

Readout

HORIBA Technical Reports

November 2014 No. **43**

特集 環境計測で観る社会



HORIBA

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

当社の環境・プロセス事業は、ガス計測、水計測、温度・放射線計測の3つの分野で構成されて、地球環境保全および経済活動への貢献を目指しています。今号では、環境計測から産業プロセス計測の技術開発やアプリケーションを紹介いたします。



■表紙写真

撮影：松井秀雄氏

(二科会写真部 会友)

厳しい冷え込みになった朝、川霧が湧きあがる様に出会いました。川から昇った水蒸気が岸辺の木々の枝について凍りつき、まるで白い花が咲いたように見えました。

■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 環境計測で観る社会

巻頭言

- 4 環境計測技術で社会に貢献
東野 敏也

総論

- 6 地球環境および経済活動への貢献を目指す環境・プロセスシステム事業
中村 新哉, 井ノ上 哲志, 江原 克信, 坂東 直人

寄稿

- 11 水の再利用と国際標準化
大熊 那夫紀

特集論文 環境計測で観る社会

- 17 大気環境における PM2.5 計測技術とこれからの展開
水野 裕介
- 23 PG-300 の特徴とアプリケーションについて
土井 雄介
- 29 維持管理アプリケーション「H-1Link」とクラウド活用の展望
神田 博史
- 33 アンモニア態窒素計 HC-200NH
石井 章夫, 伊東 裕一, 村上 裕昭
- 38 3次元蛍光分析法と PARAFAC 解析法を用いたプロセス水中有機物の挙動分析
川口 佳彦, 小島 礼慈
- 43 油分濃度計を用いた油分測定アプリケーションの紹介
—OCMA-550 シリーズを用いた特殊サンプルの油分抽出と測定例を中心に—
高坂 亮太, 西尾 友志

一般論文

- 49 内部モデル制御による PID 補償器の設計法
家城 篤史

新製品紹介

- 53 最先端プロセスを支える技術
CRITERION D500 シリーズ
赤土 和也
- 57 MV-2000 シリーズ
高効率気液混合式酸化器
西川 一朗
- 61 XF-100 Series
差圧式液体デジタルマスフローメーター
矢田 秀貴
- 65 中赤外レーザ吸光法自動車排ガス分析計 QL-N2O
原 健児
- 70 半導体製造装置向け放射温度計 IT-470F-H
大須賀 直博, 古川 泰生

トピックス

- 75 第3回 HORIBA Group IP World Cup Gold Award 受賞案件の紹介
- 77 HORIBA World-Wide Network

HORIBA's Environment and Process Segment consist of 3 sectors, gas measurement, water measurement and temperature & radiation measurement; we are dedicated to contribute to global environmental conservation as well as economic activities. In this issue, we will introduce technology development and application of environmental measurement to industrial process measurements.



In a severe cold morning, river mist was rising up. The branches of the trees on the shore were frozen by the water vapor raised from the river and looked like white flowers blooming.

-Photographer Hideo MATSUI-
(Member of NIKA Association of Photographers)

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".

Watching the Environmental and Society with Measurements

Review

- 6** Aims to Contribute to the Global environment and the Economic Activity
Shinya NAKAMURA, Satoshi INOUE, Katsunobu EHARA, Naoto BANDO

Guest Forum

- 11** The Situation of the International Standardization for Water Reuse
Naoki OHKUMA

Feature Article Watching the Environmental and Society with Measurements

- 17** PM2.5 Measuring Technique and Future Development in Air Quality
Yusuke MIZUNO
- 23** Feature & Application of Portable Gas Analyzer PG-300 Series
Yusuke DOI
- 29** Establishment of the Application Business for Maintenances with a Cloud Net Work
Hiroshi KANDA
- 33** Ammonia Nitrogen Monitor HC-200NH
Akio ISHI, Yuichi ITO, Hiroaki MURAKAMI
- 38** Analysis of the Chromophic Dissolved Organic Matter in Process Water by EEMs and PARAFAC
Yoshihiko KAWAGUCHI, Reiji KOJIMA
- 43** Introduction of Oil Measurement Applications using Oil Content Analyzer
Ryota KOSAKA, Yuji NISHIO

Selected Article

- 49** Design Method of PID Compensator by Internal Model Control
Atsushi IEKI

Product Introduction

- 53** Technology for Supporting Cutting-Edge Processes
Kazuya SHAKUDO
- 57** MV-2000 Series
—High Efficiency Mixed Injection—
Ichiro NISHIKAWA
- 61** XF-100 Series
—Pressure base Liquid Digital Mass Flow Meter—
Hidetaka YADA
- 65** Laser Spectroscopic Motor Exhaust Analyzer QL-N2O
Kenji HARA
- 70** Infrared Thermometer for Semiconductor Production Equipment IT-470F-H
Naohiro OHSUGA, Yasuo FURUKAWA
-
- 77** HORIBA World-Wide Network

環境計測技術で社会に貢献



東野 敏也

Toshiya HIGASHINO

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
代表取締役社長

東野敏也

地球が誕生して46億年が経過するといわれています。地殻変動、気候変動を繰り返し現在の地球が形成され、生命の源となる水と大気が絶妙なバランスで存在し循環することで、多種多様な生命が生まれ繁栄してきました。この長い地球の歴史の中で環境汚染の問題がクローズアップされてきたのは、わずか200年前の産業革命以降であり、地球誕生から現在までを1日とすると、わずか0.004秒の短い時間での出来事です。科学技術の発展に伴い人々の生活が豊かになってきた一方で、その活動が自然の絶妙なバランスを崩し始め、地球環境に影響を与えるようになってきました。当初は特定の地域での局所的な問題として扱われていましたが、現在では、地球温暖化、オゾン層の破壊、ゲリラ豪雨、スーパー台風などの気候変動の問題、原子力発電所の事故による放射能汚染、水質汚濁、PM2.5をはじめとする大気汚染、化学物質による食の安全や生態系への影響、世界的な水資源の枯渇、食糧問題、エネルギー問題など、地球規模の問題として考えられるようになってきました。環境汚染問題は先進国の経済活動における影響が大きいといえますが、途上国においては水系伝染病や感染症など、生活環境のインフラ整備がまだまだ追いついていないことによる環境問題もあります。また、世界的にみると地球上の水の98%が海水、淡水は2%程度、その中の大部分が氷河や万年雪、地下水や永久凍土で、我々生物が飲み水として使用できる水は、全体の0.01%も満たない貴重なものです。途上国の成長に伴い水需要が急増することで、2050年までに世界人口の2/3が水ストレスに直面するといわれています。

これら貴重な資源である水や大気の汚染は直接目に見えないものが多く、まず現状を正しく知るために“はかる”が必要になります。また、計った結果は同じ土俵で評価できるように標準化されていなければなりません。HORIBAグループでは、固体、液体、気体を分析する計測機器の提供や計測方法の標準化により、地球環境の保護・改善や人の健康・安全・安心につながることを目指し事業を展開してきました。環境問題の対策は、まず“はかる”ことにより現状の状態を正しく知り、改善目標を設定して対策し、その結果を“はかる”ことにより効果の確認を行い、次の目標を設定するというPDCAサイクルを回すことで成り立ちます。当初は汚染された結果を“はかる”という受動的な計測機器が中心でしたが、昨今では汚染発生源のプロセスを最適にコントロールし、発生源から汚染物質を抑制するために“はかる”という能動的な計測機器のニーズも加わり、様々なアプリケーションに合せた計測機器へ進化してきました。

日本では平成26年3月に水循環基本法が制定され、健全な水循環の維持への取り組みがクローズアップされました。世界的にもエネルギーや水循環をコミュニティとして取り組むスマートタウン構想が提案されています。近年急速に発展した情報通信技術により、ICTやクラウドシステムによるビッグデータを活用することで、今までの“はかる”から新たな付加価値を創造することで、資源と環境の両面で持続可能な循環型社会の構築が期待されています。これら循環型社会を実現していくには、“はかる”から、“コントロールする”が必要になってきます。“コントロールする”ために、計測器に要求されることは、「速い」、「簡単」、「精確」、「遠隔」、「リアルタイム」の実現です。それぞれ要求されていることに対してニーズを把握して製品化することが重要となります。我々HORIBAグループでは、60年の歴史の中で幅広いコア技術を有しており、これを利用することができ、コア技術を応用展開してきました。また、自動車、環境、医用、半導体、科学など事業分野も幅広く、様々な経験を培っております。これらの技術と経験から要求に合わせた製品化を実現することが可能です。

環境計測の役割は、法規制を遵守することが最大の目的であることに変わりはありませんが、最近ではCSR(Corporate Social Responsibility)やCSV(Creating Shared Value)といった企業の社会的責任やブランド価値を向上させるための経営戦略の一環として取り組まれるよう変化してきています。HORIBAグループの持つ計測・分析分野の技術や蓄積してきた種々のノウハウを用いて、世界的な環境保全・改善に対するソリューションを提供していくことで、信頼されるパートナーとしてイノベーションを進め、社会に貢献していきたいと願っています。

地球環境および経済活動への貢献を目指す 環境・プロセスシステム事業

Aims to Contribute to the Global environment and the Economic Activity

中村 新哉

Shinya NAKAMURA

井ノ上 哲志

Satoshi INOUE

江原 克信

Katsunobu EHARA

坂東 直人

Naoto BANDO

はじめに

環境・プロセス事業は産業の発展とともに変化してきたといえる。高度経済成長後期になると大気汚染や水質汚濁などの公害が深刻化し、環境規制や条例が施行された。これら規制に対応するため、HORIBAグループのコア技術である非分散型赤外線分析(NDIR)やpH計測技術を核に新技術を取り入れ、環境分析市場のニーズにあった分析計の開発を進めてきた。2011年、東日本大震災により引き起こされた福島県第一原子力発電所の水素爆発により放射性物質が福島県周辺に飛散した。当時HORIBAグループはいち早く放射線計を自治体に寄付することで、市民の放射線測定に寄与した。このように環境・プロセス製品は各時代に引き起こされた公害・環境問題に対して、見えないものを“見える化する環境計測”の側面から世の中に安心・安全を提供してきた。環境・プロセス事業は環境計測に留まらず、その技術を産業プロセス計測に応用することで産業発展に貢献してきた。1960年代以降、日本の産業発展にともない日本では多くの石油精製・石油化学プラントが建設され、プロセス用ガス分析計のニーズが高まった。HORIBAグループは耐圧防爆認証を取得し、プロセス用としてガス分析計を供給してきた。水質分析製品では上下水道の水質コントロールにより水資源の持続的な活用に貢献し、また非接触で温度を高精度に測定できる放射温度計は温度監視及び温度制御といった工業の重要なプロセスを支えている。

アジアをはじめとした経済成長が著しい新興国諸国においては、大気汚染やPM2.5、水不足などの環境問題が深刻化している。かつては無いに等しかった環境法規制に対しても、徐々に執行の強化、遵守する傾向があり環境計測の需要も高まりつつある。一方、経済が成熟した先進国においては、環境意識の高まりから企業の社会的責任(CSR)の一貫として新たな環境計測ニーズが高まりつつある。CSRの遵守を社会貢献や慈善活動としてとらえるのではなく、CSR遵守を活用することで利益創出を目指すようになってきている。単なる計測の時代から、企業価値を高めるといふ計測の新たな市場が登場してきている^[1]。このように、社会・時代の変化とともに環境計測のニーズは多角化し、さらにグローバルに広がりつつある。環境・プロセス製品は、各時代のあらゆる局面で必要とされその責任は重い。このような期待に応えるべく日々計測技術を研鑽するガス、水、温度・放射線計測について紹介する。

ガス計測事業

ガス計測機器にとって、高精度に、外乱影響を抑えて、不具合なく測定し続けること、簡単に計測できることなどはとても重要である。それらを実現するために、測定ガスをガス分析計に導入する前に、サンプリング部で、様々な処理を行ったり、個々の条件に合わせ測定原理を使い合わせる必要がある。HORIBAでは、早くから数多くの測定原理を開発し、サンプリングの改良を行い、ニーズに合わせて使い分けてきた。

日本では1950年代から60年代において、煙道排ガスによる健康被害が大きな社会問題となり、1968年に大気汚染防止法が制定された。これに応えるべく、HORIBAグループの煙道排ガス分析計の最初のモデルである二酸化硫黄(SO₂)計ESDAを発売した。ESDAには現在でも、核となる技術の1つである非分散型赤外分析計(NDIR)が搭載され、その後ENDAシリーズとして窒素酸化物(NO_x)計、一酸化炭素(CO)計、二酸化炭素(CO₂)計、酸素(O₂)計、アンモニア(NH₃)計などを追加して、今日まで改良が繰り返され発展してきた。計量法で規定されている窒素酸化物(NO_x)計の最少レンジは、赤外線分析法の10 ppmレンジである。HORIBAグループは早くから赤外線ガス分析計の高感度化に取り組み、流体変調方式(Figure 1)という技術を開発し、赤外線分析法でNO_x計10 ppmレンジを実現した。また、煙道排ガスには、ダストや硫酸ミスト、多くの水分など、様々な計測妨害成分が含まれ、それらの影響を取り除くサンプリングの改良も多く行われてきた。今日では、日本国内だけでなく、世界各地の煙道排ガス計測にHORIBAグループのENDAが使用されている。(Figure 2)

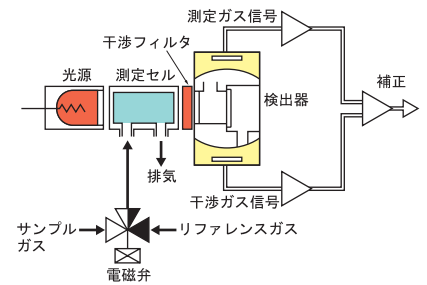


Figure 1 APMA-370の分析部構成図

大気計測分野では、1964年にAPMA-1として、一酸化炭素(CO)計を発売した。大気計測には最初、各社は湿式方式を採用したが、HORIBAグループは、いち早くドライ法を使った大気計測機の開発に取り組み商品化した。ドライ法は、精度よく連続に測定できること、メンテナンスコストを抑えることができることから、海外ではいち早くこの方式が取り入れられてきた。このドライ法のAPシリーズを早くから海外、特に欧州進出を行ってきた。高感度・高精度測定を実現するため、測定成分に応じた測定原理を採用してきた。一酸化炭素計測にはNDIR法を、窒素酸化物(NO_x)計測には化学発光法(CLD法)を、二酸化硫黄計測には、紫外蛍光法(UVF法)、オゾン(O₃)計測には、紫外吸収法(NDUV法)、炭化水素(HC)計測には水素炎イオン法(FID法)を採用している。日本では1996年の大気汚染防止法の改定で、湿式法に加えて乾式法が認められることになり、以後、日本でも、HORIBAのAPシリーズが数多く採用されてきた^[2]。

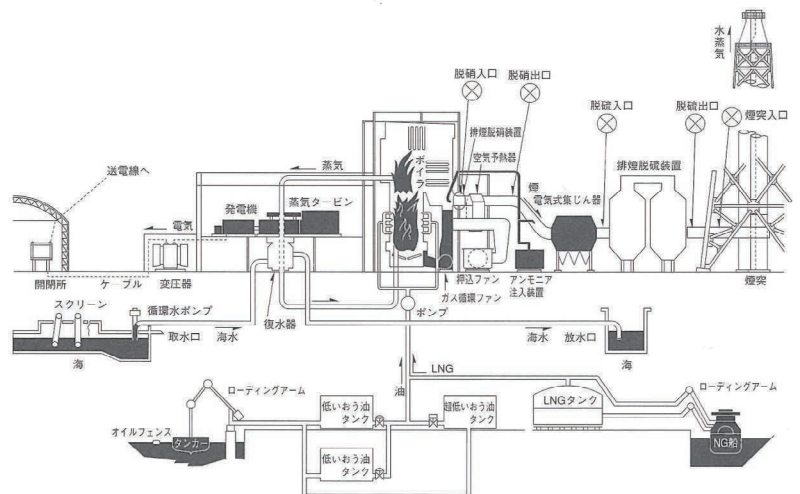


Figure 2 発電所の仕組みと煙道排ガス分析計の設置場所

分類	原理	特徴
電気化学法	水素イオン濃度 (pH)	日本初、堅牢(Tough)、ISFET
	電気伝導率 (Cond)	少量、ワイドレンジ、
	酸化還元電位 (ORP)	小型化
	イオン選択性電極 (ISE)	多種、測定に対する最適化
	溶存酸素 (DO)	流量影響の低減
分光学法	濁度 (Turb)	自動洗浄・小型化
	粒子 (particle)	高感度
	紫外線 (UV)	セル長変長方式
	可視光線 (VIS)	セル長変長方式
	赤外線 (IR)	ND IRと溶媒抽出の複合
その他	ラマン散乱、蛍光	HORIBA Jobin Yvonとの連携
	液体分注・混合・反応	連続稼働性
	ダイヤモンド電極 新技術	高感度、広電位窓 蛍光膜 など

Figure 3 HORIBAの水計測事業における技術シーズ

プロセスガス計測分野では、1960年代以降の日本の産業の大きな発展に伴い、日本にも多くの石油精製プラント・石油化学プラントが建設され、プロセス用ガス分析計のニーズが高まった。HORIBAでは、NDIRで日本国内の耐圧防爆認定を取得し、プロセス用としてガス分析計を供給してきた。日本国内だけでなく、中国や中近東にも早くから進出してきた。

水計測事業

言うまでもなく、人口の増加、環境汚染および気候変動などを鑑みると、水資源は我々生物にとって今後ますます重要となる。したがって、水の持続可能な活用のために水を計測し管理することは、今後も必須の課題となる。HORIBAはpH計^[3,4]の開発から起業し、現在では電気伝導率(COND)、溶存酸素(DO)、酸化還元電位(ORP)、濁度(TURB)、残留塩素(RC)、各種イオンなど水の一般特性の多くをカバーできる技術を有している。Figure 3に、HORIBAの技術シーズをまとめた。電気化学法、分光学法およびその他に、大別できる。電気化学法の中でもpHはガラス応答膜組成のコントロールする技術を有しており、耐久性や応答性を向上させる技術を有している。また、近年ではイオン選択性電極をアプリケーションに応じて最適化させて、これまでは不可能だった用途へ適用する試みも行っている^[5]。

分光学法においては、主に紫外および可視光を用いている。環境・プロセス市場の特徴である連続測定における安定性と汚れの影響に対応するために、測定部分を回転させて連続洗浄したり、セル長を変調させてバックグラウンドの変動影響をキャンセルする技術を有している。また、ガス計測事業で有している赤外線センサーの技術を油分測定技術にも転用している^[6]。今後は、グループ企業のHORIBA Jobin Yvon社のラマン散乱や蛍光技術を取り入れた製品開発も推進していく。さらに、その他の技術として、液体の分注、混合、反応技術も独自のノウハウを有している。水を計測する場合には、化学薬品と試料とを混ぜ合わせて、発色や滴定量などを測定することも多い。長期間にわたり、安定して計量、分注、反応させるためには、計量装置、ポンプ、電磁弁等を複合させる必要がある^[7]。なお、ダイヤモンド電極やその他の新規

技術についても継続して取得してきている。特に、毎年開催している堀場雅夫賞は、世界の大学や研究機関で行われている最先端の計測技術を知るための良い機会となっている^[8]。以上の技術を製品にまで仕上げるだけでなく、小型化し、複合装置や複合センサーとして商品化もしている^[9-11]。さらには、製品類を複数台まとめて、計測システムにすることもできる。Figure 4に、水の循環サイクルとHORIBAグループ水計測事業の代表的な製品群をまとめた。水は循環資源であることから、太古の昔から我々は有限な水資源を繰り返して使用してきている。水の特性を計測・分析することは、この循環を客観的に監視・制御する第一歩である。今後も、持続可能な水資源の活用に貢献していくことが、我々の存在意義と考えている。

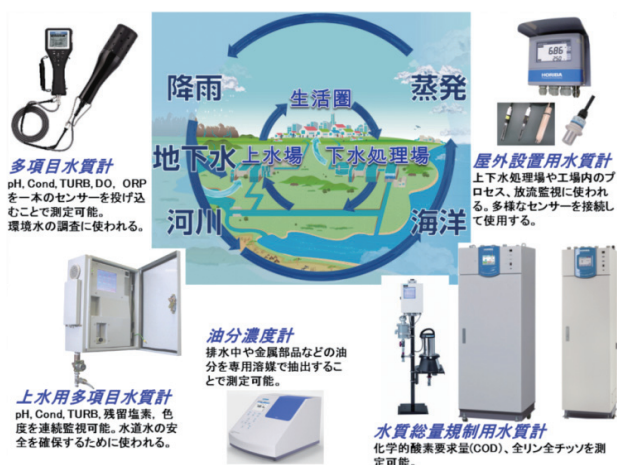


Figure 4 水の循環サイクルとHORIBAグループの水計測事業の代表的な製品群

温度・放射線計測事業

工業における生産、保守、物流等の活動において温度監視および温度制御は重要なプロセスであり、温度測定技術の研究開発は長い歴史を経て今なお新たな試みがなされている。HORIBAグループでは、創業間もない1950年代より赤外領域の光学材料であるアルカリハライド結晶の生産・加工技術の開発に取り組み、ガス分析に必要なコア技術を着実に蓄積してきた。1980年代に入ると、物体からの赤外輻射を計測することで非接触温度計測が可能となる放射温度計の製品開発を行い、たゆまぬ努力を続けて現在に至っている。放射温度計を支えるコア技術の中で、高感度の赤外線検出素子(サーモパイル素子)、赤外線多層膜フィルタ、温度指示値を高精度で校正するための黒体炉等を全て自社開発し、HORIBAグループの高精度放射温度計製品群の基礎を支えてきた。原子力発電所の使用済み核燃料の保管中の連続温度監視用を目的としたIT-200(1984年)を皮切りに、鼓膜式体温計IT-500Mを株式会社ニッショー(現ニプロ株式会社)と共同開発製品化(1993年)、世界初の8×8アレイ式サーモパイルを搭載した2次元放射温度計アイスクエア(2003年)といった時代の要求に応えた製品を供給してきた^[12, 13]。それらの製品群はその使命を終え、我々の大切な過去の記憶となっているが、今現在、業界最高水準の高精度・測定再現性(2014年当社調べ)を誇るハンディ型放射温度計IT-545シリーズと設置型放射温度計IT-230, IT-450シリーズで高精度非接触温度計測の市場ニーズに対応している(Figure 5)。

一方、HORIBAはアルカリハライド結晶の応用分野として、1950年代にNaI(ヨウ化ナトリウム)結晶とその応用技術である放射線計測分野の製品開発にも取り組んできた。NaIシンチレータ(1955年)、サーベイメーターRM-2/RM-3(1957年)、12インチアンガー型NaIシンチレータ(1969年)、CsI(ヨウ化セシウム)結晶を使用したシンチレータ(1986年)、そして放射線教育を主目的とした環境放射線モニター“はかるくんDX-100”(1989年)放射線サーベイメーターPA-100(1993年)等の製品を経て、現在販売している環境放射線モニターPA-1000/PA-1100につながる^[14, 15]。高エネルギー物理学における加速器の検出器(カロリメータ)として、CsI結晶(一辺5~6 cm, 長さ25~30 cm)の結晶4000本を1986年に米国コーネル大学より受注し、その後CsI結晶とフォトダイオードの組み合わせによる、小型で乾電池駆動が可能な環境放射線モニターの可能性を追求してきた。2011年3月の東日本大震災が引き金となった福島第一原子力発電所の事故により、放射性物質が福島県を中心に拡散し、簡単かつ精度良く空間線量率を測定する必要性が生じ、多くの場所で環境放射線モニターPA-1000/PA-1100を利用いただくこととなった。この状況下で、我々はPA-1000/PA-1100と組み合わせることで、簡単に食品や土壌の放射能を見積もることが出来る簡易放射能測定キットPA-Kを開発し、安心安全を確認するための一助とした^[16]。PA-1100はBluetooth[®]によるデータ通信機能を備え、スマートフォンを活用することで容易に空間線量率の地図表示(マッピング)を可能とし、多くの現場で活用されている(Figure 6)。



鼓膜式体温計 IT-500M



二次元放射温度計アイスクエア



ハンディ型放射温度計
IT-545シリーズ

Figure 5 温度計関連製品の外観



PA-1100



空間線量率マッピング

Figure 6 環境放射線モニターの外観と空間線量率マッピングの例

放射温度計と放射線計測は技術的には大きく異なるが、HORIBAグループのコア技術として、アルカリハライド結晶技術という共通の起源を有している。それぞれ専門的に分化していく技術開発の流れの中で、常にコア技術となる検出器とその周辺技術を自ら保有し磨くことで、その時々ニーズに応えるべく努力を重ねてきた。今後も努力を重ね、測定器としての確かさを追求し、社会のニーズに応えて行きたい。

おわりに

環境・プロセス事業は日本や欧米が牽引してきたが、近年は中国や韓国など新興国の成長も著しい。各エリアの環境法規制や産業規格に対応するため、主要拠点にはエンジニアリング・生産機能を集約し、現地の要望にあった分析計を提供している。近年はアジア諸国の大学・研究機関との環境分析に関する共同研究や環境省職員の環境計測トレーニングなども実施し、ビジネスの枠組みを超えた取組みを実施している。このように日本の分析メーカーとして環境対策に関する日本の知見や経験を伝えていくことも本事業の使命であると考えている。今後も「お客様の計測のパートナー」として、分析計のみならず計測ソリューションを提供し、地球環境の保全・産業の発展に貢献していきたい。

参考文献

- [1] Michael E Porter, Mark R Kramer, Creating Shared Value, *DIAMOND Harvard Business Review*, 2011
- [2] DNA of HORIBA「堀場製作所創立50周年記念誌」堀場製作所
- [3] 岩本恵和, 吉岡伸樹, “環境配慮形の工業用pH計HP-48/96シリーズ”, *Readout*, **31**, 46(2005)
- [4] 西尾友志, “大川浩美, 堀場製作所の基礎技術2 pH電極”, *Readout*, **41**, 60(2013)
- [5] 江原克信, 永井博, “生産・流通現場における硝酸イオン測定”, *計測技術 2008年別冊号*“食品の安全・安心を守る分析・評価技術 食品分析・評価装置のすべてがわかる”, 131-135(2009)
- [6] 西尾友志, 高坂亮太, “油分濃度計OCMA-500シリーズ”, *Readout*, **42**, 120(2014)
- [7] 石井章夫, 河野忠司, “自動全窒素・全りん測定装置TPNA-500”, *Readout*, **42**, 125(2015)
- [8] 江原克信, “欠くことのできない水資源とHORIBAグループの水計測技術の歩み” *Readout Special issue October*, 26(2013)
- [9] 小椋克昭, 山口真矢, 塚田徳昭, “自動水質測定装置TW-100と遠方監視システムによる水道水の連続監視”, *Readout*, **31**, 36(2005)
- [10] 本城充, 森健, “水質データ遠隔監視システムU-20AQシリーズ”, *Readout*, **31**, 62(2005)
- [11] 小松佑一朗, 江原克信, “小椋克昭, 多項目水質計U-50シリーズの開発”, *Readout*, **35**, 56(2009)
- [12] 松本直之, 辻岡唯二, 迫田博文, “鼓膜体温計(IT-500M)”, *Readout*, **7**, 52(1993)
- [13] 中田嘉昭, 浅野一郎, “2次元放射温度計アイスクエア(ii-1064)”, *Readout*, **25**, 39(2002)
- [14] 今川恭四朗, “ヨウ化ナトリウムシンチレータ”, *Readout*, **30**, 88(2005)
- [15] 板谷紀雄, 青山剛士, “ヨウ化セシウムを使った放射線サーベイメーター(PA-100)”, *Readout*, **3**, 91(1991)
- [16] E. Matsumoto, K. Tominaga, T. Saze, S. Nakayama, M. Sakama and Y. Kuwahara, “Development of a simple radioactivity measurement method using a portable dose rate meter, “Radiation Detectors and their uses” Proceedings of the 26th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses, 17-26(2012)



中村 新哉

Shinya NAKAMURA

株式会社 堀場製作所
経営戦略本部 環境・プロセス事業戦略室
環境・プロセス事業戦略室長



井ノ上 哲志

Satoshi INOUE

株式会社 堀場製作所
経営戦略本部 環境・プロセス事業戦略室



江原 克信

Katsunobu EHARA

株式会社 堀場製作所
経営戦略本部 環境・プロセス事業戦略室
博士(農学)



坂東 直人

Naoto BANDO

株式会社 堀場製作所
経営戦略本部 環境・プロセス事業戦略室

水の再利用と国際標準化

The Situation of the International
Standardization for Water Reuse



大熊 那夫紀

Naoki OHKUMA

一般財団法人 造水促進センター
理事

水の再利用市場は、新興国や途上国の人口増加や都市化を背景に急速に発展することが予想されている。再生水の利用には、使う人の健康や使う場所での安全性や信頼性の評価が重要となる。また、水の再利用にとって、現在、各所で稼働している膜技術は欠かせない技術であり、我が国の優位な技術といわれている。こうしたことを背景にISO/TC282「水の再利用」の専門委員会が2013年6月に設立した。日本は幹事国となっており、2014年1月には東京で第一回の総会が開催された。ここでは、水再利用の状況とそれらに関連する国際標準化の現状を報告する。

Water reuse markets are forecasted to expand rapidly against the background of population growth and urbanization in emerging and developing countries. When using reclaimed water, it is important to evaluate the health of users, as well as safety and reliability at the location of use. Membrane technology is indispensable and is widely used; it is a technology in which Japan is considered to have superiority. Against this background, Technical Committee ISO/TC282 "Water Reuse" was established in June 2013. Japan is currently the secretariat, and the first General Meeting was held in Tokyo in January 2014. This report reviews the status of water reuse and related international standardization.

はじめに

世界における水不足は確実に進行しており、その対応の一つとして水の再利用は必須事項となってきた。都市の開発や人口増加に伴う水不足は、世界各地で大きな社会問題となっている。水不足地域では国家戦略として水の再利用を掲げている国もあり、その重要性は増すばかりである。我が国においても水循環基本法が議員立法として成立し、今年7月1日から施行され、省庁横断の水循環政策本部が設置されるなど「水」への関心は高まってきている。しかし、諸外国に比べて水ストレスの少ない我が国では、再利用の大きな市場を形成することはないと思われる。我が国における水再利用の意義は、藤江^[1]によると次の5項目に整理されている。

- ① 資源偏在への解
- ② 和製水メジャー育成の切り札
- ③ 安全・安心な水資源
- ④ 先端産業を支えるシステム

⑤ 水辺環境を保全する水源

②は我が国特有の項目であり、水ビジネスの切り札の一つとして、成長分野であり、かつ、我が国が得意とする膜技術等を活かせる再利用分野を目指し、グローバル展開を図るべきであるということが言える。また、我が国の優位技術をグローバルに展開するためのひとつの方法として、国際標準化があると考えられる。2013年6月に日本が幹事国となるISO/TC282「水の再利用」専門委員会の設立が決まるなど、水に関するISO化の動きが活発になってきている。ここでは、水再利用の状況とそれらに関連する国際標準化の動きをまとめる。

水再利用の市場動向

GWI(Global Water Intelligence)社の調査^[2]によると再利用の市場は、2016年には2009年の約4倍の8,000億円を越す市場になるとしている。これをFigure 1に示す。地域別にみると中東・北アフリカの伸びと市場が大きいこと

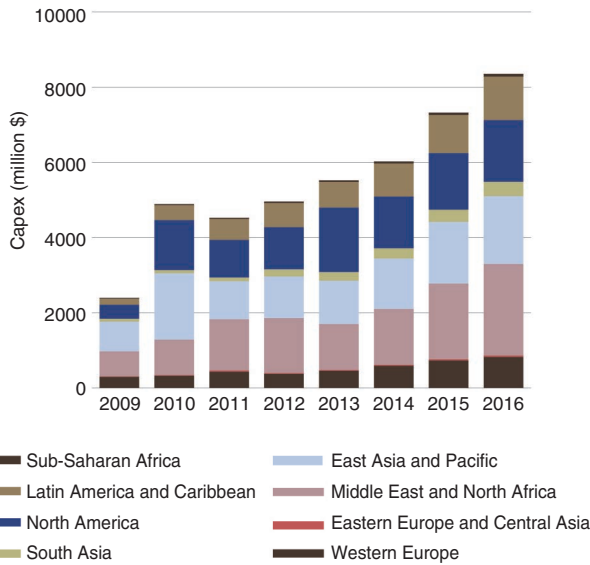


Figure 1 再生水の市場予測

が分かる。また、今後の設備投資額のトップ3は、アメリカ、中国、サウジアラビアとなっている。アメリカの設備投資は、2009年から8年間で1兆円の投資額とみられている。これらトップ10の国の総計では、8年間で3兆円を超える設備投資が予想されている。世界市場における再生水の用途をFigure 2^[2]に示す。約1/3が農業用途で最も多く、次いで工業用途で約20%となっている。間接的な飲用や地下涵養は併せて約5%となっているが、今後はこの用途が伸びてくる可能性が高い。そのためには、再生水の安全性の評価が重要になる。

再利用技術の現状

ここで、著者が関係した再利用に関する技術紹介をする。

中東の再生水システム^[3]

中東・UAE(United Arab Emirates)の世界最高層ビル「ブルジュ・ハリファ」の周りに池があり、この噴水に使用する水は、この地域住民の3,000 m³/dの生活排水をMBR-RO(Membrane BioReactor-Reverse Osmosis)システムで処理した再生水である。このシステムのMBR設備写真をFigure 3に示す。原水である生活排水は下水管から直接取水し、ROの濃縮水と余剰汚泥は下水管に戻している。地域住民の衛生面を考え、また蒸発量が非常に多い地域であるため、RO設備で脱塩した再生水が使われている。さらに一部は地域冷房用の補給水としても利用されている。

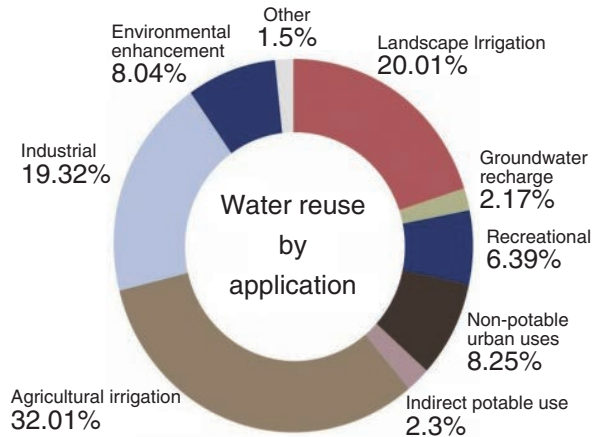


Figure 2 世界市場における再生水用途

UAEにおける水再利用ビジネス^[4]

UAEのドバイ首長国において、2009年2月から生活排水を収集して処理し、処理水を再生水として販売する水再生事業会社が稼働している。ビジネスモデルの概要をFigure 4に示す。

このビジネスモデルは、ドバイ首長国において、都市の開発ラッシュに伴う労働者の急増という社会背景に負う側面がある。公共の下水処理場は当時一ヶ所しかなく、急激な人口増加に管理網が対応できないため、労働者の生活排水はタンクローリで数十km離れている下水処理場まで運搬し処理されていた。しかし、下水処理場の処理能力を遥かに超える生活排水を処理することになり、処理水質の悪化が再利用の際の大きな問題であった。また、タンクローリによる交通渋滞も社会問題となっていた。また、ドバイにおける上水道は、大部分を海水淡水化施設で賄っているため、高い水道料金を支払って工業用水などに使用していた。こうしたことから、労働者の生活排水



Figure 3 ブルジュ・ハリファのMBR設備

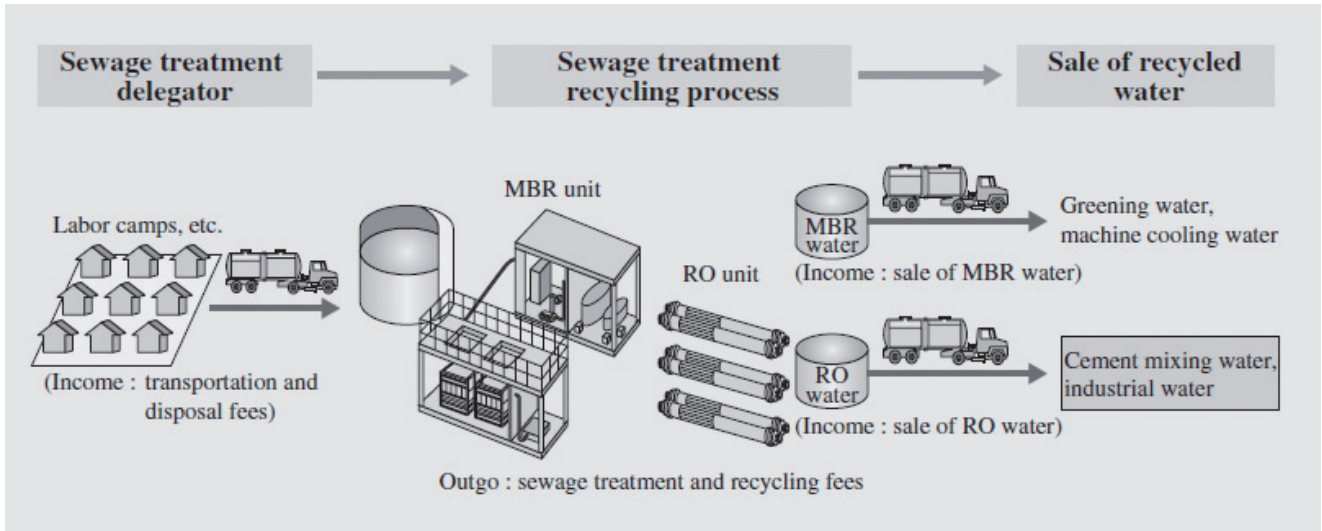


Figure 4 UAEにおける再生水のビジネスモデル

を収集して処理費を徴収し、生活排水の排出源に近い場所に処理設備を設置し処理をして、近くの工場の工業用水として水道水より安い料金で供給できれば事業として成り立つことになる。処理設備は、MBRとROを組み合わせている。いずれも膜技術を利用したもので、省スペースを実現し、処理水も良質という特徴を有している。セメント工場内に処理設備を設置し、近隣の生活排水を収集し、処理水はセメント工場内の工業用水に利用している。2008年のリーマンショックや2009年のドバイショックの影響で2010年以降は、ドバイ首長国では労働者数の急激な減少により、タンクローリでの生活排水処理費が暴落している。そのため、事業会社の再生水事業は縮小しているが、現在では排水処理のO&Mを中心事業として、事業を継続している。

ラス・アル・ハイマ首長国でのプロジェクト^[5]

UAEのラス・アル・ハイマ首長国内のアル・ガイル工業団地では、水道水をタンクローリで運搬し、生活用水と工業用水に使用し、生活排水はタンクローリで数十km離れた下水処理場に運搬、処理していた。ここでは、2,000 m³/dのMBR設備と1,000 m³/dのRO設備を設置(Figure 5に設備概観を示す)し、生活排水の処理と工業用水の製造を行い、生活排水の処分費と工業用水の販売費を収入源とする事業運営を目指すNEDO実証事業として実施した。

ウォータープラザ北九州における技術開発^[6]

世界的な水不足に対して、工業用水の効率的な製造技術の開発を目指し、RO膜を用いた海水淡水化システムの省エネと生活排水の処理との組み合わせシステムの実証事業を2009年度から開始している。設備のフローをFigure 6に示す。これは、ウォータープラザ構想として、北九州市日明浄化センター内に1,500 m³/dのMBR、RO設備を設置し、MBR処理水のRO濃縮水を海水に混合することで海水の浸透圧を低下させ、海水淡水化での動力の30%低減を目標としている。再生水は近隣の発電所の工業用水として利用されている。さらにテストベッド設備を設け、各種実証が行える環境整備も行っている。ウォータープラザは、省エネルギーで環境に調和した水循環システムの構築、国際社会への普及促進に寄与するため、海水淡水化と下水再利用の統合による低コスト・低動力

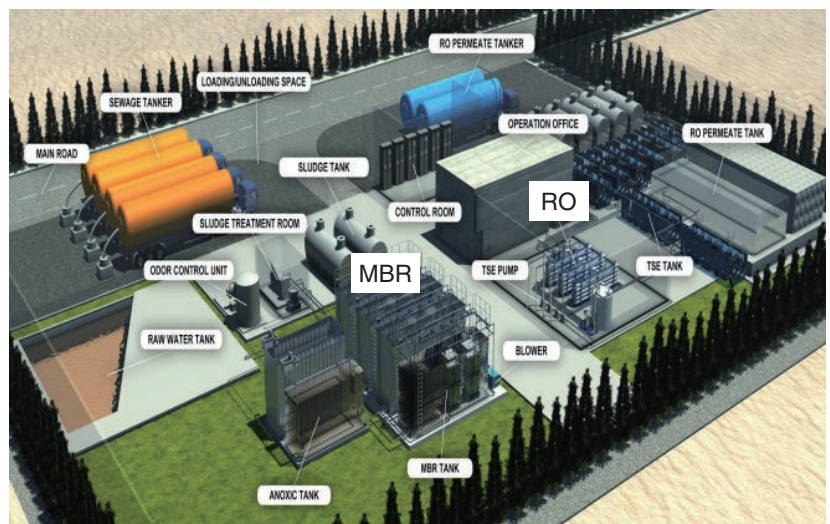


Figure 5 NEDO実証設備の概観図

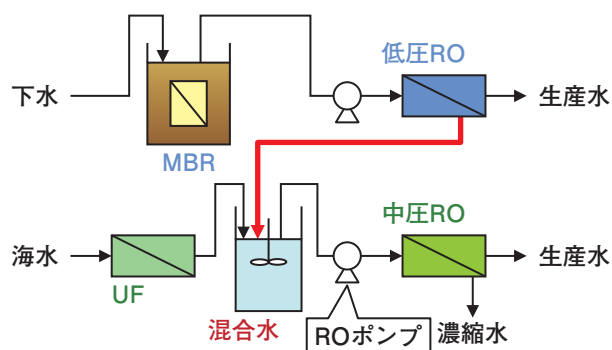


Figure 6 北九州ウォータープラザのフロー

の新規造水システムのデモプラントとして位置づけられている。

水に関する国際標準化の動向

水環境に関連する規格開発

2011年10月ISOの理事会で水の標準化に関する重要な決議がなされた。水へのアクセスと利用に関して、次の5項目が決められた^[7]。

- ① 2012年に水をテーマとする国際ワークショップ開催を計画すること
- ② ISO/TC224で水供給と下水システムの資源とサービス、下水再生水のリサイクル (例えば、ISO/PC253を統合)も扱うようにする
- ③ 水の保全、リサイクル、海水淡水化に関する国際規格を検討すること
- ④ 水のマネジメントシステム・アプローチでは、環境・社会・経済の分野を考慮すること
- ⑤ 新規に「漏水のためのガイドライン」の必要性を検討すること

①については、2012年に神戸において、日本規格協会が主催して、国際ワークショップが開催され、漏水対策、下水の再利用、汚泥処理などの国際規格の重要性が決議されている。②、③については、2013年2月のISO/TMB (技術管理評議会)において、「水の再利用」に関して、日本、中国、イスラエルで専門委員会設立を提案するよう勧告された。これを受けて、提案書が各国に回付され、投票の結果、2013年6月に「水の再利用」の専門委員会 (ISO/TC282)設置が決定した。また、汚泥の回収・リサイクル・処理・処分について、フランスが提案し、ISO/TC275として、2013年秋から活動が始まっている。

Table 1 水に関連する専門委員会

委員会	内容 (幹事国)
TC5	金属管及び管継手 (中国)
TC23/SC18	かんがい・排水装置とシステム (イスラエル)
TC30	管路における流量測定 (英国)
TC113	流量測定 [開水路] (インド)
TC138	流体輸送用プラスチック管、継手及びバルブ類 (日本)
TC147	水質 (ドイツ)
TC223	社会の危機管理 (スウェーデン)
TC224	飲料水及び下水サービスに関する活動—サービス品質基準及び業務指標 (フランス)
PC251	アセットマネジメント (英国)
PC253	かんがいのための下水処理水再利用 (イスラエル)
TC255	バイオガス (中国)
TC268	都市の持続的発展 [スマートコミュニティ] (フランス)
TC275	汚泥の回収、リサイクル、処理及び処分 (フランス)
TC282	水の再利用 (日本、中国)

注：略語説明 TC (Technical Committee：専門委員会)、PC (Project Committee：プロジェクト委員会)、SC (Subcommittee：分科委員会)

ISOにおいて、これまでに検討されている水に関する専門委員会をTable 1^[8]に示す。ISO/TC224「飲料水及び下水サービスに関する活動—サービス品質基準及び業務指標」は、2001年にフランスが提案した専門委員会で、2007年にはISO24510シリーズを発行している。また、ISO/PC251で検討されている上下水道を含むインフラのアセットマネジメントに関する国際規格ISO55000シリーズも2014年1月に発行された。こうした動きに対して、国内では、それぞれ審議団体が設立され活動しているが、日本が国際規格策定を主導的にコントロールすることはできていなかった。

MBR技術の国際標準化^[9]

我が国における膜技術と水再利用に関する標準化活動の経緯をFigure 7に示す。国内の膜関連業界では、MBR膜の国際シェアの下落兆候を懸念する声上がり、膜分離技術振興協会は、2009年度から3年間NEDO調査事業でMBRの標準化調査を行っている。2009年度では国内関係者にアンケート調査を行い、MBR標準化の必要性を明らかにした。2010年度には、海外調査を中心に行い、MBR技術の抱えている問題点を明らかにした。これらの結果を踏まえて、2011年度には、具体的な活動方針として、MBRの維持管理技術の規格化が、海外膜に対する国内膜の差別化とMBR市場の拡大に必須であることを明らかにした。この調査結果を受け、2012、2013年度に国土交通省は、MBR標準化のためには国内合意形成が必要であり、そのため、プラントエンジニアの団体である日

本下水道施設業協会と膜関連団体である膜分離技術振興協会に作業を、日本下水道事業団に事務局を委託した。ここでは、MBRの標準化の対象として、指標、要求事項の範囲を想定し、MBR膜における初期の膜性能評価方法とMBRシステムの性能評価方法を規格化する方向で調整されている。

一方、経済産業省の基準認証政策課では、水インフラ輸出の一つのツールとすべくMBRの国際標準化のプロジェクトを2013年度に公募した。膜分離技術振興協会と北海道大学が、MBRの運転維持管理方法の国際標準化を目指し共同受託した。国土交通省と経済産業省のプロジェクトの成果の出口としては、ISO/TC282の専門委員会を想定している。MBR技術については、この中で「膜技術の評価」等を新規提案し、膜分離技術振興協会を中心に、活動していく計画を立てている。

ISO/TC282「水の再利用」の進捗状況

2013年6月に設立したISO/TC282は、イスラエルが議長、日本、中国が幹事国となることが決定し、日本が主導的な立場で、「水の再利用」分野に関する国際規格策定を行える場ができたことになる。この国内審議団体は、国土交通省下水道部の流域管理官におくことが決まり、2014年1月23、24日と東京において第一回の専門委員会を開催した。

ISO/TC282の第一回の専門委員会では、10カ国が参加し、専門委員会の体制構築を目指し、討議が行われ、イスラエルがまとめるSC1(灌漑利用)の設置が承認、中国提案のSC2(都市利用)、日本提案のSC3(リスクとパフォーマンスの評価)の設立に向けた投票が行われることが決

議され、2014年3月には投票によりそれぞれのSCの設立が決定した。なお、第一回のISO/TC282の本会議において、イスラエルはワーキンググループとして、鉱山排水の再利用について提案し、設立が決定した。これらの場では、今後、再生水の用途の規格や再生水の質に関する評価方法の規格、再生水に関連する設備の性能評価方法の規格などが提案されていくことになる。また、2014年5月から、造水促進センターは京都大学と共同受託した経済産業省の「再生水製造システムに関する国際標準化・普及基盤構築」を推進している。この事業では、ISO/TC282への規格提案を目指し、膜処理技術や紫外線処理技術、オゾン処理技術に加えて、再生水システムの国際規格素案作りを行っており、ウォータープラザ北九州のMBR-RO設備を用いた再生水のリスク評価の実証データも取得する計画である。

水処理に関連した分析・評価技術向上への期待

“再利用技術の現状”章で紹介した技術は、すべて膜を用いた再生水製造技術である。膜技術は、膜ファウリング(膜の性能を低下させる汚れ事象)との戦いであり、何が汚れ成分で、どう洗浄すれば何が除去できるのか、できないのかを解析・評価する必要がある。最近では、膜のファウリング物質の解析に、三次元励起蛍光スペクトル(excitation emission matrices; EEM)分析、有機炭素検出型サイズ排除クロマトグラフ(liquid chromatogram-organic carbon detector; LC-OCD)法といった包括的な分析手法や2次元電気泳動法(two-dimensional polyacrylamide gel electrophoresis; 2D-PAGE)、Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization(MALDI)-Time of Flight(TOF)/Mass Chromatography(MS)法などを用いた検討がされている^[10]。MBR膜のファウリング機構や洗浄についてのレビューペーパー^[11]やRO膜のバイオフィアウリングのレビューペーパー^[12]がある。また、再生水の利用に際しては、利用する人の健康に対するリスクの評価や生態系へのリスク評価などが必要となり、病原性微生物やウイルス、微量化学物質に対する分析・評価技術の開発、特に簡易法の開発が重要となる。さらには、生物応答を利用した水質毒性の総体的な評価管理手法であるWET

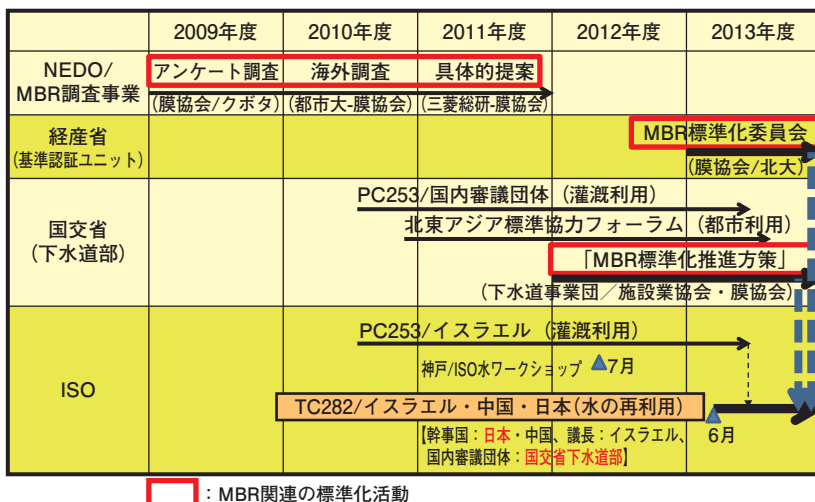


Figure 7 国内における水処理関連標準化の動き

(Whole Effluent Toxicity)手法との併用も今後の課題となる。再生水製造システムについては、我が国の戦略の一つに水インフラ輸出があり、他国のシステムとの差別化を図り、我が国企業が優位になる事業展開をするためには、モニタリング・制御の技術開発が必須である。例えば、“再利用技術の現状”章でも事例紹介をしたMBR-ROシステムでは、RO膜のファウリングを抑制・制御するためのMBR処理水の水質モニタリングが、システムの安定運転には欠かせないものであるが、現状では十分とはいえない。

おわりに

再生水の市場は、世界的な水不足を背景に今後も大きく拡大することが見込まれている。この市場に我が国の再生水製造技術の海外展開や関連企業が参入するひとつのツールとして、国際標準化を捉えることができると考える。ISO/TC282では、2014年の秋にはWGが発足し、具体的な活動が開始される予定である。今後、我が国企業は、できあがったISO規格を実行するのではなく、企業自らがISO規格を企画・立案していくことが重要で、策定した国際規格を事業展開のツールとして、活用を図っていくべきである。また、水処理プラントは、水質モニタリング・制御とのセットで最適な機能を発揮することができる。そのためには、プラントエンジニア企業と分析・計測機器企業との連携は重要であり、国プロなどを上手に活用しながら開発していくことが必要と考える。

参考文献

- [1] 藤江幸一編著、よくわかる水リサイクル技術、オーム社(2012)
- [2] GWI社、Municipal Water Reuse Markets 2010(2010)
- [3] 大熊那夫紀、水環境学会誌、**32(10)**、23(2009)
- [4] N. Ohkuma, T. Shinoda, *Hitachi Review*, **58(6)**、16(2009)
- [5] 大熊那夫紀他5名、日立評論、**93(9)**、18(2011)
- [6] 大熊那夫紀、用水と廃水、**52(7)**、57(2010)
- [7] 滝沢智監修、“水ビジネスを制するための標準化戦略”、日本規格協会(2012)
- [8] 館 他2名、日立評論、**95(8)**、516(2013)
- [9] 造水促進センター編、“造水技術ハンドブック—追補版—”、造水促進センター(2014)
- [10] K. Kimura, et al., *Water Research*, **46(17)**、5725(2012)
- [11] Zhiwei Wang, et al., *J. of Membrane Science*, **468**、276(2014)
- [12] A. Al-Juboori Raed, Talal Yusaf, *Desalination*, **302**、1(2012)

Feature Article

アプリケーション

大気環境におけるPM2.5計測技術とこれからの展開

PM2.5 Measuring Technique and Future Development in Air Quality

水野 裕介

Yusuke MIZUNO

近年、アジア諸国では、経済発展に伴う様々な環境汚染に直面している。近年注目されているPM2.5などの大気汚染問題は、国境を越えた広域的な問題であることから、アジア諸国の共通課題として認識されており、政府間で協力体制の強化が図られています。本稿ではこれら問題を解決するため、新たに開発した大気汚染監視用微小粒子状物質濃度測定装置(APDA-375A)の特徴を紹介し、またHORIBAの測定技術の応用としたアプリケーションの紹介を行う。

Recently, the Asian countries face environmental pollution with economic growth. Especially air pollution such as PM2.5 is recognized as transnational common issues and Asian countries are dealing with the air pollution problem through intergovernmental cooperation. We describe the features of APDA-375A and the possibility of combined Analyzer as key to the PM2.5 air pollution.

はじめに

“公害”という言葉が使われなくなった昨今、大気中の一酸化炭素(CO)、二酸化硫黄(SO₂)などに代表される大気汚染物質の大気中濃度は確かに減少している一方で、光化学オキシダント濃度は、少しではあるが増加の傾向にある。また、2009年に環境基準が設定された微小粒子状物質(以後はPM2.5と表記)に関しては、環境監視網が整備されつつあるが、平成24年度において環境基準達成率^[1]が、一般環境大気測定局では43.3%、自動車排出ガス測定局では33.3%と、その効果的な対策が求められている。持続的に成長可能な循環型社会を構築していく上

で大気環境問題は、日本のみならず地球規模で解決しなければならない大きな課題の一つである。大気測定においてはごみ焼却、電力発電などの固定発生源からの排出ガスの測定とは異なり、測定対象物質の濃度は大気拡散され一般的に低い。そのため大気成分の測定には高感度で安定した測定が要求される。本稿では長年にわたり培ってきたHORIBAグループの計測技術を元に、新たに開発した大気汚染監視用微小粒子状物質濃度測定装置(APDA-375A)の特徴を紹介し、またHORIBAグループの測定技術の応用としたアプリケーションの紹介を行う。

Table 1 大気中の粒子

	説明
ばいじん	燃料その他の物の燃焼又は熱源として電気の使用に伴い発生する物質(すす)。大気汚染防止法では、ばい煙の1つとして指定されている。
粉じん	物の破砕や堆積等により発生し、または飛散する物質
粒子状物質	大気汚染防止法では、自動車排出ガスの項目として指定されている物質
2次生成粒子	ガス状物質が太陽光などにより大気中で光化学反応により粒子化した粒子状物質
降下ばいじん	重力や雨などによって降下するばいじん、粉じんなどをいう
浮遊粒子状物質	大気中に浮遊する粒子状物質であって、粒径が10 μmより大きい粒子を除去した後に採取される粒子
微小粒子状物質	大気中に浮遊する粒子状物質であって、粒径が2.5 μmの粒子を50%の割合で分離できる分粒装置を用いて、より粒径の大きい粒子を除去した後に採取される粒子

Table 2 環境基準

環境基準	1時間値	1日平均値	年平均値
SPM	0.20 mg/m ³	0.10 mg/m ³	—
PM2.5	—	35 µg/m ³	15 µg/m ³

大気中の粒子とは

大気中には様々な粒子が存在する。日本では、大気汚染防止法や環境基準などによってその対象を定義しており、その一覧表をTable 1に示す。

日本では、環境基準として、大気中に浮遊する粒子のうちその直径が10 µm以下の粒子を浮遊粒子状物質(Suspended Particulate Matter: SPM(以後はSPMと表記))を1973年に設定された。その発生源は、自然由来であれば、海水などから発生する海塩粒子や風などによって舞い上がった黄砂に代表される土壌粒子である。人為由来であれば、工場や自動車などから排出される煤などがその代表例である。自動車においては、燃焼噴射方式の改善や開発、DPF(ディーゼル微粒子フィルター)の開発など、工場においては、燃焼温度の最適化や電気集じん装置の設置などの様々な対策により、平成24年度には環境基準達成率が一般環境大気測定局・自動車排出ガス測定局ともに99.7%と改善されてきている。その一方で、特に粒径が2.5 µm以下の微小粒子状物質(以後はPM2.5と表記)は、より肺の奥まで入り込み循環器系や呼吸器系への影響があることから、2009年に環境基準として設定され、浮遊粒子状物質と同様に常時監視が行われている。以下に粒子状物質の環境基準値をTable 2に示す。

PM2.5連続測定の必要性

環境基準でのPM2.5の測定値は、年間の日平均値(有効測定日*)の測定値の低い方から98%に相当する日平均値が、35 µg/m³以下であり、かつ年平均値が15 µg/m³以下となっている。その測定方法として、1)ろ過捕集による質量濃度測定方法、2)ろ過捕集方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られると認められる自動測定機とされている。しかし、環境基準による長期的評価を行うためには、年間測定時間が6000時間以上であることが必要であり、日数にすると250日以上有効測定日となる。1)で挙げられているろ過捕集法(標準測定法)とは、JIS Z 8851 大気中のPM2.5測定用サンプラーに記載さ

れている条件を満たした装置を使用する。その原理は、一定流量で大気中の粒子状物質を吸引し、分粒装置を用いて2.5 µm以下の粒子のみをフィルターに捕集を行う。捕集したフィルターは、恒温恒湿(21.5±1.5℃, 35±5%)の条件で調湿を行った後、天秤で捕集前と捕集後の質量を求めて、捕集期間中の試料吸引量から質量濃度を算出する。平成21年中央環境審議会 大気環境部会 微小粒子状物質測定専門委員会報告では、常時監視における捕集時刻は、0時~24時とされているが、自動測定機との等価性を評価する試験や研究などで行う際はこの限りではなく、環境省で実施されている自動測定機との等価性評価試験においては、昼12時~翌11時までの23時間の平均値で評価されている。このように、測定の手間を考えると、現実的にはPM2.5の測定には自動測定機による連続測定が不可欠となってくる。

*1: 有効測定日: 1日の測定時間が20時間以上であった日

自動測定機が満たすべき基本的条件

先に説明したように自動測定機は、ろ過捕集方法による測定結果と等価でなければならない。その自動測定機として必要とされる条件としては、以下が主に挙げられている。

- 1)標準測定法(ろ過捕集法)と並行測定試験において良好な直線的関係を有すること、及び両者の測定値の差が一定の範囲にあること。
- 2)分粒装置の特性は50%カットオフ径が2.5 µmであること。その性能としては、JIS Z 8851で規定されているように50%分粒径が2.5±0.2 µm、80%分粒径に対する20%分粒径の比で規定する傾きが1.5以下を満たすこと。分粒装置を有しないものは、同等の性能を有すること。
- 3)測定濃度範囲は日平均値として2~200 µg/m³が測定可能であること。
- 4)分粒器から粒子捕集部までの距離が1.5 m以下、試料大気導入口の高さは地上から3~10 m以内。
- 5)相対湿度の変化による質量濃度変化を抑制する機能を有することが望ましい。

特に相対湿度に対する質量濃度への影響は、PM2.5を構成している主要成分が、ガス状物質が光化学反応によって粒子化した2次粒子と呼ばれる粒子状物質であるとされており、硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムなどの



Figure 1 APDA-375A

潮解性を有する粒子も多く含まれている。ろ過捕集法ではフィルターを調湿するために、その影響を受けにくいものに対して、自動測定機は、調湿を行っていない。加えてSPMに比べて質量濃度が低いことから、潮解性を有する二次粒子の影響は大きく、夏季などの多湿条件下においては、相対湿度変化の影響を顕著に受ける。そのため、相対湿度の影響を低減させるために除湿装置が必要となってくる。

微小粒子状物質濃度測定装置の開発

PM2.5は、湿度影響を受けるなどその誤差要因が多いため、環境省では新潟(非都市部)と川崎(都市部)で夏季と冬季で等価性評価試験*2を実施している。当社では第1回等価性評価試験において、APDA-375A (Figure 1)が、環境省より等価性を有すると評価されて、現在、環境大気常時監視装置として自治体で使用されている。等価性評価結果の詳細については、環境省のホームページ「微小粒子状物質(PM2.5)自動測定機の等価性評価について」を参照いただきたい。APDA-375Aの特徴を紹介する。

*2: 等価性評価試験: ろ過捕集による質量濃度測定法と評価対象となる自動測定機が等価性を有するかを評価する屋外試験

測定原理

大気中の浮遊粒子状物質は大気試料導入口から導入さ

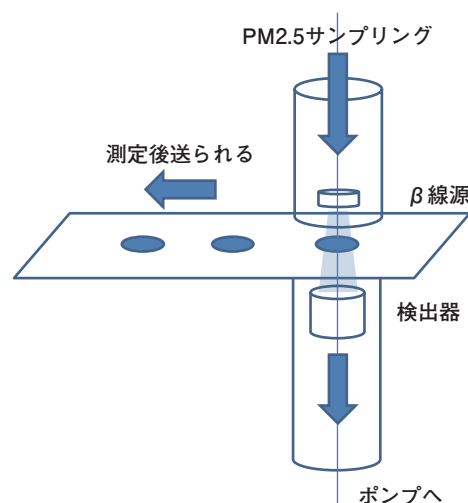


Figure 2 測定原理

れ、分粒装置によって粒径が2.5 μm 以下の粒子のみをふるい分けをして捕集用フィルターに捕集される。そのフィルターに放射線の一種の β 線を照射すると、捕集された粒子量に比例して β 線が吸収される(Figure 2)。この吸収量から質量が計算され、吸引した空気量によって質量濃度が求められる。

β 線吸収法において精度よく低濃度測定を行うためには、原理的な β 線の減衰崩壊による確立誤差、フィルター材質の厚みやばらつきによる β 線透過量のばらつき、相対湿度変化による水分影響などの問題を解決する必要がある、それを解決する方法として、1) β 線の強度を上げる、2)捕集するフィルターを薄くしてフィルター自身の吸収量を減らすことで β 線の透過量を増やす、3)除湿装置などによる水分影響を最小限に抑えるなどがある。1)の場合、10 MBq以下であれば、「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律」に規定された放射性同位元素には当たらず強度を上げることはできるものの、安全性などを考慮するとより線源強度の低いものがよいことは確かである。2)の場合、距離は縮められるものの浮遊粒子状物質濃度測定装置(APDA-370)と同じ構造を踏襲することによりコスト低減がはかれる。以上から、捕集するフィルターと除湿装置の開発を行った。

PM2.5捕集フィルター(TFH-01)の開発

一般的に使用されているフィルターの材質としては、ガラス繊維フィルターやPTFEフィルターがあるが、ガラス繊維フィルターの場合、物理的強度は強いが密度が大きく、また、材質として吸湿する特性があり、フィルター自身が水分を吸収してしまうことで、 β 線が吸収されてしまう。



Figure 3 TFHフィルター

そのため、測定値に大きな誤差が生まれてしまう。一方、PTFEフィルターの場合は、ガラスフィルターと比較すると水分影響は少ないが、帯電性があり秤量時の取り扱いに注意が必要となる。加えてガラス繊維フィルターと比較して強度が弱い場合、フィルター自体が撓んでしまい測定誤差となり、撓まないように支えを設けるとβ線の透過量が減ってしまう問題がある。そこで、PTFEの特性である低吸湿性とガラス繊維の強度の両方を持ち合わせたPTFEと不織布の二層構造にすることで強度と湿度への影響を最小限にすることを可能とするフィルター (Figure 3)を開発した。さらにフィルターの厚みを薄くしたことによって、従来のガラス繊維フィルターと比較して、検出下限を約2倍に下げることができた。以下に粒子を含まない空気による指示確認(空試験)結果(Figure 4)を示す。

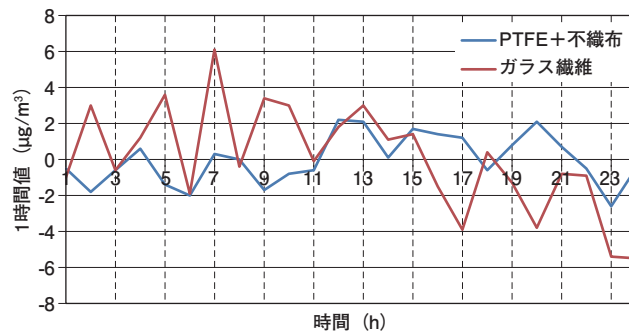


Figure 4 粒子を含まない空気に対する指示値(空試験)

除湿装置の開発

以下に代表的なPM2.5の構成成分(Figure 5)を示す。

PM2.5の多くは、有機2次生成粒子(大気中のVOC(揮発性有機化合物: volatile organic carbon)が一部光化学反応によって蒸気圧の低い物質へと凝縮することで粒子化した粒子)や発生源より排出された二酸化硫黄(SO₂)や一酸化窒素(NO)が、光化学反応や大気中の水蒸気を吸収して、硫酸や硝酸のガス状として存在するが、大気中のアンモニア(NH₃)と反応して粒子化した無機二次生成粒子がある。その中でも硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムは潮解性があり、相対湿度によって水分を吸収するために測定値に影響を与える。そのため、APDA-375Aでは、試料大気を加熱するためのヒーターを開発し、相対湿度変化に対する測定値への影響の低減をはかっている。

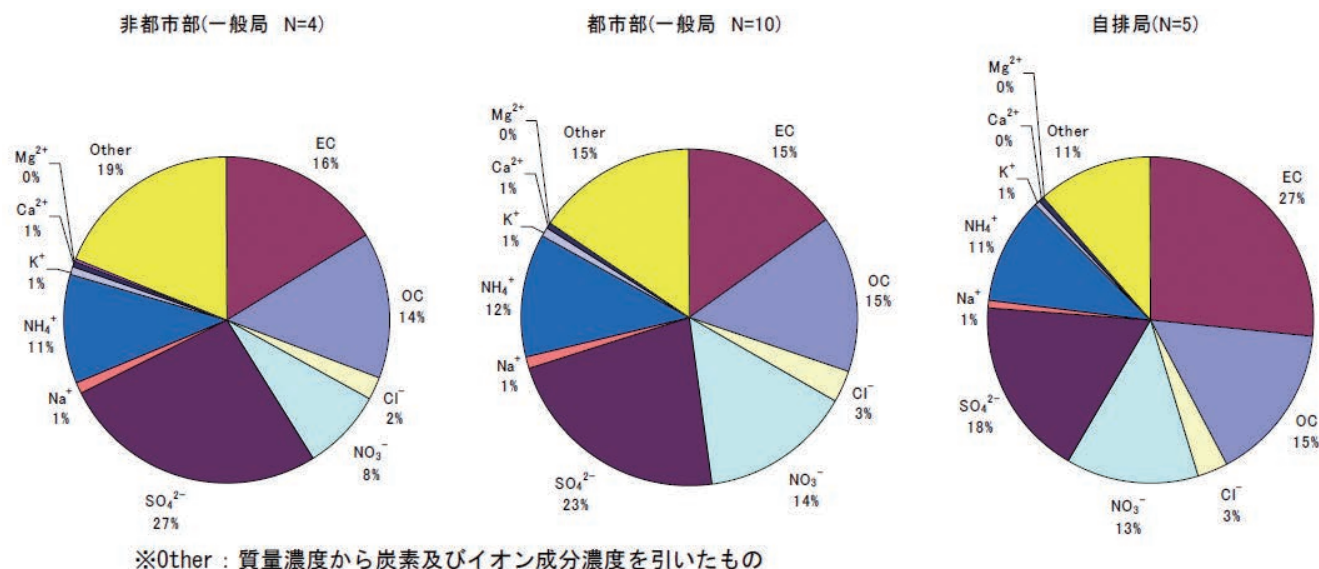


Figure 5 PM2.5成分構成 出典 平成19年微小粒子状物質暴露影響調査報告書

PM2.5対策の現状と課題

2009年度にPM2.5環境基準が設定されてから、平成25年度末において、質量濃度の常時監視は合計859局となっており、平成24年度において環境基準達成率が、一般環境大気測定局では43.3%、自動車排出ガス測定局では33.3%と低い達成率となっており、その効果的な対策が求められている。近年では、SPMやPM2.5の発生源である一次粒子(ばいじん・粉じん・粒子状物質(自動車排出ガスなど))については、現在大幅な低減がされその効果が確認されているが、PM2.5に多く含まれているガス状で放出されたものが粒子化してできる2次粒子に対する挙動などに関する知見が十分ではない。そのため、環境省では改正された事務処理基準において、質量濃度に加えてPM2.5の成分分析を行うこととされており、発生源対策や発生メカニズムの解明、さらに継続的な実施による経年推移や対策効果の確認が可能になるとされている。しかし、微小粒子状物質(PM2.5)の成分分析ガイドライン(平成23年7月)においては、試料捕集地点(数)、測定回数(春夏秋冬の四季節で各季節は2週間程度)も限定されており、捕集した粒子の分析作業には、専門知識や経験が必要となり、結果として時間と費用が多かかってしまう課題がある。そのため、トレンドの把握は可能であるが、発生源対策や発生メカニズムの解明などは非常に困難となっているのが現状である。

HORIBAのPM2.5対策に対する取り組み

成分分析にも対応するフィルター

PM2.5対策を行う上で成分分析が重要であることは説明した。そのため、PM2.5の低濃度測定への対応に加えて、

Table 3 フィルター含有水溶性成分

イオン	平均±σ	イオン	平均±σ
F ⁻	ND	Na ⁺	23.6±13.8
Cl ⁻	15.0±5.2	NH4 ⁺	ND
NO ₂ ⁻	45.6±34.0	K ⁺	ND
Br ⁻	ND	Mg ²⁺	4.0±0.6
NO ₃ ⁻	23.6±13.8	Ca ²⁺	36.9±2.9
PO ₄ ³⁻	ND		
SO ₄ ²⁻	5.7±0.57		

単位: ng/cm²

ND: 不検出, イタリック表記は検出下限値以上, 定量下限以下。平均・標準は5回繰返し結果

今後のPM2.5対策や健康影響の研究において重要となる成分分析に対応できるフィルターの実現が重要であった。従来使用されているガラス繊維フィルターでは、多くの不純物が含まれており、捕集した粒子の成分分析を行うことは困難だったが、開発を行ったフィルターは不純物の少ない材料を使用することにより成分分析を可能とした。このフィルターはAPDA-375Aでも使用しており、これにより、質量濃度測定のみならず成分分析も可能なサンプラーとしても使用することができる^{*3}。フィルター自体の成分分析結果(**Table 3**)を示す。水溶性成分の分析では、15 mLのポリプロピレン製チューブに入れ、超音波装置を用いて10 mLの超純水(比抵抗: 18.2 MΩ・cm)に抽出した。イオンクロマトグラフィー分析の際には、抽出液をニトロセルロース製メンブレンフィルタ(DISMIC-25CS 0.45 μm ADVANTEC)でろ過した。陽・陰イオン測定はMetrohm IC 850を用いた。

無機元素成分の分析では、フィルター試料を15 mLのポリプロピレン製容器に入れ、これに1%硝酸溶液10 mLを加えて、超音波装置を用いての照射、ヒートブロックによる加熱をして、フィルター試料から無機元素成分の分解・

Table 4 フィルター含有無機元素成分

	平均±σ		平均±σ		平均±σ		平均±σ
Li	<	Ti	<	Ge	<	Sn	0.19±0.02
B	<	V	<	As	<	Sb	<
Na	13.84±9.23	Cr	<	Se	<	Cs	<
Mg	13.26±1.61	Mn	0.02±0.01	Rb	0.01±0.00	Ba	<
Al	8.07±1.85	Fe	1.27±0.63	Sr	<	La	<
Si	18.45±4.27	Co	0.01±0.01	Y	<	Ce	<
P	ND	Ni	<	Zr	<	W	<
K	<	Cu	<	Mo	<	Pb	<
Ca	20.18±2.36	Zn	<	Ag	<		
Sc	ND	Ga	<	Cd	<		

ND: 不検出, <: 検出下限以下, イタリック表記は検出下限値以上, 定量下限以下。平均・標準は5回繰返し結果

単位: ng/cm²



Figure 6 PM2.5自動成分分析装置

抽出を行った。フィルター試料から無機元素成分の分解・抽出をした液を、ICP-MSに直接注入して元素成分を分析した。元素成分分析に用いたICP-MSはAgilent Technologies 7700xである。

*3: APDA-375Aによる捕集方法は、環境省「大気中の微小粒子状物質」PM2.5成分測定マニュアル」に記載されている成分測定用微小粒子状物質捕集法にそったものではない。

X線分析技術との組み合わせによる PM2.5自動成分分析装置の可能性

PM2.5中の無機元素が測定できる蛍光X線分析装置(MESA-50)をAPDA-375Aに組み込むことで、PM2.5の質量濃度と無機元素を1台で測定できる装置(Figure 6)も検討している。これにより、質量濃度への寄与は少ないものの、無機元素は発生源の指標成分として非常に重要であり、二酸化硫黄や窒素酸化物と同じ1時間値(Figure 7)として測定可能となることで、CMB法(Chemical Mass Balance法)やPMF法(Positive Matrix Factorization法)といった発生源解析の一翼を担うことが期待される。

おわりに

現在、PM2.5などの大気汚染問題は、国境を越えた広域

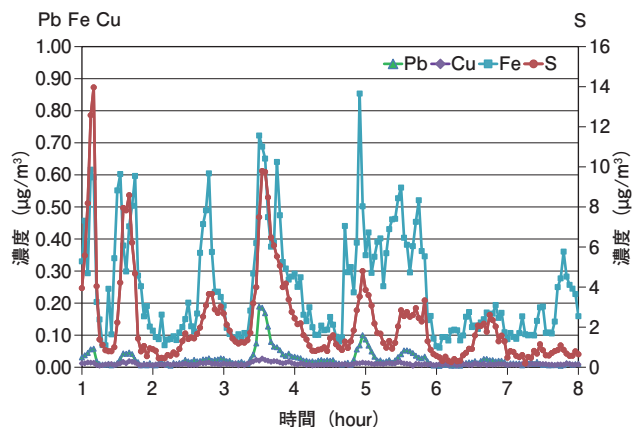


Figure 7 1時間測定結果(例)

的な問題であることから、アジア諸国の共通課題として認識されている。PM2.5の効果的な対策を行うためには、質量濃度だけでなく、その詳細な解析が重要になってきている。当社は、自動車・環境・科学・半導体・医用と様々な分野向けの分析計測機器を開発しており、それら分析技術をうまく組み合わせることにより、その問題解決のきっかけを提供することで、地球環境の保全及び産業の発展に携わっていく所存である。

参考文献

- [1] 平成26年度「環境白書」



水野 裕介

Yusuke MIZUNO

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

PG-300の特徴とアプリケーションについて

Feature & Application of Portable Gas Analyzer PG-300 Series

土井 雄介

Yusuke DOI

場所を選ばず、研究室で測るような高精度な測定を実現したポータブルガス分析計PG-300は、2011年に販売を開始して以降、現場でしか測れない、しかし研究室のような精度と測りやすさが欲しいといったユーザーのご要求に応えることができ、日本国内外にて着実に販売台数を伸ばしている。従来のポータブルガス分析計の用途であった、煙道排ガス測定や、燃焼器具の排ガス測定のみならず、PG-300は燃料電池の排気ガス測定等、新技術の研究開発用途など、様々な用途への広がりを見せている。本稿では、PG-300の開発の経緯、特徴的な機能、機器構成、アプリケーション例について述べる。

Transportable gas analyzer PG-300 has realized the requests of many customers and made it possible to conduct measurement in the field conditions with laboratory precise high spec measurement accuracy. Due to high measurement accuracy and portability PG-300 continues to increase its sales not only in Japan, but also all over the world. The conventional portable analyzer was applied only for measurement of stack gas and exhaust gas from combustion appliances. However PG-300 shows wide variety of new applications. It can be applied not only of stack gas measurements, but also for analysis of fuel cell exhaust gas, measurements in development of new technologies and many others. In this thesis will be introduced details of PG-300 development, its features and peculiar functions, construction and examples of application.

はじめに

HORIBAグループのガス分析計と大気汚染は深い関わりを持っている。1950年代に日本各地でぜんそくや気管支炎被害報告が相次ぎ、1968年に大気汚染防止法が制定された。1974年には大気総量規制が開始され、煙道排ガスの連続測定の義務が発生した。測定対象としては排ガス中のNO_x(窒素酸化物)やSO₂(二酸化硫黄)が測定対象となり、HORIBAグループのENDAシリーズが煙道排ガスの連続測定装置として排ガス監視を担う装置となった。本稿で述べるポータブルガス分析計としては、1995年にPG-200シリーズが発売された。PG-200シリーズは1台で排ガス測定に必要なNO_x, SO₂, CO(一酸化炭素),

CO₂(二酸化炭素), O₂(酸素)の5成分が測定可能かつ、日本の計量法検定が取得できる持ち運び可能な装置として評価され、煙道排ガスの計量証明用のガス分析計として分析業者や、燃焼器具の排ガス測定用途などで使用されている。PG-300はPG-200の後継機種として2011年に販売を開始した。(Figure 1)その開発にあたり、多くの販売台数を継続したPG-200の後継機種としてふさわしい装置となるよう、営業情報の集約、顧客との意見交換を実施し、多くのアプリケーション向けに「機能性、可搬性、操作性」の3つのキーワードを挙げて開発を行った。



Figure 1 Outlook of PG-200 and PG-300 Series

PG-300の特徴

機能性、可搬性、操作性の3つの特徴を持つ装置のそれぞれの特徴について詳細記述する。

機能性

PG-300の1つ目の特徴としては高い機能性が挙げられる。PG-200からの大きな特徴であった1台でNO_x、SO₂、CO、CO₂、O₂の5成分が測定可能で、計量法検定が取得できる機能はPG-300でも同様に踏襲された。ENDAシリーズなどの連続測定機と同様の光学式分析原理を採用し（Figure 2）、計量証明や研究用途、連続測定機のバックアップ機として使用するにあたり、連続測定機と遜色のない測定精度を有するポータブル分析計となった。

酸素計の原理としてPG-200はジルコニア式とガルバニ電池式の2つから選択できたが、ジルコニア式酸素計は安定性やコストメリットに優れ、計量法の検定が取得可能

～クロスモデレーション方式非分散赤外線吸収法～

- 測定セルに比較ガスとサンプルガスを交互に流入
- 小型；感度向上による測定セルの小型化
- ゼロドリフトフリー；短周期ゼロ校正

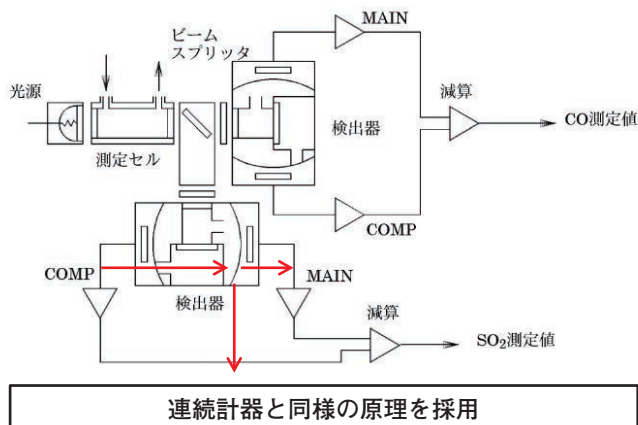


Figure 2 Non Dispersive Infrared absorption method

Table 1 Comparison of Measurement Principles for Oxygen Analyzer

	磁気ダンベル式	ジルコニア式	ガルバニ電池式
共存ガス影響	○	△ (高濃度HC, CO, H ₂ 等)	△ (H ₂ S等)
検定	○	○	×
寿命	○	○	× (1年)
初期費用	高	中	低

*PG-300仕様内における比較

な測定原理である一方、共存ガスにより指示影響を受ける課題があり、ガルバニ電池式は、共存ガスの影響を受けにくく、センサー自体は比較的安価であるが、検定の取得ができず定期的にセンサーの交換が必要な原理であった。酸素計として広いサンプル条件をカバーするためにPG-300では磁気ダンベル式酸素計を新たに採用し、共存ガスの影響が少なく、安定性の高い酸素測定が可能となった。酸素測定においては、磁気ダンベル式、ジルコニア式、ガルバニ電池式の3つの原理から選択できるようになり、アプリケーションに応じた幅広い選択が可能となった。（Table 1）にそれぞれの酸素測定原理の特徴を示す。

PG-300では新たにCH₄（メタン）の測定が選択可能となった。CH₄は昨今注目を集めているガス種である。バイオガス、燃料電池の研究や現場確認のために測定が必要な項目であり、新たな市場に向けてのアプローチを可能にした。主にバイオマス測定で必要となる、CH₄ 0-50/100 vol%計と、燃料電池のガス測定で必要になる、CH₄ 0-200 ppm/5000 ppm計の2つの測定レンジの装置をラインアップしている。酸素計の測定原理の追加や、CH₄の測定成分の追加により、バイオガス発電や燃料電池を始めとする様々な先進的なアプリケーションで活用できる高い機能を有した装置となった。

可搬性

PG-300はポータブルガス分析計であるため、優れた可搬性を有する必要があった。装置を使用されるイメージを明確にするために、開発担当、外観デザイナーが実際に装置を活用している顧客にヒアリングを行い、結果より可搬性を生かすデザインを考案した。デザイナーが装置のデザイン画を何種類も作成し、こだわりを形に変えるため営業、開発者、デザイナーが意見をぶつけ合った。PG-300は主に屋外や製造現場で使用される工業計器であったため、こういった装置にはデザインは関係ないのではという意見も出たが、堅牢、軽量で使い勝手が求められる工業計器だからこそ、洗練されたデザインが求められる

・堅牢と軽量の両立 Tough & Light

- 15 kg (5成分計), 20%の計量化 (従来機比)



Figure 3 Design for PG-300 Series

という意思のもとPG-300のデザインを決定した。堅牢と軽量の両立として、5成分計で約15 kgと従来機比20%の軽量化を実現した。また、装置側面に樹脂ガードを設け装置への衝撃を和らげる効果と、樹脂ガードと本体の間で必ず通気穴を確保できる構造とし、測定スペースを気にせず可以使用できる構造とした。可搬時に重要となる装置の取手もグリップ性のある取手を新規開発し、持ち運び時の負担を減らすことができた(Figure 3)。

一体化を満たす機能として、装置の表示部分にカラートレンドグラフを表示できる機能を有し、別途現場に持ち込んでいたデータロガーの持ち込みが不要となった。装置の測定データをSDカードに記録することも可能となり、ノートパソコンを現場に持ち込みパソコンへ測定データの記録を行っていたお客様については、パソコンの持ち込みも不要となり、PG-300の1台でガスの測定から測定データの収集までが完結して可能となった。SDカードへのデータの取り込み可能数は30,000データと現場で採取するには十分なデータを保存することが可能である。様々なこだわりをもったPG-300のデザインは国内外で評価され、日本では、2011年グッドデザイン賞、第42回 日刊工業新聞 機械工業デザイン賞 審査員特別賞を受賞、海外ではドイツのiF Product Design Award 2014、German Design Award 2015特別賞を受賞した。

操作性

高い機能性と、優れた可搬性を有するPG-300は、より見やすく、より使いやすくするために、操作性にもこだわった操作とした。まず、PG-300にはカラータッチパネルを採用し、直感的な捜査と、見やすい画面となった。画面にはガイド機能を設け手元に取扱説明書が無くても装置の操作方法を簡単に調べることができるようになった。カラー

画面キャプチャ機能によりSDカードへ画面の保存が可能

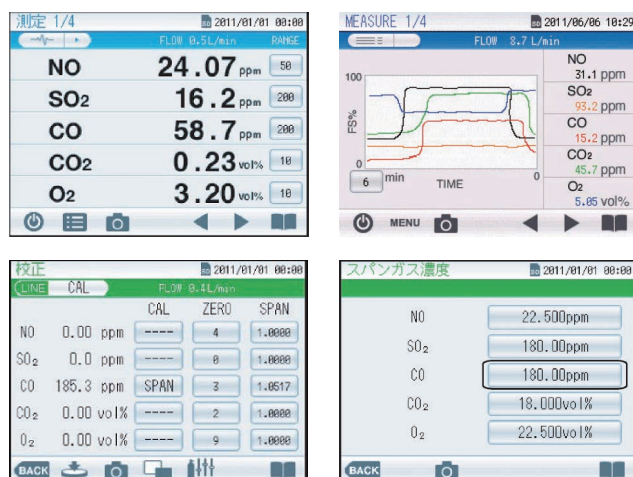


Figure 4 The Functions of Screen Shot

トレンドグラフも表示ができるようになり、お客様の現場で濃度変化を可視化したいというニーズにお応えできた。SDカードへのデータ保存も可能になり、測定データをCSV形式で保存できるようになった。このデータを使用することにより報告書の作成が容易になり、現場へのパソコンの持ち込みが不要となった。SDカードに(Figure 4)のような画面キャプチャ機能で画像データとして測定画面を保存できるようになり、現場で簡単にメモをデータとしてSDカードに保存できるようになった。

さらに操作性を高める機能として暖機時間の短縮を行った。PG-200の暖機時間には60分を必要としていたが、PG-300では暖機時間を半分の30分に短縮し、現場で装置が使用可能になるまでの待ち時間を短縮した。また起動タイマーを有し、設定時刻に装置の起動が可能となり測定までの待ち時間がなく使用頂くことも可能になった。このようにカラータッチパネルの採用や、SDカードへのデータ保存、暖機時間の短縮により操作性のよい装置が誕生した。また、連続測定装置のバックアップ機として使用する際に、連続データの保存のために使用されているアナログ出力値の設定がお客様によって異なるため、PG-300では使用されるアナログ出力を任意で選択できるようなカスタマイズ性を高めた。この事により、どのお客様でもバックアップ機として満足してご使用頂ける装置となった。

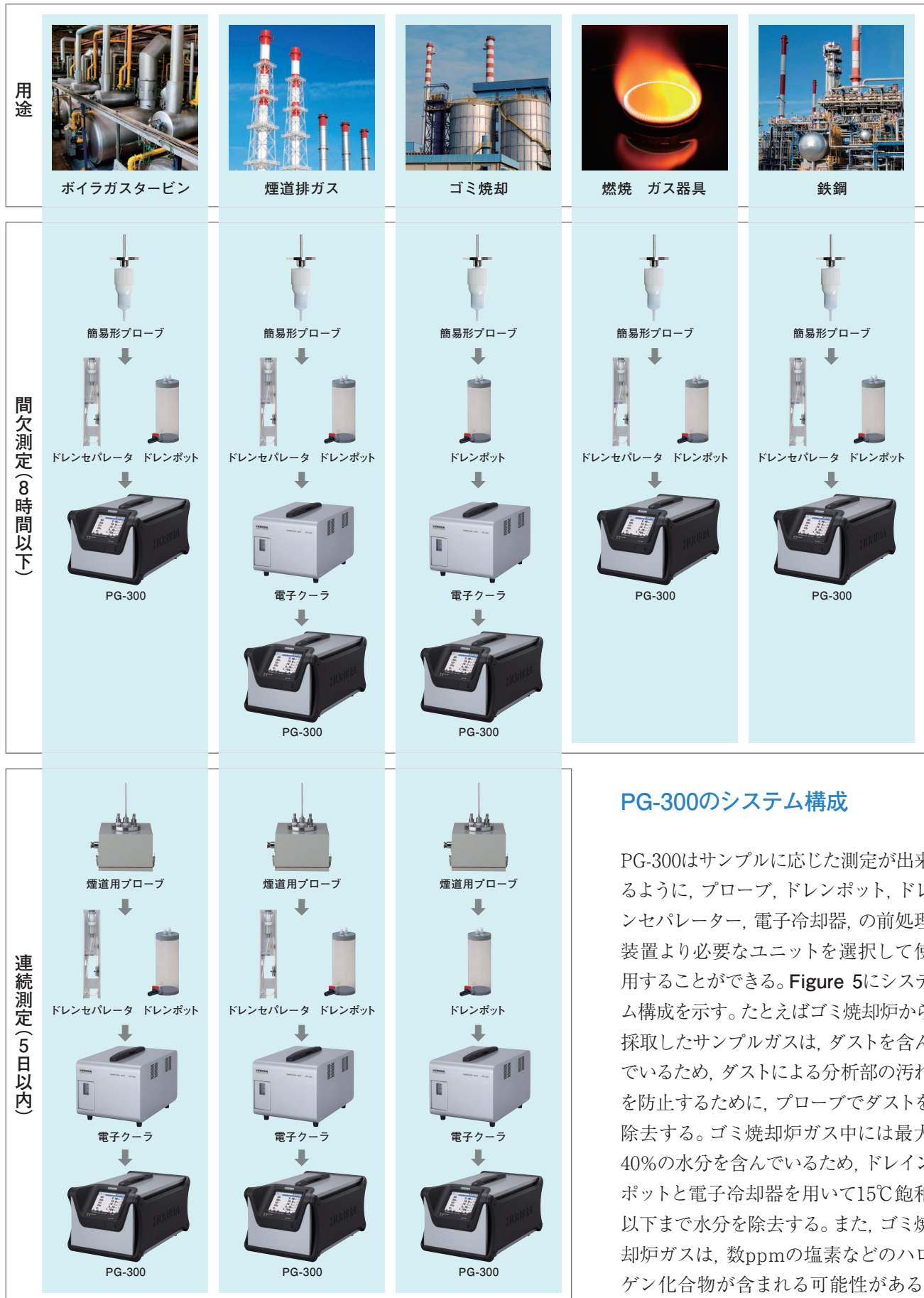


Figure 5 Sampling Unit

PG-300のシステム構成

PG-300はサンプルに応じた測定が出来るように、プローブ、ドレンポット、ドレンセパレーター、電子冷却器、の前処理装置より必要なユニットを選択して使用することができる。Figure 5にシステム構成を示す。たとえばゴミ焼却炉から採取したサンプルガスは、ダストを含んでいるため、ダストによる分析部の汚れを防止するために、プローブでダストを除去する。ゴミ焼却炉ガス中には最大40%の水分を含んでいるため、ドレンポットと電子冷却器を用いて15℃飽和以下まで水分を除去する。また、ゴミ焼却炉ガスは、数ppmの塩素などのハロゲン化合物が含まれる可能性がある。この塩素により分析計内部が腐食し装

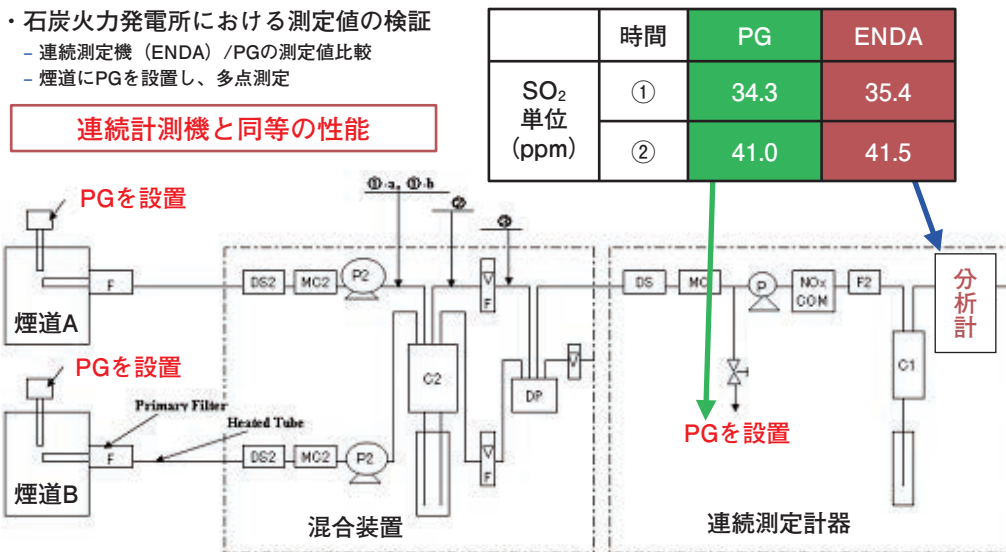


Figure 6 Result of measurements at the operating site

置の不具合となるのを防止するために電子冷却器には塩素スクラバーを内蔵した装置を使用する。ドレンポットと電子冷却器を直結して使用することにより除湿効果と、耐ガス性を高めている。このゴミ焼却炉ガス中のシステム構成のように様々なサンプルに最適な前処理装置を選択し使用することにより、安定した測定が可能となる。さらに、電子冷却器を使用することにより、最大5日間の連続使用が可能となり、ポータブルガス分析計にも関わらず、長期評価の研究用途や、連続測定機のバックアップ機として使用ができる。

実装試験結果

石炭火力発電所において、PG-300の実装試験を行った。連続測定機ENDA-5000が設置されている現場で、連続測定機とPG-300の測定値を比較し、測定値の検証を実施した。Figure 6に連続測定機のフローと測定点、測定結果を示す。水分の吸着などの影響がありPG-300の測定成分の中で最も測定が難しいSO₂でも、連続測定機とほぼ同じ指示を示す結果となり、実装試験からもPG-300が連続測定機と同等性能を有している事が実証できた。また、PG-300の機動性を生かし連続測定機では測定する事の難しい、サンプリング採取点付近での測定も可能であり、サンプル配管中のガスの吸着が少ない状態でのサンプル測定が可能になったり、様々なサンプリングポイントで測定を行う多点測定が可能になったりと、連続測定機をバックアップする使用方法が可能であることが実装試験により判明した。

アプリケーション例

アプリケーションの一部を紹介する。

家庭用燃料電池での測定

家庭用燃料電池の普及が目覚ましいが、家庭用燃料電池の品質管理に一躍買っている。家庭用燃料電池システムには燃料電池で発生した熱を利用するためにバーナが設置されているが、このバーナの評価のために、バーナ排ガスのNO_x, SO₂, CO, CO₂, O₂の測定が必要となる。この評価のためにはPG-300が最適であり簡単な操作で、バーナ排ガスの連続評価が可能となった。また、燃焼条件によりサンプルガス中にCOや炭化水素が含有することがあり、従来装置の酸素計の原理であったジルコニア式ではCOや炭化水素が影響し正常な測定ができなかった。磁気ダンベル式の酸素計により、共存ガスによる影響を受けることなく測定が可能となり、より精密な測定データを得ることができる。このように家庭用燃料電池での測定を始めとして燃料電池の開発や品質管理のためにPG-300が有効活用されている。

バイオマス発電での測定

生ゴミや、下水処理場から発生した汚泥を利用したバイオマス発電においてもポータブルガス分析計が活用されている。バイオマス発電システムでは(Figure 7)で示すように、原料となる生ゴミや汚泥からメタンを取り出しエネルギーとして利用するための発酵槽や、メタン濃縮器などの装置で処理を行う。発酵槽では約60%のCH₄が発

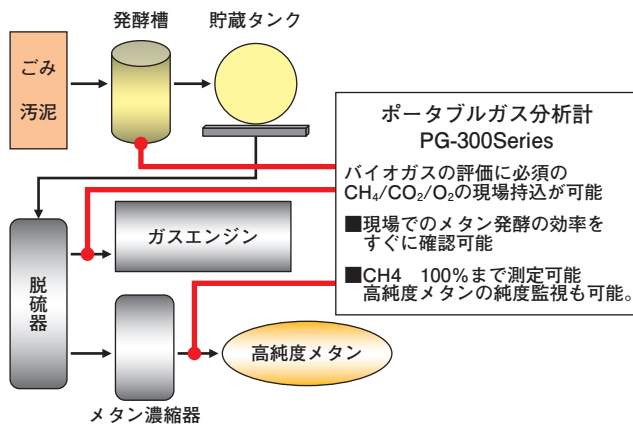


Figure 7 Application for Biomass

生し、メタン濃縮器後では、ほぼ100%のCH₄ガスとなる。CH₄計を搭載したPG-300を使用することで、それぞれのポイントにて理想通りの濃度が発生できているかをすぐに測定することができる。このようにバイオマス発電においても有効活用されている。

おわりに

特徴や、実際の使用例について述べた。PG-300は多成分同時測定可能なポータブルガス分析計として優れた性能と、ユーザーフレンドリーな機能を有した装置であると自負している。今後も幅広い分野で使用して頂き、新たな技術革新の一助となる事を期待している。



土井 雄介

Yusuke DOI

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

維持管理アプリケーション「H-1Link」とクラウド活用の展望

Establishment of the Application Business for Maintenances with a Cloud Net Work

神田 博史

Hiroshi KANDA

維持管理アプリケーション「H-1Link」は、従来になかった付加価値を顧客へ提案する水質計のアプリケーションである。水質計は使用方法や要求仕様も多種多様である一方、使用して頂くお客様は人材不足から継続的な技術的教育が出来なくなってきた。その問題解決のため「シンプルな水質計と無線接続によるPCアプリケーションの連係で維持管理作業の効率化」を目指し、現場作業の効率UPのための施策として、使用して頂くお客様から水質計の選んで頂けるようH-1Linkで提案した。また、H-1Linkを水質計のネットワークとして活用してクラウドサービスを使用することは、通信コストや設備導入の観点からも非常に有効である。本稿では、本稿では、H-1Linkとクラウド活用の展望について説明する。

The “H-1Link” that I proposed and designed changes water quality instrument business from unit sales to the total service. HORIBA supplied a product to each customer by each contract. The amount of sales is limited to a narrow band. It was necessary to make a new approach to a potential customer with a new solution about maintenance and system control. The paper describes my presentation of new wireless application with “H-1Link” and some major companies accepted our proposal to achieve a remote service with cloud networks.

はじめに

世界の水ビジネスは2025年には87兆円に達する予測がなされている^[1]。ただし、設備や運転・維持管理などが投資の中心で、1兆円と言われている機器ビジネスも膜ろ過用の膜などが大勢を占めており、水質計としての需要はあまり期待されていない。水質計は水ビジネスの爆発的需要の恩恵を受けておらず、特にこれから需要のある東南アジアではプラント建設などのビジネスが多く、水質計単体販売ではきっかけを掴むことも難しい。また、水道事業の運転、維持管理分野などは民営化が始まっており、世界の水道事業市場の大半はフランスの「水メジャー」と呼ばれる2社に占められている。ヴェオリア・エンバイロメントとスエズ・エンバイロメントというこの水

処理の巨人は、施設運営から維持管理、一般家庭からの使用料の徴収までも一貫して手掛けている。日本は上下水事業の運営、維持管理は公営、民間工場の維持管理は民間で行うため、海外で戦うための情報や経験が官民に分散しており、海外展開を難しくしている一因になっている。このように、海外での水質計販売は、システムや維持管理との繋がりを持った製品展開や販売戦略、拠点構築が必要である。

HORIBAグループの水質計にとっての喫緊の課題は、現状のように水質計単体販売でのみ展開されるビジネスモデルからの脱却である。本稿では、新しいビジネスモデルの基盤技術となる無線による維持管理効率化支援アプリケーションのH-1Linkの説明、H-1Linkを提案したこ

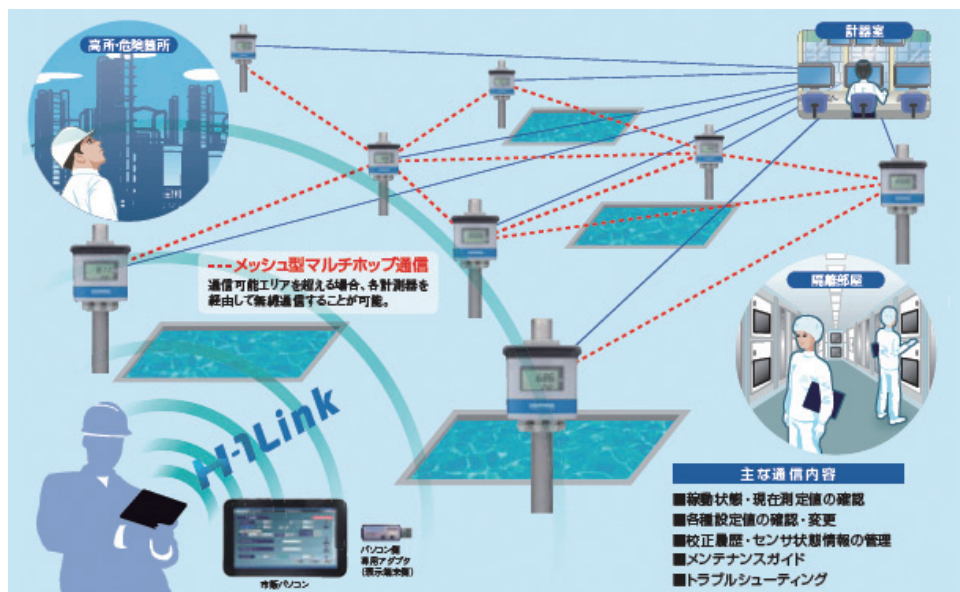


Figure 1 H-1Link conceptual diagram

とで生まれた大手プラントメーカーや維持管理業者、他業種との連携などから、芽生え始めた新しいビジネスモデル像“クラウドを活用した維持管理向けアプリケーション事業”と海外展開への可能性について説明する。

無線アプリケーション「H-1Link」とは

H-1Link(Figure 1)で実現を目指したことは、現場作業員の作業効率化、継続的な教育に対するサポートと技術の継承問題の解決である。H-1Linkは対応製品以外にも点検項目や他社製品の指示値を入力出来る機能を有し、簡単な手順に沿って維持管理作業を行うことが可能である。また立ち入り危険個所や高所などの計測値読み取り時の負担軽減も可能であり、直接電波が届かない現場でも別の水質計を中継し、一か所で複数の水質計の点検も可能である。作業員単位で留まっていた経験や知識をPCに集めることで、新任作業員の教育に利用することも

出来、校正中のセンサの挙動から校正の妥当性の判断(Figure 2)や校正結果の履歴などから寿命予測などに活用も可能である(Figure 3)。

H-1Linkを活用することで現場作業員の効率化と継続的教育のサポート、技術継承問題の解決を目指した

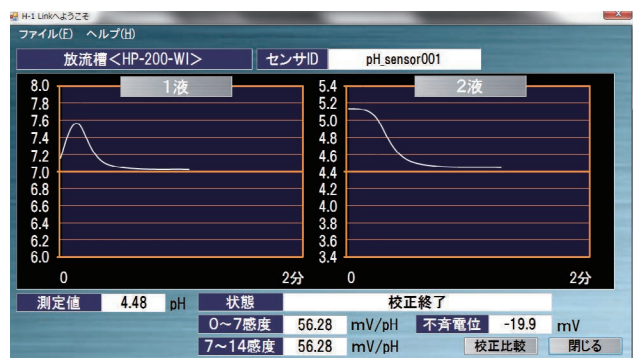


Figure 2 H-1Link (The judgment of calibration validity)

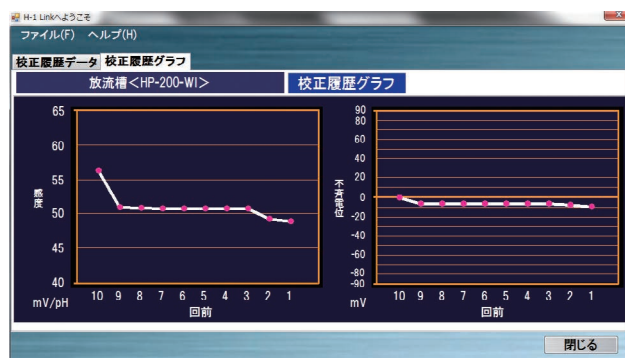
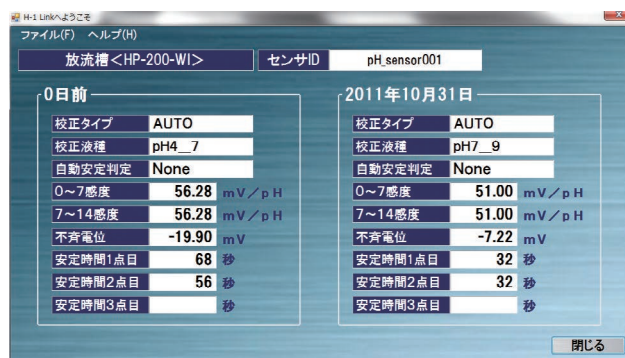


Figure 3 H-1Link (Calibration history)

H-1Linkの無線技術

H-1Linkに採用した無線ユニットは水質計単体で電波が届かない距離や設置場所であっても、無線接続可能なポイントにH-1Link対応水質計があれば、それを介して通信を行える機能「マルチホップ機能」と無線の使用周波数域を27グループに細分化し、グループ内でも干渉しない3つの周波数域を使用できる「無線グループマルチチャンネルアクセス機能」を特徴としている。これらの機能により、対応水質計を増やせば、通信中に電波障害などで通信が途切れた場合、別の経路でも通信を試み、それでも通信できなかった場合には、自動的に使用する周波数域を変更し、通信復帰を試みることが出来る。

このような機能は、無線ユニットが使用している無線帯域の2.4 GHz帯域を同様に使用している無線LANなどの共存を目的に搭載されている。さまざまな無線規格が乱立している2.4 GHz帯域は電波干渉がしばしば問題になる。各規格は通信速度やデータ量、暗号化手段などは異なるが無線CHと呼ばれる周波数グループの持ち方は同様であり、それぞれが影響を及ぼし、通信速度の低下や通信距離の短縮、場合によっては通信不能に陥る。H-1Linkに使用している無線ユニットは通信速度が遅くとも確実な通信を行えるよう構成されており、規格の異なる無線による電波干渉の心配は少なく、現場での維持管理作業をサポートするには最適である。

H-1Linkの発展性

H-1Linkは現地での作業を支援するためマルチホップ機能を持つ無線ユニットを採用した。だが視点を変えれば、全く新しいビジネスモデルを構築出来る可能性があることが、顧客へのヒアリングなどから判明した。それは、プラント業者や維持管理業者が維持管理を円滑に行うために立ち上げているデータクラウドに接続することで統合的な効率化やコストダウンを図るという水質計業界としては新しい展開であった。現在、プラント業者や維持管理業者は効率的な維持管理やコスト削減などを目的としたデータクラウドを展開しようとしているが、指標とするべき水質計のデータを無線に上げることが難しかった。計装無線と呼ばれる水質計用の無線技術は存在するが、システム全体を無線化する機構であり、システム構築費も水質計自体も維持管理の効率化という断面で採用するには高額すぎる側面があった。それ以外の方法でデータ取得するためには、有線で接続するしかなく、配線工事

費が高価になるが、H-1Linkのマルチホップ機能を有効活用する形でのネットワーク網構築は、非常に安価かつ簡単にクラウドへデータを上げることが出来る。H-1Linkは現場での維持管理作業の効率化を目的とした無線アプリケーションであったが、効率化のためのデータ取得とトータルコストダウンというコンセプトの維持管理用データクラウドとの親和性は高く、異業種間の連携について複数の企業と協議を開始している。

H-1Linkとクラウド活用のアプリケーション例

現在、国内上水市場では、今後さらにコスト競争が激しくなり、また、無人施設も増加が予想されていることもあって、これまでの上水施設とは異なったアプリケーションでの運営が求められている。クラウド展開を試みている維持管理業者などは限界集落や簡易水道など、採算を取るのが難しい施設を大規模受託してトータルコストダウンを顧客に提案することで、ビジネスチャンスにつなげようとしている。そのためには監視項目の遠隔監視と維持管理の効率化が必要であり、我々にクラウドに接続できるセンサを求める結果に繋がっている。このような維持管理業者のビジネスモデルは全国にサービス網がある我々にとっても魅力的である。サービス拠点近辺にある浄水施設を纏めて受託出来れば、単一施設では採算に合わない場合でも十分にビジネスになると思われる。その際、劣化診断や洗浄・校正時期を診断し、維持管理スケジュールまでをクラウドアプリケーションで管理出来れば、ビジネスモデルとして確立できると考えている。

下水処理場は、昨今の異常気象や人口の増減という環境変化に施設が対応出来ておらず改善が求められている。これからも測定項目、運用面ともに改善されていくであろう。その際に、市場要望が出てからセンサ開発をしていくのでは市場のスピードから大きく遅れを取る。大学などの研究機関との連携を強化するとともに、クラウドセンサやクラウドアプリケーションの可能性を模索し、いままでは見えていなかった運用データを照らし合わせ、実証評価を行って市場に先駆けて監視項目を提案できるような体制を取っていくこと可能であると考えている。

民間市場では現状のビジネスモデルでは新規施設の国内需要が増加しない限り、総量規制などの法規制以外で市場が大きく動くことはない。大半がリプレース時のシェアの奪い合いである。民間企業が水質計を必要とする主

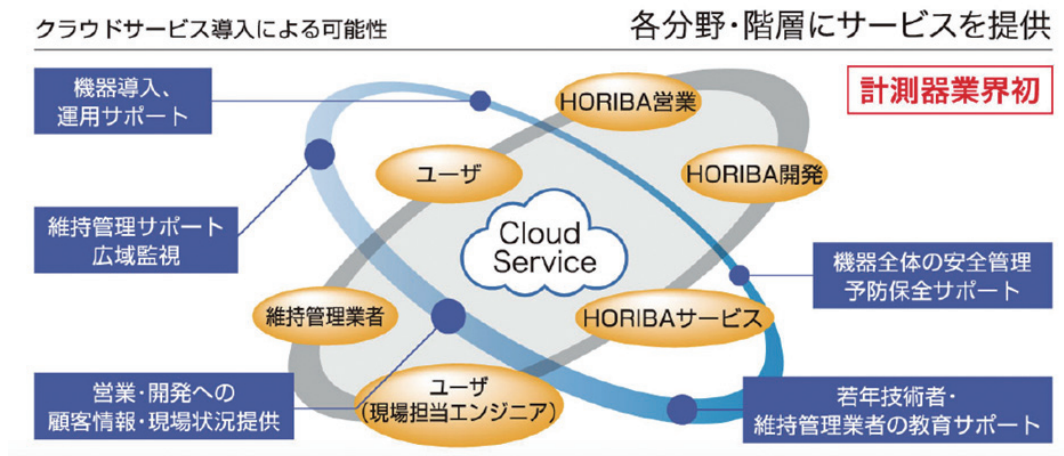


Figure 4 H-1Link (Cloud application business conceptual diagram)

な理由の一つは、法規制やコンプライアンス上で必要な行為として排水処理を行うからである。よってコンプライアンスに訴え、また効率化によるコストダウンを実現し、かつ大規模維持管理受託による業務のさらなる効率化が果たせれば、十分市場を動かすことは可能である。一方、海外市場はさらに効率化が求められている。また、運用ノウハウの提供も求められており、水質計メーカーだけではなく、プラント運営、維持管理などトータルサポートが実現できて初めて海外でのビジネス展開が可能になる。

おわりに

無線対応水質計は計装無線などの今まで有線接続していたものを無線化するアイテムや、アナログ出力を無線伝送するだけのユニットなど多々存在するが、現状の有線接続を無線接続に置き換えることが目的である。その中でH-1Linkはプラントメーカーや顧客、異業種などとH-1Linkの〈水質計+無線〉というカテゴリでの協業する形で、新しいビジネスの入り口に漕ぎ着けることは出来た。従来の水質計単体の機能とは異なったアプリケーションに付加価値を付けて利益を得るビジネスモデルは十分に実現可能だと考えている。その上で、堀場テクノサービスや維持管理業者、プラント業者や顧客と連係した情報のリンクを活用し、今までにない相互協力型のクラウドビジネスが可能なアプリケーション事業を展開したい(Figure 4)。

現在、プラント建設企業や維持管理業者との連携面で、クラウドセンサの試作機の評価試験を検討している。さ

らに同時期に計画している次世代水質計の開発計画と連動させ、クラウドセンサ対応機種をバリエーションの一つとしてラインナップ予定である。HORIBAグループの水質計の次世代器開発のコンセプトは、従来の「測る」という当然の機能だけではなく、「水質計をコアにしたアプリケーション」を可能にする物である。HORIBAグループのアプリケーション事業の確立には次世代水質計のコンセプトの実現と、製品化が必須であり、このアプリケーション事業は水質計の未来に必要なものと確信している。今後もアプリケーション事業を推進できるよう努力していきたい。

参考文献

- [1] みずほコーポレート銀行 海外水ビジネスにおける日本勢の戦略方向性(2012)



神田 博史

Hiroshi KANDA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部 ソリューション開発課

Feature Article

アプリケーション

アンモニア態窒素計HC-200NH

Ammonia Nitrogen Monitor HC-200NH

石井 章夫

Akio ISHI

伊東 裕一

Yuichi ITO

村上 裕昭

Hiroaki MURAKAMI

下水処理の生物反応槽では多くのエネルギーを消費している。アンモニア態窒素濃度測定によって送風機を適正制御することで省エネルギー化が進むと期待されている。イオン電極法でのアンモニア態窒素濃度測定はリアルタイム測定が可能である一方で、サンプルによっては電極寿命が短い、測定値が不安定などの課題があった。原因を追究した結果、イオン電極内部液の希釈影響によるものであり、内部液の浸透圧を調整することで安定した測定が可能であることを見出し、その影響を受けにくい製品を開発した。実際の現場にて設置確認した結果、安定した測定ができることを確認した。

Because the electric power for the air blower to be used for the aeration tank on sewage plant is large, an adequate blower control with ammonia nitrogen concentration is expected. The ion electrode method enables continuous measurement. However the instability of the ion electrode method often is an issue for applying the process control. The cause of the instability is that the inner solution of ion electrode is diluted. The control of the osmotic pressure of the inner solution prevents diluting inner solution. The prototype was installed in a sewage water plant for a long term stability test and stable measurement was confirmed.

はじめに

「水の惑星」という言葉でも表されるように、地球上にはおよそ13億5000万km³という豊富な水が存在しているといわれている。しかしながら、その99%以上は海水であり、淡水においても多くの割合が氷河や地下水という形で存在する。したがって、河川・湖沼水など人類が利用しやすい水の量は、約0.01%の10万km³に過ぎないといわれている^[1]。限られた水資源を有効に活用するためには、適切な排水処理が欠かせない。一度、利用した水資源であっても適切な排水処理を行い水環境に戻すことで、再び水環境から取水して利用することが可能となる。一方で排水処理過程では多くのエネルギーが消費され、その結果として温室効果ガスが排出されている。排水処理の品質低下を起こさずに、消費エネルギーを削減することが重要な課題の一つと考えられている^[2, 3]。例えば、東京

都では下水道局が都の事務事業活動で排出される温室効果ガスの約40%を占めており、その約44%が電力使用によるものである。中でも下水処理に必要な反応槽へ空気を送っている送風機で多く、水再生センターの使用電力の30%程度を消費している^[3]。反応槽では、水中の有機物を微生物によって分解除去しており、生物反応を活性化するために送風機から空気(酸素)を供給する。送風機からの風量が負荷量よりも過大であれば効率が悪く、逆に過小であれば処理水質の低下を招く。処理状況と溶存酸素濃度には連動性があることから、溶存酸素濃度による送風量制御も行われているが、放流水質を保つためには溶存酸素濃度の目標値を高く保たざるを得ないため、改善の余地があると考えられている。

そこで現在様々な企業、自治体で研究、実用化されているのが、アンモニア態窒素濃度を指標とした制御であ

Table 1 Measurement methods of ammonia nitrogen

Name	Merits	Demerits
Ion electrode method	Reagents are not necessary. Good for real time measurement.	Short interval of replacement. Unsteadiness of sensor.
Spectrometric method (JIS K 0400-42-60)	Few of interference influences.	Coloring reagents are necessary. Waste liquid treatment are necessary. Real time measurement is difficult.
Potentiometric method (JIS K 0400-42-80)	Few of interference influences.	Alkalinizing reagents are necessary. Waste liquid treatment are necessary. Real time measurement is difficult.

る^[3-5]。反応槽がアンモニア態窒素の分解除去を目的としているので、直接の指標となるアンモニア態窒素濃度をモニターすることで、より効率のよい制御ができると言われている。このような背景のもと、HORIBAグループではこの度、現場型水質計H-1シリーズの1つとして、反応槽向けアンモニア態窒素濃度計HC-200NHを新たに開発した。HORIBAグループでは創業製品のpH計を初めとして、60年以上に渡ってイオン電極法を原理する様々なイオン濃度計を開発してきた。HC-200NHはこれまでに培ってきた技術を基に開発を進めることで従来よりも安定した測定を可能とした。本稿では新たに開発したイオン電極法の原理の解説とHC-200NHでの実サンプル測定例について紹介する。

HC-200NHの特長

外観と構成

Figure 1にHC-200NHの外観を示した。表示器にセンサを取り付けて使用する。センサにはアンモニウムイオンチップ、カリウムイオンチップ、比較チップを取り付ける。アンモニウムイオンチップは特性上、カリウムイオンにも応答するため、カリウムイオンチップを用いて補正を行う。それぞれのチップは交換式となっており、個別のチップが劣化しても、全体を交換するのではなく、個別交換が可能なのでランニングコストを抑えることができる。またセンサキャップを閉めるだけで3つのチップを一度に専用工具を用いることなく取り付けることが可能であり、チップ交換に必要な手間を短縮できる。図内には示して

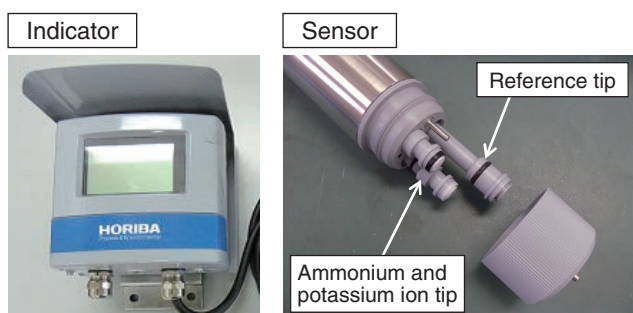


Figure 1 HC-200NH

いないが設置に際してはセンサを保持するためのセンサホルダやポールスタンドなどが必要となる。また必要に応じて超音波やエアジェットといった洗浄器と組み合わせて使用することで、保守性を向上することができる。さらにオプションとして光学式溶存酸素センサDO-2000を組み合わせて、アンモニア態窒素と溶存酸素の同時測定が可能である。1台で両項目を測定できることで、より風量制御に適した装置構成となっている。

測定原理

アンモニア態窒素濃度の測定は、一般的にTable 1に示すように数種類の測定方式がある。反応槽での風量制御の用途においては、連続測定ができること、槽内に直接浸漬できること、測定に試薬を使わないこと、が望ましい。吸光光度法も電位差法も化学反応を伴うため、連続測定が難しく、サンプリング形式の装置となり、反応試薬が必要となる^[6, 7]。イオン電極法はいずれの条件も満足するため、反応槽の風量制御には適していると考えられる。しかし、従来のイオン電極法は電極寿命が短い、指示変動が大きいなど連続測定用途として使用するには課題があった。本製品の開発過程にて、主たる原因がイオン電極内部液の希釈影響によるものであり、内部液の浸透圧を調整することで安定した測定が可能であることを見出した(特許登録済み)^[8]。

イオン電極法の原理概要図をFigure 2に示す。イオン電極と比較電極の電極間に発生した起電力をエレクトロメーターで測定して濃度に換算する。イオン電極はイオ

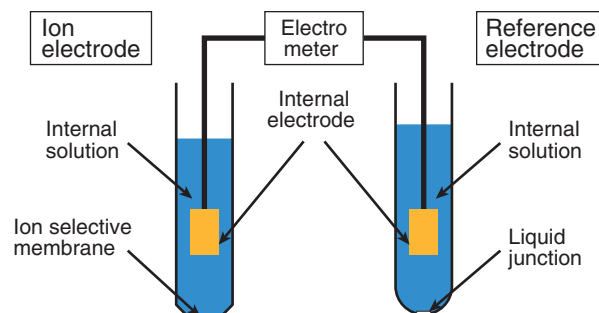


Figure 2 Principle of ion electrode method

ン応答膜, 内部液, 内部電極, ケーシングなどで構成される。応答膜はアンモニウムイオンと選択的に反応する特殊な膜が貼り付けられている。応答膜がサンプルに浸漬されることでサンプルと内部液のイオン濃度差に応じた起電力が発生する。一方で比較電極はアンモニウムイオン濃度に依らず一定の電位を示す。

サンプルと内部液のイオン濃度差と起電力の関係は **Equation 1** および **Equation 2** に従うことが知られている。

$$E = e + S \times \log \frac{a_{\text{NH}_4^+, \text{S}} + k \times a_{\text{K}^+, \text{S}}}{a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}} \dots\dots\dots (1)$$

$$S = 2.3 \times \frac{RT}{F} \dots\dots\dots (2)$$

ただし, 妨害影響が無視できる程度であるとわかっている場合には **Equation 1** は **Equation 3** と考えることができる。以下, 議論を簡単にするため, **Equation 3** にて考える。

$$E = e + S \times \log \frac{a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}}{a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで, E は起電力, e は不斉電位差*1, S は感度*2, $a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}$ はサンプル中のアンモニウムイオン活量, $a_{\text{K}^+, \text{S}}$ サンプル中のカリウムイオン活量, $a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ はイオン電極内部液中のアンモニウムイオン活量, k は選択係数, R は気体定数, T は絶対温度, F はファラデー定数である。**Equation 2** に示される通り, 感度は温度依存性を持つため, 起電力も温度依存性を持っている。ただし, $a_{\text{NH}_4^+, \text{S}} = a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ のとき **Equation 3** の第2項は常に0となるため, 温度に依らず $E = e$ と一定の値を示す。このような点を等温交点と呼ぶ。等温交点を測定範囲に設定することで温度補償誤差を小さく抑えることができる。

*1: 不斉電位差は非対称電位差とも呼ばれ, 応答膜を介した両側を同一のアンモニウムイオン活量の液とした場合に発生する起電力であり, 理想的な条件では0 mVとなることが期待される。実際には製造上のばらつきや劣化状態によって変化し, 標準液校正などの作業によって調整を行うことが必要となる。

*2: 感度はサンプル中のアンモニウムイオン活量対数値($\log a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}$)が1単位だけ変化, つまり活量が10倍変化したときの起電力変化を表しており, 理想的な条件では25℃で59.40 mVとなることが期待される。実際には製造上のばらつきや劣化状態によって変化し, 標準液校正などの作業によって調整を行うことが必要となる。

イオン電極の安定性向上

これまでのイオン電極を工業用の連続用途で使用する上では安定性に課題があり, その主たる原因がイオン電極内部液の希釈であることは上述した。より具体的には, 多くのイオン電極の応答膜はポリ塩化ビニル樹脂と可塑剤とを混合した軟質塩化ビニル樹脂が使用されているが, 微量ずつ水蒸気が膜を透過する。サンプルと比較して内部液の溶質物質の濃度が高いと浸透圧差により水分が内部液側に浸透するために内部液が希釈されるのである。

Equation 3 から明らかであるが, $a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ が小さくなると起電力は大きくなる。通常, $a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ は設計値で決定されるものであり変化することは想定していない。そのため, 上述の通り連続測定中に内部液が希釈され, $a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ が小さくなっても, 内部液が変化したのではなく, サンプルが変化した, つまり $a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}$ が大きくなったと計算されるため正側の測定誤差となる。

内部液を希釈すれば浸透圧を調整できるが, 一方で等温交点に変化し測定範囲から外れ, 温度補償誤差が大きくなる。通常はイオン電極内部液と比較電極内部液の塩化物イオン活量は同一の値とするが, その通例を見直すことで課題が解決できると考えた(**Equation 4**)。

$$E = e + S \times \log \left(\frac{a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}}{a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}} \times \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{R}}}{a_{\text{Cl}^-, \text{I}}} \right) \dots\dots\dots (4)$$

ここで $a_{\text{Cl}^-, \text{R}}$ と $a_{\text{Cl}^-, \text{I}}$ はそれぞれ比較電極の塩化物イオン活量とイオン電極内部液中の塩化物イオン活量である。

通常は $\frac{a_{\text{Cl}^-, \text{R}}}{a_{\text{Cl}^-, \text{I}}} = 1$ と考えるため, **Equation 3** では省略されている。しかし, この部分まで含めることでこれまでよりも自由に内部液の等温交点と浸透圧を設計できる。

性能と測定事例

新開発センサの安定性

イオン電極の安定性向上の章にて紹介した内部液の浸透圧調整の効果を調べた。調整済みのセンサとなしのセンサを用意し, それぞれを40℃の模擬サンプルに連続浸漬し, 起電力変化を調べた。結果を **Figure 3** に示す。調整なしのものでは100日間で平均+27 mVの電位変化が見られた。一方で調整を行ったものでは平均-3.9 mVに抑えられていることが確認された。電極の外観を確認したところ, 調整を行っていないものでは内部液の体積が

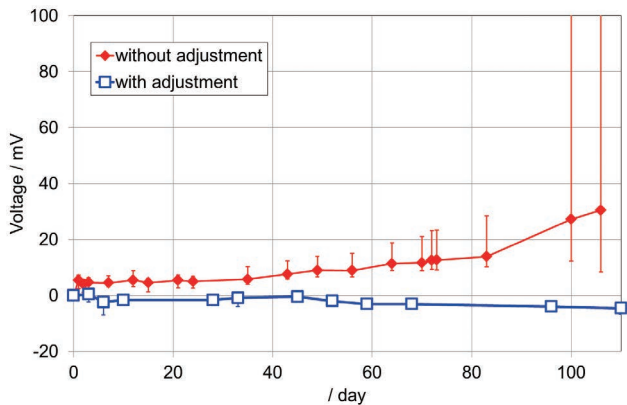


Figure 3 Voltage change of two type sensor immersed in 40 deg C test solution. ◆ is without adjustment and □ is with adjustment. Error bar shows maximum and minimum values of n = 10 sensors.

増えて膜が膨れ上がっていることが確認された。

応答性

反応槽の風量制御ではアンモニア態窒素濃度に応じて風量を制御するため、応答性は重要である。応答が遅れるための不都合には2つのケースが考えられる。アンモニア態窒素濃度の減少局面では過剰曝気となり目的とする風量削減ができない可能性がある。より悪いのは増加局面であり、曝気不足で処理水質が低下する恐れがある。そのため通常は10分以内の応答が求められる。HC-200NHの標準液中に対する応答性をFigure 4に示した。1 mg-N/Lから10 mg-N/Lの標準液に付け替えたところ、3分以内に指示値が安定することが確認され、風量制御する上で十分な応答性を有していることが確認された。

フィールドでの測定事例

更に本センサを実際の反応槽に設置し、数か月間にわたる連続測定を行い、手分析による電位差法と相関確認な

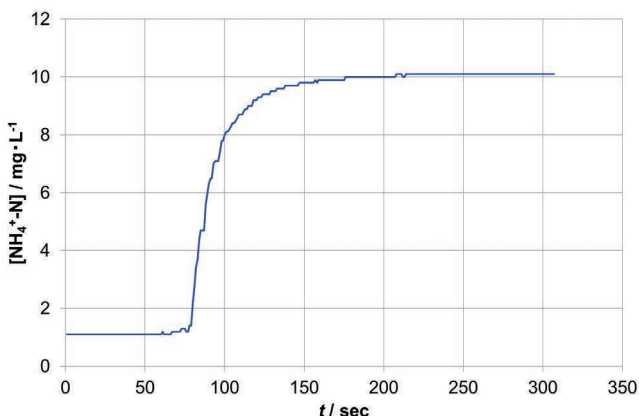


Figure 4 Response of HC-200NH in standard solutions (1 mg-N/L and 10 mg-N/L)



Figure 5 Field test on sewerage bureau of Tokyo Metropolitan Government

どを行っている。一例として、共同研究を行っている東京都下水道局での試験結果について紹介する。試験場所は小菅水再生センターとし、試験風景をFigure 5に示す通り、本現場では落とし込み型のホルダと超音波洗浄器およびエアジェット洗浄器との組み合わせとした。

試験期間中は毎日の電位差法による手分析データとHC-200NHの指示値を比較確認している。測定例をFigure 6に示した。指示値は電位差法によく一致をしていることが確認された。日内変動では夜間から深夜にかけてアンモニア態窒素濃度が上昇し、朝方に低下する傾向が見られた。これは各家庭での活動が夕方から活発になるためであり、実際の小菅水再生センターの負荷の変動をよく示している。

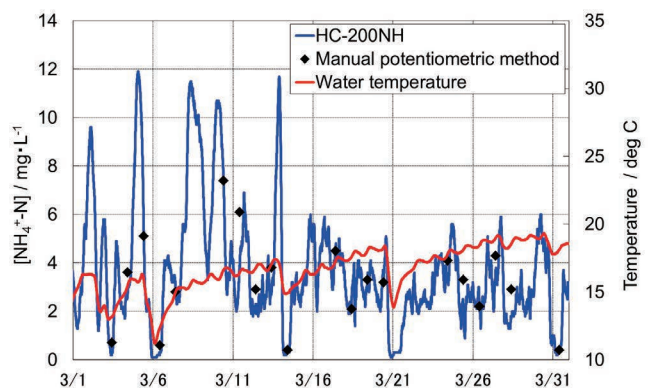


Figure 6 Field test data on sewerage bureau of Tokyo Metropolitan Government

終わりに

この度, HORIBAグループでは反応槽向けアンモニア態窒素濃度計HC-200NHの開発を行った。同機の開発では60年以上に渡って培われてきたイオン電極法による濃度測定技術をさらに発展させた。同機は適正な反応槽の風量制御しいては温室効果ガスの削減に貢献すると期待される。水資源の重要性は今後も高まるものと考えられる。HORIBAグループは現場型水質計測器のみならず, 各種の自動水質計測機器の開発および販売を通じて限りある水資源の保全に貢献していきたい。

参考文献

- [1] I. A. Shiklomanov, J. C. Rodda, "World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century", Cambridge University Press, 13(2004)
- [2] "実用水の処理・活用大辞典第1版", 産業調査会辞典出版センター, 71(2012)
- [3] 長塚洋行, "アンモニア+DO制御システムの開発", *環境システム計測制御学会誌*, 17(2-3), 31(2012)
- [4] 小原卓巳, "下水処理場の曝気風量制御装置", 特開2005-199116
- [5] 小原卓巳, "2下水処理場水質制御装置", 特開2003-136086
- [6] 水質-アンモニウムの定量-第1部: 吸光光度法, 日本工業標準調査会, JIS K 0400(2010)
- [7] 水質-アンモニウムの定量-第2部: 電位差法, 日本工業標準調査会, JIS K 0400(2010)
- [8] 石井章夫, "イオン電極", 特許第5144829号



石井 章夫

Akio ISHI

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



伊東 裕一

Yuichi ITO

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



村上 裕昭

Hiroaki MURAKAMI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部

Feature Article

アプリケーション

3次元蛍光分析法とPARAFAC解析法を用いた プロセス水中有機物の挙動分析

Analysis of the Chromophic Dissolved Organic Matter in Process Water
by EEMs and PARAFAC

川口 佳彦

Yoshihiko KAWAGUCHI

小島 礼慈

Reiji KOJIMA

下水、工場排水処理施設において各工程の有機物濃度を監視することは維持管理上重要である。しかし排水処理において全有機体炭素(TOC)が同じ水でも、処理後の水質に差が出る事が知られており、溶存有機物(DOM)を構成する成分群とその存在率を把握することは重要である。本報では膜分離活性汚泥法を用いた排水処理プロセスにおいて、各サンプルに含まれる蛍光性溶存有機物を三次元励起蛍光スペクトル法(EEM)と多変量解析法(PARAFAC)を用いて測定解析し、排水処理プロセスにおける各成分群の挙動を分析した。また生物難分解性有機物の相対的指標として用いられるSUVAとPARAFAC解析結果との比較を行った。

In sewage and industrial wastewater treatment facilities, monitoring the concentration of organic material is important for operation and maintenance. However, total organic carbon in the waste water is the same, that there is a difference in the water quality after the process has been known. For the reason, understand the prevalence and component group constituting dissolved organic matter (DOM) is important. In this study, we were measured Chromophoric dissolved organic matter using three dimension excitation-emission matrix and Parallel factor analysis method, and analyze the behavior of each component group in wastewater treatment process using a membrane bioreactor method. And we were compared with PARAFAC analysis results and SUVA which is used as a relative indicator of biological degradable organic flame.

はじめに

湖沼、流域水等における溶存有機物(DOM)の挙動は環境汚染を防止する目的で非常に重要である。近年、流域から湖沼への流入汚濁負荷は減少傾向にあるにも関わらず、湖沼水中の有機物濃度はやや増加傾向にあるとの報告がなされている^[1]。湖沼や閉鎖性内湾においても難分解性有機物の増加や蓄積が報告されている^[2]。日本では有機物源の一つである工場、事業所に対して、水質汚濁防止法等に基づき、公共用水域に排出される水中の汚濁負荷量について濃度規制や総量規制が行われている。これらの規制を達成するために下水・工場排水処理設備では、凝集沈殿や生物処理により汚濁物質の除去を行っ

ている。処理を効率的に行うためにも各処理工程における有機物濃度を監視することは設備の維持管理上重要である。また、下水・工場排水処理設備では膜分離活性汚泥法(MBR)が用いられ、従来法よりも生物化学的酸素要求量(BOD)や浮遊物質量(SS)を効率的に除去できるとの報告がなされている^[3]。しかし、運転時間の増加と共に過性能が著しく低下する膜ファウリングの発生が深刻な問題となっている。膜ファウリングは水中のフミン質に代表される自然水中有機物(NOM)や活性汚泥中の微生物が分泌する細胞外高分子(EPS)などが原因と考えられている。

DOMの指標としてはBOD₅や化学的酸素要求量(COD)、

全有機体炭素(TOC)が用いられてきた。しかしBOD₅は微生物によって分解できる物質しか反映出来ず、また分析に5日間要する。CODは分析作業者による誤差が大きく、水中の有機物を定量的に酸化していないなどの問題がある^[4]。一方、TOCは溶存有機物の総量を炭素換算で定量的に表すことが可能であり、環境水や各種排水における有機物の指標として用いられてきた^[5]。そのため、有機物分析はTOCが主要な水質項目となりつつある。しかし、TOCは有機物の量を把握することが可能であるが、その質を把握することは不可能である。例えば同じTOC値の排水でも処理性能に明確な差が出る。処理水中のDOMに含まれる難分解性COD成分がどの程度含まれているか、またはDOMがどのような物質群に分類できるかは処理工程を確認する上で極めて重要な情報となる。DOMの詳細情報についてはクロマトグラフ法などを用いる事で一部の成分については分析可能であるが、溶存物質ごとに処理を変更することは現実的ではない。DOMを構成する成分群とその比率を把握し、成分群ごとの処理性の違いを明確にすることで、最適な処理を提案できる可能性がある。下水や工場排水に含まれるDOMにはフミン質やたんぱく質などが多く含まれている。

DOMに含まれる成分のうち、紫外・可視領域の光を吸収し蛍光を発する成分は、蛍光性溶存有機物(Chromophoric DOM: CDOM)と呼ばれている。天然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三次元励起蛍光スペクトル法(Excitation Emission Matrix: EEM)が広く用いられている^[6, 7]。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、DOMの起源や組成に関する情報をより多く得ることができるという利点がある。EEMは少量のサンプルで迅速に測定が可能であり、ろ過程度の前処理で測定が可能である。そこで、本報では三次元蛍光装置(Aqualog; Figure 1)を用いて工場排水処理プロセ



Figure 1 Aqualog

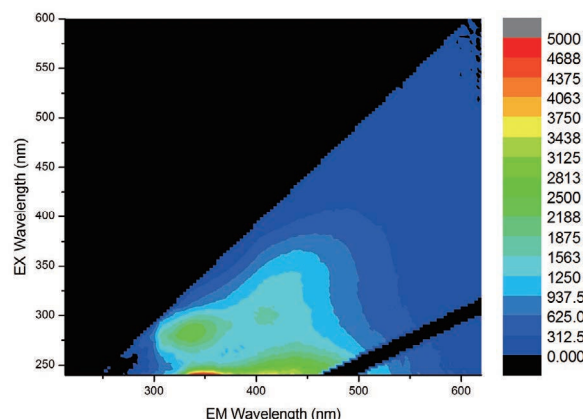


Figure 2 Excitation-emission matrix of a point where the Kamo-river and Katsura-river intersect.

スにおける処理工程毎の水質変化について測定を行った。また得られたEEMに対して多変量解析法(Parallel Factor Analysis: PARAFAC)を用いて各成分スペクトルの挙動を評価した。なおAqualogの装置校正およびPARAFACの詳細については既報^[8]に譲る。

EEMとPARAFAC

蛍光分光法は測定対象物質に対して励起光を当て、そこから放出される蛍光の波長スペクトルを測定する方法である。蛍光分析法は簡単な前処理だけで容易に測定が出来るにも関わらず、高感度分析が可能である。また紫外線吸収スペクトルからDOMの起源や構造、動態などの詳細情報が得られることが知られている^[8]。一方、励起光を当てても蛍光を発しない成分については測定出来ない。EEMは様々な励起光波長に対して放出される蛍光波長を連続的に測定し、ピーク位置とその強度等からDOMの詳細情報を得ることが出来る分析法である。Figure 2に京都市内を流れる鴨川と桂川の合流域で採取した河川水のEEMを示す。

操作はセル長1 cmの蛍光測定用セルに液体サンプルを入れたものをサンプル室に固定し測定を開始するだけである。一般的に懸濁物質等が含まれる場合には、予め孔径0.45~0.70 μmのフィルター(Whatman GF/FやAdvantec GB-140などがよく用いられる)でろ過したサンプルが分析に用いられる。なお、フィルターで蛍光を発する成分が捕集されることにより、ろ過前後のサンプルでEEMが大きく変化する場合もあるので気を付ける必要がある。得られたEEM分析結果に対して、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、レイリー散乱のマスキング、水ラマン光散乱の除去、インナーフィル

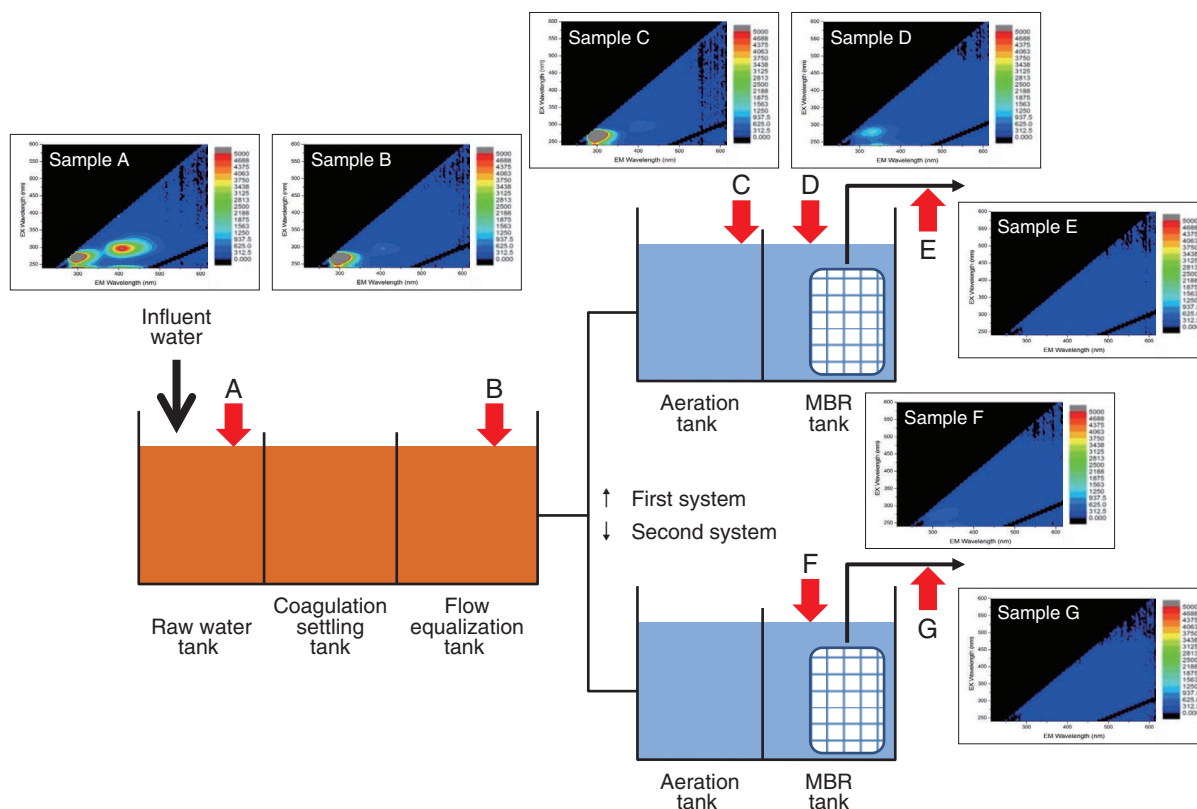


Figure 3 Schematic of test plant and sampling point (Excitation-Emission matrices of each sample)

ター効果 (Inner Filter Effect, IFE) の補正や装置固有のスペクトルの補正を行うことでCDOM起因のEEMを得ることが出来る^[9]。Aqualogはこれらの操作を簡便に行う機能を有している。EEMには非常に多くの情報が含まれている。従って多くの場合はピーク同士が重なり合っており、個々の正確な情報を得ることが困難となる。また、個々のスペクトル情報を数値化することが困難である。そこで、得られたEEMに対してPARAFACを適用することで、個々のピークを分離し、CDOM成分の特定を行うことが可能となる。PARAFACは多元分解分析法の一つであり、得られた複数のEEMのうち、重なり合ったピークを同じ挙動を持つ蛍光成分に統計的に分解する手法である。

SUVA (Specific UV Absorption)

Aqualogでは蛍光分析と吸光分析を同時に行っている。サンプルの吸光度は有機物濃度の増加に伴い増加することが知られている。特に腐植性物質由来の吸光度は短波長になると共に、指数関数的に増加する。この吸光度のうち、254 nmにおける吸光度とサンプル中のDOC濃度を用いてSUVA (Specific UV Absorption) と呼ばれる値が定義されている。SUVA値は以下の式で得られる。

$$SUVA = 100 \times A \div (L \times C)$$

ここでAは254 nmにおける吸光度、Lはセル長さ[cm]、Cはサンプル中のDOM濃度[mg/L]である。環境水分析において、SUVA値はDOM中に含まれる芳香族化合物の相対的割合を示しており、特にSUVA値が0.02~0.04を超えると、生物難分解性有機物が多く含まれているとの報告がなされている^[10]。本評価においても各プロセス水のSUVA値と水質分析項目との比較を行った。

工業排水処理プロセス水の分析

前述の通り、蛍光分析法は環境水中有機物の分析に幅広く用いられているが、工業排水処理プロセス水の分析への適用例はほとんど報告されていない。そこで、2013年9月から2014年1月の期間、国内某所の化学工場に設置されている排水処理プロセスを対象として、各処理工程のサンプルを採取しTOC、COD_{Cr}、EEMの各分析を行なった。EEMは励起波長220~600 nm、蛍光波長220~600 nm、積算時間0.1秒で測定を行い、ブランク補正、レイリー補正、内部吸収補正を行った。本評価に用いた排水処理プロセスの概要とサンプリングポイントをFigure 3に示す。

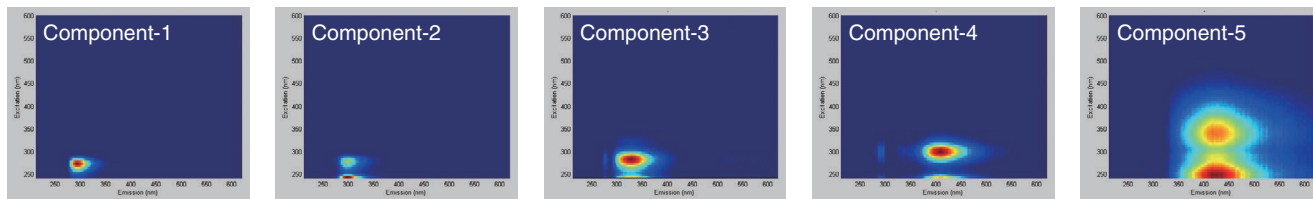


Figure 4 Result of Parallel Factor Analysis

プロセスは、凝集沈殿処理工程、膜分離活性汚泥法(MBR)による生物処理工程から成る。また流量調整槽以降を2つの異なった処理工程に分けており、本報では、それぞれ1系統、2系統と呼ぶ。各処理系統の曝気槽には異なる散気装置を設置している。サンプリングポイントA～Gで回収されたサンプルは樹脂容器に保管し、10℃以下の低温状態で遮光輸送した。Figure 3に各サンプルのEEMを示す。

Figure 3の結果より、凝集沈殿の前後(Sample-A, B)ではEx/Em=300/410 nm付近の蛍光ピークが大きく低下していることが確認された。次に1系統の曝気槽前後のサンプル(Sample-B, C)では蛍光ピークの位置と強度に大きな変化は見られなかった。曝気槽内水(Sample-C)とMBR槽内水(Sample-D)を比較すると、Ex/Em=300/410 nm付近の蛍光ピークはほぼ消光しており、Ex/Em=280/330 nm付近の蛍光ピーク強度も大きく低下していることが確認できた。曝気槽～MBR槽は生物処理槽であり、処理が進むことでDOMが分解されたと考えられる。膜ろ過水(Sample-E)では蛍光ピークがほぼ消光した。これはDOMが膜で捕捉されたと考えられる。

一方、各系統のMBR槽内水(Sample-D, F)を比較すると2系統の蛍光ピーク強度が低いことが確認できた。これらの測定結果を用いてPARAFACを行った。サンプル数は159であった。解析の結果、EEMに含まれる成分スペク

トルは5種類であることが確認できた(Figure 4)。分離された成分スペクトルを先行文献^[11-13]と比較するとComponent-1はチロシン様、Component-3はトリプトファン様、Component-4, 5はフミン酸・フルボ酸様であった。Component-2は筆者らが別途検討を行った結果、フェニルアラニン様の蛍光ピークであることが示唆された。

PARAFACではこれらの成分スペクトルを組み合わせる事で各サンプルより得られたEEMに含まれる成分スペクトルの強度を数値で表すことが出来る。そこで原水槽から1系統のMBR処理水までの各EEMに含まれる成分スペクトルの強度を求めた(Figure 5)。その結果、チロシン様成分は曝気槽内水まで緩やかに増加し、MBR槽内水では消光した。フェニルアラニン様成分は曝気槽内水からMBR槽内水にかけて大きく低下した。チロシン、フェニルアラニン様成分は生物処理により分解されたと考えられる。トリプトファン様成分は凝集沈殿槽の前後で大きく低下したが、残留した分は生物処理で除去されず、膜処理後に完全に消光している。これは膜に付着したと考えられる。フミン酸・フルボ酸様成分の内、Component-4はMBR槽内で消光し、Component-5は逆に生物処理で増加した結果となった。

次にAqualogで同時測定した吸光度とサンプルのTOC値からSUVA値を求めた。Figure 6に各サンプルのCOD_{Cr}値とSUVA値を片対数グラフで示す。Figure 6よ

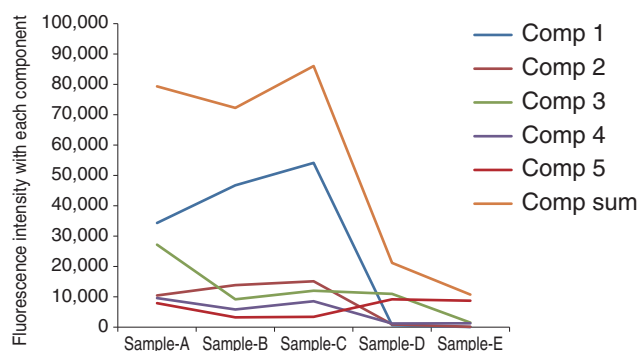


Figure 5 Comparison of contributing rate at each processes(First system)

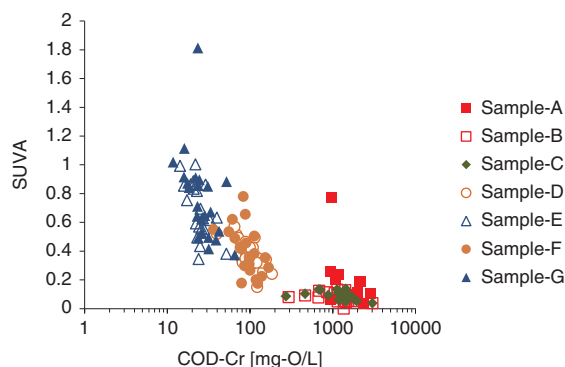


Figure 6 The relationship between COD_{Cr} and SUVA

り、排水処理が進むに従って、サンプル中のCOD成分は大きく低下するが、SUVA値が上昇している。PARAFACの結果より、MBR槽内水(Sample-D, F)にはトリプトファン様成分とフミン酸・フルボ酸様成分が含まれており、膜ろ過水(Sample-E, G)にはフミン酸・フルボ酸様成分のみが含まれていた。一般的にタンパク質もSUVA値に寄与することが知られており、注意が必要であるが、タンパク質様成分が低下している膜ろ過水でSUVA値が上昇していることは、膜ろ過水中DOC成分の芳香族化合物の割合が多くなっていることを示していると考えられる。

おわりに

本報では、排水処理プロセスにおけるEEM適用の可能性について検討を行った。その結果、各処理工程におけるEEMとPARAFACによりサンプルに含まれるCDOMの組成(質)変化を捉えることが出来た。これらのサンプルの質に関する情報は、従来のTOC値やCOD値だけではわからない情報である。特にPARAFACを用いることにより、サンプルごとに各成分が分離でき、それぞれの挙動を把握できることは、処理プロセスの運転状況の改善につながる事が期待できる。また原水水質や、排水種による処理特性の違いを事前に把握することが、プロセスの最適設計や運転管理指標に役立つと考える。膜ファウリングや薬品使用量の削減、良質な水質の確保に対して、CDOMの組成や挙動を把握することで、従来の水質項目を指標とした制御より、より良い運転が出来る可能性がある。EEMの活用は学術分野や政府機関での水分分析の研究のみならず、地方自治体など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ている。アジアにおける水資源の確保と安定供給は重要な課題であり、本分析手法が今後の水処理プロセスに活用されることを期待する。

参考文献

- [1] 環境省, 平成24年度公共用水域水質測定結果(2014)
- [2] 今井ら, “湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究”, 国立環境研究所特別研究報告SR-36-2001(2001)
- [3] 柳瀬ら, “堺市三宝下水処理場におけるMBR設備の運転状況の総括”, 下水道研究発表会要項集(2014)
- [4] 厚生労働省保健局水道課平成14年度第7回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料, “有機物の指標について(TOCの基準値案について)”(2003)
- [5] 矢橋ら, “生活排水の水質特性の解析と処理水における水質変化”, 水環境学会誌, **23**, 584(2000)
- [6] Hudson, et al., *River. Res. Applic.*, **23**, 631(2007)
- [7] 小松ら, “三次元励起蛍光スペクトル法による霞ヶ浦湖水及び流域水中DOMの特性評価”, 水環境学会誌, **31**, 261(2008)
- [8] 真家永光, 日本土壤肥料学会誌, **80**, 419(2009)
- [9] Adam M. GILMORE, Ikuko HAMAGAMI, *Readout*, **41**, 19(2013)
- [10] 福島ら, “湖水溶存有機物質の紫外外部吸光度: DOC比の特性とそれの水質管理への応用”, 水環境学会誌, **20**(6), 397(1997)
- [11] C.A. Stedmon et al., “Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy”, *Marine Chemistry*, **82**, 239(2003)
- [12] C.A. Stedmon et al., “Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperature estuary and its catchment using PARAFAC analysis”, *Limnol. Oceanogr.*, **50**(2), 286(2005)
- [13] P. Kowalczyk et al., “Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Internal variability”, *Marine Chemistry*, **113**, 182 (2009)



川口 佳彦

Yoshihiko KAWAGUCHI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部



小島 礼慈

Reiji KOJIMA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部

Feature Article

アプリケーション

油分濃度計を用いた油分測定アプリケーションの紹介 —OCMA-550シリーズを用いた 特殊サンプルの油分抽出と測定例を中心に—

Introduction of Oil Measurement Applications using Oil Content Analyzer

高坂 亮太

Ryota KOSAKA

西尾 友志

Yuji NISHIO

油はごく一般的に用いられている物質であり人類の活動に不可欠である。また、油を有効に利用するために油を計測・管理することは必要である。掘場製作所では、油分を溶媒に抽出することで油分濃度を簡単・正確に測定できる油分濃度計OCMA-500シリーズ、OCMA-550シリーズをラインナップしている。本稿では油分濃度測定の目的・重要性を述べつつ、油分の抽出とOCMA-550シリーズを用いた実際の測定事例を紹介する。具体的に、抽出操作に注意が必要な4つのサンプル(土壌中の油分、切削金属部品の残留油分、医療器具の残留油分、米(市販のおにぎり))を例に、抽出時間の設定や界面活性剤様物質の除去について詳細に解説する。

Oil is a commonly used material which is essential for mankind's activity. Thus, it is necessary to measure and control oil content for its effective use. HORIBA's OCMA-500 series and OCMA-550 series have achieved easy and accurate measurements by extracting oil to a solvent. In this article, we introduce some applications of oil extraction and measurement using OCMA-550 series, discussing the significance of each case. Specifically four difficult samples that require special technique for the extraction, which are oil in soil, residual oil on metal parts after being cut, residual oil on surgical instruments and oil in rice (rice balls from a store), are shown with detailed explanation regarding the setting of extraction time and removal of detergent-like substances.

はじめに

人類が水資源を継続的に利用するために、水質を測定・管理することは重要である。水質の測定項目としてpH、化学的酸素要求量(COD)、溶存酸素(DO)、濁度など多くの項目が存在し、各々について様々な分析方法が確立されているが、油分の計測は水と油が混じり合わない性

質によって前処理なしに正確に測定をすることは難しい。油は生活のあらゆる場所で利用されており、人類の活動に不可欠の物質であるにもかかわらず、利用方法を誤れば油による汚染を引き起こしかねない。油汚染は利用可能な水資源への直接的な汚染だけでなくその周辺で暮らす生物への影響もあり、生態系の破壊に繋がる。そのため、油を測定・分析し利用状況や汚染状況を把握することは必須であり、このことは地球環境を保全することにも繋がる。

Table 1

Model	OCMA-500	OCMA-505	OCMA-550	OCMA-555
Solvent	S-316	H-997	S-316	H-997
Extraction	Automatic	Automatic	Manual operation	Manual operation
Country of sale	Overseas	Mainly Japan*	Overseas	Mainly Japan*

*...sold in Japan and China.

HORIBAグループでは油分量を簡単・正確に測定できる油分濃度計OCMA-500シリーズをラインナップしている(**Table 1**)。装置に排水を導入するだけで排水中の油分濃度を簡単に知ることができる^[1]。また、1測定あたり



Figure 1 OCMA-550 series

の溶媒使用量を3分の1以下に抑え低ランニングコストを実現した地球環境にやさしいOCMA-550シリーズを製品化した(Figure 1)。主に日本国内向けには抽出溶媒にH-997を用いたOCMA-555, 国外向けにはS-316を用いたOCMA-550をラインナップしている。OCMA-550シリーズは、サンプルと溶媒を手動で攪拌することで溶媒に油分を抽出し、油分が抽出された溶媒を測定セルに入れ装置に設置し測定を行なう。しかし、油分を抽出する際に留意する点が多くある。本稿では、OCMA-550シリーズを用い、土壌中の油分、部品の残留油分、医療器具に付着した油分、食品(米)に付着した油分の測定を行なった例を紹介し、測定時の留意点について詳細に解説する。

土壌中油分の測定

概要

ガソリンスタンドの跡地では、タンクや配管から漏れ出したガソリンによる土壌汚染が問題となることがある。油による汚染は土壌汚染対策法の対象ではないが、平成18年に環境省から油汚染対策ガイドラインが発表された^[2]。また、一部の自治体では、ガソリンスタンドといった事業所の跡地の土壌中油分調査を義務付けている。このように、世間の油汚染に対する意識は高まりつつある。一般的に土壌中油分の測定には、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラム法(GC-FID法)、重量法(ノルマルヘ

キサン抽出物質)、赤外吸収法(IR法)がある。各手法の特長を示す(Table 2)。油分濃度計(以下、OCMAと記載)で用いている赤外吸収法は、炭素-水素伸縮振動に帰属する3.4 μm~3.5 μmの赤外吸収を利用して油分を定量する手法である。この手法は、植物油や鉱油といった油種の区別ができないものの、抽出操作が簡便、データの読み取りに専門知識を要さない、検出感度が優れている点で有利である。

抽出などの手順

土壌は、石・砂の他、有機物や微生物、水分を多く含む。そのため、油分抽出操作の際、土壌中の有機物や微生物が界面活性剤作用を示してサンプルがエマルジョン化し、正確に油分を抽出できないことがある。そこで、有機物の影響を軽減するために塩析効果を用いる。塩析効果とは、イオンが水分を強く引き付ける性質を用いたものであり、次のような効果が期待できる。

- ・有機物によってサンプルがエマルジョン化するのを軽減する。
- ・水層と溶媒層の分離性を向上させる。
- ・水層に油分が残留するのを防ぐ。
- ・水層に溶媒が溶解するのを防ぐ。

具体的に塩析効果を用いる手法として、油分抽出操作の際に、サンプルと溶媒に加えて飽和食塩水を添加することでエマルジョン化を防ぎ正確な油分の抽出が可能となる。また、抽出後に飽和食塩水層を破棄し、同量の飽和食塩水を加える操作を数回繰り返すことで、より正確な抽出が可能となる。この際、廃棄する飽和食塩水の層には油分が含まれていないことが確認されている。

実際の測定例

土壌汚染されたサンプルとして、市販の腐葉土にB重油を一定量添加した土壌を用いた。土壌からの油分の抽出に当たり、Figure 2に示す手順を用いた。土壌が固まっている場合は、あらかじめ砕いてから抽出に用いることが望ましい。また、エマルジョン化して溶媒層の分離が困難な場合は、抽出に用いる土壌を減らす、もしくは抽出溶媒の量を増やすことで解決することができる。なお、比較

Table 2 The example of the oil measurement technique in soil.

	Measurement time	Advantage	Fault
Hydrogen flame ionization gas chromatograph (GC-FID)	30 min.	Distinction of the grade of crude by a carbon number is possible.	Knowledge is required to read data. A hydrogen cylinder is required.
Extractive substance in normal-hexane	2 hours~	Regulating method (JIS)	Detection of volatile oil is impossible
Infrared absorption spectrophotometry	3 min.~	Operation is simple.	Distinction of a grade of crude is impossible.

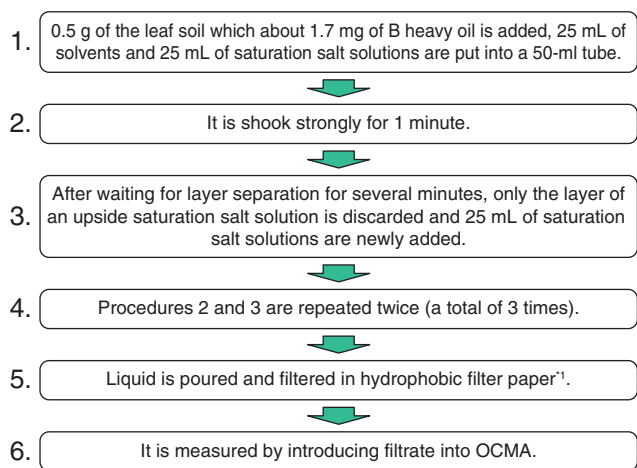


Figure 2 Operation flow of measurement of the oil in soil

対象として、B重油を添加しない腐葉土を用いた。測定の様子をFigure 3に、測定結果をTable 3に示す。

OCMAでの土壌のみと、1.7 mgのB重油を添加した土壌の測定結果は、それぞれ約17 mg/L(A)と約70 mg/L(B)であった。これらを土壌0.5 gあたりに含まれる油分量をそれぞれ計算した結果、約0.40 mg(A)と約1.8 mg(L(B)であった。これら結果約17 mg/L(A)と約70 mg/L(B)とを比較すると、B重油を添加した腐葉土と添加しない腐葉土を明確に区別することができた。さらに、添加したB重油量に対する抽出率(ρ)もTable 3示した。B重油の添加量に対する抽出効率(ρ)は約80~90%であり、十分な抽出が行えている。B重油を加えていない腐葉土で油分が検知された理由として、腐葉土の原料となった落ち葉・樹皮に含まれていた油脂が抽出されたからと考えられ

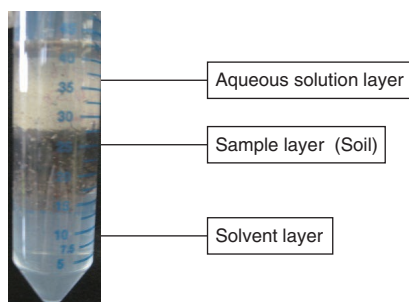


Figure 3 Example of extraction of the oil in soil.

Table 3 The measurement result of the oil extracted from soil.

Extraction object	S-316	H-997	
Soil extract : Measured value (mg/L)	17.7	16.4	A
The amount of oil in the soil 0.5 g : Calculated value (mg)	0.44	0.41	A' = A / (1000/25)
Soil extract which 1.7 mg of B heavy oil is added : Measured value (mg/L)	77.6	69.4	B
The amount of oil in the soil 0.5 g which 1.7 mg of B heavy oil is added : Calculated value (mg)	1.94	1.74	B' = B / (1000/25)
The extraction rate (ρ) over B heavy oil addition (%)	88.09	77.94	$\rho = (B' - A') / 1.7$

る。このように、油分濃度計OCMAでの測定によって土壌に含まれる油分の測定ができ、また油で汚染された土壌を区別することができた。従って、油分測定を複数箇所から採取したサンプルを用いて行うことで、汚染の原因となっている箇所の特定制もできると考えられる。

部品の残留油分の測定

概要

近年、電子部品や切削による金属部品に付着した残留油分の管理にOCMAが多く用いられるようになった。切削油(せっさくゆ)は、金属などの切削加工を行う際に、摩擦抑制、冷却のために使用され、切削加工には必須の物質である。一方で切削油が部品に残ると、異臭・異音が生じ、電子部品では故障の原因といったトラブルにつながるため、加工後の洗浄工程が不可欠である。洗浄後の部品の残留油分濃度管理を行うことで、残留切削油に起因する諸トラブルを未然に防ぐことができる。また、洗浄工程で用いられる洗浄液の劣化度を知ることができ、洗浄液の交換時期の指標とすることができる。OCMAによる油分測定は、溶媒に部品を浸漬させるだけで油分を抽出できる。操作が極めて簡便であるため、OCMAによる残留油分測定がデファクトスタンダードとなりつつある。そこで本節では、代表的な金属部品の付着油分の測定事例を用いて、その測定の要点や注意点を紹介する。

*1 : Whatman製ろ紙No.2200-125

抽出などの手順

A : ねじ、電子部品などの小型の部品の場合

H-997を用いる場合は、揮発しやすいため、広口のふた付きねじ口瓶を用いることが望ましい。PTFEを除く樹脂製の容器は、一般に可塑剤の混入や容器が溶媒によって膨潤するため用いない方が好ましい。今回は部品試料をPTFE製容器にいれ、H-997あるいはS-316をメスシリンダーを用いて注ぎ、部品試料を完全に浸漬させ、密閉する(Figure 4a)。

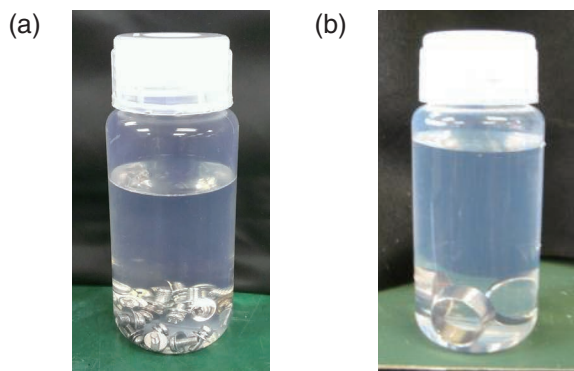


Figure 4 The example of oil extraction of parts (a) and the cut parts (b)

抽出時間は、部品試料の形状や付着量によってことなるため、初めに浸漬させてどのくらいで一定の濃度になるかを調べる。時々振り混ぜながら1時間浸漬させ、様子を見ながら延長するのが望ましい。次回測定時から同様の時間静置して抽出時間を設定する。抽出に時間がかかる場合は、超音波を1~3分程度照射することで、抽出時間を短縮することができる。ただし、H-997は蒸気圧が高く蒸発しやすいため、温度が高くないように注意が必要である。抽出後の溶媒試料に鉄粉などが含まれる場合は、溶媒にて油分を洗浄し乾燥させた無灰セルロース定量ろ紙(粒子保持能：8 μm)とガラス漏斗を用いて除去する。

校正は、溶媒標準液のみを用いて校正する。水分が含まれると、試料溶液では水分を用いないため、誤差となることがある。試料溶媒に超音波をかける場合は、標準液も同様の超音波による処理を行うことで誤差を減らすことができる。OCMA-550シリーズの場合は、従来の分液漏斗を用いた抽出と同様の手順で校正を行う。校正後、抽出済の溶媒試料を用いて装置の内部あるいは、セルの共洗いを十分に行った後に測定する。測定値単位は、mg/PC (PC=piece：部品1個あたりの油分量)を用いるのが望ましい。

B：大型の部品の場合

大型部品の場合、ねじ口瓶に入れることができない。したがって、PTFE製の底の深いトレーなどに部品試料をいれ、所定量の溶媒を部品試料へ注ぐことによって油分を抽出する。1回では抽出が難しい形状の場合は、数回注ぐ作業を繰り返す。ただし、H-997は揮発しやすいため、通気性がよく温度管理された室内での作業が望ましい。その後の手順は、小型の部品試料と同様に測定を行う。

Table 4 The remains oil measurement result of the parts by OCMA-550 and OCMA-555.

	S-316	H-997
Washing parts (mg/PC)	0.0	0.1
Not washing parts (mg/PC)	2.0	3.0

切削した金属部品による実際の測定例

金属の切削部品をOCMA-550, とOCMA555を用いて測定してみる。洗浄済みの金属部品と未洗浄の金属部品を各3PCずつPTFE製容器にいれ、100 mLずつS-316溶媒、H-997溶媒を注ぎ、Figure 4bのように密閉した。その後、1時間浸漬抽出させて試料とした。なお、洗浄済みの部品については界面活性剤を用いて洗浄を行なった。OCMA-550, OCMA-555をゼロ及び200 mg/lのB重油、OCB混合標準物質溶液*2にてそれぞれ校正し、試料を測定した結果をTable 4に示す。この結果より、OCMA-555に関しては、洗浄済の部品の場合、0.1 mg/PCであるのに対し、未洗浄の部品は3 mg/PCであった。このように洗浄されている部品と未実施の部品の差が明らかであり、OCMAは部品の洗浄の確認に有用である。

*2：Isooctane：Cetane：Benzene=3：3：2の混合物

医療器具などの清浄度の測定

概要

使用済みの医療器具には人間の皮脂、血液等が付着する。大部分の器具が使い捨てられているが、メスの柄の部分やピンセットなど一部の医療器具が再利用される場合がある。これらを再利用する場合、洗浄・滅菌・乾燥工程を経る必要があり、洗浄後の清浄度管理指標のひとつとして油分濃度が用いられる。本節では、清浄度の管理例として医療器具の油分濃度の測定事例について紹介する。

抽出などの手順

抽出手順は、部品の洗浄の手順と同様である。洗浄・滅菌・乾燥工程を経た器具の一部を抜き取り、PTFEなどの容器に入れる。医療器具試料を容器にいれ、H-997溶媒あるいはS-316溶媒をメスシリンダーを用いて注ぎ、医療器具試料を浸漬させ、密閉する。時々振り混ぜながら1時間浸漬させる。形状が複雑な場合や、汚れが激しい場合には、様子を見ながら延長するのが望ましい。次回測定時から同様の時間静置して抽出時間を設定する。抽出に時間がかかる場合は、超音波を1~3分程度照射すること

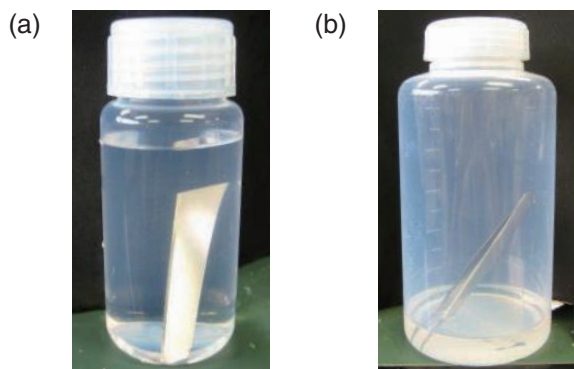


Figure 5 The example of immersion of the edge of a cutter (a) and tweezers (b)

で、抽出時間を短縮することができる。校正は、部品洗浄の場合と同様に溶媒標準液のみを用いて校正する。水分が含まれると、試料溶液では水分を用いないため、誤差となることがある。標準液の調製濃度は、試料溶媒に超音波をかける場合は、標準液も同様の超音波による処理を行うことで誤差を減らすことができる。校正後、抽出済の溶媒試料を用いて装置の内部あるいは、セルの共洗いを十分に行った後に測定する。

実際の測定例

医療器具試料としてピンセットとカッターの刃を用い、それぞれOCMA-550とOCMA555での測定例を紹介する。ピンセット及びカッターの刃の各2本を用いて豚肉を切断した。豚肉は人体の組織の代替として用いた。界面活性剤にて洗浄済みの試料と未洗浄の試料をそれぞれPTFE容器にいれ、各々に100 mLのS-316, H-997を注ぎ、Figure 5a, 5bのように密閉した。その後、約12時間浸漬抽出させて試料とした。OCMA-550, OCMA-555をゼロ及び200 mg/LのB重油, OCB溶液にてそれぞれ校正し、ピンセットとカッター刃の試料を測定した結果をTable 5に示す。Table 5のように、洗浄したものは油分が検出されなかったのに対し、未洗浄のピンセットやカッター刃は、それぞれ93.0 mg/Lと6.0 mg/Lを示した。このように十分に洗浄が行われている場合は、油分が検出されない。よって、油分濃度を確認することで医療器具の清浄度管理に十分用いることができる。医療用途に限らず、

Table 5 The cleanliness measurement result when OCMA-550 and OCMA-555 are used

	With Washing	With no washing
Tweezers : Extract by S-316(mg/L)	0.0	93.0
The amount of oil adhering to tweezers. (mg)	0.0	9.3
Cutter edge : Extract by H-997(mg/L)	0.0	6.0
The amount of oil adhering to a cutter edge. (mg)	0.0	0.6

Table 6 The ingredient of polished rice.(Per 100g)

Moisture	60.0 g
Protein	2.5 g
Lipid	0.3 g
Carbohydrate	37.1 g
Ash	0.1 g

飲食店において洗浄後の食器・調理器具などの抜き取り検査用途にも用いることができると考えられる。

米に付着した油分の測定

概要

スーパーマーケット等で市販されている弁当のご飯やおにぎりには、炊飯時に食用油が添加されている場合がある。食用油を加えて炊飯することで、製造工程で炊飯後の米粒が計量容器に付着することを防ぎ、製造ラインの歩留まりや作業性を向上させる効果や包装フィルムと米粒の接着を防ぐ効果がある。また、少量の油は、食味・保存性・つやを向上させる。しかし、食用油を過度に加えると食味が悪化するため、添加量を適正に管理する必要があるが、油は水に浮いてしまうため、炊飯器の中でも食用油の濃度勾配でき、炊き上がりにムラが生じることがあった。そこで、米粒に付着した油分濃度測定を行なうことで、適切な量の食用油が炊飯後の米粒に付着しているかどうか確認することができる。

抽出などの手順

一般に、食用となる米は精白米が多く利用される。精白米の栄養成分をTable 6に示す^[3]。精白米は炭水化物、タンパク質を含有するため、これら有機物と米粒表面の油

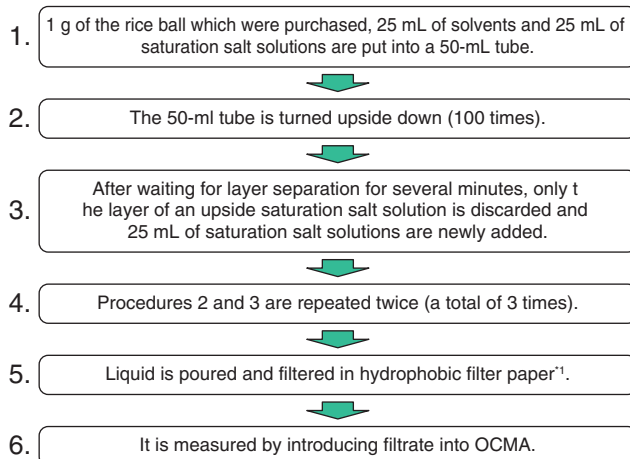


Figure 6 Operation flow of measurement of the oil in rice.

Table 7 The measurement result of the oil extracted from the grain of rice.

The candidate for extraction	S-316	H-997	
Polished-rice extract : Measured value (mg/L)	20.4	22.1	C
The amount of oil in 1 g of the polished rice : Calculated value. (mg)	0.51	0.55	$C' = C / (1000/25)$
rice-ball extract : Measured value (mg/L)	119	144	D
The amount of oil in 1 g of the rice ball : Calculated value. (mg/g)	2.98	3.60	$D' = D / (1000/25)$

分の親和力によって溶媒への油分の抽出が妨害される。そこで、土壌中油分の測定時と同様、飽和食塩水を添加して抽出を行う。

実際の測定例

油の付着したサンプルとしてスーパーマーケットで購入したおにぎりの米粒を用いて、市販されているおにぎりほどの程度油分が含まれているかを確認する。おにぎりからの油分の抽出に当たり、Figure 6に示す手順を用いた。

手順2は、攪拌操作によって米粒を破壊しないためであり、激しく振り混ぜてはいけない(今回測定する油分は米粒表面の油分であり、米粒を破壊する必要はない)。なお、比較対象として、油を添加せずに炊飯した白米を用いた。測定にはOCMA-550, OCMA-555をゼロおよび200mg/LのB重油, OCB混合標準物質溶液^[3]にてそれぞれ校正して用いた。抽出中の様子をFigure 7に、測定結果をTable 7に示す。

OCMAでの測定結果を元に、白米またはおにぎり1 gあたりに含まれる油分量も計算した。この実験により、購入したおにぎりには白飯1 g当たり約3~3.6 mgの油分が付着していることがわかった。白米にも油分が含まれていたが、これは白米に含まれる油脂類(トリグリセリド, 脂肪酸)によるものと考えられる。また、油種と抽出溶媒の違いによって、S-316を用いた場合とH-997を用いた場合で指示値が異なっている。これは油種によって抽出効率が異なっているため、もしくはサンプルに含まれる油分量のバラつきや界面活性剤作用を示す物質の影響によるものである。このように、油分濃度計OCMAでの測定によって、市販のおにぎりに油分が添加されていることが確認できた。他に、牛乳の乳脂肪分の測定も可能である。この場合は、牛乳に飽和するまで食塩を加えて抽出操作を行う。以上のように、食品に含まれる油分量の測定にOCMAを用いることができ、食品の油汚染の評価も可能であると考えられる。

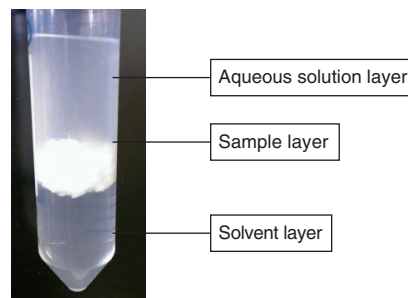


Figure 7 Example of extraction of the oil from rice.

おわりに

前述のようにOCMAを用いた代表的な測定事例を、測定のポイントを交えながら紹介した。他にも石油採掘現場、バイオ燃料分野、バラスト水の油分測定など多くの測定用途がある。OCMAは、簡便に低濃度の油分測定ができるため、まだまだアプリケーションがあるものと思われる。これらの事例を基に油分測定アプリケーションを提供し続けることで少しでも地球環境保全の一端に寄与にできれば幸いである。

参考文献

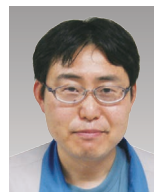
- [1] 西尾友志 高坂亮太, *Readout*, 42, 120(2014)
- [2] 環境省ホームページより<http://www.env.go.jp/water/dojo/oil/> (参照日: 2014/09/01)
- [3] 五訂増補 日本食品標準成分表より



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



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

内部モデル制御によるPID補償器の設計法

Design Method of PID Compensator by Internal Model Control

家城 篤史

Atsushi IEKI

熱式流量センサを用いたマスフローコントローラ(MFC)は、半導体産業におけるプロセスガスの流れを制御するために広く受け入れられている。新しい半導体製造技術は、スループットや歩留まりを向上させる為に、プロセスガスの高速な流量応答と応答再現性を向上する事がMFCに求められる。流量応答の高速化を実現し、かつMFCの製造時に一定の応答性を維持するために、MFCの制御系設計が重要となる。本稿では、内部モデル制御を用いた制御系の設計手法を提案し、実験結果にもとづき、提案手法の有用性を示す。

Mass Flow Controllers (MFC) using thermal flow sensors are widely accepted to control process gas flow in the semiconductor industry. New semiconductor fabrication techniques require faster response of process gas as well as improved response repeatability to reduce manufacturing costs and improve yield. In order to achieve fast response and maintain a constant performance of response among MFC products in a production, MFC controller design is critical. This paper proposes a control design method using Internal Model Control. Experimental results show the effectiveness of the proposed method.

はじめに

半導体製造プロセスでは、プロセスガスの流体制御性能が半導体の品質を左右する重要な技術要素である。近年、半導体デバイスの微細化や製造時のスループットの向上のため、プロセスガスの高速な切り替えの要求がある。また、半導体製造装置の機差を小さくするために、装置間の流量応答の差を小さくする必要がある。マスフローコントローラ(Mass Flow Controller, 以下 MFC)に要求される流量制御性能として、流量の高速応答と整定時間の個体差を抑えることが重要な技術要素となっている。

流量制御を行うため、MFCの制御器はフィードバック制御の代表的な手法で、広く用いられているPID補償^[1]を使用している。流量の高速応答と整定時間の個体差を抑えるために、比例ゲイン、積分ゲイン、微分ゲインを最適

化することで望ましい流量制御を得ることができる。本稿では内部モデル制御(Internal model control, 以下 IMC)の設計法^[2]を適用し、理論的に制御器を設計し、検証した結果を示す。

MFCの構成と制御対象

MFCの構成と過渡応答特性

MFCの主な構成をFigure 1に示す。

ここでは熱式流量センサと呼ばれる、センシング部がプロセスガスに直接接触しない構造により、耐食性や高耐圧の特徴がある質量流量センサを搭載したMFCについて示す。MFCの構成として熱式流量センサ・層流素子抵抗体(以下 バイパス)、流量制御バルブ、回路部から成り立っている。プロセスガスはInlet側より導入され、熱式流量センサによりガス流量が計測される。バイパスは、

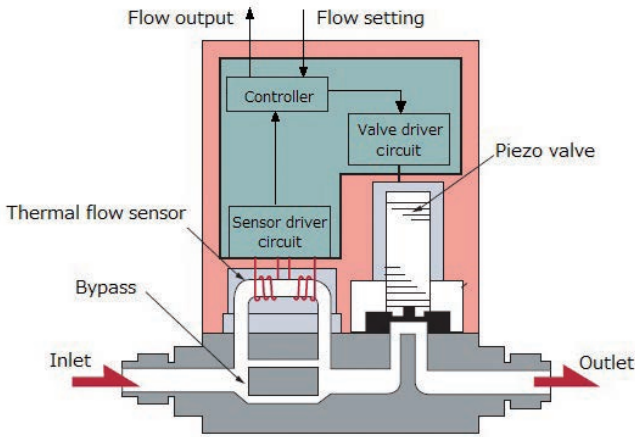


Figure 1 MFC internal structure.

熱式流量センサに流れる流量を一定比率に分流する特性を有する。目標流量に対する定常偏差を零にするため、流量制御バルブの開度を操作することで流量を制御する。回路部でPID補償器の出力を電圧に変換し、操作量として流量制御バルブに印加して開度を調整する。制御対象は、熱式流量センサと流量制御バルブとなる。

半導体製造プロセスでは、生産性の向上のため、プロセスチャンバへプロセスガスを所望の流量で瞬時に供給できる高速応答に対応したMFCが要求される。MFCの過渡応答特性の例をFigure 2に示す。ステップ応答時間と過渡時のオーバーシュート量またはアンダーシュート量で特性が評価される。

熱式流量センサのモデル

熱式流量センサは、発熱抵抗体を巻いた、ステンレス等の毛細管内を流れる流体の温度分布の変化量から質量流量を計測する。バイパスにより既知の比率で分流されたプロセスガスの質量流量を計測する。ガス毎にN₂ガスに換算する変換係数(コンバージョンファクター)が明らかなため、代替ガス(N₂)による調整が可能で、広く採用されている方式の1つである。

熱式流量センサの入出力間の特性は、センサ感度を K_{sen} 、応答の時定数を T_{sen} としたとき、Equation 1の1次系^{*1}の伝達関数 $P_{sen}(s)$ で示すことができる。

$$P_{sen}(s) = \frac{K_{sen}}{T_{sen}s + 1} \dots\dots\dots (1)$$

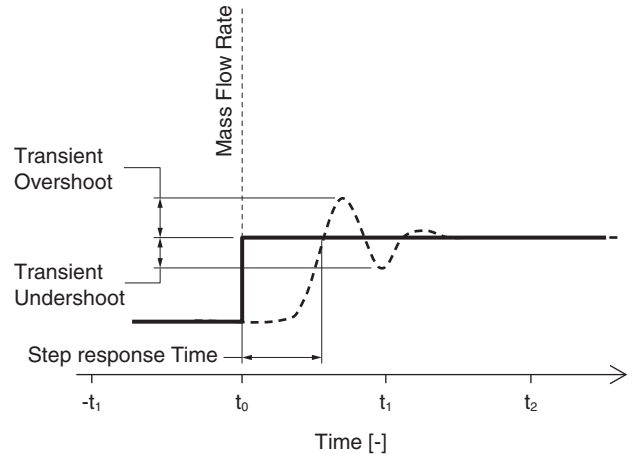


Figure 2 Step response conditions for MFC.

流量制御バルブのモデル

流量制御バルブの方式の1つに、ピエゾアクチュエータバルブがある。ピエゾスタックに印加する電圧によって生じるピエゾ素子の変位をバルブの駆動に利用する。流量制御バルブの入力出力特性は、ゲインを K_{val} 、バルブの応答の時定数を T_{val} としたとき、Equation 2の1次系の伝達関数 $P_{val}(s)$ で示すことができる。

$$P_{val}(s) = \frac{K_{val}}{T_{val}s + 1} \dots\dots\dots (2)$$

制御対象のモデル

MFCの制御対象は、熱式流量センサと流量制御バルブである。制御対象の伝達関数 $G_p(s)$ は、Equation 1およびEquation 2を用いて表現される。

$$G_p(s) = \left(\frac{K_{sen}}{T_{sen}s + 1} \right) \left(\frac{K_{val}}{T_{val}s + 1} \right) \dots\dots\dots (3)$$

*1: 伝達関数: 制御対象の入出力特性を表現する数式モデルで、すべての初期値を0としたとき、Equation 4のような出力のラプラス変換と入力とのラプラス変換の比で与えられる^[1]。

$$\text{伝達関数} = \frac{\text{出力のラプラス変換}}{\text{入力とのラプラス変換}} \dots\dots\dots (4)$$

制御系の設計

内部モデル制御の構成

目標流量 $r(s)$ に制御量 $y(s)$ を追従させる制御系の設計に

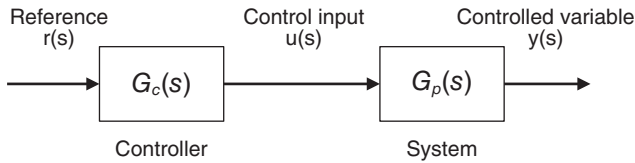


Figure 3 Feedforward control system.

において、フィードフォワード制御が有用である。Figure 3 においてEquation 3に示すMFCの制御対象の伝達関数 $G_p(s)$ が既知である場合、制御器の伝達関数 $G_c(s)$ に Equation 5に示す制御対象の逆数を適用することで、制御量 $y(s)$ が目標値に一致し、望ましい応答特性が得られる。

$$G_c(s) = G_p(s)^{-1} \dots\dots\dots (5)$$

しかしながら、フィードフォワードのみでは、個体差または経時劣化に伴うモデル化誤差や外乱に対応できない^[3]。これらに対応するために、Figure 4に示すIMC法を用いた制御系を設計した。ここで外乱を $d(s)$ 、制御対象モデルの伝達関数を $\hat{G}_p(s)$ とする。

Figure 4において、MFCの制御対象 $G_p(s)$ の出力 $y(s)$ と制御対象モデル $\hat{G}_p(s)$ の出力 $y_M(s)$ を比較し、フィードバックすることでモデル化誤差や外乱 $d(s)$ を補償する。さらに、モデル化誤差の影響を最小限に抑えてロバスト性を向上するため、制御器 $G_c(s)$ にEquation 6に示すフィルタ $F(s)$ を直列に接続した、Equation 7に示す $G_{IMC}(s)$ を制御器として用いる^[4]。

$$F(s) = \frac{1}{(T_I s + 1)^n} \dots\dots\dots (6)$$

$$G_{IMC}(s) = F(s) G_c(s) \dots\dots\dots (7)$$

ここで T_I はフィルタの時定数であり、 n は制御系の制御器 $G_{IMC}(s)$ が適切となるように選定する。

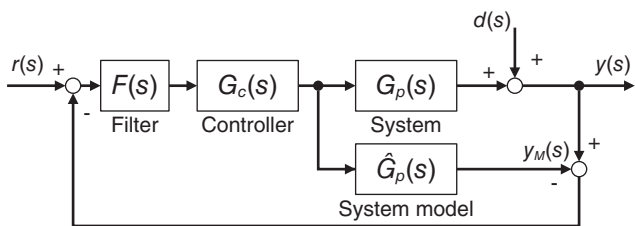


Figure 4 Internal model control system.

Figure 4の制御系の出力 $y(s)$ は、Equation 8となる。

$$y(s) = \frac{F(s) G_c(s) G_p(s)}{1 + [G_p(s) - \hat{G}_p(s)] F(s) G_c(s)} r(s) + \frac{[1 - F(s) G_c(s) \hat{G}_p(s)]}{1 + [G_p(s) - \hat{G}_p(s)] F(s) G_c(s)} d(s) \dots\dots\dots (8)$$

Equation 8において、制御対象モデル $\hat{G}_p(s)$ が制御対象 $G_p(s)$ の特性に十分近い場合、Equation 8の右辺分母は1に近くなる。このため、Equation 5が成立すれば出力 $y(s)$ はEquation 9であらわされる。

$$y(s) = F(s) r(s) + [1 - F(s)] d(s) \dots\dots\dots (9)$$

Equation 9の右辺第1項は目標追従性能、第2項は外乱除去の特性を示す。

制御系応答のシミュレーション

MFCの制御対象は、Equation 3に示すように2次系^[1]の伝達関数となるので、制御対象モデル $\hat{G}_p(s)$ はEquation 10で与えられる。

$$\hat{G}_p(s) = \left[\frac{\hat{K}_{sen}}{\hat{T}_{sen} s + 1} \right] \left[\frac{\hat{K}_{val}}{\hat{T}_{val} s + 1} \right] \dots\dots\dots (10)$$

ここでEquation 6を $n=1$ として設計すると、制御対象モデル $\hat{G}_p(s)$ が制御対象 $G_p(s)$ の特性に十分近い場合、Equation 9はEquation 11で示される。

$$y(s) = \frac{1}{(T_I s + 1)} r(s) + \frac{T_I s}{(T_I s + 1)} d(s) \dots (11)$$

Equation 11のシミュレーション結果をFigure 5に示す。 $r(s)$ に対して $y(s)$ は時定数^[1]が T_I の1次系の応答となる。

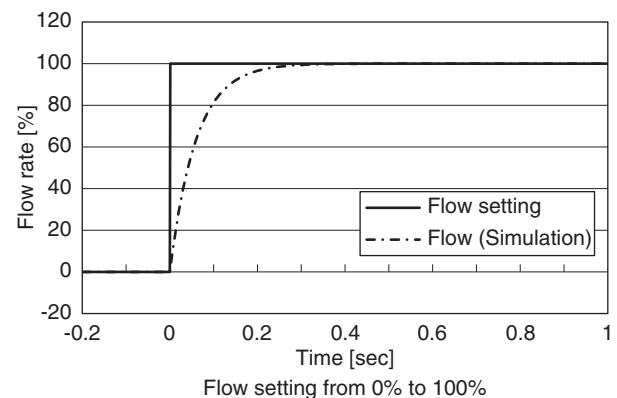
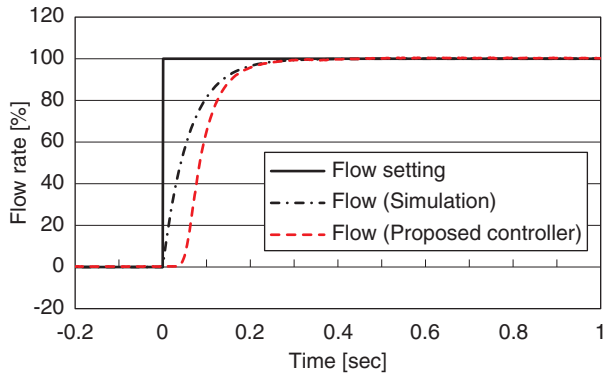
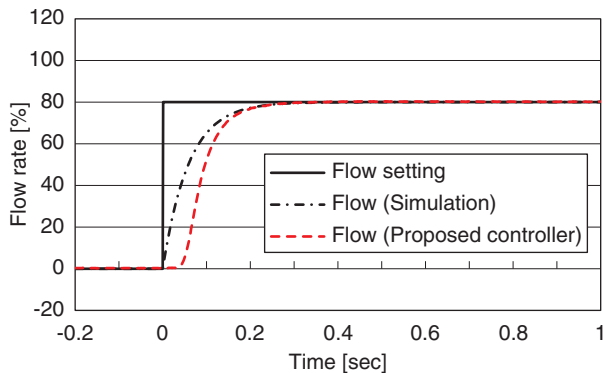


Figure 5 Simulation result of step-up response.



(a) Flow setting from 0% to 100%



(b) Flow setting from 0% to 80%

Figure 6 Step-up response comparison between simulation and experimental result.

実験検証

本章では、提案法を適用した制御系における流量応答の実測値とシミュレーションの比較結果を示す。横軸は時間を示し、シミュレーションの流量が98%に到達する時間で正規化した。

Figure 6に流量の立ち上りステップ応答の比較結果を示す。シミュレーションと提案法の整定時間が同等の結果を得ることができ、オーバーシュートは目標流量に対して1%以下に抑えられた。実際の制御対象においては、モデルで考慮されていないむだ時間が認められるが、提案法のロバスト性によりシミュレーションと同等の整定時間が得られた。

おわりに

本稿では、理論的に制御器を設計する手法として、制御工学を用いたPID補償器の設計方法の適用を提案した。提案法を適用した制御系において、シミュレーションと実機試験により有効性を示すことができた。モデル化誤差をさらに考慮して設計することで、今後はさらにより精度よく制御器を設計できると考える。

参考文献

- [1] 杉江俊治, 藤田政之, フィードバック制御入門, コロナ社(1999)
- [2] M.Morari and E.Zafriou, Robust Process Control, Prentice-Hall International, Inc.(1989)
- [3] 澤田賢治, “サーボ系・内部モデル原理”, システム/制御/情報, 56-4, 188(2012)
- [4] Ming T. Tham, Internal Model Control, <http://www.lorien.ncl.ac.uk/ming/robust/imc.pdf> (参照 2014.9.12)

**家城 篤史**

Atsushi IEKI

株式会社 堀場エステック
開発本部 開発設計1部

Product Introduction

新製品紹介

最先端プロセスを支える技術 CRITERION D500シリーズ

Technology for Supporting Cutting-Edge Processes
CRITERION D500 Series

赤土 和也

Kazuya SHAKUDO

近年、半導体プロセスの微細化、ウエハの大口径化の流れに伴い、ガス供給システムに対して高性能化が求められており、圧力式マスフローコントロールモジュールD500を開発した。D500は、流量計測部に層流粘性流量域における差圧流量計測方式を採用している。そのため、プロセスガスにおいて高精度な流量計測と幅広い流量域での流量制御が実現可能である。また、プロセスガスの流量変化を診断するG-LIFE機能を搭載しており、プロセス中に判定することが出来るようになった。これにより、マスフローコントロールモジュールの故障による半導体ウエハの仕損を最小限に抑えることができ、次世代プロセスに要求される自己診断機能を有したマスフローコントロールモジュールとなった。

Recently, high performance gas supply system is required with the miniaturization of semiconductor process and a large diameter of the wafer. We have developed pressure-based mass flow control module D500. D500 has adopted a differential pressure flow measurement system in the laminar viscous flow rate range of the flow rate measurement unit. Therefore, it is possible to flow control in a wide range and flow measurement with high accuracy. Also, D500 has G-LIFE function to diagnose a change in the flow rate of process gas. It is possible to check during the process. And it is possible to minimize scrap of the semiconductor wafer due to the failure of the mass flow control module. Mass flow control module with G-LIFE performance required for the next generation process is completed.

はじめに

最先端の半導体プロセスにおいて、ナノレベルの微細化プロセスの進化とともに、デバイスの生産性のさらなる向上が不可欠である。そういった状況を背景に、半導体プロセスに使われるマスフローコントロールモジュールには、プロセスガスの流量精度および個体間器差の向上、圧力変動の影響を受けにくい流量制御、不具合発生前の早期異常検知といった機能が求められている。本稿では、それらの要求に対応すべく開発したマスフローコントロールモジュール『CRITERION』(クライテリオン)D500シリーズについて紹介する。

D500概要

Figure 1にD500の外観を示す。D500の外形寸法は、従来のマスフローコントローラ(以下MFC)と同様に半導体製造装置に関する国際規格SEMI F82に準拠している。

Figure 2に、D500の構造を示す。部品構成としては、ガスラインの供給圧力を監視する圧力センサ、パーティクルから本体を保護するためのガスフィルタ、コントロールバルブ、2個の絶対圧圧力センサと層流素子抵抗体(以下リストリクタ)、温度センサから構成されている。コントロールバルブの駆動には、高速応答と低消費電力に対応したピエゾアクチュエータを採用している。流量計測には、リストリクタの上流側圧力と下流側圧力、およびガス



Figure 1 External view of D500

温度を用いて内部の演算回路にて正確な流量に換算している。換算された流量は、与えられた設定流量との比較演算にてコントロールバルブの駆動量を算出し必要な流量の制御を行っている。

プロセスガス精度保証と 器差低減に向けたアプローチ

半導体製造プロセスで使用されるガスの特性データは、実際のプロセスガスを用いてROR System*1にて取得している。ROR Systemの測定原理は、理想気体の状態方程式を応用したもので、真空排気したチャンバー内に、制御したガスを通し、チャンバー内圧の圧力上昇速度から流量に換算し計測している。

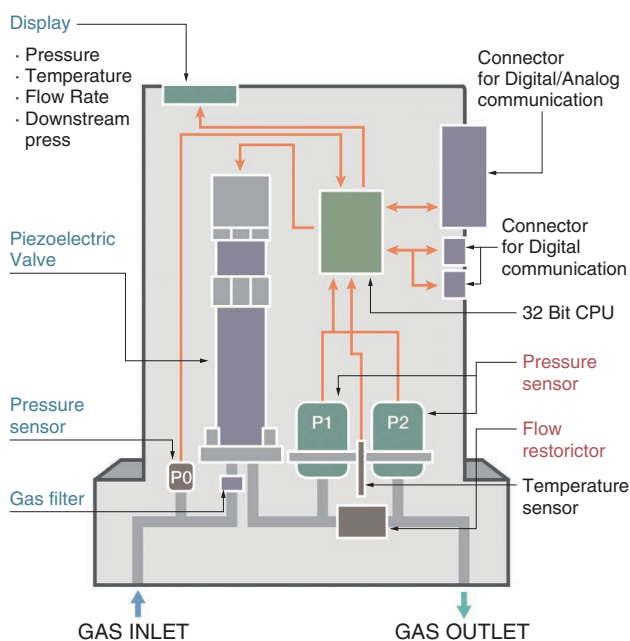


Figure 2 D500 Structure

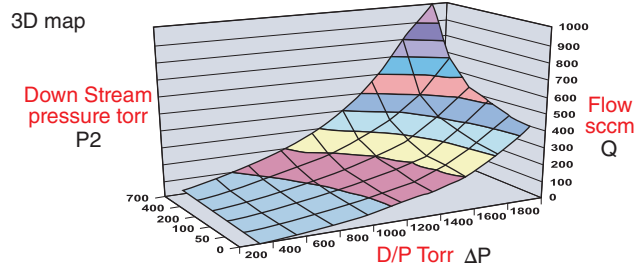


Figure 3 Flow characteristics of the restrictor

$$Q \propto (\Delta P / \Delta t) \cdot V / T \dots\dots\dots (1)$$

Q : 流量 P : 上昇圧力 Δt : 上昇時間
V : チャンバー内容積 T : 温度

Figure 3にリストリクタの流量特性を示す。上記手法で取得したプロセスガスの流量特性データを圧力と流量で3次元マッピングしている。このプロセスガスに基づいたマッピングされたガスデータをD500本体に持たせていることで、高精度な流量計測が実現でき、プロセスガスで設定値に対して流量精度±1%を保証している。Figure 4にリストリクタの構造を示す。リストリクタは、スリットを形成したシートを積み重ねた積層構造から成る。このスリットの数を増減させることで、D500の流量レンジが決められる。ガスはリストリクタ中央部から入り、放射状に出ていく構造となっている。特にD500においては、リストリクタの流路形状を曲線にし、従来モデルと比べ流路長を最大化した。そのことにより、層流特性が改善され、プロセスガスにおける流量特性の器差を小さくできた。

*1 : ROR System : Rate of Riseの頭文字

基準容積内の圧力上昇率を測定し質量流量を計測する手法

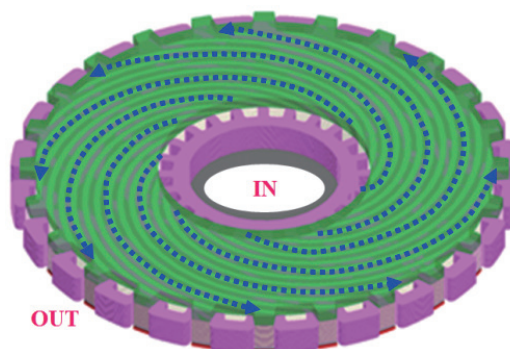


Figure 4 Restrictor

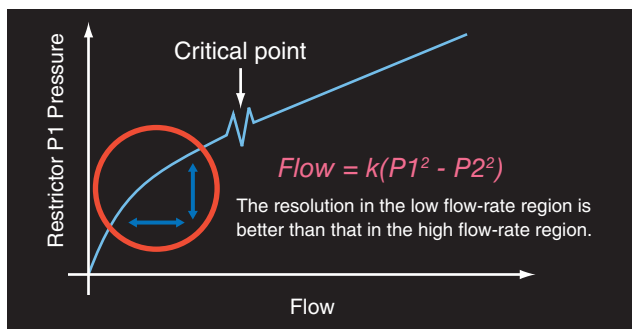


Figure 5 Nonlinear characteristics diagram

ワイドレンジ制御性

Figure 5にリストリクタの上流側圧力と流量の関係を示す。D500では低圧での非線形特性により低流量域の差圧流量特性の勾配が大きくなっている。これにより低流量域での流量変動が大きな差圧出力として検出することができるため、低設定流量域まで高い分解能で流量計測が可能である。これによりフルスケールに対して最小0.2%までのワイドレンジ制御ができた。これまで複数台でカバーしていた流量レンジがD500を用いると1台で対応できるため、装置に搭載されるMFCと関連するライン構成部品の削減が可能となる。

マルチガス・マルチレンジの対応

従来モデルではガス仕様により校正ガスが異なるため実現できなかった顧客でのガス仕様変更(以下マルチガス・マルチレンジ機能)が、D500では前述のリストリクタの層流特性の改善により、校正ガスの単一化が実現できマルチガス・マルチレンジ対応が可能となった。Figure 6にマルチガス・マルチレンジ機能について示す。D500では顧客自身で必要とするガス種や流量レンジをパソコン、専用ソフトを用いて容易に変更ができる。そのため、従来のMFCでは、仕様ごとに在庫品を保有する必要があったが、D500では在庫品を大幅に削減できるようになった。

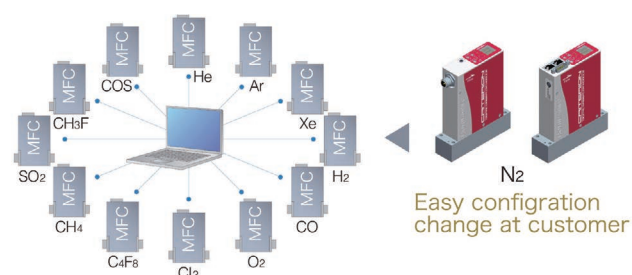


Figure 6 Multi-gas, Multi-range function

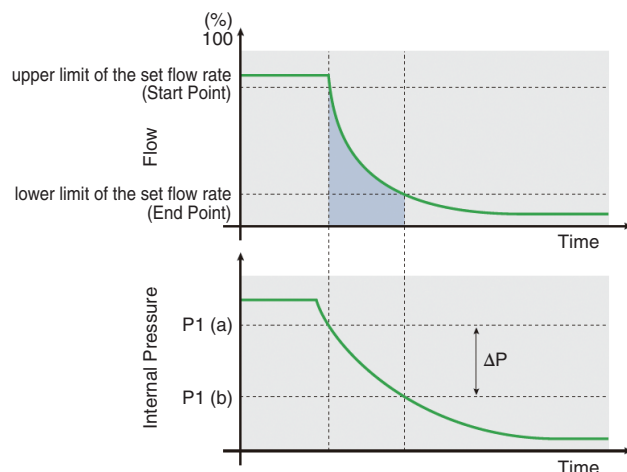


Figure 7 Diagnosis method for G-LIFE

自己診断機能(G-LIFE^{*2})の搭載

Figure 7に、G-LIFEの診断方法を示す。G-LIFEは制御時から0%流量設定を与えた際の流量出力の立下りにおける積分値より、気体の状態方程式を用い内部容積を算出している。算出した内部容積と予め取得した初期の内部容積とを比較することで、数秒以内に信頼性の高い再現性の検定を行うことができる。Figure 8に、G-LIFEの実施例を示す。D500は外部の基準器を別途設ける必要がなく、インラインでのプロセス中の検定が可能である。プロセス中の流量の立下りを利用してG-LIFEを実行することで、初期状態からの変化を診断でき、プロセスの妥当性判断、トラブル予知が行えるようになりウエハの仕損や装置のダウンタイムの低減が可能となる。

*2 : G-LIFE : Gas Law check of Integrated Flow-restrictor Equation

圧力変動特性

従来一般的なサーマル式のMFCは上流側の圧力変動に対する影響を受けやすかった。そのため、従来のガス供給システムでは圧力調整器を用いることで他のガスラ

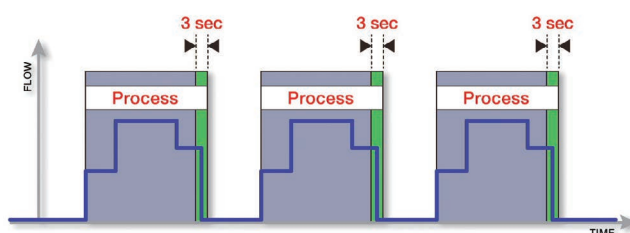


Figure 8 G-LIFE example

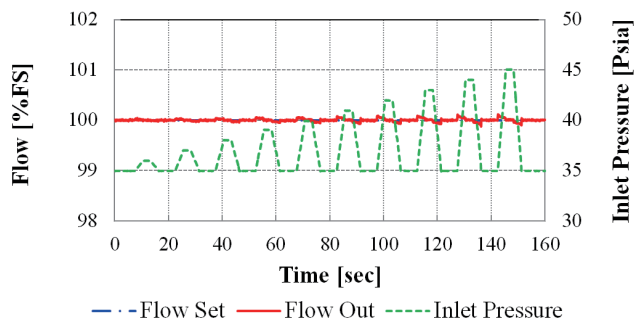


Figure 9 The output of D500 to pressure fluctuation

インからの圧力変動の影響を低減している。しかし、ガス供給システムにおいてはコストダウンのためのコンパクト化・小型化・軽量化が求められている。D500は流量計測部をコントロールバルブの下流側に設置されているため、供給圧力変動による影響は受けにくい上に、変動を緩和できる新開発の制御アルゴリズムを導入したことにより、安定した流量制御を実現している。Figure 9にD500への圧力変動に対する流量出力の挙動を示す。10Psiの圧力変動下でも、流量設定値に対して±1%以下の変動影響である。そのため圧力調整器の無いガス供給系においても使用可能である。D500では、前記の圧力変動に対する改善に加え、ガスの供給圧力を常に監視する圧力センサを搭載していることで、Figure 10に示すように、ガスラインの圧力調整器および圧力計が不要となり、シンプルなガス供給系の構築とコストダウンに寄与できる。



Figure 11 LCD Multi-display

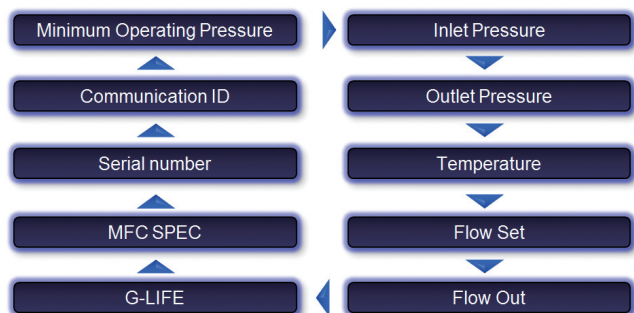


Figure 12 Display information

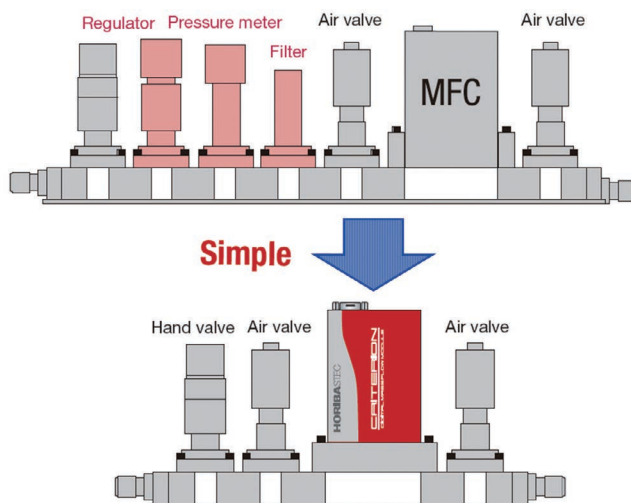


Figure10 Piping structure

LCDマルチディスプレイ

Figure11にLCDマルチディスプレイを示す。D500の上部に大画面のLCDマルチディスプレイを搭載したことにより、多くの情報を表示できるようになった。Figure12にディスプレイに表示できる情報を示す。Displayボタンを押す毎に表示情報を切り替えることができる。本機能により、本体の動作状態や動作環境を素早く簡単に確認することができるようになった。

おわりに

D500はウエハの微細化・大口径化への対応や、ガス供給システムにおける生産性向上に貢献できる機種となった。また、D500は環境へも配慮した設計を行うことで、製造時に使用する温室効果ガスの削減を実現し、環境負荷低減を図ることができた。次世代半導体生産におけるプロセスガスの流量制御に最適なD500は、これまで以上に流量制御における価値を提案できると考えており半導体産業の発展に貢献し続けたいと考えている。



赤土 和也

Kazuya SHAKUDO

株式会社 堀場エステック
開発本部 開発設計1部

Product Introduction

新製品紹介

MV-2000シリーズ 高効率気液混合式気化器

MV-2000 Series
High Efficiency Mixed Injection

西川 一朗

Ichiro NISHIKAWA

近年の半導体製造プロセスは、デバイス構造の微細化のみならず材料の新規開発による対応や生産性向上を目指し、450 mmウエハへの大口径化に向けての検討が進んでいる。これらの動向に伴い、半導体製造に使用される液体材料においても多様化と大流量化が進んでいる。気化器への市場要求としては、大流量気化、低温度気化、使用するキャリアガス流量の低減などがある。本稿では、市場ニーズに応えるべく従来製品に比べて気化性能を大幅に向上した高効率気液混合式気化器「MV-2000」に関して紹介する。

The recent semiconductor manufacturing process carries out correspondence by miniaturization of the device structure and the new development of materials. In addition, aiming at productivity improvement, examination toward becoming it goes ahead the large diameter to a 450mm wafer. With these trends, it goes to improvement that diversification and large flow rate in the liquid material used for semiconductor production. As a market demand to a vaporizer, there are big flow quantity vaporization, low temperature vaporization, reduction of the carrier gas flow rate to use. This report introduce about high efficiency mixed injection “MV-2000” that largely improved vaporization performance in comparison with a product conventionally in order to meet market needs.

はじめに

近年、半導体製造に使用される液体材料において多様化と大流量化が進んでいる。液体材料の気化供給方法は、直接気化方式、バブリング方式、ベーキング方式の3方式に大別できる(Figure 1)。MVシリーズは、直接気化方式に該当し、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。直接気化方式のメリットとしては、バブリング方式、ベーキング方式と比べ、コンパクトサイズであり、設置面積の削減や、コストダウンが可能である。一方、課題としては、液体材料の熱分解による反応物の生成や閉塞、コンパクトサイズゆえの大流量の気化発生が困難であるなどの課題もある。また、近年の半導体市場における直接気化方式気化器に対する要求としては、次の4点に集約される。

①液体材料の熱分解抑制のための一層の低温度気化

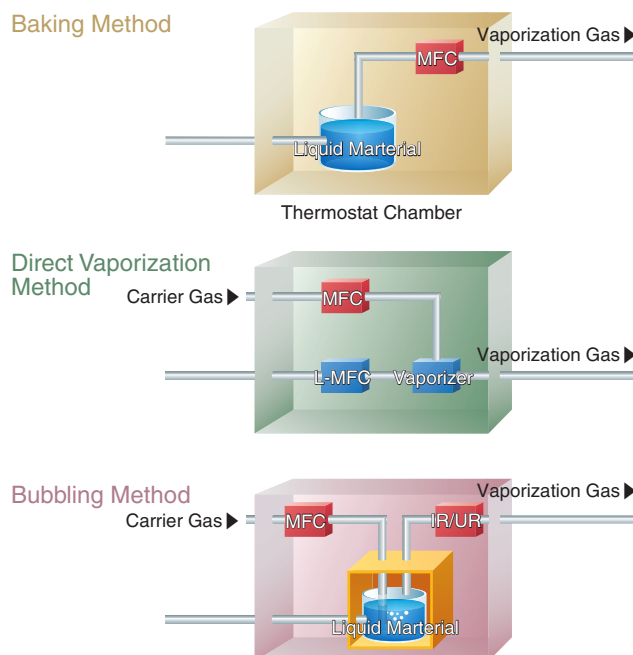


Figure 1 Three vaporization method

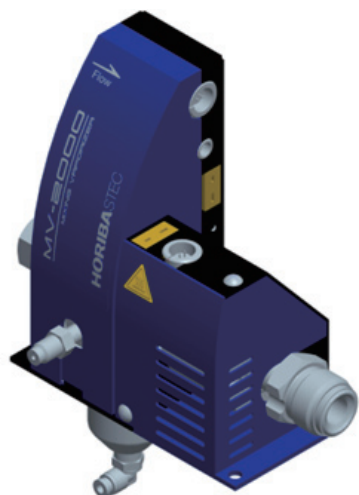


Figure 2 MV-2000

- ②450 mmプロセスに対応するための大流量気化
- ③He価格高騰におけるキャリアガス流量低減化
- ④微細化対応のためのミストパーティクル低減

いずれも、気化性能を向上させることで、ソリューションの提供が可能と考えた。本稿では、それらの要望に対応すべく開発した高効率気液混合式気化器「MV-2000」に関して紹介する(Figure 2)。

MVシリーズ構造

High-k材料として、代表的なTEMAZr(テトラキスエチルメチルアミノジルコニウム)は、キャパシタの高誘電率の絶縁膜(ZrO₂)として用いられるが、低蒸気圧であるため、気化するためには高温が必要となる。しかし長時間高温にさらされると、熱分解しやすい材料であり、気化器にとって難しい材料である。MVシリーズは、このような

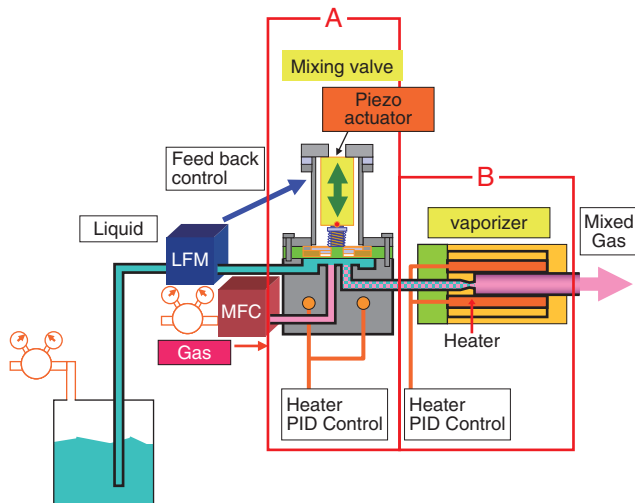


Figure 3 Structure of MV series

材料に対応するために、2つの部分に分かれた構造を有する(Figure 3)。

Figure 3のA部分が気液混合バルブ(Mixing valve)。B部分が気化部(Vaporizer)である。この方式のメリットは、各部分で独立した温度制御が可能となることである。液体滞留部であるMixing valve部を低温に設定可能で、液体材料の熱分解リスクを低減できる。(液体材料が熱分解すると分解生成物により、バルブ部或いはノズル部で閉塞が生じる。)逆に気化部に関しては、高温設定(Max 200℃)が可能で、低蒸気圧材料に対しても対応が可能となった。気化の流れとしては、Liquid Flow Meter(LFM)で、液体流量をセンシングし、ピエゾアクチュエータバルブと、フィードバック制御で、液体流量を精密制御する。MFCによって流量制御されたキャリアガスと、Mixing valve部で気液混合し、気化部の噴霧ノズルで、微細化し、加熱気化することによって、効率良く安定した蒸気を得る。

気化性能向上に向けて

従来製品(MV-1000)では、気化部内が中空構造であり、液体が大流量になると、気化部内で十分に熱交換されず2次側にミストが飛散するため、大流量対応が困難であった(Figure 4a)。新製品(MV-2000)では、改善策として気化部内の熱交換効率を向上させるため、低圧力損失で、流体を攪拌させられるような構造の熱交換素子を内蔵した(Figure 4b)。

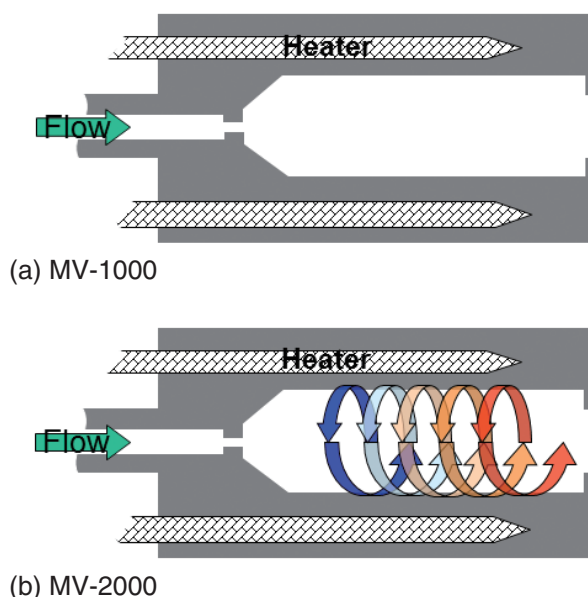


Figure 4 Structure of vaporizer

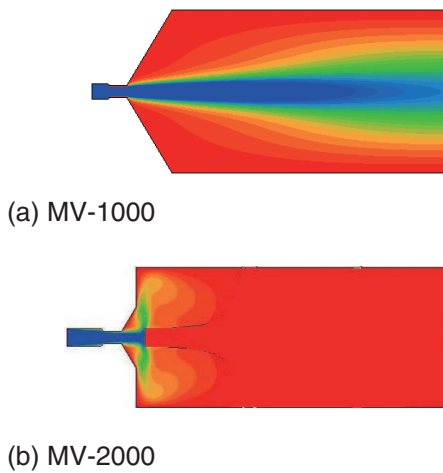


Figure 5 Temperature distribution in vaporizer

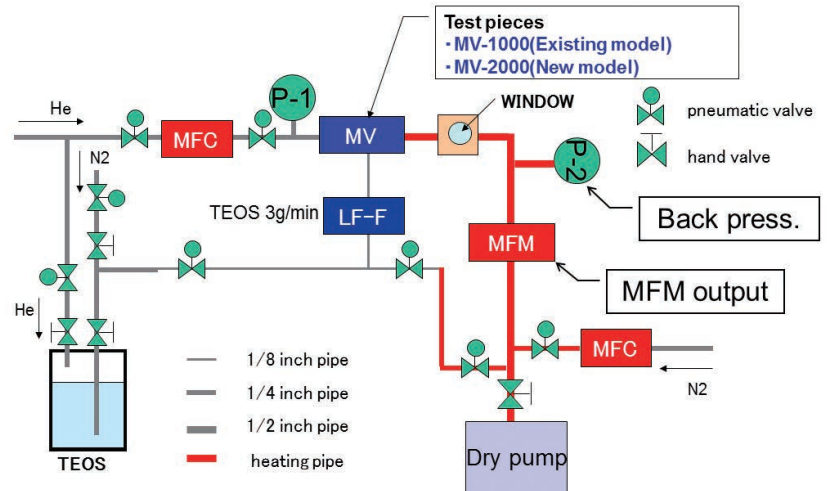
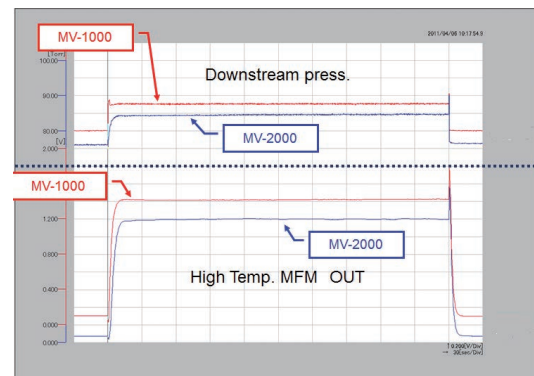


Figure 6 TEOS vaporization test flow

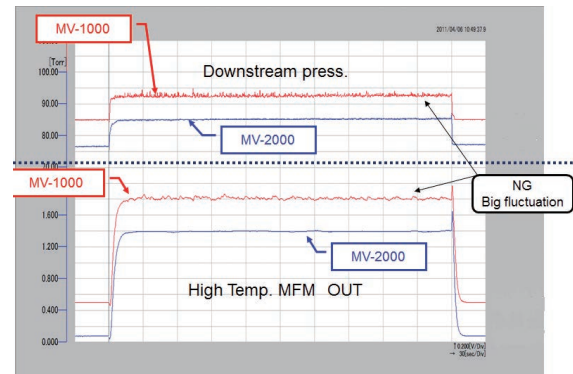
同一条件において、従来製品と新製品で、温度分布をCAE解析した結果を示す(Figure 5)。赤色が高温、青色が低温部分を示す。上側の従来製品では中心部まで熱が伝わっていない(Figure 5a)。対して、下側の新製品では、気化部に導入直後に渦を巻いているような状態が確認され熱交換が促進し温度が均一になっている(Figure 5b)。CAEにおいて、熱交換効率の改善を確認した。

低温度気化発生確認

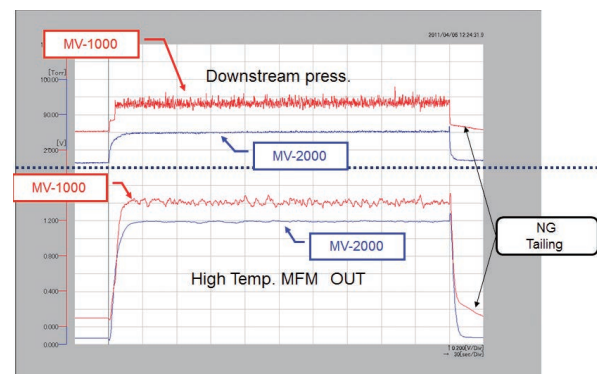
CVD(Chemical Vapor Deposition)材料として、代表的なTEOSを用いて従来品よりも、低温度気化が可能かどうかを検証した。気化可否の判定は、観察窓による目視確認と、MFMによる流量出力の安定性で判定を行った(Figure 6)。150℃では、MV-1000でもMV-2000でも、安定した発生が可能であった(Figure 7a)。120℃では、MV-1000では、MFM出力や、圧力指示値に、大きなふらつきが発生していた。これは気化不良によるミスト発生した影響である。一方、MV-2000では、120℃でも安定気化が可能であった(Figure 7b)。さらに、低温度の80℃(Figure 7c)では、MV-1000では、更にふらつきが大きくなり、テーリング現象も発生していた。このテーリングは、発生停止した際に未気化のTEOSが内部に溜まっていて、遅れて気化している状況を示唆している。一方、MV-2000では、80℃でも安定している結果が得られ、従来製品では、150℃必要だった条件で、80℃で対応可能と70℃の低温化を実現している。これは液体材料の熱分解リスクを大きく低減し、閉塞に対する寿命を向上させると考える。また、同一温度において発生する場合は、従来よりも大流量気化が可能となる。



(a) 150°C



(b) 120°C



(c) 80°C

Figure 7 TEOS vaporization result

Table 1 Summary of TEOS vaporization

	Test condition					results		
	TEOS	Carrier He	Main temp.	Vaporizer temp.	Back pressure	DUT	MFM output fluctuation	Visual inspection of mist
01	3 g/min	1.5 SLM (He)	150°C	150°C	75torr	MV-1000	37 mV	○ : no mist
						MV-2000	8 mV	○ : no mist
02	3 g/min	1.5 SLM (He)	100°C	120°C	75torr	MV-1000	85 mV	× : mist
						MV-2000	11 mV	○ : no mist
03	3 g/min	1.5 SLM (He)	80°C	80°C	75torr	MV-1000	98 mV	× : mist
						MV-2000	16 mV	○ : no mist

MFM output fluctuation

Less than 20 mV	Full vaporization
20 mV-50 mV	Vaporization is possible
50 mV or more	Imperfect vaporization

Table 2 Conventional vaporizer

	Conventional	Carrier He	Judgement of vaporization				
			TEOS				
	temp. [°C]	[SCCM]	1.4	2.8	4.2	5.6	7.0
01	180	1000	OK	NG	NG	NG	NG
02	180	500	OK	NG	NG	NG	NG
03	180	300	OK	NG	NG	NG	NG
04	180	100	OK	NG	NG	NG	NG
05	150	1000	OK	NG	NG	NG	NG
06	150	500	OK	NG	NG	NG	NG
07	150	300	OK	NG	NG	NG	NG
08	150	100	OK	NG	NG	NG	NG
09	150	5000	OK	OK	NG	NG	NG
10	180	5000	OK	OK	OK	NG	NG
11	200	5000	OK	OK	OK	NG	NG

Table 3 MV-2000

	MV-2000		Carrier He	Judgement of vaporization				
	TEOS							
	Valve [°C]	VAPO [°C]	[SCCM]	1.4	2.8	4.2	5.6	7.0
01	140	200	1000	OK	OK	OK	OK	OK
02	140	200	500	OK	OK	OK	OK	OK
03	140	200	300	OK	OK	OK	OK	OK
04	140	200	100	OK	OK	OK	OK	OK
05	140	180	100	OK	OK	OK	OK	OK
06	120	180	100	OK	OK	OK	OK	NG
07	110	170	100	OK	OK	NG	NG	NG

キャリアガス使用量低減

従来の弊社製キャリアガス式気化器との比較結果を、Table 1に示す。従来品はキャリアガス5 SLMでも、TEOS 7 g/minを安定発生できなかったが、同じ温度条件において、MV-2000では、1/50の100 SCCMのキャリアガス流量で対応可能と、大幅にキャリアガスの使用量低減が可能となった(Table 2, 3)。

おわりに

今回開発したMV-2000は、従来型に比べ気化性能が大幅に向上し、気化性能向上分を、気化量の増大、キャリアガス流量の低減、気化温度の低温化による熱分解の抑制に振り分けられる。現在、様々な液体の気化供給が要求されているが、そのソリューションの一つとして提供できると考える。



西川 一郎

Ichiro NISHIKAWA

株式会社 堀場エステック
開発本部 開発設計2部

Product Introduction

新製品紹介

XF-100 Series 差圧式液体デジタルマスフローメーター

XF-100 Series
Pressure base Liquid Digital Mass Flow Meter

矢田 秀貴

Hidetaka YADA

半導体デバイスの高性能化, 工程の効率化, 生産性の向上に対応すべく, 四半世紀ぶりに, 計測方式を一新した, 圧力式マスフローメーターのXFシリーズを開発した。XFシリーズはオイルフリーで安全な静電容量式の圧力センサを搭載し, 5 g/min以上の流量レンジにおいても, 流路はシングルパス構造が搭載可能となった。これにより, 気泡滞留による流量誤差も低減できる。また, センサ直線性向上や, 流量換算式に材料の物性値を用いることで, 精度 $\pm 0.8\%$ F.S.を実現。従来品に比べて20%向上した。応答性についても, 0.8 sec以内の速度を実現し, 高速化により流量が安定するまでの時間が短縮され, 高価なハイテク材料の使用量低減に貢献する。

We have developed XF series of pressure type mass flow meter in order to meet higher performance of semiconductor devices, the efficiency of the process, to improve productivity after an interval of approximately four half a century. XF is equipped with pressure sensor of electrostatic capacitance type and with single flow pass in the flow range of 5g / min or more. Also XF realized $\pm 0.8\%$ of precision to use physical properties and to improve sensor linearity. Improved by 20% compared to conventional precision. In addition, XF obtained results under 0.8 second of response time. By speedup of response time we contribute to reduce usage of expensive precursor.

はじめに

流量計測機器は, 高性能半導体デバイスの生産に用いられる“ハイテク液体材料”の流量制御用として使用されている。半導体デバイスの高性能化には, 超微細化技術や三次元化技術を用いて生産され, 絶縁膜をはじめ個々の機能を持つ薄膜がシリコンウェハ上に多層成膜される。高価なハイテク液体材料を使用するため, 薄膜を形成するチャンバーへ正確な量の計測, 高速応答が必要である。これらの要求に対応すべく開発したのが, XF-100 seriesである。

XF-100 Seriesについて

構造

Figure 1は, XF-100 seriesの外観を示す。継手は従来のVCRタイプ1/4 inch, 1/8 inchの2種類を継続した。通信は, DeviceNET™通信, デジタル通信, アナログ通信の3種類に対応している。Figure 2に内部構造を模式的に示す。入口側より外部パーティクル保護用フィルタ, 2つの絶対圧圧力センサとその間に流量抵抗体(以下リストリクタ)および電気回路で構成されている。流量のセンシングはリストリクタの前後にある圧力センサの差圧を計測し, 流量に変換する方式を採用している。

近年, ウエハーサイズも大きくなり, 使用する流量計の流量も増加している。流量の大きいレンジにおいても, 気泡



Figure 1 XF-100 series exterior

混入による流量誤差の低減や信号ふらつきを改善するために、シングルパス構造の要求がある。サーマルタイプでは、感度の都合により配管1本当たりに流せる量が制限され、当社の従来品においても、5 g/min以上の流量仕様に関しては、バイパスが必要になる。しかし、XFは圧力式のため、液体の流量に合わせてリストリクタを設計することができるので、全仕様、シングルパス構造を採用した。また、接液部をオールメタル仕様とし、高性能半導体デバイスに用いられる、反応性の高いハイテク液体材料も内部での反応を抑制できる。

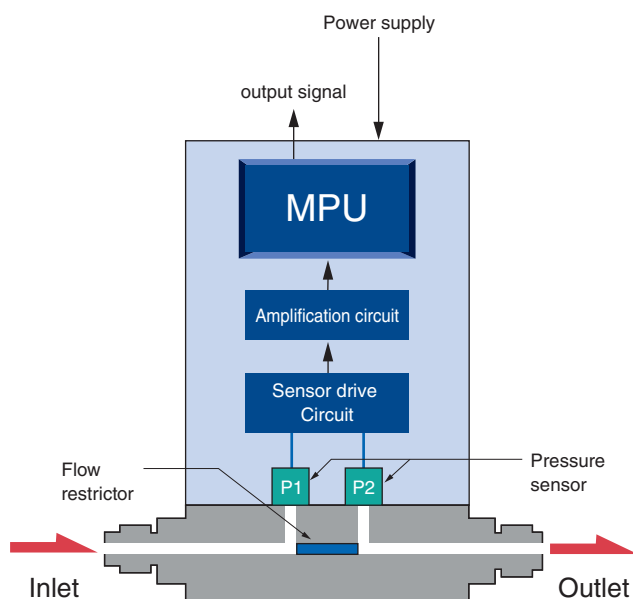


Figure 2 Structural view

インターフェース

従来品は、電源ケーブル、PCとの通信用のLANケーブルのピンアサインが当社の気体用のマスフローコントローラーとは異なっていた。これは、従来品だけ必要となる電源ラインや信号線が存在し、気体マスフローコントローラーへの誤接続防止のために、コネクタをMale, Female 反対にするなどの対策をとっており、気体、液体の両マスフローコントローラーを使用する顧客には、2種類のケーブルを用意する必要があった。今回、新規で開発するにあたり、電源、信号線共に気体のマスフローコントローラーに合わせ、使用ケーブルを1つに統一した。

主な仕様

- 流量精度 : 0.8%F.S.(F.S.: フルスケール)
- 応答速度 : メーター・100 msec以内
コントローラー・0.8 sec以内
(ピエゾバルブと組み合わせた場合)
- 流量レンジ : 0.2~30 g/min(IPA換算)
- 対応液種 : 酸、塩基などSUSを腐食する液体以外
- 外形寸法 : 94(W)×36(D)×125(H)mm

XF-100 Seriesの特徴

流量計測機器は、一般的にはサーマルセンサーを用いた、熱式が採用されている。堀場エステックでは、液体マスフローメーターは、世界で唯一、ペルチェ素子を用いた冷却方式を採用し、液体材料の温度を上げることなく流量を計測する。溶存ガスの放出が抑えられ、熱に弱い液体材料も計測することができる。しかし以下の留意点があった。

- ① 条件によっては、応答速度が5秒程度になる
- ② 大流量仕様はバイパスが必要となる

これらの課題もかかえており改善するため、PID制御や冷却部の温度設定の最適化を行ってきたが、課題が解決するまでには至っていない。そのため、計測原理を変え課題解決をする必要があった。

圧力式の採用

これらの課題解決には、計測原理を根本から変える必要があった。計測原理は、従来の利点である材料を加熱しないという部分は継承し、応答の速い圧力センサを搭載することで、高速応答を実現しシングルパス構造が高流量域でも対応可能な、圧力式を採用した。圧力式は、圧

力センサ間のリストリクタのサイズを変化させることで、圧力損失量をコントロールできるため、バイパスが必要なく、また、従来機種は、センサの種類が多種であったため、部品の数も多く組立調整に時間が必要であったが、リストリクタのみ数種類持つておけば、他の部品は共通化が図れ、組立調整時間が短縮できるため、納期短縮も可能になる。

流量換算式

$$Q = \frac{\pi \Delta P D^4}{128 L \eta}$$

Q：流量，ΔP：差圧，D：円管の直径，
L：円管の長さ，η：粘度

下流側と上流側の圧力差を流量に変換するための理論式に、ハーゲン-ポアズイユの式(Hagen-Poiseuille equation)を用いました。これは、密度に依存することがなく、層流域で使える式です。粘度のデータを入力することで流量変換が可能になる。

応答速度向上／精度向上

圧力を計測して、流量に換算する方式なので、応答速度が原理的に速く、加えて、従来からのPID制御技術により、より安定で速い応答速度を実現した。従来品に比べて、約4倍の速度向上が得られた(Figure 3)。応答速度向上

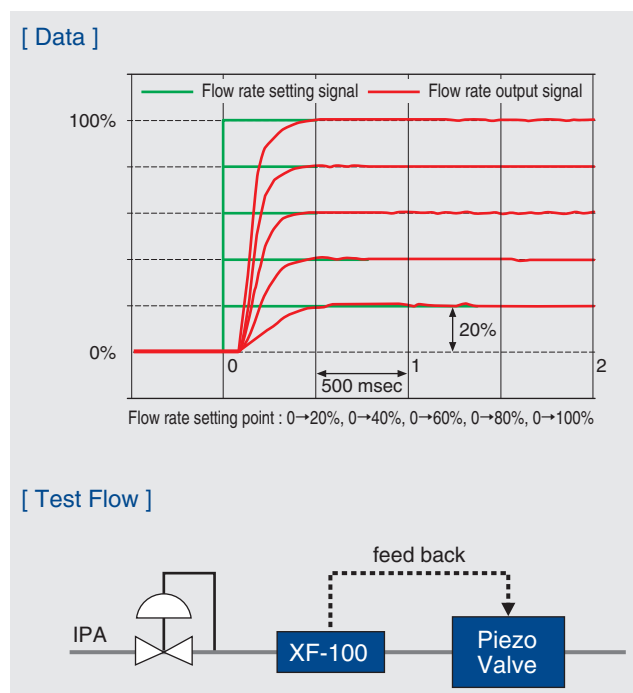


Figure 3 Response time

により、高価なハイテク材料の安定待ちのために、捨てていた材料が削減され、材料のコストダウンに貢献する。

精度に関しても、従来比20%向上させた。これは、センサ出力の直線性が向上したため、無理な補正をかける必要がなくなり、外乱影響が強くなったためである。また、温度影響に関しても、温度物性データを、XFの理論式に代入することで、実液の温度影響が軽減され精度向上に一役買っている。

静電容量式圧力センサ搭載

圧力センサは堀場エステック製の静電容量式圧力センサを搭載している。一般的に小型の圧力センサは歪み方式で、力を伝達する媒体の内部にオイルを使用している。それに対して、XF-100 Seriesに搭載の静電容量式はオイルを一切使用しておらず、万が一破損の場合でも、ラインやチャンバーへのオイル漏れの心配が無く、安全性が高い。この圧力センサに使用しているダイアフラム材料は、強度が非常に高い特殊高性能合金を採用し、小型・高感度センサにもかかわらず、高耐圧と高い安定性を実現した。

気化器との使用

XFは、単体でメーターとしても使用できるが、半導体を製造する時は、通常、気化器と一緒に使用する。当社製の気化器MV-2000をはじめとする、液体を気化器内部で直接気化させる気化器と接続が可能である。接続も気化器に付属しているケーブルをXFのコネクタに差し込むだけでご使用可能であり、XFで流量を測定し、気化器に搭載されているバルブでフィードバック制御を行い、気化量をコントロールできる。この組み合わせで使用することで、液体材料をチャンバーの直近で気化させることができ、省スペース化にも寄与する。XFとMV-2000の組み合わせ(Figure 4)においては、従来品と比較して、応答速度の向上、気化能力の向上が得られ、新しい気化システムの提案ができる。

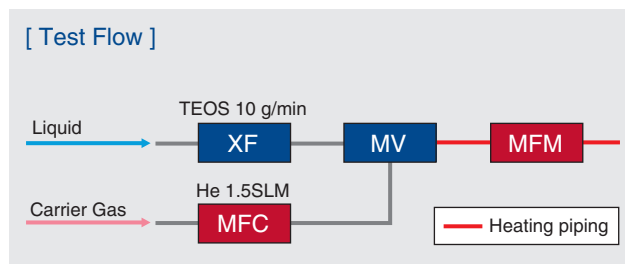


Figure 4 XF and MV-2000 combination example

おわりに

半導体チップの高集積化に伴い、リーク電流の発生など新たな課題があり、この対策としてハイテク材料による絶縁膜の形成が行なわれている。絶縁膜のほか、コンデンサー機能を持つ薄膜材料にもハイテク材料が用いられ、高精度・高速計測が行える液体マスフローメーターの需要が高まっている。

従来の液体マスフローメーターの課題として、液体流量計測の高速応答化、スループットの向上、安定時間に要する材料の削減(高価なハイテク材料のドレイン時間の削減)が十数年来求められていた。今回、四半世紀ぶりに、測定原理から一新し、根本からこれらの課題解決に取り組んだ。圧力方式を採用し、センサ直線性の向上、材料の物性値を利用することで精度は20%向上し、応答速度は0.8 sec以下(ピエゾバルブと組み合わせにて)を実現できた。さらに、同時期に販売開始された気化器の最新モデルMV-2000との組み合わせにより、流量を高速計測ができ低温気化が可能となり、半導体プロセスの時間が従来と比べ短縮でき、生産性の向上に貢献できると考えている。



矢田 秀貴

Hidetaka YADA

株式会社 堀場エステック
開発本部 開発設計2部

Product Introduction

新製品紹介

中赤外レーザ吸光法自動車排ガス分析計QL-N2O

Laser Spectroscopic Motor Exhaust Analyzer QL-N2O

原 健児

Kenji HARA

近年、亜酸化窒素(N₂O)は気候変動に大きな影響を与える温暖効果ガスとして注目されている。米国運輸省は米国環境保護庁とともに軽量車および重量車用エンジンからのN₂O排出量の規制を開始した。これまでのCO₂、NO_x等の規制と同様に、N₂O排出量の測定においても希釈サンプリング装置を使用することが定められており、サブppmオーダーの低濃度の測定が求められている。この規制に対応するために、エンジン排ガス測定装置MEXA-ONEの1分析計として組み込み可能なガス分析計QL-N2Oを開発した。QL-N2Oは、量子カスケードレーザを用いており、数十ppbオーダーの極低濃度のN₂Oを測定可能な分析計である。

Nitrous Oxide (N₂O) emission reduction has gained large prominence recently due to its contribution to the climate change as a greenhouse gas. The United States Environment Protection Agency together with the United States Department of Transport has already regulated the N₂O emissions from Light-Duty Vehicles and Heavy-Duty Engines. N₂O measurement should be done from sample storage bags. Performance requirement of the analyzer is to be able to measure N₂O gas concentration of sub-ppb order. N₂O gas analyzer, QL-N2O has been developed as one analyzer for integrated to MEXA-ONE. QL-N2O is utilizing Quantum Cascade Laser and this analyzer can measure N₂O concentration of ten ppb order.

はじめに^[1]

自動車からの排ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)は、以前より排ガス規制の対象となっている。世界的な環境意識の高まりもあって、自動車排ガス規制はさらに強化される流れにあり、NO_x排出量もさらなる削減が求められている。そのため、ガソリン車・ディーゼル車を問わず、さまざまなNO_x後処理装置が活発に研究・開発されている。このような後処理装置の評価には、NO_xとしての一酸化窒素(NO)・二酸化窒素(NO₂)だけでなく、亜酸化窒素(N₂O)・アンモニア(NH₃)といったその他の窒素化合物の測定も要求される。たとえば、ディーゼル重量車では、選択触媒還元(SCR)法の一つである尿素注入SCRがすでに実用化されているが、このシステムでは、注入する尿

素水の量を最適化するためにNH₃の測定が重要となる。実際、欧州では、SCR装着車からのNH₃排出に対し、すでに濃度規制が導入されている。この規制値は、「Euro VI」といわれる次期規制で、今後さらに強化されることが決定している。一方、米国では、温室効果ガス(GHG)の一つとしてN₂Oの排出量の規制または報告義務化が決まるなど、N₂O計測のニーズが高まっている。

N₂Oは大気中に300 ppb程度自然に存在する微量ガスで、これは窒素分子を除いて最も一般的な対流圏窒素種である。安定した分子であるため、存在期間が非常に長く、130~170年と言われている^[2]。N₂Oは二酸化炭素(CO₂)よりも赤外線を吸収しやすいため、N₂Oが地球の温暖化に大きく影響する可能性がある^[3]。米国運輸省(DOT)と

環境保護庁(EPA)は、国家プログラムとして軽量車(LDV)からの N_2O 排出量を規制している。LDVからの N_2O 排出量は、0.010 g/mileに制限されている^[4]。またLDVにおける、 N_2O 計測はバッグサンプリング法を使用することが義務付けられている。EPAは重量車用エンジン(HDE)に対しても、0.10 g/bhp-hrの排出規制を最終決定している^[5]。最新の N_2O 規制は2017年式のディーゼルエンジンから適用され、通常、HDEからの排ガスは、バッグサンプリングではなく実排ガスもしくは希釈排ガスの直接測定になる。それゆえ、LDVおよびHDEの両方の規制に対応するために、希釈排ガスのバッグ測定および連続測定が可能な分析計が必要とされる。これらの規制値を精度よく算出するためには、少なくとも50 ppbの濃度差が測定できなければならない。

N_2O の計測原理として、非分散赤外吸収法(NDIR)フーリエ変換赤外吸収法(FTIR)、ガスクロマトグラフ法(GC)などが一般的に使用されている。これらはいずれも実績のある分析計ではあるが、現在の N_2O の規制に対する計測要求に対しては感度・干渉影響など、必ずしも最適とはいえない点があるのも事実である。そのため2011年に感度・干渉影響等の向上が見込まれるレーザーを使用した赤外分光法がEPAの規制における使用可能計測原理に定義された。自動車排ガス中の超低濃度 N_2O を測定するために、中赤外量子カスケードレーザー分光法(QCL-IR)を用いた自動車排ガス測定装置MEXA-1100QL-N2Oを2012年に開発した^[6]。このMEXA-1100QL-N2Oは単独もしくは自動車排ガス測定装置MEXA-7000と統合し使用する装置であり、EPAによるGHG規制対応の分析計として40 CFR Part 1065/1066の規定に準拠している。本稿で紹介する中赤外レーザー吸光法自動車排ガス分析計QL-N2OはMEXA-1100QL-N2Oのガス分析部を用い、エンジン排ガス測定装置MEXA-ONEへの統合し、規制要件に対応した1分析計として開発したものである。

測定原理

量子カスケードレーザー(QCL)は、比較的最近実用化され始めた新しい方式のレーザーで、従来のダイオードレーザーでは実現できなかった中赤外光の発振が可能である。QCL-IRは、この中赤外レーザーを光源とし、レーザー自体の性質を利用して微小領域で波長をスキャンする赤外分光法である。

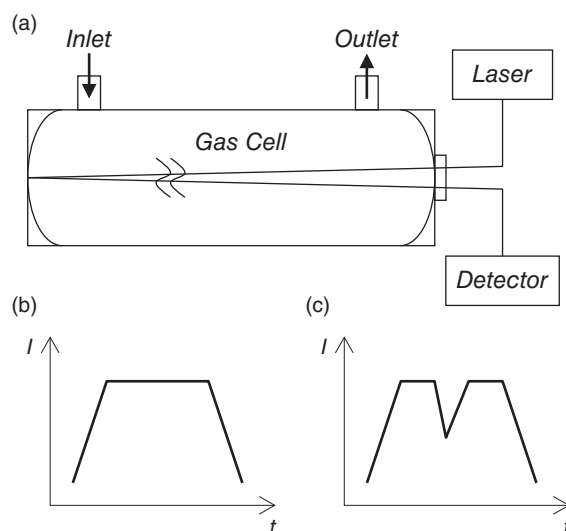
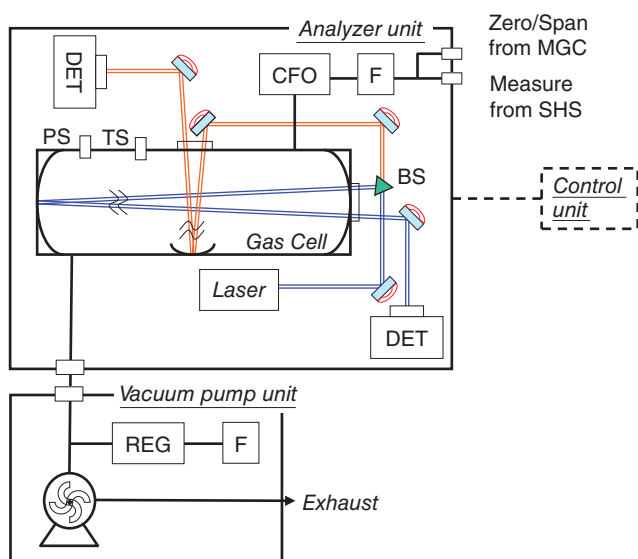


Figure 1 Principle of QCL-IR

Figure 1に、QCL-IRのイメージ図を示す。サンプルガスの流れている測定セルにQCL素子から発振されるレーザー光を照射し、検出器でセルを透過した後の強度をモニターする。QCL素子は一定間隔の電流パルスによりレーザー光を発振しており、一回のパルスごとにFigure 1b, 1cのような出力波形(時間vs赤外光透過強度)がモニターされる。ここで、パルス電圧が印加されている間、QCL素子の温度が上昇し、この上昇に影響されて発振波長が微小領域内で変化する。この現象はパルスごとに繰り返されるため、レーザーの発振波長は一回のパルス内で一定範囲をスキャンする形になる。すなわち、Figure 1b, 1cのようなパルスごとの検出波形は、「波長vs赤外光透過強度」に変換することができる。QCL-IRでガス成分濃度を定量するには、対象成分の吸収ピークの波長がこのスキャン範囲内に入るように中心波長を調整した素子を使用する。選択する対象成分の吸収ピークは、干渉成分の吸収ピークと極力重ならないことが望ましい。このような波長範囲の素子にて、セル中にサンプルガスが流れている場合(Figure 1c)の波形を採取し、あらかじめ採取しておいたゼロガス波形(Figure 1b)との強度比を対数に変換して、該当範囲の吸光度スペクトルを得る。吸光度は濃度に比例するというランバート・ベールの法則に基づき、このスペクトルから対象成分の濃度を計算する。また、実際のスペクトル強度は温度・圧力に影響されるため、その影響の補正も行う。QCL-IRは、中赤外領域に吸収を持つ多くの化合物の定量に応用できる可能性がある。さらに、減圧セルと組み合わせることにより極めて高分解能のスペクトルが得られることから、成分間の干渉も最小限に抑えられると期待される。



F: Filter PS: Pressure Sensor
 CFO: Orifice TS: Temperature Sensor
 DET: Detector REG: Vacuum Regulator
 BS: Beam Splitter

Figure 2 Block diagram of QL-N20

分析計の構成

Figure 2に、QL-N20のブロック図を示す。レーザー光はビームスプリッターで分岐され、セル内に構成された短(0.8 m)・長(30 m)の2通りの光路を経由して検出器に導かれる。セル内に存在する同じサンプルガスに対し、長光路側ではより強い吸収が観測されるため、低濃度の検出に使用する。一方、短光路側は、高濃度時にも光吸収量が飽和しにくく、高濃度の測定に有利である。長光路では0.5~5 ppmレンジ、短光路では20~200 ppmレンジが実現可能である。このように、2種類の光路長で同時にスペクトルを採取することにより、低濃度から高濃度までの広い濃度範囲が測定可能である。なお、検出器には、常温動作型のMCT半導体赤外検出器を使用している。

サンプルガスは、前処理フィルタと臨界流量オリフィスを通してガスセルに導入される。臨界流量オリフィスは、ガス流量を一定に制御する働きがあり、セル下流の真空ポンプと組み合わせることで、セル内を約25 kPa(絶対圧)に維持する。一般に、光路を減圧状態にすると、吸収ピーク形状がよりシャープになる効果がある。そのため、共存する他成分とのスペクトル分離がしやすくなり、干渉影響の低減に有利になる。

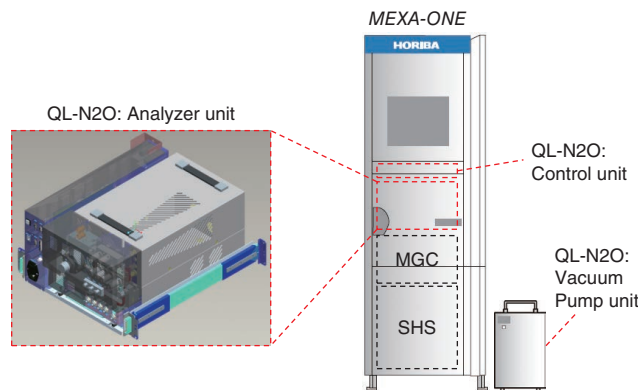


Figure 3 MEXA-ONE with QL-N20

QL-N20はMEXA-ONEの1分析計であるため、ガスを分析するための必要最小限のユニットで構成されており、19インチラックに搭載して使用する。校正用ガスおよびサンプルガスの供給はMEXA-ONEのマルチガスコントローラ(MGC)およびサンプルハンドリングシステム(SHS)を使用する(Figure 3)。

装置性能

ノイズ・検出感度

QL-N20ではノイズを2倍の標準偏差(2σ)で定義しており、Zero点での基準は10 ppb以下である。Figure 4にN₂O 10 ppbからZero(N₂)ガスへ切り替えた際の結果を示す。Zeroガス供給時のデータから 2σ を計算すると0.5 ppbであった。また10 ppb濃度の際の 2σ は0.8 ppbであり、10 ppbの濃度差が明確に判別できることがわかる。

目盛精度・直線性

QL-N20は5 ppmおよび200 ppmの2レンジにおいて、21点の分割点で濃度補正を行い、補正後の直線性を切片・

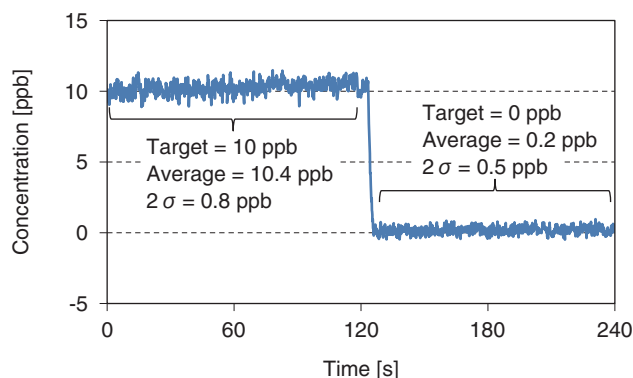


Figure 4 Noise and detection limit

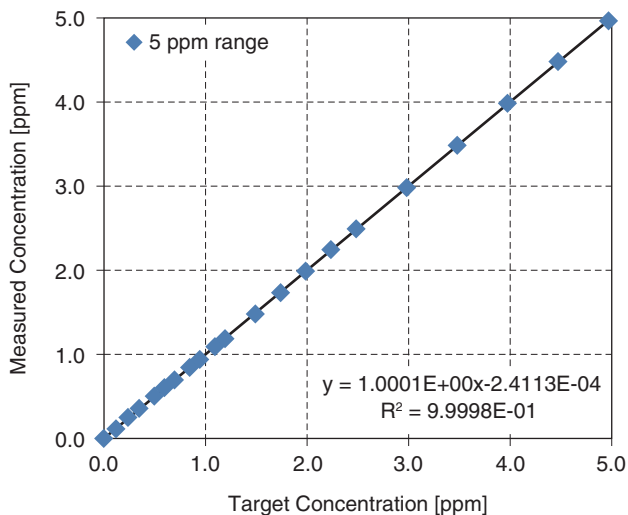


Figure 5 Corrected linearization curve at 5 ppm range

傾き・決定係数(R^2)の規格にて検査を行っている (Figure 5)。

Figure 6に N_2O の大気中濃度レベルでの測定結果を示す。ガス分割器を用いて600 ppbのボンベガスから300 ppbおよび306 ppbのガスを作成し、測定を行った。それぞれの平均測定濃度は299.8 ppbおよび306.3 ppbであり、 2σ は0.5 ppbおよび0.6 ppbであった。これより大気濃度レベルの N_2O が高精度で測定可能であることがわかる。

干渉影響

QL-N2Oでは4.7 μm 付近の N_2O 吸収ピークを用いて濃度計算を行っている。この4.7 μm 付近には CO_2 および H_2O の吸収ピークがあるため、これらのガスの干渉影響を受ける可能性がある。しかし、本分析計では CO_2 および H_2O の吸収ピークの影響を最小化しており、これらの干渉影

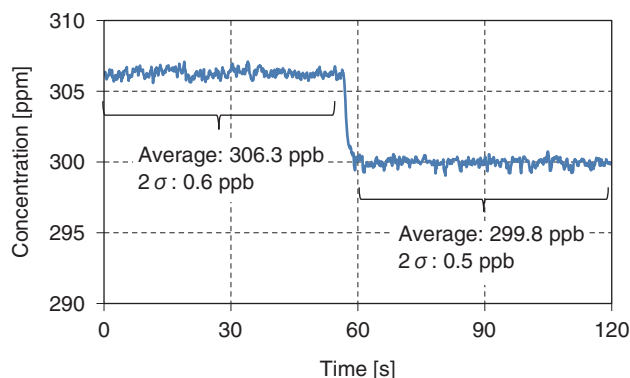


Figure 6 Measurement resolutions at atmospheric N_2O concentration

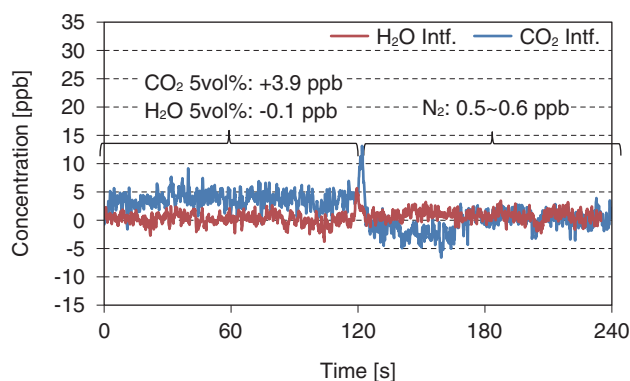


Figure 7 Interference test of CO_2 and H_2O

響の仕様は ± 10 ppb以内である。Figure 7に CO_2 および H_2O 干渉影響試験結果を示す。干渉影響は干渉成分ガス(CO_2 または H_2O)を流した際の濃度平均値とZeroガス時の濃度平均値の濃度差にて判定した。 CO_2 干渉は+3.3 ppb, H_2O 干渉影響は-0.6 ppbとなった。

QL-N2Oと同じ分析部(MEXA-1100QL-N2O)を用いて行った干渉影響試験の結果をFigure 8に示す。この試験は一般財団法人日本自動車研究所(Japan Automobile Research Institute)にて実施した結果を提供いただいたものである。この試験では5種類のガス(N_2O ; 100~200 ppm, CO ; 100~250 ppm, H_2O ; 2.0~2.5%, CO_2 ; 1.5~4.5%)をバッグ内にサンプリングし、その際 N_2O の濃度を0.4~1 ppmの間で変化させたサンプリングバッグを6つ作成した。この6つのサンプリングバッグ内の N_2O 濃度をGC-ECDとMEXA-1100QL-N2Oで比較測定した結果、傾き1.0055, 切片0.0008と非常に高い相関が得られている。

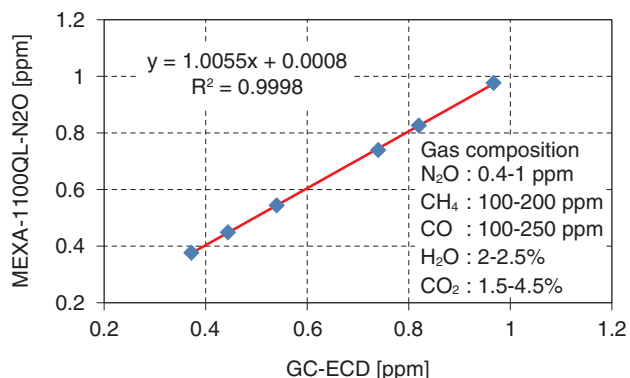


Figure 8 Correlation with GC-ECD in JARI(Standard gases)

まとめ

以上、本稿では、中赤外レーザー吸光法自動車排ガス分析計QL-N2Oの概要を紹介した。QL-N2OはMEXA-1100QL-N2Oで実現した性能をそのままにMEXA-ONEの1分析計として組み込むことが可能となった。以下に特徴をまとめる。

(1)高感度計測

- ・ 10 ppb濃度レベルまで測定可能
- ・ 大気濃度レベルでの測定分解能は6 ppb以下

(2)広い測定可能範囲

- ・ 10 ppb(検出下限)~200 ppm(最大測定レンジ)

(3)低干渉影響

- ・ CO₂及びH₂Oからの干渉影響は±10 ppb以内

おわりに

本装置によって、MEXA-ONEのアプリケーションが拡充できた。この装置が米国EPAによるGHG規制対応の分析計として活用され、地球環境問題解決に貢献できれば幸いである。

参考文献

- [1] 原健児, Montajir RAHMAN, “中赤外レーザー吸光法分析装置を用いた自動車排ガス中N₂Oの測定”, *Readout*, **40**, 34(2013)
- [2] Ballantyne, V., Howes, P., and Stephanson, L., “Nitrous Oxide Emissions from Light Duty Vehicles,” SAE Technical Paper 940304, 1994, doi: 10. 4271/940304.
- [3] IPCC/UNEP/OECD/IEA. Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Paris: Intergovernmental Panel on Climate Change, United Nations Environment Programme, Organization for Economic Co- Operation and Development, International Energy Agency(1997)
- [4] Environmental Protection Agency”, Electronic Code of Federal Regulation, Title 40, Parts 85, 86, 600, 1033, 1036, 1037, 1039, 1065, 1066, and 1068.
- [5] Environmental Protection Agency”, Electronic Code of Federal Regulation, Title 49, CFR Parts 523, 534, and 535.
- [6] Montajir, R., “Development of an Ultra-Low Concentration N₂O Analyzer Using Quantum Cascade Laser (QCL),” SAE Technical Paper 2010-01-1291, 2010, doi: 10. 4271/2010-01-1291.



原 健児

Kenji HARA

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
エネルギーシステム計測開発部
博士(理学)

Product Introduction

新製品紹介

半導体製造装置向け放射温度計 IT-470F-H

Infrared Thermometer for Semiconductor Production Equipment IT-470F-H

大須賀 直博

Naohiro OHSUGA

古川 泰生

Yasuo FURUKAWA

半導体製造装置のエッチング工程における温度測定に特化した放射温度計「IT-470F-H」を開発した。放射温度計のコアとなる赤外線センサーは、当社のMEMS技術を駆使して製作したものであり、従来機のセンサーに比べて感度・応答時間が向上した。この赤外線センサーの採用により、温度測定の再現性(繰り返し性)の値が0.1°C(対象物温度23°Cのとき)と従来機と比較して3分の1に大幅に性能が向上し、環境温度の過渡温度変化に対する指示値も安定した。

We developed an infrared thermometer "IT-470F-H" specialized for the dry etching equipment. The infrared sensor which is the core technology of the infrared thermometer is developed utilizing our original MEMS technology. Our MEMS infrared sensor has higher responsivity and shorter response time than the conventional sensor. With our MEMS sensor, the repeatability improves to 0.1°C which is one-third of the conventional one. Furthermore, the stability to transient change of ambient temperature improves very well.

はじめに

我々が2002年に初めて半導体製造装置向けの放射温度計を開発してから10年余りが経過した。半導体の製造に放射温度計が使われるようになった理由には、大きく3項目が挙げられる。①測定対象物(たとえばSiウエハ)が動体(回転や移動する物体)であること、②ケミカルドライエッチング工程において温度管理は品質を左右するための最重要項目の一つであること、③工程の多段化でウエハが高付加価値になり、歩留り向上のために全ウエハ、全工程の温度管理が必要となったことが挙げられる。最近では、後者2つが特に重要視され、放射温度計にはより高い再現性性能が求められるようになった。あわせて、半導体製造装置も多種多様に変化をし、他の制御機器との接続性を要求されるようになった。これらに応えるために新型の赤外線センサーを搭載して高精度、高い再現性を持つ温度測定を実現し、光デジタル出力だけではなく電流出力を追加したIT-470F-Hを開発するに至った。

放射温度計の原理

放射温度計は、測定対象物が放射している赤外線を検知し、温度に換算している。ここであらためて原理を説明する。熱の伝わり方には、伝導・対流・放射という3種類の形態がある(Figure 1)。

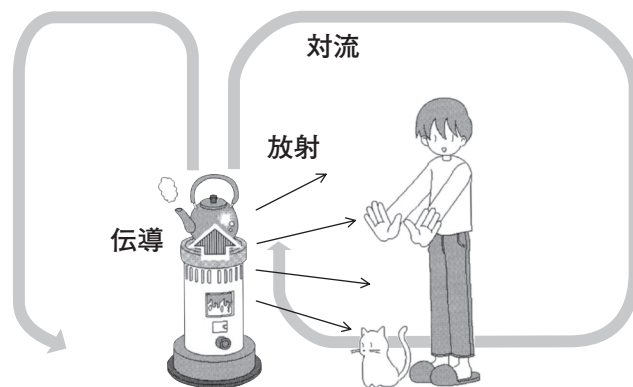


Figure 1 Heat transfer

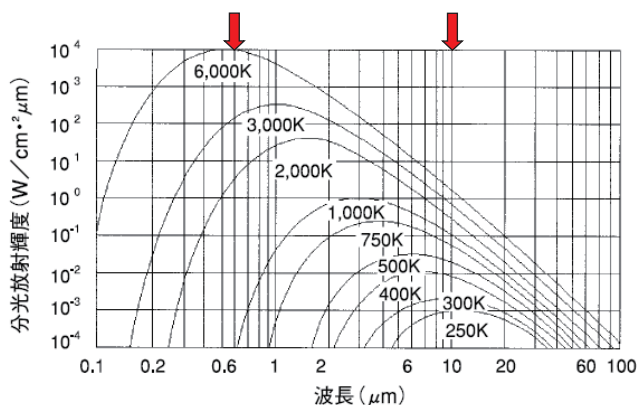


Figure 2 Relation between temperature and energy of object^[1]

伝導とは、互いに接触した温度の高い物体から低い物体へと熱エネルギーが移動することである。対流とは、水や空気などの流体が暖められると軽くなって上昇し、冷やされると重くなって下降することによって循環することである。この循環によって熱が伝えられる。放射とは、その物質が持つ熱エネルギーを電磁波(可視光線や赤外線など)という形態で周囲に放出する現象のことである。身の回りでは、たとえばストーブに手を近づけるだけで、直接手を触れなくても暖かく感じるが、これは手がストーブからの放射エネルギーを感じるからである。この場合は、手が赤外線センサーの役割をしていることになる。これと同じ原理で、物体から放射される赤外線エネルギー量を赤外線センサーが検知し、その赤外線の量から物体の温度を測定するのが放射温度計である。

Figure 2は、各温度における波長とエネルギー(分光放射輝度)の関係を表したものである。この特性はプランクの法則と呼ばれる公式によって表される。温度が高いほどエネルギーは大きく、分光放射輝度のピークは、短波長側にある。電磁波の波長は様々であり、紫外線は0.1~0.4 μm、可視光線は0.4~0.7 μm、赤外線は0.7 μm~100 μmとされている。Figure 2より温度6000 Kの太陽では、その波長は0.5 μm付近がピークであるが、温度300 K(27℃)付近の物体では10 μm付近がピークとなる。850 K以上あると色で温度が推測できるが、それ以下の場合では視覚で温度を推測することはできないので赤外線の放射を検出する赤外線センサーが必要となる。

当社の放射温度計ではサーモパイルと呼ばれる赤外線センサーを使用している。Figure 3にサーモパイルと放射温度計の構成を示す。熱電対は、材質の異なるA金属

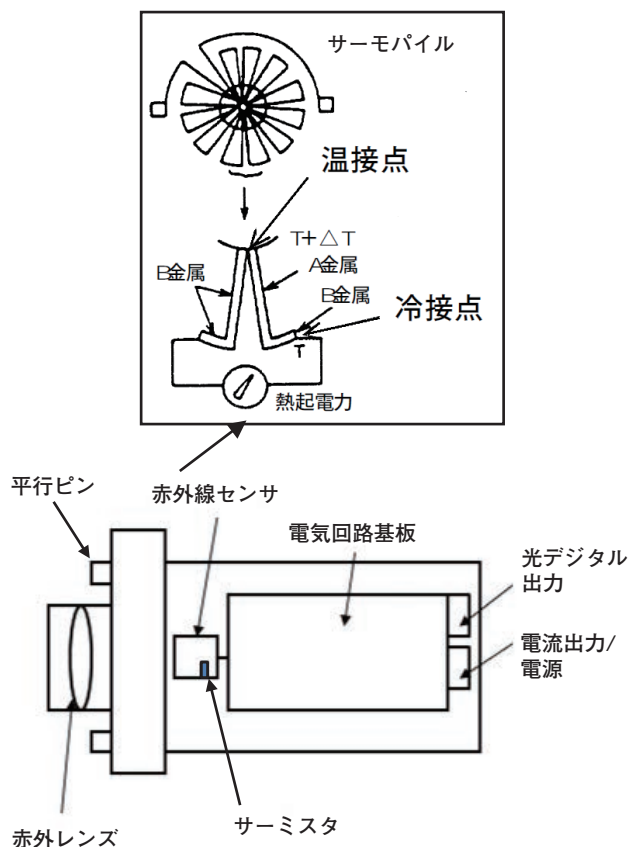


Figure 3 Thermopile and composition of Infrared Thermometer

とB金属で対の構成をしたものである。温接点と冷接点の間に温度差(ΔT)が発生すると、温度差に応じた熱起電力が発生する。サーモパイルは、微細な熱電対を多数直列につないだもの(熱電対列)である。Figure 3のサーモパイルの構造図に示すように、サーモパイルの温接点は中央部に集合する配置になっている。ゆえに、1本の熱電対を100本連ねれば100倍の出力が得られる。

物体を放射温度計で測定する場合、その物体から放射される赤外線のエネルギーは、レンズによってサーモパイルの温接点に集光され、数μV程度の微弱な電圧(熱起電力)が発生する。サーモパイルは、それ自体と測定対象物の温度差に相当する電圧を出力するが、測定対象物の温度を求めるためには、サーモパイル自体の温度を別途測定する必要がある。そこでサーモパイルに内蔵させているサーミスタで冷接点の温度(T)を補償する。サーモパイルの出力とサーミスタからの信号を読み取り、電気回路基板のCPUで演算することにより測定対象物の温度を算出する。なお、放射温度計は黒体炉と呼ばれる空洞を備えた装置で校正を行う。黒体炉は、設定温度に対してプ

ランクの法則に従った放射エネルギーを再現するよう作られている。次に、放射温度計の長所と短所を以下に記述する。

(長所)

- a) 接触させずに測定ができる。
 - ・間に遮るものがなければ、遠方の物でも測定ができる
 - ・測定対象物を傷つけたり汚したりしない
 - ・食品や人体などで使用することで、汚染や感染を予防でき、衛生的である
 - ・回転しているタイヤの表面温度など、動体の測定が可能
- b) 応答時間が速いため、瞬時に測定が可能
- c) 熱容量の小さな物であっても、相手の熱を奪わないために、正確に測定できる
- d) 表面が凸凹であっても測定が可能

(短所)

- a) 放射エネルギーや波長は物体の温度だけではなく表面状態、材質にも依存するので測定が難しい物質もある (例えば、光沢のある金属表面温度)
- b) 一般的に接触式温度計と比較して高精度が困難
- c) 表面温度は測定できるが、物体の内部の温度は測定できない
- d) 熱電対と比較して高価
- e) 測定位置がわかりにくい

以上のように、放射温度計は様々な分野に応用可能である。

IT-470F-Hの特長と仕様

Figure 4に放射温度計IT-470F-Hの外観を示す。採用し



Figure 4 Picture of "IT-470F-H"

た赤外線センサーは、当社のMEMS技術を駆使しSi基板上にセンサー構造と電気回路を形成することにより、従来センサーに比べて、感度は約1.7倍、応答時間は2.7倍に向上し、Si基板上に回路も組み込んだため熱安定性能も改善した。このことにより従来機に比べ、IT-470F-Hの再現性や周囲温度の過渡特性が向上した。また、本体の筐体が全て金属(アルミ合金)で形成されており、内部で発生した熱量を外部へ放熱しやすい構造となっている。逆に、外部からの熱影響を受けやすくなり、それが誤差の要因となりえるが、新型の赤外線センサーを搭載した結果、本機では従来機に比べて過渡特性を向上させることができた。

一般的に半導体製造装置であるケミカルドライエッチング装置の多くは、プラズマを用いる工程で高周波の電磁波が発生する。放射温度計の指示値がこれにより変動するのを防止するために筐体のアース構造の改良と、シールド材を入れる対策と電気回路を見直した。以上の対策を行った結果、Table 1に示す製品仕様の装置を開発することができた。尚、出力は従来機では光デジタル出力のみであったが、電流出力機能を追加したことにより汎用性が高まり、どちらかをユーザが選択して使うことが可能とした。

Table 1 Specifications of IT-470F-H

項目	仕様
測定温度範囲	-50~200℃
測定波長	8~14 μm
放射率補正設定	0.001~1.000の間で設定可能
測定精度 (光出力放射率1.000の時)	±4.0℃ (対象物温度 -50℃) ±0.8℃ (対象物温度 -20℃) ±0.6℃ (対象物温度 0℃) ±0.5℃ (対象物温度 23℃) ±0.4℃ (対象物温度 100℃以上)
再現性 (光出力放射率1.000の時)	0.7℃以下 (対象物温度 -50℃) 0.5℃以下 (対象物温度 23℃) 0.5℃以下 (対象物温度 200℃)
測定視野	φ8 mm以下 / 距離150 mm
出力	光デジタル出力, 電流出力4-20 mA
電源電圧	DC 24 V
消費電流	30 mA以下
外形寸法	55×44×96 mm
質量	300 g

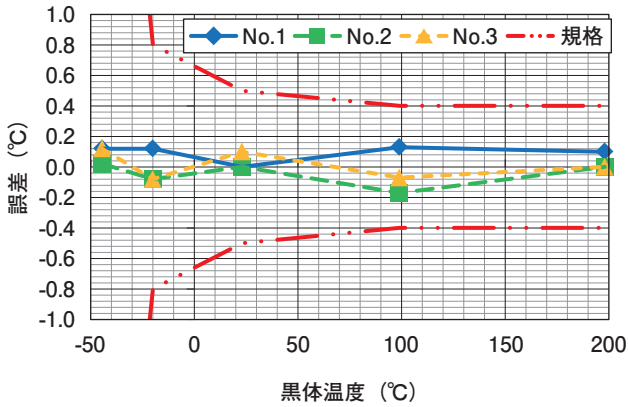


Figure 5 Accuracy of measurement

性能

温度測定精度

Figure 5に温度測定精度の評価結果を示す。横軸は温度の基準となる黒体炉の温度を、縦軸はIT-470F-Hの指示値から黒体炉の温度を引いた値つまり誤差を示す。結果は、-50℃から200℃の広範囲で高精度であることを示しており、様々な温度管理に対応できることがわかる。

再現性

Figure 6に再現性(繰り返し性)の評価を3台(No.1~3)で行った。まず、黒体炉の前にIT-470F-Hを設置し、本機と黒体炉の間に設けたシャッターを5秒間隔で10回開閉を繰り返した時、シャッター開のときの指示値を測定する。その10回分の標準偏差の2倍を再現性と定義した。従来機では、対象物温度23℃において再現性が、約0.3℃であったが、本機では約0.1℃と、3分の1に低減でき、より安定した測定が可能となった。

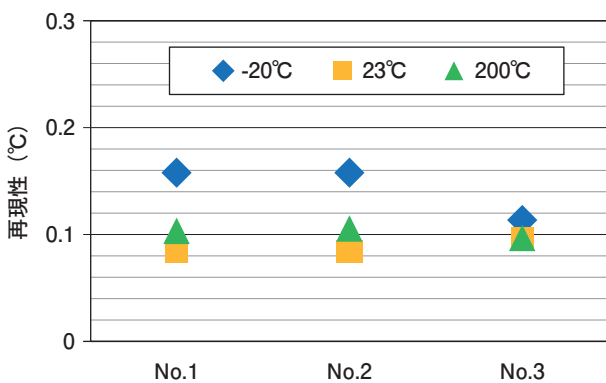


Figure 6 Repeatability

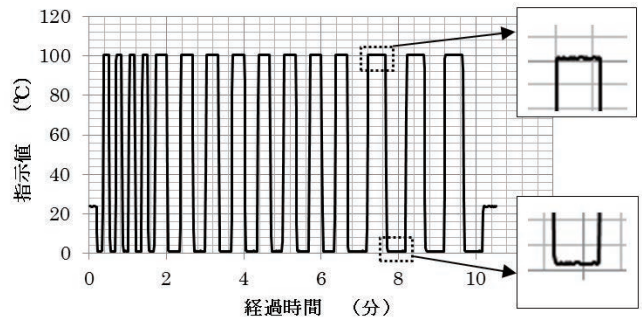


Figure 7 Stability

追従性

Figure 7に追従性評価をした結果を示す。追従性とは温度の異なる対象物を交互に測定したときの放射温度計の応答性をいう。室温から1℃と100℃の黒体炉を交互に測定した時の指示値を示す。一部を拡大したものをグラフの右側に示した。対象物の温度変化に対してすばやく応答しており、放射温度計の特徴である追従性がよいことがわかる。

周囲温度の過渡特性

Figure 8に周囲温度の過渡特性として、周囲温度を30分で8℃の幅で上下させたときの対象物温度100℃の場合の指示値の変化を示す。周囲温度の変化に対してIT-470F-Hは安定した指示を示していることがわかる。半導体製造装置では加熱、冷却を繰り返すプロセスがあるが、この程度の変化においても安定した指示値を示すことがわかる。

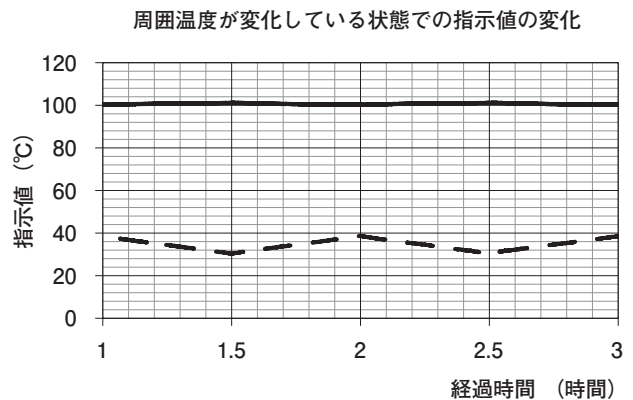


Figure 8 Transient characteristic of ambient temperature

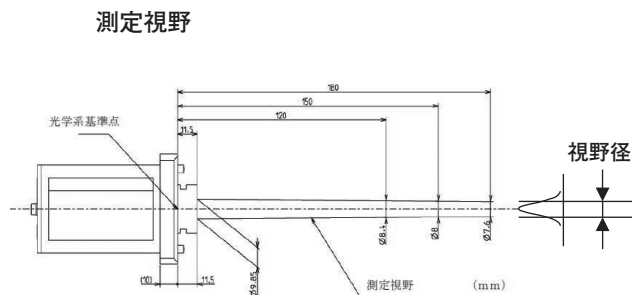


Figure 9 Target size

測定視野

Figure 9に測定視野を示す。放射温度計の測定エリアを示す視野径は、距離150 mmでφ8 mmである。視野径は入射エネルギーが90%以上の大きさに定義しているため、残り10%以下が視野径の外側に山の裾野のように広がっている(Figure 9右側の図)。100%に近い視野とするためには視野径の2倍程度の測定エリアが必要である。

おわりに

IT-470F-Hでは、高精度・高再現性を実現させた。これにより、半導体製造工程における温度管理には不可欠な計測器となった。半導体は、今後、さらに高度で多品種少量生産が進み、それに伴い放射温度計に対する要求も高まると考える。我々はそれに応えた新しい製品を次々に生み出し、今後の半導体産業の発展に貢献したい。

参考文献

- [1] 野村俊行, 早川 昇, *Readout*, 17, 66(1998)



大須賀 直博

Naohiro OHSUGA

株式会社 堀場製作所
先行開発センター



古川 泰生

Yasuo FURUKAWA

株式会社 堀場製作所
先行開発センター

Topics

特許

第3回HORIBA Group IP World Cup Gold Award受賞案件の紹介



HORIBAグループで生まれた数々の独創的な技術や知的財産が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3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昨年15件を4件上回る19件の応募があった。この催しの影響からかHORIBA Group全体の知的財産(IP)に対する意識が年々向上してきている。2014年3月28日に第3回HORIBA Group IP World Cupの授賞式が行われ、株式会社 堀場アドバンスドテクノの「Glassy carbon electrode conductivity sensor for HF monitoring application(HF測定アプリケーション向けのガラスカーボン電極センサ)」がGold Awardを受賞した(Figure 2)。HORIBAグループを代表する技術として以下に紹介する。

*1：第3回では、2012年7月1日から2013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。

HF測定アプリケーション向けのガラスカーボン電極センサ

発明考案の要点

半導体デバイスの製造プロセスにおいて重要不可欠な工程管理のうち、特に、ウエハ洗浄やエッチング工程で広く使用されているフッ化水素酸や塩酸などの薬液の濃度管理に用いられる薬液濃度測定装置に関する発明であり、導電率センサの電極として、ガラスカーボン電極(Figure 3, 4, No. 13A~13C)を使用し、電極の接液表面は粗面処理しつつ、両端コモンの三つの電極を備え、電極を内蔵保持するセル内に導入された試料薬液を上下に分流する分流部(Figure 4, No. 11)とを備える薬液濃度測定装置。実施製品FS-10(Figure 5)。



Figure 1



Figure 2

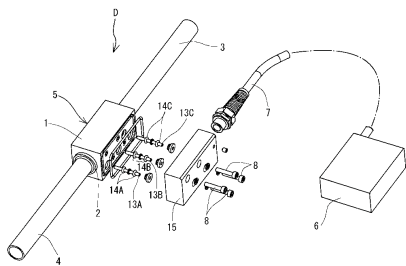


Figure 3 薬液濃度測定装置の概略

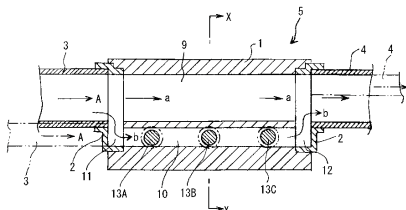


Figure 4 導電率センサの具体的な構成



Figure 5 ガラスカーボン電極センサ
(製品名: FS-10)

従来の課題とこの発明考案の優れた点

本受賞技術は電磁誘導式導電率センサを用いた従来の薬液濃度測定装置に関するものであり、従来の装置は電極(環状ソレノイド)が薬液と直接接しないために、センサが長時間にわたり薬液に晒されても侵食等の問題が発生せず、常にクリーンな測定が可能であるという利点を有する反面、低濃度領域では導電率が非線形となるために、低濃度領域で十分な測定精度および安定性が得られないという問題があった。また、金属電極を使用した二極導電率センサを用いた薬液濃度測定装置は、純水レベルまでの測定が可能で広い測定濃度範囲を有する反面、電極を接液させると、不純物溶出による金属汚染を生じるために、薬液との直接接触による測定が行えず、低濃度領域では十分な測定精度及び安定性が得られないという問題があった。

この従来技術に対して、今回発明された本技術では、試料薬液に接する電極としてガラスカーボン電極(Figure 3, 4, No. 13A~13C)を使用することにより、電気伝導性及び耐酸性に優れ、かつ、金属電極を使用する場合のような不純物溶出による薬液の汚染を防止できるとともに、グラファイト電極を使用する場合のように酸と電荷移動反応を起こして層間に反応物質が染込むことによる応答遅れを少なくすることができる。その上、ガラスカーボン電極の接液表面を粗面処理することにより、薬液との接触面積を増加させて電極表面での容量結合抵抗を減少させることが可能であり、これによって、電極の小径化、小型化を図りつつも、広い濃度範囲に亘って導電率の直線性を確保することができる。以上より、低濃度領域から高濃度領域までの広い濃度範囲に亘って高精度でかつ安定性のよい濃度測定を実現することができる。

特許第4203432号

鈴木 理一郎, 田中 敦志

第3回HORIBA Group IP World Cup受賞者

【Gold Award】

【受賞課題】ガラスカーボン電極導電率センサを使用したHFモニタリング

株式会社 堀場アドバンスドテクノ 発明者 鈴木 理一郎, 田中 敦志

【Silver Award】

【受賞課題】nanoGPS

HORIBA Jobin Yvon SAS 発明者 Olivier ACHER, Alexander PODZOROV

【Bronze Award】

【受賞課題】運行管理のデータ処理システム

株式会社 堀場製作所 発明者 石倉 理有

【Segment Award】

【受賞課題】血液分析装置に組み込まれた超常磁性粒子の磁気援用凝集に基づいた新規で迅速な免疫測定方法

HORIBA ABX SAS

発明者 Gilles CAUET, Jean-Philippe GINEYS, Nevzat TEMUROK, Aurélien DAYNES

【Segment Award】

【受賞課題】セル長変調方式を用いた測光検出器

株式会社 堀場製作所 発明者 樽井 克泰, 株式会社 堀場アドバンスドテクノ 発明者 藤井 洋

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

2, Miyano Higashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510
Phone : (81)75-313-8121 Fax : (81)75-321-8312
Biwako Factory
1-15-1, Noka, Otsu, Shiga 520-0102
Phone : (81) 77-526-7661 Fax : (81) 77-578-7410

HORIBA Advanced Techno Co., Ltd.

31, Miyanoishi-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
Kyoto Fukuchiyama Technology Center
11-1 Ecotopia Miwa Koaza, Miwa-cho, Fukuchiyama 620-1445
Phone : (81) 773-59-2070 Fax : (81) 773-59-2074

HORIBA TECHNO SERVICE Co., Ltd.

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

BRAZIL

HORIBA Instruments Brasil, Ltda.

Rua: Presbitero Plinio Alves de Souza, 645, Loteamento Polo Multivias Barro Medeiros, Jundiai, Sao Paulo 13212-181
Phone : (55)11-2923-5400 Fax : (55)11-2923-5490

TCA/HORIBA Sistema de Testes Automotivos Ltda.

Rua Goiás 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
London Office
347 Consortium Court, London, Ontario, N6E 2S8
Phone : (1)519-668-6920 Fax : (1)519-668-8437

U.S.A.

HORIBA International Corporated

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

HORIBA Instruments Incorporation

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

Albany Office

Suite (04), 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 Fax : (1)-281-614-0303

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

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

Kaplanstrasse 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

HORIBA Europe GmbH

Antwerp Office
Duwijkstraat 17, 2500 Lier
Phone : (32)3-281-57-92 Fax : (32)3-230-06-95

CZECH REPUBLIC

HORIBA Czech

Prague Office
Prumyslova 1306/7, 10200, Praha 10
Phone : (420)246-039-265
Olomouc Factory
Zeleznici 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)4-76-54-03-99

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

Zur 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

Schleißheimer strasse 253, 80809 Munich
Phone : (49)89-2444-779-0 Fax : (49)89-2444-779-10

Potsdam Office

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

Stuttgart Office (Boeblingen)

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

Stuttgart Office (Neuhausen)

Zabergaeu 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)6-51-96-43-34
Milano Office
Via Cesare Pavese, 19 20090 Opera Milano
Phone : (39)2-57-60-30-50 Fax : (39)2-57-60-08-76
Torino Office
Strada, 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 "Ekkersrij") 5692 EA Son
Phone : (31)40-2900240 Fax : (31)40-2900624

POLAND

HORIBA ABX Sp. z o. o.

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

PORTUGAL

HORIBA ABX SAS

Portugal Office
Alfrapark Estrada de Alfragide 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 Judetului 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

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH

Sweden Office (Gotehnburg)
Kaerflyckegatan 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
Küçükbakkalköy Mah. Kayışdağı Cad., Flora Residence No:3/2504, 34750 Ataşehir/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.

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

HORIBA World-Wide Network

CHINA

Beijing HORIBA METRON Instruments Co., Ltd.
Chaoyang District, 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 District,
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, Shanghai, 200335
Phone : (86)21-6289-6060 Fax : (86)21-6289-5553

Beijing Office
12F, Metropolis Tower, No. 2, Haidian Dong 3 street
Beijing 100080
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 District,
Shanghai, 201814
Phone : (86)21-6289-6060 Fax : (86)21-6289-5553

INDIA

HORIBA India Private 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

Chennai office
Municipal Door No. 1 Morrison Fifth street, Alandur,
Chennai, 600016

Pune Office
502, 5 Floor, Purushottam Plaza, Baner Road,
Baner, Pune - 411045
Phone : (91)20-40766000 Fax : (91)20-40766010

Haridwar Factory
Plot No. 26, sector-7, IIE, Sidcul, Uttarakhand
249403
Phone : (91)-1334-239139

INDONESIA

PT HORIBA Indonesia
JL. Jalur Sutera Blok 20A, No. 16-17, Kel. Kunciran,
Kec. Pinang Tangerang 15144
Phone : (62)21-3044-8525 Fax : (62)21-3044-8521

KOREA

HORIBA Automotive Test Systems Ltd.
Room #906, World Meridian Venture Centre 1, 254,
Beotkkot-Ro, Geumcheon-Gu, Seoul, 153-781
Phone : (82)2-562-7706 Fax : (82)2-562-7630

HORIBA KOREA Ltd.
202-501, Bucheon Techno Park, 388, Songnae-
Daero, Wonmi-Gu, Bucheon-Si 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 107-5 Yuljeon-Ro, Jangan-
Gu, Suwon-Si Gyeonggi-Do, 440-825
Phone : (82)31-296-7911 Fax : (82)31-296-7913

Ulsan Office
601, Kaya Building, 93, Sinjeong 3 Dong, Nam-Gu,
Ulsan
Phone : (82)52-275-0122 Fax : (82)52-276-0136

HORIBA STEC KOREA, Ltd.
110, Suntech-City, 474, Dunchon-daero,
Jungwon-Gu, Seongnam, Gyeonggi-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,
408564
Phone : (65)6-745-8300 Fax : (65)6-745-8155

West Office
83 Science Park Drive #02-02A, The Curie Singapore
118258
Phone : (65)6-908-9660

TAIWAN

HORIBA Taiwan, Inc.
3 Floor, No.18, Ln. 676, Zhonghua Road, Zhubei,
Hsinchu country 302
Phone : (886)3-656-1160 Fax : (886)3-656-8231

Tainan Office
1 Floor, No.117, Chenggong Road, Shanhu,
Township Tainan country 741
Phone : (886)6-583-4592 Fax : (886)6-583-2409

THAILAND

HORIBA (Thailand) Ltd.
393, 395, 397, 399, 401, 403 Latyah Road,
Somdetchaopraya, 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 November 2014 No.43

発行日 2014年10月31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/>

DTP・製版・印刷・製本 株式会社 写真化学

<Readout編集委員会>

委員長 足立 正之
副委員長 松田 耕一郎
編集委員 中村 新哉, 井ノ上 哲志, 江原 克信,
坂東 直人
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:075-325-5036 Fax:075-325-5192
e-mail:readout@horiba.co.jp

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 : 環境印刷技術協議会
<http://www.e3pa.com>