

Readout

HORIBA Technical Reports

September 2018 No. **50**

特集 低炭素社会と環境改善

- 巻頭言 ・ 多様なコア技術をベースに、激動する市場の変化に柔軟な対応を
特別寄稿 ・ 変わり行く発電事業と計測技術への期待
 ・ 北京における PM2.5 の元素成分と発生源の時間変動に関する研究

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

いつまでも緑豊かな環境で鳥が自由に羽ばたくことができる未来の地球。低炭素社会の実現に貢献するHORIBAの計測技術をご紹介します。



■表紙写真

撮影: 写真家 松井秀雄氏

(二科会写真部 会員)

緑に囲まれた公園の中で、水辺に佇むサギに出会いました。ほどなく親の帰りを待つヒナがいる巣に向かって一直線に飛び立つ姿に親心を感じました。

■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 低炭素社会と環境改善

巻頭言

- 4 多様なコア技術をベースに、激動する市場の変化に柔軟な対応を
足立 正之

総説

- 6 環境改善・低炭素社会実現に貢献する計測技術
井ノ上 哲志

特別寄稿

- 10 変わり行く発電事業と計測技術への期待
伊藤 茂男
- 16 北京におけるPM2.5の元素成分と発生源の時間変動に関する研究
Xiaoyang YANG, Shijie LIU

特集論文

- 29 PM2.5自動成分分析装置PX-375
松本 絵里佳
- 35 直挿式レーザ塩化水素計 TX-100
井戸 琢也
- 40 IoTを活用した水質管理の合理化ソリューション
—“はかるEXpress”の提案—
神田 博史, 江口 裕隆, 滝口 寿人, 田中 秀明, 入江 和夫
- 45 中国環境規制に貢献するHORIBA計測技術
小林 剛士, 遠藤 正彦, 岡田 陽一, 曹 正煜

新製品紹介

- 51 マルチガス分析計VA-5000シリーズの開発
水本 一徳
- 56 設置・組込型高精度放射温度計IT-480シリーズ
瀧口 悠

一般論文

- 61 パルススパッタリングに伴う、高周波グロー放電分光分析の技術革命
Sofia GAIASCHI, Patrick CHAPON, Akira FUJIMOTO, Tatsuhiro NAKAMURA

コラム

- 67 Readout発行50回を記念して!
赤外線分析計 技術の散歩道
石田 耕三

- 75 HORIBA World-Wide Network

We wish that birds can spread their wings freely forever in the lush green nature. In this issue, we show how HORIBA's superior techniques of environmental measurements contribute to creating a low-carbon society.



I have encountered a heron resting by the water in the park full of green. Soon, it started flying right straight to the nest where its baby birds are waiting. I have felt her strong parental love.

*-Photographer Hideo MATSUI-
(Member of Nikakai 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".

Low-Carbon Society and Environmental Improvement

Foreword

- 4** Seeking for the Flexible Action for Rapidly Changing Market
Taking Advantage of Various Core Technologies
Masayuki ADACHI

Review

- 6** HORIBA's Superior Techniques of Environmental Measurement
Contribute to Creating a Low-Carbon Society
Satoshi INOUE

Guest Forum

- 10** Expectation for measurement technology from changing power generation industry
Shigeo ITO
- 16** Study on time variations of elemental composition and source of PM2.5 in Beijing
Xiaoyang YANG, Shijie LIU

Feature Article

- 29** Continuous Particulate Monitor with X-ray Fluorescence PX-375
Erika MATSUMOTO
- 35** Tunable Laser Gas Analyzer TX-100
Takuya IDO
- 40** Rationalized solution for water quality management by IoT - Suggestion "HAKARU EXpress"-
Hiroshi KANDA, Hirotaka EGUCHI, Hisato TAKIGUCHI, Hideaki TANAKA, Kazuhiro IRIE
- 45** HORIBA Measurement Technology that Contributes to Environmental Regulations in China.
Takeshi KOBAYASHI, Masahiko ENDO, Yoichi OKADA, Cao ZHENGYU

Product Introduction

- 51** Development of Multi-Component Gas Analyzer VA-5000 series
Kazunori MIZUMOTO
- 56** Introduction of the high precision stationary IR Thermometer IT-480 Series
Yu TAKIGUCHI

Selected Article

- 61** How pulsed operation has revolutionized Glow Discharge Optical Emission Spectrometry
Sofia GAIASCHI, Patrick CHAPON, Akira FUJIMOTO, Tatsuhito NAKAMURA

Column

- 67** To Commemorate the 50th Publication of Readout
Sampomichi (Trail) of Infrared Gas Analyzer Development
Kozo ISHIDA

- 75** HORIBA World-Wide Network

多様なコア技術をベースに、 激動する市場の変化に 柔軟な対応を



足立 正之

Masayuki ADACHI, Dr.Eng.

株式会社 堀場製作所
代表取締役社長
博士(工学)
President & COO
HORIBA, Ltd.

本年よりスタートした弊社の新体制において、現在の中長期経営計画の更なる強化を目指しています。なかでも、激動する市場環境の中で、HORIBAグループの持つ多様性を最大限に活用する為に、5つのビジネスセグメント(自動車/環境・プロセス/医用/半導体/科学)の融合を意味する“クロスセグメント”というスローガンを掲げています。例えば、弊社の主力製品である自動車排ガス分析計は、そもそも医用の呼気ガス分析計をカスタマイズして始まっていますし、双壁となる主力製品の半導体製造装置向けマスフローコントローラは、ガス分析計の濃度校正装置が起源です。既成概念にとらわれず柔軟な対応を実現した故に事業が発展した好例となっています。5つのビジネスセグメントには、それぞれのコア技術や顧客とのコンタクト、そして生産やサービスを含む多様性に富んだビジネスリソースがグローバルに展開しています。これらのリソースをビジネスセグメントの隔てなくHORIBAグループとして最大限に活用し、急速に変化する市場に新しい価値を提供しようとするのが、このクロスセグメントという概念です。

言うまでもなく、近年のデジタル技術の圧倒的な革新によって、人々の生活や産業が大きく変化しています。同様に、本号の「低炭素社会と環境改善」というテーマに関する社会変化を見ると、発電・送電・蓄電と、家や工場・オフィスでのハイブリッド化が進み、モビリティの世界を含めコネクテッド社会やバッテリーマネジメントが広がると見られています。

途上国では石炭火力が増える見込みであるものの、先進国の燃焼によるエネルギー変換には減少傾向が見えています。HORIBAグループでは、発電の側面で、環境・プロセス事業における計測制御が重要な役割を果たしています。また、蓄電の側面では、素材・表面を分析する科学セグメントの先端分析装置がバッテリー技術の進歩に役立っています。そして、自動車の電動化では、2015年に買収したホリバ

MIRA社が、バッテリーマネジメントやサイバーセキュリティなどの技術を、パワートレインや車両のエンジニアリングに加えて幅広く展開しております。

このようにHORIBAグループは、化石燃料の燃焼から多様なエネルギー源と電気を媒体にした次世代エネルギーマネジメントに欠かせない存在になろうとしています。環境エネルギー分野に限らず、激動する市場の変化に対し、グローバルで柔軟・迅速に対応していくことが大きなテーマとなります。半導体生産プロセスの微細化や立体化、自動車・医療・各種産業プロセスにおけるAI(人工知能)の導入、IoT(Internet of Things)化は、HORIBAグループのビジネスに直接大きく影響します。HORIBAグループが持つあらゆる可能性を高い視点から見直し、新たなステージへ突入したいと思います。

環境改善・低炭素社会実現に貢献する計測技術

HORIBA's Superior Techniques of Environmental Measurement
Contribute to Creating a Low-Carbon Society

井ノ上 哲志

Satoshi INOUE

ここ数年で世界のエネルギーの潮流が劇的に変化している。中東・南米などからの化石燃料に頼るエネルギー供給形態が変化すると共に、エネルギーの大量消費地や消費形態が大きく変わってきている。本稿ではそのエネルギーの流れの変化や、そこにおける課題を述べると共に、そこで求められる計測技術について述べる。

In recent years, we are facing a turning point in energy supply. Historically, the energy-supply structure of the world has been based on fossil fuel from the Middle East and South America. Consumption of alternative energy is expanding to mass consumption regions and is dramatically changing the utilization profile. This report addresses the current situation and issues of the energy-supply structure. HORIBA's measurement technologies are introduced for the energy-producing suppliers.

はじめに：エネルギー事情

東日本大震災や北米のシェール革命以降、世界のエネルギーの潮流が大きく変化し続けている。ドイツは脱原発を推し進め、世界各地で再生可能エネルギーと火力発電によるエネルギー供給が伸びた。震災直後は発電設備の立ち上げが比較的早いガスタービン発電の建設が大きく伸びたが、その後、原料コストが安い石炭火力発電にシフトする動きが見られた。しかし、パリ協定により温暖化ガスの排出が多い石炭火力への逆風が強まったことにより再生可能エネルギーが増えたことで、火力発電は調整電源としての役割が強くと求められるようになり、火力発電は負荷変動運転されることが増えるようになった。定常運転では高効率運転できる石炭火力発電も、負荷変動されると高効率を維持するの

が難しくなり、環境対策にかかるコストも合わせると、石炭火力のコストメリットが薄れてきたように見える。

Figure 1は各国のGDPの推移だが、世界一を誇った米国のGDPはあと数年でそのトップの座を中国に譲ることになり、約10年遅れでインドが中国の後を追いかけるような形になることが見込まれている。中国ではGDPの増加と共にエネルギーが消費されることになったが、それに伴い環境悪化が大きな問題となった。中国政府は数々の対策を打っているが、例えば日本ではゆっくりと進んでいる電気自動車の導入も、中国においては政府や自治体主導で一気に進んでいるケースがあ

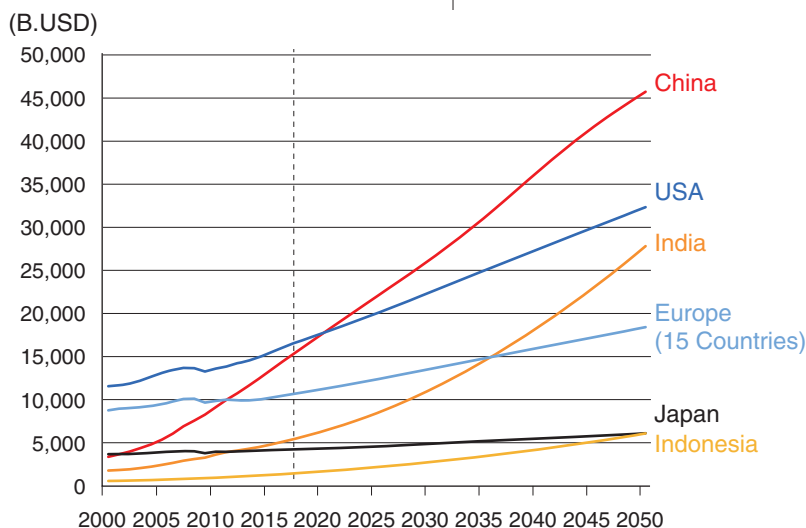


Figure 1 主要国のGDP推移
データ：OECD Data, GDP long-term forecastより

る。香港に近い中国の大都市である深圳では市内を走る約16,000台の公共のバスは全て電動化されており、タクシーも電動化が推進されている。また、バッテリーの性能が上がることで、再生可能エネルギーが抱えている課題である発電量の不安定な状況を解決できるようにもなってきている。

温暖化ガス対策

パリ協定においては、各国それぞれ異なる温暖化ガス削減目標が決められている。米国の離脱という課題はあるものの、各国は温暖化ガス削減に向けて動いている。この状況の中、自国で資源をまかなうことができない国々では化石燃料に頼る比率をできるだけ抑え、中東などの資源産出国の支配から脱却しようと考えている国も多いようである。各国はパリ協定を批准するためにあらゆる局面から手を打っており、その1つである炭素税は使用される化石燃料の炭素含有量に応じて課税される仕組みで、北欧では早くから実績を出している。また、化石燃料の燃焼によって生まれた炭酸ガスを大気中に放出させず、地中に保存する技術開発も進められている。しかしながら日本では二酸化炭素を貯蔵する場所の確保が難しく、日本で広がりを見せるのはまだ時間を要すると考えられる。一方、拡大傾向にある再生可能エネルギーは、“原料調達がしやすい”・“土地が安い”・“天候に恵まれている”などの良い条件のところでは化石燃料を使った火力発電のコストを下まわるケースも出ている。しかしながら、日本では風力発電や太陽光発電に適した場所が限定的で効果を出しにくいことと、バイオマスでは原料の調達が困難という課題があり、再生可能エネルギーが劇的に増加するという状況ではない。

環境改善・低炭素社会実現に貢献する計測技術

火力発電所で環境に関わる計測には、燃焼管理のための計測、排ガス処理プロセス制御のための計測、排ガス規制用計測、水質計測などがある。その中で重要な役目を果たす重要な分析計はCEMS (Continuous Emission Monitoring System) とよばれる排ガス監視を行う分析システムである。このCEMSが正しく稼働していないと、火力発電所の運転を止めなければならない事態となりうる。このため、故障やメンテナンスによる欠測時間をできる限り短縮すること、測定データが公的に使えることが重要になる。また、今後はデータの改ざんを防止する仕組み、あるいは改ざんがあった場合、その経歴が残るような機能が重要になってくるものと考えられる。

火力発電所や廃棄物焼却施設などの固定発生源の排ガス計測に対する規制には、欧州ではEUガイドラインが、米国ではEPAガイドラインが用いられ、日本、韓国、中国などでは独自の規制が運用されている。その他の国々では、概ねEUを参考にする国々と米国のEPAを参考にする国々とに二分される。ドキュメントの多くが日本語であるということもあってか、日本方式を参考にしている国は多くはない。

CEMSの稼働後の認証基準は各国によって違いがある。中国では、計器認証は中国計量法、現場認証(引渡時)はMEP認証^{*1}を行っている。現場に持ち込んで計測する事例としてポータブルガス分析計を使ったものがあり、HORIBAのポータブルガス分析計「PG-300シリーズ」は、日本／韓国／中国の計量法および欧州のEN Standardの認証を受けており、欧州では使用過程のCEMSの測定値が正しいかを証明するための認証機として広く使用されている。

*1 : MEP : Ministry of Ecology and Environment

Table 1 各国における水銀計測規格

	規格	計測方法
日本	JIS K 0222	湿式吸収-還元酸化原子吸光分析法 金アマルガム捕集-加熱酸化原子吸光分析法 連続測定法
米国	EPA Method 29	溶液吸収法
	EPA Method 30A	連続測定法
	EPA Method 30B	ソーベントトラップ法
	Ps12A	ガス状水銀の連続測定方法
	Ps12B	30Bを用いた短期モニタリング
	ASTM Method D 6784 (Ontario Hydro method)	溶液吸収法(水銀の形態別測定)
欧州	CEN EN 13211	溶液吸収法
	CEN EN 14884	連続測定法

Table 2 レーザガス計測関連技術

レーザー(光源)の種類	波長域	測定対象
LD(Laser Diode)	0.8~3 μm	NH ₃ , HCL, O ₂
DFG(Differential Frequency Generation)	3~5 μm	炭化水素
QCL(Quantum Cascade Laser)	4~20 μm	NO, SO ₂ , CO, CO ₂

演算法	特徴
Direct法	測定ガス条件の変動に強い計測
WMS(Wavelength Modulation Spectroscopy)法	レーザー変調を用いた高感度計測
CRDS(Cavity Ring-Down Spectroscopy)法	共振型セルを用いた高感度計測

ガス測定方式	特徴
直挿法(Cross Stack方式, Probe方式)	ノンサンプリング計測が可能
抽出法(多重反射セル)	多成分の同時計測, 高感度計測が可能



Figure 2 HORIBA TX-100

水銀計測要求の高まり(水俣条約)

水銀に健康・環境被害を防ぐために水銀に関する水俣条約が2013年10月17日にUNEP(United Nations Environment Programme)で採択された。水銀一次採掘の禁止, 貿易・水銀添加製品や製造工程, 大気への排出, 水銀廃棄物が規制の対象となった。各国の計測規格では, Table 1に示す計測手法が定められている。

レーザーを使った計測

環境負荷低減, 低炭素化を推し進めるために, 火力発電などの化石燃料が使われるプラントではこれまで以上の高効率運転が求められるようになってきている。これまで主流だった測定対象ガスを分析計までサンプリングして測定する手法ではなく, ノンサンプリング(*In situ*)計測が使われることも増えてきた。これに採用され始めているのが, レーザを使った計測である。徳島大学と電力中央研究所の共同研究では, CT-TDALS(Computer Tomography -Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy)を用いたリアルタイム2次元温度・濃度分布計測が行われており, 燃焼炉の高効率制御に活用されようとしている。また, HORIBAでは直挿型レーザーガス分析計「TX-100」(Figure 2)を製品化している。Table 2にレーザーガス計測の

レーザー(光源)の種類, 演算法, ガス測定方式について整理した。量子カスケードレーザー(QCL)を用いたガス分析では, QCLの発信波長域は中赤外域で, この帯域は多くのガス種で強い吸収があるため, 高感度測定の目的で使われることが多い。

一方, 固定発生源そのものに使用される測定機器ではなく, 大気環境を測定するための大気汚染常時監視局「AQMS^{*2}」がある。日本国内では約1600箇所のAQMSが設置されており, 日本国内の大気の状態を常時監視している。また, このAQMSは日本だけでなく世界各地に数多く設置されており, 国によっては, 本格的なAQMSとは別に, 性能が劣るが, 安価で小型の大気監視装置を設置し, 大気の状態をさらに詳細に監視している国もある。HORIBAが滋賀県に持つびわこ工場には, このAQMSが設置され, PM2.5計やSPM計, 一酸化炭素, 窒素酸化物を測定する大気汚染監視用微量ガス分析装置と, PM2.5自動成分分析装置「PX-375」とを組み合わせたAQMSを敷地内に設置している。日々測定, 分析することで, 新技術の研究だけでなく, 大気汚染の原因解明や防止対策の研究を行っている。

*2: AQMS(Air Quality Monitoring Station): 風向風速を含む気象データや大気中の二酸化硫黄, 粒子状物質, 窒素酸化物, 一酸化炭素, オゾンなどの濃度を1年間通じて連続で計測できる自動測定機を設置した施設

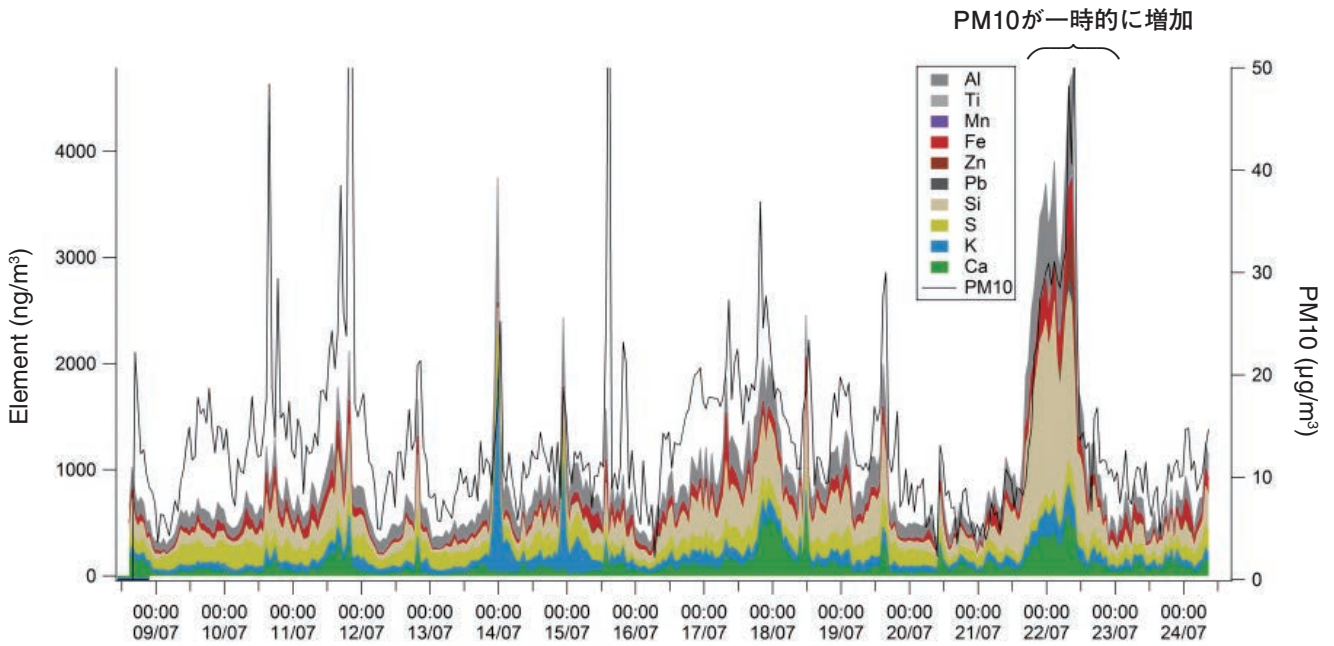


Figure 3 PM10質量・成分計測データ例(欧州)

発生源の推定

PM2.5自動成分分析装置「PX-375」では、β線吸収法と蛍光X線法を組み合わせ、PM2.5の質量と無機成分を計測することでPM2.5の発生源を推定することができる。Figure 3に示す事例では、PM10^{*3}が一時的に増加した様子を示しており、その成分分析の結果から20km離れたところでリサイクル工場の火災が原因でPM10が増加したことが確認できた。

*3：PX-375は、PM2.5以外にTSP, PM10, PM1も測定可能

おわりに

計測に求められていることをまとめると①各国・地域で規定されている公定法に従った計測法であること、②長期安定性を有していること、③故障やメンテナンスによる欠測時間が短いこと、そして、今後は④データの改ざんが防げること、あるいは改ざんがあってもその経歴が残ることが求められる。

最後に、「環境改善・低炭素社会実現に貢献する計測技術」として我々が目指していることをあげる。

- 設置環境を選ばず、様々な場所で使用ができる。
- 使用者のスキルに関わらず、誰にでも簡便に使える。
- 測定値に高い信頼性がある。
- 測定値の応答速度が早く、測定対象物の状態を正しく伝える。



井ノ上 哲志

Satoshi INOUE

株式会社 堀場製作所 第1 製品開発センター
副センター長
Deputy General Manager
Product R&D Center 1
HORIBA, Ltd.

変わり行く発電事業と計測技術への期待

Expectation for measurement technology from changing power generation industry



伊藤 茂男

Shigeo ITO

財団法人 電力中央研究所
エネルギー技術研究所長
Director, Energy Engineering
Research Laboratory
Associate Vice President

発電事業を取り巻く環境は変化の途上にあり、電力自由化、発送電分離、再生可能エネルギーの大量導入、地球温暖化防止対策などは、特に火力発電事業に大きな影響を持つ。これからの火力発電事業は、火力プラントの保守・運用の合理化、再生可能エネルギーの大量導入を可能とする技術、将来のCO₂の大幅削減に貢献する技術が必要としており、計測技術の果たす役割は大きい。

The business environment of electric power industries has been changing in response to the deregulation of electric utilities, unbundling of power generation and transmission sectors, diversification of variable renewable energy (VRE), global warming countermeasures, etc., which have particularly large effect on the thermal power generation business. The future thermal power generation business will encounter challenges such as the rational operation and maintenance of the power plants, further diversification of VRE, and large reduction of CO₂ emission. The measurement technologies will play a significant role toward resolution of them.

はじめに

我が国の電気事業は、東日本大震災以降、大きな変革の途上にある。原子力発電所の停止によって、火力発電が電力需要の大半を賄うようになり、その後の再生可能エネルギーの導入拡大下では、再生可能エネルギーの変動調整とバックアップをも担っている。さらに電力自由化、発送電分離といった競争環境が厳しさを増す中で、低炭素化、脱炭素化への取組が求められるようになり、火力発電の将来が模索されている。

電力需要の変化を中長期的な視点で見ようとすると、人口減少と電化の進展が重要な影響因子となる。わが国の人口はピークを過ぎ減少に向かっており、それにより電力需要も減少するとの見方がある一方、電気自動車に代表されるようにCO₂削減に向けた一環として産業、民生の電化が進むと予想され、電力需要を押し上げる要因もある。その結果、2030年から2050年に向けての電力需要は、やや低下するからやや増加するまでの、幅のある予測となっている^[1, 2]。人口の大幅減少は、土地の利用や産業構造、社会のあり方を変え、電力の供給に対しても従来の考え方を変える要因となる。将来の社会をどのように支えていくのか、電気事業にとって、難しい課題が突きつけられることになろう。

また、デジタル技術の進歩によって電気事業の形態が変わっていくことを予想するものもある。総括原価、地域独占に支えられたUtility*¹1.0、電力システム改革により効率

性が求められるUtility2.0を経て、電力を購入するのではなく、それによって得られる効用を購入する形態Utility3.0^[3]が提唱されており、電力の収益構造が変わってしまう懸念がある。

*1：電気事業のビジネスモデル変遷は、段階ごとにUtility1.0, 2.0, 3.0と呼ばれている。

このような状況下で電気事業の将来を予想することは極めて困難であるが、あえて私見を交えて、火力発電を中心に変化を論じてみたい。

電源構成の変遷

我が国は、エネルギー資源の大半を輸入に頼っており、リスク分散のために各種電源の適切なバランスをとるエネルギーミックスを基本としているが、電源構成^[4]は、2011年以降、大きく変化している。Figure 1に示すように、東日本大震災以前は原子力、種々の化石燃料による火力、および再生可能エネルギーの水力で、バランスを保ってきた。このうち水力はほぼ上限に達しており、脱石油に向けた石油火力の減少分を石炭火力、液化天然ガス(LNG)火力、原子力で補ってきたが、震災以降、停止した原子力発電所を代替するためLNG火力、石油火力の稼働率が高まり、化石燃料に極度に依存する構造となっている。2012年のFIT(Feed-in Tariff, 固定価格買取制度)^[5]の導入以降、太陽光を中心に新エネルギーが増加しているが、新エネルギーと水力をあわせた再生可能エネルギーは主力電源になるまで

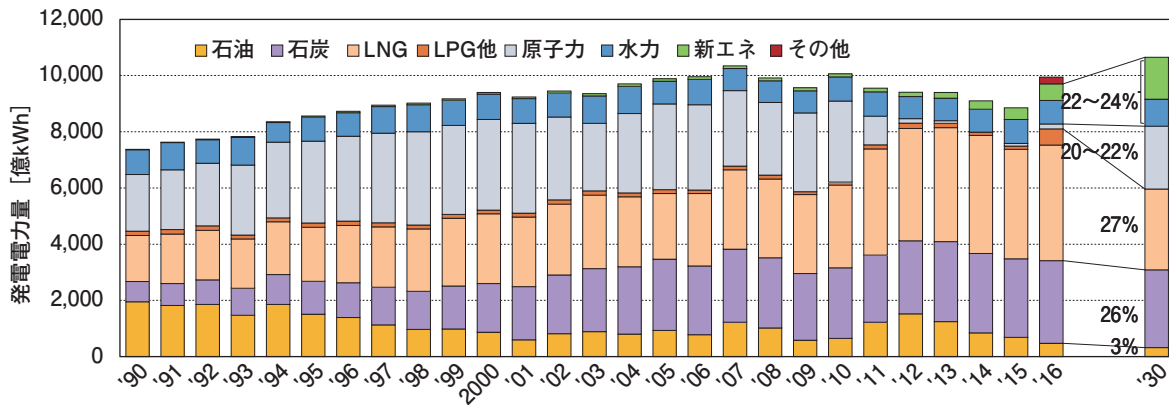


Figure 1 電源別の発電電力量
 電気事業のデータベース(FEPC INFOBASE 2017)より作成。2015年度までは電事連調べによる10電力計。地熱は新エネルギー(新エネ)に含めた。2016年度は資源エネルギー庁「電力調査統計」による10エリア計、2030年度は資源エネルギー庁の電力需給構造の見通しによる。

には至っていない。なお2011年以降の発電電力量の低下傾向は、省エネ意識が定着してきた効果とみられる。

2016年の統計は、それ以前とは出展が異なるため、過去の数値と直接比較することは難しいが、依然として火力が需要の80%以上を支えている状況にあることが分かる。再生可能エネルギーの占める割合は十数%に過ぎないが、後述するように再生可能エネルギーの拡大に起因する問題が出始めている。

2030年の構成は長期エネルギー需給見通しにおいて示された電源構成であり^[6]、CO₂の削減に向けて原子力の再稼動、再生可能エネルギーの拡大が見込まれているが、目標達成には各種の課題解決が必要であろう。

競争環境下の火力発電

電力自由化の下で、競争環境にある発電事業では、コスト低減が強く求められている。これは喫緊の課題であり、火力分野では燃料コストの抑制、プラントの合理的な保守・運用による経費節減等が鍵となる。

火力発電プラントは、震災以降、電力不足に対応するため、定期検査を延期しながら高い稼働率を維持した。この結果は、日常の管理を適切に行うことによって定期検査間隔の延長が可能であることを示すものであり、検査制度の見直し^[7]につながった。これを受けて、既設プラントの保守の合理化のため、重点的に投資していく部分とそうでない部分を選別しながら、IoT^{*2}、ビッグデータ^{*3}解析などのデジタル技術を活用することによって定期検査間隔を延長する取組が進められている。さらにAI(Artificial Intelligence: 人工知能)とセンサー、通信技術を融合させた予兆診断、状態診断、コンピュータの仮想空間内にプラントを構成し挙動を予測するデジタルツイン^{*4}など、保守運用の一層の合理化、高度化に向けたデジタルトランスフォーメーションが始まっている。

- *2: IoT(Internet of Things):モノ(物)のインターネット、身の周りのあらゆるモノがインターネットにつながる仕組みのこと
- *3: ビッグデータ:インターネットの普及とIT技術の進化によって生まれた、これまで企業が扱ってきた以上に、より大容量かつ多様なデータを扱う新たな仕組み(HITACHI ビッグデータ×AI より、<http://www.hitachi.co.jp/products/it/bigdata/column/column01.html>: 2018/08/08)
- *4: デジタルツイン:工場や製品に関することなど、現実世界の出来事をデジタル化し、仮想世界にリアルタイムに再現する技術で、現実の工場における理想的な運営・管理の実現を目的に構築される。

再生可能エネルギーの導入

再生可能エネルギーには複数の定義があるが、エネルギー供給構造高度化法^[8]では、エネルギー源として持続的に利用することができる太陽光、風力、水力、地熱、太陽熱、大気中の熱その他の自然界に存在する熱、バイオマスが挙げられている。その中で、二酸化炭素の排出量が少なく、エネルギー源の多様化に貢献するエネルギーを「新エネルギー」と呼び、Figure 2に示すように「技術的に実用段階に

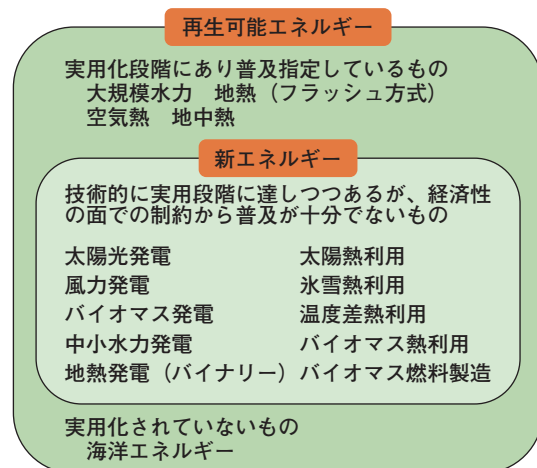


Figure 2 再生可能エネルギー、新エネルギーの種類

達しつつあるが、経済性の面での制約から普及が十分でないもので、非化石エネルギーの導入を図るために必要なもの」として、10種類が指定されている。

再生可能エネルギーによる電源のうち、出力規模の大きいものは水力、地熱であるが、水力は大規模化が可能な地点の開発は終了しており、既設水力の出力向上、小規模水力の開発が中心となろう。地熱は、国立公園内の立地、温泉への影響の問題などから開発が進まず、大規模化も難しい状況にある。バイオマスは利用が進んでいるが、持続性や量の確保とコストの問題が大きく、現状では、大規模なエネルギー資源とすることは難しい。再生可能エネルギー大量導入の主力と目されるのは太陽光と風力であり、いずれも変動性の電源である。これらの変動性の電源は、出力がほとんど0から100%までの変化がありうるため、地域の気象を予測し発電量を予測するシステムの重要性が指摘されている^[9, 10]。また、同程度の出力規模のバックアップ電源が必要となり、現状では火力発電がその役割を担っている。

再生可能エネルギーの導入は、これまで電力不足を回避するため、設備の連続運転を如何に維持するかに苦心してきた火力の状況を一変させた。再生可能エネルギーが今以上に増えていくと、火力プラントの起動停止回数、出力変化の頻度が増えることによって、設備の疲労が進むことが懸念され、先行する欧州では、起動停止の増加とともに計画外停止が増えていることが報告されている^[11]。従って、火力プラントのトラブルの予防、設備の保全は、従前に増して重要な課題となろう。

再生可能エネルギー拡大の影響

最近の電力需要曲線は、Figure 3の需給構造の概念図に示すように、自家消費用の太陽光発電の導入によって、ピークが昼から朝、夕にシフトするケースが生じている。現状は、左側の図のように、ベースロード(水力、原子力等)、火

力、再生可能エネルギー、揚水発電で需要を賄い、火力は再生可能エネルギーの変動を補うように出力調整を行っている。

太陽光や風力などの変動性の再生可能エネルギーが増大すると、夏冬の需要が大きい時期に再生可能エネルギーが急変し、火力機によるバックアップが間に合わないケース、春秋などの需要が高くない時期に電力供給の大半を占めることによって、火力の割合が下がり、火力機による電圧、周波数の調整力が不足するケース、などが想定される。

需要に供給が追いつかない場合、需要家側に消費の抑制を要請するデマンドレスポンス(DR)で対応する。再生可能エネルギーの供給力が大きい場合、一部を揚水発電の水の汲み上げに使い、それでも余剰が出て火力発電の下げ代が不足する場合は、再生可能エネルギー側に出力抑制を要請することになる。2017年度には、日本全体で1時間あたりの電力需要に対して、再生可能エネルギーの占める割合が50%を超える状況が生じている^[12]。要因は太陽光発電の導入拡大で、同時時間帯で太陽光が40%を賄っている。概して西日本において再生可能エネルギーの割合が大きくなっており、地域を限れば、九州地区、四国地区では2018年には短時間ながら発電量の80%を超えるケースも生じており^[13]、電力需給の安定のため、再生可能エネルギー側に出力抑制を求める蓋然性が高まっている。

再生可能エネルギーが主力電源となるケースでは、Figure 3右図のように、需要を大幅に上回る電力が発生するようになり、発電を抑制するのではなく、余剰分を積極的に活用する、二次電池、水素等のガスに変換するP2G (Power to Gas)、ガス以外に液体燃料等への変換も含めたP2X (Power to X)といった、蓄エネルギー、エネルギー変換が必要となる。既に火力発電所や変電所の敷地に二次電池を置き、再生可能エネルギーの電力を貯蔵するプロジェクトが始まっている^[14-16]。現状の二次電池は十分な性能と

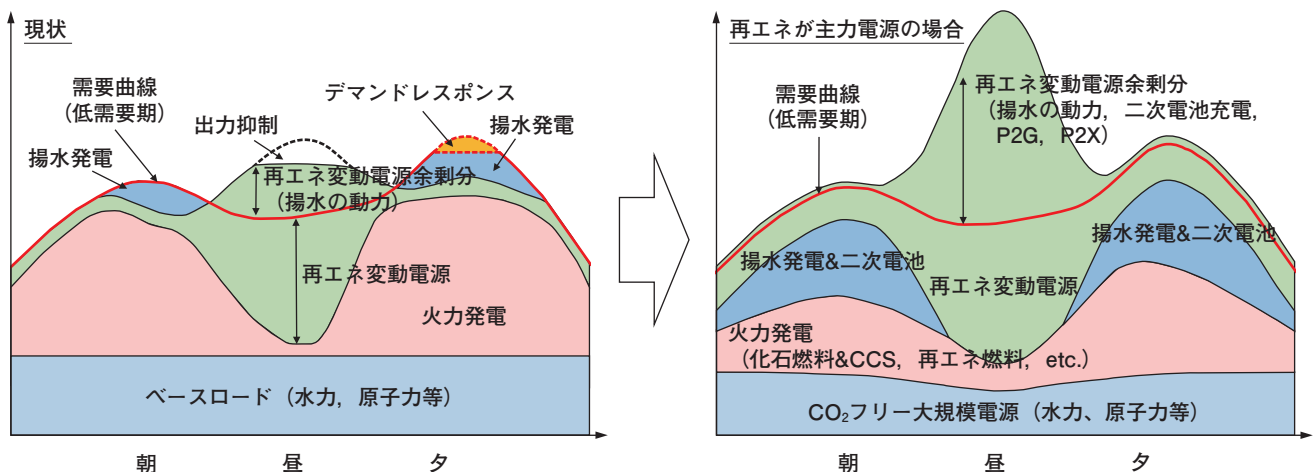


Figure 3 再生可能エネルギー(再生エネ)大量導入時の需給構造の変化

はいえないが、性能向上、コストダウンは従来の予想を上回るスピードで進んでいるため、今後の進展に期待したい。二次電池が短時間の変動に対応するのに対し、P2Gは水素などの燃料ガスに変換するので、長期間の貯蔵によって季節をまたぐ変動に対応でき、さらにP2Xは発電以外の用途向けの液体燃料や化学原料の製造につながる。P2Gの水素から再び発電を行うと、二次電池を用いるケースよりも効率は低下するが、再生可能エネルギーが主力電源となる時代に向けて、挑戦する価値は大きい。

水素の供給に関しては、再生可能エネルギーを用いた水の電気分解以外に、海外で製造した水素の輸入なども検討されており、水素の輸送、貯蔵、利用までのエネルギーチェーンとしての調査が進んでいる^[17,18]。水素以外には、メタン、有機物、アンモニアなど、各種の物質が検討されており、エネルギーキャリア、化学原料など、用途の視点からより適したものを選定する必要がある。再生可能エネルギーの本当のポテンシャルを把握すると共に、余剰分を積極的に活用する構造を考えていくことが鍵であろう。

現在は再生可能エネルギーの正の側面のみが強調されているが、導入がさらに拡大すれば負の影響も見えてくるであろう。FITに起因する電力市場や発電設備の経済性への影響^[19]は既に問題視されている。再生可能エネルギーの拡大が更に進めば、火力プラントの利用率、稼働率の低下によって発電電力量が減少し、いわゆるkWhの減少による収益の低下が生じてくる。そのため設備の維持が困難になりバックアップの電源が不足することから、再生可能エネルギーの変動を補完する調整力の価値(Δ kWh)、待機電源として設備を維持する価値(kW)をどのように評価するか議論されるようになっていく。

また再生可能エネルギーが主力電源まで成長すれば環境への影響も顕著になってくるであろう^[20]。既に風力発電所の景観や騒音に関する問題は指摘されているし、バードストライクなど野生生物への影響も懸念されている。再生可能エネルギーによる電源が広大な土地を占有すれば、地域環境への影響も考える必要がある。例えば太陽光発電では、設置場所に降注ぐエネルギーを回収し他の場所に移動させるため、発電効率を上げ、なおかつ大面積に設置すれば、設置場所周辺の環境を変化させることになる。また、沿岸あるいは洋上に風力発電機が大量に設置された場合、沿岸付近の海流への影響が懸念材料となる。再生可能エネルギーの負の側面を意識し、それをカバーしながら拡大を進めるインテリジェントな対応が必要である。

低炭素化、脱炭素への対応

長期エネルギー需給見通しと整合を取るように、パリ協定の約束草案では2030年のCO₂の削減目標として2013年比マ

イナス26%が示された。これを受け、電気事業は自主的枠組みとして2030年度の排出係数0.37 kg-CO₂/kWhを掲げている。この低炭素化に向けた取り組みを促すために、エネルギー供給構造高度化法(高度化法)において2030年の非化石電源の導入目標44%を掲げ、エネルギーの使用の合理化に関する法律(省エネ法)においてはベンチマークA指標、B指標を用いた火力発電効率の達成目標を設定している。低炭素化の目標値は、電力需給構造における原子力、再生可能エネルギー導入の目標値の達成、旧型の微粉炭火力やLNG火力発電の更新を前提としているが、それらの前提条件が満たされない可能性や、再生可能エネルギー拡大の下で火力の部分負荷運転の増加による効率の低下が懸念される。この場合、CO₂削減効果が限定されることから、バイオマス混焼、水素混焼等の燃料側の低炭素化が重要な選択肢に入ってくるであろう。

地球温暖化対策計画における2050年のCO₂ 80%削減は、2030年目標とはレベルの異なる設定値で、現在取り組まれている発電効率向上の延長上で達成できるものではない。また、80%削減は国全体の目標であり、電気事業には更に高い削減率が要求されることも考えられ、化石燃料を使うには、CO₂を回収し利用または処分するCCUS(Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)の導入が必須となる可能性がある。

排ガスからのCO₂回収には実用段階の技術があるが^[21]、更なる所要動力の低減も進められている^[22]。次世代火力技術では、CCUSを前提としたCO₂回収型火力発電方式の開発も進められている^[23]。

CO₂を回収・処分するCCSを実施するには、CO₂の回収、輸送、地中処分などの技術的課題以外に、貯留場所の探索と確保、CO₂の回収、処分、処分後のモニタリング等の実施体制、CCSのファイナンス、法制度などの整備が必要である。現在、CO₂の地中処分として実施されているのは、石油の回収増進を狙ったEOR(Enhanced Oil Recovery)に代表されるように、CO₂に価格がつく場合である。単に廃棄物として処分するCCSでは実施に向けたインセンティブが働かないため、カーボンプライシング^{*5}などのドライビングフォースが必要かもしれない。

一方CO₂を有効利用するCCUでは、再生可能エネルギーを用いて製造した水素と反応させ燃料に戻す方法^[24]や、藻類等のバイオマスの増殖に用いるなどの検討がなされている。しかしながら、大量のCO₂を使用する再生品とその用途、CO₂の再生に必要なエネルギーや投入資源をどのように確保するのか、CO₂再生プロセスあるいは再生品利用のための場所の確保など、いくつかの大きな課題があり、CCUのためにエネルギーや資源を投入することの価値を正当化するコンセプトが重要である。廃棄物と再生可能エ

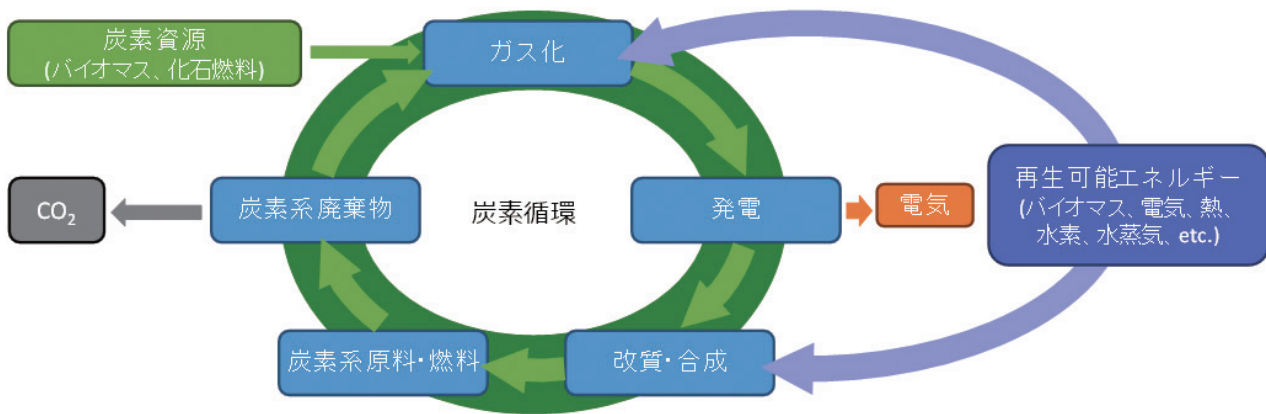


Figure 4 炭素循環の概念の例

エネルギーを組み合わせたCO₂の再生循環は、その答えになる可能性がある。Figure 4は炭素循環の概念の一例を示したもので、炭素系廃棄物と最小限の炭素資源をガス化し、CO、H₂系の燃料ガスに変えて燃料電池などで高温発電を行う。発電後の燃料成分を含む排ガスに再生可能エネルギーを投入し、改質、合成を行って炭素系原料を作る。炭素系製品が廃棄されると、再びガス化しCO、H₂に戻す。炭素の循環を多くし、新たに加える化石燃料、排出するCO₂を最少にするよう、再生可能エネルギーで炭素の循環を維持するものである。

再生可能エネルギーの拡大が進むと、系統連系に頼るのではなく、再生可能エネルギーの自立、分散型発電など独自の需給ラインを持つケースも必要となってくる。火力発電で培われたガス化技術や化学合成の技術と再生可能エネルギー由来の炭素資源(バイオマス)、電気、熱、水素、水蒸気などを組み合わせたシステムは、分散型のシステムにも適合することから、今後の発展に期待したい。

*5: カーボンプライシング: 排出する炭素に価格を付けること。
炭素税(気候変動税)や排出量取引制度等が該当する。

今後の発電システムに求められる計測技術

これまで述べたように、自由化による競争、低炭素化、脱炭素化の社会的な要請の下で、発電プラントは構成、役割ともに、時代と共に変化していくが、2030年時点では火力発電は依然として主力電源である。そこで必要とされる計測は、法令順守に関わる排ガス、排水等の計測、プラントの運転制御、保守・運用のための計測などである。排ガス、排水の計測は従来通りであるが、測定対象によっては手分析と連続測定のどちらが良いのか、データサンプリングの頻度、測定に関わるコスト、装置の信頼性などから、測定法が変わっていくと思われる。また、副製品の品質管理のために、石炭灰の成分分析など、ほぼオンタイムで測定できる分析装置が望まれるケースも出てきている。

今後、計測技術として変わりうるものは保守・運用のためのものであろう。発電設備の最適運用に向けて、プラントの自動運転、遠隔監視・操作、設備異常の予兆検知、プロセスの状態診断につながるデータを取得し、それらを知識、知恵に変え、判断につなげることが次世代のニーズと考える。我が国の事業用火力発電所は、多くの信号を取り込んでいる。これらのデータを処理し、知識から知恵に変えることが重要であり、ベテランの運転員や作業員に代わって診断、判断を行うシステムが求められる。ビッグデータ解析、ディープラーニングなどのアプローチが取られているが、どの情報から何を診断し、防止できるのかを見出すことが鍵である。またIoT、AIを支援するセンシング技術への関心も高い。センサーと信号伝送の進歩は診断の高度化に貢献するものであり、外部電源を要しない自立型のセンサー、ケーブルフリーの信号の伝送などが注目を集めるであろう。

おわりに

電力自由化の中で、発電事業には、競争力を高める高度な保守・運用技術が不可欠である。また、再生可能エネルギー拡大の中で火力発電の姿、役割は変貌していく。これらを円滑に進めるために、各種計測技術の果たす役割は大きく、益々の発展を期待するものである。

参考文献

- [1] <https://www.jri.co.jp/MediaLibrary/file/report/researchfocus/pdf/10462.pdf>
- [2] https://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka/plan_05.pdf
- [3] 竹内純子他, エネルギー産業の2050年 Utility3.0へのゲームチェンジ, 日本経済新聞出版社(2017)
- [4] FEPC INFOBASE 2017, <http://www.fepec.or.jp/library/data/infobase/>
- [5] http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/kaitori/fit_old.html
- [6] 長期エネルギー需給見通し, 平成27年7月, 経済産業省, http://www.meti.go.jp/press/2015/07/20150716004/20150716004_2.pdf
- [7] 発電用火力設備に係る安全管理検査制度見直し検討会における検討結果概要, http://www.meti.go.jp/report/whitepaper/data/pdf/20170113001_01.pdf
- [8] <http://www.enecho.meti.go.jp/notice/topics/017/>
- [9] 山田芳則, 太陽光発電における気象予測の重要性, ながれ35(2016)7-11, <http://www.nagare.or.jp/download/noauth.html?d=35-1tokushu3.pdf&dir=42>
- [10] 高木哲郎, 気象予測システムと風力発電の出力予測システム, http://jwpa.jp/2013_pdf/88-24tokushu.pdf
- [11] <https://www.eecpowerindia.com/codelibrary/ckeditor/ckfinder/userfiles/files/03-India%20December%20VGB%20.pdf>
- [12] <https://www.denkishimbun.com/archives/28519>
- [13] <https://www.denkishimbun.com/archives/27954>
- [14] https://www.tohoku-epco.co.jp/news/normal/1191223_1049.html
- [15] http://www.nepc.or.jp/topics/pdf/180320/180320_3.pdf
- [16] http://www.jera.co.jp/information/20180529_223.html
- [17] CO2フリー水素ワーキンググループ報告書, 平成29年3月7日 水素・燃料電池戦略協議会, <http://www.meti.go.jp/press/2016/03/20170307003/20170307003-1.pdf>
- [18] 水素エネルギー利活用のあり方に関する調査報告書, 平成27年2月, 日本エネルギー経済研究所, <http://www.meti.go.jp/meti-lib/report/2015fy/000823.pdf>
- [19] 小山, 欧州に見る, 再エネ発電拡大下における電力市場の課題, IEEJ:2016年8月, <https://eneken.ieej.or.jp/data/6866.pdf>
- [20] https://loop.club/editorials/detail/58?popin_recommend_link
- [21] 平田他, 「排ガスからのCO2回収装置の当社実績と最近の取組み」, 三菱重工技報 環境特集, Vol.55, No.1, p.42(2018), <http://www.mhi.co.jp/technology/review/abstractj-55-1-42.html>
- [22] RITE Today Annual Report, vol 13, p.28(2018), http://www.rite.or.jp/results/today/pdf/RT2017_kagaku_j.pdf
- [23] 次世代火力発電に係る技術ロードマップ 技術参考資料集, http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy_environment/jisedai_karyoku/pdf/004_02_00.pdf
- [24] ALIGN CCUS, <https://www.alignccus.eu/about-project/work-package-4-co2-re-use>

Study on time variations of elemental composition and source of PM2.5 in Beijing

北京におけるPM2.5の元素成分と発生源の時間変動に関する研究



Xiaoyang YANG,
Ph.D.*1

Associate Researcher



Shijie LIU, Ph.D.*1

*1 Atmospheric Environment Institute,
Chinese Research Academy of
Environmental Sciences, Beijing 100012,
China

Chemical elements are major components of PM2.5 and crucial tracers to identify the source of aerosol particles using source apportionment models such as Positive Matrix Factorization (PMF) model and Chemical Mass Balance (CMB) model. In this study, PM2.5 samples were collected hourly from November 28, 2016, to May 30, 2017 in a chosen location within Beijing. Mass concentration and elemental composition were detected using an X-ray fluorescence-based online elemental analyzer (PX-375, Horiba, Kyoto, Japan). PM2.5 concentration ranged between 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 763 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and had an average of 91.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A total of twenty elements were detected and investigated. Among them, Ni had the lowest average concentration at 0.0038 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and S had the highest average concentration at 5.82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The levels of Si, Ca, Fe, Mn, Cu, and K were found to be lower than their corresponding values from 2001 and 2006 reported in the literature. PMF model was employed to identify the main source of PM2.5. Based on the PMF source analysis, the primary sources of PM2.5 during the observation period in Beijing, in descending order of contribution to PM2.5, were secondary particles (44.0%), coal burning (28.3%), vehicle emission (17.2%), dust (7.9%), and fireworks (2.5%). The hourly variation trends of the three main sources are similar in winter due to atmospheric diffusion. PM2.5 concentration seemed positively correlated to each of the sources. In particular, vehicle emission and secondary particles appeared highly correlated during the winter. The model results also revealed that during different pollution episodes, excluding fireworks during festivals and dust storms, the contribution of secondary particles rose especially quickly, suggesting that the formation of the secondary particles was the crucial instigator in the explosive increase of PM2.5 concentration in Beijing during winter.

PM2.5構成物質の1つである無機元素は、レセプターモデルの一種であるPMF (Positive Matrix Factorization)法などによる発生源寄与を推定するために重要な成分である。本研究では、2016年11月28日から2017年3月30日において、北京に設置した蛍光X線法を用いた自動成分分析装置(堀場製作所製PX-375)を用いて重量濃度と元素濃度の観測を行った。今回、PMFモデルを用い、PM2.5の発生源寄与解析を行ったところ、二次粒子(44.0%)、石炭燃焼(28.3%)、車両排気ガス(17.2%)、埃(砂嵐)(7.9%)、花火(2.5%)の順で多かった。また、二次生成粒子は、北京冬季におけるPM2.5濃度の急激な増加に重要な役割を果たしていると考えられた。

Introduction

Due to the rapid urbanization and industrialization of China, air pollution is increasingly becoming a focal point in environmental studies. Particulate matter PM2.5 is one

of the primary air pollutants. Chemical elements, which are major components of PM2.5, are harmful to human health and the environment.^[1-5] For example, heavy metals such as Pb, As, Cr, Cd, and Hg are toxic and carcinogenic, and once inhaled by humans, they may enter human

tissues such as alveoli, causing multiple diseases.^[5-8] Studies have shown that trace elements in marine ecological systems have pronounced harmful effects on planktons.^[9-11] In addition, many heavy metal pollutants, such as Pb, have global effects since they can diffuse from land to sea and even the polar regions.^[9, 12] PM2.5 tends to stay longer in the air than heavier particulates because it is smaller and harder to degrade, and the longevity of PM2.5 is detrimental to ecological systems and environmental health. Studying the chemical components of PM2.5 through source emission analysis is a crucial way to identify the source of aerosol particles.^[13-16] Previously, positive matrix factorization (PMF) analysis have identified six major sources of PM2.5 in Beijing: dust, the burning of coal, the burning of biomass, vehicle emission and the burning of trash, industrial emission, and secondary inorganic aerosol.^[14] Also, cooking, metal processing, dust storm, and specifically timed fireworks contribute to the pool of PM2.5.^[4, 17-22] Therefore, studying the elemental components in PM2.5 with PMF analysis will provide granular insights to PM2.5 -driven pollutions.

Traditionally, in the study on the elemental components in the air, aerosol particles are first collected from a large volume of air on filters, and then the samples are analyzed with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Particle-induced X-ray emission (PIXE), or Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) offline.^[23-26] However, because the traditional process is time- and labor-intensive, researchers can only collect samples once a day or every few days. Therefore, the resulting analysis has a low temporal resolution, which will not be suitable for the study of transient pollutions that last only a few days. There have been efforts to increase the temporal resolution of the traditional method, whereas in a study of the pollution of aerosol metals in the air before and after fireworks during a festival in Taiwan, the researchers increased the frequency of sample collection to twice a day.^[27] Despite the increase in efforts and workload, such offline analytical methods still cannot provide the temporal resolution demanded by researchers. Therefore, there is a need to develop an online analytical system that can continually monitor the changes in the chemical composition of pollutants over time.

In recently years, the Chinese government has implemented many policies to address the increasingly severe problem of air pollution. While air quality has been improved significantly, to the populace, it is still far from ideal.^[28-32] Beijing is the capital of China with a population of over 21.7 million. In recent years, there has been growing public concern over Beijing's PM2.5-induced, poor air quality during winter.^[22, 32-35] A study of the

heavy smog that occurred in Beijing during January of 2013 showed that Beijing had a PM2.5 daily average concentration up to $159 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which was twice the national average standard of $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and far above the international average standard of $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$.^[19] During the two of the most polluted periods, PM2.5 hourly concentration even reached 680 and $530 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively.^[36] In addition, through the monitoring and analytical modeling of winter air pollution in Northern China, researchers found that local diffusion and unusual weather had a tremendous impact on the spread of local pollutants.^[19, 37, 38] In other words, smog occurs when the release of massive pollutants by winter heating coincides with weather conditions that are adverse to the diffusion of contaminants. Also, fireworks during the Chinese Lunar New Year and the Lantern Festival may trigger smog.^[17, 20, 21, 32, 39, 40] Moreover, the frequent sandstorms sweeping through Northern China every spring is another special factor that causes air pollution in Northern China.^[26, 41] Elements are a crucial chemical component of the aerosol particles that cause smog. Until now, the change in the chemical composition of the pollutants in Beijing during winter and spring has not been analyzed using a high-resolution online elemental analyzer.

Therefore, from November 28, 2016, to May 30, 2017, in a chosen location within Beijing, we detected the mass concentration of PM2.5 in hourly collected samples continuously using an X-ray fluorescence-based online elemental analyzer (PX-375, HORIBA, Ltd., Kyoto, Japan) and analyzed the elemental composition of the pollutant. Our study covered a part of a period when Beijing residents used heating as well as when the residents did not. Some smog episodes occurred within the period of sampling. The Lunar New Year, which had a high volume of emission from the fireworks, fell within the period of monitoring. In addition, a dust storm occurred in the last month of the surveillance. We analyzed the specific changes as well as the overall trend in the chemical components of PM2.5 during each of the above characteristic periods of the pollution. Lastly, we also used Positive Matrix Factorization (PMF) to determine the sources of the captured pollutants.

Methodology

Sampling site

The sampling site was on the campus of Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, which located in the Northern part of Beijing and between the 3rd Ring Road and the 4th Ring Road (Figure 1). There is a two-way, four-lane city road 100 meters north to the sampling site, and there is a two-way, six-lane expressway 300 meters east of the sampling site. In addition, there are

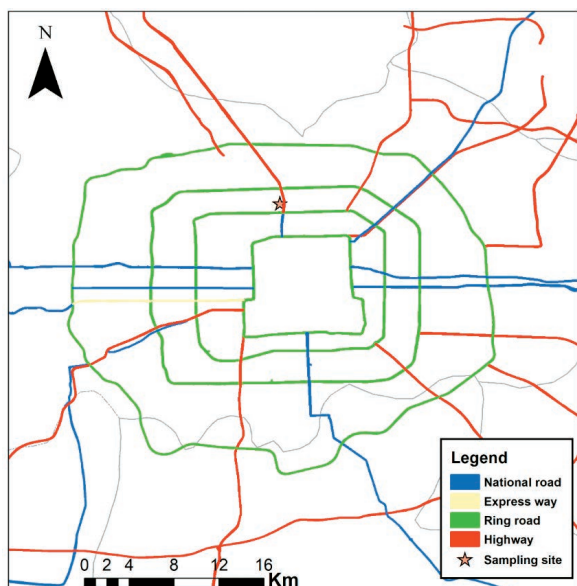


Figure 1 Sampling site.

some residential areas and small city parks around the sampling site. Therefore, the sampling site is a typical location within Beijing.

Instrumentation

An online elemental analyzer (PX-375, Horiba, Kyoto, Japan) was used from November 28, 2016, to May 30, 2017, to obtain and analyze PM_{2.5} mass concentrations and elemental components online. A total of 20 elements were detected during the detection: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, Pb, Al, Si, S, K, Ca, P, and Cl.

The air was introduced from the air sample inlet at a flow rate of 16.7 L/min, then a sizing device sorted the particles with the diameter less than 2.5 μm and the particles were sampled on a reel-to-reel polytetrafluoroethylene filter tape with a time resolution of 1 hour. For the collected samples, firstly, the mass concentration of the collected PM_{2.5} sample was measured with beta attenuation analysis; secondly, the sample was analyzed by XRF for the identification of the element components. The instrument was calibrated by Micromatter and SRM2783(NIST) standards every month. Each sample was analyzed for 500 s. The detection limits (in ng/m³) of each element were: Ti(9.6), V(47.9), Cr(3.6), Mn(2.2), Fe(5.2), Ni(1.6), Cu(1.9), Zn(2.3), As (5.6), Cd(8.8), Hg(10.7), Pb(6.3), Al(88.7), Si(11.8), S(4.1), K(11.9), Ca(9.8), P(5.1) and Cl(7.0). 10 times, blank filters were analyzed for element components by XRF. The blank corrected data was used in this report.

PMF analysis

Positive Matrix Factorization (PMF), proposed by Paatero and Tapper in 1993, is an effective method of data analysis.^[42] First, with weighted calculation, PMF analysis

identifies the error in the compositional value of each chemical component in the aerosol particle. Then PMF calculates the source type and source contribution of the pollutants with the least square method. Comparing to other methods of emission source analysis, PMF does not require the composition apportionment of the source or the share rate of matrix component to be non-negative. In addition, PMF can be optimized with the standard deviation of data and handle missing data or inaccurate data. PMF has enabled the identification of aerosol particle sources in studies conducted in Hong Kong, Beijing, Thailand, the United States, Finland, and Australia. The primary source apportionment obtained by PMF is very similar to the data collected from actual monitoring. Therefore, PMF has the highest accuracy amongst source emission analyses.

Assuming X is n*m matrix, where n is the sample size and m is the number of chemical components. Then the matrix X can be broken down to matrix G and matrix F, where G is n*p matrix of particle emission source contribution, F is p*m matrix of pollution source component apportionment, and p is number of the main source of pollutants. The relationship between X, G, F, and E is defined as follows:

$$X = GF + E \dots\dots\dots (1)$$

E is the residual matrix, indicating the difference between X and GF.

The goal of PMF analysis is to minimize Q, and Q is defined as:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \dots\dots\dots (2)$$

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} \dots\dots\dots (3)$$

$$i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, m; k=1, 2, \dots, p.$$

In the equation, S is the standard deviation of X: x_{ij}, g_{ik}, f_{kj} and e_{ij} are elements in the X, G, F, and E matrix, respectively. When g_{ik} ≥ 0 and f_{kj} ≥ 0, Q could be calculated using minimized iteration, then both the relative value of G (pollutant source) and F (the relative concentration of chemical component in the pollutant) can be determined.

Results and discussion

Concentrations of PM_{2.5} and element

Table 1 contains a list of PM_{2.5} mass concentrations and the mass concentration of each of the chemical components from this study. Comparable values from 2001 and 2006 reported in the literature are also included in the table.

Table 1 Concentrations of PM2.5 and element species (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

	This study		Beijing 2000 (winter to spring) ^[61]	Beijing 2006 (4th to 27th Dec.) ^[62]	
	Ave.	S.D.	Ave.	Ave.	S.D.
PM2.5	87.9	103.6	132.25	142.3	46
S	5.6848	7.0333	6.275		
Cl	1.9986	3.4595	2.74		
Al	1.9281	3.5567	1.055	1.1125	0.2821
K	1.7405	5.3902	2.905	2.3135	0.8118
Si	1.4287	4.1967	3.16	2.073	0.2451
Fe	0.5281	1.0960	1.345	1.5042	0.1666
Ca	0.5047	1.0858	1.38	2.4828	0.5564
Zn	0.1432	0.1711	0.5185	0.4628	0.1741
Pb	0.0702	0.1411	0.33	0.26681	0.10105
P	0.0698	0.0775	0.045	0.00374	0.0012
Ti	0.0640	0.2427	-	0.1001	0.0204
Cd	0.0467	0.0160	-	0.00531	0.0016
Mn	0.0327	0.0380	0.095	0.1271	0.0332
Cu	0.0278	0.1317	0.0395	0.0616	0.0276
V	0.0070	0.0611	-	0.00686	0.00178
As	0.0083	0.0181	-	0.04204	0.0254
Se	0.0117	0.0096	0.0085	0.00783	0.00353
Cr	0.0088	0.0176	-	0.0329	0.008
Hg	0.0076	0.0065	-	0.00023	0.0002
Ni	0.0037	0.0030	0.0035	0.0176	0.0018

The mass concentration of PM2.5 measured in this study ranged between $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $763 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and had an average of $91.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which was lower than the comparable values from the winter and spring of 2000 and December of 2006 reported in the literature. From 2000 to 2015, the PM2.5 concentration in Beijing had been decreasing at a rate of $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ annually.^[43] This study also showed that, among the identified elements, Ni had the lowest average concentration of $0.0038 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and S had the highest concentration of $5.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A previous study has shown that the level of predominant elements in aerosol particles, such as Si, Ca, Fe, Mn, Cu, and K, has been decreasing on an annual basis from 2000 to 2010.^[43] Wherein Si and Ca mainly come from construction and road dust, and Fe, Mn, and Cu come from industrial emission.^[44] Because K comes mostly from biomass burning, it is often used as the designated marker for biomass burning.^[45] In this study, the concentrations of the elements mentioned above were respectively lower than their respective levels in 2001 and 2006 reported in the literature. For example, the concentration of K had decreased by 40% since 2001 and 25% since 2006, respectively. While the overall trend predicts a certain decrease in the level of PM2.5 and its elements, winter pollution remains a matter of great concern. During this study, the highest level of PM2.5 was $763 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which was ten times the PM2.5 daily average limit of $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ specified in the

China's ambient air quality standards (GB3095-2012), suggesting that the small particulate pollution in Beijing is still a deleterious problem.

Temporal variations of PM2.5 and element

This study spanned nearly six months and covered both winter and spring when the most serious particulate pollutions occur. In addition, seasonal episodes that are specific to Beijing during winter and spring were captured in the study. All these pollution episodes will be discussed below.

In Northern China, local governments start to supply coal-powered central heating to their residents from November 15 every year to March 15 of the following year. Such activity is characteristics of Northern China and has major impact on the regional air quality.^[46-48] According to the above heating period, the period of observation in this study can be divided into the heating period, November 28, 2016, to March 15, 2017, and the non-heating period, March 16, 2017, to May 27, 2018. The average hourly concentration of PM2.5 during the heating period was $111 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which was 2.1 times of the PM2.5 concentration during the non-heating period (Table 2). The disparity in PM2.5 concentrations indicates a tremendous effect of winter heating on air quality. At the level of elements, during the heating period, Cl and S had the highest contributions at 2.2% and 7.8%, respectively, which reflects the typical characteristics of coal combustion emissions and is consistent with the high contents of Cl and S in the burnt coal.^[49, 50] In addition, during the non-heating period, the contribution of Cl and S was 0.6%, and 6.8% respectively, which was significantly lower than the contribution during the heating season, and compared with the heating period, the contribution from crustal elements such as Si, Ca, Al and Fe increased significantly to 2.58%, 0.66%, 0.32% and 0.72%, respectively, suggesting the occurrence of dust storms. Dust events will be discussed in detail in the last paragraph of this section.

In recent years, air pollution has been serious in Beijing, particularly during the heating period, when heavy pollution episodes of varying lengths occurred.^[51, 52] Here, several particularly severe pollution episodes that occurred during the observation period of this study will be discussed.

Episode 1 (Ep1), occurred on December 1, 2016, was the first serious pollution incident observed during this study. From 4 PM on December 1 to 0 AM on December 2, PM2.5 concentration had risen rapidly from $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $143 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Although the level of PM2.5 started to decrease afterward, only after about a dozen hours it began to rise again at 3 PM on December 2, reaching 239

Table 2 Concentrations of PM_{2.5} and element species during each episode (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

		Ep1	Ep2	Ep3	EpF1	EpF2	Ep4	EpD	heating	no heating
PM _{2.5}	Max.	525	564	404	763	363	381	433	763	433
	Ave.	185	269	200	327	273	154	138	111	54.1
S	Max.	41.3	51.6	25.9	32.6	22.8	17.4	5.35	51.6	14.7
	Ave.	12.1	20.5	10.7	15.6	14.3	6.92	2.07	7.19	3.44
Cl	Max.	19.2	10.6	11.5	41	10.8	18.2	1.16	41	6.8
	Ave.	5.86	4.27	5.57	17.7	4.91	7.74	0.276	3	0.498
Al	Max.	8.7	6.64	6.9	53.9	5.39	23.9	27.9	53.9	27.9
	Ave.	3.07	3.19	3.04	20.7	3.53	6.51	8.86	2.18	1.55
K	Max.	5.78	4.82	7.33	103	5.49	46.2	8.28	103	8.28
	Ave.	2.29	2.42	2.87	36.2	3.7	9.65	2.61	2.28	0.931
Si	Max.	3.16	2.37	1.78	11	1.61	4.94	61.4	11	61.4
	Ave.	1.28	1.2	0.93	4.27	1.11	1.84	19.4	0.841	2.31
Fe	Max.	1.99	3.7	0.675	0.946	1.04	1.88	18.4	3.7	18.4
	Ave.	0.823	0.747	0.365	0.46	0.672	0.624	4.86	0.395	0.727
Ca	Max.	1.23	0.785	0.86	9.81	0.728	4.29	16.1	9.81	16.1
	Ave.	0.531	0.405	0.402	3.44	0.488	1.06	4.52	0.381	0.689
Zn	Max.	1.6	0.669	0.456	0.798	0.481	1.29	0.566	2.16	0.747
	Ave.	0.436	0.345	0.197	0.328	0.265	0.251	0.0903	0.175	0.0957
P	Max.	0.409	0.385	0.272	0.766	0.238	0.353	0.532	0.766	0.532
	Ave.	0.14	0.174	0.122	0.321	0.135	0.135	0.183	0.082	0.0516
Pb	Max.	0.377	0.353	0.352	3.38	0.243	0.777	2.19	3.38	0.142
	Ave.	0.139	0.171	0.125	0.852	0.133	0.245	0.08	0.0938	0.035
Mn	Max.	0.192	0.122	0.0672	0.444	0.0777	0.166	0.389	0.444	0.389
	Ave.	0.0717	0.0584	0.0302	0.148	0.0512	0.0707	0.112	0.0338	0.0311
Cu	Max.	0.263	0.103	0.111	2.89	0.07	0.843	0.0663	2.89	0.103
	Ave.	0.0584	0.0401	0.0316	0.796	0.0418	0.166	0.0151	0.0386	0.0117
Cd	Max.	0.101	0.131	0.0804	0.116	0.0759	0.0703	0.176	0.131	0.115
	Ave.	0.0552	0.0648	0.0501	0.0598	0.0549	0.0453	0.0628	0.0447	0.0497
Ti	Max.	0.113	0.104	0.208	4.88	0.129	1.54	1.44	4.88	1.44
	Ave.	0.047	0.042	0.0601	1.48	0.0873	0.34	0.404	0.0679	0.0582
As	Max.	0.119	0.16	0.0709	0.194	0.0805	0.0895	0.0303	0.194	0.133
	Ave.	0.0388	0.0253	0.0123	0.018	0.0331	0.0157	0.00377	0.0119	0.0028
Se	Max.	0.0526	0.0474	0.0406	0.11	0.0576	0.0401	0.0367	0.11	0.0367
	Ave.	0.0224	0.0243	0.0193	0.0386	0.0252	0.0199	0.0105	0.0131	0.00957
Hg	Max.	0.041	0.0392	0.0255	0.0537	0.0267	0.0238	0.0326	0.0537	0.0326
	Ave.	0.0161	0.0185	0.0127	0.0196	0.0137	0.011	0.00727	0.00919	0.0052
Cr	Max.	0.0398	0.0319	0.0202	0.357	0.0216	0.118	0.0697	0.357	0.0697
	Ave.	0.0147	0.0119	0.00796	0.111	0.0126	0.0285	0.0215	0.00996	0.00714
Ni	Max.	0.0189	0.0144	0.00981	0.0276	0.0132	0.00907	0.0327	0.0276	0.0327
	Ave.	0.00677	0.00618	0.00429	0.0101	0.00832	0.00496	0.00935	0.00392	0.00346
V	Max.	0.00345	0.0074	0.0499	1.3	0.0353	0.419	0.069	1.3	0.069
	Ave.	0.0000584	0.00022	0.00641	0.388	0.0175	0.0787	0.0158	0.0106	0.00154

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ at 8 PM before subsiding. At 10 AM on December 3, the concentration of PM_{2.5} dropped to $61.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and rose sharply for the third time to $509.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at 2 AM on December 4, eventually lowering to $6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at 11 AM on December 5 (Figure 2).

Episode 2 (Ep2) was the most prolonged episode of

pollution observed in this study. It lasted almost ten days, from 10 AM on December 29, 2016, to 5 AM on January 8, 2017, had an average PM_{2.5} concentration of $269 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and peaked at 2 PM on January 1, 2017, at $564 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In Ep1 and Ep2, the level of S reached $41.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $51.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively (with an average concentration of $12.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively), which also happened

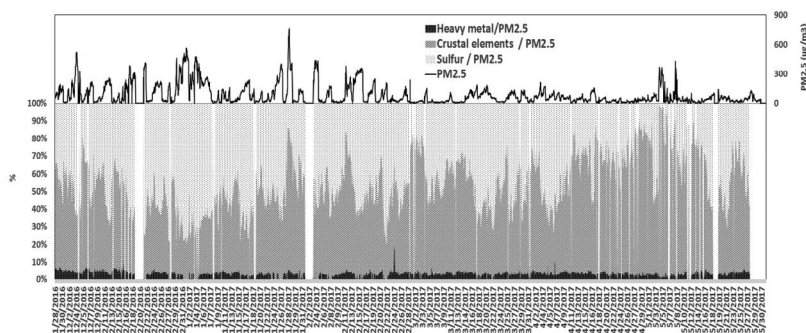


Figure 2 Time series of concentrations of PM2.5 and element detected (Heavy metal elements include Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg, Pb, crustal elements include Fe, Al, Si, K, Ca and P)

to be the highest concentrations of S observed in the entire study. S and PM2.5 had a very positive correlation in Ep1 and Ep2, with a correlation coefficient of 0.95 and 0.99, respectively; this was consistent with the composition characteristics of PM2.5 during winter heating in Northern China, indicating that these two pollution episodes were significantly affected by coal combustion emission. In comparison, although one of the indicators for coal combustion emission, Cl, had a positive correlation with PM2.5 (correlation coefficients of 0.92 and 0.74 respectively) in Ep1 and Ep2. Cl had significantly lower concentrations with the maximum concentration of $1.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $10.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively and the average concentration of $5.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $4.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively in Ep1 and Ep2. On the other hand, Cl had the highest observed concentration at 5 AM on January 28, 2017, at $40.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which was about two- and four-fold of the concentration of Cl in Ep1 and Ep2, respectively. Such inconsistency might be because Cl was a crucial element in fireworks. The lighting of fireworks is a Chinese tradition during the Lunar New Year and thus becomes a unique contributor to air pollution. The impact of fireworks on air pollution will be discussed below.

According to Chinese tradition, the lighting of fireworks mainly happens during the Lunar New Year and the Lantern Festival. During this study, the Lunar New Year and the Lantern Festival was on January 28, 2017, and February 11, 2017, respectively. Transient episodes of pollution also occurred on these dates, where the concentration of PM2.5 quickly peaked within several hours and then subsided within several hours. For the ease of discussion, the Lunar New Year will be termed EpF1, and the Lantern Festival will be termed EpF2.

In addition, there was the episode of PM2.5 pollution before the Lunar New Year (termed Ep3), and the episode of PM2.5 pollution after the Lantern Festival (termed Ep4). Ep3 lasted three days, where PM2.5 concentration peaked at $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at 5 AM on January 25, 2017, and

fell rapidly to $11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in only 13 hours due to weather-accelerated diffusion. January 27 was the Lunar New Year's Eve, and the lighting of fireworks already started in the afternoon. The concentration of PM2.5 began climbing at about 5 PM quickly and reached the maximum value of $763 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at 4 AM on January 28, which also happened to be the highest PM2.5 concentration observed during the entire study. At about 11 PM on January 28, PM2.5 reached another peak at $412 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and then dropped, due to weather-accelerated

diffusion, to $8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at 5 AM on January 29. On the other hand, during EpF2, PM2.5 concentration peaked at $381 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at 12 AM on February 12, 2017. However, due to the weather, this pollution did not dissipate until 5 PM on February 13, when the PM2.5 concentration receded to $11.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Later, during Ep4, PM2.5 level rose rapidly again, reaching the maximum value of $348 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at 6 AM on February 16, and due to weather-accelerated diffusion, dropped rapidly to $19.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at 12 PM on February 16.

Although EpF1 and Ep3, and EpF2 and Ep4, respectively, occurred close together, they had distinctively different sources of pollutants from the perspective of changes in elemental composition. During EpF1 and EpF2, the concentration of S, Al, K, Cu, V, P, Cr, Pb, Ca, and Cl rose significantly, which was consistent with the trend of PM2.5. These elements are ingredients of fireworks, of which Cu, Al, Ca, Pb, P, and V provide color or flash effects, K and Cr are ingredients in oxidants, S is the ingredient of an explosive, and Cl mentioned above is the ingredient contained in a blasting agent delivering sound effect and an oxidant^[21, 27, 53-55]. One thing worth noting here is that while the concentration of S also rose significantly during EpF1 and EpF2, its concentration was comparable to those in adjacent Ep3 and Ep4. In fact, the average level of S was even higher during Ep4 than during EpF2 by 107%. The concentration of other characteristic elements of firework also had significantly higher concentration during EpF1 and EpF2 than in other episodes. For example, the respective average levels of Cu and K during EpF1 were higher than their respective concentrations during Ep3 by 24.2 fold and 11.6 fold, respectively.

During the non-heating period, from 3 AM on May 4 to 11 PM on May 8, 2017, we observed an episode of pollution (termed EpD), during which PM2.5 concentration spiked intermittently to an average concentration of $138 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and the highest value of $433 \mu\text{g}/\text{m}^3$. According to

PMF source apportionment results in Section 3.2, we determined the source of this to be dust. Dust storms often occur in Northern China during spring and cause severe air pollutions.^[56, 57] From the change in element concentration, the four crustal elements, Fe, Al, Si and Ca all showed the same trend as PM_{2.5}, indicating that their sources have high consistency. During EpD, the above four crustal elements all exhibited high levels with the average concentration of 4.86 μg/m³, 8.86 μg/m³, 19.4 μg/m³, and 4.52 μg/m³, respectively. The results were consistent with previous data reported in other literatures.^[47, 56, 57]

Source apportionment

This study used PMF modeling to analyze the hourly concentrations of PM_{2.5} and inorganic elements; the predicted results of PM_{2.5} were relatively consistent and correlated with the observed values (Figure 3; slope=0.85, R² = 0.89). The profile and time-series modeling of five main source factors of PM_{2.5} are shown in Figure 4.

Factor 1 was secondary particles and, at 44.0%, the largest contributor to the concentration of PM_{2.5}. The primary elements in factor 1 were S (82.8%), P (43.3%), Se (31.1%), Cd (30.3%), Hg (28.1%) and Al (24.6%) (the percentage represents the fraction of the element in factor 1 contributed to the total concentration of this element). Secondary particles form when gaseous and granular pollutants from coal burning, traffic emission, and dust mix and react chemically.^[58] Secondary particles usually contain a high concentration of secondary inorganic ions such as SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺; in the particles, SO₄²⁻ is the

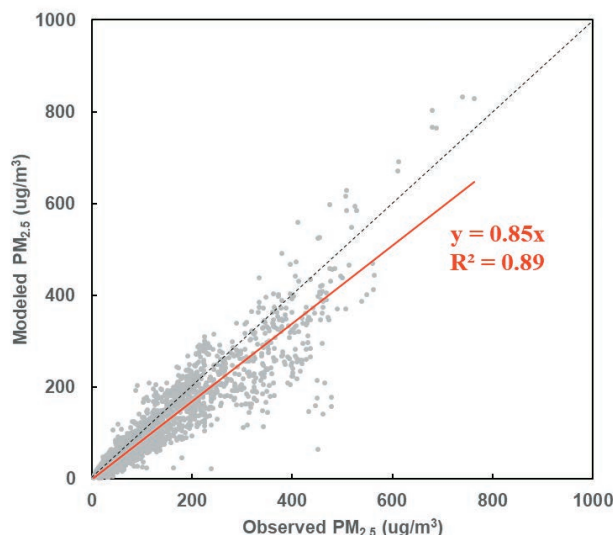


Figure 3 Correlation between observed and model predicted concentration of PM_{2.5}

main form of S, and more than 85% of S is in the form of SO₄²⁻.^[59] Therefore, in this study it can be determined from the high contribution of S that the source should contain more SO₄²⁻. Secondary particles contributed 43.9 μg/m³ to the total concentration of PM_{2.5} during the heating season, which was about 2.1 times of the contribution, at 21.3 μg/m³, during the non-heating season.

Factor 2 was the burning of coal, which contributed 28.3% of the total PM_{2.5} concentration. The predominant elements in burnt coal included Cl (100%), Pb (66.2%), Cd (54.9%), Se (47.7%), Hg (47.4%), and Ni (46.1%) (the percentage represents the fraction of the element in factor 2 contributed to the total concentration of this element).

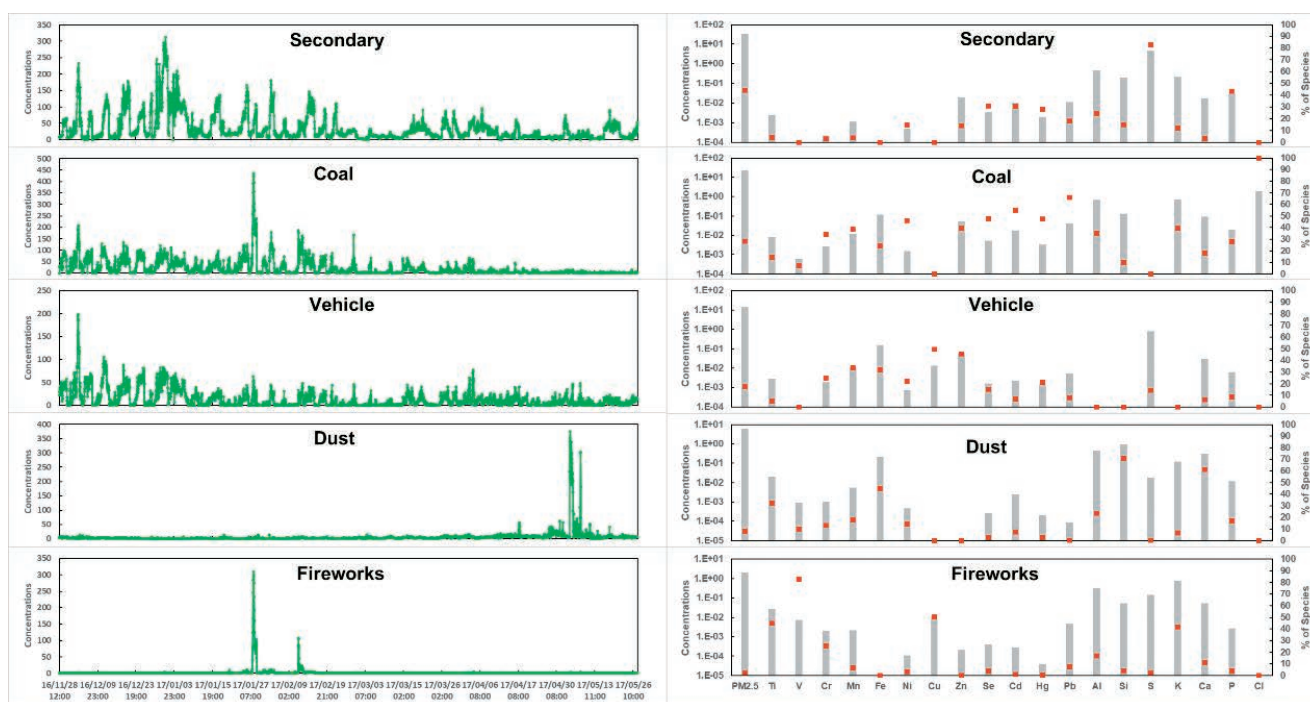


Figure 4 Factor profiles predicted from PMF model for PM_{2.5} samples obtained at Beijing

In source analysis, while Cl is usually regarded as the tracer element of coal burning, Ni, Pb, Se, Hg, and Cd are also the main elements.^[60] Coal burning made seasonal contribution to PM2.5 concentration: 33.6 μg/m³ during the heating season and about 5.4-fold less at 6.2 μg/m³ during non-heating season. In addition, coal burning made a significant contribution to the spike of PM2.5 in the Lunar New Year on January 28, 2017. While coal burning may increase during the holiday, the spike might also be because the PMF model did not distinguish coal burning and the lighting of fireworks and determined part of the lighting of the fireworks to be coal burning.

Factor 3 was vehicle emission, which contributed 17.2% of the total concentration of PM2.5. The dominant elements of vehicle emission included Cu (49.6%), Zn (45.6%), Mn (33.7%), and Fe (31.5%) (the percentage represents the fraction of the element in factor 3 contributed to the total concentration of this element). Cu, Zn, Mn, and Fe are tracer elements for vehicle emission because they are usually present in the additives of engine oil or brake dust caused by the wear of brake pads of motor vehicles.^[60] Affected by the weather, vehicle emission contributed 16.9 μg/m³ to the total PM2.5 concentration during the heating season, which was slightly higher than the 9.2 μg/m³ during the non-heating season.

In addition, this study performed source analysis on two special types of pollutions, which were sandstorm and firework. These two pollutants are easily distinguishable from other pollutants due to their time-dependent variations (Figure 4).

Factor 4 was dust, which contributed 7.9% of the total PM2.5 concentration. The predominant elements in dust included Si (70.8%), Ca (61.3%), Fe (44.6%), and Ti (32.1%) (the percentage represents the fraction of the element in factor 4 contributed to the total concentration of this element). Because these elements are common in the Earth’s crust, they are used as tracer elements for dust. Dust contributed significantly more to the total PM2.5 concentration in April and May than in other months because dust storm occurred most frequently during these months; the level of dust reached above 350 μg/m³ during one known dust storm.

Factor 5 was fireworks, which contributed 2.5% of the total PM2.5 concentration. The main elements of fireworks included V (82.9%), Cu (50.4%), Ti (44.7%), K (42.0%) and Cr (25.2%) (the percentage represents the fraction of the element in factor 5 contributed to the total concentration of this element). The above elements are all ingredients contained in the raw materials for manufacturing the fireworks, in which Cu, Ti, and V provide color

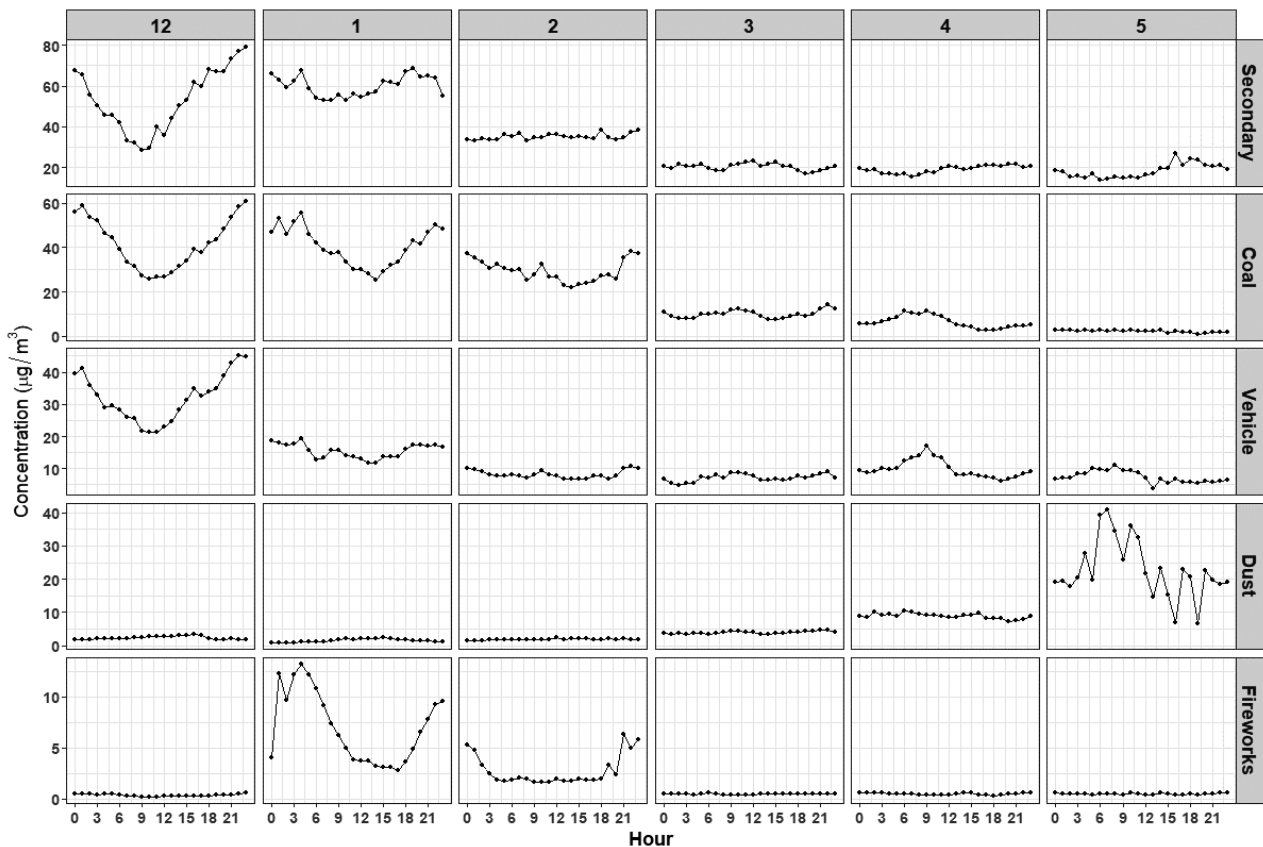


Figure 5 Monthly and hourly distribution of source factors from PMF model for PM2.5 at Beijing

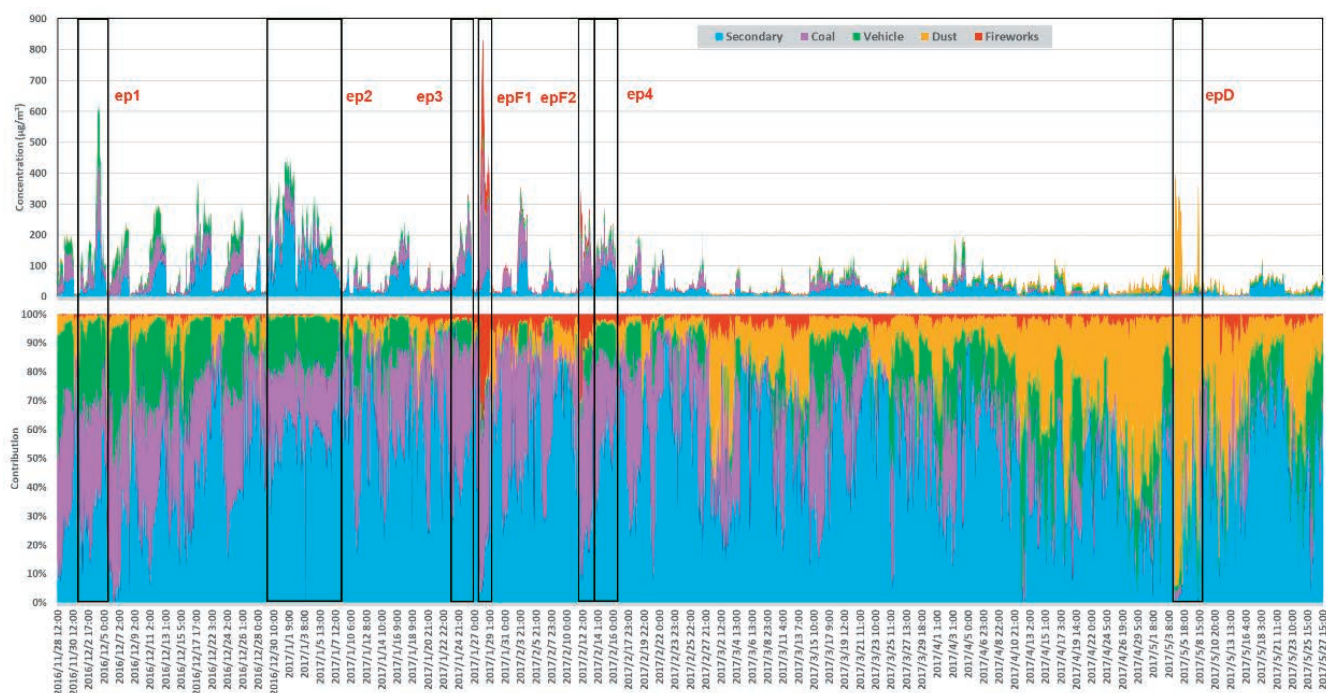


Figure 6 Time series of source factors from PMF model for PM_{2.5}

or flash effect, while K and Cr are ingredients of the oxidants.^[21, 27, 53-55] The contribution from fireworks to the total PM_{2.5} concentration was significant during the Lunar New Year and the Lantern Festival and negligible in other periods. One thing worth noting is that, while Cl is the ingredient contained in a blasting agent delivering sound effect and an oxidant and often categorized as a tracer element for fireworks, it was categorized with coal burning (factor 2) in this study. Therefore, the contribution of coal burning to total PM_{2.5} concentration might be overestimated, and the contribution of fireworks might be underestimated.

From the monthly variation of the five sources, the contributions to PM_{2.5} from secondary particles (factor 1), coal burning (factor 2), and vehicle emission (factor 3) trended down from December 2016 to May 2017, and the contribution to PM_{2.5} from dust (factor 4) trended up in March 2017 and peaked during April to May 2017 (Figure 5). The hourly variation of secondary particles (factor 1), coal burning (factor 2), and vehicle emission (factor 3) demonstrated uniformity in December 2017 - low during daytime with the lowest point at about 11 AM, and high during nighttime with the highest point at about 11 PM, suggesting that, during December, the particulates from all three sources were influenced by atmospheric diffusion. However, after December such uniformity became less noticeable. From January to February 2017, the hourly variation of coal burning (factor 2) and fireworks (factor 5) showed similar trend, in particular, both peaking between

0 to 6 AM, indicating a lack of clear distinction between coal and fireworks in PMF modeling.

There were seven episodes of severe pollution (Figure 6) observed in this study. In Ep1 to Ep4, the level of pollution increased as the concentration of secondary particles (factor 1) rose while other factors made smaller contributions, demonstrating that the formation of secondary particles was the chief instigator in the explosive increase of particles in heavy pollution episodes in Beijing during winter. In EpF1 and EpF2 fireworks (factor 5) made the most significant contribution to PM_{2.5} concentration, while in EpD, the most significant contributor, dust (factor 4), made more than 60% or even more than 90% to the total PM_{2.5} concentration.

The month-by-month emission source analysis of the concentrations of PM_{2.5} and the corresponding contribution from different factors is illustrated in Figure 7. Overall, the concentration of PM_{2.5} most highly correlated with the secondary particles (factor 1) with a correlation coefficient of 0.845. The correlation coefficient reached above 0.9 during December and February, but was significantly lower in April and May than in winter. Coal burning (factor 2) and vehicle emission (factor 3) had the second and third highest correlation, respectively, with PM_{2.5} concentration; both correlations had a coefficient of more than 0.7 (Figure 7). The level of PM_{2.5} was, in general, least correlated with dust (factor 4); their correlation coefficient was only 0.131. However, in May, dust and PM_{2.5}

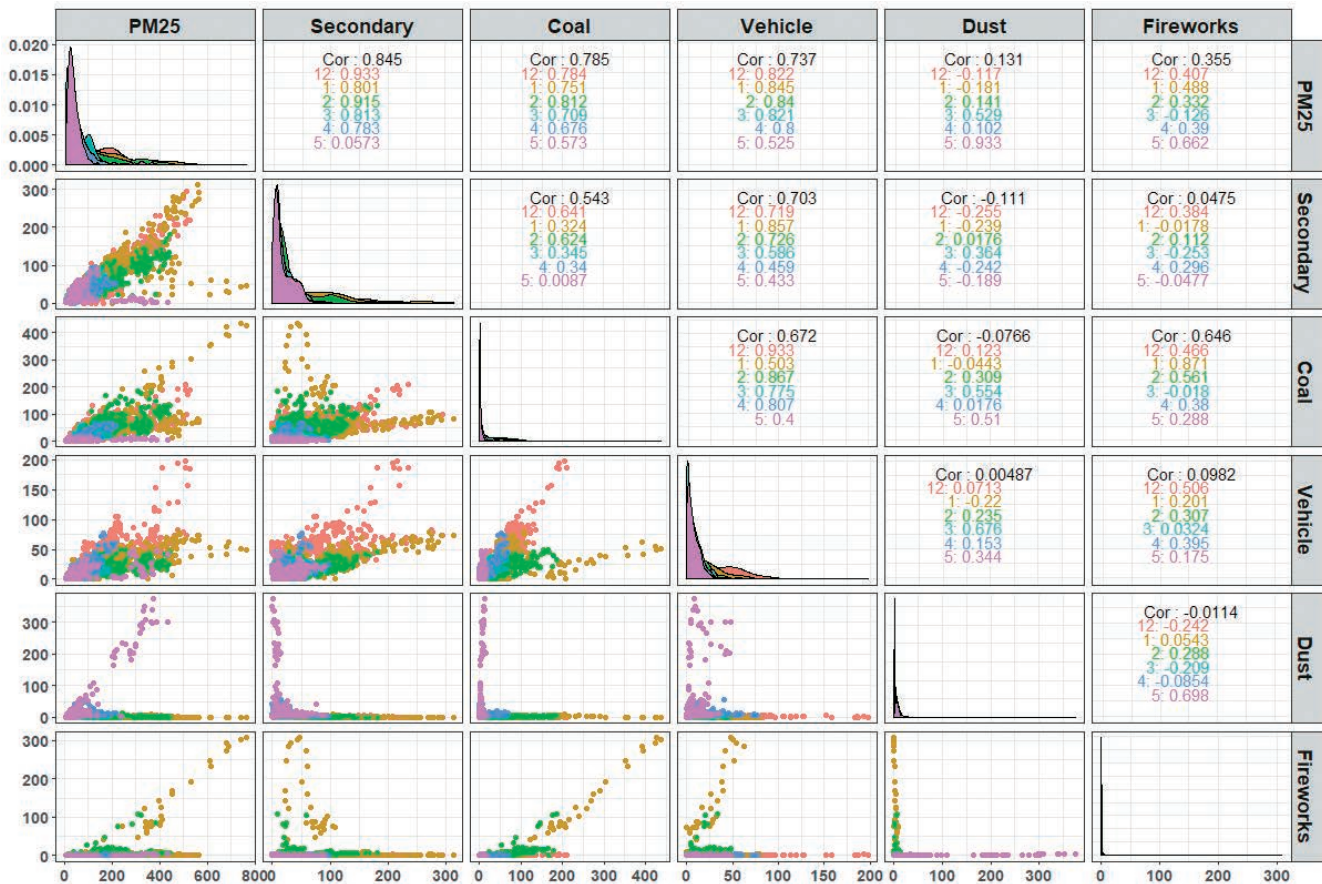


Figure 7 Monthly correlations between PM2.5 and different source factors

concentration became highly correlated at 0.933, confirming the positive correlation between PM2.5 and the various pollutant sources in this study. Vehicle emission (factor 3) and secondary particles (factor 1) were most correlated at a correlation coefficient of 0.703, which was higher than the correlation between coal burning (factor 2) and secondary particles (factor 1). Especially from December to February, vehicle emission (factor 3) and secondary particles (factor 1) had a correlation coefficient of more than 0.7, suggesting that vehicle emission made a significant contribution to the increase of secondary particles.

Conclusion

From November 28, 2016, to May 30, 2017, PM2.5 samples were collected hourly and analyzed with an online elemental analyzer. The mass concentration of PM2.5 was measured with beta-ray monitoring, and the concentration of the elements in each sample was measured with X-ray fluorescence. PM2.5 concentration ranged between 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 763 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and had an average of 91.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A total of twenty elements were detected and investigated. Among them, Ni had the lowest average concentration at 0.0038 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and S had the highest average concentration at 5.82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The levels of Si, Ca, Fe, Mn, Cu, and

K were found to be lower than their corresponding values from 2001 and 2006 reported in the literature.

Based on the PMF source analysis, the primary sources of PM2.5 during the observation period in Beijing, in descending order of contribution to PM2.5, were secondary particles (44.0%), coal burning (28.3%), vehicle emission (17.2%), dust (7.9%), and fireworks (2.5%). Overall, the contribution from secondary particles, coal burning, and vehicle emission had been trending down month-by-month. The hourly variation trends of the three main sources are similar in winter due to atmospheric diffusion. PM2.5 concentration seemed positively correlated to each of the sources. In particular, vehicle emission and secondary particles appeared highly correlated during the winter.

Analyses revealed that during different pollution episodes, excluding fireworks during festivals and dust storms, the contribution of secondary particles rose especially quickly, suggesting that the formation of the secondary particles was the crucial instigator in the explosive increase of PM2.5 concentration in Beijing during winter.

Prospect

This study was the first time that the PX375 online elemental analyzer made by HORIBA, Ltd. was used to study air pollution in Beijing. Since the instrument offers an hourly temporal resolution on the analysis of the PM_{2.5} concentration as well as the chemical elementary composition of PM_{2.5}, it has a tremendous advantage over offline analytical technologies that only offers a daily temporal resolution. Hourly data enabled a detailed study on the source of PM_{2.5} in Beijing. At the same time, we think there is room for improvement:

- 1) During the observation period, there was a significant equipment-related loss of data. In particular, data loss during the heavy pollution episodes severely hampered data analysis and interpretation so that it became impossible to identify the source of the pollutant.
- 2) Even though we identified twenty compositional elements during the study, there were characteristic elements indicating the source of the pollutant that were still missing, such as Se, an important characteristic element of coal burning.
- 3) This study only covered winter and spring, which had pronounced episodes of pollution. However, Beijing also had serious pollution during spring and summer due to unfavorable weather conditions coinciding with industrial emission from cities surrounding Beijing. At the same time, since there is no heating-related emission during summer and autumn, studying pollution during these seasons will be helpful for targeted research on emissions from long-term industrial or residential air pollutants.

As to the first two items above, we intend to work closely with the research and development personnel at HORIBA to improve the performance of PX-375 according to the specific problems encountered in the actual use. For the third item above, we are planning one-year study of pollution in Beijing using PX-375 to perform online analysis of the chemical elementary composition of PM_{2.5} in different seasons. At the same time, we will compare the new data to existing data to explore the effectiveness of government policies on the air pollution in Beijing.

Acknowledgements

This investigation was supported by National Science Foundation of China (NO. 41105090), National Key R&D Program of China (2016YFC0206000). We want to show our appreciation to HORIBA, Ltd. for the kind technical support.

References

- [1] Kelly, J., Thornton, I., Simpson, P.R., 1996. Urban Geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and nonindustrial areas of Britain. *Appl. Geochem.* 11, 363e370.
- [2] Nriagu, J.O., 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environ. Pollut.* 50, 139e161.
- [3] Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace-metals. *Nature* 333, 134e139.
- [4] Duan J, Tan J. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 74(2): 93-101.
- [5] Zhang N, Han B, He F, et al. Characterization, health risk of heavy metals, and source apportionment of atmospheric PM_{2.5}, to children in summer and winter: an exposure panel study in Tianjin, China[J]. *Air Quality Atmosphere & Health*, 2015, 8(4): 347-357.
- [6] Donaldson K, Brown D, Clouter A, et al. The Pulmonary Toxicology of Ultrafine Particles[J]. *J Aerosol Med*, 2002, 15(2): 213-220.
- [7] Limbeck A, Wagner C, Lendl B, et al. Determination of water soluble trace metals in airborne particulate matter using a dynamic extraction procedure with on-line inductively coupled plasma optical emission spectrometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 750(11): 111-119.
- [8] Sato K, Tamura T, Furuta N. Partitioning between soluble and insoluble fractions of major and trace elements in size-classified airborne particulate matter collected in Tokyo[J]. *Journal of Environmental Monitoring* Jem, 2008, 10(2): 211-218.
- [9] Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R.M., Gigliotti, C.L., Van Ry, D.A., Glenn, T.R., Eisenreich, S.J., 2002. Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment* 36, 1077-1086.
- [10] Nishikawa K, Yamakoshi Y, Uemura I, et al. Ultrastructural changes in *Chlamydomonas acidophila*, (Chlorophyta) induced by heavy metals and polyphosphate metabolism[J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2003, 44(2): 253-259.
- [11] Szivák I, Behra R, Sigg L. METAL-INDUCED REACTIVE OXYGEN SPECIES PRODUCTION IN *CHLAMYDOMONAS REINHARDTII* (CHLOROPHYCEAE)(1)[J]. *Journal of Phycology*, 2010, 45(2): 427-435.
- [12] Hsu S C, Wong G T F, Gong G C, et al. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 120(1): 116-127.
- [13] Song Y, Xie Z S, Zeng L, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(8): 1526-1537.
- [14] Zhang R, Jing J, Tao J, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2013a, 13(14): 7053-7074.
- [15] Gao J, Tian H, Cheng K, et al. Seasonal and spatial variation of trace elements in multi-size airborne particulate matters of Beijing, China: Mass concentration, enrichment characteristics, source apportionment, chemical speciation and bioavailability[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 99: 257-265.
- [16] Jin X, Xiao C, Li J, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using positive matrix factorization[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2016, 307(3): 2147-2154.
- [17] Joly, A., Smargiassi, A., Kosatsky, T., Fournier, M., DabekZlotorzynska, E., Celo, V., Mathieu, D., Servranckx, R., D'amours, R., Malo, A., and Brook, J.: Characterisation of particulate exposure during fireworks displays, *Atmos. Environ.*, 44, 4325-4329, 2010.

- [18] Yu L. Characterization and Source Apportionment of PM_{2.5} in an Urban Environment in Beijing[J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2013, 13(2): 574-583.
- [19] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China.[J]. *Nature*, 2014, 514(7521): 218-222.
- [20] Jiang Q, Sun Y L, Wang Z, et al. Aerosol composition and sources during the Chinese Spring Festival: fireworks, secondary aerosol, and holiday effects[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2014, 15(14): 20617-20646.
- [21] Kong S, Li L, Li X, et al. The impacts of fireworks burning at Chinese Spring Festival on air quality and human health: insights of tracers, source evolution and aging processes[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2015, 14(21): 2167-2184.
- [22] Li Y, Chang M, Ding S, et al. Monitoring and source apportionment of trace elements in PM_{2.5}: Implications for local air quality management[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196: 16-25.
- [23] Yatkin S, Bayram A. Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City[J]. *Atmospheric Research*, 2007, 85(1): 126-139.
- [24] Chow J C, Watson J G. Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM₁₀ aerosol in Hangzhou, China[J]. *Particuology*, 2009, 7(3): 161-168.
- [25] Pan Y, Wang Y, Sun Y, et al. Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: importance of regional transport[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, s 461-462(7): 761-771.
- [26] Shen R, Schäfer K, Shao L, et al. Chemical characteristics of PM_{2.5}, during haze episodes in spring 2013 in Beijing[J]. *Urban Climate*, 2015.
- [27] Do T M, Wang C F, Hsieh Y K, et al. Metals Present in Ambient Air before and after a Firework Festival in Yanshui, Tainan, Taiwan[J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2012, 12(5): 981-993.
- [28] NPC, 2015. Law of Prevention and Control of Atmospheric Pollution. National People's Congress of China, Beijing.
- [29] The Central People's Government of the People Republic of China, 2010. Guiding Opinions on Promoting the Joint Prevention and Control of Air Pollution to Improve Regional Air Quality, Beijing.
- [30] The Central People's Government of the People Republic of China, 2013. Atmospheric Pollution Prevention and Control Action Plan.
- [31] MEP, 2012. 12th Five-year Plan of Prevention and Control of Atmospheric Pollution in Key Areas, Beijing.
- [32] Zhi G, Zhang Y, Sun J, et al. Village energy survey reveals missing rural raw coal in northern China: Significance in science and policy.[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 705-712.
- [33] BJSTATS, 2016. <http://www.bjstats.gov.cn/rkj/d/>.
- [34] Gao M, Guttikunda S K, Carmichael G R, et al. Health impacts and economic losses assessment of the 2013 severe haze event in Beijing area[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 553.
- [35] Hao Y, Liu Y M. The influential factors of urban PM_{2.5}, concentrations in China: aspatial econometric analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 112: 1443-1453.
- [36] Wang Y S, Yao L, Wang L L, et al. Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2014a, 57(1): 14-25.
- [37] Wang Z F, Jie L I, Wang Z, et al. Modeling study of regional severe hazes over mid-eastern China in January 2013 and its implications on pollution prevention and control[J]. *Science China Earth Sciences*, 2014b, 57(1): 3-13.
- [38] Zhang R H, Qiang L I, Zhang R N. Meteorological conditions for the persistent severe fog and haze event over eastern China in January 2013b[J]. *Science China Earth Sciences*, 2014b, 57(1): 26-35.
- [39] Xiao Q, Ma Z, Li S, et al. The Impact of Winter Heating on Air Pollution in China[J]. *Plos One*, 2015, 10(1): e0117311.
- [40] Liu J, Mauzerall D L, Chen Q, et al. Air pollutant emissions from Chinese households: A major and underappreciated ambient pollution source[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2016, 113(28): 7756-7761.
- [41] Guo J, Rahn K A, Zhuang G. A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(6): 855-862.
- [42] Paatero, P. and Tapper, U., 1993. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems*, 18 (2): 183-194.
- [43] Jianlei Lang, Yanyun Zhang, Ying Zhou, Shuiyuan Cheng, Dongsheng Chen, Xiurui Guo, Sha Chen, Xiaoxin Li, Xiaofan Xing, Haiyan Wang, Trends of PM_{2.5} and Chemical Composition in Beijing, 2000-2015, *Aerosol and Air Quality Research*, 17: 412-425, 2017.
- [44] Thurston, G.D., Ito, K. and Lall, R. (2011). A source apportionment of U.S. fine particulate matter air pollution. *Atmos. Environ.* 45: 3924-3936.
- [45] Li, J.F., Song, Y., Mao, Y., Mao, Z.C., Wu, Y.S., Li, M.M., Huang, X., He, Q.C. and Hu, M (2014). Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during the harvest season in eastern China's agricultural regions. *Atmos. Environ.* 92: 442-448.
- [46] Oanh, N. T. K., Upadhuay, N., Zhuang, Y.-H., Hao, Z.-P., Murthy, D. V. S., Lestari P., Villarin, J. T., Chengchua, K., Co, H. X., Dung, N. T. and Lindgren, E. S.: Particulate pollution in six Asian cities: spatial and temporal distributions, and associated sources, *Atmos. Environ.*, 40, 3367-3380, 2006.
- [47] Chan, C. K. and Yao, X.: Air pollution in mega cities in China, *Atmos. Environ.*, 42, 1352-2310, 2008.
- [48] Yang, X. -Y. , Okada, Y., Tang, N., Matsunaga, S., Tamura, K., Lin, J. -M., Kameda, T. Toriba, A., and Hayakawa, K., 2007. Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan. *Atmospheric Environment*, 41, 2710-2718.
- [49] Duan, F.K., He, K.B., Ma, Y.L., Yang, F.M., Yu, X.C., Cadle, S.H., Chan, T., Mulawa, P.A., 2006. Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001e2002. *Sci. Total. Environ.* 355, 264e275.
- [50] Westberg, H. M., Byström, M., and Leckner, B.: Distribution of potassium, chlorine, and sulfur between solid and vapor phases during combustion of wood chips and coal, *Energy Fuel.*, 17, 18-28, doi: 10.1021/ef020060l, 2003.
- [51] Duan, J., Tan, J., Hao, J., Chai, F., 2014. Size distribution, characteristics and sources of heavy metals in haze episode in Beijing. *J. Environ. Sci. (China)* 26, 189-196.
- [52] Zhang, Z.Z., Wang, W.X., Cheng, M.M., Liu, S.J., Xu, J., He, Y.J. and Meng, F. (2017). The contribution of residential coal combustion to PM_{2.5} pollution over China's Beijing-Tianjin-Hebei region. *Atmos. Environ.* 159: 147-161.
- [53] Drewnick, F., Hings, S.S., Curtis, J., Eerdekens, G. and Williams, J. (2006). Measurement of Fine Particulate and Gas-Phase Species during the New Year's Fireworks 2005 in Mainz, Germany. *Atmos. Environ.* 40: 4316-4327.
- [54] Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Minguillon, M.C., Pey, J., Rodriguez, S., Miro, J.V., Felis, C. and Gibbons, W. (2007). Recreational Atmospheric Pollution Episodes: Inhalable Metalliferous Particles from Firework Displays. *Atmos. Environ.* 41: 913-922.
- [55] Wang, Y., Zhuang, G., Xu, C., and An, Z. (2007). The Air Pollution Caused by the Burning of Fireworks during the Lantern Festival in Beijing. *Atmos. Environ.* 41: 417-431.
- [56] Guo, J., Rahn, K., Zhuang, G., 2004. A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing. *Atmos. Environ.* 38, 855-862.
- [57] Shen, R., Schäfer, K., Shao, L., Schnelle-Kreis, J., Wang, Y., Li, F., et

- al., 2016. Chemical characteristics of PM_{2.5} during haze episodes in spring 2013 in Beijing. *Urban Clim.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2016.01.003>.
- [58] Zhang, R., Jing, J., Tao, J., Hsu, S.-C., Wang, G., Cao, J., Lee, C. S. L., Zhu, L., Chen, Z., Zhao, Y., and Shen, Z.: Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7053-7074, <https://doi.org/10.5194/acp-13-7053-2013>, 2013.
- [59] Jiang, Z. Wang, A., 1982, Chemical state of sulfur in atmospheric suspended particulates in Beijing. *Environ Chem.* 1(4), 292-296.
- [60] Yu L. Characterization and Source Apportionment of PM_{2.5} in an Urban Environment in Beijing [J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2013, 13(2): 574-583.
- [61] He, K.B., Yang, F.M., Ma, Y.L., Zhang, Q., Yao, X.H., Chan, C.K., Cadle, S., Chan, T. and Mulawa, P. (2001). The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmos. Environ.* 35: 4959-4970.
- [62] Tan, J.H., Duan, J.C., Zhen, N.J., He, K.B. and Hao, J.M. (2016). Chemical characteristics and source of size-fractionated atmospheric particle in haze episode in Beijing. *Atmos. Res.* 167: 24-33.

PM2.5自動成分分析装置 PX-375

Continuous Particulate Monitor with X-ray Fluorescence PX-375

松本 絵里佳

Erika MATSUMOTO

粒子状物質は大気汚染物質の1つとして注目されており、発生源の特定・発生メカニズム解明のためには、どのような物質から構成されているかを把握することが効果的な対策を行う上で重要とされている。 β 線吸収法による質量濃度の連続計測と蛍光X線分析法による元素濃度の連続計測を組み合わせる装置(PX-375)を開発し、捕集フィルタテープは独自フィルタテープを開発したものを採用したことにより、質量濃度および元素濃度を高感度・高時間分解能で測定することが可能になった。第三者機関による湿式分解方法(ICP-MS)と比較検証を実施した結果、良好な相関が得られた。さらに、フィールド試験において連続測定の有効性を確認することができている。

The particulate matter is attracted attention as one of the air pollution materials. The need for a simultaneous measurement of these properties is driven by needs to adjust processes quickly and to identify emission sources. We will show data taken in the field using a new instrument (PX-375) that simultaneously measures mass concentration and elemental composition. PX-375 relies on the beta ray attenuation and x-ray fluorescence techniques. We inspected a comparison with the manual analysis technique (ICP-MS) by the third party and the good correlation results were provided. Furthermore we can confirm the effectiveness of the consecutive measurement in a field examination.

はじめに

粒子状物質は大気汚染物質の1つとして注目されており、発生源の特定・発生メカニズム解明のためには、どのような物質から構成されているかを把握することが効果的な対策を行う上で重要とされている。しかし、質量濃度とそれを構成している内容成分を関連付けるためには大量の試料を手分析する必要がある。これを解決する手段として、連続的に質量濃度と元素濃度を測定する装置(PX-375)を開発し、その捕集フィルタテープは、PTFE (polytetrafluoroethylene)と不織布を組み合わせることで独自フィルタテープを採用した。これによって質量濃度および元素濃度を高感度・高時間分解能で測定することが可能になった。今回、装置、捕集フィルタテープの特徴およびフィールド試験例、導入例の結果を紹介する。

PX-375概要

堀場製作所製のPX-375は、発生源の重要指標成分の1つである元素濃度と質量濃度を1台でかつ他の大気濃度測定装

置とはほぼ同じ大きさで連続測定を可能としているのが特徴である。

- フィールドにおいて1台で粒子状物質の質量濃度と元素濃度の連続測定が可能
- 測定原理には、質量分析に β 線吸収法、元素分析に蛍光X線分析を採用
- 独自開発フィルタテープにより、成分分析用としても利用可能
- カメラ搭載により、捕集済フィルタテープの画像が確認できる

PX-375で採用している測定原理の蛍光X線分析は、ICP-MS/AES (ICP (Inductively Coupled Plasma): 誘導結合プラズマ)などに代表される測定原理と比較すると感度は不足するものの、捕集済の試料を前処理なく分析することができるため、1時間ごとの質量濃度と同じ時間分解能での測定が可能となる。

Figure 1にPX-375の外観を、またTable 1に仕様をFigure 2に測定画面を示す。



Figure 1 Continuous Particulate Monitor with X-ray Fluorescence PX-375

【検出可能元素】

元素分析部の検出可能元素(**Figure 3**)は、AlからUまでとなるが、定量を行うためには標準物質が必要である。PX-375ではNational Institute of Standards and Technology (NIST)のSRM2783^[1]を用いて15元素(Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb)の校正を行い、定量をおこなっているが、他の元素についても標準物質を用いた定量が可能となっている。

Table1 Specifications of PX-375

質量分析部	
測定原理	β線吸収法
測定レンジ	0-200/500/1000 μg/m ³
再現性	±2% (等価膜値に対して)
最小検出感度 (2σ)	±4 μg/m ³ (24時間)
試料採取時間	0.5/1/2/3/4/6/8/12/24時間
フィルタ送り量	20/25/50/100 mm
元素分析部	
測定原理	エネルギー分散型蛍光X線分析法
検出可能元素	Al-U
1次X線フィルタ	15 kV, 50 kV自動切替
検出器	SDD (シリコンドリフト検出器)
試料画像	CMOSカメラ
X線安全機構	X線インターロック機能 鍵付きスイッチ X線出力表示灯
共通	
供給電圧	AC100 V-240 V±10% 50/60 Hz±1 Hz
消費電力	定常時400 VA以下
外形寸法	430 mm (W) × 560 mm (D) × 285 mm (H) (突起物および分粒装置を除く)
動作保障温度	5-35°C
性能保証温度	10-30°C
湿度	5-30°Cまで80%以下、30-35°Cまで相対湿度 80-65%まで直線的に減少 結露なきこと
重量	約49 kg



Figure 2 Screen of measurement monitoring

H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	*2	Rf	Ha	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Unt	Fl	Unp	Lv	Uus	Uno
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

: PX-375測定可能元素

*1 ランタノイド
 *2 アクチノイド

Figure 3 Detectable elements of PX-375

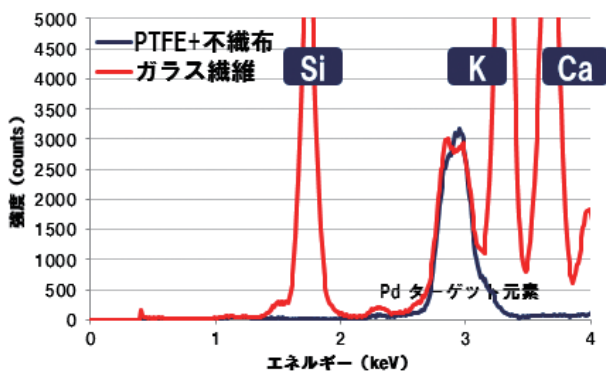


Figure 4 Comparison between X-ray fluorescence spectra of glass fiber filter and newly developed filter

[捕集用フィルタテープ]

一般的に使用されているフィルタテープの材質として、ガラス繊維やPTFEがあるが、ガラス繊維の場合、不純物が多いことに加えて、物理的強度は強いが密度が大きいため蛍光X線分析時に散乱X線強度(バックグラウンド)の増加が起こることでS/Nが悪くなる。また、PTFEの場合、物理的強度が弱く、捕集した粒子の量によってサンプル吸引の抵抗が増え、たわみ方にバラつきがでてしまう場合があり、蛍光X線分析時に誤差要因になる可能性がある。そのため、不純物が少なくガラス繊維の物理的強度とPTFEの

撥水性を持ち合わせた成分分析用フィルタテープの開発を行い、PX-375に採用している。Figure 4にガラス繊維フィルタと開発したフィルタテープの蛍光X線のスペクトルを示す。

[測定の流れ]

測定の流れは、分粒装置(TSP: total suspended particulate・PM10・PM2.5・PM1)を用いて分粒された粒子をフィルタテープで捕集しながら質量濃度の計測を行い、質量濃度の時間平均値を計算する(①)。次に、フィルタテープを既定量移動させて、元素分析部にてX線分析を15 kV, 50 kVでそれぞれ行い、元素濃度を計算する(②)。例えば、粒子捕集時間が1時間(14:00-15:00)の場合、15:00にフィルタテープが送られ15:05に元素分析が開始される。分析時間が標準では1000秒(15 kV, 50 kV各500秒)であるため、15:20には質量濃度と元素濃度の測定結果が揃うことになる。フィルタテープ送り量は20/25/50/100 mmと設定が可能であるため、設定により測定結果が揃う時間も異なる。Figure 5に測定の流れを示す。

検証

PX-375で用いている蛍光X線分析法の有効性を確認するた

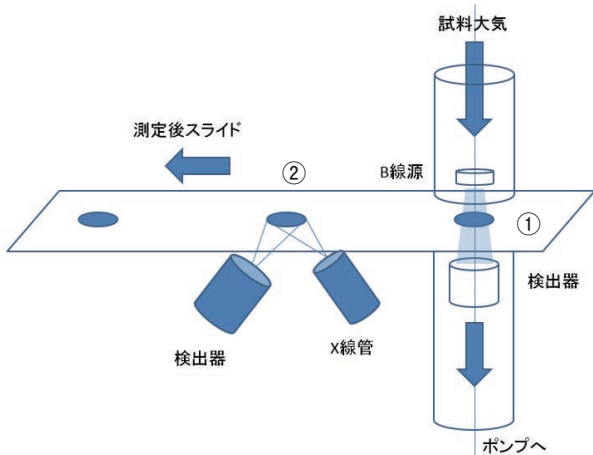


Figure 5 Measurement flow
Sampling and mass measurement at position (1), elemental measurement at position (2)

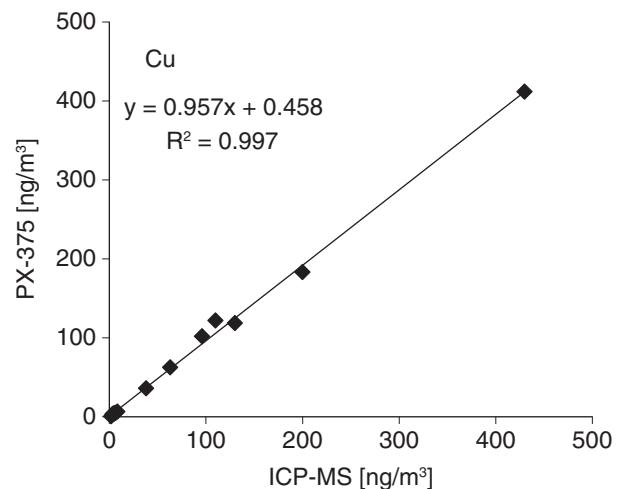


Figure 6 Correlation between Cu concentration results by PX-375 and ICP-MS

Table 2 Correlation factor for detectable elements

element	Al	Ca	Cr	Fe	Ni	Zn
Correlation factor	0.92	0.88	0.88	0.96	0.86	0.94
element	Pb	S	K	Cu	Mn	
Correlation factor	0.91	0.99	0.99	0.99	0.96	

め、湿式分解を必要とする方法と比較検証した。今回、比較した手法は地方公共団体の研究機関や民間分析機関などでの普及率が高いICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) である。

手分析に用いた試料は、PX-375で1時間捕集し、搭載されている蛍光X線分析で測定したうえでICP-MS分析を行った。つまり、両方法で同一の試料を分析している。分析は大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルの無機元素測定法^[2]に沿って行った。代表例としてCuの比較結果例をFigure 6に、各元素の相関係数をTable 2に示した。元素によって相関係数は異なるが、良い相関が得られた。

フィールド試験・導入例

ここではフランスでのフィールド試験例、日本での装置導入例を紹介する。

1. フランスにおけるフィールド試験例^[3]

試験期間は2015年7月9日から7月24日に行い、サンプリングは1時間単位で行った。Figure 7に測定場所を示した。測定結果をFigure 8に示す。図中の2点のイベントについて確認したところ、①では、花火大会が開催されており、②では、測定場所から20 km離れたリサイクル工場で火事が発

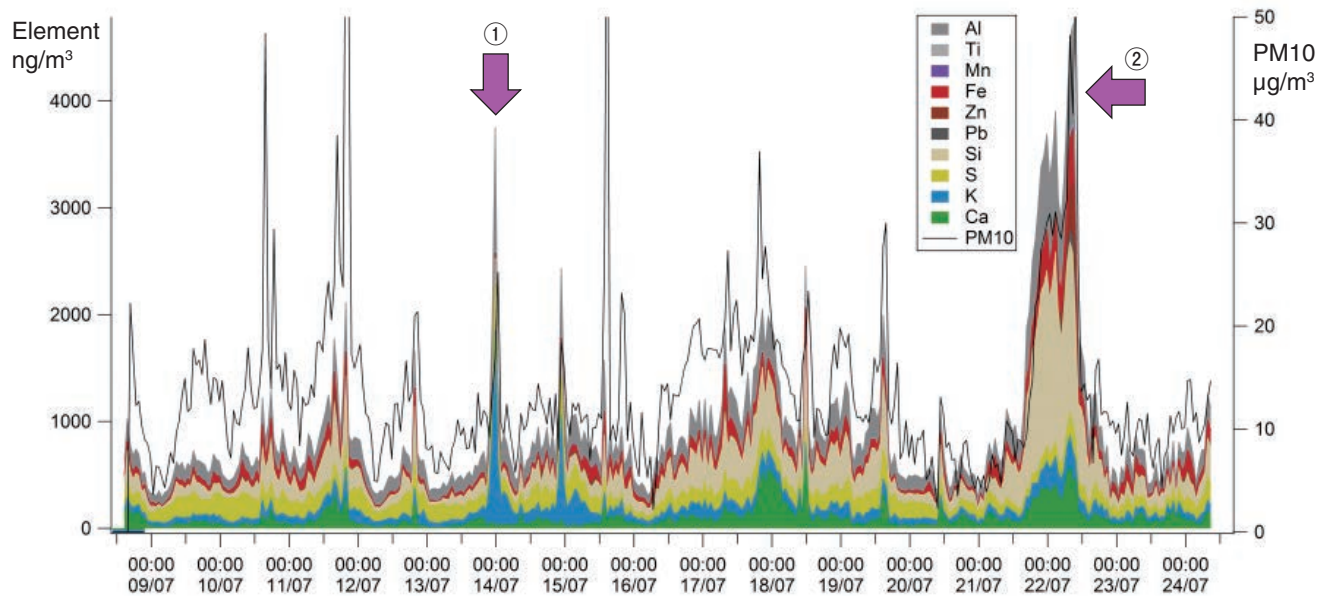


Figure 7 Measurement point of field test (Map data ©2018 GeoBasis-DE/BKG (©2009), Google, Inst. Geogr. Nacional)

生していたことが分かった。これらのイベントを確実に捉えられたと言える。

2. 環境省管轄測定局での導入例

平成29年4月より毎時間のPM2.5成分の連続測定を行う機器としてPX-375を4か所に設置し、測定が行われている。Figure 9に設置場所 (巻：国設新潟巻酸性雨測定所、東京：東京都環境科学研究所、五島：国設五島酸性雨測定所、福岡：福岡大学)^[4]を示した。これにより、国内の発生源や大陸からの越境汚染による影響などを詳細かつ迅速な把握をすることが可能となり、PM2.5対策に貢献することが期待



(出典：Ecole des Mines de Douai Evaluation du Potentiel Technique et Scientifique Des Analyseurs En Continu De Metaux Dans Les PM10 Par Fluorescence X)

Figure 8 Elemental concentrations of PM10 obtained with PX-375 (Air data Lorraine)^[3]



(出典：環境省ホームページ)

Figure 9 Monitoring stations of PX-375 shown by Red circles

される。各測定局の測定結果は、環境省のWebにて公表されている^[5]。Figure 10に測定結果例を示した。

[黄砂日解析例]

気象庁で発表された黄砂日(2017年5月6日~5月8日)^[6]を

PX-375で得られた測定データ(Figure 11)において確認すると、Al, Caといった土壌に由来するとされる成分^[2]が黄砂が確認されていない日と比較して非常に大きくなっていることが確認でき、黄砂などの異常時のイベントは数時間で起こることからも、PX-375の高時間分解能で元素濃度を測定することができる有効性を示すことができている。

これらのフィールド試験、実装試験の結果から特異なイベントを捉えられており、連続測定の有効性が示されたと言える。

今後の展望

フィールド試験・導入例が示しているように、PM2.5の質量濃度と元素濃度を1台で測定できるPX-375の有効性が確認できている。湿式分解による手法ではコストと時間がかかるため、限定的な期間でしか元素濃度の把握ができていなかったが、PX-375を用いることで、オンサイトで時間分解能の高い連続測定データが得られ、元素濃度の増減傾向を捉えることができる。そして、特異的な数値のある場合は、他の分析方法で詳細な分析を行うことできる。長期的な測定により発生源の月ごとの推移や地域ごとの特色の知見が得られる。

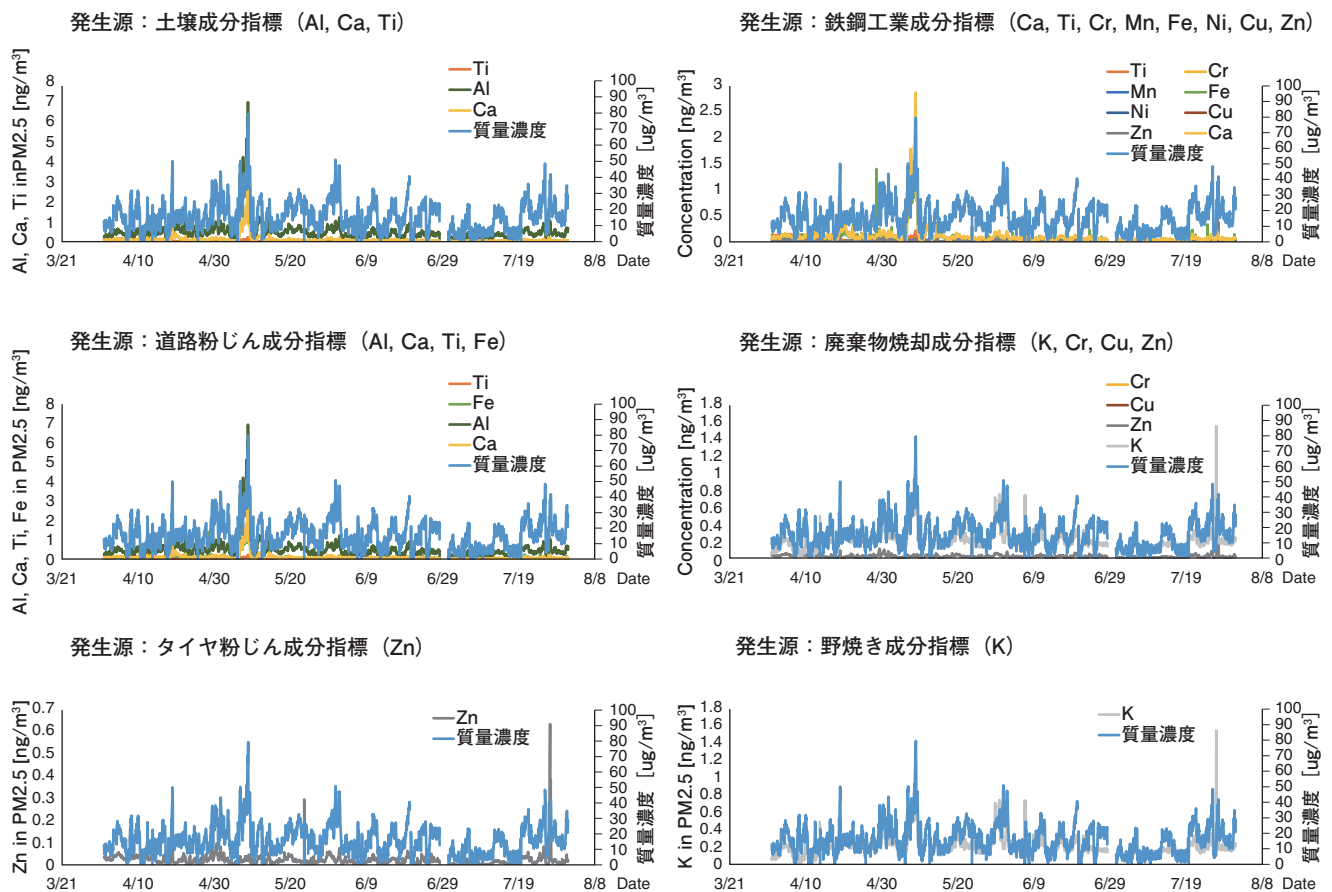


Figure 10 Measurement example obtained with PX-375 at Ministry of Environment Observatories

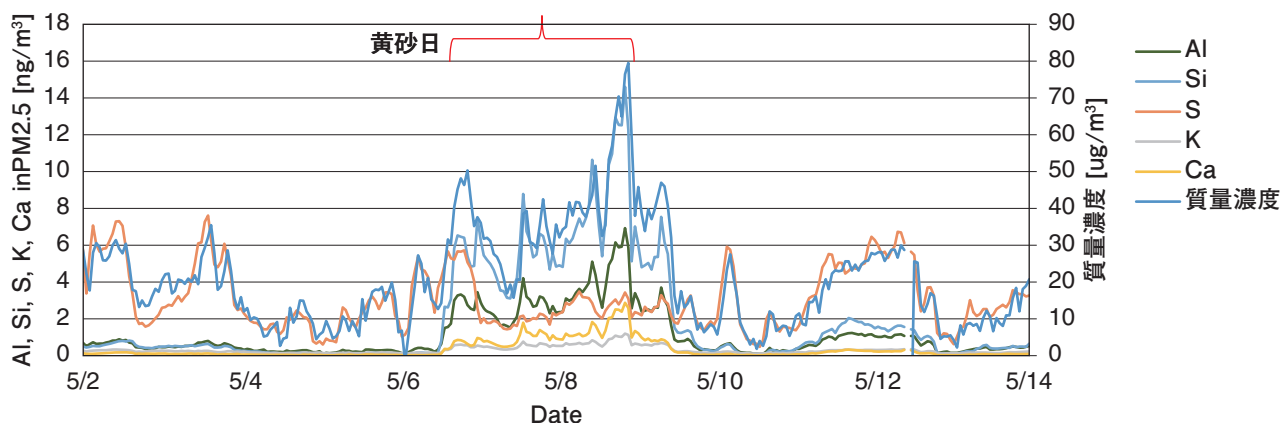


Figure 11 Influence of Yellow sand on measurement results of PX-375

これにより、質量濃度への寄与は少ないものの、PX-375で測定している元素濃度(無機元素)は発生源の指標成分として非常に重要であり、他の大気汚染物質である二酸化硫黄や窒素酸化物と同じ1時間値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。そして高濃度イベント時にそれが短期的イベントなのか長期的イベントなのか、どのような操作を行った際にどのような元素が発生しているか、海外からの移流分なのかを把握することができるようになり、効果的な対策を行えるようになると期待できる。

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] Certificate Analysis, SRM 2783 - Air Particulate on Filter Media, https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=2783(参照日:2018/8/29)
- [2] 微小粒子状物質の成分分析/大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル-無機元素測定法(環境省ホームページより) <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-3.pdf>(参照日:2018/8/29)
- [3] L. Alleman (Ecole des Mines de Douai), Evaluation du Potentiel Technique et Scientifique Des Analyseurs En Continu De Metaux Dans Les PM10 Par Fluorescence X, *LCSQA Note technique* 2016.
- [4] 環境省ホームページ「公表データの取扱いについて」(環境省) <http://www.env.go.jp/air/a.data2018%20%20%20.pdf>(参照日:2018/8/29)
- [5] 環境省ホームページ http://www.env.go.jp/air/%20osen/pm-resultmonitoring/post_25.html(参照日:2018/8/29)
- [6] 気象庁ホームページ http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_table_2017.html(参照日:2018/8/29)



松本 絵里佳

Erika MATSUMOTO

株式会社 堀場製作所
環境プロセス開発部

Process & Environmental Instruments R&D Dept.
HORIBA, Ltd.

直挿式レーザー塩化水素計 TX-100

Tunable Laser Gas Analyzer TX-100

井戸 琢也

Takuya IDO

近年、レーザーガス分析計は清掃工場や石油化学プラントなど、様々なプロセスへの導入が進んでいる。その理由は、計測時にガスのサンプリングを必要としないため、その応答性能を活かしたプラントの高効率運転が可能のためである。しかしながら、すでに広く使われている、クロスダクト方式のレーザーガス分析計は設置場所に制約があるだけでなく、分析計の校正時に煙道から分析計を取り外す煩雑な作業が必要になるなど、導入に際して様々な課題がある。その状況に対し、弊社はこれらの課題を解決出来るプローブ方式の光学系を採用した、直挿式レーザー塩化水素計「TX-100」を国内で初めて実現した^{*1}。本稿においてはその開発した装置の原理、特徴ならびに清掃工場での測定例を紹介する。

*1：2018年8月自社調べ

In recent years, laser gas analyzers have been introduced into various processes such as incineration plants and petrochemical plants. Since laser gas analyzers do not require the troublesome process of gas-sampling at the time of measurement, it enabled the plant to operate with high efficiency by taking advantage of the response performance. Although the cross-duct type laser gas analyzer is already widely used, there are several issues surrounding the introduction of this device. Not only does it have a restricted place of installation, but it also requires complicated operations such as having to remove the analyzer from the flue when calibrating it. As a response to these circumstances, our company has succeeded in creating the “TY-100”, which is the first ever direct-insertion laser hydrogen chloride analyzer in Japan^{*2} to use a probe type optical system to overcome the prior issues. This paper will feature the principles, aspects, and examples of measurements at incineration plants of our latest device.

*2：in-company investigation in August 2018

はじめに

清掃工場などにおいて、塩化水素(HCl)計測には従来からサンプリング式のイオン電極法の分析計が用いられてきたが、近年、レーザー方式の適応が進んでいる^[1-3]。その理由は、計測時にガスのサンプリングを必要としないため、その応答性能を活かしたプラントの高効率運転が可能のためである。加えて、ノンサンプリング計測のため、排ガスのサンプリングを行うポンプなどの前処理部品のメンテナンスならびにこれらの交換費用削減によるトータルランニングコスト低減などが実現出来るからである^[4,5]。本稿では、レー

ザ計測法の概要、弊社独自の校正方法ならびに装置構成について紹介する。また、清掃工場において、塩化水素計測に関しては、レーザー方式とイオン電極法との比較試験ならびに水分に関しては、レーザー方式と静電容量式の比較試験を実施したので、測定例を紹介する。

測定原理および光学系

直挿式レーザー塩化水素計「TX-100」は、先に述べたように、煙道にレーザー光を直接照射して計測する*In situ*タイプの分析計で、測定原理には、レーザー吸収分光(TLAS：Tunable

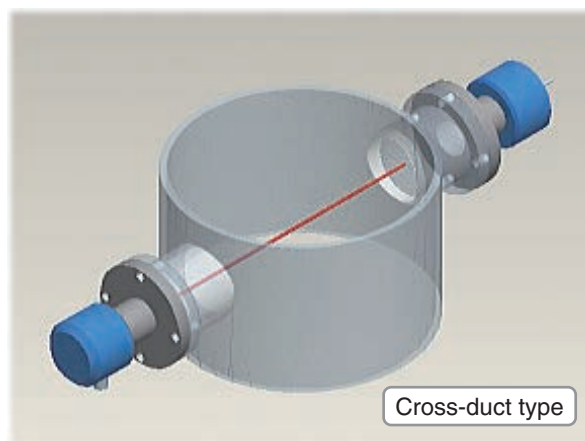
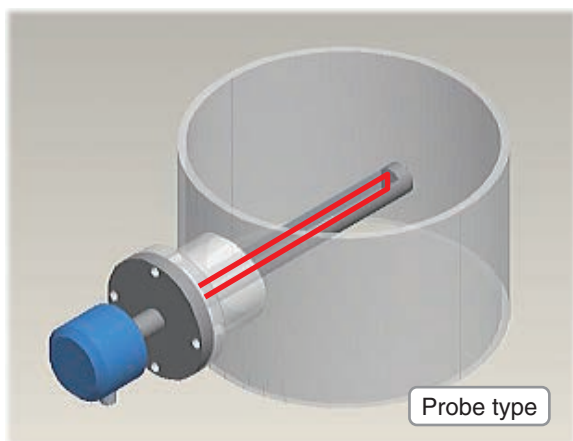


Figure 1 Comparison of probe type and cross duct type.

Laser Absorption Spectroscopy)法を用いている^[6]。この分光計測法は、半導体レーザー(LD: Laser Diode)や量子カスケードレーザー(QCL: Quantum Cascade Laser)などを光源とした計測法の総称で、煙道排ガス測定においては、直接吸収(Direct Absorption)法ならびに波長変調分光(Wavelength Modulation Spectroscopy)法などが主に用いられる。

次に、煙道での計測に際しては、煙道の両側に投光器(レーザー)、受光器(検出器)を設置する、クロスダクト方式の光学系と、弊社が今回採用した、投光器、受光器を同一側に設置するプローブ方式の光学系とがある。Figure 1にその概要図を示す。クロスダクト方式の特徴は、煙道内に設置物がなく分析計が排ガスに接触しないため、排ガス温度が高い条件ならびに腐食条件などに強い。特に、燃烧炉における制御用として酸素(O₂)や一酸化炭素(CO)などを計測する装置として適応が進んでいる。欠点としては、分析計の光軸が煙道の状態に依存するため、プラントの運転状況によっては、煙道の膨張や振動などにより、光軸が影響を受けて計測値が不安定になりやすい。

一方、弊社が採用したプローブ方式は光軸をプローブで保持することが可能なため、クロスダクト方式では影響の出やすい、煙道の温度変化ならびに圧力変動などによる膨張などによる変動影響は受けない事が特徴である。また、煙道壁が振動した場合においても、光軸をプローブによって保持しているためその影響は受けにくい。また、プラントの煙道直径が小さい場合、プローブ方式の光学系は反射型の光学系のため、クロスダクト方式に比べて光路長を長く取ることが可能である。したがって、煙道が細い場合は、プローブ方式の光学系の方が有利になる。欠点としては、設置条件がプローブの耐熱性能に依存するため、燃烧炉含め400℃以上の条件に設置する場合は注意が必要である。

弊社では、アプリケーションに合わせて、使用する光源の種類、計測法ならびに光学系を最適化して使用している。

今回ご紹介するレーザー塩化水素計に関しては、その市場要求に合わせて、プローブ方式の光学系を採用した。

装置構成

Figure 2に装置外観写真およびFigure 3に装置全体のシステム構成の例を示す。装置は煙道に挿入するプローブ部分と、煙道外に設置する校正用コーナーキューブプリズム(CCP: Corner Cube Prism)ユニット、校正セルおよび分析計ユニットから構成されている。また、プローブ方式の光学系採用により、設置時には片側からのアクセスで設置およびメンテナンスが可能となった。これにより、従来からのイオン電極法を用いたサンプリング方式の分析計との交換導入を容易にただだけでなく、クロスダクト方式の課題であった、煙道対向側へのフランジの設置やメンテナンス用の足場の追加設置などの工事費用を削減できる。

全体のシステム構成は、前に述べた分析計部分に加え、オプションとして、光学系を保護するエアパージを制御するパージユニット(24 V電源内蔵可能)を選択できる。分析計の操作は、タッチパネル式のHMI(Human Machine



Figure 2 Appearance photograph of TX-100.

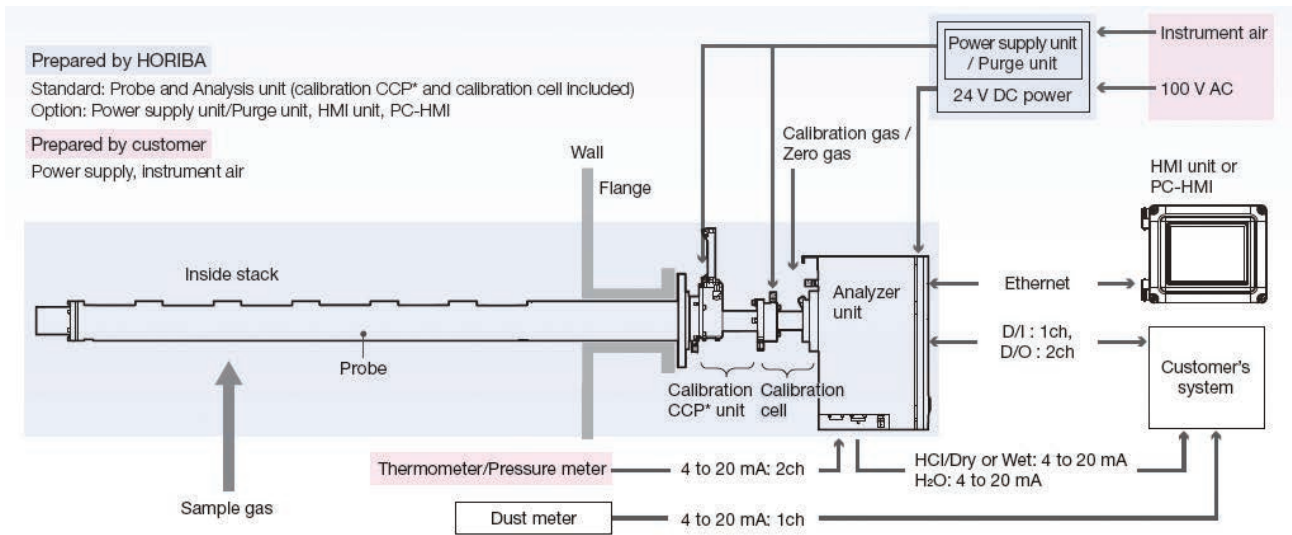


Figure 3 Example of the overall system configuration.

Interface)ユニットもしくはWindowsパソコンで同様の操作が可能で、PC HMIをご要望に合わせて選択できる。そして、HMIは濃度表示、校正や設定などの分析計の操作だけでなく、取得データのトレンド表示なども可能である。

また、プロセスガスの温度、圧力変化が大きくリアルタイム補正が必要な場合は温度計、圧力計の4-20 mA出力を接続することでリアルタイム補正ができる構成となっている。

TX-100独自の校正機構^[7]

TX-100はプローブ方式の光学系採用により、光源のレーザーおよび検出器を同一の分析計ケースに配置することができる。煙道の排ガスを連続的に計測する際、レーザー光を分析計ユニットから煙道内に照射し、プローブ先端に設置しているCCPで反射させ、その透過光の変化から濃度測定を行っている。このCCPは入射した光を同方向へ正確に反射することが出来る全反射タイプのプリズムである。したがって、安定した信号を連続して得ることが出来る。

次に、ガス校正に関して、弊社独自の校正機構を開発した。その校正機構の概念図をFigure 4に示す。構成としては、煙道の先端に設置したCCPと同じCCPを光路に挿抜して、光を操作できるようになっている。動作としては、通常測定時において、Figure 4aに示すようにCCPが光路から外れて、レーザー光は煙道内に照射され、プローブ先端のCCPにて反射し、連続して煙道内の排ガスを計測する。また、Figure 4bに示すように定期的にCCPを光路上に挿入しゼロ点チェックを行っている。この事により、環境影響などの外的な変動影響などをキャンセルして高精度な連続計測を実現している。また、Figure 4cに示すように、校正時にはCCPを光路に挿入した状態でゼロ点校正を実施し、その後、校正セルにスパンガスを流すことによってガス校正することができる。この機構を活用することにより、煙道から

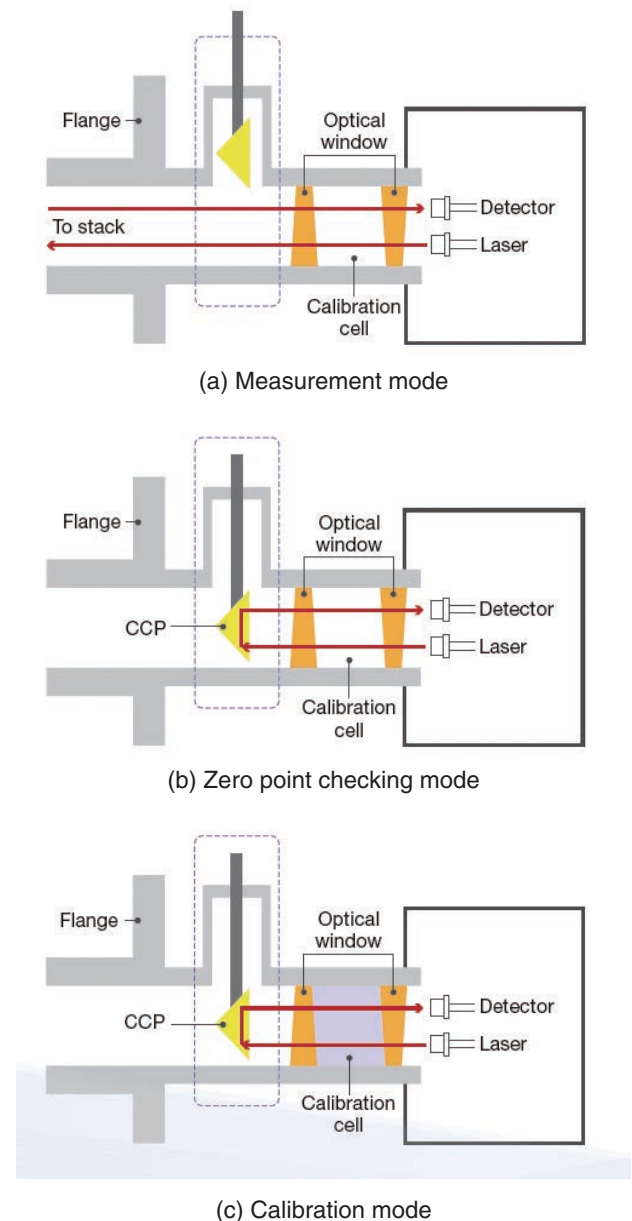


Figure 4 Calibration system.
 (a) Measurement mode
 (b) Zero point checking mode
 (c) Calibration mode

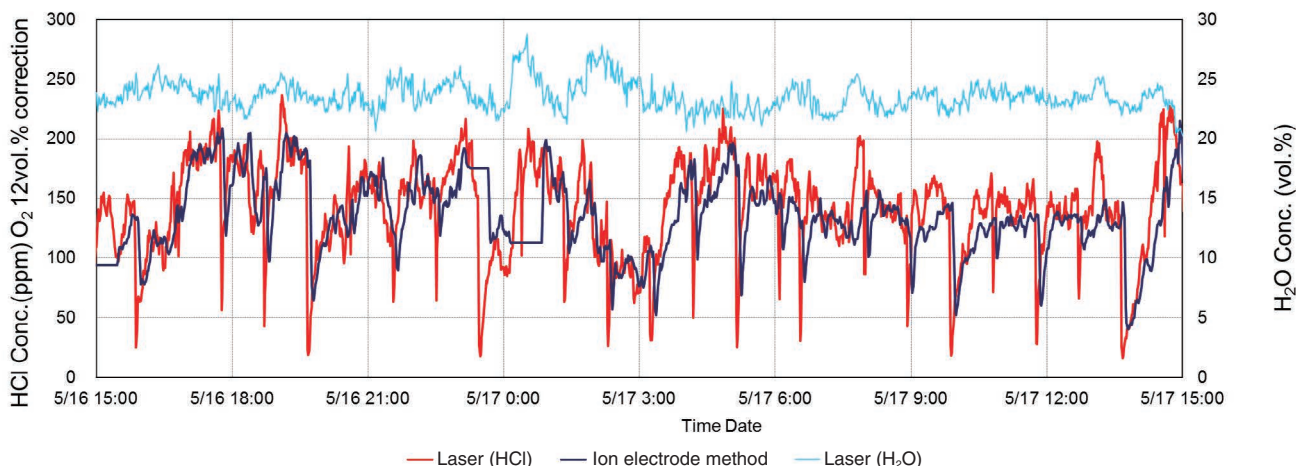


Figure 5 Comparison of HCl concentration using laser method and ion electrode method.

分析計を取外さずにガス校正を実施することが可能となる。留意点としては、測定光路長と校正セル長が異なるため、分析計のレンジと、それぞれの長さの比に基づいた校正用ガスが必要となる。例えば、HClのレンジが100 ppmの場合、測定光路長2 m(プローブでの反射往復分)と、校正セル長0.2 m(2回通過分合計)との関係から、校正に必要なガス濃度は、 $100(\text{ppm}) \times 2(\text{m}) / 0.2(\text{m}) = 1000(\text{ppm})$ となる。したがって、校正時にはレンジの10倍の濃度である1000 ppmのボンベが必要となる。HClなどの吸着性が高いガス種においてはガス校正時、ガスの安定に時間を要するため、レンジより高濃度のガスを校正に使用できることは装置の取扱上、有利である。

また、この機構を用いることにより、煙道から分析計を取外さずに、分析計の状態を定期的にもしくは強制的にチェック出来るため、測定値に問題が発生した場合、その要因がプラント側にあるのか分析側にあるのかを、切り分けてチェックすることが可能となる。

清掃工場での測定例

従来から用いられているイオン電極法の塩化水素計とTX-100との比較試験を実施した。本試験を実施した清掃工場は、乾式除害と湿式除害の併用設備によってHClならびに二氧化硫(SO₂)などの有害物質を低減させるシステムが採用され、両方の除害設備出口に、イオン電極法を用いた分析計を設置して、運用されている。本試験において、乾式除害装置のバグフィルタ出口にて塩化水素濃度を比較した。また、本試験を実施した清掃工場は湿式除害設備により、HClを完全に除去するため、湿式除害設備出口でHClを計測することが出来ないが、この場所に静電容量式の水分計が設置されていたため、レーザ方式と静電容量式との比較試験を平行して実施した。塩化水素計測に関して、TX-100はHClのウェット値とH₂O

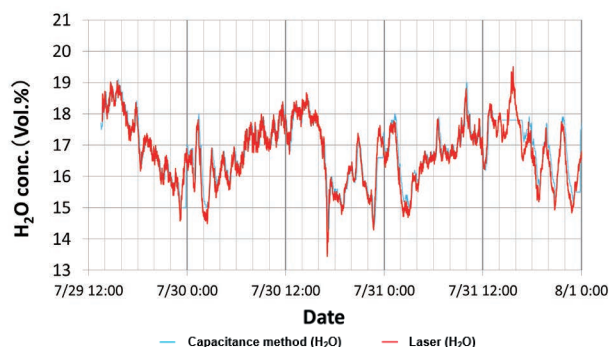


Figure 6 Comparison of H₂O concentration using laser method and capacitance method.

を同時に計測してリアルタイムにドライ換算値を出力する事が可能である。この試験においては、固定発生源監視用のサンプリング式分析計で同時に測定されているO₂濃度を用いて、O₂ 12%換算値にてHClの濃度を比較した。

Figure 5にTX-100(レーザ式)とイオン電極法との同時測定試験結果を示す。指示応答はレーザ式の方が5分程度早いですが、既設分析計のサンプリングならびに計測原理差による指示応答差が原因と考えられる。次に、周期的に発生する急峻なHClの濃度低下はプラント制御によって生じている現象である。また、グラフ中、5/16の23時過ぎ、および5/17の0時過ぎにイオン電極法の分析計が一定値を示しているが、これはイオン電極のメンテナンス時間で、30分程度指示値がホールドされていることに起因する。次に湿式除害設備出口において、レーザ方式と静電容量式との比較試験を実施した。Figure 6にその結果を示す。この結果から、両方式において相関性が高いことがわかる。また、静電容量式の水分計に関して、7/30 23:30から1時間、指示ホールドが見られるが、これはシーケンスに合わせて行われる装置の自動校正時間で、7/31 13:00から17:00までの指示ホールドは装置の定期メンテナンスによるものである。

本試験は2年以上に渡って実施したが今回紹介したデータと同様の指示値を得られている。

おわりに

プローブ方式の光学系を採用した、直挿式レーザー塩化水素計「TX-100」を国内で初めて実現した。この分析計を用いることにより、クロスダクト方式のレーザーガス分析計の課題であった、プラントへの設置性ならびに安定性が向上した。また、弊社独自の校正機構を用いることで、煙道から分析計を取外さずに校正する事が可能となり、メンテナンス性も向上させた。

今後は、近赤外域のレーザーでは、計測が困難であった、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)、SO₂などの計測に展開したいと考えている。そのためには、ガス計測に有効な感度が得られる赤外域での計測技術が必要となる。具体的な技術としては、赤外でレーザー発振が得られる量子カスケードレーザーを用いた計測技術である。この技術と、今回開発したTX-100独自の技術とを融合し、新たな計測シーズのご提供を考えている。今後の製品展開にご期待いただきたい。

参考文献

- [1] M. Webber, D. Baer, R. Hanson: Applied Optics, Vol. 40, Issue 12, p2031-2042(2001)
- [2] I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jager: Appl Phys B, Vol.67, p297-305(1998)
- [3] H. Teichert, T. Fernholz, V. Ebert: Applied Optics, Vol. 42, Issue 12, p2043-2051(2003)
- [4] 向井原佐千生：かんぎきょう, P17-18(2011.7)
- [5] J. Madabushi, C. Heinlein, D. Fahle: International Society of Automation 55th Analysis Division Symposium(2010)
- [6] Y. Deguchi: Industrial applications of Laser Diagnostics, p167-208(2011)
- [7] 井戸琢也, 大西敏和, 森哲也, “ガス分析装置”, 特許6386607 (2018. 8. 17)



井戸 琢也

Takuya IDO

株式会社 堀場製作所
環境プロセス開発部

Process & Environmental Instruments R&D Dept.
HORIBA, Ltd.

IoTを活用した水質管理の合理化ソリューション — “はかるEXpress” の提案 —

Rationalized solution for water quality management by IoT
- Suggestion “HAKARU EXpress”-

神田 博史

Hiroshi KANDA

江口 裕隆

Hiroataka EGUCHI

滝口 寿人

Hisato TAKIGUCHI

田中 秀明

Hideaki TANAKA

入江 和大

Kazuhiro IRIE

水質管理の合理化を図るソリューション事業“はかるEXpress”は、今後の日本社会が抱える、技術の継承問題や業務効率化に伴う管理工数の削減を提案する。“はかるEXpress”では、従来の水質計測器の販売とは異なり、水質計測器で測定した水質の「値」を価値として提供する。水質計測器の状態を遠隔で随時モニタリングすることで適切な点検と異常時の迅速な対応を実現し、データ解析から予防保全も全てメーカーが自ら行う。本稿では、工場排水の分野で使用されてきた自動全窒素・全りん測定装置を本事業の第一弾として、その目的と今後の展望を記述する。

“HAKARU EXpress” is a solution-based business aimed at streamlining water quality management, offering to solve the problems that Japan as a society is currently facing, including the issues of how to pass on technical know-how to other workers, as well as reducing manpower required for management in order to make operations more efficient. “HAKARU EXpress” differs from conventional business models in that it offers the value inherent in the water quality “values” measured by these instruments. This system is used to remotely monitor the condition of water quality measuring devices to optimize inspections and rapidly respond in the event of a malfunction, and the manufacturer performs all tasks from data analysis to preventive maintenance. In this paper, we describe the results of using “HAKARU EXpress” with our Automatic Total Nitrogen/Phosphorus Monitoring System, a water quality measuring device used in the field of factory wastewater management, as our first line of business, and explain the objectives and future prospects of this system.

はじめに

急速に高齢化が進んでいる日本の人口は減少傾向にあり、2053年までに1億人を切ると予想されている^[1]。製造業においても、生産年齢人口の減少が加速している。94%以上の大企業・中小企業において人手不足が顕在化しており、32%の企業では「ビジネスにも影響が出ている」と回答している。中小企業の抱える経営課題としては、技能人材(知識労働やノウハウを活かした仕事ができる人材)の不足が顕著になっている^[2]。これは上下水・産業廃水においても例外ではなく、技能人材不足に対する課題解消が求められ、施設の維持管理を合理化することにより活路を見いだそうとしている。

このような中で私たちは、水質計測器の維持管理を合理化することで技能人材不足の課題解消を目指し、製品システムやサービス化に取り組んできたので、それらの紹介と共

に内容を示す。

“はかるEXpress”までの歩み

維持管理アプリケーション“H-1Link” (目的：現場の維持管理簡便化)

これまでHORIBAは自然環境や社会に貢献すべく、様々な水質計測器を開発してきた。それらの水質計測器をより簡易に使用していただきたいという思いから、国内水質計業界初(2012年当時、当社調べ)の無線通信を利用した水質計維持管理システム“H-1Link”(Figure 1)を開発した。同システムは、水処理や品質管理に加えて、排出規制に必要な水質計測の無線メンテナンスや水質計測器の点検データ(校正値)などの経時変化も管理することで、現場作業員の維持管理に関する知識や技術情報を蓄積できるシステムである。

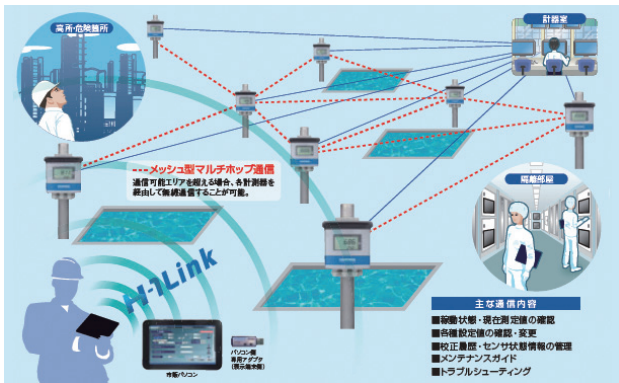


Figure 1 H-1Link Conceptual diagram

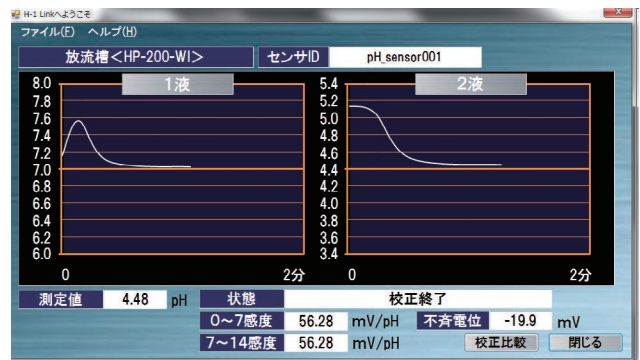


Figure 2 H-1Link The judgment of calibration validity



Figure 3 H-1Link Calibration history

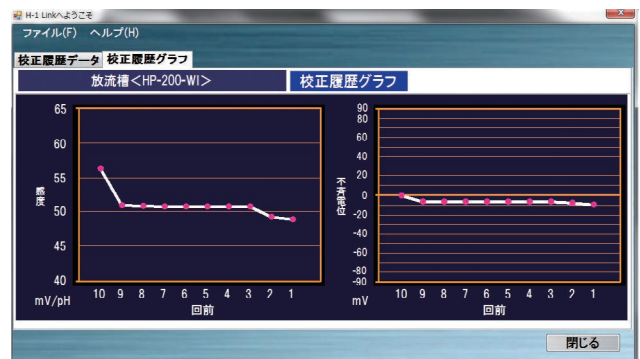


Figure 4 H-1Link Calibration history

この“H-1Link”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を解決することである。“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。立ち入り危険箇所や高所などでの測定値読み取り時には無線通信により負担軽減を実現し、直接電波が届かない現場でも別の水質計測器で中継を行えば、一か所で複数の水質計測器の点検が可能である。

また、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可能となり、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も活用が可能になった(Figure 3, 4)^[3]。

このシステムの導入を推奨することで、顧客の維持管理に関する作業効率化を提案してきた。しかし、この維持管理システムは水質計測器に異常が発生した時には顧客を経由して水質計測器の状態を確認する必要があるため、顧客とメーカーの情報共有に課題が残る。よって、さらなる効率化を図るためにメーカーが能動的に水質計測器の状態を把握可能なシステムの提案が必要になった。

クラウド・アフターサービスソリューション “HORIBA AQUA LINKAGE” (目的：現場の維持管理最適化)

前節の“H-1Link”の状態監視、予兆保全機能をリアルタイムに監視が行える能動的なシステムに発展させたソリューション(アフターサービスソリューション)が“HORIBA AQUA LINKAGE”である。水質計測器の状態を遠隔監視することにより、迅速な復旧対応や予兆保全の実現を目的としている。また、維持管理履歴や作業手順書をクラウドにより一元管理することで、引き継ぎ作業の簡便化や技術の蓄積も可能となる。

このアフターサービスソリューションの効果を確認するため、自動全要素・全りん測定装置TPNA-500で試験運用を行った。その効果として、水質計測器の異常発生時において、初動が顧客からの連絡となる受動的な対応から、メーカーから連絡する能動的な対応へと変革を実現し、アフターサービスの向上につなげることができた。さらに、水質情報の報告資料を代理で作成し顧客に提出するサービスについても、そのまま行政に提出できるとのことで好評であり、“HORIBA AQUA LINKAGE”はアフターサービス分野において、顧客ニーズとの合致を証明した^[4]。

また、水質計測器は使い続けることで部品の劣化や、消耗部品の不足を引き起こすため、適正にメンテナンスされていることは水質計測器にとって重要である。しかし、必要

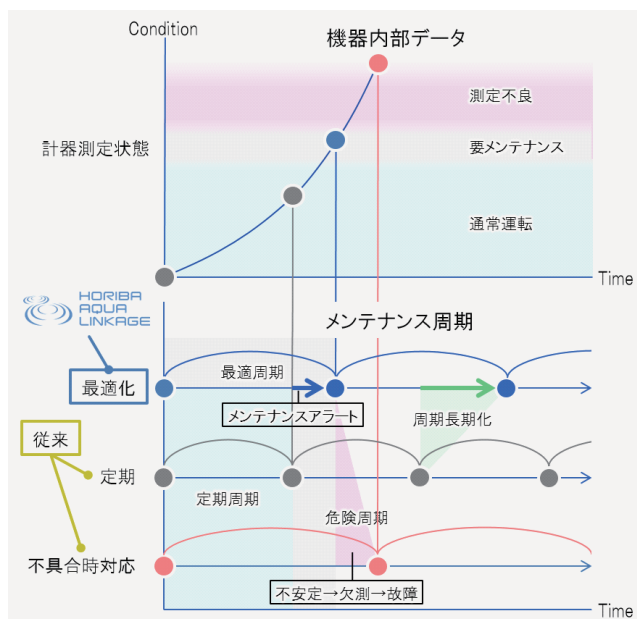


Figure 5 Condition Based Maintenance

なメンテナンス周期や内容の妥当性を検証する為には、これまで顧客任せになっていた日常メンテナンスの情報が不可欠である。メンテナンスのデータを蓄積し定量化することで、平常時から異常時への許容範囲を定める事ができる。さらに、水質計測器の測定環境を含めた総合データを蓄積することで、測定環境に最適なメンテナンスの周期や内容の提案が可能になる。

水質計測器に異常が発生した際には、蓄積データとの比較や測定環境との関連性を総合評価することで、水質計測器の異常を正確に検知することも可能になる。

従来のメンテナンス方式は時間基準保全(TBM：Time Based Maintenance)方式である。TBM方式とは、メーカーが一義的に評価し、妥当と判断した環境下で使用した場合に適切なメンテナンスを実施する方法である。そのため、負荷の大きい環境下で使用している場合には、部品の劣化が想定より早く、機器が異常な状態になってしまう可能性がある。逆に負荷の小さい環境下で使用している場合には、交換しなくても使える部品を交換することで、余分なコストがかかってしまう。それに対する改善案としてHORIBAは状態基準保全(CBM：Condition Based Maintenance)方式(Figure 5)を目指している。CBM方式では、水質計測器の状態とメンテナンス履歴を照らし合わせ、水質計測器の状態に応じたメンテナンスを行うことが可能となる。それにより、必要最小限の部品交換が可能となるため、ランニングコストを下げることができる。

これら能動的な維持管理システムにより、水質計測器の状態を常に監視できる技術を確立した。そして、メーカーによる現場の作業員への高度なサポートが可能となった。しかし、社会問題となっている技能人材不足により、根本的

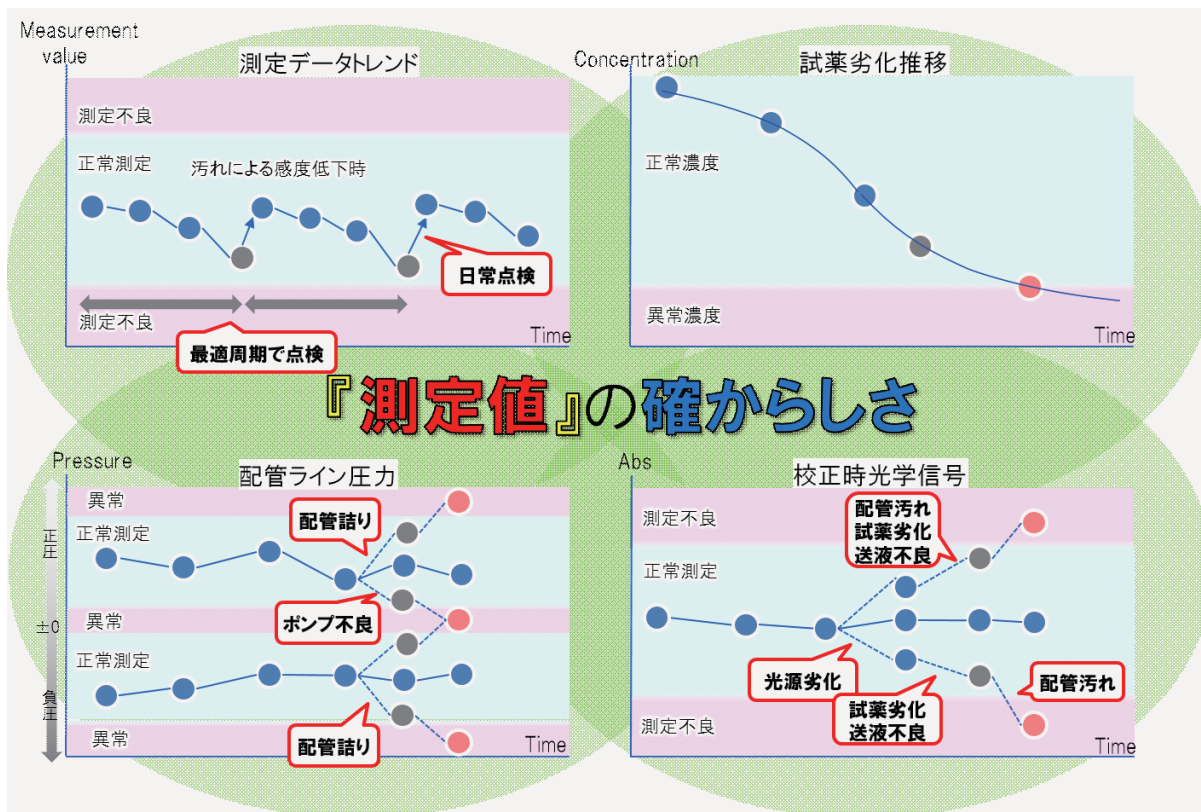


Figure 6 The ensured measurement values by HORIBA technology

に維持管理業務自体を合理化したいという顧客ニーズへの課題は残ったままであった。

さらなるソリューション提案

水質管理の合理化ソリューション“はかるEXpress” (目的：現場の維持管理ストレスフリーを実現)

2018年に開始した“はかるEXpress”は、“HORIBA AQUA LINKAGE”をより合理化したサービスであり、顧客が水質計測に対して抱える問題を最小限にするためのソリューションである。従来のビジネスモデルとは異なり、水質計測器を購入するのではなく、水質計測器で測定した「値」を購入するという点が大きく異なる。

この新サービスは、水質計測器を安定稼働させるために必要としていた日常メンテナンスや異常時の対応などの水質計測器の管理をメーカーが行うことで、顧客の維持管理工数を大きく削減できるメリットがある。水質計測器をメーカー所有のまま顧客の測定環境に設置し、遠隔で管理しながらメンテナンスを実施することで、設置環境によって本来異なるはずのメンテナンス方法、周期を適切に決定できる。これにより、設置環境ごとの最適なメンテナンスによる安定稼働が実現する。また、8時間ごとにサンプルを保存できる自動採水器が常時稼働しているため、日常点検や年次点検によって、測定値が欠測する場合にも対応できる。

測定値の確からしさ

前述した通り、水質計測器の状態をデータ解析により判断できるノウハウを得たことで、測定値と水質計測器の状態の関係がより明確となった。

水質計測器の測定環境を含めた総合データは、「測定値の確からしさ」(Figure 6)を確認する上で水質計測器が正常である証明材料となるためとても重要である。そして、“はかるEXpress”は維持管理をメーカーが行い稼働状況を確認できるため、水質計測器の状態の正確なデータ化が可能になる。

このように、総合データが蓄積されることで「測定値の確からしさ」を証明するだけでなく、測定結果の品質を向上させていくことも可能である。

“はかるEXpress”により、顧客の水質計測器管理のストレスフリーを実現した。また、計測器メーカーが水質計測器のメンテナンスを管理することで、信頼できる測定値の提供を可能にした。私たちはこれからも顧客の測定に対する課題を解消できるパートナーとして、はかる技術を追求していく。

将来の展望

ビッグデータ*1解析

HORIBAグループには、世界各国で自動車計測システム、大気・水・土壌などの環境規制に伴う計測器、医療分野での血液検査器、半導体製造工程で使用するガスの液体流量制御器、最先端科学技術分野で使用される分光分析装置など、幅広い分野でデータを得られる環境がある。これら多くの製品データをリアルタイムで入手可能となった場合、新たな付加価値を生み出せる可能性がある。

データの価値は使用する目的に応じたデータの種類、組み合わせ方を必要とする。例えば、瞬間値に価値のあるデータ、継続値に価値があるデータ、広範囲で同じ時系列で得られたデータなどであり、それらに新たなデータを追加することでさらに内容の広がりが生まれる。ビッグデータはその可能性を秘めた価値の宝庫と言っても良いであろう。

しかし、その宝庫を有効活用するためには、ビッグデータの要素である5V「Volume=量、Velocity=速度、Variety=範囲、Value=価値、Veracity=正確性」を意識して、データ整理を行う必要がある。その結果、データマッチングが可能となり新しいビジネス展開の可能性がある。

よって、その可能性を見出すために他業種企業や研究機関、市町村などと協業しながら多角的にデータを見直し、一つの結果から大きな価値へと積極的に展開していく必要がある。

*1：ビッグデータ：インターネットの普及とIT技術の進化によって生まれた、これまで企業が扱ってきた以上に、より大容量かつ多様なデータを扱う新たな仕組み
(HITACHI ビッグデータ×AI より、<http://www.hitachi.co.jp/products/it/bigdata/column/column01.html> : 2018/08/08)

データサイエンスへの関わり

ビッグデータ解析に欠かせないのがデータサイエンスである。ここでいうデータサイエンスとは、蓄積、分析、構築検証、課題解決までを一貫して科学することである。水質計測器にとってのデータサイエンスの目的のひとつは、ビッグデータ化やCBMなどからくる付加価値の向上である。

ビッグデータ化には、データサイエンスを活用することで蓄積データにいくつかの証明を導き出し、蓄積データに信頼性(価値)を持たせる必要がある。信頼性のあるデータと別のデータを組み合わせることにより、新たな証明を生み出せる。その生み出した証明をビッグデータに加え、多種多様なデータと組み合わせることでさらなる付加価値をもたらす可能性を秘めている。

CBMは、データサイエンスにより証明される内容が増えることによって、水質計測器の状態を詳細に把握ができ、検出方法の確立を可能とする。多くの検知方法が確立できれば人工知能(AI)を製品に組み込むなど新たな付加価値へ辿り着けると考えている。

まとめ

現在、上下水・産業廃水が直面している人材不足、技術の継承問題、業務の合理化、施設の安定稼働への課題などの様々な問題が取り巻くなか、人材資源の調達が困難になってきた。

“はかるEXpress”は、水質管理の合理化に向けたソリューションサービスであり、これからの日本社会が抱える人手不足や業務効率化に伴う管理工数不足問題への貢献を実現する。今後は自動全窒素・全りん測定装置に留まらず、対応機種を増やし、水質管理の総合的な合理化を図るソリューション事業を発展させていきたい。

参考文献

- 【1】 日本の将来推計人 平成29年推計, 人口問題研究資料, 第336号, 平成29年7月31日, 国立社会保障・人口問題研究所(厚生労働省) (http://www.ipss.go.jp/pp-zenkoku/j/zenkoku2017/pp29_ReportALL.pdf: 2018/08/08)
- 【2】 経済産業省 製造業における人手不足の現状および外国人材の活用について「製造業における外国人材受入れに向けた説明会」資料, 平成30年7月12日, 経済産業省 製造産業局 (<http://www.meti.go.jp/press/2018/07/20180712005/20180712005-2.pdf>: 2018/08/08)
- 【3】 神田 博史, 維持管理アプリケーション“H-1Link”とクラウド活用の展望, *Readout*, No43, pp. 29-32(2014)
- 【4】 田中 秀明, IoTによる水質計測ソリューション, 環境システム計測制御学会誌, 22巻2/3号, P. 32, 2017年



神田 博史

Hiroshi KANDA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
新規事業推進室 マネージャー
Manager
New Business Promotion Office
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



江口 裕隆

Hirotaka EGUCHI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
新規事業推進室
New Business Promotion Office
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



滝口 寿人

Hisato TAKIGUCHI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
新規事業推進室
New Business Promotion Office
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



田中 秀明

Hideaki TANAKA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 新製品開発1部
Research & Development Division
New Product Development Department 1
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



入江 和大

Kazuhiro IRIE

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 新製品開発1部
Research & Development Division
New Product Development Department 1
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

中国環境規制に貢献するHORIBA計測技術

HORIBA Measurement Technology that Contributes to Environmental Regulations in China.

小林 剛士

Takeshi KOBAYASHI

遠藤 正彦

Masahiko ENDO

岡田 陽一

Yoichi OKADA

曹 正煜

Cao ZHENGYU

中国では、大気環境を改善するために、環境規制が強化されている。日本も過去に大気環境汚染の経験があるが、日本は40年近くかけて改善してきた道のりを、短期間で改善に取り組んでいる。HORIBAは大気環境改善に貢献するモニタリング技術を所有しており、日本での経験をいかして、中国での急速な変化に対応するため上海にて中国の環境規制に対応するための製品開発を進めている。本稿では、大気環境汚染削減に貢献する、固定発生源からの排ガス計測技術、近年急速に強化されるVOC規制に対応する計測技術の紹介を行う。

China has enhanced its environmental regulations to ameliorate its atmospheric environment. Japan has also encountered atmospheric pollution in the past which took nearly 40 years in the amelioration process. China now aims to achieve improvement in a shorter time span than Japan. Horiba holds monitoring technology, as a contributor to the amelioration of the atmospheric environment. We are currently prompting product development to take measures of the rapid changes in China at Shanghai and utilize the knowledge from the experience in Japan. This paper will showcase the exhaust gas measurement technology from stationary sources which contributes to reducing atmospheric pollution, and measuring technology adapted to cope with the recent rapidly reinforced VOC regulations.

はじめに

中国では、2013年に大気十条(大気汚染防止行動計画)が発令され、石炭ボイラーからの窒素酸化物(NOx)や硫酸酸化物(SO₂)などの排出量、塗装工場からの揮発性有機化合物(VOC)などの排出量、等、各施設で発生する汚染物の排出量規制が強化された。また、2015年に水十条、2016年に土壌十条が発表された。2015年には習近平政権で初の「第13次5ヵ年計画」が発表され、2016年から2020年にかけての5ヵ年計画が作成されている。第13次5ヵ年計画においても、環境に配慮した発展を意味する「グリーン(緑色)」を旗印に、低炭素社会の実現や、資源循環型社会システム構築のために、ゼロ・エミッション(廃棄物を一切出さない)モデルのプロジェクトも実施していく計画である。大気、水、土壌汚染の防止行動計画の本格的な実施が明記されている。

日本は、過去に経済発展とともに公害対策に時間をかけて対応してきたが、中国は経済発展とともに環境改善を早いスピードで対応をしようとしている。このため、日本の環境規制のように規制を実現するための計測装置の検討が十

分されないうちに規制が先行するケースもあり、中国の環境規制のスピードに対応する能力が求められる。このため、日本で開発した分析計のコア部を活用して、掘場儀器(上海)で中国独自の規制に対応できるように開発を進めており、その状況について、以下で紹介を行う。

発電所などの固定発生源における排ガス計測技術

脱硫、脱硝規制に対応する煙道排ガス計測装置

中国では、電力需要の半分以上を石炭火力発電所からの電力に依存している。石炭火力発電所においては、2006年から脱硫システムの追加、2011年から脱硝システムの追加が規定され、これらの環境規制に対応するための煙道排ガス計測装置を販売してきた。

販売開始当初は、日本市場向けに開発された分析計を、そのままの仕様で日本にて生産し、販売してきた。HORIBAオリジナル技術であるクロスフローモジュレーション方式によるガス濃度測定技術や、長年の経験の中で培ってきた

Table 1 標準仕様と中国専用機の比較

	基本モデル	中国専用機
電源電圧	AC100 V (別途トランスを設置)	AC220 V
電源出力	採取点フィルタ用：つき 加熱配管用：つき	なし (別電源から供給)
接点出力仕様	外部電磁弁用電圧： AC100 V	外部電磁弁用電圧： AC220 V
デジタル通信機能	なし	RS-485 Modbusプロトコル
アラーム機能	各種アラーム	電子冷却器温度異常の追加
サンプリングシステム	各種サンプリング	ミストキャッチャーの大型化 水分調整機能(加湿器)の追加 盤内ページ対応機構の削除
プローブ校正機能	なし	手動校正機能つき




Table 2 CEMS中国認証の検査項目、規格

装置	検査項目	規格
ダスト	ゼロ、スバンドリフト	$\leq \pm 2\%$ FS/24h
	相関係数	≥ 0.85
SO ₂ , NO _x	直線性	$\leq \pm 5\%$
	応答速度	≤ 200 s
	ゼロ、スバンドリフト	$\leq \pm 2.5\%$ FS/24h
	相対正確度	$\leq 15\%$ (排ガス濃度 ≥ 250 ppm時)
流速	精密度	$\leq 5\%$
温度	指示差	$\leq \pm 3^{\circ}\text{C}$

(代表的な検査項目を抜粋。定義の詳細はHJ/T76-2007を参照のこと)

排ガスサンプリング技術は、当時まだまだ排ガス中の汚染物質濃度が高かった中国市場においても有効に機能し、分析計は安定稼働を続けた。

計測市場が発展していく中、より短納期での製品提供を目指して現地生産を始めるとともに、製品仕様面では、日本にはない要求が現れ、逆に過剰な機能も明らかになったことから、基本モデルをベースにした中国専用機を開発した。その違いをTable 1に示す。

主な変更点の内、アラーム機能やプローブ校正機能の追加は、中国の規定に基づくものである。また、サンプリングシステムについては、より中国市場の排ガス状況などに合致するように強化している。これが後に続く中国市場専用機開発の始まりであり、その後開発を行ったいくつかの製品について、以下に紹介する。

超低排出規制に対応する煙道排ガス計測装置 (抽出法による方法)

2016年からの第13次5ヵ年計画においては、石炭火力発電所からの排ガスに対して、天然ガス発電所からの排気ガス並みのクリーンな排ガスにするようにと規制が強化された。中国では、超低排放規制とよばれ、ダストで10 mg/m³以下、二氧化硫で35 mg/m³以下、窒素酸化物で50 mg/m³以下と規定されている。

そのような低濃度排ガスを高精度に測定するためには、サンプルガス中に含まれる水分への測定成分の溶解損失を従来(多段除湿方式)より増して低減させる必要があり、その手法として、リン酸添加方式や半透膜除湿器方式がある。掘場儀器(上海)では、グループ会社(欧州)で実績のあったリン酸添加方式を流用して再設計を行い、低濃度排出ガスモニタリングシステムの認証を取得した。

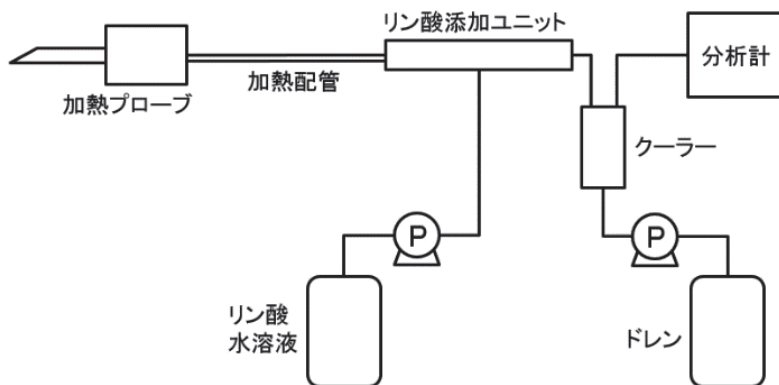


Figure 1 概念フロー図

リン酸添加方式とは、サンプルガス中の水分が結露しないように加熱した分析計へのサンプルガス導入配管(加熱配管)中にリン酸水溶液を添加し、その後クーラーにて結露したサンプルガス中の水分とリン酸水溶液をともに回収する方式である。そうすることで、クーラーで発生する結露水を酸性状態にすることができ、サンプルガス中のSO₂成分の水への溶解を低減させることができる。

それらのように構成された分析装置は、固定発生源の煙道排ガス連続監視システムの技術要求および試験方法として定められたHJ/T76-2017という基準に合致する必要がある。技術要求としては、SO₂,

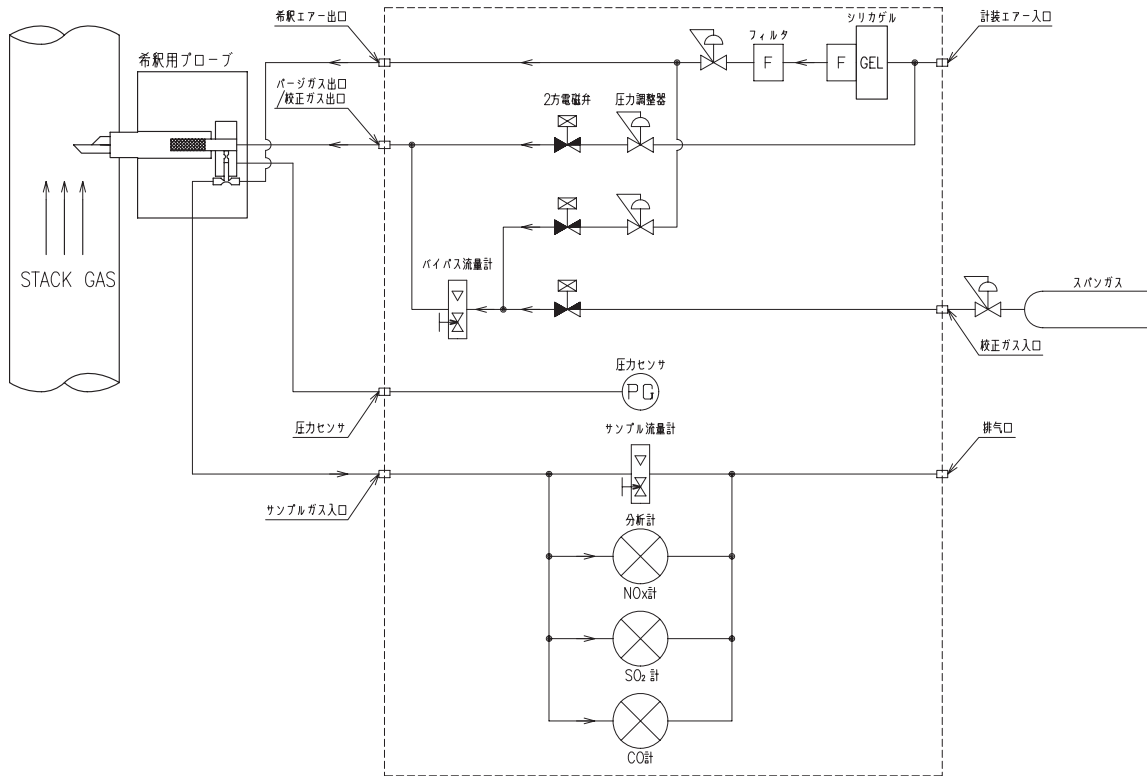


Figure 2 フロー図

NO_x, O₂およびダスト, 流速, 温度が対象で, 24時間の指示ドリフトや手分析値との相関比較等がある。認証試験は, ①1次試験(8日間), ②連続運転期間(90日間), ③2次試験(2日間)で構成され, 中国環境監測総站の認証官により評価され, リン酸添加方式の分析計もこれに合格している。

Figure 1に概念フロー図を, Table 2に認証検査項目を示す。

超低排出規制に対応する煙道排ガス計測装置 (希釈法による方法)

前項では, 抽出法ガス計測装置における超低排放規制に対応する計測技術について述べたが, 他の計測装置として, 希釈法ガス計測装置がある。抽出法がサンプルガスをそのまま計測装置に導入するのに対し, 希釈法は, サンプルガスを浄化された大気ガスで例えば1/100に希釈した後に計測装置に導入する手法である。

希釈率を一定に保つ希釈用プローブや, 大気ガスを浄化(測定成分と同じ成分の除去, 干渉影響を与える成分の除去, 結露を防ぐための除湿)する装置, 浄化された大気ガス(希釈ガス)を希釈用プローブに導入する装置などが必要になる一方, サンプルガスの露点を下げることができるため, 結露水へのSO₂成分の水への溶解を防止することができる。

サンプルガスを例えば1/100に希釈することから, より高感度の分析計が必要となる。排ガス中の測定対象ガス成分



Figure 3 装置外観

濃度が50 ppmとすると, 抽出法で使用する分析計の測定レンジは例えば0-100 ppmとなるが, 希釈法で使用する分析計の測定レンジは例えば0-1 ppmとなる。その高感度分析計には当社の大気汚染監視装置APシリーズを応用した。

装置全体のフローはFigure 2に示す通りとなっている。希釈ガス流量を下げることで必要となる大気ガス浄化装置やコンプレッサの長寿命化・小型が図れるため, 希釈ガス流量が, 従来比で約1/3となるように設計されている。Figure 3に装置外観を示す。

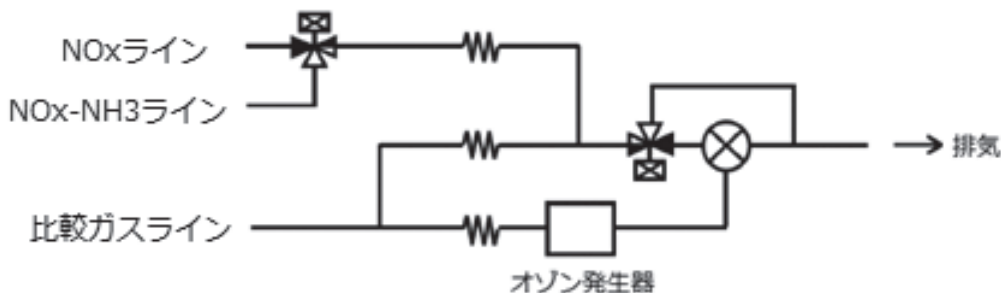


Figure 4 概念フロー図



Figure 5 装置外観

脱硝装置からの煙道排ガス中の 残留NH₃濃度連続測定

中国では火力発電所の脱硝技術が進歩し続けている一方で、脱硝プロセスにおいて脱硝触媒の劣化監視、NH₃の注入量制御、硫酸結晶物の生成防止などが課題となっており、脱硝システムでNH₃の残留濃度を監視する装置の導入が重要となっている。既存機種ENDA-C2430をベースに、2018年、中国市場専用の機種としてENDA-C2430ZGを開発した。Figure 4に分析計内の概念フロー図を、Figure 5に装置外観を示す。

ENDA-C2430ZGは、脱硝装置からの煙道排ガス中の残留NH₃濃度を連続測定することが可能である。既存機種(ENDA-C2430)の優位点や信頼性を継承しつつ、中国顧客の要望に応え、操作性・視認性向上、安定稼働のためのサンプリング技術強化、優れたメンテナンス性を追求し、さまざまな条件やニーズに柔軟に対応した。LNG(液化天然ガス)、石油、石炭などあらゆる燃料に適用可能であり、高精度で安定した測定が可能となった。ENDA-C2430と比べて仕様面での進化点をTable 3に示す。

主な改良点としては、①プリクーラを追加し、除水能力を向上させた。②中国基準のニーズに答えたプローブ校正機能を追加した。③NO計ゼロガス、O₂計スパンガスおよびキャリアガスには大気を使い、O₂計ゼロガスにはNOポンベを使う構成とすることで、N₂、O₂ポンベを不要とし、設備の稼働コストを削減させた。

Table 3 ENDA-C2430とENDA-C2430ZGの比較表

製品名	ENDA-C2430	ENDA-C2430ZG
プローブ校正機能	なし	手動校正機能つき
校正ガス	NO計ゼロガス：N ₂ ポンベ O ₂ 計ゼロガス：N ₂ ポンベ NO計スパンガス：NOポンベ O ₂ 計スパンガス：O ₂ ポンベ O ₂ 計キャリアガス：N ₂ ポンベ	NO計ゼロガス：大気 O ₂ 計ゼロガス：NOポンベ NO計スパンガス：NOポンベ O ₂ 計スパンガス：大気 O ₂ 計キャリアガス：大気 (N ₂ ポンベ、O ₂ ポンベが不要)
除湿方式	ドレンセパレータ メインクーラ による2段除湿	ドレンセパレータ プリクーラ メインクーラ による3段除湿
アナログ出力仕様	DC4-20 mA 負荷抵抗750Ω以下 DC0-1 V インピーダンス100Ω以下	DC4-20 mA 負荷抵抗750Ω以下 DC0-1 V インピーダンス50Ω以下
接点出力仕様	AC250V/1A または DC125 V/1 A	DC24 V/0.5 A
接点出力項目	各種接点出力	「電子冷却器温度異常」 「NH ₃ コンバータ温度異常」 を追加
接点入力仕様	DC24 V/20 mA	DC24 V/10 mA
接点入力項目	各種接点入力	「校正レンジ選択」 「アナログ出力ホールド」 を追加

VOC規制に対応する計測技術

石油精製、ゴム工場、印刷工場などから排出されるVOC(揮発性有機化合物)は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の二次生成粒子の主たる原因物質となり、大気環境への影響などの地球環境に影響を及ぼすことが指摘されており、現在、各地方政府でのVOC排ガスの管理状況を参考として、国家基準が検討されている段階である(2018年7月現在)。VOC(揮発性有機化合物)は、300種類以上の物質があり、規制方法の種類についてTable 4にまとめる。

Table 4 VOC(揮発性有機化合物)規制方法の種類

	非メタン炭化水素(NMHC)での監視	各成分を特定しての監視
定義	THC(全炭化水素成分)からメタンを除去してNMHCを計測	BTX (Benzene, Toluene, Xylen) など各成分を特定して、その濃度を計測
日本での監視	大気中濃度の監視, 固定排出源からのVOC総量削減のための計測方法として活用。成分の化学式によってカーボン量が異なるため, ppmCとして管理	健康被害が懸念される有害物質として成分毎の濃度をppm表示。成分毎の合計値からメタン分を差し引いた値とNMHCでのppmC値は一致しないため, 注意が必要。
測定方法	FID法, NDIR法	GC-FID法, GC-PID法など

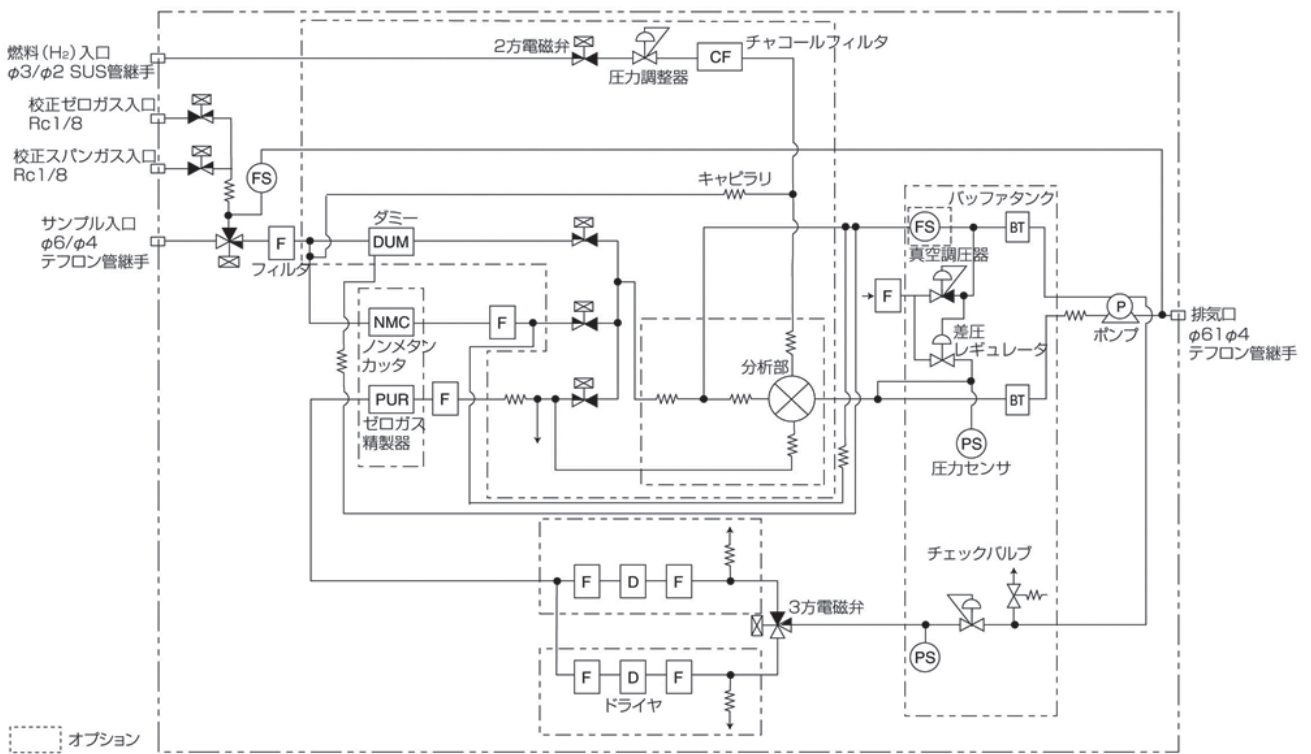


Figure 6 フロー図

非メタン炭化水素(NMHC)計測装置

HORIBAでは、非メタン炭化水素計として大気計測用 APHA-370を製品化させている。APHA-370は、FID(水素炎イオン化検出器)法を使用し、サンプルガスを助燃ガスで燃焼させ、その際に炭素濃度に応じて発生するイオン電流を検出する方法である。その検出器の前に選択燃焼管を設け、メタン以外の炭化水素を燃焼させることでメタン濃度のみを計測した値と、選択燃焼管を通さずに全炭化水素を燃焼させて計測した値(THC)の差量からNMHCを計測することができる。この方法だと、GC(ガスクロマトグラフィー)法に比べて応答速度の速い計測が可能である。堀場儀器(上海)では、このAPHA-370分析計を中国の固定発生源状況に合わせてより高濃度のNMHCを計測できるように設計変更するとともに、サンプリング装置などを組み合わせたモニタリングシステムを開発した。そのシステムのフロー図をFigure 6に、装置外観をFigure 7に示す。



Figure 7 装置外観

BTX濃度測定装置

BTX (Benzene, Toluene, Xylene)濃度測定装置は、ガスクロマトグラフィーを使い、各成分を分離した上でFID法で検出する。クロマトグラフィーは、物質の大きさ・吸着力・電荷・質量・疎水性などの違いを利用して、物質を成分ごとに分離する方法で、固定相と呼ばれる物質の表面あるいは内部を、移動相と呼ばれる物質が通過する過程で物質が分離する。計量、試料分離、検出のステップで、一回分析周期は例えば15分になっている。カラムの使用温度によって、温調が必要になる。また、BTX以外の成分もガスクロマトグラフィーを適切に選定することで、他の成分を計測することができる。

堀場儀器(上海)は、NMHCによるVOC計測と、BTXなどの各成分を特定してのVOC計測を1台のシステムにまとめ、顧客要望に応じた提案が可能である。

おわりに：今後の環境規制の動向

中国では、急激な経済発展とそれを支えるための環境対策が急激に進んでいる。日本では、環境規制を制定する際に、計測法や基準などの実現性を十分に確認した上で規制される。一方で、中国はスピードを重視した対応が求められ、HORIBAは現地のネットワークを活用して早期にニーズを取り込み、HORIBAの所有する多くの技術を活用した新製品開発を、中国にて実施してきた。今後は、温室効果ガスの削減や、気候変動抑制のための、二酸化炭素などの削減に向けた動きもあり、HORIBAは計測技術で、これらの課題解決に貢献していきたい。

また、インドや多くの新興国では、中国同様に環境規制が強化される傾向となっている。HORIBAは中国での環境規制の対応経験を活用して、グローバルに通じる環境モニタリング機器の開発を実施していきたい。日本の常識にとらわれず、各市場に要求されることをひとつずつ実現していくことが重要であり、今後も地球環境の改善のために必要となる計測装置を展開していきたいと考えている。



小林 剛士

Takeshi KOBAYASHI

株式会社 堀場製作所 環境・プロセス事業戦略室
マネージャー
Manager
Process and Environmental Segment Strategy Office
HORIBA, Ltd.



遠藤 正彦

Masahiko ENDO

堀場儀器(上海)有限公司
副工場長
Vice Factory Manager
HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., LTD.



岡田 陽一

Yoichi OKADA

堀場儀器(上海)有限公司 技術部
環境設計・CAD 課長
Environmental Designing & CAD Manager
Technical Affairs Division
HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., LTD.



曹 正煜

Cao ZHENGYU

堀場儀器(上海)有限公司 技術部
Technical Affairs Division
HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., LTD.

Product Introduction

新製品紹介

マルチガス分析計VA-5000シリーズの開発

Development of Multi-Component Gas Analyzer VA-5000 series

水本 一徳

Kazunori MIZUMOTO

マルチガス分析計VA-5000シリーズは1台で最大4成分の測定を可能としたガス分析計である。測定原理として、非分散型赤外線吸収法、化学発光法および酸素分析法(磁気圧力式、ジルコニア式、ガルバニ電池式の3種類)の測定モジュールが搭載可能である。本製品はマルチガス分析計VA-3000シリーズの後継機種として開発した。装置サイズの小型化、最大搭載成分の増加(最大4成分)、高感度測定(最小濃度レンジ: 50 ppm)、操作性の向上などの改良を行った。本稿ではVA-5000シリーズの特長について述べ、更に石炭ガス化複合発電の適用例について紹介する。

Multi-Component Gas Analyzer VA-5000 series is a gas analyzer that can measure up to four components with one unit. Measurement principles of NDIR (non-dispersive infrared absorption method), CLA (chemiluminescence method), and Oxygen analysis method (MPA(magnetopneumatic method), Zirconia method and Galvanic cell method) can be installed. This product was developed as a successor to the Multi-Component Gas Analyzer VA-3000 series. It has been improved by such as miniaturization of the device size, increasing number of maximum mounting component (maximum: 4 components), high sensitivity measurement (minimum concentration range: 50 ppm), and improvement of operability. This article describes the features of VA-5000 series and introduces examples of application to IGCC (Integrated coal Gasification Combined Cycle).

装置概要

VA-5000シリーズの外観をFigure 1に、主な仕様をTable 1に示す。サンプルガスの除湿・ダスト除去などを行う前処理装置VS-5000と組み合わせて使用することができる。VA-5000は19インチパネルマウントのケースで最大4成分を同時に測定することが可能である。測定原理として赤外

線を吸収するさまざまな成分に対して非分散型赤外線吸収法(NDIR: Non Dispersive Infrared Analyzer)を、窒素酸化物(NO_x)の測定に化学発光法を、酸素の測定に磁気圧力式・ジルコニア式・ガルバニ電池式の3種類を用意することで、さまざまなニーズに応えるマルチガス分析計を実現した。従来モデルであるVA-3000シリーズ^[1]より装置サイズの小型化、最大搭載成分の増加(最大4成分)、高感度測定(最小濃度レンジ: 50 ppmレンジ)、操作性の向上などの改良を行った。

基礎と原理

VA-5000のNDIRにはフローセンサ型検出器を用いている。一般に2つ以上の異なる原子からなる分子が赤外線の照射を受けると、その分子の振動及び回転運動のエネルギー準位に基づき、その分子に固有な波長の赤外線を吸収する。NDIRはこの吸収量を測定することにより定量分析を行うものである。赤外線の吸収量は吸収分子(測定成分ガス)の濃度に応じて変化する。この関係は、Equation 1のランベルト・ベールの法則により表される。



Figure 1 VA-5000/VS-5000の外観

Table 1 VA-5000の主な仕様

測定原理	NDIR (非分散型赤外線吸収法)	CLA (化学発光法)	MPA (磁気圧力式)	ジルコニア式	ガルバニ電池式
測定成分	CO, CO ₂ , CH ₄ , SO ₂ , N ₂ Oなど	NO	O ₂		
最小レンジ	0~50 ppm (成分による)	0~20 ppm	0~5% (vol)	0~5% (vol)	0~5% (vol)
最大レンジ	0~100% (vol) (成分による)	0~5000 ppm	0~100% (vol)	0~25% (vol)	0~25% (vol)
レンジ比	1 : 10	1 : 100	1 : 10	1 : 5	1 : 5
指示誤差	フルスケールの±1.0%				
ドリフト	フルスケールの±2.0%/週				フルスケールの±1.0%/日
応答速度	90%応答 30秒以内				
暖気時間	60分		20分		40分
ガス流量	約0.5 L/min				
外形寸法	(W)	430 mm			
	(H)	132 mm			
	(D)	380 mm	451 mm	380 mm	
質量	7 kg~18 kg (搭載成分の組み合わせによる)				

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

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

I_0 , μ , d は測定成分ガス種や装置により決定される定数であるため、透過光強度 I を測定すれば、測定成分ガスの濃度 c がわかることになる。その際、共存成分による吸収影響を受けないように、検出器が応答する赤外線の波長選択性が重要である。VA-5000では、基本的に測定成分と同種のガスを封入するニューマチック型検出器を用いることで、検出器に優れた波長選択性を持たせている^[2]。

Figure 2に、VA-5000に搭載したNDIR測定モジュールの構成を示す。光源から出射された赤外線は、測定セルまたは比較セルを通り、集光ブロックで集光されて検出器へと入射する。この2つの赤外線を回転するチョップで断続し、測定セルの透過光と比較セルの透過光とを交互に検出器に入射させている。

VA-5000搭載NDIR測定モジュールに用いられているフローセンサ型検出器の構造をFigure 3に示す。検出器は前

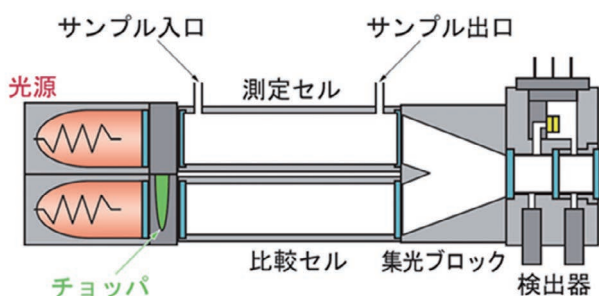


Figure 2 VA-5000搭載のNDIR測定モジュールの構成

室と後室の2つの受光室を持っており、その間に熱線抵抗によるフローセンサが設置されている。また受光室の中には、赤外線吸収を持つ測定成分と同種のガスが封入されている。測定セル内に測定成分ガスが存在すると、その濃度に応じた赤外線の吸収が起こり測定セルを透過する赤外線量が減少する。一方比較セルには赤外線を吸収しないガスが封入されているため、比較セルを透過する赤外線量は減少せず一定である。チョップで測定セルの透過光と比較セルの透過光とを交互に検出器に入射させるため、交互に量の異なる赤外線が検出器に入射することになる。検出器の前室と後室のガスは、それぞれ赤外線の入射量の時間的変化により膨張と収縮を繰り返すが、前室のガスによる赤外線吸収で後室に入射する赤外線量は少なくなるため、検出器に入射する赤外線量の時間的変化に対応した膨張量と収縮量は前室のガスの方が大きい。その結果、前室と後室間にガスの移動が生じる。フローセンサは2つの熱線抵抗か

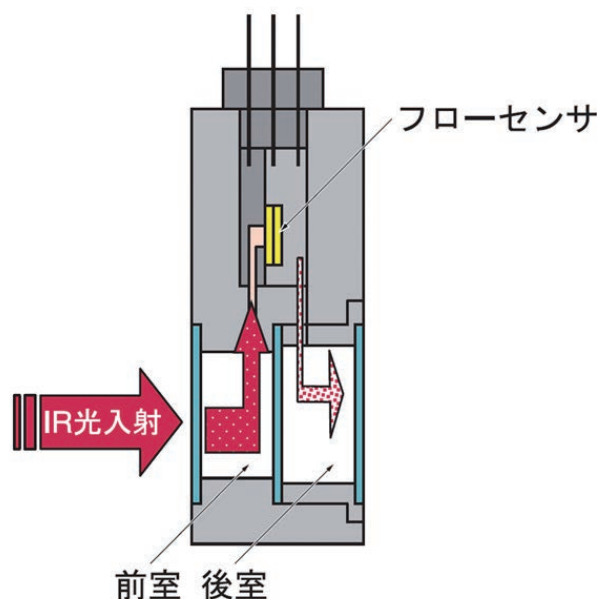


Figure 3 フローセンサ型検出器の構造

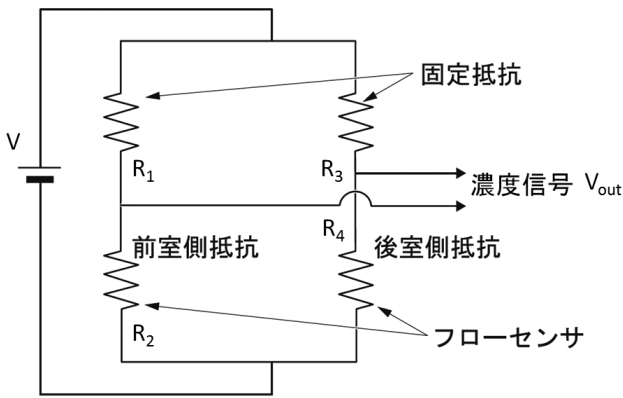


Figure 4 ブリッジ回路

らなっており、外気温より高い温度になるよう電圧を印加した状態で前室から後室へのガスの流れの方向に対して垂直に設置されている。前室から後室へガスが流れた時には前室側抵抗の温度が下がり後室側抵抗の温度が上がる。逆に後室から前室へガスが流れた時には後室側抵抗の温度が下がり前室側抵抗の温度が上がる。これらの温度変化による抵抗値の変化をFigure 4に示すブリッジ回路で電圧変化として検知することにより、赤外線吸収量の変化を交流電気信号として取り出すことができる。

従来モデルからの改良点

従来モデルからの改良点として下記3点が挙げられる。

- ・装置サイズの小型化と最大搭載成分の増加
- ・高感度測定
- ・操作性の向上

装置サイズの小型化と最大搭載成分の増加

分析計に対する顧客のニーズの変化により、省スペースで使用できるように装置の小型化が求められるようになって

きた。それを実現するためには、従来モデルには課題が2つあった。

- ・測定モジュールのサイズが大きい
- ・プリント基板のサイズが大きい

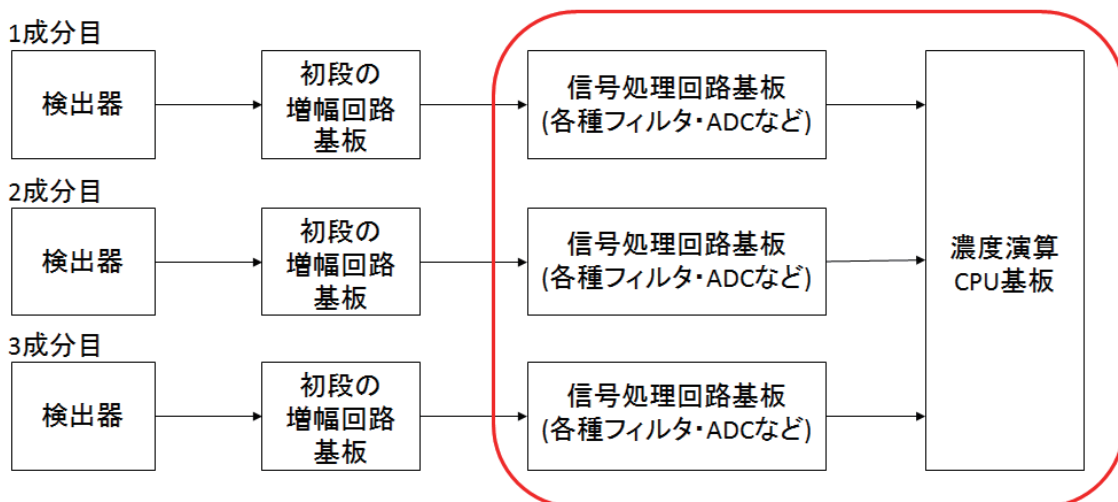
目標の装置サイズとして30%の小型化(CLA搭載時は15%の小型)を実現するために、まずNDIR測定モジュールのセル長を20%短くした。セル長を短くすることでガス濃度に対する信号量が小さくなるが、その対策については後述する「高感度測定」の項にて詳細を記載する。またプリント基板については、従来モデルでは測定モジュールごとに信号処理回路基板を搭載する構成であったが、Figure 5に示す通り信号処理回路をデジタル化し基板を1枚に集約することでアナログ回路部品を大幅に減らし、3成分搭載時と比較すると装置全体の基板面積を約50%小型した。結果として従来モデルの装置サイズが430 mm(W)×132 mm(H)×550 mm(D)に対し、奥行きが380 mm (CLA搭載時は451 mm)を実現した。測定モジュールはそれぞれ独立しており、モジュールの小型化にともない搭載成分数についても組み合わせにより最大4成分まで搭載可能とした。よって従来モデルの最大3成分と比較し、1台でより多種のガス測定が可能となった。

高感度測定

NDIR測定モジュールの高感度化を実現した。高感度化するためにはガス濃度に対する信号量を増加させる必要があり、フローセンサ型の検出器の熱線抵抗の温度を上げることで実現できる。Figure 4に示す濃度信号 V_{out} は Equation 2より求めることができる。

$$V_{out} = V \cdot (R_2 / (R_1 + R_2) - R_4 / (R_3 + R_4)) \dots\dots\dots (2)$$

ここでブリッジ回路に供給する電圧Vを大きくし、それに



デジタル化によりこの4枚の基板を統合

Figure 5 信号処理部の基板構成

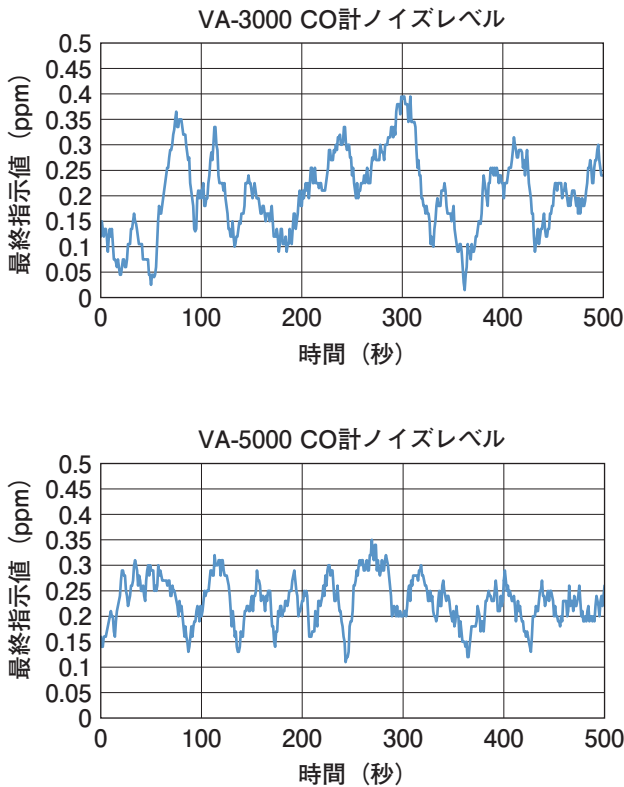


Figure 6 ノイズレベルの違い

Table 2 最小濃度レンジの比較

測定成分	従来モデル VA-3000	新モデル VA-5000
CO	100 ppm	50 ppm
CO ₂	100 ppm	50 ppm
CH ₄	200 ppm	100 ppm
SO ₂	200 ppm	100 ppm

伴いフローセンサR₂・R₄に供給される電力を増やし、熱線抵抗の温度を上昇させた。それにより濃度信号 V_{out} を増加させることができる。従来モデルのVA-3000とゼロノイズレベルをFigure 6に示す。このFigure 6はCO計の50 ppmレンジでの観測結果で、ともにセル長はVA-5000の寸法に統一した状態で計測している。信号量の増加に伴い、Figure 6に示す結果から分かるように、ゼロノイズレベルの低減が実現できている。また温度による影響についても改善を行うことで、最小濃度レンジについてはTable 2に示す通り低濃度レンジ化を実現し、選択できる濃度レンジが増え、よりさまざまな目的に合わせた分析計を提供することが可能となった。

操作性の向上

視認性を重視し、5.7インチのカラー液晶画面とタッチパネルを採用した。従来は装置の外部にデータロガーなどの周辺装置がないとガス濃度データの保存またはトレンドの確認ができなかったが、その周辺装置の準備には手間がかかる上にその設置スペースを必要とする。その改善として

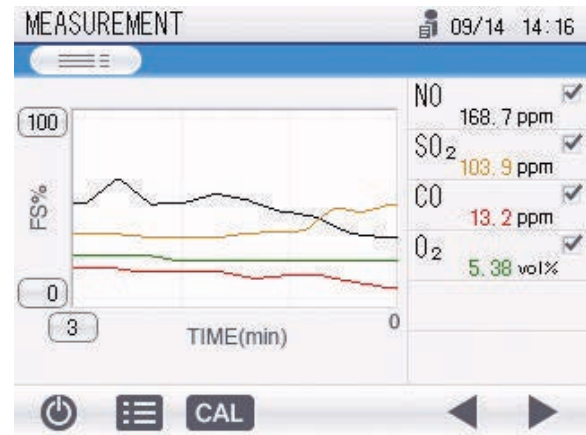


Figure 7 トレンドグラフ

Figure 7に示すトレンドグラフを液晶画面に表示することで、測定値のトレンドをビジュアル化し、瞬時に測定状況を把握できる。またデータロギング機能を装置内に内蔵し、測定値・測定時刻・測定時のイベント情報をリアルタイムに記録することができ、USBメモリによりそのデータの抽出が可能である。よって装置外部にデータロガーをセッティングする必要がなくなり、より簡易的にガスの計測を行うことができるようになった。

サンプリングユニットを組み合わせた測定

VA-5000はサンプルガスの前処理を行うサンプリングユニットVS-5000シリーズと組み合わせることで、より簡易的にガスの測定が可能である。VS-5000シリーズには測定用途に応じて4種類のモデルがある。NDIR測定モジュールを3つ搭載したVA-5000(型式：VA-5111)とそのサンプリングユニットVS-5000(型式：VS-5001)を組み合わせた状態のフローシートをFigure 8に示す。VS-5000によりサンプルガスの除湿・ダストの除去などを行い、その前処理を行ったガスをVA-5000へ入力してその対象のガスの濃度を測定する。

応用事例

VA-5000は、環境問題から新エネルギー開発支援まで、時代のニーズに幅広く対応する分析計である。例を挙げると燃料電池開発、触媒研究、バイオガス研究、エアレーションタンク監視、燃焼効率研究などといったフィールドにおいて、さまざまな成分のガス組成を測定することが重要となっている。次世代石炭発電の分野では、石炭ガス化複合発電(IGCC：Integrated coal Gasification Combined Cycle)での適用例が挙げられる。IGCCは石炭をガス化炉でガス化し、ガスタービンと蒸気タービンを組み合わせて発電するコンバインドサイクル発電のことで、従来の石炭火力発電よりも発電効率が高く、CO₂の排出量を低減でき

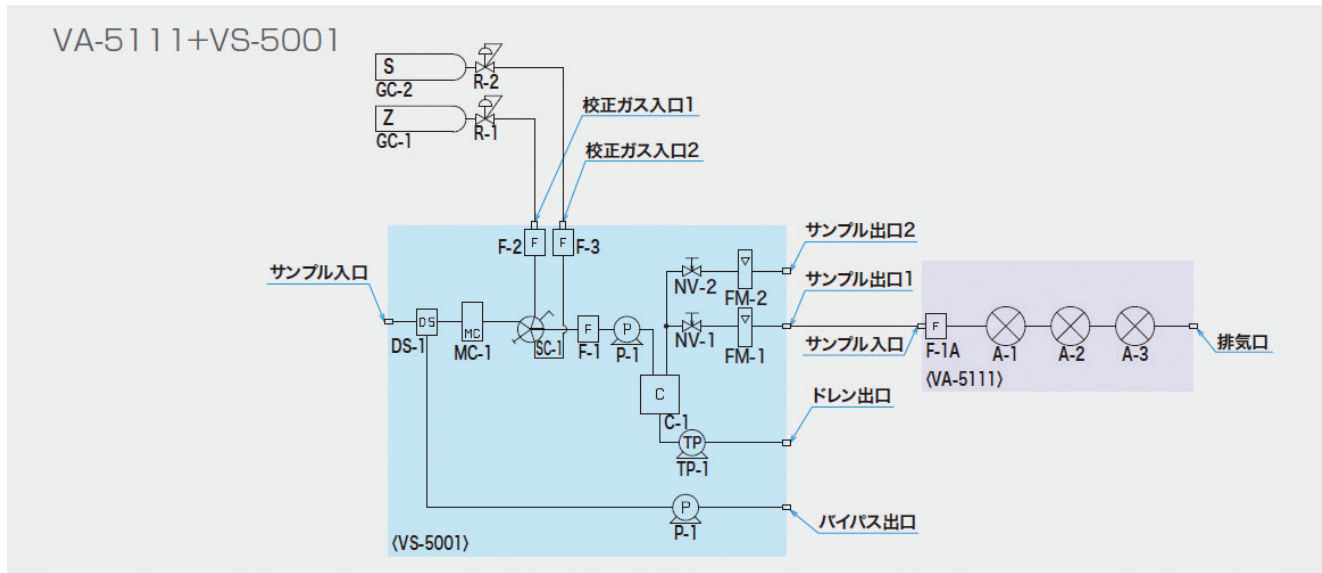


Figure 8 フローシート

る。VA-5000はIGCCプラントの各計測ポイントで活用されており、CO・CO₂・O₂・CH₄を同時計測することが可能である。したがって、このような新エネルギー開発分野で大いに貢献できるものとする。

参考文献

- [1] 岩田憲和, マルチガス分析計VA-3000シリーズ, *Readout*, **31**, pp.26-29(2005).
- [2] 青木潤次, ニューマチック赤外検出器, *Readout*, **7**, pp.64-71 (1993).



水本 一徳

Kazunori MIZUMOTO

株式会社 堀場製作所
環境プロセス開発部
Process & Environmental Instruments R&D Dept.
HORIBA, Ltd.

Product Introduction

新製品紹介

設置・組込型高精度放射温度計IT-480シリーズ

Introduction of the high precision stationary IR Thermometer IT-480 Series

瀧口 悠

Yu TAKIGUCHI

設置・組込型高精度放射温度計IT-480は、ファクトリー・オートメーション及び各種工場の温度管理が必要な現場において、対象物の温度を高精度で測定できることを目的として開発した。本製品は、熱電対や白金測温抵抗体といった従来の接触型温度計と異なり、対象物が放出する放射エネルギーを計測することで、非接触・非破壊で温度測定が可能である。Micro Electro Mechanical Systems (以後はMEMSと表記)技術を用いたサーモパイルセンサー、大気の影響を除去する光学フィルター、温度測定の校正基準となる高精度黒体炉を用いることで、高精度及び高再現性を実現した。本稿では放射温度計の測定原理や特徴を述べ、設置・組込型高精度放射温度計IT-480シリーズを紹介する。

IT-480 series is infrared radiation thermometer and developed for industrial need temperature control with high accuracy and high repeatability. IT-480 series can measure temperature non-contactly and nondestructively by measuring infrared rays from measurement target, different from conventional contact thermometer. High accuracy and high repeatability were realized by thermopile sensor using MEMS technology of silicon semiconductor process, optical interference filter eliminating influence of atmosphere, and high precision blackbody furnace as calibration standard for temperature measurement. In this paper, we describe the measurement principle and features of radiation thermometer and introduce the high-precision infrared thermometer IT-480 series.

はじめに

ファクトリー・オートメーション(FA)、食品の安全安心、物流、防災、セキュリティといった各種工業において温度計測のニーズがますます高まっている。従来から製造プロセスのアラーム用途や品質管理を目的として、温度管理は重要だったが、最近では半導体の製造プロセス等で温度制御を前提としたプロセスが開発されており、高精度で温度を計測するニーズが増えてきている。また、近年ではモノ(物)のインターネット(IoT: Intenet of Things)分野での温度情報の活用も期待される。

温度測定の方法は2種類に分類される。センサそのものが測定対象物に接触することに生じる熱起電力や素子の特性変化から温度を求める方法(代表例:熱電対式温度計,サーミスタ)と、測定対象物から放射される電磁波を検出して温度を求める方法(代表例:放射温度計)である。

非接触で測定できる放射温度計は、対象を破壊することな

く、対象物の熱を奪うことなく、さらには対象の熱で温度計自体が劣化することもなく温度を測定できるメリットがある。一方、その測定原理から起因するノイズ要因や、あるいは非接触式特有の放射率といったパラメータがあるため、接触式温度計と比べ、放射温度計の使用者には十分な測定原理への理解が求められる。当社では1984年から放射温度計を開発^[1]し続け、各時代のニーズに応えとともに、「放射温度計のすべて^[2]」の発行等、顧客サポートを通じて放射温度計の普及に努めてきた。

設置・組込型放射温度計としては前製品であるIT-450シリーズを販売していたが、近年の高精度温度測定の需要増加に対応するため、より高精度測定を可能とし、さらに各種ユーザビリティ向上を図った後継機種としてIT-480シリーズを開発した。

本稿ではIT-480シリーズの特徴を紹介するほか、改めて放射温度計の測定原理についても説明する。

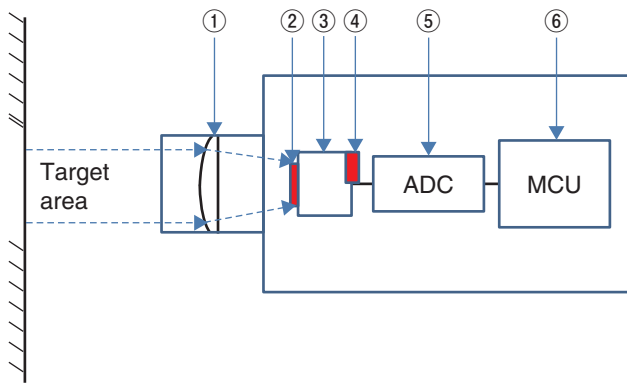


Figure 1 放射温度計の基本構成図

放射温度計の測定原理

基本原理と装置構成

すべての物体はプランクの放射則に基づき、その物体が持つ温度に応じた電磁波を放射している。常温付近の測定の場合、放射される電磁波は赤外線領域となる。物体が持つ温度が高くなればなるほど、放射される赤外線の量も増えるため、それを赤外線検出器で測定して演算することで温度計測が可能となる。ただし、放射される赤外線量は温度だけではなく、物体ごとに異なる放射率というパラメータで変動するため、放射温度計は対象物に合わせて放射率設定を最適化する必要がある。ここで、放射温度計の構成をFigure 1に示す。対象物から放射された赤外線はレンズ①で集光され、光学フィルタ②によって測定したい波長に絞った後に、赤外線検出器③に到達する。赤外線検出器では、入射した赤外線量に応じた電気信号が発生する。また、この赤外線検出器自体の基準温度を測る基準温度補償用温度センサ④の信号とともに、アナログ信号をデジタル信号に変換する回路⑤を通して、マイクロコンピュータ⑥に入力される。マイクロコンピュータでは、基準温度の補正や放射率の補正が施された後、温度に換算される^[3]。

赤外線検出器

本稿で紹介する放射温度計では赤外線検出器としてサーモパイルセンサを用いている。サーモパイルセンサは、微小な熱電対を多重に配列したセンサである。すなわち熱電対の原理と同様にゼーベック効果(温接点、冷接点として配列された異なる金属の接点に温度差を与えると電圧が発生すること)を用いて赤外線を電気信号に変換し、出力している。また、これも熱電対と同様、出力された電気信号は温接点と冷接点の温度差に比例した信号であるため、実際の温度測定には基準温度となる冷接点の温度測定が必要となる。通常、サーミスタ等の素子をセンサに組み込むことで同時計測している場合が多い。

光学フィルタ

対象物が放射した赤外線は大気中を通過して赤外線検出器に

到達するが、大気中の水蒸気や二酸化炭素等の気体が特定の波長の赤外線を吸収するという問題がある。大気中を通過する距離が長くなればなるほど大気による赤外線の吸収量も増えるため、あたかも対象物の温度が下がったように測定される。対象物と放射温度計の距離が変わっても、対象物の温度が変わらなければ当然測定値も一定であることが望ましいため、当社の放射温度計では、「大気の窓」と呼ばれる大気による赤外吸収が少ない領域を選択的に透過させる光学フィルタを用いて8~14 μmの赤外線のみを検出している。これにより、放射温度計と対象物の距離に依存することなく、放射温度計に入射する赤外線の総量が安定するため、高精度な測定が可能となる。

放射率

物体が放射する赤外線量は温度によって比例するが、それだけではなく、物体が持つ固有のパラメータである放射率によっても変動する。そのため、温度を測定する際には、あらかじめこの値を調べて、放射温度計に放射率補正値を設定しておく必要がある。皮膚、水、ゴム、プラスチック等、代表的な物体の放射率は既知であるため文献で調べることが可能である。

高精度温度測定を実現する技術

IT-480シリーズでは、高精度の温度測定のため、長年培ってきた赤外線計測技術を始めとして、放射温度計の重要な技術は自社で保有している。これらの技術により、業界最高水準の高精度温度測定および測定再現性を実現できた。

サーモパイルセンサ(赤外線検出器)

サーモパイルの基本については前述した通りだが、当社ではさらに、放射温度計の周囲温度変化の影響を抑えるダブルパッケージ構造を採用することで、高精度で再現性に優れたセンサ(Figure 2)を開発した(特許5658059)。また、セ

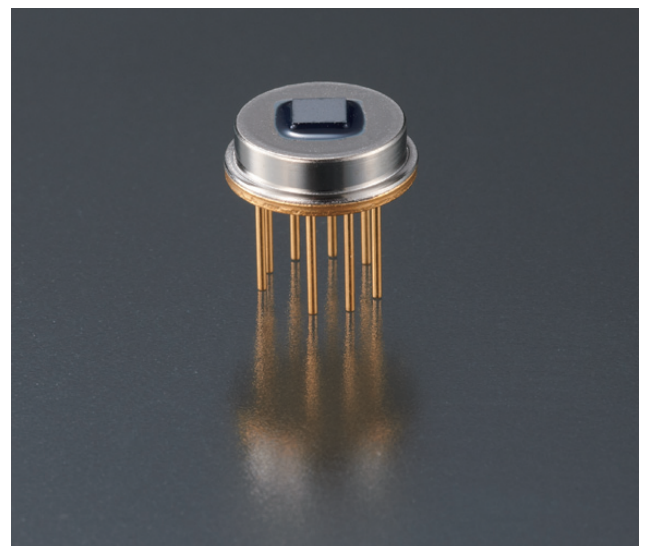


Figure 2 サーモパイルセンサ

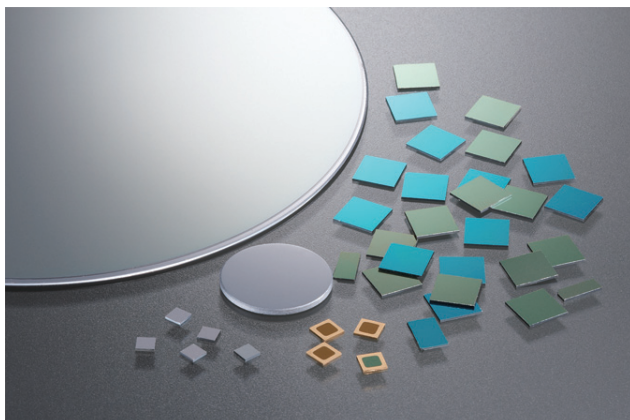


Figure 3 光学フィルタ

ンサチップはMEMS技術を用いており、信頼性に優れたセンサを実現できた^[4,5]。

信号補正回路

センサの出力信号は非常に小さいため、センサと信号処理回路部との間に発生する熱起電力や、信号処理回路によるオフセット電圧の影響を無視できない。これを抑制するため、リアルタイムで補正する機能をセンサ及び信号処理回路に搭載した。

光学フィルタ

IT-480シリーズには堀場製作所が長年培ってきた、内製光



Figure 4 高精度黒体炉

学干渉フィルタ(Figure 3)の赤外計測技術を採用した。当社温度計の長期信頼性に貢献している。

高精度黒体炉

高精度の温度測定を保証するには高精度の温度標準が必要となる。高精度黒体炉は放射温度計に欠かせない非常に重要な技術である。当社の放射温度計の製造時の調整・検査および定期校正には、工業技術院計量研究所(現産業技術総合研究所)と共同開発した高精度黒体炉(Figure 4)を使用している。-50~1000℃の広範囲にわたり、温度均一性に優れており、国家標準に沿ったトレーサビリティを保有している。

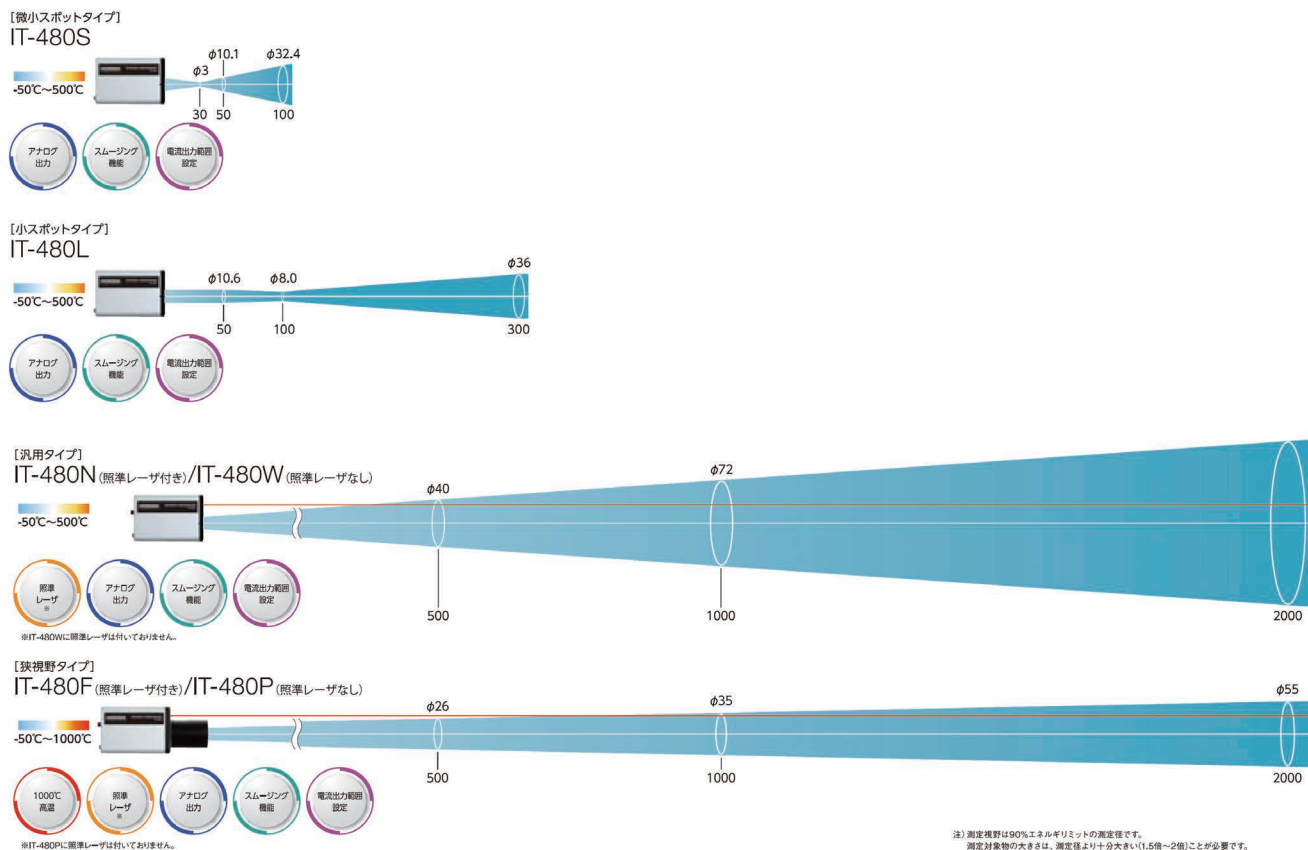






Figure 5 IT-480シリーズラインアップ

Table 1 IT-480シリーズ仕様

ラインナップ	微小スポットタイプ	小スポットタイプ	汎用タイプ	狭視野タイプ
	IT-480S 	IT-480L 	IT-480N/IT-480W 	IT-480F/IT-480P 
測定波長	8~14 μm			
測定温度範囲	-50~500℃			-50~1000℃
出力	USB出力(分解能0.1℃) 電流出力(4~20 mA, 分解能0.24 μA)			
電流出力範囲	-50~500℃ (出荷時0~500℃)			-50~1000℃ (出荷時0~500℃)
測定精度	[USB出力] ±(-8%rdg+1)℃以内[-50~0℃] ±1℃以内[0~200℃] ±0.5%rdg℃以内[200~500℃] [電流出力] USB出力との差が ±(0.1%出力レンジ)℃以内			[USB出力] ±(-8%rdg+1)℃以内[-50~0℃] ±1℃以内[0~200℃] ±0.5%rdg℃以内[200~1000℃] [電流出力] USB出力との差が ±(0.1%出力レンジ)℃以内
繰返し性 (再現性)	0.5℃以内			1℃以内[-50~0℃] 0.5℃以内[0~500℃] 1℃以内[500~1000℃]
応答時間	[電流出力]0.14 s以内(95%, 移動平均データ数1のとき)			
測定視野	φ3 mm以下 (距離30 mm)	φ8 mm以下 (距離100 mm)	φ72 mm以下 (距離1000 mm)	φ35 mm以下 (距離1000 mm)
温度ドリフト	±0.5℃/℃以内[-50~0℃] ±0.25℃/℃以内[0~500℃]			±0.5℃/℃以内[-50~0℃] ±0.25℃/℃以内[0~500℃] ±0.5℃/℃以内[500~1000℃]
放射率	出荷時設定 0.95(PC用アプリケーションソフトにて0.100~1.999で変更可能) ^{※2}			
使用温湿度範囲	温度0~55℃, 相対湿度35~85%, 結露なきこと			
電源	DC12~24 V/USBバスパワー			
消費電流	30 mA以下(DC24 V時)		30 mA以下(DC24 V, レーザオフ時) 40 mA以下(DC24 V, レーザオン時)	
ケース材質	アルミニウム			
質量	約95 g (ケーブルおよび取り付け治具類除く)			約115 g (ケーブルおよび取り付け治具類除く)
照準	設置ゲージ		レーザー(Class1)	
付属品	取扱説明書, 取付金具, 電源/出力ケーブル(2 m), 設置ゲージ		取扱説明書, 取付金具, 電源/出力ケーブル(2 m)	

IT-480シリーズの仕様・特徴

IT-480シリーズは近距離の微小領域の温度測定が可能なIT-480Sや2 m離れた対象物上のφ55の領域の温度測定が可能なIT-480F等, 測定対象物の大きさや放射温度計設置場所からの距離に応じて, 4種類の視野特性を持つラインナップを有し, 最適なものを選択することができる。Figure 5に視野特性図, Table 1にラインナップ構成と代表的な仕様を示す。

前製品のIT-450シリーズと比較して, USB接続機能, USBバスパワー動作, 電源・電流出力ケーブル着脱可能化, 長距離タイプにレーザー照準の機能が追加されている。また, 新たに準備したWindows専用アプリケーションソフトを使用することで, データ収集や各種測定条件の変更が簡単にでき, ユーザビリティが大幅に向上した。温度測定性能に関しては, 例えば200℃測定の場合, 従来は±2.2℃の測定精度に対して, IT-480では±1.0℃にまで高精度化してい

る。また, 再現性は従来の1.0℃に対し, IT-480シリーズでは0.5℃に性能向上している。さらに, 従来同様, 国家標準に沿ったトレーサビリティ証明書の発行が可能となっている。

IT-480シリーズの新たな機能について

レーザーマーカ

放射温度計は, 対象物が放射している不可視の赤外線を計測しているため, 実際の測定箇所を判別しにくいという問題がある。そこでIT-480シリーズでは, 近距離測定タイプには装置前面に取り付け可能な測定エリアを模した設置ゲージを付属し, 長距離測定タイプにはレーザー照準を搭載した。これにより, 測定エリアを視覚的に確認することができる。

USBバスパワー駆動

前製品のIT-450シリーズは, 工業用途としての利用を想定



Figure 6 パソコンとの連携

したため、12~24 Vの外部電源を使用し、4-20 mA電流出力によって温度計測できる仕様としていた。IT-480シリーズは上記仕様は踏襲した上で、USBバスパワー駆動を可能とした。USBバスパワー駆動機能及びIT-480専用アプリケーションソフトを使用すれば、外部電源および4-20 mA検出装置を使用することなく、コンパクトに温度計測が可能となった(Figure 6)。ノートPCやタブレットPCでも上記構成は可能であるため、場所を選ぶことなく、研究開発を始め様々なシーンで高精度温度測定が可能となった。

Windows専用アプリケーション

IT-480シリーズではUSB機能を追加した。この機能を最大限活用するため、温度計測に役立つWindows専用アプリケーションソフトを無償で公開している。このアプリケーションソフトでは、放射率や4-20 mAの電流出力範囲の設定といった測定条件を変更できる他、最大8台の同時温度測定およびグラフ表示が可能となっている。工業用途に限定せず、研究開発など様々なシーンでの活躍が期待できる。また、放射率自動設定機能を保有しており、放射温度計を扱う上で必須のパラメータである放射率を簡単に最適化することが可能である。

放射率設定機能

放射率を既知として放射温度計に設定しないと高精度温度測定は不可能である。放射温度計を使用する上でよくあるトラブルとして挙げられる事例は、熱電対等の接触式温度測定器と温度整合が取れない、仕様通りに高精度測定ができない、というものである。これは、放射温度計を使用する際に放射率設定の最適化を行わずに使用する場合があるためである。IT-480の放射率設定を適切に行えば、高精度に熱電対との整合性を確保することができる。測定原理で説明した通り、代表的な物体であれば放射率は文献で調べることができる。不明である場合は、IT-480シリーズ専用のWindowsアプリケーションソフトによって簡易的に調べることが可能である。使用方法を以下に記述する。熱電対等で対象物の既知の温度を測定し、同様にIT-480でも温度測定を行う。次に、IT-480シリーズ専用アプリケーションソフトにそれぞれの温度値を入力することで、放射温度計による測定値が既知の温度に合うように自動的に最適な

放射率に設定する。この機能を活用すれば、いつでも簡単にIT-480シリーズの高精度、測定再現性を活かした温度測定を行うことができるようになった。

おわりに

設置・組込型高精度放射温度計IT-480シリーズは、当社の長年の放射温度計製品開発で培った独自技術の一つの集大成である。今後も継続して精度向上に取り組むほか、さらなる小型化や波長8~14 μm以外の赤外を検出する温度計を開発する等、顧客ニーズに耳を傾け、様々なアプリケーションに対応できるような製品を多種開発していきたい。

参考文献

- [1] 日本工業出版「計測技術」第46巻2号「設置・組込型高精度放射温度計=IT-480シリーズ=」日工 No.2018. 01. 08. 50
- [2] 放射温度計のすべて 株式会社堀場製作所 2008年12月
- [3] 野村俊行ら、ハンディ放射温度計 IT-540 シリーズ、*Readout* 17, pp.65-68(1998)
- [4] 中田嘉昭ら、最速のサーモパイルを搭載した放射温度計 IT-460、*Readout* 33, pp.80-83(2007)
- [5] 大須賀直博ら、半導体製造装置向け放射温度計 IT-470F-H、*Readout* 43, pp.70-74(2014)



瀧口 悠

Yu TAKIGUCHI

株式会社 堀場製作所
科学・半導体開発部
Scientific & Semiconductor Instruments R&D Dept.
HORIBA, Ltd.

How pulsed operation has revolutionized Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

パルススパッタリングに伴う、高周波グロー放電分光分析の技術革命

Sofia GAIASCHI

Patrick CHAPON

Akira FUJIMOTO

Tatsuhito NAKAMURA

RF Glow discharge Optical Emission Spectrometry is a recognized analytical method for elemental depth profile analysis of surface and interfaces of solid layered materials. The possibility of easily pulsing the RF source has widened the application domains and enhanced the performances and for all recent applications, whether it is enhanced depth resolution, measurement of fragile materials, plasma cleaning or use of the GD source for SEM observation, pulsed operation is a key asset. In this paper we will illustrate the benefits of pulsed RF operation in Glow Discharge Optical Emission Spectrometry.

近年、高周波グロー放電発光分光分析装置は、固体材料の表面から内部に向かって、深さ方向元素分布を分析する手法と認知されてきた。パルススパッタリング機構を有した高周波供給電源系の搭載により、深さ方向の分析分解能が向上し、熱ダメージなどに弱い材質の分析における精度が向上した。これに留まらず、走査型電子顕微鏡観察の試料表面前処理として、プラズマイオンエッチングによるクリーニング処理にも応用され、アプリケーション領域の拡大を可能にした。本章では、このパルス型高周波グロー放電発光分光分析装置の特徴を解説する。

Introduction

Among the different techniques used for surface and thin films analysis, the key differentiating factor and main advantages of Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES) are its fast analysis time, multi-element capability and easy to use operation.^[1]

Without the need for ultra-high vacuum, a radio frequency (RF) plasma is used in GD-OES to obtain the elemental depth profiles of conductive, insulating or hybrid materials, from the first atomic layers down to more than 150 μm , allowing the direct determination of major and trace elements, ranging from H (121 nm), O (130 nm) to Li (670 nm) and K (766 nm).

The key-part of a GD-OES instrument is the source, where the GD plasma is created. It may look simple but attention to details is crucial there.

As shown in Figure 1, the sample (right) will be placed

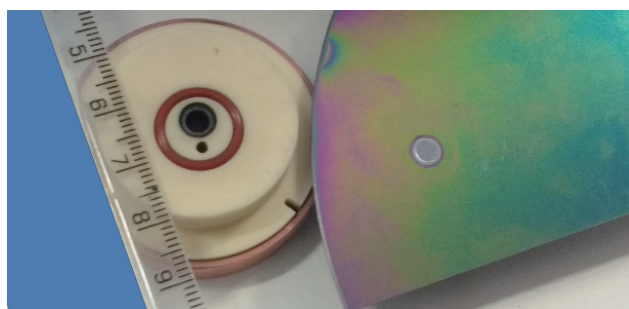


Figure 1 View of the GD source with DIP

against the ceramic, pressing the O-ring and assuring the sealing of the plasma chamber. Facing the sample is a tubular anode in which the plasma will be created when the RF- power is applied to the sample. The mechanical tolerances of the ceramic and anode are tight so that the gap between the sample when pressed and the anode is about 150 μm .

The plasma is restricted inside the anode by the use of differential pumping with 2 pumps and so the inner



Figure 2 View of non-circular craters obtained on odd shape samples

dimensions of the anode define the analysed spot shape. Anode is not necessary circular but can be adapted to the sample shape as shown in Figure 2.

Finally when DIP (our differential interferometer) is used,^[2] the path for the 2 laser lights through the anode and ceramic is assured.

Glow Discharge is a gas discharge. Ar is the most commonly used plasma gas however other gasses or gas mixtures can be used.

The tube is not closed, the operation principle is to combine the pumping with a flow of Ar gas directed towards the sample.

When the discharge gas breaks down electrically, electrons and positively charged ions are formed. The latter are accelerated towards the sample causing the sputtering of the material to be analysed.

Then, the sputtered atoms move inside the gas phase environment of the glow discharge where they are excited through collisions with high energy electrons, metastable argon atoms and ions. The de-excitation of these excited species causes the emission of photons which are characteristic of the material.

The spatial separation of erosion (at sample surface) and excitation (in the gas phase, away from the sample surface) is characteristic of GD - at the difference of SIMS for instances where measured ions come directly from the sample surface.

A dynamic process therefore creates during GD operation with continuous sputtering/excitation/removal of sputtered particles. By measuring in real time the light emitted by the de-excitation of the excited atoms, using a fast simultaneous optical spectrometer, it is possible to obtain the elemental depth profiles of the analysed material.

In short, we can say that the plasma has a double role in GD, firstly it sputters a representative surface of the sample corresponding to the anode inner dimensions, secondly it excites the sputtered atoms. The depth resolution

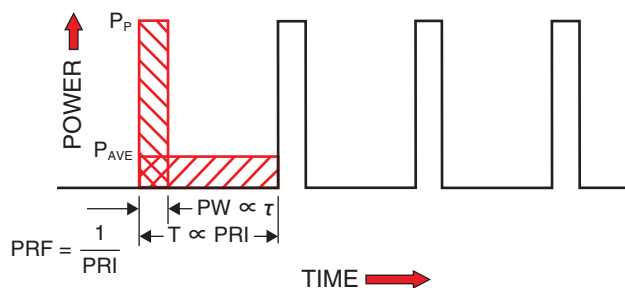


Figure 3 Pulsed operation

depends on the material (its roughness notably) but also on the crater shape which can be optimized by adjusting the plasma conditions in order to obtain a flat crater bottom.^[1]

For analytical applications, new advantages can be obtained by pulsing the RF discharge. The possible analytical benefits of pulsing the RF GD source were described by Belenguer et al. in a 2009 paper.^[3] Firstly, it provides an additional way of controlling the plasma by choosing the pulse parameters (i.e. pulse length and period (Figure 3).

Secondly, by varying the duty cycle of the applied pulse it is possible to reduce the thermal load on the sample, nearly independently from the instantaneous power which is responsible for the sputtering excitation. Finally using time resolved measurement, analytical benefits can be derived from observations made in the different phases of each pulse: the ignition, the plateau region and the after-glow.^[4]

However it is only in 2011 that we have been able to routinely implement Pulsed RF operation in all our GD spectrometers thanks to a patented development assuring auto-matching of the RF source in both pulsed and non-pulsed modes.^[5]

Analytical benefits of pulsed RF application

Increase in signal to noise ratio

The benefits in increase the signal-to-noise ratio is particularly evident for the analysis of nanometer-thick multi-layer structures. Of course for such materials, short integration times (less than 0.01 s per data point) are required and the use of HDD detection (with its speed and dynamic range) is of course mandatory.

A perfect example is given in the paper from Ber et al.^[6] showing the results of a round robin test by multiple surface techniques on Mo/B₄C/Si multilayers and Mo/Si multilayers, which are of high interest in X-ray lithography.

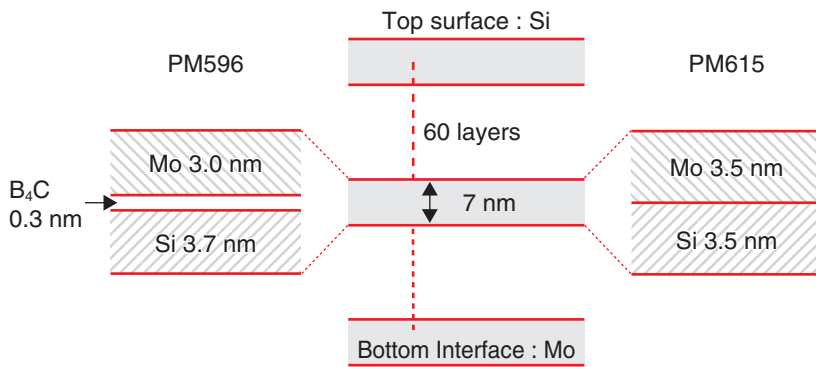


Figure 4 Structure of the multilayered sample (Reproduced with authors' permission from the Ber/Tolstoguzov presentation in the 2012 GD day proceedings.)

The analyzed samples are interferential mirrors deposited on Si and made of 60 bi- or tri-layer periodic structures with a 7 nm thickness per period, so a total thickness of 420 nm (Figure 4).

The GD-OES results are presented in Figure 5. In less than a minute the complete depth profile is obtained. All layers are clearly resolved thanks to the use of the pulsed source and the fast acquisition spectrometer.

Such combination is crucial in order to guarantee the high performance of the technique when small amount of materials are present as thin layers.

With these samples, the depth resolution of GD is comparable to the one obtained in SIMS but of course the speed of measurement is much faster.

Enhanced depth resolution by cleaning effect

The results shown above presents an other interesting feature that has not been discussed in the paper from Ber et al. but which is important to illustrate the benefits of pulsed RF operation. With the combination Mo/Si the depth resolution degrades with the depth due to multiple

factors (roughness and induced roughness of the sample, crater shape, atomic mixing etc.) which are common with sputtering techniques^[7] but with the combination Mo/B4C/Si, the depth resolution is nearly constant - even if the B4C layers are only 0.3 nm thick each.

There are 2 reasons to this enhancement. One is the preferential sputtering of the GD plasma which is known and used as a benefit for preparing samples for SEM.^[8]

The B4C layer, even so thin, sputters less easily than Mo or Si. Hence anytime the plasma faces a B4C interface it first tends to clean the residues of previous layers that may still be in front of the anode, prior to sputtering the B4C.

The second is linked to the cleaning effect of the sample surface by the Ar flow when the pulse is off. Even if the source is on and off during pulsed operation the Ar flow is kept constant. During the time off, the combination of the flow directed towards the sample and the pumping allows to remove sputtered materials that may have redeposited on the surface.

Modulation of the power

The operation in pulsed mode allows the independent choosing of the instantaneous and average powers. This is of particular interest for thermo-sensitive materials, e.g. glass, polymers etc.

While analysing these samples one could be lead to the conclusion that the decrease of the instantaneous power would limit the damage sustained by the material during the analysis. However, as the plasma has the double role of sputtering and excitation, the lower is the sputtering

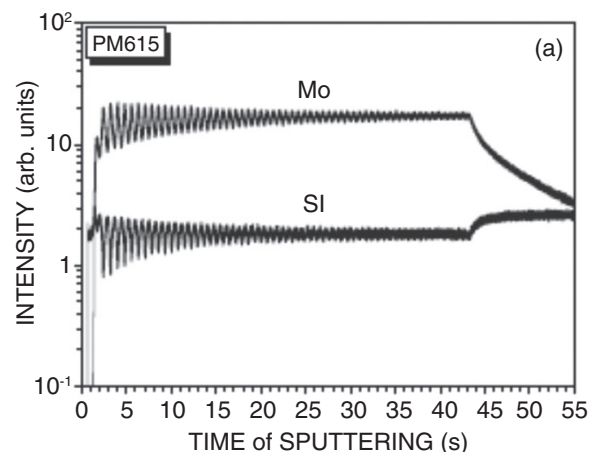
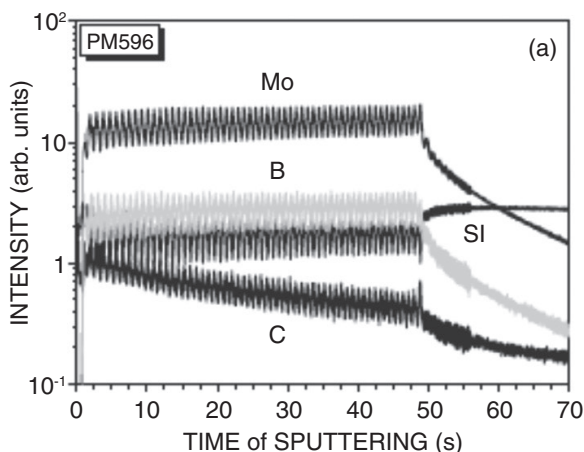


Figure 5 Mo/B4C/Si (left) and Mo/Si (right) structure (Reproduced with authors' permission from the Ber/Tolstoguzov presentation in the 2012 GD day proceedings.)

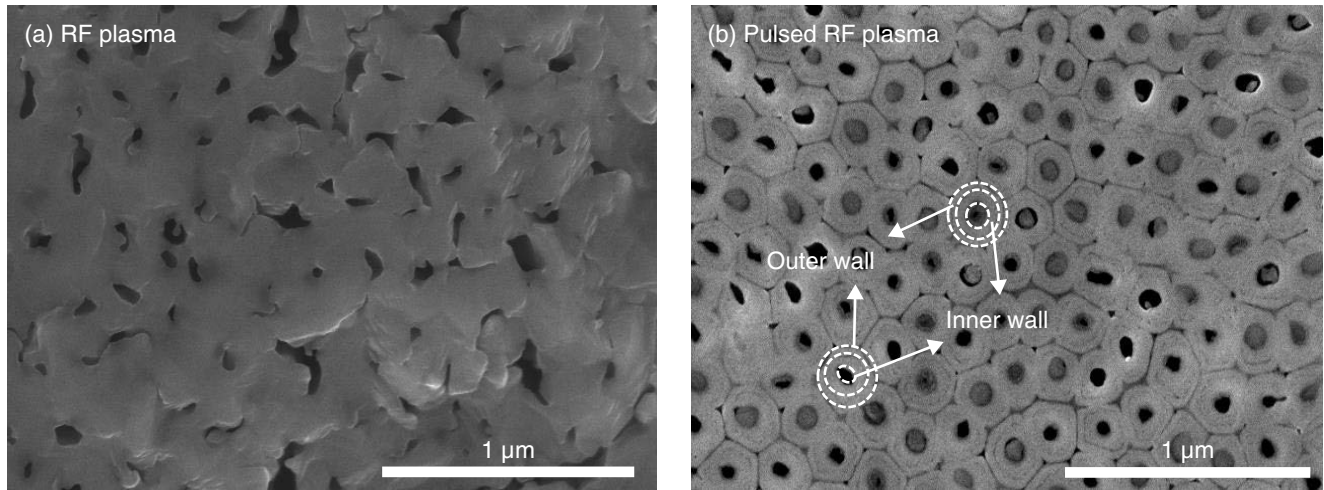


Figure 6 SEM top views of the half-length sputtered TiO₂ nanotubes with (a) standard RF plasma and (b) pulsed RF plasma. (Reproduced with authors' permission from the Mohajernia presentation in the 2018 Surface Fest proceedings.)

rate, the lower will be the number of atoms excited inside the plasma phase. On the other hand by adjusting the duty cycle of the pulse it is possible to keep high instantaneous power and moderated average one.

A perfect illustration has been presented by Mohajernia at the 2018 Surface Fest and is described in a recent paper

published^[9] for the analysis of 1D self-aligned TiO₂ nanotubes of nearly 22 μm length.

These structures are currently investigated for a variety of applications, ranging from electrochemical/photoelectrochemical to biomedical devices.

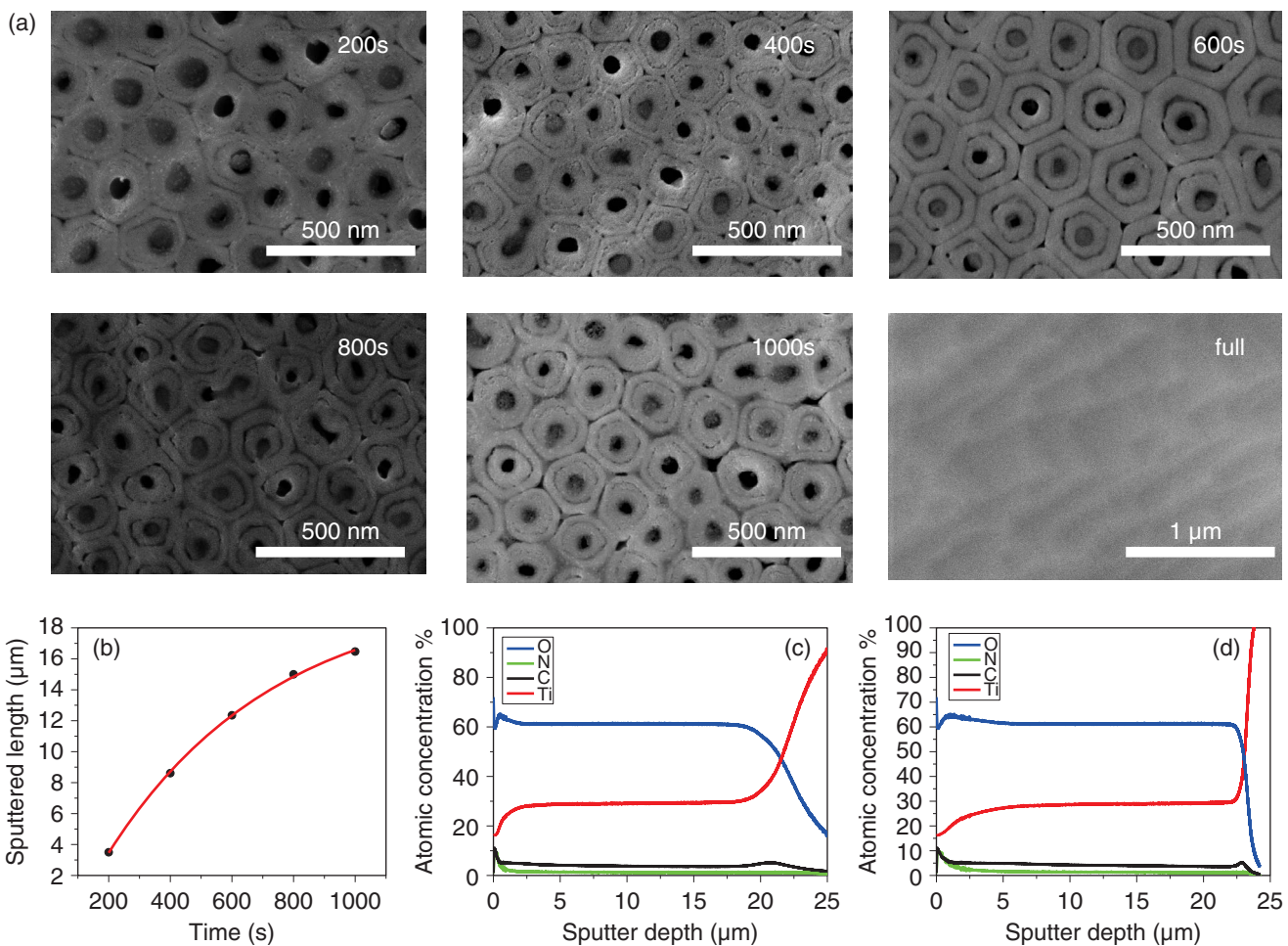


Figure 7 SEM views of the erosion at various depths and full quantitative depth profile (Reproduced with authors' permission from the Mohajernia presentation in the 2018 Surface Fest proceedings.)

The elemental depth profiling using typical ion beam sputtering techniques (such as XPS) is generally limited to the first few hundreds of nanometers and in addition, Mohajernia shows that the depth profiling achieved using Ar⁺ during the XPS analysis leads to a considerable preferential non-homogeneous sputtering which increases in severity for extended sputtering.

On the other hand, with pulsed RF GDOES, the plasma parameters allow to obtain a reliable sputtering of the entire nanotubular structures. Therefore for such samples when compared to the most standard surface technique, pulsed RF GDOES not only offers much faster analysis times, but also a gentler sputtering which allows avoiding artifacts.

Figure 6 presents a SEM view of the bottom of the GD crater and shows the different morphology obtained when using standard RF-GDOES (Figure 6a) and pulsed RF-GDOES (Figure 6b).

Thanks to the pulsed operation, no sputtering damage is induced to the tubular structure and as shown in the SEM imaging not only the individual tubes can be clearly

observed, but also the presence of the inner and outer walls known to vary in thickness with the depth is confirmed and the full depth profiles are obtained as shown Figure 7.

Pulsed operation and DIP

DIP (Differential Interferometry Profiling) is a patented set up recently introduced in GD^[2&10]. It allows to directly measure the erosion rate and the crater depth. The main principle is the measurement of the variation of the distance between the bottom of the GD crater and a reference point at the surface of the sample. A red laser-diode ($\lambda = 635 \pm 5$ nm, P ~ 150 μ W, class 1 and therefore completely eye-safe) is split into two beams of orthogonal polarizations. One of the beams is focused onto the reference zone at the sample surface, the other beam is focused in the centre of the crater.

For non-transparent samples (bulk or layered), the crater depth D is directly linked to the phase and while for transparent samples the measurement of the reflectivity allows to obtain the optical depth by calculating the number of periods of the signal and to get the crater depth knowing the refractive index of the transparent layer.

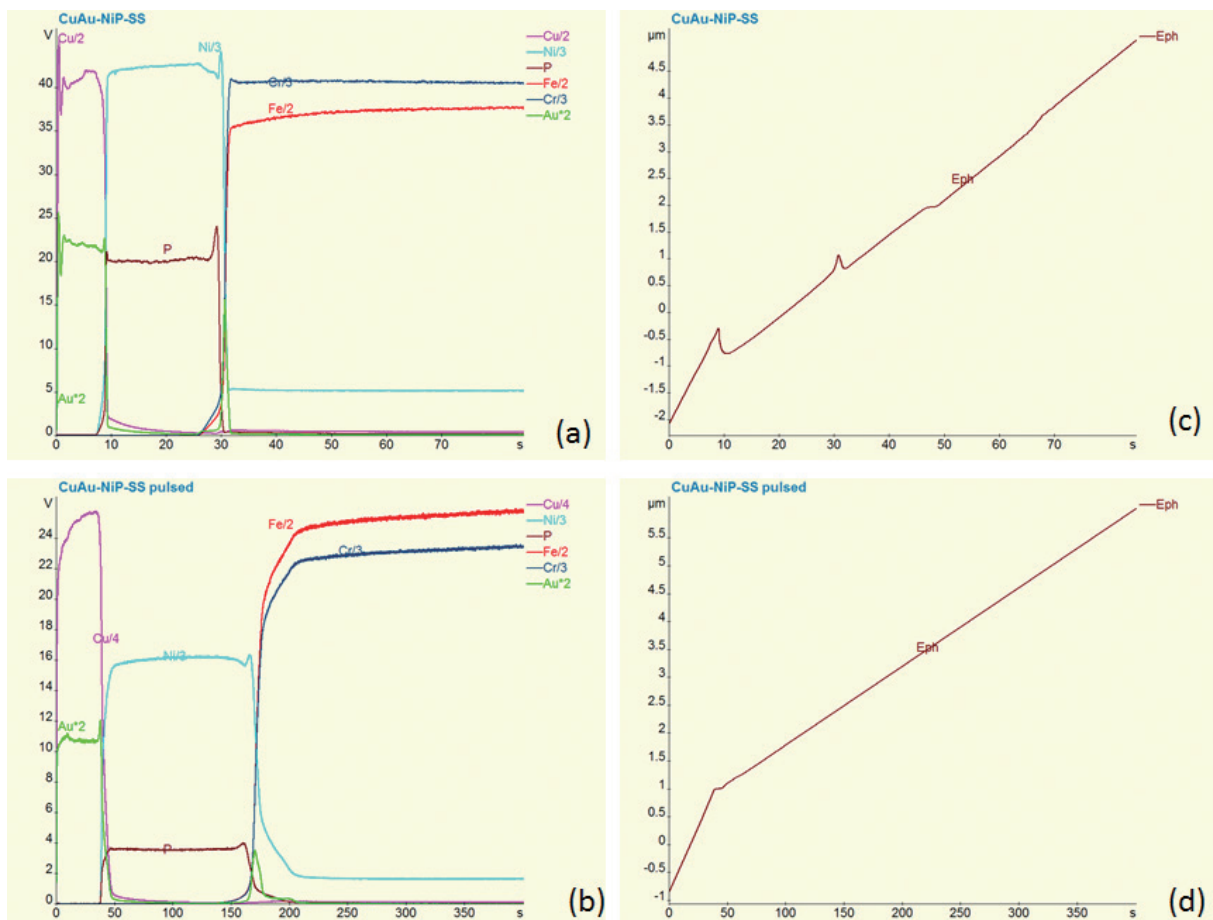


Figure 8 Analysis of an CuAu electroplated sample in (a) standard RF mode and (b) in pulsed RF mode. The depth vs sputtering time curves, obtained with DIP, are also presented.

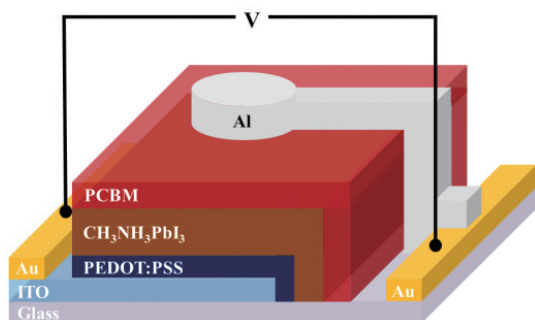


Figure 9 Structure of the Perovskite cell

Currently DIP has been efficiently implemented for both 4 mm and 2 mm diameter anodes.

In all cases, the quality of the interferometric signal (the peak-to-peak amplitude of the interference fringes) is dependent on the quality of the reflecting surfaces. Pulsed operation there can be of crucial interest even for rough industrial materials due to the better smoothing of the transition interfaces obtained by pulsed sputtering. An example is presented in Figure 8.

Pulsed operation and UFS

UFS is a patented mode of operation of the GD source where the Ar plasma gas is replaced by the combination of Ar with O₂ beneficial notably in the case of sputtering of organic and C based materials.^[11]

While Ar is assuring the sputtering, the addition of O makes the plasma reactive - and in some cases the erosion rate is significantly enhanced, leading not only to faster analysis but also to much better signal/noise ratios. However the studied materials being fragile, pulsed operation is mandatory to benefit from the UFS.

An illustration on Perovskite PV materials has been given by Bonnassieux at the 2018 Surface Fest and is presented in the paper of Lee et al.^[12] The structure of the material is complex - ITO glass substrate, covered with hybrid organic/inorganic layers (Figure 9).

For these materials the combination of pulsed operation and UFS has permitted for the first time to experimentally reveal the diffusion under bias voltage of some elements within the Perovskite layer.

Conclusion

The implementation of pulsed RF operation has opened new applications for RF GDOES making it more than ever a very powerful tool for analytical scientists and practitioners who elaborate and control layered materials.

References

- [1] T. Nelis & R. Payling, Practical Guide to Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, RSC, 2003
- [2] S. Gaiaschi, S. Richard, P. Chapon and O. Acher, J. Anal. At. Spectrom., 2017,32, 1798-1804
- [3] P. Belenguer, M. Ganciu, P. Guillot, and T. Nelis, Spectrochimica Acta Part B, 64 (2009) 623-641
- [4] P. Le Coustumer, P. Chapon et al., chap. Thin and Thick films in Applied Handbook of Mass Spectrometry, M. Lee ed, Wiley - 2011.
- [5] HORIBA patent, Pulsed operation with automatching (US2013/200257)
- [6] B. Ber, P. Bábó, P.N. Brunkov, P. Chapon, M.N. Drozdov, R. Duda, D. Kazantsev, V.N. Polkovnikov, P. Yunin, A. Tolstogousov, Thin Solid Films 540 (2013) 96-105
- [7] S. Hofmann, S.Y. Lian, Y.S. Han, Y. Liu, J.Y. Wang, Applied Surface Science 455 (2018) 1045-1056
- [8] K. Shimizu, T. Mitani, New Horizon of Applied Scanning Electron Microscopy (2010)
- [9] S. Mohajernia, A. Mazare, I. Hwang, S. Gaiaschi, P. Chapon, H. Hildebrand, P. Schmuki, Applied Surface Science, 442 (2018) 412-416
- [10] HORIBA patent US2017/0045457
- [11] HORIBA patent; EP2434275
- [12] Heejae Lee, Sofia Gaiaschi, Patrick Chapon, Arthur Marronnier, Heeryung Lee, Jean-Charles Vanel, Denis Tondelier, Jean-Eric Bourée, Yvan Bonnassieux, and Bernard Geffroy. ACS Energy Lett. 2017, 2, 943-949



Sofia GAIASCHI, Ph.D.

Application Engineer
HORIBA Scientific
Elemental Analysis Instruments
HORIBA FRANCE SAS



Patrick CHAPON, Ph.D.

Elemental Analysis, Product Lines Manager
HORIBA Scientific
Elemental Analysis Instruments
HORIBA FRANCE SAS



Akira FUJIMOTO

Analytical Technology Center
HORIBA TECHNO SERVICE Co., Ltd.



Tatsuhito NAKAMURA

Deputy Chief Manager
Scientific/Semiconductor Segment Strategy Office
Global Business Division
Department Manager
Scientific/Semiconductor Sales Management Office
Sales Division
HORIBA, Ltd.

Readout 発行50回を記念して！ 赤外線分析計 技術の散歩道

To Commemorate the 50th Publication of *Readout*
Sampomichi (Trail) of Infrared Gas Analyzer Development

Readout発刊50回を記念するコラムとして、堀場製作所における非分散赤外線（NDIR）吸収法によるガス分析技術の開発初期の歴史を紹介します。初期のNDIR開発、赤外線光学フィルタの内作・ドリフトフリーを実現したクロスフローの技術開発といった過去の先人たちが積み上げてきた貴重な歴史的資産を紐解き若い研究者や技術者に紹介し学ぶ機会を作ることは**Readout**の一つの大切な役割かと考えます。過去、現在、未来を繋ぐ懸け橋として**Readout**がさらに充実した技術誌として世の中に役に立つことを願っています。

To commemorate the 50th publication of HORIBA technical reports **Readout**, the history on the early development of HORIBA gas analyzer with Non-Dispersive Infrared (NDIR) absorption method is introduced in this article. The HORIBA's history such as the early development of NDIR, in-house production of IR optical filters, and fulfilling essential drift-free through the development of cross flow technology, are valuable assets which were accumulated by predecessors. It is one of important roles of **Readout** to expand opportunities for young researchers to study those technologies. I hope that **Readout** will contribute to the world as a bridge connecting past, present and future.

はじめに

堀場製作所は本年1月26日に創立65周年を迎えました。一方で1990年にお客様と堀場製作所の技術を結ぶ架け橋として創刊した技術誌**Readout**は、分析計測技術の新しい開発につながり、科学・工学の研究分野や産業の発展、環境保全などを縁の下で支えてきました。そして、今回発刊50号という節目を迎える事になりました。堀場製作所の原点は役に立つ分析計測技術の開発による社会への貢献です。**Figure 1**に示すように創業者堀場雅夫の卓越した技術戦略であった液体計測としてのpHガラス電極技術、ガス計測としての非分散赤外線（NDIR）技術に加えて固体計測としての放射線検出技術を核としながら、アプリケーション技術との融合でニーズに迅速に応え、今日まで着実にユーザーと共に成長してきました。

その様な中であって、当時、堀場製作所の技術を世の中に広く知って頂くためにもまた技術を継承し発展させてゆくためにも堀場技術誌を編纂することが大切であるという議論が起こり、堀場会長(当時)に相談したところ「大変嬉しい企画だが、継続して発刊するには力不足とちゃうか？」しかし皆が覚悟を決めて「三日坊主に終わらせないのであればやってみ！」とすることになって「**Readout**」のプロジェクトがスタートしました。

堀場会長指摘の通り社内からの原稿がなかなか集まらず初号から発刊は大変難航しました。そもそも**Readout**というこの名称はお客様に堀場製作所の技術を

石田 耕三

Kozo ISHIDA

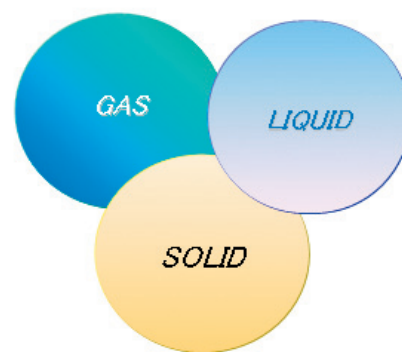


Figure 1 堀場製作所 技術コア

読み取って頂き、お役に立てて頂きたいという思いが込められているものでした。しかし、背に腹は変えられず！ 双方向の技術の懸け橋ということに解釈し直し、外部の研究者からも寄稿して頂くことで技術論文の数、質に厚みを増すことに努力をすることになりました。その結果、堀場製作所の分析計測機器のユーザーであった大学の先生や企業の研究者からも積極的に寄稿を頂きました。Readoutが三日坊主にならずに今日まで継続出来たのは、論文の寄稿を頂いた多くの外部の研究開発に携わっている皆様方のご協力の賜物でした。また、何よりも苦勞して編集に携わってきた国内外のホリバリアンの努力の結晶だったと思います。

加えてReadoutを通して築かれてきた多くの研究者の皆様、ユーザーとの技術交流の積み上げが、その後、創立50周年(2003年)の堀場雅夫賞の創設につながったことは言うまでもありません。今ではこの堀場雅夫賞の受賞者の受賞論文や審査を御願ひした諸先生方にも本誌に寄稿を頂き、まさに双方向の交流の架け橋として、新しい技術のグローバルな発信にも大いに寄与しています。

そして、5年前、創立60周年の企画として開発に携わってきた思いを同じくするホリバリアン有志で技術記念誌として堀場製作所「技術・製品開発 歴史の散歩道」の編纂をしました。過去、堀場製作所の発展に重要な役割を果たしてきたコア技術や製品の開発で技術のノウハウや苦勞話の執筆の成果は1000ページを超える膨大なものになりました。この「技術・製品開発 歴史の散歩道」は公開されていない記念誌として限られた部数が保管されていますが、この中から「赤外線分析計 技術の散歩道」をReadout50回発行記念として紹介させていただきます。

堀場製作所におけるNDIR吸収法によるガス分析技術の導入

堀場製作所が創立して1年経った1954(昭和29)年、堀場社長(当時)は、ガス分析計をpHメータに続く事業の柱にしたいと思ひ立てられました。ところがガス分析計の開発を決心するにあたり、当時主流になりつつあった、Figure 2に示すガスクロマトグラフ方式(GC)にするか、あるいはFigure 3に示す赤外分光法を用いた赤外線吸収法のどちらを採用するかについて、社内で激しい論議がなされました。

当時GCは、いろいろな混合ガスをそれぞれ分離して測れるという点で注目されていましたが、国内で重化学工業が盛んになると共に、化学プラントなどのプロセス制御にはリアルタイムで測定できる分析計でないと反応制御は難しいというお客のニーズが出て

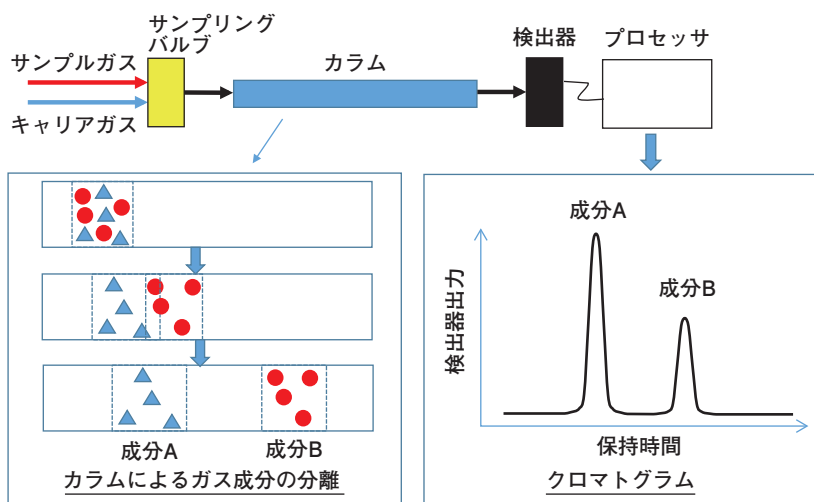


Figure 2 ガスクロマトグラフィーの原理

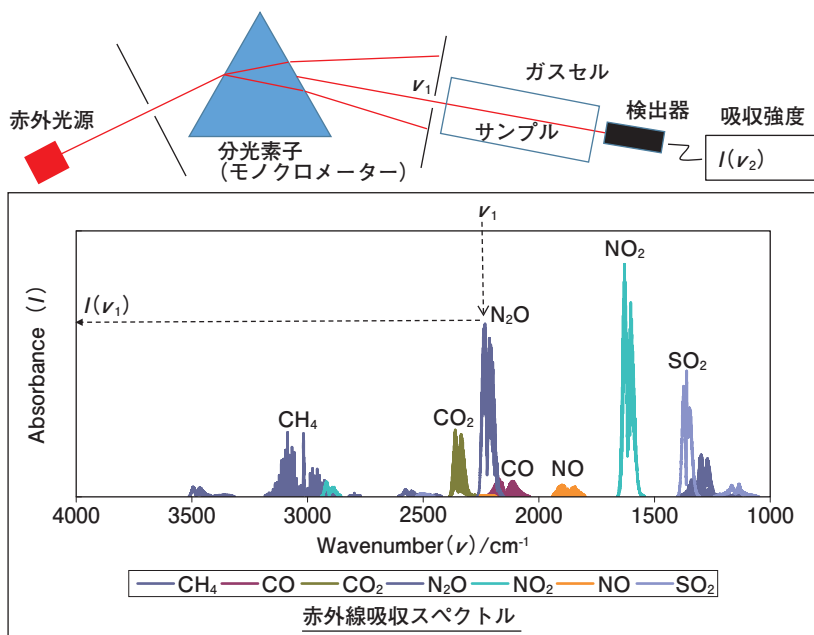


Figure 3 赤外分光法の原理

きました。一方赤外線分光法は分光素子を使用しその素子や検出器を動かす必要があったために、応答速度が遅くそのような要求を満たすことが難しいと考えました。

堀場社長は結論として「NDIRは純粹に物理現象だけに基づいており、GCや赤外分光法に比べ非常にクリアな計測原理で、かつ連続計測可能でロバスト性が高い」ということで、多成分は同時計測できないが、NDIRを次の事業の柱として育てていくことを決断しました。

最近でこそ、半導体赤外検出器やコンピュータの高性能化とあいまって、赤外線分光法といえるフーリエ変換赤外分光法(FTIR)による多成分を同時に高速リアルタイムで測る方法も実現されてきましたが、その時代にNDIRを選択されたのは慧眼だったと感服しています。今や光源自体に選択性を持つ量子型赤外レーザー(QCL: カンタムカスケードレーザー)を使用した赤外線吸収法の実用化が到来し、高感度かつより干渉影響の少ない分析技術を市場に投入できる時代になりました。一方で、改めて古典的なNDIRの性能のすばらしさを再認識する機会にもなっています。今後も新たな技術とのミックスで進化をめざし、これからも世の中に役に立つ技術として継承されることを期待するところです。

NDIRの開発初期の歴史

NDIRの検出原理

NDIRは赤外線吸収特性を有するサンプルガス中の測定対象ガスのサンプルセル内での吸収エネルギー変化を選択的に検出するため、測定対象ガスとアルゴン(Ar)ガスの混合ガスが封入されたニューマティック検出器(Figure 4)を用います。赤外線エネルギーを吸収、検出器内のガスの熱膨張をコンデンサーマイクロフォンにより検出する点で、その原型をゴーレイセル(Figure 5)に見ることが出来ます。1947年、M. J. E. Golayによって発明されたこの検出器は熱型検出器(量子型赤外線センサー)に分類されます。セルに密封された赤外不活性ガス[Xe: キセノン]とそのセル内に設置された赤外線吸収体とセルの圧力変化を取り出す鏡面体からなります。赤外吸収体の熱はガスに伝達して熱膨張し機械的なひずみを鏡面体にあたえることで、そのひずみ量を計測し、最終、赤外線の吸収量を求める方法でNDIRのまさに原点といえます。

初期のNDIRの開発

NDIRは、当初、大志万繼影が中心となって開発されたと聞いています。Figure 6に示す「GA-1」と呼ばれた赤外線ガス分析計1号機は、大阪大学から受注したアセチレン中の青酸ガス分析計で、非常に大きく重たいものでした。ステンレス製のディテクタにガスコックが付いており、ここからガスを詰める方式です。お客様のところへ持っていった頃にはガスが抜けてしまっており、現場でもう一度詰め直すというような大変な代物だった様ですが、しっかりと動いたそうです。この装置は光学的零位法を採用しており、クーム(樽)形状をした遮光板を比較側の光路に差し込んでいって左右セルの光量のバランスを取り、クームの変位量から濃度を求めます。クームの形状は対象ガスの赤外線の吸収特性に合わせて非線形に手加工され出力を線形化しており、今見ても、まさに計測装置の芸術品です。

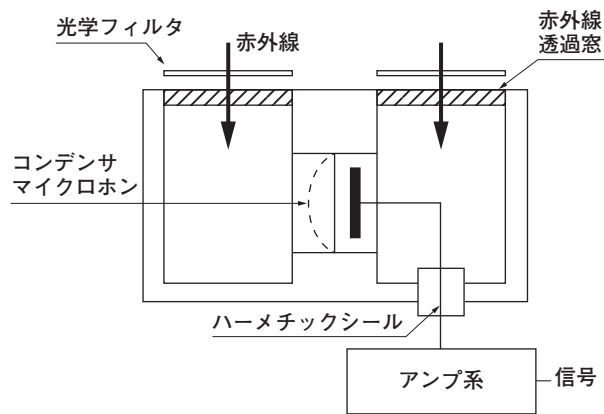
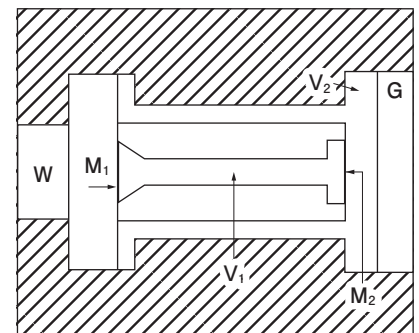


Figure 4 ニューマティック検出器



- W : 透過窓材
- M₁ : 受光膜面
- M₂ : 鏡面膜
- V₁ : Xe を封入した小室
- V₂ : 温度補償用セル
- G : ガラス窓

Figure 5 ゴーレイセル

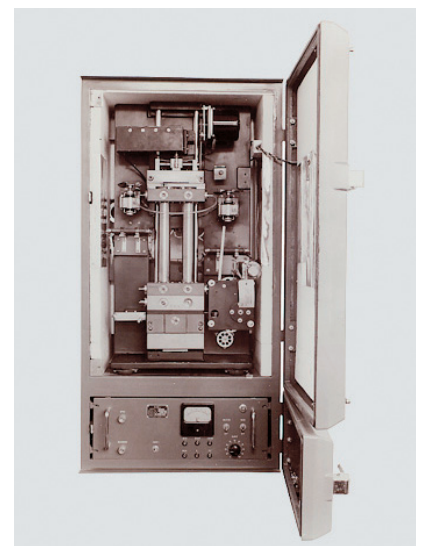


Figure 6 赤外線ガス分析計1号機 GA-1

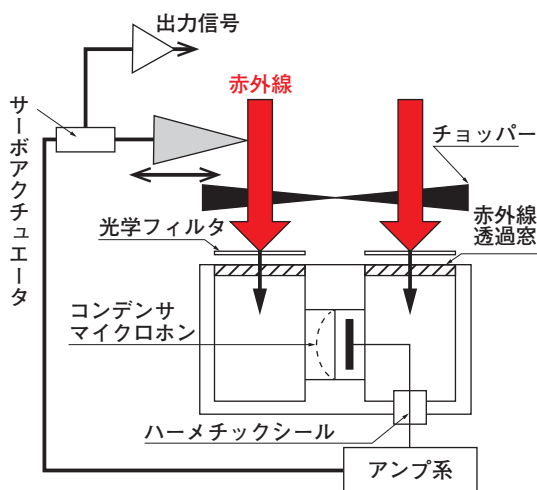


Figure 7 ゼロ位法NDIR

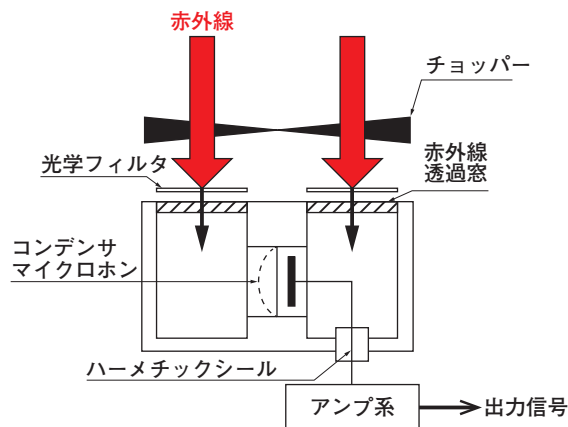


Figure 8 直接変位法



Figure 9 1962 PROCESS NDIR, EIA-1

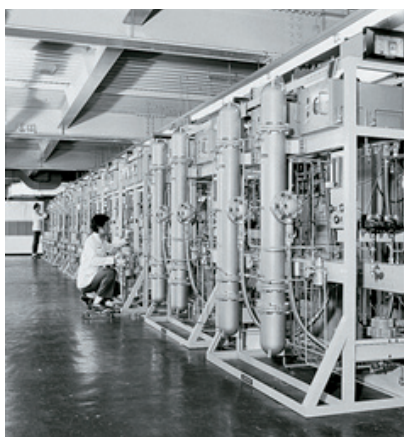


Figure 10 10 ppm CO MEAS. in NH₃ GAS PRODUCTION PROCESS, TIA-1 NDIR (1 m CELL)

GA-1開発以前、1954(昭和29)年頃、堀場社長は分析化学の権威だった山梨大学工学部の武内次夫助教授が、英国Infrared Development社製の赤外線ガス分析計を輸入されたとの情報を得て、この先生を訪問され原理図を入手しました。この製品は、非分散・正フィルタ形、ダブルビーム・メカニカルクームによる光学的零位法を用いたもので、さらには連動円盤チャート自記記録装置も組み込まれたシステムで構成されていたそうです。とりわけ、光学的な零位法の原理が計測の本質と言うことで堀場社長はFigure 7に示す零位法を主張したのに対し、担当者は直接検出器の出力を取り出すFigure 8に示す直接偏位法をやりたいたいと言うことで意見対立もありました。

確かに零位法は比較側の光量を基準としてサンプル側と比較側の赤外線のエネルギーの差をバランスさせ出力をゼロにするため、どうしてもフィードバックに時間がかかる上、機械的な平衡機構が必要でしたので装置が複雑となりコストも問題でした。しかし、当時としてはアナログ的にも直線化は難しい時代で機械的にリニア出力に出来るという利点もありました。すなわち零位法ではゼロはゼロという測定原理の基本に忠実でしたが、デメリットもありました。逆に偏位法は測定スピードでは上ですが、光学的オフセットが存在することでゼロドリフトの不安定要素があり、電気的なリニア処理でも誤差が出るという欠点がありました。

堀場社長(当時)は「零位法でなければダメだ」と言い続けられたのですが、その内、担当者はいろいろ工夫して、ついに直接法でも零位法と同じ精度が出る製品を開発しました。これを見た堀場社長は大変驚き、データを見ると確かに同じ精度が出ている上に、直接偏位法は部品が少なく済むので低コストになるということで、最後にはこの方法を認めたそうです。

そして誕生したのが石油プラントなどの防爆エリアで使われる、Figure 9, 10に示す防爆形NDIR(当時は防爆規格相当)でした。この後、70年に入って防爆製品がさらに改良されることとなります。「反対」と言われても、「何くそ」という気持ちでナンバーワン、オンリーワンになるために、互いに切磋琢磨することが堀場製作所の開発精神のDNAとして今も引き継がれています。

環境計測市場の拡大とニーズへの対応

私が入社した1970年代の堀場製作所においてはまさにNDIR開花の時代で、

NDIRの技術をpHの次の柱にする決断により、多くの応用製品を生み出し、ガス計測分野の事業が急速に進展し始めました。同時にNDIR固有の技術も進化を早めることになりました。

ガスフィルタから固体干渉膜フィルタへ

1970年頃は、NDIRではサンプルガス中の測定対象ガスの選択性を改善する手段として検出器に詰めるガスの分圧の最適化と主要な妨害(干渉)成分ガスを封入したガスセル(ガスフィルタ)を光路に設置して干渉影響の低減を図っていました。

1970年、大阪万博を境に公害防止とくに大気汚染の元凶である発電所や産業用ボイラーなど化石燃料を主体とした固定排出源や脱硫後の二酸化硫黄(SO₂)濃度モニタリングや、移動排出源である車(エンジン)からの排ガス、主に一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)分析計の需要が急速に拡大しました。一方、自動排ガス対策では酸化触媒などの開発によってこれらの有害排出ガス濃度の低減が急速に進む中、計測法として期待されていたNDIRの性能向上、特に高感度化(低濃度計測)が強く求められるようになって来ました。たとえば、自動車排ガス規制が施行された当初、COの排出量は大変濃度が高く60 g/kmも排出していましたが、急速にその排出濃度が下がり0.05 g/km以下のレベルを計測する必要が出てきました。つまり分析計の感度に換算すると、2-3桁以上高いものにしなければならないことを意味します。煙道では脱硫装置の設置によってSO₂は5000 ppm以上の濃度で排出されていたものが一気に2桁以上低濃度になりました。それは単に感度だけでなく干渉影響の低減、たとえば煙道分析用のSO₂計では水分やHCによる干渉影響低減、とりわけ、自動車排ガス分析用のCO計では二酸化炭素(CO₂)の干渉影響を10000分の1(Discrimination Ratio)まで下げることが求められました。

キーコンポーネント、光学フィルタの内作

堀場製作所では、NDIRの開発に着手して間もない1962(昭和37)年から、通産省の補助金を受けて「高性能赤外線バンドパスフィルタの研究」をスタートさせていましたが、なかなか良いものができませんでした。1970代には既に品質もそれなりのアメリカ製赤外線光学フィルタが市販されていましたが、非常に高価

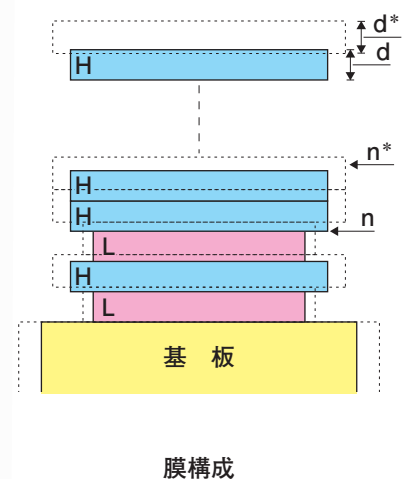
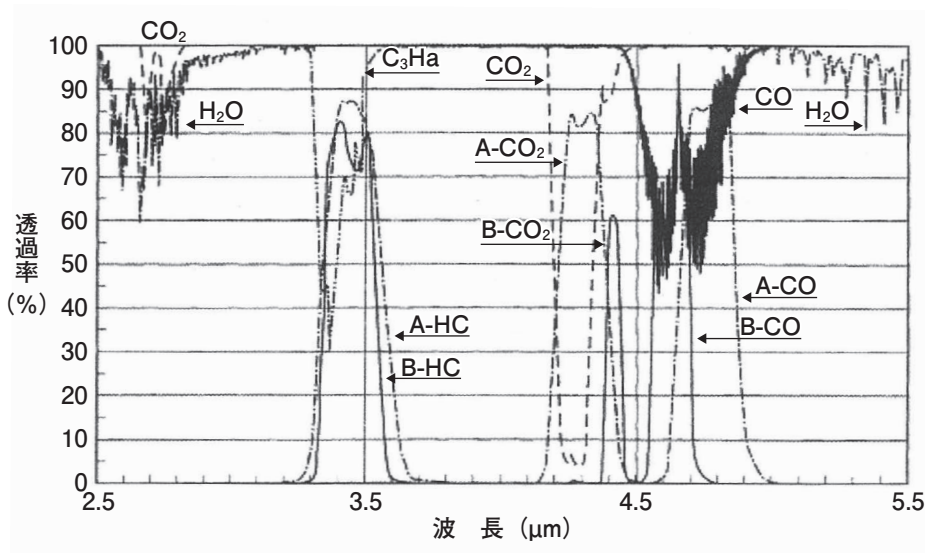


Figure 11 多層膜赤外線バンドパスフィルタ

で、さりとて同じようなものを作るには高額な設備を導入しなければなりませんでした。

当時、公害、環境対策のための重要な計測技術の一つとして「NDIRの技術の高度化」を命題に国の補助金を申請し、1億円もする高価な真空蒸着装置を購入することが出来ました。1974年頃になってその装置を活用してテルル(Te)-臭化タリウム(TlBr)などの比較的軟質な材料を使って何とかFigure 11に示すような堀場製光学フィルタが出来るようになりました。

実機に取り付けてみたのですが、少し時間が経つと、フッと息をかけるとパラパラと膜が剥がれてしまうという「吹けば飛ぶような干渉膜」で、フィルタの向こうが透けて見えたこともありましたが、今ではグローバルNo1の赤外線フィルタとしてガス計測にかかせないキーコンポーネントになっています。

このように、1970年代はディテクタやフィルタなどキーコンポーネントの社内生産体制を整えた時期でもありました。これだけの投資ができたのは、1969年の使用過程車CO排ガス規制や1974年の使用過程車のCO/HC排ガス規制に伴う小型MEXAの大ヒットという追風もありましたが、それ以上に、このような千載一遇のチャンスを積極的にとらえ、自分の夢を語り仲間とともに実現してゆくという堀場製作所ならではのチャレンジ精神があったからです。そして時代のニーズに応えるためにさらに斬新な分析装置やシステムを生むための開発環境と、適度なプレッシャーを受ける活性化組織がありました。この前向きな企業風土は、ぜひ今後の世代にも伝えて、発展させていきたいものです。

クロスフローで本質的なドリフトフリーを実現

(1000 mmが30 mmへ：濃度は100 ppmから10 ppm：300倍の感度)

自動車排ガス用のCO計、HC計が一巡した1978(昭和53)年頃からは、煙道中のSO₂計や窒素酸化物(NO_x)計など新たな市場が開けてきました。この市場は、感度や干渉影響もさることながら、特に長期安定性が重要で、NDIRのドリフトが大きくクロズアップされました。

堀場製作所のNDIRは2光路比較吸収差量法の原理を用い、光学的には比較側と試料側の赤外線エネルギーのバランスをとって検出器の出力の平行を保っています。その上で試料セル内の測定ガス濃度に比例した吸収赤外線エネルギーの変化を検出器で検出します。光学フィルタを透過しさらに選択的にサンプルと同じガスがある分圧で封入されている検出器で受け取るエネルギーはそれでも数mW程度になります。一方フルスケール(FS)で100 ppmのCOのガス吸収のエネルギーは数μWと極微量で、さらにその100分の1のエネルギー変化が左右に生じればFS1%のゼロ点のドリフトを生じる事になります。

高感度計では光学系の不安定要素、たとえば光源の光量変化や検出器の不安定性、フィルタの物理的変化などに加え、外乱特に温度などの影響でどうしても指示値、主にゼロドリフトが避けられませんでした。当時は、煙道分析用や大気のCO計等ではドリフトの長期安定性が強く求められていました。なんとかドリフトを克服できないかということで1975年頃に発案したのがクロスフローという技術です。クロスフローは、従来のNDIRのように光断続して変調する方法ではなく、サンプルガスの吸収を使って変調を行う方式です。つまりゼロガス(比較ガス)とサンプルガスをセルに交互に入れることで、吸収ガスが存在するとその時だけ変調信号が出力されることになります。

同じ概念として圧力変調法というものがあります。セル内の圧力を上げることで、分子密度が大きくなって赤外吸収の変化を起こします。それを周期的に行って変調を行います。それが実用化には至りませんでした。

Figure 12に示すようにクロスフローでは従来の光変調方式においては光学的に比較とサンプル側のエネルギー平衡を取って検出器のゼロベースとしていたことから生じる、両エネルギーバランスの不安定性を原理的に取り除くことが出来、ドリフトフリーな光学系を実現できます(ゼロ位法と直接偏位法の融合が実現)。この手法は、いわば「コロンブスの卵」的発想ですが、非常に優れた技術として国内はもとより欧米、さらにはアジア地域でも高く評価されました。

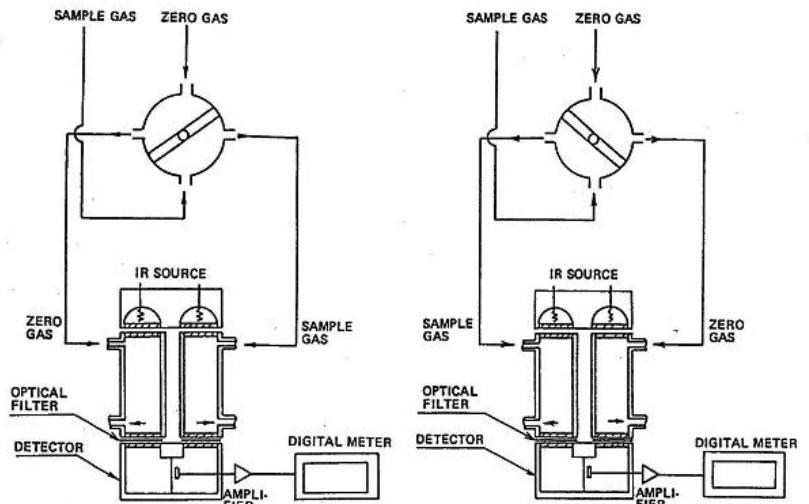


Figure 12 クロスフロー-NDIR

NDIRではゼロドリフトだけでなくスパン(出力感度)のドリフトも当然存在しますが、測定対象ガスの赤外線吸収エネルギーのみを検出することで、スパンは原理上長期的に安定です。温度変化によるガスの吸収特性の変化による(これは補正可能)スパンドリフトや検出器のガスリークなどによる不確定な突発現象による感度ドリフトも全く無いわけではありませんが、ゼロドリフトに比較し経験的にもスパンドリフトは起こりにくく問題はありませんでした。このクロスフローの技術では、ゼロドリフトを克服出来たことで、その他にもいくつかの優れた効果をもたらしました。それまでは、特に高感度計では光学調整が難しく主検出器と補償検出器のそれぞれの光学バランスを取るの職人技でしたが、クロスフローではその光学調整が全く不要になりました。功罪合い半ばで最近ではこの光学調整の意味や実際にその調整が出来る技術者が稀になってしまったことです。

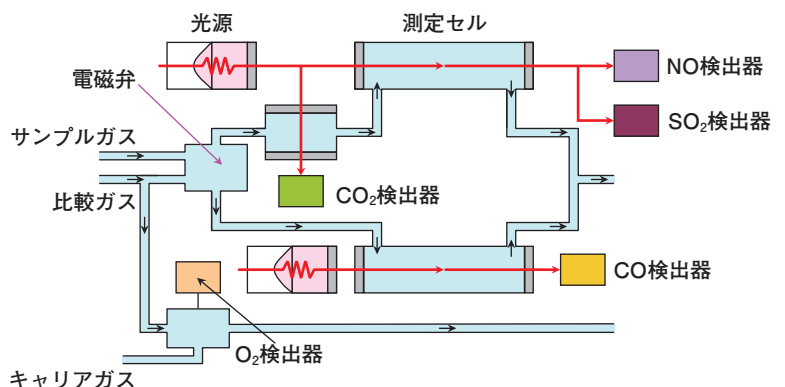
Figure 13に示すPG-300可搬型多成分同時計測装置の煙道ガス分析計への応用、また、磁気式O₂計への展開とクロスフローの基本コンセプトはいまだに健在でガス分析計測事業の中核を支えています。

おわりに

今回、Readout発刊50回を記念するコラムとして「赤外線分析計 技術の散歩道



Figure 13 ポータブルガス分析計, PG-300



(開発の歴史)」の一部を貴重な紙面を割いて掲載して頂くことになりました。本来ならば技術誌は新しい発明など先端の研究開発の成果や技術提案を編纂することが使命ではありますが、その様な新しい技術開発や新たなアイデアは先人たちが積み上げてきた貴重な遺産があつてこそだと思います。今後、時折々に液体、ガス、固体のそれぞれの分析計測の発展の歴史や苦労話などをReadoutで紹介することに紙面を割き、若い研究技術者の成長の糧にして頂ければ幸いです。



石田 耕三

Kozo ISHIDA, Dr. Eng.

フェロー 株式会社 堀場製作所 工学博士

Fellow

HORIBA, Ltd.

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.
2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku,
Kyoto 601-8510 Japan
Phone : (81)75-313-8121 Fax : (81)75-321-8312
Biwako Factory
1-15-1, Noka, Otsu, Shiga 520-0102 Japan
Phone : (81)77-548-6130 Fax : (81)77-548-6193

HORIBA Advanced Techno Co., Ltd.
31, Miyanonishi Kisshoin, Minami-ku,
Kyoto 601-8306 Japan
Phone : (81)75-321-7184 Fax : (81)75-321-7291
HORIBA STEC, Co., Ltd.
11-5, Hokodate-cho, Kamitoba, Minami-ku,
Kyoto 601-8116 Japan
Phone : (81)75-693-2300 Fax : (81)75-693-2350

Aso Factory
Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko,
Nishihara-mura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401
Japan
Phone : (81)96-279-2921 Fax : (81)96-279-3364
Fukuchiyama Technology Center
11-1 Miwa-cho Miwa, Fukuchiyama, Kyoto, 620-
1445 Japan
Phone : (81)773-59-2070 Fax : (81)773-59-2074

HORIBA TECHNO SERVICE Co., Ltd.
2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku,
Kyoto 601-8305 Japan
Phone : (81)75-313-8125 Fax : (81)75-321-5647

BRAZIL

HORIBA Brasil Holding, Eireli
HORIBA Instruments Brasil, Ltda.
Rua Presbítero Plínio Alves de Souza, 645,
Loteamento Multívias, Jardim Ermida II - Jundiá São
Paulo - CEP 13.212-181 Brazil
Phone : (55)11-2923-5400 Fax : (55)11-2923-5490
MIRA do Brasil Serviços de Engenharia Ltda.
Parque Tecnológico São José dos Campos, Centro
Empresarial II-Sala 2104, Avenida Doutor Altino
Bondensan, No. 500-Distrito de Eugênio de Melo,
CEP: 12247-016-São José dos Campos/SP
Phone : (55)11-96990-6475

TCA/HORIBA Sistemas de Testes Automotivos Ltda.
Rua Goiás 191 Vila Oriental, Diadema, Sao Paulo,
CEP : 09941-690 Brazil
Phone : (55)11-4224-0200 Fax : (55)11-4227-3133

CANADA

HORIBA Canada, Inc.
Unit102, 5555 North Service Road Burlington,
Ontario, L7L 5H7 Canada
Phone : (1)905-335-0234 Fax : (1)905-331-2362
London OÖce
347 Consortium Court, London, Ontario, N6E 2S8
Canada
Phone : (1)519-668-6920 Fax : (1)519-668-8437

U.S.A.

HORIBA United States Holding, LLC
HORIBA Americas Holding Incorporated
HORIBA Instruments Incorporated
9755 Research Drive, Irvine, CA 92618, U.S.A.
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924
Albany Field OÖce
Suite 104, 58 Clifton Country Road, Clifton Park, NY
12065, U.S.A.
Phone : (1)-518-331-1371
AnnArbor OÖce
5900 Hines Drive, Ann Arbor, MI 48108, U.S.A.
Phone : (1)734-213-6555 Fax : (1)734-213-6525
Austin OÖce
9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, TX 78754,
U.S.A.
Phone : (1)512-836-9560 Fax : (1)512-836-8054
Chicago, IL Field OÖce
554 Anderson Drive, Unit A Romeoville, IL 60446,
U.S.A.
Phone : (1)815-372-9076
El Monte Field OÖce
9420 Telstar Ave, Suite 103 El Monte, CA 91731,
U.S.A.
Phone : (1)626-542-3005
Houston OÖce
5390 Bay Oaks Drive, Pasadena, TX 77505, U.S.A.
Phone : (1)281-482-4334 Fax : (1)281-674-6058
Novato Field OÖce
1359 Bel Marin Keys Blvd, #20, Novato, CA 94949,
U.S.A.
Phone : NA Fax : NA

HORIBA New Jersey Optical Spectroscopy Center
20 Knightsbridge Rd, Piscataway, NJ 08854, U.S.A.
Phone : (1)732-494-8660 Fax : (1)732-549-5125

Portland OÖce
10110 South West Nimbus Avenue, Suite B-11,
Portland, OR 97223, U.S.A.
Phone : (1)503-624-9767 Fax : (1)503-968-3236
HORIBA Reno Technology Center
3740 Barron way Reno, Nevada 89511, U.S.A.
Phone : (1)775-358-2332 Fax : (1)775-358-0434
Sunnyvale OÖce
430 Indio Way, Sunnyvale, CA 94085, U.S.A.
Phone : (1)408-730-4772 Fax : (1)408-730-8975
Tampa Field OÖce
400 North Ashley Drive, Suite 2600, Tampa, FL
33602, U.S.A.
Troy OÖce
2890 John R Road, Troy, MI 48083, U.S.A.
Phone : (1)248-689-9000 Fax : (1)248-689-8578
Atlanta Field OÖce
5871 Glenridge Drive, Suite 475, Atlanta, GA,
U.S.A.
Beltsville Field OÖce
6800 Virginia Manor Rd., Beltsville, MD 20705,
U.S.A.

MIRA North America Inc.
1400 North Woodward Avenue, Suites 250, Bloomfield
Hills, MI 48304, U.S.A.

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH
Kaplanstrass 5, A-3430 Tulln, Austria
Phone : (43)2272-65225 Fax : (43)2272-65225-45

BELGIUM

HORIBA Europe GmbH
Antwerp Branch
Duwijkstraat 17, 2500 Lier, Belgium
Phone : (32)3-281-57-92 Fax : (32)3-230-06-95

CZECH REPUBLIC

HORIBA Czech
Prague OÖce
Prumyslova 1306/7, CZ-10200, Praha 10, Czech
Republic
Phone : (420)246-039-265
Olomouc Factory
Zeleznici 512/7, 772 00 Olomouc, Czech Republic
Phone : (420)588-118-365 Fax : (420)585-310-725

FRANCE

HORIBA Europe Holding SASU
Avenue de la Vauve - Passage Jobin Yvon - CS 45002
- 91120 Palaiseau, France
HORIBA FRANCE SAS
16-18, rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex,
France
Phone : (33)1-69-74-72-00 Fax : (33)1-69-09-07-21
Les Ulis OÖce
12. Av des Tropiques Hightec Sud, F-91955 Les
Ulis, France
Phone : (33)1-69-29-96-23 Fax : (33)1-69-29-95-77
HORIBA Europe Research Center
Avenue de la Vauve - Passage Jobin Yvon CS
45002 - 91120 Palaiseau, France
Phone : (33)1-69-74-72-00 Fax : (33)1-69-31-32-20
Villeneuve d'Ascq OÖce
231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France
Phone : (33)3-20-59-18-00 Fax : (33)3-20-59-18-08

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

GERMANY

HORIBA Europe GmbH / Oberursel OÖce
Hans Mess Strasse 6, D-61440 Oberursel, Germany
Phone : (49)6172-1396-0 Fax : (49)6172-1373-85
Darmstadt OÖce
Landwehr Strasse 55, D-64293, Darmstadt,
Germany
Phone : (49)6151-5000-0 Fax : (49)6151-5000-3865
Dresden OÖce
Hugo-Junkers-Ring 1, 01109 Dresden, Germany
Phone : (49) 351-8896807 Fax : (49)-351-8896808
Hanover OÖce
Bayern Strasse 29, D-30855 Langenhagen,
Germany
Phone : (49)511-7410-95 Fax : (49)511-7410-53
Korschenbroich OÖce
Friedrich Ebert Strasse 9-11, D-41352 Korschenbroich,
Germany
Phone : (49)2161-47537-0
Leichlingen OÖce
Julius Kronenberg Strasse 9, D-42799 Leichlingen,
Germany
Phone : (49)2175-8978-0 Fax : (49)2175-897850
Munich OÖce
Schleißheimer strasse 253, D-80809 Munich, Germany
Phone : (49)89-2444-779-0 Fax : (49)89-2444-779-10

Potsdam OÖce
Dennis Gabor Strasse 2, D-14469 Potsdam, Germany
Phone : (49)3316-4900-70 Fax : (49)3316-4900-74
Stuttgart OÖce (Boeblingen)
Hans Klemm Strasse 56, D-71034 Boeblingen,
Germany
Phone : (49)7031-677-9440 Fax : (49)7031-677-9450
Stuttgart OÖce (Neuhausen)
Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany
Phone : (49)7158-933-800 Fax : (49)7158-933-899
Wolfsburg OÖce
Klauskamp, Heinenkap II 38444 Wolfsburg, Germany
Phone : (49)5361-38653-16 Fax : (49)5361-38653-24

HORIBA Jobin Yvon GmbH
Neuhof strasse 9, D_64625, Bensheim, Germany
Phone : (49)89-62-51-84-750 Fax : (49)89-62-51-84-7520

ITALY

HORIBA ITALIA Srl
Via Luca Gaurico 209, 00143 Roma, Italy
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34
Milano OÖce
Via Cesare Pavese, 19 20090 Opera Milano, Italy
Phone : (39)2-57-60-30-50 Fax : (39)2-57-30-08-76
Torino OÖce
Via Feroggio, 30, 10151, Torino, Italy
Phone : (39)11-904-0601 Fax : (39)11-900-0448

HORIBA ABX SAS
Italy Branch
Viale Luca Gaurico 209/211, 00143 Roma, Italy
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34

MAURITIUS

MIRA Engineering Service Mauritius Ltd.
9th Floor, Orange Tower, Cybercity, Ebene, Mauritius

NETHERLANDS

HORIBA Europe GmbH
Netherlands Branch
Science Park Eindhoven, 5080 (Industrial park
"Ekkersrijt") 5692 EA Son Netherlands
Phone : (31)40-2900240 Fax : (31)40-2900624

POLAND

HORIBA ABX Sp. z o. o.
ul. Putawska 182 02-670 Warszawa, Poland
Phone : (48)22-673-2022 Fax : (48)22-673-2026

PORTUGAL

HORIBA ABX SAS
Portugal Branch
Alfrapark Estrada de Alfragide 67, Edifício
F - Piso 0 Sul, 2610-008 Amadora, Portugal
Phone : (35)12-14-72-17-70 Fax : (35)12-14-72-17-89

ROMANIA

HORIBA (Austria) GmbH
Romania Branch
B-dul.Republicii, nr. 164, Etaj Parter, Birourile nr. 3
si 4, Pitesti, 110177, Judetul Arges, Romania
Phone : (40)348-807117 Fax : (40)348-807118

RUSSIA

HORIBA OOO
Altulevskoe shosse, 13, building 5, 127106, Moscow,
Russia
Phone : (7)495-221-87-71 Fax : (7)495-221-87-68
Zelenograd OÖce
Office 106, 2nd West st., 1, build 1, 124460,
Zelenograd city, Moscow, Russia
Phone : (7)499-995-09-54

SPAIN

HORIBA MIRA SPAIN, S.L.
Calle Olcios, nave 22, 04620 Vera (Almería), Spain
Phone : (34)-950-39-11-53

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

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH
Sweden Branch (Gotehnburg)
Grimboasen 10 A, S-417 49 Gothenburg, Sweden
Phone : (46)10-161 1500 Fax : (46)10-161 1503
Sweden Branch (Sodertalje)
Sydhamsvagen 55-57, SE- 15138 Sodertalje, Sweden
Phone : (46)8-550-80701 Fax : (46)8-550-80567

TURKEY

HORIBA Europe GmbH
Istanbul OÖce
Küçükbakkalköy Mah. Kayışdağı Cad., Flora
Residence No:3/2504, 34750
Ataşehir/Istanbul, Turkey
Phone : (90)216-572-1166 Fax : (90)216-572-1167

HORIBA World-Wide Network

U.K.

HORIBA UK Limited

HORIBA UK Finance Limited

Kyoto Close, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL, United Kingdom
Phone : 44(0)1604 542500 Fax : 44(0)1604 542699

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

133 Finnieston Street, Glasgow G3 8HB, United Kingdom
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, United Kingdom
Phone : (44)1905-359359 Fax : (44)1905-359332

HORIBA MIRA Limited

HORIBA MIRA Certification Limited

MIRA 2014 Limited

MIRA Int'l Limited

MIRA Land Limited

MIRA Technology Park Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU, United Kingdom
Phone : (44)24-7635-5000

HORIBA MIRA Limited

Quatro Park

Unit 1, Quatro Park, Paycocke Road, Basildon, Essex, SS14 3GH, United Kingdom
Phone : (44) 1268-290100

CHINA

HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., Ltd.

No.200, Taitao Road, Anting Town, Jiading District, Shanghai, 201814, China
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, China
Phone : (86)21-6289-6060 Fax : (86)21-6289-5553

Beijing Branch

12F, Metropolis Tower, No. 2, Haidian Dong 3 street Beijing 100080, China
Phone : (86)10-8567-9966 Fax : (86)10-8567-9066

Guangzhou Branch

Room 1611/1612, Goldlion Digital Network Center, 138 Tiyu Road East, Guangzhou 510620, China
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, China
Phone : (86)21-5131-7150 Fax : (86)21-5131-7660

Shanghai Technical Center

No.200, Taitao Road, Anting Town, Jiading District, Shanghai, 201814, China
Phone : (86)-21-6289-6060 Fax : (86)-21-6289-5553

Beijing HORIBA METRON Instruments Co., Ltd.

Chaoyang District, Bei Yuan Road 40, Beijing, 100012, China
Phone : (86)10-8492-9402 Fax : (86)10-8492-7216

MIRA China Ltd.

Block B, Suite 501, Hongqiao Sunnyworld No. 1226 South Shenbin Road Shanghai, 201106, China
Phone : (86)21-6220-6377 Fax : (86)21-6220-6379

INDIA

HORIBA India Private Ltd.

246, Okhla Industrial Estate, Phase 3, New Delhi, 110020, India
Phone : (91)11-4646-5000 Fax : (91)11-4646-5020

Bangalore OÖce

No.55,12th Main, Behind BDA Complex, 6th sector, HSR Layout, Bangalore South, Bangalore-560102, India
Phone: (91) 80-4127-3637

Chennai oÖce

The ground floor New No. 41, Old No. 15/3, Velachery Road, Little Mount, Saidapet, Chennai - 600015, India
Phone : +(91)-44-42077899

Haridwar Factory

Plot No. 26, Sector-7, IIE, SIDCUL, Haridwar, Uttarakhand - 249403, India
Phone : (91)-1334-239139

Technical Center

D-225, Chakan MIDC Phase-II, Bhamboli Village, Pune-410501, India
Phone : (91)-02135-676000

Godown

Plot No. B-57, Wagle Industrial Estate, Off Road No.31, Thane, Tal : THN1 (THANE-ZONE1 Pin : 400604)

INDONESIA

PT HORIBA Indonesia

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

KOREA

HORIBA KOREA Ltd.

202-525, 94-Gil, Iljik-Ro, Manan-Gu, Anyang-Si, Gyeonggi-Do, 13901, Korea
Phone : (82)-31-296-7911 Fax : (82)-31-296-7913

Ulsan OÖce

613, Doosan We've the Zenith, 1877, Sinjeong-Dong, Nam-Gu, Ulsan-Si, 44679, Korea
Phone : (82)52-275-0122 Fax : (82)52-276-0136

HORIBA STEC KOREA, Ltd.

98, Digital valley-ro Suji-gu, Yongin-si Gyeonggi-do 16878, Korea
Phone : (82)-31-8025-6500 Fax : (82)-31-8025-6599

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) Pte. Ltd.

3 Changi Business Park Vista #01-01 Akzonobel House, Singapore, 486051
Phone : (65)6-745-8300 Fax : (65)6-745-8155

West OÖce

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

TAIWAN

HORIBA Taiwan, Inc.

8F.-8, No.38, Taiyuan St. Zhubei City, Hsinchu County 30265, Taiwan (R.O.C.)
Phone : (886)-3-5600606 Fax : (886)-3-5600550

Tainan OÖce

1 Floor, No.117, Chenggong Road, Shanhua, Township Tainan country 741, Taiwan (R.O.C.)
Phone : (886)6-583-4592 Fax : (886)6-583-2409

THAILAND

HORIBA Holding (Thailand) Limited

393 395 397 399 401 403 Lad Ya Road, SomdetChaophraya, Klongsan District, Bangkok 10600, Thailand
Phone : (66)(0) 2 861 5995 Fax : (66)(0) 2 861 5200

HORIBA (Thailand) Ltd.

393 395 397 399 401 403 Lad Ya Road, SomdetChaophraya, Klongsan District, Bangkok 10600, Thailand
Phone : (66)(0) 2 861 5995 ext.123 Fax : (66)(0) 2 861 5200

East oÖce

850/7 Soi Lat Krabang 30/5, Lat Krabang Road, Lat Krabang, Bangkok 10520
Phone : (66)(0) 2 734 4434 Fax : (66)(0) 2 734 4438

VIETNAM

HORIBA Vietnam Company Ltd.

Unit 6, 10 Floor, CMC Tower, Duy Tan Street, Dich Vong Hau Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
Phone : (84)-24-3795-8552 Fax : (84)-24-3795-8553

Readout HORIBA Technical Reports September 2018 No.50

発行日 2018年9月28日
発行人 青山 剛士
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 青山 剛士
副委員長 野村 聡
編集委員 井ノ上 哲志, 小林 剛士, 中村 新哉
藤原 雅彦, 織田 香織
編集局 中田 靖, 坂本 淳一, 濱上 郁子

お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 開発本部 開発企画センター
Tel:075-313-8121 (代)

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：環境保護印刷推進協議会
<http://www.e3pa.com>