and Cleaning chemistries

除去対象物	使用薬液など	呼称
パーティクル	APM (NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	アンモニア/過酸化水素水
	H ₂ 水	水素水 (機能水)
金属	DHCl	希塩酸
	HPM (HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	塩酸/過酸化水素水
	SPM (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O)	硫酸/過酸化水素水
	DHF	希フッ酸
	FPM (HF/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	フッ酸/過酸化水素水
	HF/O ₃	フッ酸/オゾン
有機物	SPM (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O)	硫酸/過酸化水素水
	APM (NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	アンモニア/過酸化水素水
	O ₃ 水	オゾン水 (機能水)
酸化膜	DHF	希フッ酸
	BHF (NH ₄ F/HF/H ₂ O)	バッファードフッ酸

このような濃度変化によってエッチング速度やパーティクル除去率に変化が生じると、デバイスの歩留り悪化の一因となる。このような濃度の変化を薬液濃度モニタで監視し、必要に応じて補給制御を行うことで、デバイスの歩留り向上や薬液の経済的利用が実現できる。

微細化を伴う複雑な半導体製造プロセスにおいて、その歩留りを確保することはデバイスメーカーにとって最も重要なことである。現在の最先端プロセスでは、薬液濃度変化によるエッチングレート



Figure 1 CS-100Z

のわずかな変化や、極微少のパーティクル付着によってもデバイスの動作不良を引き起こす可能性があり、薬液濃度の管理幅も厳しいものとなってきている^[1]。本稿では、このような厳しい最先端プロセスでも管理指標となる濃度安定性を実現したCS-100Zシリーズ(Figure 1)の特長を紹介する。

HORIBAの薬液濃度モニタ

HORIBAグループでは、1995年にAPM(NH₃とH₂O₂の混合液)用薬液濃度モニタCS-220シリーズの販売を開始した。現在では、その他さまざまな薬液種に対応しており、薬液を濃度モニタ内に導入して測定するCS-100シリーズや、光ファイバを利用することで測定セルを洗浄装置内に設置して、インライン測定を可能としたCS-100F1シリーズ、そして本稿で紹介するCS-100Zシリーズを加え、各ユーザの要求に応じて最適なカスタマイズを施した製品を提供している。

CSシリーズでは、薬液濃度の測定法として、紫外・近赤外吸収分光分析法を用いている。紫外域と近赤外域の透過光を測定し、得られた吸光度スペクトルからLambert-Beer則に従って濃度を算出する方法を取っている。Lambert-Beer則によれば、吸光度は以下のような関係式で表される。

$$A(\lambda) = \log_{10}[I_0(\lambda)/I(\lambda)] = a(\lambda)LC$$

$I_0(\lambda)$: 入射光強度 $I(\lambda)$: 透過光強度 λ : 波長
 $a(\lambda)$: 吸光係数 L : 試料セル光路長 C : 試料濃度

半導体製造プロセスで使用される薬液はこれらの波長領域に特異な吸収を持つことが多く、かつ測定にも適した

吸収係数を持つ場合が多く吸光度測定が最適な測定法である。ただし、近赤外領域においては官能基の高次振動や混成振動による吸収が複雑に重なり合い、吸光度が成分濃度に比例するような単純なLambert-Beer則に従うことは少ない。また、近赤外領域では水の温度変化による吸光度変化が大きい。そこで、これらの複雑な吸光度情報から外乱影響を各種補正によって除去し、さらに多変量解析を用いることで多成分薬液の濃度を各成分独立に測定している。原理が光学式であるため非侵襲で測定が可能であり、多くのユーザで測定後の薬液をそのまま調合タンクへ戻して使用していただいている。また、従来技術である滴定法に比べて測定所要時間が短く、濃度変化のリアルタイム測定ができ、細かなフィードバック制御が可能である。

半導体製造プロセスの動向と薬液モニタリング

近年の半導体製造プロセスにおいては、微細化や省電力化の観点から、例えばトランジスタのゲートを構成するゲート絶縁膜の膜厚は、限りなく薄くなっている。その膜厚が少し変化するだけでも、デバイスの動作不良に直結するため、ゲート絶縁膜を処理する際の薬液のエッチングレートの管理を高精度に行う必要がある。このように薬液濃度モニタには、従来の純水混入や混合不良などによる異常検知だけでなく、エッチング処理のトレンドモニタリングや、フィードバック制御を実現するための高精度な濃度モニタリングが求められるようになってきた。

新製品 CS-100Zの紹介

CS-100Zの構成

Figure 2にCS-100Zシリーズの光学系の構成図を示す。CS-100Zシリーズでは、従来のCS-100シリーズと同様に、吸光度の算出に必要なサンプルへの入射光量(リファレンス光量)およびサンプルの透過光量(サンプル光量)の測定を、試料セルを機械的に切り替えることで行っている。光源であるハロゲンランプから試料セルを通して分光器へ光が入射する構成であり、光路上で駆動する部分は、リファレンス光量測定位置とサンプル光量測定位置を切り替える試料セルのみである^[2]。これにより、半導体製造プロセスで求められる24時間連続稼働の状況においても、薬液濃度を安定かつ高速に測定することが可能となっている。

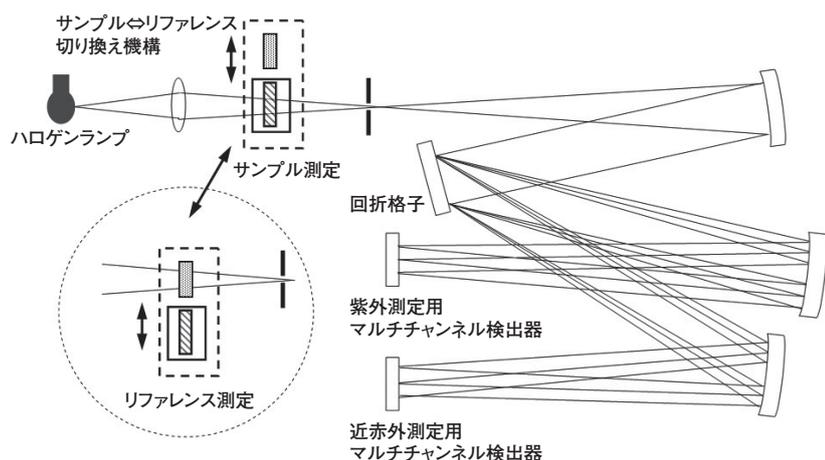


Figure 2 Optical system of CS-100Z

CS-100Zシリーズの安定性向上技術

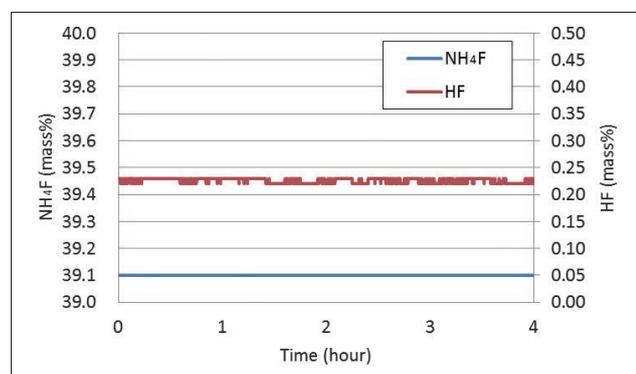
前述の通り、CSシリーズは測定した吸光度を元に薬液濃度を算出している。CS-100Zシリーズでは測定する吸光度範囲を従来比で約半分に絞り込みを行った。CS-100シリーズは、半導体製造プロセス中で使用される全ての薬液に対応していた。しかしSPM(硫酸と過酸化水素の混合液)やリン酸などの高濃度薬液を用いるプロセスなどを除けば、測定可能な吸光度の領域に対して実使用域は限られたものであった。そこでCS-100Zシリーズでは、吸光度の測定範囲を特定の使用範囲に絞り込むことで、吸光度のS/N比を向上させ、濃度安定性を従来のCS-100シリーズ比で約2倍以上に向上させることに成功した。その他にも濃度安定性向上のため、測定に関わる処理の最適化を行っている。

CS-100シリーズでも定評のあった気泡処理技術を踏襲し、脱泡槽によるハードウェア的除去技術に加え、ソフト

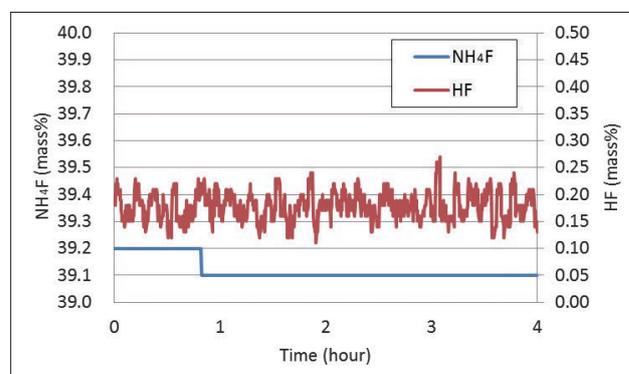
ウェア面でもHORIBAグループ独自の気泡除去アルゴリズムによって効果的に気泡の影響を除去・低減する手法が用いられており、安定した薬液濃度の測定が可能となっている。新製品であるCS-100Zと従来機であるCS-100の性能比較をFigure 3に示す。サンプルは酸化膜のエッチングに使用されるBHF(NH₄FとHFの混合液)溶液である。従来機に比べ、HFの指示値安定性が大きく向上している。

メンテナンス性

半導体工場ではメンテナンスによるダウンタイムの発生がデバイス製造数の減少に直結するため、頻繁にメンテナンスが必要な測定器は受け入れられにくい。CS-100Zシリーズは24時間連続稼働を基本に設計されており、定期メンテナンスの項目は、ハロゲンランプの交換および光学系の経時変化を補正するための水バックグラウンド補正だけである。いずれも実施周期は半年から1年の期間であり、洗浄装置などの定期メンテナンスの周期に合わせて薬液濃度モニタのメンテナンスを行うことを想定しており、ダウンタイムの非常に少ない運用が可能な製品である。



(a) Measured result of CS-100Z



(b) Measured result of CS-100

Figure 3 Stability test results using BHF
Sample : BHF, Measurement range : NH₄F 39.0~40.0% HF 0.00~0.50%

おわりに

HORIBAグループではCSシリーズを始めとして、薬液濃度モニタ関連製品のラインナップを展開している。吸収分光法以外の手法を用いた装置として導電率法を用いたCMシリーズやHFシリーズがある。CSシリーズにおいては、近年増加傾向にある商標薬液にも製品を提供しており、また、洗浄液やエッチング液に留まらず対応可能な薬液種を拡充させている。例えばCMP処理プロセスのスラリー中の酸化剤測定用途に、CS-100Zシリーズをカスタマイズした製品を提供している。今後もユーザーの要求に合致した製品の展開を計り、産業の発展に寄与したいと考えている。

参考文献

- [1] 廣藤裕一, 大西照人, *Readout(HORIBA technical report)*, 13, 31 (1996)
- [2] 横山一成, *計測技術*, 12, (2008)



斧田 拓也

Takuya ONODA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
液体計測開発部

Product Introduction

新製品紹介

レーザー回折／散乱式 粒子径分布測定装置 LA-960

The LA-960 Laser Diffraction/Scattering Particle Size Distribution Analyzer

梅沢 誠

Makoto UMEZAWA

菅澤 央昌

Hirosuke SUGASAWA

レーザー回折／散乱式の粒子径分布測定装置の最上位機種となる次世代機種 LA-960を開発した。従来より高い完成度で好評を得ているLA-950V2のハードウェア設計をベースに、大幅な解析能力の向上を実現した装置がLA-960である。LA-960の特徴として、以下の5つのポイントが挙げられる。

1. 最小粒子径の測定精度／再現性の向上
2. 測定可能な粒子径上限の拡張
3. 最新の演算アルゴリズムの導入
4. 新ソフトウェアGUI
5. 旧機種とのデータ互換

各装置特徴についての詳しい解説を行う。また、装置性能については、実際の測定事例を交えて紹介する。

The LA-960 particle size distribution measurement instrument with laser diffraction/scattering is a next-generation model that was developed as the highest-end model of its type. The LA-960 is based on the LA-950V2 hardware design, which has a high level of design maturity and has been popular in the past, and has significantly improved analysis capabilities compared to that model. The following 5 points are features of the LA-960.

1. Improved minimum particle size measurement accuracy and reproducibility
2. Increased maximum measurable particle size
3. Introduction of the latest calculation algorithms
4. New software GUI
5. Data compatibility with the old model

We would like to discuss the features of the instrument in detail. We will also provide actual measurement examples to show instrument performance.

はじめに

各種の工業プロセスで取り扱う粉体粒子の大きさは、製品の機能性を特徴づける重要な要素の一つである。レーザー回折／散乱式の粒子径分布測定装置は、セラミックスや顔料、電池材料、触媒、化粧品、食品、製薬など、幅広い分野で研究開発や品質管理の目的で使われている。

粒子関連市場の動向に目を向けると、近年のナノテクノロジーの発展により、粒子微細化・複合化の技術は目覚しく進歩し、より微細な粒子の粒子径分布をより正確に測定する要求が高まっている。LA-950V2は、ハードウェア性能において、その完成度は非常に高く、評価の高い装置であった。一方で、データ解析性能は、近年のコンピュータ技術の目覚ましい発展により大幅に向上しており、装置本体で検出された光信号を解析する能力には向上

の余地があった。Partica LA-960(Figure 1)は、最新のデータ解析技術を導入し、大幅な解析能力の向上を実現した次世代レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置である。

測定原理

レーザー回折/散乱法は、粒子径に応じて変化する散乱光パターンの違いを利用し、粒子径を求める測定法である。一定波長の入射光が、単一球状粒子に照射されると、散乱光強度分布は入射波長に対する粒子径の相対的な大きさによって変化する。

粒子が10 μm 程度以上の大きさでは、回折現象が支配的となる。散乱光は、入射光の透過方向である前方方向に集中し、回折光強度分布は粒子径のみの関数となる。粒子径が10 μm 程度以下の粒子径になると、散乱光強度分布は粒子相対屈折率により敏感に変化するMie散乱となる。散乱光は前方だけでなく、側方から後方まで広い角度範囲で検出される。粒子径がさらに小さくなり、波長の1/10程度以下になると、粒子径が変化しても散乱光強度分布の変化は僅かになる。この散乱挙動はレイリー散乱として理解される。散乱光強度分布からの粒子径の識別は困難となり、原理上の測定下限となる。

回折やレイリー散乱は散乱現象を簡略化して取り扱うものであり、Mie散乱理論を用いて散乱現象を取り扱うことで広範囲の粒子径をより高精度に解析することができ、LA-960ではこのMie散乱理論を計算に使用している。

装置概要

LA-960の特徴について紹介する。

最小粒子径の測定精度向上

従来機種から継承する二波長光学系による測定ワイドレンジに加えて、微弱光測定に対応した信号処理のアルゴリズムを新たに開発し、世界最小粒子径20 nmの標準ポリスチレンラテックス粒子に対して $\pm 0.6\%$ の高精度測定を実現した。



Figure 1 LA-960

測定可能な粒子径上限の拡張

光学系の構成図をFigure 2に示す。フローセルとリングディテクタ間の長い光路長を有効に活用することで、高い空間分解能を実現している。これにより、大粒子に感度を持つ低角の散乱光信号を高精度で安定に検出することが可能となっている。LA-960では、最大5000 μm までのワイドレンジ測定を実現している。また、光学系の検出器を高さ方向に配列することで、床面積を従来機とほぼ同じに留め試料室を広く確保し、日常の試料室内メンテナンスがしやすい構造となっている。

最新の演算アルゴリズムの導入

最新のデータ解析理論を導入し演算アルゴリズムを新たに開発した。全粒子径範囲に渡って安定した高品質の解析性能を提供する。また、新演算ではこれまで事前に入力が必要であった反復回数パラメータが不要となった。粒子径分布演算が実行されると、最適な演算条件が自動設定される。

新ソフトウェアGUI

LA-960では、ソフトウェアGUIに全面的な改良を施した。ソフトウェアデザインを一新すると同時に、操作性と視認性を向上させた。使用頻度の高い操作ボタンやアイコンは実用を考慮して再配置した。使用頻度の高い操作ボタンは大きく表示し、フォントサイズも大きくし、視認性を高めた。

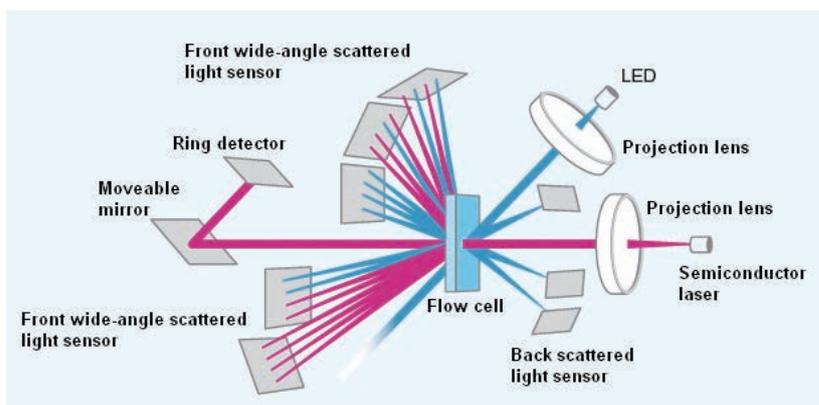


Figure 2 LA-960 optical system

Figure 3は、測定画面であり散乱光強度と簡易的に算出された粒子径分布がリアルタイムで表示される。測定を最適な分散状態で開始するために、粒子凝集や気泡混入の有無などを本画面上で確認する。もし、凝集、気泡混入が確認できれば、超音波分散処理や空気抜き処理のシーケンスを実行して分散状態を最適化する。

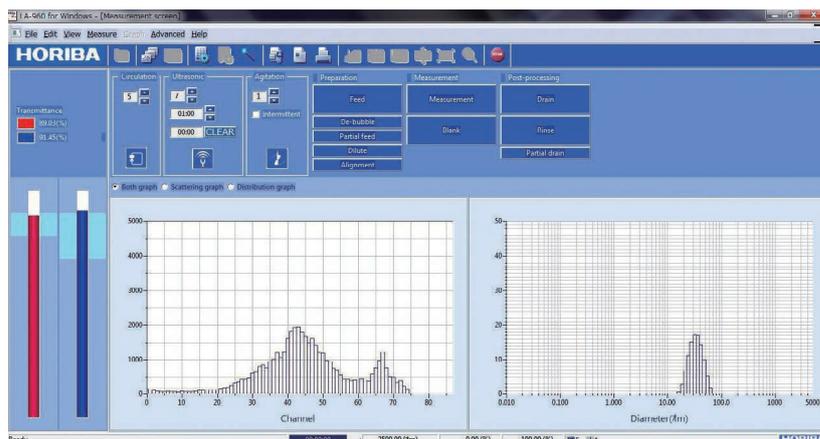


Figure 3 Measurement window

Figure 4は、測定結果画面である。粒子径分布表示は、グラフ形態、積分分布表示など、オペレータ任意の表示が可能である。測定条件と測定結果の情報は上部に表示される。拡張機能として、測定結果を様々な方法で解析するためのツール、例えば、散乱光解析、検出器出力確認、分布ピーク分離ツール、などが準備されている。これらの機能を有効活用することで多様な解析が可能である。

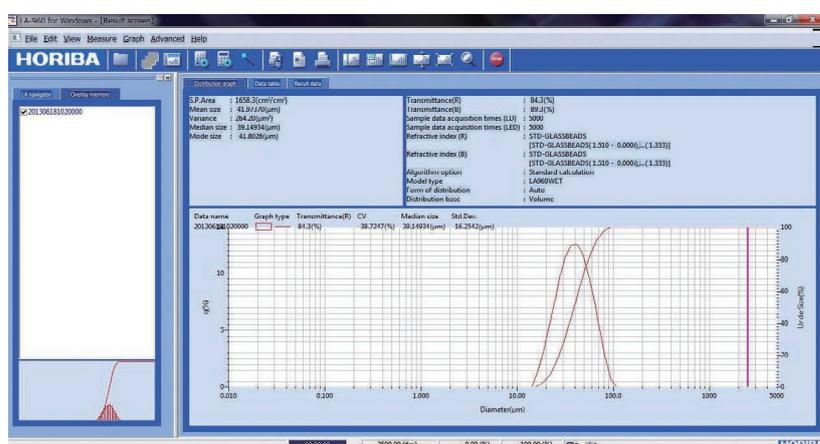


Figure 4 Measurement result window

旧機種とのデータ互換

LA-960ソフトウェアは、一世代前の機種であるLA-950V2との完全なデータ互換機能を標準仕様としてサポートしている。また、二世代前の機種であるLA-920に対しては、有償にてデータ相関機能を搭載したソフトウェアを提供する。

粒子径分布解析性能の向上

レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置では、検出された散乱光信号はMie散乱理論に基づいて解析され、粒子径分布が算出される。LA-960では、近年のコンピューター性能の進歩により実現可能となったデータ処理の高速化や最新の計算理論を導入している。ここでは、その内容の詳細について紹介する。

次世代解析アルゴリズムの採用

静的光散乱式の粒度分布測定装置では、粒度分布算出時に行列の逆問題を解く必要がある。従来機LA-950では、Twomey反復法と呼ばれる、1960年代に開発された古い計算方法を用いていた。しかし、行列の逆問題は数学的にはインターネットの検索問題や生体信号の解析と

類似する点が多く、近年さまざまな解法が開発されている。LA-960では、これらの解法を分布算出問題に適用することにより、Twomey反復法では実現できなかったピーク位置精度や偽解の低減を実現している。具体的には、対称LQ法(Symmetric LQ method), MRNSD法(Modified Residual Norm Steepest Descent method), HyBR法(Hybrid Bidiagonalization Regularization method)など複数の解法をLA-960の演算アルゴリズムに使用している。

Mie散乱理論関数の高精度化

装置本体で検出された散乱光信号から粒子径分布をより正確に計算するには、測定試料の相対屈折率に対応した高精度のMie散乱理論関数が必要である。今回、理論関数計算を高精度化するため、取り扱うデータ長を増加した。すなわち、関数内で使用されている基本数をDouble (64ビットプリミティブ浮動小数点) から、BigDecimal (任意精度符号付小数) に変更した。これにより、粒子径分布演算で実行される無限級数演算におい

て発生する桁落ちや情報落ちを最小限にとどめ、十分な演算精度(表示部と同等の精度)を確保することができた。しかしながら、扱うデータ量およびオブジェクト生成時間の増加により、Mie散乱理論関数の計算時間の遅延が懸念された。この問題には、演算処理の並列化とキャッシュ活用による演算効率化により対応し、計算の高速化を実現している。現行機種並みの時間で精度の高いMie散乱理論関数の作成が可能となっている。

LA-960では3次元モデルを基本とした光線追跡技術により、セルやスリット、検出器、散乱光源などを統一的に扱える試験環境において、理想的なMie散乱理論関数の評価を行った。LA-960のMie散乱理論関数には、検出器や光源の機械的誤差の影響、セル内外の反射光の影響、などが精密に考慮されており、より正確な測定の実現に大きく貢献している(Figure 5)。

測定結果例

LA-960の測定性能を示す測定例をいくつか紹介する。

単分散試料の測定例

Figure 6は、測定下限粒子径付近の20 nm標準ポリスチレンラテックス粒子の3回連続測定の結果である。3測定の結果はいずれも測定精度 $\pm 0.6\%$ 以下の範囲にある。微弱光信号の処理性能が大幅に改善され、20 nmPSLの高精度/高感度測定を可能としている。

Figure 7は、測定上限付近の4 mm径ガラスビーズの測定結果である。LA-960では、微弱光信号に対する解析性能の向上と測定上限の拡張により、従来よりもさらにワイドレンジでの高精度測定を実現している。

多分散試料の測定例

多成分混合試料の測定結果例を示す。LA-960では、混合粒子の各粒子径ピークの位置、および混合比率において高精度測定を実現している。Figure 8は、異なる2種類のガラスビーズの混合試料

の粒子径分布測定結果である。ピーク位置およびピーク高さについて、それぞれガラスビーズ径22 μm および100 μm 位置に正しく分布ピークが得られ、ピーク高さも混合比3:7で正確に得られている。

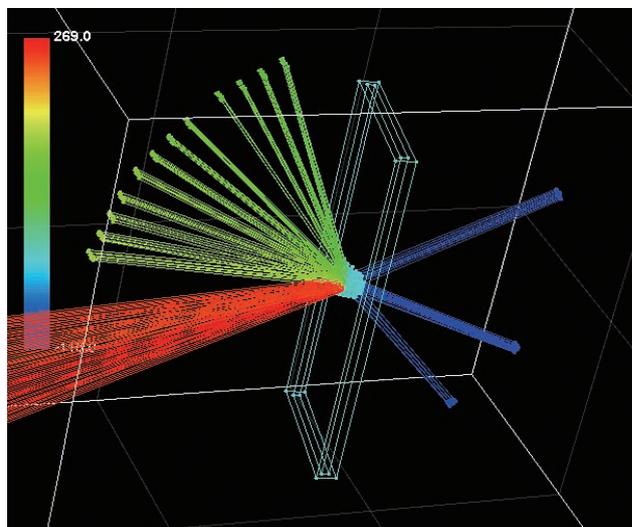


Figure 5 3-D ray tracing-applied Mie scattering modeling

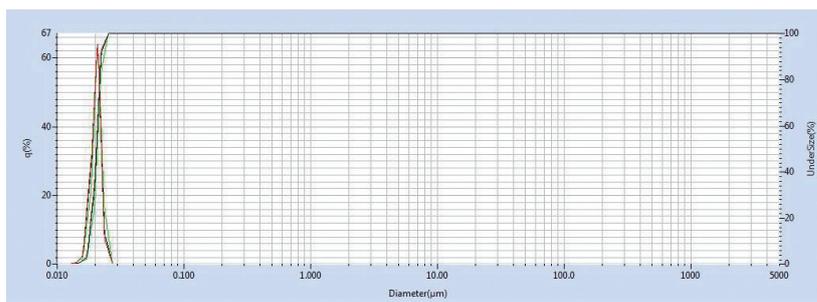


Figure 6 20 nm polystyrene latex(NIST Standard)

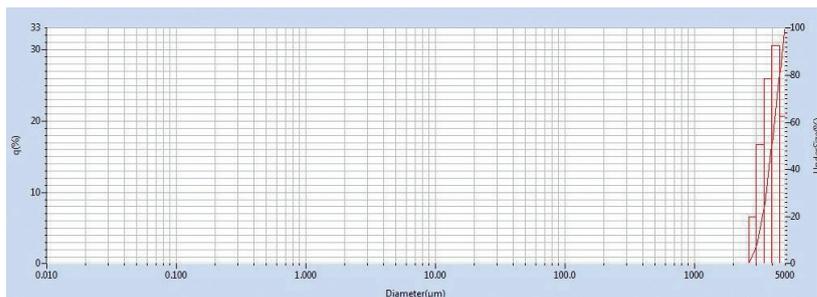


Figure 7 Glass beads(4 mm)

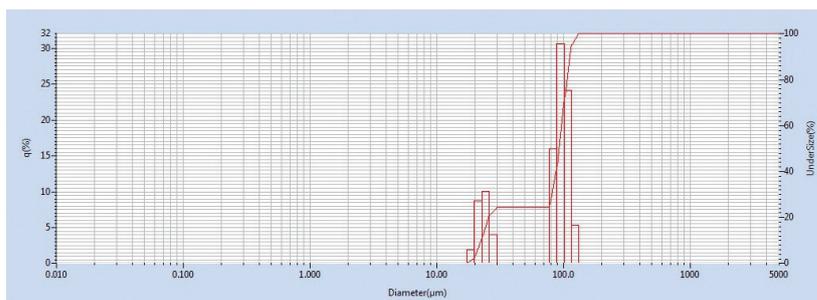


Figure 8 Bimodal glass beads (GBM-20 : D50=21~23 μm , GBL-100 : D50=99~101 μm), mixing ratio 3 : 7(GBM-20 : GBM-100)

Figure 9は、3種の異なる粒子径分布の測定結果である。ピーク分解能の高さを示す結果の一例である。

Figure 10は、ブロードな分布の混合試料の測定結果の一例である。各混合アルミナの粒子径1.2 μm および6.2 μm の位置に正しくそれぞれの粒子径分布が得られている。

LA-960は、多種多様な粒子の様々な分布形状に対して、高品質の粒子径分布測定性能を提供する。

おわりに

演算系の解析技術の開発を中心にLA-960の装置の特徴を紹介してきた。光学系、循環系、および演算系により構成される装置において、散乱光信号から粒子径分布を算出する演算系は、装置性能を決定付ける上で特に重要な要素である。最新テクノロジーを応用した解析技術を搭載したソフトウェアに、従来機種で長年定評のある高性能ハードウェアが融合した。品質管理用途はもちろん、科学技術の進歩とともに、今後ますます微細化する粒子計測の要求にも十分に満足してお使いいただける装置である。

謝辞

LA-960の開発および評価には、国内外より多くの方に協力をいただき大変貴重なアドバイスを数多くいただいた。この場を借りて心より感謝する。LA-960が、ユーザーの日ごろの品質管理から研究開発まで、幅広い分野においてお役に立てれば幸いである。

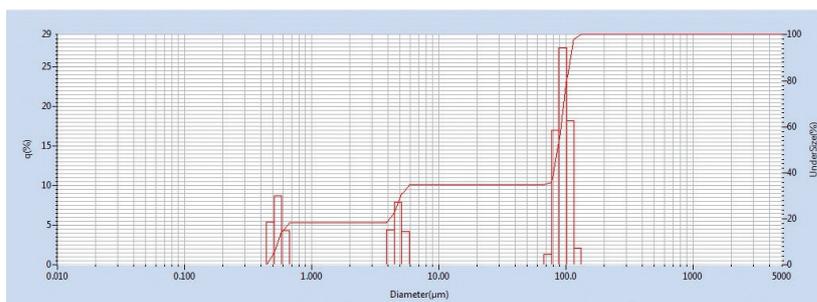


Figure 9 Trimodal PSL (0.08 μm , 6 μm , 100 μm)

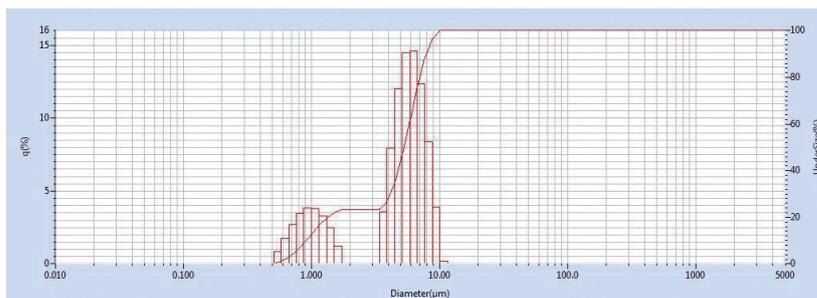


Figure 10 Bimodal Alumina (WA#2000 : D50=6.2 μm , WA#8000 : D50=1.2 μm)

参考文献

- [1] 東川 嘉昭, *Readout (HORIBA technical report)*, 30, 74 (2005)



梅沢 誠

Makoto UMEZAWA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部



菅澤 央昌

Hirosuke SUGASAWA

株式会社 堀場製作所
開発本部 設計センター
ソフトウェア設計部

光で「粉」の大きさをはかる技術 ～なぜ粒子径を測定するのか？ どこまで測定できるのか？～

はじめに

「粉」は「米を分ける」と書きます。もともとは米などの穀物を細かく砕いた“小さいもの”を表していたそうですが、我々の周りには穀物の「粉」に限らず、多くの「粉」が存在しています。中にはPM_{2.5}など、有害とされる浮遊性の「粉」もありますが、もっとも身近な「粉」といえば、やはり、薬や食品ではないでしょうか。我々は毎日の生活の中で、小麦粉から家電、宇宙関連技術に至るまで、多くの「粉」の恩恵にあずかっています。工業的には、目で見ても認識できる「粉」から、マイクロメートル(0.001 mm)レベル、さらにはナノメートル(0.001 μm)レベルの微粒子「粉」まで、幅広く利用され、「粉」の持つ材料特性、大きさに関係する諸特性が我々の生活をより一層豊かなものにしてきています。100ナノメートル以下の「粉」は特にナノ粒子と呼ばれ、有機物、無機物を問わず、さまざまなテクノロジーを支える重要な技術要素となっています。HORIBAグループではこの「粉」を評価する技術のひとつ、光を使った粒子径分布測定装置を、1980年代から製造・販売しています。遠心沈降式と呼ばれる方式に始まり、レーザ回折／散乱法、動的光散乱法(光子相関法)へと受け継がれ、より汎用的で迅速測定が可能になりました。

粒子径分布測定装置は、いろいろな分野で活躍していますが、ここではその一部をアプリケーションノートとしてご紹介いたします。なお、「粉」は粒子といたり、粉末、粉体(粉粒体)といたり、場合によっては粒といたり、場面や業界によっても表現が違ふことがあります。粒子径分布も粒度分布といたりしますが、ここでは、粒子径分布としています。

なぜ、粉(粒子)の大きさを測定するのでしょうか？

レーザ回折／散乱式の粒子径分布測定は、散乱強度の空間分布から粒子径分布を測定します。粉体を水のような分散媒に分散させてから測定する湿式測定法と、そのまま測定する乾式測定法があります。LA-950V2(Figure 1)は10 nmから3 mmまでの広い測定範囲を有しています。ところで、なぜ、食品や薬の粉末粒子の大きさを測定するのでしょうか？

田中 悟

Satoru TANAKA

石原 聡子

Satoko ISHIHARA

篠崎 陽子

Yoko SHINOZAKI

光成 京子

Kyoko MITSUNARI

大石 誠

Makoto OHISHI

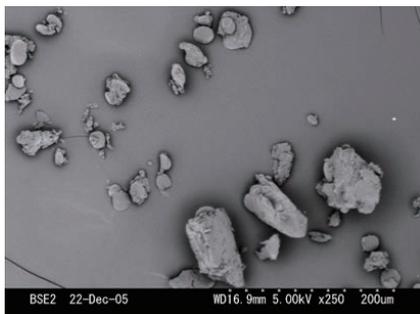


Figure 1 LA-9501/2

小麦粉を粉にする理由とその粒子径

英語では、粒子径分布測定分野でよく使われるparticleやpowderだけでなく、小麦粉を表すflourが粉も意味するように、粉といえば小麦粉のような粉体を想像されることが多いそうです。粉の代表格である小麦粉の用途は非常に多岐にわたっており、食生活において欠かせない粉のひとつです。小麦はお米の様に皮と実が単純に分離できる構造ではなく、粉碎してから皮を分離します。しかし、粉にするおかげで、加工性が良くなり、パン、パスタ、うどん、ラーメン、ケーキ、お好み焼き、使われている食品を挙げればきりがありません。小麦粉はその大きさ、色や成分によって、強力粉、薄力粉といった種類や用途が異なりますが、粒子径を把握することも、製品品質を保証する上で非常に重要になります。

ここでは市販の小麦粉をLA-950V2の湿式法および乾式法で測定しました。湿式法では分散媒に小麦粉をとりて測定し、乾式法では粉のまま測定します。小麦粉は水中では、膨潤してしまうため、分散媒にはエタノールを用いました。その測定結果を次に示します。湿式法および乾式法の粒子径分布を重ねて表示しています。また、小麦粉のSEM観察像も併せて示します(Figure 2)。



SEM観察像

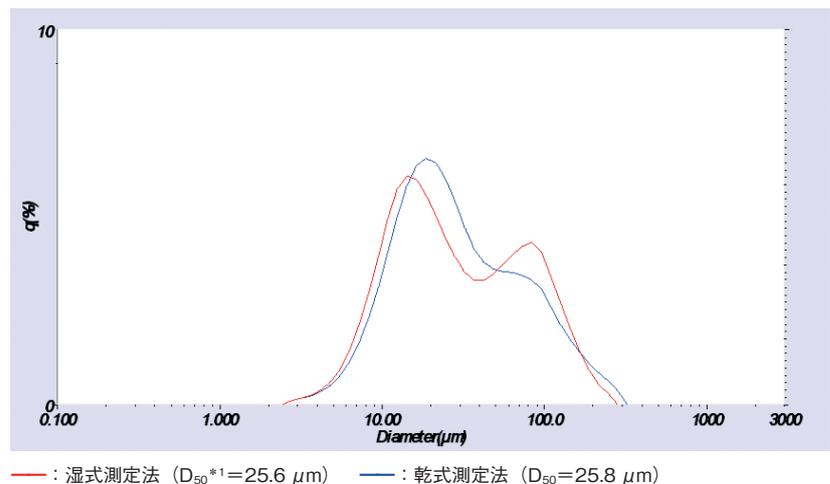


Figure 2 LA-950湿式測定法と乾式測定法の小麦粉の粒子径分布比較およびSEM観察像

SEM像からも明らかなように小麦粉は大小混在していることがわかります。今回、LA-950にて湿式法と乾式法にて測定を行った結果、どちらも、ほぼ同様の広い粒子径分布が得られました。分散系が安定する湿式法の方が、より平均的な結果と考えられます。

*1: 累積値50%の粒子径。粒子径分布の中位径(メジアン径)ともいう。

コーヒーの風味(味と香)と粒子径

一説によるとコーヒーの原産国はエチオピアで、10~11世紀ごろアラビア半島に伝えられ、薬用として用いられた記録が残っているそうです。コーヒーを飲む習慣が始まったのは14~15世紀。同じ頃、焙煎という手法が見出されま

した。現代では嗜好品として身近な存在であり、多くの人に親しまれている飲料のひとつです。コーヒーの抽出法はフィルターを使う方法、サイフォンを使う方法、エスプレッソのような圧力抽出法など様々です。エスプレッソでは短時間抽出するため、粗挽きでは十分な風味が引き出せません。したがって、できるだけ細挽きが求められます。一方、フィルター方式では細かすぎると抽出過多になってしまい、逆に風味を損ないますので、中挽きが基本です。粗挽きは低温湯でゆっくり抽出するのに向いています。

ここでは、市販のコーヒー（挽き豆）がどのような粒子径分布を持つのか、挽き方によって粒子径分布が違ってくるのか、挽き豆そのものを乾式測定法で確認してみました（Figure 3）。

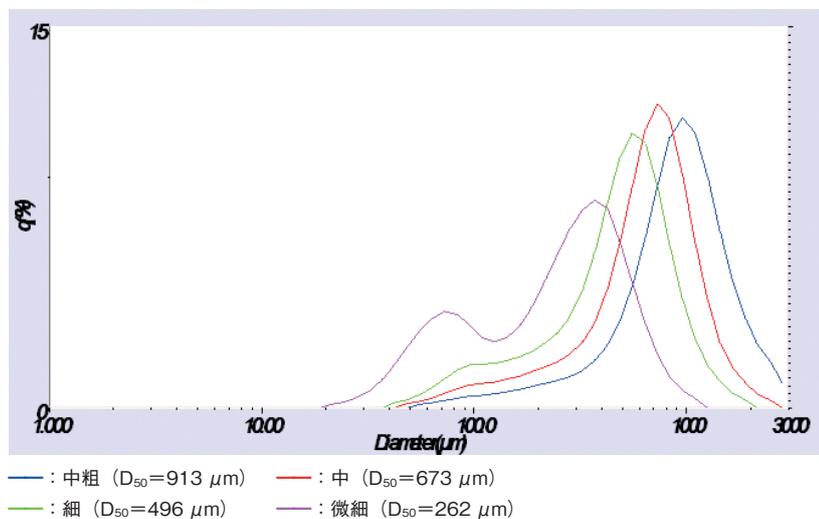


Figure 3 LA-950乾式測定法による挽き方のコーヒー豆の粒子径分布比較

測定された分布を見ると、それぞれの大きさの特長が一目で分かります。固体を粉にする目的の一つは表面積の増加による、反応性・溶解性の増大です。上述のようにコーヒーの風味をコントロールするために、粒子の大きさをそろえ、ばらつきをなくすることが重要なファクターとなります。

薬の効き目と粒子径

医薬品分野における粒子径は、「薬の効果」と「安全性の確保」という点で非常に重要になってきます。薬は毒性のあるものが多いので、副作用がでないよう厳密に摂取量をコントロールする必要がありますし、優れた治療効果をあげるためには、薬分子を必要な部位に必要な量だけ届けるといった技術が求められます。これはドラッグデリバリーシステム(DDS)と呼ばれる手法で、造粒技術(大きさ)や、コーティング技術、カプセル化によって体内で効果を出す部位(胃や腸など)を狙って、薬の溶け出す時間や到達する時間をコントロールしています。

薬は、水をはじめ、種々の溶媒に溶けてしまうため、レーザ回折/散乱式の湿式測定法で測定するのは困難な場合があります。また、胃薬などの顆粒化さ



れた粉は大きさにも意味がありますので、有姿のまま、測定する必要があります。こんなとき、どうやって粒子径分布を測定するのでしょうか？溶媒を検討することもできますが、ここでは、分散媒を使わない乾式測定法にて胃薬の粒子径分布測定を行いました。結果を見ますと、広い分布を持ち、大粒子と小粒子が同時に検出されているのが分かります(Figure 4)。

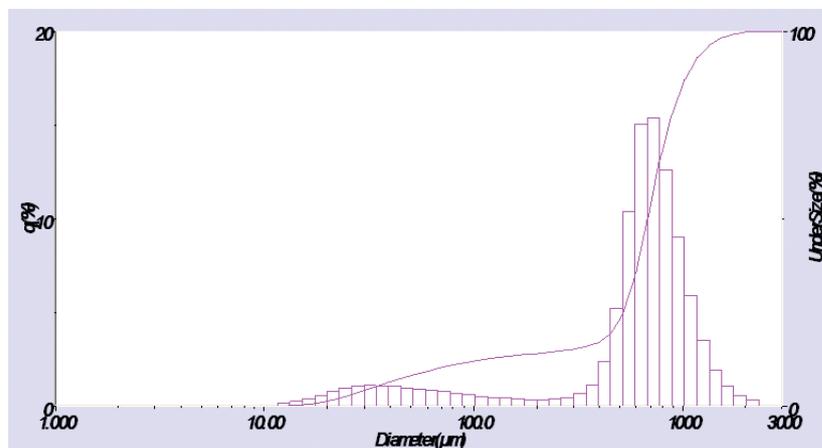


Figure 4 LA-950乾式測定法による医薬品粉末(胃薬)の測定結果

近年、より高精度なピンポイント治療を狙ったナノ粒子サイズDDSの研究も進んでおり、リポソーム^{*2}やデンドリマー^{*3}のようなドラッグキャリアの粒子径も測定対象となっています。

*2: リン脂質から構成される人工の微粒子。親水性と疎水性の2分子からなる膜をもつ。

*3: 規則的に樹状に分枝した構造を持つ高分子

チョコレートの食感(口どけ, 甘さ)と粒子径

チョコレートの主原料となるカカオは、中央アメリカから南アメリカの熱帯地域を原産とする、アオギリ科の常緑樹で、ココアノキとも呼ばれています。カカオの実は、長さ15~30 cm、直径8~10 cmの大きな卵型(種によっては楕円形、偏卵型、三角形など)の果実で、幹から直接ぶら下がります。この中に20~60粒のカカオ豆(cocoa beans)が入っています。このカカオ豆を水に漬け、発酵させたものがココアやチョコレートの原料になります。代表的なチョコレートの原料は、カカオ豆を粉砕してペースト状にしたカカオマスとカカオ豆の脂肪分であるカカオバター、それに砂糖とミルク、香料などが加えられています。チョコレートを食べたときの舌触り(食感)はカカオマスの粉砕度合いで異なります。粒が大きいほど、口どけが早くなります。大きすぎると、粒子感、いわゆるザラツキを感じます。小さいほど滑らかな食感となりますが、口どけが悪くなります。ちなみに人の舌がザラツキを感じる最小単位が20 μm程度といわれています。

ここでは、日本製のチョコレートと米国製のチョコレートを例に、粒子径分布測定の結果を比較いたしました。結果を見ると両者の食感には違いがそうです。なお、チョコレートは水に溶けるので、分散媒はアイソパーH(パラ

フィン系溶剤)を用いました(Figure 5)。

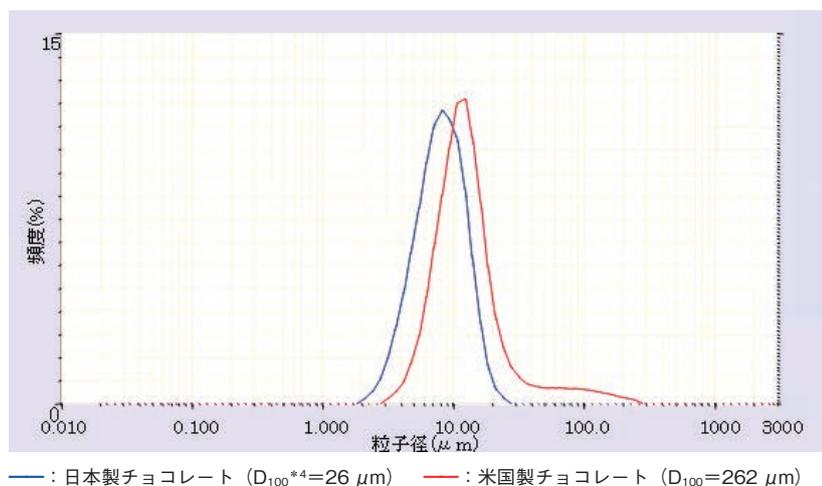


Figure 5 チョコレートの粒子径分布測定結果グラフ

ここに挙げた、一部の食品だけみても、いかに粒子径分布測定技術が必要とされているかがわかります。

*4: 累積値100%の粒子径(最大値)。

粉(粒子)の大きさはどこまで測定できるのでしょうか?

ほとんど目に見えないような小さな粉の大きさ。そんな粉の大きさをどうやって測定するのでしょうか?ここで登場する動的光散乱式の粒子径分布測定では、拡散速度から粒子の大きさを決定することができます。SZ-100(Figure 6)はレーザ回折/散乱式より更に微小な粒子径分布を測定することができ、0.3 nmから8 μm の測定範囲を有しています。ここまで小さいともはや「粉」のイメージはないかもしれません。



Figure 6 SZ-100

ビタミンの大きさ

ビタミンE(Vitamin E)は、脂溶性ビタミンの一種で、ビタミンの中でもっとも抗酸化作用が強く、老化防止にきくビタミンとして有名です。ビタミンEは、トコフェロール(Tocopherol)とも呼ばれています。このトコフェロールと酢酸のエステルである酢酸トコフェロールはビタミンE誘導体のひとつで、医薬品、化粧品、食品、飼料など、疾病の治療、栄養の補給、食品添加物の酸化防止剤として広く利用されています。ビタミンの大きさをどうやって測定するのでしょうか?

ここでは、酢酸d- α -トコフェロール^{*5}を水溶液に分散して測定しました。その結果は平均径で45 nm。わずか45 nmですが、いくつかの酢酸d- α -トコフェロール分子が集まった粒子と考えられます(Figure 7)。

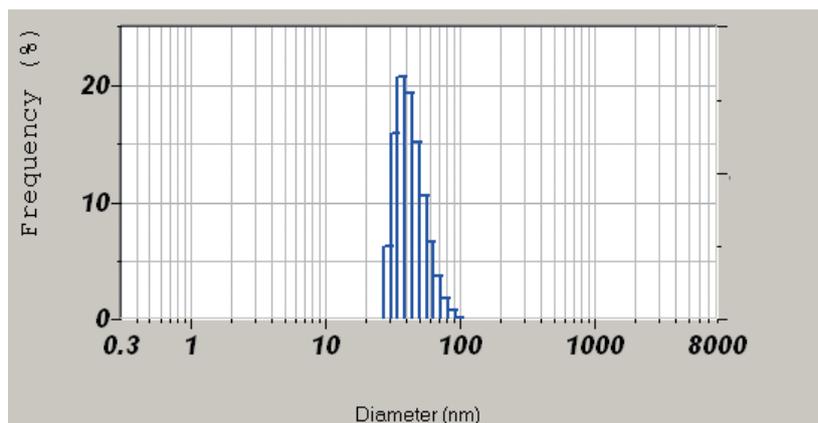
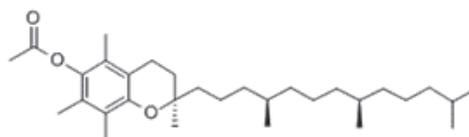


Figure 7 酢酸d- α -トコフェノールの粒子径分布



酢酸d- α -トコフェノールの分子構造
(出典：フリー百科事典「Wikipedia」)

*5：酢酸d- α -トコフェノール10%可溶化液(粘度1.6 mPs・s)：(エーザイフード・ケミカル株式会社様ご提供)

銀コロイドの大きさ

コロイドとはおよそ1 nmから100 nmの大きさを持つ粒子で、光学顕微鏡では観察されず、半透膜を通過しない、ブラウン運動^{*6}、チンダル現象^{*7}など、独特な性質を持つ粒子群を指します。銀コロイドは、100 nm以下の銀ナノ粒子が液体中に均一に分散した溶液のことです。通常の銀コロイドは、液相還元法にて作成します。還元剤の種類や条件を変えることにより、任意の粒子径の銀コロイドを得ることができます。表面に高分子修飾を施し、立体障壁を作ったり、還元電位を利用して粒子間の反発力を持たせたりして安定化しています。ナノ粒子である銀コロイドは他の物質には見られない光学的、電気的、熱的特性をもつので、微細配線材料(導電性インク)やペースト、充填剤などに用います。太陽電池からセンサー、抗菌剤にいたる幅広い製品で応用されています。

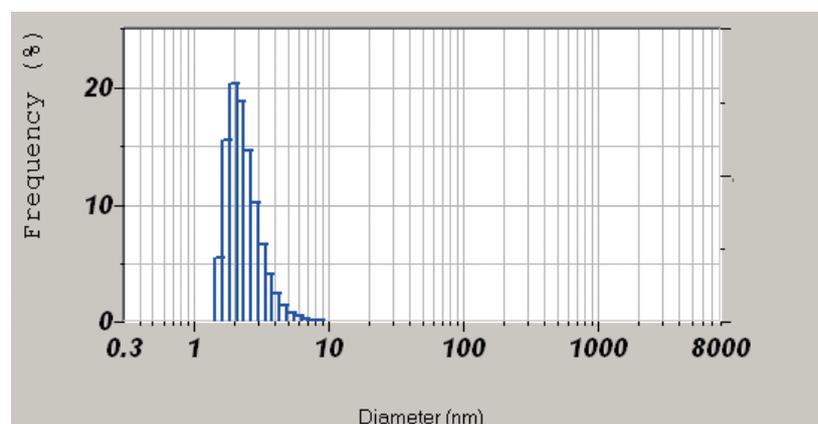


Figure 8 銀コロイドの粒子径分布

ここでは、ヘキサンに分散させた銀コロイド溶液を測定した結果を示します。平均径で約2.5 nmが得られました。2.5 mmの1/1000の、さらに1/1000という大きさ。もちろん目には見えない粒子です(Figure 8)。

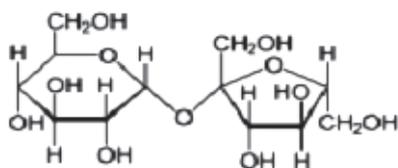
*6: 液体中などに散在する微粒子が、不規則に運動する現象

*7: 微粒子が散在している液体などに光を当てると、光の通路が見える現象

スクロース(砂糖の主成分)の大きさ

結晶質の食塩や砂糖に水を加えると、速やかに溶けて透明な水溶液になります。電解質である食塩(NaCl)は、水に接すると原子スケールであるNaイオン、Clイオンにまで電離して溶けるため、粒子としてその大きさを測定することは難しくなります。一方、砂糖は分子の形を維持して水に溶けて存在していますので、分子サイズオーダーの粒子として測定することができます。砂糖の主成分であるスクロース(ショ糖)は、グルコース(ブドウ糖)とフルクトース(果糖)が結合した二糖類の一種です。無色の結晶、甘味を有し、極性がないのに水に溶けるといふ二糖類共通の性質を持っており、甘味料として広く利用されています。

実際の測定では平均径として1 nm以下の粒子径が得られました。これはほぼ1分子の大きさと考えられます。1分子って、想像できますか? 次のような構造をしています。



スクロースの分子構造
(出典: フリー百科事典[Wikipedia])

ここでは、散乱強度を得るために、40%という高濃度で測定しましたが、凝集体などの有意な混在にも注意が必要です。また、粘度もやや高く、実測で3.5 mPa・s^{*8}でした。次にスクロース40%水溶液の測定結果を示します(Figure 9)。

*8: 水の粘度 約0.9mPa・s 牛乳の粘度 2~4mPa・s

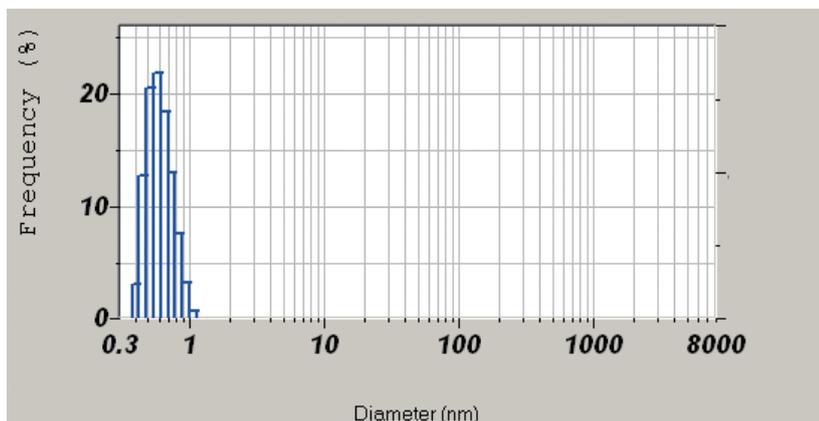


Figure 9 スクロースの粒子径分布



スクロースの結晶
(出典: フリー百科事典[Wikipedia])

おわりに

ここに挙げたように、目に見える小麦粉やコーヒーから、目には見えないビタミンや砂糖の中の分子までが、粒子径分布測定の対象になります。食品、薬品の他、セラミックス、インク・塗料、化粧品、電池材料、半導体関連、ナノテクノロジーなど、挙げればきりがありませんが、それらの品質は粒子径分布測定に依存しています。これほど簡便に粒子径分布を測定できる方法は他にはなく、非常に重要な計測技術といえるでしょう。

**田中 悟**

Satoru TANAKA

株式会社 堀場製作所
営業本部 科学プロジェクト**石原 聡子**

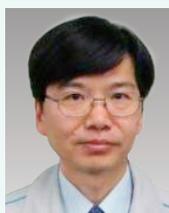
Satoko ISHIHARA

株式会社 堀場製作所
営業本部 科学プロジェクト**篠崎 陽子**

Yoko SHINOZAKI

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部**光成 京子**

Kyoko MITSUNARI

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部**大石 誠**

Makoto OHISHI

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部

光測定を応用した液体計測機器

Measuring Instruments based on Optical Methods

はじめに

液体に関する様々な量を測定する手法としては、電気化学測定と光測定の2つが代表的な方式である。前号で紹介した電気化学測定法に引き続き、今回はHORIBAグループがもつ光測定を応用した液体計測技術について紹介する。

液体計測の測定対象としては、液体を構成している各成分の濃度、液体に溶けている気体やイオン濃度、濁度、粒子径などがある。光には紫外光、可視光、近赤外光、中赤外光などがあるが、光による液体計測が固体計測や気体計測と最も違うのは、中赤外光があまり使われない点である。これは水が中赤外光をほとんど透過させないからである。本稿では光測定法を、蛍光測定、散乱測定、吸光測定、その他の測定に4つに分類して紹介する。いずれの手法も、非汚染、非破壊が可能な点が特長である。ただし目的によっては、意図的に試薬など添加物を加えて測定する場合もある。

光による測定では、目的に適した特定波長で測定するが多い。この波長が1点である場合と複数点(数点～数千点)である場合がある。算出されるパラメータ数が、測定するパラメータ数を超えることは数学的に不可能である。したがって1つのパラメータのみを測定する場合は比較的安価に装置を作れる単一波長で測定する機会が多く、複数のパラメータを測定する場合は複数波長、すなわち分光技術を使って測定をする機会が多い。HORIBAグループでは、以上の技術を組み合わせ、Table 1に示すような光測定を応用した液体計測装置を提供している。

横山 一成

Issei YOKOYAMA

有本 公彦

Kimihiko ARIMOTO

黒田 峻

Shun KURODA

高坂 亮太

Ryota KOSAKA

Table 1 HORIBAグループの光測定を応用した液体計測装置例(血液などの体液は除く)

測定対象	測定原理	光の波長	添加物	波長点数
油中硫黄濃度*1	蛍光測定	紫外	なし	単一波長
(汎用) 蛍光分光測定	蛍光測定	紫外・可視	目的による	分光
(汎用) 蛍光寿命測定	蛍光測定	紫外・可視	目的による	単一波長, 分光
水中溶存有機物	蛍光測定	紫外・可視	なし	分光
溶存酸素濃度*2	蛍光・燐光測定	可視	あり(蛍光膜)	単一波長
溶存オゾン濃度	吸光測定	紫外	なし	単一波長
濁度	散乱・透過測定	可視	なし	単一波長
粒子径	回折・散乱測定	可視	なし	単一波長
	光子相関法	可視	なし	単一波長
有機性汚濁物質*2	吸光測定	紫外・可視	なし	単一波長
水中シリカ濃度	吸光測定	近赤外	あり	単一波長
半導体薬液濃度*3	吸光測定	紫外・近赤外	なし	分光
水中油分濃度	吸光測定	近赤外	あり	単一波長
液体中金属イオン濃度	誘導プラズマ発光法	可視	なし	分光
旋光度	旋光測定	可視	なし	単一波長

(注)単一波長と書いているものでもリファレンスなどの目的でもう1波長使っているものもある。

*1: 蛍光X線を利用した別製品もある

*2: 電気化学法を利用した別製品もある

*3: 導電率法を利用した別製品もある

蛍光測定

蛍光は分子の励起状態におけるエネルギー移動や緩和、反応、運動などを反映する重要な現象である。蛍光とは物質内の電子が光エネルギーを受け取り（励起状態）、熱を放出して最も安定な状態である一重項状態になったのち、基底状態に戻る際に放出する光のことをさす。光のエネルギーは波長が長いほど小さくなるので、蛍光は受け取った光の波長より長い波長として放出される。試料にパルス励起光を当てると蛍光はサブナノ秒～数10マイクロ秒の時定数（蛍光寿命）で減衰し、その減衰過程の測定を蛍光寿命測定^[1]という（Figure 1）。励起光が定常光である場合は蛍光も見かけ上、定常光となる。蛍光観測波長を固定し励起波長を走査させることによって得られる蛍光強度スペクトルを励起スペクトル、励起波長を固定し蛍光観測波長を走査させることによって得られる蛍光強度スペクトルを蛍光スペクトルと呼ぶ。両者を合わせて蛍光分光測定という（Figure 2）。

環境水中の溶存有機物質測定

蛍光分光法を用いて環境水中の溶存有機物の総量と組成を分析することができる。溶存有機物はその構造の違いにより特定の蛍光スペクトルを持つ性質があるので、特定の励起光を環境水サンプル中に照射、放出された蛍光スペクトルを順に測定し、x軸に蛍光波長、y軸に励起波長、z軸に蛍光強度をプロットする（3次元蛍光法、Excitation-Emission Matrix）。これにより環境水中に含まれる複数の溶存有機物を網羅的に把握することができ、環境水中の溶存有機物の構成だけでなく、その水の取水地や水源に関する情報を得ることもできる。本号に記載されている「蛍光分光装置Aqualogと3次元蛍光法による水中の溶存有機物の評価」(濱上 郁子)をそこで引用されている文献ともにご参照いただきたい。

溶存酸素測定

下水処理施設の生物処理反応槽の溶存酸素管理に用いられるのが光学式溶

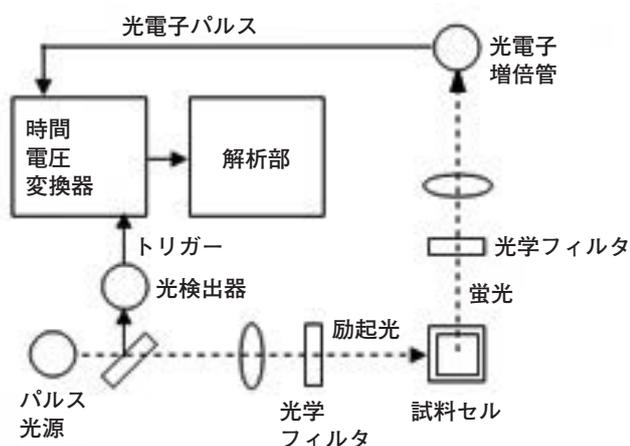


Figure 1 蛍光寿命測定装置例

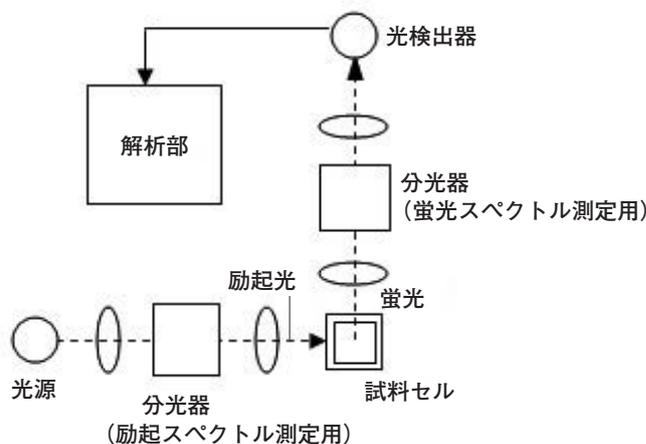


Figure 2 蛍光分光測定装置例

存酸素計である。その検出部をFigure 3, 測定原理をFigure 4に示す。励起光を酸素検知膜に照射し、この酸素検知膜の発光(蛍光と燐光)をSi検出器で検出する。溶存酸素があると酸素検知膜の励起が阻害されることを利用している。具体的には、酸素検知膜は励起光を吸収すると発光を出す。水中に溶存した酸素は酸素検知膜内に透過して励起エネルギーを吸収し、その結果、発光が減少するという発光消光(Emission quenching)という現象が現れる。励起された発光物質が減少すると発光寿命は短くなるので、この発光寿命を位相差検知法で測定して溶存酸素濃度を算出している。この発光を用いた方式は、電気化学を用いたガルバニセル式、ポーラログラフ式と比較して内部液を用いず酸素検知膜の交換のみで対応でき、性能的にも応答性が早い、長期運転時にドリフトが少ないといった利点がある。

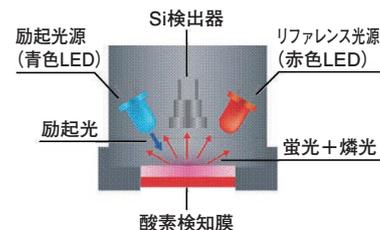


Figure 3 溶存酸素測定装置の検出部

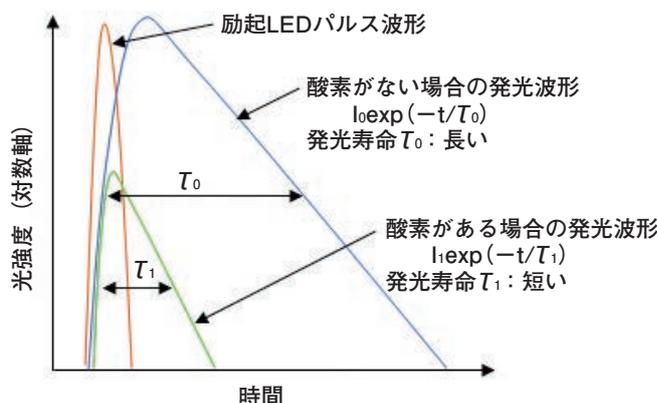


Figure 4 溶存酸素測定装置の測定原理

油中硫黄測定

紫外蛍光法により軽油, 灯油, ガソリンなどの油に含まれる硫黄濃度を測定することができる。油を燃焼させ、油中硫黄が酸化することによって生成されるSO₂ガスにXeランプの紫外光を照射し、SO₂分子が発する蛍光を測定することで硫黄濃度を定量する。測定範囲は0~1%などである。

散乱測定

光が粒子に当たり、進行方向を変える現象を散乱という。散乱によって波長変化を伴わない場合を弾性散乱と呼び、このうち光の波長よりも小さいサイズの粒子による光の散乱は一般的にレイリー散乱、光の波長と同等以上のサイズの粒子による光の散乱はミー散乱として取り扱われる。散乱によって波長変化を伴う場合を非弾性散乱と呼び、ラマン散乱などがこれに類する。

濁度測定

工業用水の濁度の度合いを表す単位としてカオリン濁度を用いることがJIS K0101に定められている。濁度を計測する方法として、一般に低濁度は散乱光法、高濁度は透過光法が用いられることが多い。HORIBAグループの濁度計は両者の長を兼ね備えた透過光散乱光法を採用している。さらにFigure 5に示すように光源として2個のLEDを用い、検出器D1は光源L1からの透過光と光源L2からの散乱光(レイリー散乱光またはミー散乱光)を測定し、検出器D2は光源L1からの散乱光と光源L2からの透過光を測定している。光学系は自動ワイパーで洗浄する方式を取っているが、上述のように2セットの透過光散乱光測定系を装備することにより、検出器の汚れ、光源の汚れ・光量自然変動による測定誤差を抑制している。校正の標準物質として、カオリン、ホルマジン、PSL(ポリスチレンラテックス)を用いることにより、それぞれ、カオリン濁度(0~500度)、ホルマジン濁度(0~1000度)、PSL濁度(0~100度)での

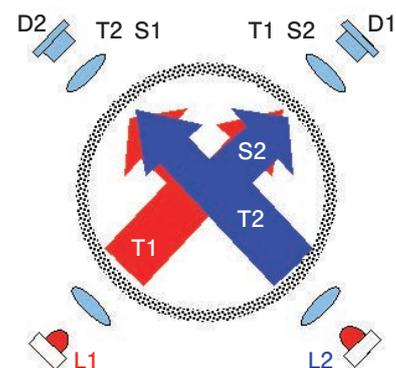


Figure 5 濁度計の検出部

規格対応が可能である。

粒子径測定

粒子径分布測定装置は、HORIBAグループの主力製品のひとつである。レーザー回折・散乱法(ミー散乱)を測定原理としている装置の場合、粒子径測定範囲は $0.01\ \mu\text{m}\sim 5000\ \mu\text{m}$ である^[2]。測定対象の粉体を液体(分散媒)に分散させて測定するケースが多いが、半導体ウェハの研磨に使われるCMPスラリーのようにお客様の使用状態で既に懸濁液状である試料も測定対象である。他に光相関法を測定原理とする装置もあり、粒子径測定範囲は $0.0003\ \mu\text{m}\sim 8\ \mu\text{m}$ である。

吸光測定

液体の光吸収量を表す便利なパラメータとして

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

$I_0(\lambda)$: 入射光強度 $I(\lambda)$: 透過光強度 λ : 波長

で定義される吸光度 $A(\lambda)$ がある。

Lambert-Beer則によれば、吸光度は以下のような関係式で表される。

$$A(\lambda) = a(\lambda)LC$$

$a(\lambda)$: 吸光係数 L : 試料セル光路長 C : 試料濃度

現実の装置では入射光量 $I_0(\lambda)$ を直接測ることが困難であり、光路を切り替えるなどして光源光量を測定したりファレンス光量 $I_r(\lambda)$ で代用するケースが多い。 $I_0(\lambda)$ と $I_r(\lambda)$ の違いや光学部品の反射損失などから、実際の系では、吸光度は

$$A(\lambda) = \log_{10}[I_r(\lambda)/I(\lambda)] + k(\lambda)$$

で表される。ここで補正值 $k(\lambda)$ は、試料セルに空気や測定対象試料の溶媒(水など)が入ったときに $A(\lambda)=0$ となるように値を定める。吸光度 $A(\lambda)$ が便利なパラメータであるのは、1)試料セル光路長に比例する、2)試料濃度に比例する、3)装置の経時的な変動があった場合 $k(\lambda)$ を更新することで変動要因を打ち消すことができる、の3点に因る。

薬液濃度測定

HORIBAグループでは、半導体製造プロセスに不可欠なウェット洗浄プロセスやエッチングプロセスで使われる薬液に含まれている成分(1~4成分程度)の濃度を測定する装置として、様々な薬液濃度モニタをラインナップしている^[3]。中赤外光は水によってほとんど吸収されてしまうため、薬液濃度測定に

は不向きである。一方、薬液は紫外や近赤外領域では測定に適した大きさの吸収をもつことが多いため、紫外・近赤外吸収分光分析法を用いている。しかし、この領域では、O-H, N-H, C-H, S-Hなどの官能基の高次振動や混成振動による吸収が複雑に重なっており^[4]、吸光度 $A(\lambda)$ が含有成分の濃度に単純に比例するようなLambert-Beer則に従うものはほとんどない。そこで入念な校正作業と複数波長での吸光度スペクトルを用いた多変量解析により、濃度を算出している。

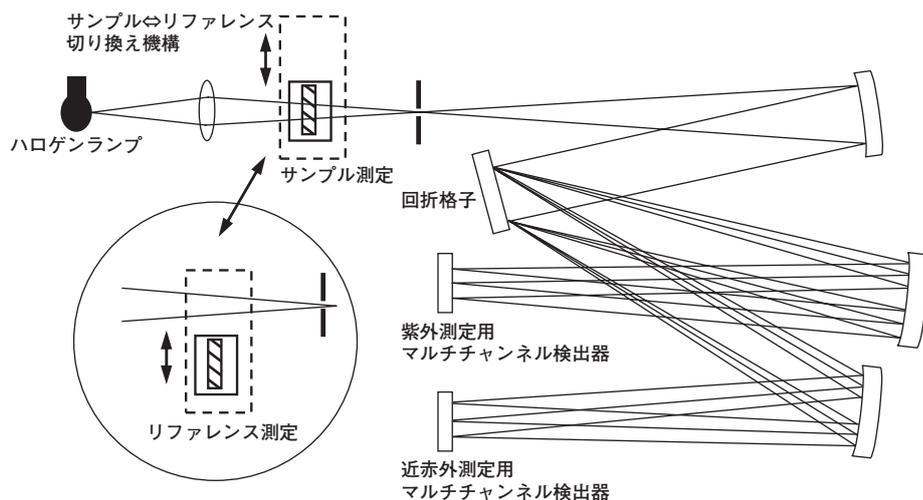


Figure 6 薬液濃度モニタの光学系

Figure 6に薬液濃度モニタ光学系の一例を示す。測定対象薬液として、 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$, $\text{HF} + \text{H}_2\text{SiF}_6$, $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SiF}_6$, $\text{KOH} + \text{IPA} + \text{K}_2\text{SiO}_3$ などがある。本号に記載されている「薬液濃度モニタCS-100Z」(斧田 拓也)もご参照いただきたい。

溶存オゾン測定

半導体の洗浄に用いられるアンモニア・過酸化水素水溶液や塩酸・過酸化水素水溶液の代わりに、また、レジスト除去に用いられる硫酸・過酸化水素水溶液の代わりに、環境負荷の少ない薬液としてオゾン水が使われる場合がある。水中オゾンは紫外260 nm付近に吸収を持つため、254 nmに輝線を持つ水銀ランプで効率よく測定できる。オゾン濃度モニタのオゾン濃度測定範囲は0~40 mg/Lなどである。

水中シリカ測定

半導体製造プロセスで使用される超純水の精製にはイオン交換樹脂が用いられるが、これでは除去しきれないシリカ(SiO_3^{2-})濃度を測定することは、超純水の水質管理に役立つ。

シリカモニタは、シリカが含まれる超純水にモリブデン系の薬品を加え、反応によってできるモリブデンプルーと呼ばれる生成物に近赤外光を照射し、その吸光度からシリカ濃度を算出する方法である。測定レンジは0~20 $\mu\text{g/L}$ (SiO_2 濃度)などである。

有機性汚濁物質測定

1980年に適用された水質総量規制により、閉鎖性水域(東京湾, 伊勢湾, 瀬戸内海)の対象事業者は、有機性汚濁物質の指標の一つとして化学的酸素要求量(COD)を測定しなければならない。CODの標準測定法は逆滴定法であり測定に熟練を要するため、相関性を実証することを前提に自動UV計の使用

も認められている。HORIBAグループの紫外吸収を利用した有機性汚濁物質測定装置は、広い範囲濃度が測定できるようにセル長を変調できる方式を取っており、ワイパー洗浄機能、可視光による濁度補正機能も搭載し、汚れのひどい排水現場での使用にも適した装置である^[5]。光源は水銀ランプで、紫外光として254 nm輝線、可視光として546 nm輝線が使われている。

その他の手法による測定

ICP発光分析

ICP発光分光分析装置(Inductivity coupled plasma atomic/optical emission spectrometry=ICP-AES/OES)は、7000~10000Kのアルゴンプラズマを励起源として使用し、霧状にした溶液サンプルをプラズマに導入することで元素固有のスペクトルを発光させ、その発光強度から元素の濃度を求める装置である^[6]。高性能な分光器で発光スペクトルを分析することで、およそ75種類の元素を測定することができる。液体中に含まれる微量金属イオン濃度の測定などに使用できる。

おわりに

以上、蛍光、散乱、吸光など、光を利用した製品を紹介した。蛍光寿命計などで使われる光子計数法は、光の粒子としての性質を利用したものである。一方、分光分析に用いられる分光器は回折や干渉という光の波動性を利用したものである。このように我々は光がもつ種々の特長を最大限に利用した液体計測装置をラインナップしている。今後もお客様の研究や省コストに役立つ製品を提供し続けていきたい。

参考文献

- [1] D.V.O'Connor and D.Phillips:“ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法”, 学会出版センター (1988)
- [2] 伊申達夫, *Readout(HORIBA technical report)*, **40**, 69(2013)
- [3] 横山一成, ウェットプロセスにおける薬液濃度モニタ, *計測技術*, **12**, 22(2008)
- [4] Donald A. Burns, Emil W. Ciurczak: *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 391(1992)
- [5] 江原克信, 樽井克泰, 小林剛士, 回転セル長変調方式の有機性汚濁物質測定(OPSA-150)の開発, *環境システム制御学会誌*, **11**, 2/3, 109(2006)
- [6] 大道寺英弘, *Readout(HORIBA technical report)*, **27**, 34 (2003)



横山 一成

Issei YOKOYAMA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
液体計測開発部
マネジャー



有本 公彦

Kimihiko ARIMOTO

株式会社 堀場製作所
開発本部 設計センター
機械設計部



黒田 峻

Shun KURODA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
液体計測開発部



高坂 亮太

Ryota KOSAKA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
液体計測開発部

Topics

特許

第2回HORIBA Group IP World Cup Gold Award受賞案件の紹介



Figure 1 HORIBA Group IP World Cup

HORIBAグループで生まれた数々の独創的な技術や知的財産は事業の推進力となってきた。技術開発とその成果たる知的財産がHORIBAブランドの本質的な要素であり、HORIBA Group IP World Cup (Figure 1)は、HORIBA Group is One Companyの精神のもと、事業を牽引する技術・知的財産をHORIBAグループ全体で賞賛し、次なる成長の起爆剤となる技術・知的財産の創出をさらに奨励していくことを趣旨として創設された。

第2回HORIBA Group IP World Cup^{*1}では、海外を含むHORIBAグループの開発拠点から15件の応募があった。2013年3月22日に第2回HORIBA Group IP World Cupの授賞式が行われ、株式会社 堀場製作所の「Transient EGR ratio analyzer(連続EGR率分析計)」がGold Awardを受賞した(Figure 2, 4)。HORIBAグループを代表する技術として以下に紹介する。

Gold Award受賞案件「Transient EGR ratio analyzer(連続EGR率分析計)」は以下の技術を含んでいる。

*1: 第2回では、2011年7月1日から2012年6月30日の間に創作、出願、論文発表、特許登録、または外部表彰を受賞したなどの知的財産を対象としている。

EGR 率の測定精度向上と装置の小型化および省力化に関する技術

排気再循環システム(EGRシステム)を有した内燃機関におけるEGR率、すなわち、排気管からのガス再循環量と再循環量も含めた吸気量との比率を算出するために、EGR率測定装置における吸気側CO₂濃度および排気側CO₂濃度を測定し、その測定値から以下の式によって算出する方法が知られている。

$$EGR = \frac{[CO_2]_{int} - [CO_2]_{amb}}{[CO_2]_{exh} - [CO_2]_{amb}} \times 100$$

EGR : EGR率

[CO₂]_{int} : 吸気側のCO₂濃度(vol%)

[CO₂]_{exh} : 排気側のCO₂濃度(vol%)

[CO₂]_{amb} : 吸入新気(大気)中のCO₂濃度(vol%)

このとき従来は、CO₂濃度の水分による干渉影響を排除するため、サンプリングラインからCO₂分析計に至るまでの途中に除湿器を設け、サンプルガスを



Figure 2 Gold Awardトロフィーの贈呈

除湿するようにしていた。しかしながら、この従来のシステムでは、除湿のためのクーラやそのための配管が必要となるため、装置が大型化するだけでなく、サンプルポイントからCO₂分析計までの配管長が長くなって測定の応答性が悪くなっていた。そのため、吸気側のCO₂測定値と排気側のCO₂測定値との間でトランジェント誤差が発生しやすくなり、測定精度に悪影響を及ぼす場合があった。また、除湿の際に排出される水分中にガス中のCO₂が溶け込んで測定誤差を引き起こすという問題も存在していた。

この従来技術に対して、今回発明された本技術では、CO₂濃度を測定する分析計として、CO、CO₂、H₂Oそれぞれの特性吸収帯域での光吸収度を測定し、その結果に水分干渉ならびに水分共存影響補正を施してCOおよびCO₂濃度を算出する非分散型赤外線ガス分析計を用いているので、水分を含んだガス(Wetガス)でも精度よくCO濃度やCO₂濃度を算出することができる。さらに、サンプルポイントから分析計までの全てを保温して結露を防止しているので、結露によるCO₂濃度の測定誤差が生じ得ない。また、吸気管あるいは排気管のサンプルポイントからCO₂濃度計測器である赤外線ガス分析計に至るまでの吸気導入ラインおよび排気導入ライン上に除湿器やドレンなどの水分除去機構が一切無いため、その流路長を可及的に短くでき、応答性を向上できる(**Figure 3**)。その結果、同時期の排気および吸気のCO₂濃度をトランジェント誤差なく取得でき、EGR率の測定精度を向上させることが可能になる。また、流路長を短くできることは、コンパクト化や軽量化に寄与するうえ、サンプル流量を小さくできることからポンプ容量を小さくできるなど、コストダウンも促進できる。さらに、単純に温度を上げただけでは、分析計において種々の成分の顕出等による汚れが生じ得るが、本技術では、分析計の温度のみを他の部分よりも高く設定しているため、その問題を回避して測定精度を担保できる。

特願2009-295710
吉村 友志, 宮井 優

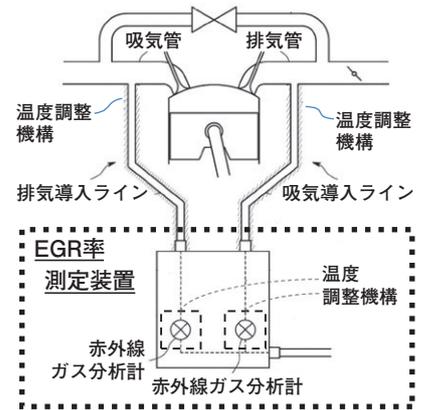


Figure 3 EGR率測定装置の概略



Figure 4 受賞者を囲んで

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

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

HORIBA Advanced Techno Co., Ltd.

31, Miyanonishi-cho Kisshoin, Minami-ku,
Kyoto 601-8306
Phone : (81)75-321-7184 Fax : (81)75-321-7291

HORIBA STEC, Co., Ltd.

11-5, Kamitoba Hokodate-cho, Minami-ku,
Kyoto 601-8116
Phone : (81)75-693-2300 Fax : (81)75-693-2350

Aso Factory

Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko,
Nishihara-mura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401
Phone : (81)96-279-2921 Fax : (81)96-279-3364

HORIBA TECHNO SERVICE Co., Ltd.

2, Miyanohigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku,
Kyoto 601-8305
Phone : (81)75-325-5291 Fax : (81)75-315-9972

BRAZIL

HORIBA Instruments Brazil, Ltda

Avenida das Nacoes Unidas, 21.735 PT QD 17,
Jurubatuba, Sao Paulo 04795-100
Phone : (55)11-55-45-1500 Fax : (55)11-55-45-1570

TCA/HORIBA Sistema de Testes Automotivos Ltda.

Rua Goias 191 Vila Oriental, Diadema, Sao Paulo,
09941-690
Phone : (55)11-4224-0200 Fax : (55)11-4227-3133

CANADA

HORIBA Canada, Inc.

Unit102, 5555 North Service Road Burlington,
Ontario, L7L 5H7
Phone : (1)905-335-0234 Fax : (1)905-331-2362

U.S.A.

HORIBA Instruments Corporated

9755 Research Drive, Irvine, CA 92618
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

HORIBA International Incorporation

9755 Research Drive, Irvine, CA 92618
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

Albany Office

58 Clifton Country Road, Clifton Park, NY 12065
Phone : (1)-518-331-1371

Alvin TX Office

5318 West Farm to Market 517 Road, Alvin, TX 77511
Phone : (1)-281-482-4334

Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, TX 78754
Phone : (1)512-836-9560 Fax : (1)512-836-8054

Chicago Office

1725 Roosevelt Road #115, West Chicago, IL
90185
Phone : (1)630-562-2298 Fax : (1)630-562-2324

Edison Office

3880 Park Avenue, Edison, NJ 08820
Phone : (1)732-494-8660 Fax : (1)732-549-5125

Houston Office

240 Springhill Drive, Suite 410, Spring, TX 77386
Phone : (1)281-367-7422 Fax : (1)281-367-7423

Irvine South Office

34 Bunsen Drive, Irvine, CA 92618
Phone : (1)949-453-0500 Fax : (1)949-453-0600

New Hampshire Office

315 Derry Road, Suite 13 Hudson, NH 03051
Phone : (1)603-886-4167 Fax : (1)603-886-4267

Portland Office

10110 South West Nimbus Avenue, Suite B-11,
Portland, OR 97223
Phone : (1)503-624-9767 Fax : (1)503-968-3236

Reno Office

605 Spice Island Drive, #5, Sparks, NV 89431
Phone : (1)775-358-2332 Fax : (1)775-358-0434

Santa Clara Office

3265 Scott Boulevard, Santa Clara, CA 95054
Phone : (1)408-730-4772 Fax : (1)408-730-8975

Ann Arbor Facility

5900 Hines Drive, Ann Arbor, MI 48108
Phone : (1)734-213-6555 Fax : (1)734-213-6525

Troy Facility

2890 John R Road, Troy, MI 48083
Phone : (1)248-689-9000 Fax : (1)248-689-8578

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

Kaplan Strasse 5, A-3430 Tulln
Phone : (43)2272-65225 Fax : (43)2272-65230

BELGIUM

HORIBA ABX SAS

Belgium Office
Luchthavenlei 7A, 2100 Deurne
Phone : (32)3-281-49-08 Fax : (32)3-281-65-04

CZECH REPUBLIC

HORIBA Czech

Prague Office
Petrohradská 13, 10100 Praha 10
Phone : (420)2-7174-6480 Fax : (420)2-7174-7064
Olomouc Factory
Zeleznicni 512/7, 772 00 Olomouc
Phone : (420)588-118-365 Fax : (420)585-310-725

FRANCE

HORIBA ABX SAS

Parc Euromédecine, rue du Caduce, BP7290, 34184
Montpellier Cedex 4
Phone : 33(0)4-67-14-15-16 Fax : 33(0)4-67-14-15-17

HORIBA France Sarl

12, Avenue des Tropiques Hightec Sud, 91955
Les Ulis
Phone : (33)1-69-29-96-23 Fax : (33)1-69-29-95-77

Grenoble Office

BUROCLUB 2 Av de Vignate, Gieres 38610
Phone : (33)4-76-63-49-15 Fax : (33)4-76-63-03-99

HORIBA Jobin Yvon SAS

16-18, rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex
Phone : (33)1-64-54-13-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

Villeneuve d'Ascq Office

231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq
Phone : (33)3-20-59-18-00 Fax : (33)3-20-59-18-08

HORIBA Europe Research Center

Avenue de la Vauve - Passage Jobin Yvon CS
45002 - 91120 Palaiseau
Phone : (33)1-69-74-72-00 Fax : (33)1-69-31-32-20

GERMANY

HORIBA Europe Automation Division GmbH

Zabergaeu Strasse 3, 73765 Neuhausen
Phone : (49)7158-933-300 Fax : (49)7158-933-399

HORIBA Europe GmbH

Hans Mess Strasse 6, 61440 Oberursel
Phone : (49)6172-1396-0 Fax : (49)6172-1373-85

Berlin Office

Fichte Strasse 32, 10967 Berlin
Phone : (49)30-61625581 Fax : (49)30-61625584

Darmstadt Office

Landwehr Strasse 55, 64293, Darmstadt
Phone : (49)6151-5000-0 Fax : (49)6151-5000-3865

Dresden Office

Zuv Wetterwarte 10, Haus 109, 01109 Dresden
Phone : (49)351-8896807 Fax : (49)351-8896808

Hanover Office

Bayern Strasse 29, 30855 Langenhagen
Phone : (49)511-7410-95 Fax : (49)511-7410-53

Korschenbroich Office

Friedrich Ebert Strasse 9-11, 41352 Korschenbroich
Phone : (49)2161-47537-0

Leichlingen Office

Julius Kronenberg Strasse 9, 42799 Leichlingen
Phone : (49)2175-8978-0 Fax : (49)2175-897850

Munich Office

Putzbrunner Strasse 89, 81739 Munich
Phone : (49)89-634970-10 Fax : (49)89-67070-29

Potsdam Office

Dennis Gabor Strasse 2, 14469 Potsdam
Phone : (49)3316-4900-70 Fax : (49)3316-4900-74

Stuttgart Office (Boeblingen)

Haus Klemm Strasse 56, 71034 Boeblingen
Phone : (49)7031-677-9440 Fax : (49)7031-677-9450

Stuttgart Office (Neuhausen)

Zabev Gaeu Strasse 2, 73765 Neuhausen
Phone : (49)7158-933-800 Fax : (49)7158-933-899

Wolfsburg Office

John - F - Kennedy - Allee 64 38444 Wolfsburg
Phone : (49)5361-27648-11 Fax : (49)5361-27648-24

HORIBA Jobin Yvon GmbH

Haupt Strasse. 1* 82008 Unterhaching
Phone : (49)89-46-23-17-0 Fax : (49)89-46-23-17-99

Bensheim Office

Neuhof strasse 9, 64625, Bensheim
Phone : (49)89-62-51-84-750 Fax : (49)89-62-51-84-7520

ITALY

HORIBA Jobin Yvon Srl

Via Luca Gaurico 209, 00143 Roma
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-59-43-34
Milano Office

Via Cesare Pavese, 19/21 20090 Opera Millano
Phone : (39)2-57-60-30-50 Fax : (39)2-57-60-08-76
Torino Office

Europalace, Corso, Torino 43/45, 10043 Orbassano, Torino
Phone : (39)11-904-0601 Fax : (39)11-900-0448

HORIBA ABX SAS

Italy Office

Via Le Luca Gaurico 209/211, 00143 Roma
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34

NETHERLANDS

HORIBA Europe GmbH

Netherlands Office

Science Park Eindhoven, 5080 (Industrial park
"Ekkersrijl") 5692 EA Son
Phone : (31)40-2900240 Fax : (31)40-2900624

POLAND

HORIBA ABX Sp. zo. o.

Wal Miedzyszynski 598 - 03 994 Warzsawa
Phone : (48)22-673-2022 Fax : (48)22-673-2026

PORTUGAL

HORIBA ABX SAS

Portugal Office

Alfrapark - Estrada de Alfragide No. 67, Edificio
F - Piso 0 Sul, 2610-008 Amadora
Phone : (35)12-14-72-17-70 Fax : (35)12-14-72-17-89

ROMANIA

HORIBA (Austria) GmbH

Romania Office

Pitesti, B-dul Republicii Nr. 38, Bloc 2 IRTA, Scara A,
Etaj 3, Ap.11 Judetul Arges 110011 Pitesti
Phone : (40)348-807117 Fax : (40)348-807118

RUSSIA

HORIBA OOO

Altufievskoe shosse, 13, building 5, 127106, Moscow
Phone : (7)495-221-87-71 Fax : (7)495-221-87-68

SPAIN

HORIBA ABX SAS

Spain Office

Avenida Caidos de la Division Azul 16, 28016 Madrid
Phone : (34)91-353-30-10 Fax : (34)91-353-30-11

HORIBA Jobin Yvon SAS

Spain Office

PAE Neisa Norte Ed. II, Avenida Valdelaparra, 27,
28018 Alcobendas Madrid
Phone : (34)91-661-79-87 Fax : (34)91-661-66-58

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH

Sweden Office (Gotehnburg)

Kaerlyckegetan 21, 418 78 Gothenburg
Phone : (46)31-644268 Fax : (46)31-644269

Sweden Office (Sodertalje)

Sydhamnsvagen 55-57, 151 38 Sodertalje
Phone : (46)8-550-80701 Fax : (46)8-550-80567

TURKEY

HORIBA Europe GmbH

Istanbul Office

Kayisdagi cd No. 3 Flora Residence Daire 2504
Kucukbakkalkog-Atasehir Istanbul
Phone : (90)216-572-1166 Fax : (90)216-572-1167

U.K.

HORIBA UK Ltd.

2 Dalston Gardens, Stanmore, Middx HA7 1BQ
Phone : (44)208-204-8142 Fax : (44)208-204-6142
Northampton Office

Kyoto Close, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL
Phone : (44)1604-542-500 Fax : (44)1604-542-699

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

Skypark 5, level 1, The Clydeaway Centre, 45
Finnieston Street, Glasgow G3 8JU
Phone : (44)141-229-67-89 Fax : (44)141-229-67-90

HORIBA Test Automation Ltd.

Evesham House, Whittington Hall, Whittington Road
Worcester, WR5 2ZX
Phone : (44)1905-359359 Fax : (44)1905-359332

HORIBA World-Wide Network

CHINA

Beijing HORIBA METRON Instruments Co., Ltd.

Chaoyang, Bei Yuan Road 40, Beijing
Phone : (86)10-8492-9402 Fax : (86)10-8492-7216

HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) CO., Ltd.

No.200, Taitao Road, Anting Town, Jiading, Shanghai
201814

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

HORIBA (China) Trading Co., Ltd.

Unit D, 1 Floor, Building A, Synnex International Park,
1068 West Tianshan Road, 200335, Shanghai

Phone : (86)21-6289-6060 Fax : (86)21-6289-5553

Beijing Office

Room 1801, SK Tower, Tower 1, No. 6 Jia, Jianguomenwai
Avenue, Chaoyang, Beijing 100022

Phone : (86)10-8567-9966 Fax : (86)10-8567-9066

Guangzhou Office

Room 1611/1612, Goldlion Digital Network Center,
138 Tiyu Road East, Guangzhou 510620

Phone : (86)20-3878-1883 Fax : (86)20-3878-1810

Shanghai Service Center

Room 303, No.84, Lane887, Zu-Chong-Zhi Road,
Zhangjiang Hi-tech Park, Shanghai, 201203

Phone : (86)21-5131-7150 Fax : (86)21-5131-7660

Shanghai Technical Center

No.200, Taitao Road, Anting Town, Jiading, Shanghai,
201814

Phone : (86)-21-6289-6060 Fax : (86)-21-6289-5553

INDIA

HORIBA India Pre. Ltd.

246, Okhla Industrial Estate, Phase 3, New Delhi,
110020

Phone : (91)11-4669-5001/(91)11-4646-5000

Fax : (91)11-4669-5010/(91)11-4646-5020

Bangalore Office

Kamadhenu, No.17/1 - 32, Bannerghatta Road,
Audugodi, Bangalore - 560030

Phone : (91)80- 22210071

Pune Office

502, 5 Floor, Purushottam Plaza, Baner Road,
Baner, Pune - 411045

Phone : (91)20-40766000 Fax : (91)20-40766010

INDONESIA

HORIBA Instruments (Singapore) Pte. Ltd.

Jakarta Office

Menara Bidakara 2 Unit 11-04, Jl. Jend. Gatot
Subroto Kav. 71-73, Jakarta Selatan, 12870

Phone : (62)21-2906-9419/(62)21-2906-9420

Fax : (62)21-2906-9421

KOREA

HORIBA Automotive Test Systems Ltd.

Room #906, World Meridian Venture Centre I, 60-24
Gasam-Dong, Geumcheon-Gu, Seoul, 153-781

Phone : (82)2-562-7706 Fax : (82)2-562-7630

HORIBA KOREA Ltd.

202-501, Bucheon Techno Park, 192,Yakdae-Dong,
Wonmi-Gu, Bucheon Gyunggi-Do, 420-831

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

Seoul Office

10, Dogok-Ro 6-Gil, Gangnam-Gu, Seoul, 135-860

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

Suwon Office

D2f Hae Sung Building 307-9 Yuljun-Dong
Changan-Gu, Suwon Gyeonggi-Do, 440-825

Phone : (82)31-296-7911 Fax : (82)31-296-7913

Ulsan Office

601, Kaya Building, 193-5, Sinjeong 3 Dong, Nam-Gu,
Ulsan

Phone : (82)52-275-0122 Fax : (82)52-276-0136

HORIBA STEC KOREA, Ltd.

110, Suntech-City, 513-15, Sangdaewon,

Jungwon-Gu, Sungnam, Kyungki-Do

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

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) Pte. Ltd.

10, Ubi Crescent, No.05-12 Lobby B Ubi Techpark,
Singapore 408564

Phone : (65)6-745-8300 Fax : (65)6-745-8155

TAIWAN

HORIBA Taiwan, Inc.

3 Floor, No.18, Ln. 676, Zhonghua Road, Zhubei,
Hsinchu 302

Phone : (886)3-656-1160 Fax : (886)3-656-8231

Tainan Office

1 Floor, No.117, Chenggong Road, Shanhua,
Township Tainan 741

Phone : (886)6-583-4592 Fax : (886)6-583-2409

THAILAND

HORIBA (Thailand) Ltd.

393, 395, 397, 399, 401, 403 Ladyah Road,
Somdejchaopraya, Klongsan, Bangkok 10600

Phone : (66)2-861-59-95 Fax : (66)2-861-52-00

VIETNAM

HORIBA Instruments (Singapore) Pte Ltd.

Hanoi Office

Unit 10, 4 Floor, CMC tower, Duy Tan Street, Dich
Vong Hau Ward, Cau Giay, Hanoi

Phone : (84)4-3795-8552 Fax : (84)4-3795-8553

Readout HORIBA Technical Reports SEPTEMBER 2013 No.41

発行日 2013年8月30日
 発行人 足立 正之
 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/>

<Readout編集委員会>
 Readout編集委員長 足立 正之
 Readout副編集委員長 松田 耕一郎
 編集委員 井上 香
 編集局 関 秀世

お問い合わせ先
 株式会社 堀場製作所 開発本部 開発企画センター
 Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648
 e-mail:readout@horiba.co.jp

DTP・製版・印刷・製本 株式会社 写真化学

HORIBA

Explore the future



この印刷物は、EPAのシルバー基準に適合し、
地球環境負荷に配慮した印刷方法にて作成されています
EPA：環境保護印刷推進協議会
<http://www.e3pa.com>