

企業と共に歩む技術支援の拠点をめざします。

テクノネットワーク

No.118

2017/春号



ISSN 0914-2800 2017/02 Vol.118

発行

滋賀県工業技術総合センター

<http://www.shiga-irc.go.jp/>

目次

コッシリーズ	2
成分分離で課題解決 ガスクロマトグラフ質量分析装置	
センターニュース	4
研究成果報告会	
機器紹介	7
新規導入機器の紹介 三次元測定機 / イオンコーティング装置 / ハイズメータ ガラスビード作製装置 / 熱分析装置 波長分散型蛍光X線分析装置	



最近のセンターの活動紹介

所長 月瀬寛二

あけましておめでとうございます。本年も当センターをよろしくご依頼申し上げます。

さて、本県は全国屈指の「ものづくり県」として発展してきましたが、少子高齢化やグローバル化の進展など構造的な変化が進み、時代の大きな転換期を迎えています。このような時代の変化に的確に対応し、将来にわたって力強く持続的な発展を遂げていくために、経験や技術、ノウハウを活かしながら、産業振興を図っていく必要があります。県では、今後の基本的な方向を示す「産業振興ビジョン」を策定し、「変革と創造」に挑戦し、これからの時代を切り拓く、本県経済の“成長エンジン”となる産業の創出・振興を目指しています。

センターとしても、本県経済の“成長エンジン”となるような産業の創出・振興に向けて、企業の皆様の期待に応えられるよう、引き続き取り組んでまいります。

昨年3月に、「近江の地酒でもてなし、その普及を促進する条例」が制定されました。本年度の補正予算で「近江の地酒」醸造技術強化推進事業が議決され、国の交付金も活用し、日本酒の試験醸造施設を整備し

ます。この施設による試験醸造により、近江の酒米などを活用した特徴的で消費者に一層親しまれる「近江の地酒」が生み出されることが期待されております。

また、本年度から「海外展開技術支援事業」を実施しています。企業の皆様が海外へ製品を輸出する際に、それぞれの地域での規格の審査、認証などへの対応は大きな負担となっていると思います。

本事業では、製品を海外へ輸出する際に必要な規格への対応や適合性評価試験など、様々な課題に対応する支援を実施しています。また、信楽の陶器業界には、「坪庭」などの海外に向けた製品開発、海外市場の基本情報の把握などにより海外事業展開を支援しています。

最近の取組の一部を紹介させていただきましたが、技術相談や機器開放業務を核として、共同研究、技術人材育成講習会、産学官連携研究会活動など、企業の皆様の期待に応えられるよう、職員一丸となってサービスの向上に努めます。センターのより一層のご利用とご支援、ご協力をお願いします。

より高度に、便利に、正確な結果を得ることができるように
「コツ」を紹介していく分析機器の「コツ」シリーズ。



成分分離で課題解決 ガスクロマトグラフ質量分析装置

工業製品の多くは、様々な化合物の混合物からなるため、そのまま赤外分光法（IR）などで分析しても得られる情報は限られています。各成分の情報を詳しく知るためには、分離することが不可欠です。多様な成分を分離する方法としては、再結晶や蒸留、抽出などがありますが、非常に手間がかかってしまいますし、微量成分には適用が困難です。このような場合、クロマトグラフと呼ばれる方法がお勧めです。中でも、ガスクロマトグラフは、似た成分でも分離できる場合が多く、揮発する成分に対して非常に有効です。本稿では、ガスクロマトグラフ装置と質量分析計を接続したガスクロマトグラフ質量分析装置（GCMS）について、測定の仕組みを紹介します

ガスクロマトグラフ質量分析装置の仕組み

GCMSは、分離装置であるガスクロマトグラフ装置と検出器である質量分析装置を接続した装置です（図1）。その模式図を図2に示します。装置の概要を知るために、試料の流れを追跡していきましょう。

GCMSは、試料注入装置、気化室、キャピラリーカラム、MSと呼ばれる4つに分けられ（図2）、試料はこれらの部分をキャリアガスであるヘリウムガスによって、順に通過します



図1 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置

試料注入装置は、マイクロシリンジやオートインジェクタ、熱分解装置などを指します。試料を注入するだけでなく、熱分解、濃縮などの前処理機能ができるものもあります。当センターでは、オートインジェクタか熱分解装置を選択できます。

試料注入装置を通過した試料は、セプタムというゴムの部品でシールされている部分から、ニードルで気化室へ注入されます。気化室は、文字通り試料を気化する部位で、通常100～320℃に保持されています。気化室には図2に示すように排気する部分が2つあり、それぞれセプタムパージとスプリットと呼ばれます。セプタムパージは、セプタムというゴム部品から溶出する不純物の混入を防ぐための排気ラインです。一方、スプリットは、余分な試料を排気し装置の負荷を抑え、分離を改善するための排気ラインです。排気されない試料がキャピラリーカラムに導入され、分離分析されます。例えば、スプリット100の場合は、装置に導入した試料の1/100がキャピラリーカラムに導入され、残りは排気されます。

キャピラリーカラムに導入された試料がどのように分離されるか見ていきます。キャピラリーカラムは、0.1～0.3 mm程度の内径をもつ管で、管

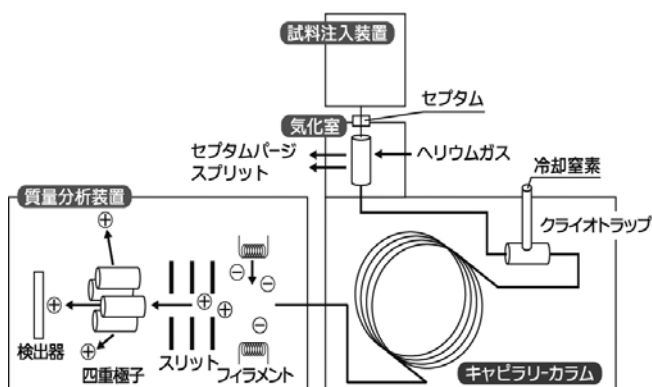


図2 ガスクロマトグラフ質量分析装置の模式図

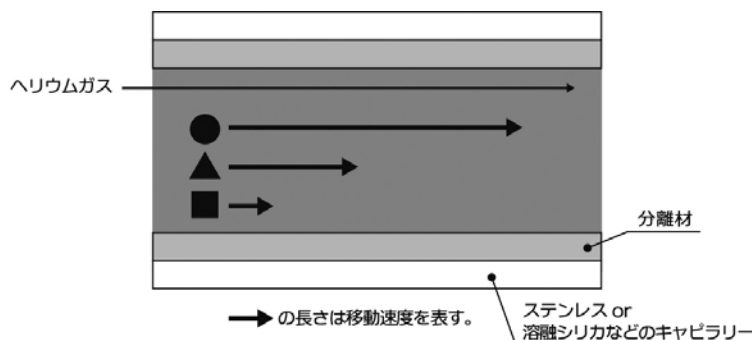


図3 キャピラリーカラムの断面構造と分離の模式図

内部に分離材が塗布されています（図3）。この分離材と導入された試料成分が強く相互作用するとき、試料成分はゆっくりキャピラリーカラムを進んでいきます（図3 ■成分）。逆に相互作用が小さいときには早く進んでいきます（図3 ●成分）。



分離材とカラム温度で分離をコントロール

この相互作用は、塗布される分離材によって異なるので、ターゲットとなる成分に適したものを選択する必要があります。一般的には、高極性成分は高極性の分離材、低極性成分は低極性の分離材を用いると、分離がしやすくなります。成分と分離材との相互作用は、高温になれば弱くなるので、キャピラリーカラムの温度をカラムオープンで調整して、分析を行います。具体的には、オープンの温度を40℃程度から分析を開始し、徐々に温度を上げていくことで、相互作用が弱い成分と強い成分を両方とも分離・分析することができます。



低沸点成分にはクライオトラップ

キャピラリーカラムの途中にあるクライオトラップという装置は、液体窒素を用いてキャピラリーカラムを冷却する装置です。液体窒素温度まで冷却することで、成分と分離材の相互作用を増大させ、成分をその場で吸着・濃縮させます。低沸点成分を濃縮する方法として便利です。主に熱分解装置

を用いて、試料から発生するガスを分析する際に使用します。二酸化炭素などの大気中で気体の成分も吸着・濃縮することができます。

質量分析装置では、キャピラリーカラムで分離された成分へ電子を照射し、イオン化・フラグメント化し、検出します。図2は、四重極子質量分析計を用いる場合の模式図です。このときの検出器の電流値と保持時間（試料を注入してから検出器に到達するまでの時間）を記録するとトータル・イオン・クロマトグラム（TIC）となります（図4 a）。図3において、分離材との相互作用が強い■は移動速度が遅くなり、長い保持時間を持ちます。一方、相互作用が弱い●は保持時間が短くなります。また、各ピークの質量数ごとの強度をプロットすることで、質量スペクトル（図4 b）となります。質量スペクトルをライブラリで検索すると、類似のスペクトルを検索できます（図4 c）。スペクトルの類似の程度は、類似度という指標で評価されます。これを尺度に成分を同定していくこととなりますが、「この成分は入っているはずがない」、「もしかしたら、あの工程なら混入するかも」、というような、試料に対する知見がないと、成分の同定は非常に困難です。分析において重要なのは、分析そのものではなく、「その結果を用いて現場の課題をどのように解決するか」です。つまり、課題解決には、分析技術と現場での経験値の両輪が必要です。ご利用いただく際に、なるべく現場で情報収集をして、原因を推定していただいていると、より適切な分析条件や解析方法の提案が可能になります。

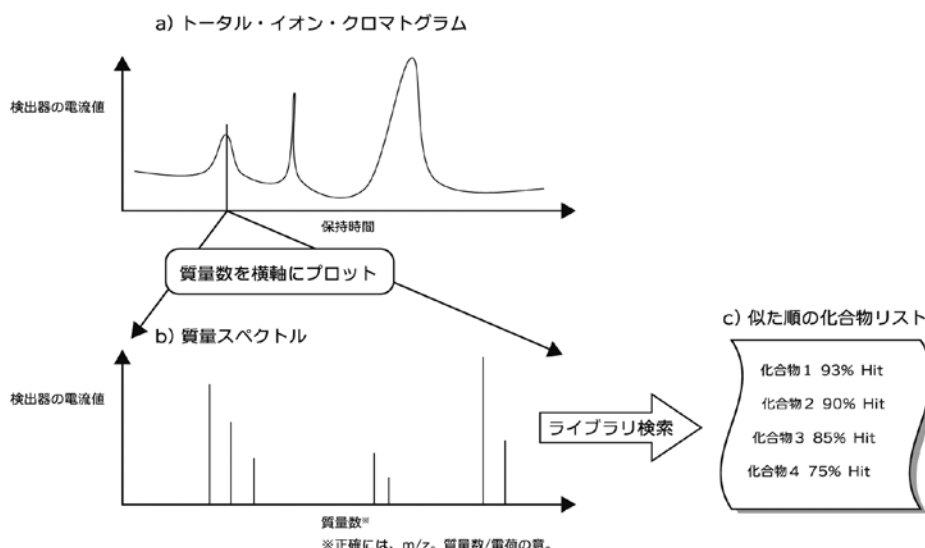


図4 トータル・イオン・クロマトグラムと質量スペクトル、ライブラリ検索の模式図

まとめ

今回は、ガスクロマトグラフ質量分析装置について、装置の構成と分析の原理を紹介しました。次回は、実際の分析例を踏まえて、具体的な分析のコツをお伝えする予定です。ご質問・ご相談がございましたら、お気軽にご連絡ください。

(有機材料係 中居)

研究成果報告会

センターでは、産業界のニーズや社会的な要請に応えた研究開発や調査研究に取り組んでいます。特に、重要な課題については産学官が連携して共同研究やプロジェクト研究で対応しています。ここでは、平成27年度に取り組んだ研究開発や調査研究6件を紹介します。（※これらは平成28年11月18日（金）に開催された研究成果報告会で報告しました。）

流体解析によるバルブ キャビテーション低減性能の評価

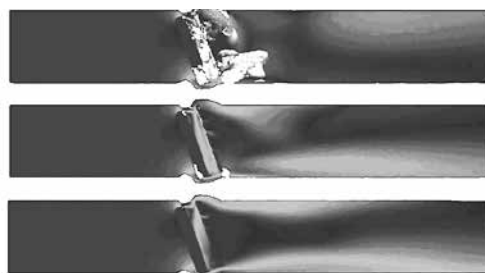
機械システム係 深尾 典久

共同研究：株式会社清水合金製作所、大阪産業大学、滋賀県東北部工業技術センター

バルブを用いて流量を絞った際に発生するキャビテーションは、騒音や振動の原因となるばかりでなくエロージョン（壊食）による破壊の原因となります。そのため、キャビテーションの発生を抑制するバルブ弁体形状の開発を行ってきました。バルブ弁体の開発では、形状の異なる多くの弁体を試作し実流実験を行う必要があるためそのコスト削減が課題となっています。

この問題に対処するため本研究では、流体解析を用いて試作・実験の回数を大幅に削減する新しい評価法を提案するとともに、バタフライバルブを用いた解析結果を示すことで提案する手法の有効性を確認しました。この手法により、実験を行うことなく開発する弁体形状のキャビテーション低減性能を評価することが可能となることが期待できます。

図に解析のアニメーションを示します。図中雲状の領域がキャビテーションで、差圧が大きくなるに従い雲状の領域が拡大していることが解ります。解析結果からは、キャビテーション低減性能を評価することができます。特性線図において、本研究で提案するレイノルズ数(Re)-損失係数(ζ)特性線図を用いることで、初生キャビテーション点が、図中右上となるほど低減性能が優れます。



P1: 300kPa
P2: 100kPa
(差圧 大)

P1: 300kPa
P2: 140kPa
(差圧 中)

P1: 300kPa
P2: 180kPa
(差圧 小)

図 解析アニメーション

和紙とエレクトロニクスの融合による新商品創出に関する研究

電子システム係 山下 誠児

共同研究：株式会社太陽、滋賀大学

本研究は、スマートフォンのディスプレイを光源とし、それを和紙で覆い、ほのかで柔らかな光によって癒しを提供できるような照明器具の開発です。これは、リビングやダイニング、寝室で使用し、風呂上がりのひととき、夕食後のひととき、就寝前のひとときに、ほのかで柔らかな光によって癒しを提供できる商品を目指しています。

ユーザー像は、20代から30代前半のスマートフォンユーザーで、一定収入があり子育てや家事に追われることがない女性（男性でも可）としました。

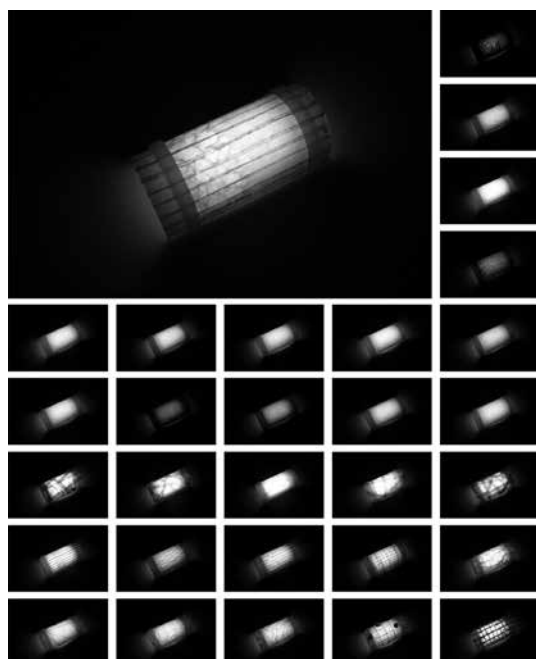
4つの課題を抽出し、1から3まで取り組みました。具体的には、64種類の和紙から最適な和紙を選び、それを照明器具にするため、試作を繰り返しました。その一部を右に示します。

課題1：光透過に最適な和紙の選定や製造

課題2：形状、柄などのデザイン

課題3：フレームなどの材料の選定

課題4：スマートフォンのアプリケーションの開発



薄膜形状の緑色発光体および粉末赤色蛍光材料原料の創製

信楽窯業技術試験場 セラミック材料係 山本 和弘

共同研究：立命館大学

発光材料は無機系と有機系に大きく分けることができますが、無機系の発光材料となるマンガン（Mn）を添加した Zn_2GeO_4 と Mg_4GeO_6 結晶をそれぞれゾル-ゲル法により作製し、その発光特性などについて検討しました。

Mnは2価の状態で存在している可能性が高く、この基板に電圧をかけることで緑色の電界発光を確認することができました。発光強度は印加電圧と周波数に依存しており、成膜条件などを最適化することでさらに発光強度を増すことが可能であると考えています。

Mg_4GeO_6 結晶については粉末状の試料を作製し（図1）、その作製条件に対する粒子形状の依存性や赤色の発光特性などについて評価を行いました。Mnは4価の状態で存在していると考えられ紫外線を照射することで赤色の発光（ピーク波長：660nm）を示しました。その発光強度の量子効率を求めることで定量的に評価を行った結果、Mnの最適添加量を見出すことができました。また、ゾル溶液の作製条件を変更することで粉末形状を細かなもの（ $\sim 1\mu m$ ）とすることができました（図2）。そのため、熱処理温度を従来よりも $200^\circ C$ 程度低減することができました。

赤色発光の研究の一部については、科学技術振興機構の研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム フィージビリティスタディの助成を受けております。

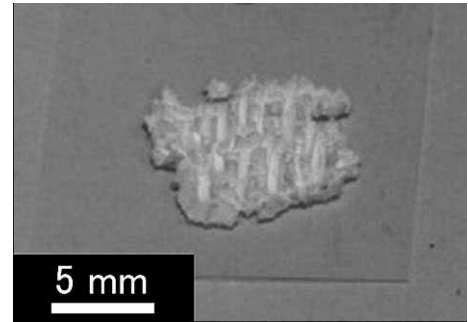


図1
作製したMn含有 Mg_4GeO_6 結晶の外観

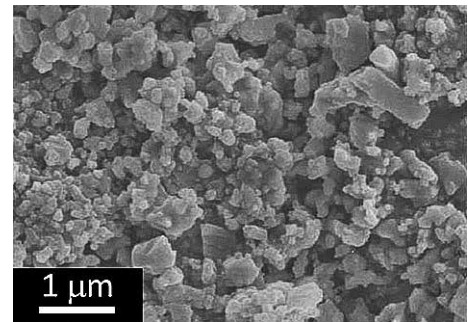


図2
 Mg_4GeO_6 結晶のSEM画像

清酒製造における酒母（しゅぼ）の安定製造法の開発

有機材料係 岡田 俊樹

共同研究：上原酒造株式会社 北島酒造株式会社

清酒製造において、本製造の前にアルコール発酵を行う酵母を大量培養して酒母（しゅぼ）を製造します。酒母の製造は、ほとんどの事業者が雑菌の抑制のため市販の乳酸を用いてpHの低い環境で行う方法で製造されています（速醸系酒母）。しかしながら、伝統的な清酒製造では、市販の乳酸を用いず、微生物である硝酸還元菌と乳酸菌を利用して乳酸を得てアルコール発酵酵母を醸成する製法があります（生もと系酒母）。これは微生物を自然界から引き寄せ、自然に増殖させるため製造には1ヶ月の長期間を要し酵母の醸成は不安定です。そこで、製造過程から分離した微生物を予め培養して添加する製造が可能か検討しました。

その結果、醸造所で実際に製造している酒母から分離を試みたところ、分離した乳酸菌40菌株は、*Leuconostoc*属（ロイコノストック）または*Lactobacillus*属（ラクトバチルス）で、これらは、清酒製造で用いられている属名です。*Lactobacillus*属は*Lactobacillus sakei*（サケイ）と*Lactobacillus curvatus*（カルバタス）でした。一般的な緒性質は、菌株毎に酸生成やアルコール感受性等に違いを確認しました。さらに、小仕込み製造試験結果から、これまでの製造方法と成分値等に遜色なく、また、製造日数は半分程度に短縮が期待され、安定製造を示唆しました。今後は、実際の醸造所で試験製造を行う予定です。



図1 仕込時の様子
分離菌を用いた米1kgでの試験

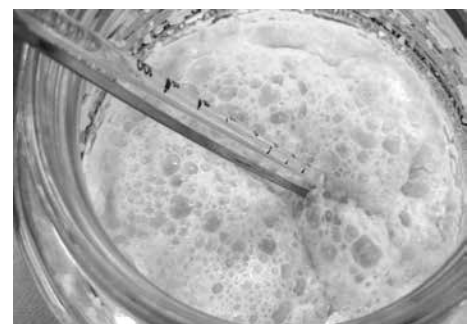


図2 酒母製造試験7日目の様子
乳酸が生産されアルコール発酵が進む

信楽焼の特性を生かした坪庭用資材の開発

信楽窯業技術試験場 陶磁器デザイン係 高畑 宏亮

近年は和食の世界遺産登録、海外における盆栽の流行など、日本的な美意識が国際的に認められつつあります。都市の一角に和風の坪庭を築く需要が造園業界に活況をもたらし、さらに夏を涼しく過ごすための環境装置として坪庭を提案されている東京農業大学造園化学科の近藤三雄名誉教授の協力を得ながら海外市場や、東京オリンピックを前にした国内造園業界の需要に対し坪庭用陶器資材を提供することにより、信楽焼業界の活性化を図ります。

本研究では試験場が蓄積してきた素材と技術を生かした和風モダンな坪庭用資材を開発しています。



苔の生育に適した陶器の開発



信楽透器製灯籠の開発

低膨張セラミックスの開発研究

信楽窯業技術試験場 セラミック材料係 三浦 拓巳

土鍋などの直火調理用陶器は低膨張原料のペタライトを添加することによって耐熱衝撃性に優れています。しかし、ペタライト素地は吸水性（吸水率10%前後）があるため、カビの発生や臭い移りなどの恐れがあります。そこで、本研究はゼロ膨張（熱膨張係数 $-1.0 \sim +1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）でかつ低吸水（吸水率3%以下）な低膨張素地の開発に取り組みました。

図1は粗粒ペタライトと木節粘土の重量比の変化による熱膨張係数と吸水率との関係を示しています。ペタライトの重量比が70wt%の時、熱膨張係数が最もゼロに近づきましたが、吸水率は15%以上でした。次に、粗粒ペタライト（70wt%）を細粒ペタライトで置換し、粒子の充填性の向上により低吸水性を図りました。細粒ペタライトを20wt%置換すると熱膨張係数は最もゼロ（ $-0.2 \sim 0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）に近づきましたが、吸水率は7~11%と高い値でした。次に、粒度調整したペタライトを低融点な低膨張フリット（ガラス粉）で置換し、焼結性の向上により低吸水性を図りました。図2は低膨張フリットの置換量の変化による熱膨張係数と吸水率との関係を示しています。低膨張フリットで置換することによって低膨張性を維持したまま吸水率を下げることができ、低膨張フリットを10wt%置換すると、低膨張（ $0.3 \sim 0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）かつ低吸水（1~2%）な素地を得ることができました。

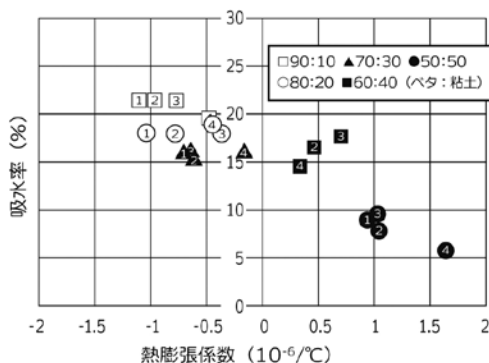


図1 粗粒ペタライト粘土系の熱膨張係数と吸水率の関係
(焼成温度 1: 1150°C, 2: 1180°C, 3: 1210°C, 4: 1240°C)

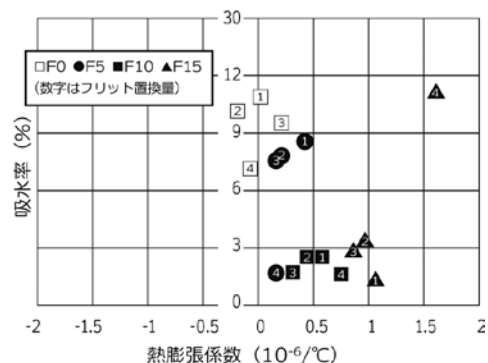


図2 低膨張フリット置換による熱膨張係数と吸水率の関係
(焼成温度 1: 1150°C, 2: 1180°C, 3: 1210°C, 4: 1240°C)

New

新規導入機器の紹介

平成28年度に導入した機器をご紹介します。詳細は各担当者にお尋ね下さい。

三次元測定機制御装置



測定プローブを接触させて製品の寸法を数 μm の精度で測定できます。制御装置の更新により演算能力が向上し、要素の計算や3Dデータの読み込みが高速化されました。また、新たに導入されたプローブチェンジャー

を使用することで、長さ・直径の異なる複数プローブを交換しながらの測定が可能となりました。

(機械システム係 今田・岡田 太郎)

メーカー	株式会社ミットヨ
型式	データ処理装置 MCOSMOS V4.1RB オートプローブチェンジャー FCR25
仕様 (本体の測定能力)	<ul style="list-style-type: none"> 測定誤差 1.3+3L/1000 μm以内 (Lは測定長(mm)) 測定室の温度 20°C\pm1°C 各軸繰返し精度 1.0 μm プローブの先端径 1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、6.0、8.0mm
測定範囲	X:800mm Y:1000mm Z:500mm

イオンコーティング装置

樹脂やセラミックスなど非導電性材料を電子顕微鏡で観察する前処理として、白金などの導電性膜をコートする装置です。(無機材料係 所)

メーカー	株式会社日立ハイテクノロジーズ
型式	MC 1000
用途の一例	走査型電子顕微鏡用の非導電試料の導電処理
仕様	<ul style="list-style-type: none"> マグネトロン方式 試料サイズ 最大直径 60mm 最大高さ 45mm コーティング時間 5~300sec ターゲット 白金 など



ヘイズメータ



フィルムやガラスなどの曇り度(ヘイズ)を測定します。材料に光を照射し、透過・拡散する光を測定することで、曇りの程度を数値化します。機

能材樹脂や光学フィルム、包装材、ガラスといった材料の開発や品質管理に用いられております。

(有機材料係 大山)

メーカー	日本電色工業株式会社
型式	NDH7000
用途の一例	板状ポリマー材料、フィルム、ガラスなど
仕様	対応規格: JIS K 7136、K 7361-1、K 7105およびASTM D 1003 試料サイズ: 30mm \times 30mm~210mm \times 297mm(A4サイズ) 測定項目: 曇り度(ヘイズ)、全光線透過率、拡散透過率、平行透過率

ガラスビード作製装置



粉体試料を蛍光X線分析で分析する際に使用する前処理装置です。試料粉末と融剤を用いて、「ガラスビード」と呼ばれる試験片が作製できます。ガラスビードで分析すると、粉末を固めて分析するのに比べ、より高精度な分析が可能になります。

(信楽窯業技術試験場 セラミック材料係 安達、山本)

メーカー	株式会社リガク
型式	卓上型高周波ビードサンプラー Cat. No. 3091A001
用途の一例	蛍光X線分析用ガラスビードの作製
仕様	<ul style="list-style-type: none"> 加熱方式: 高周波(出力3kW) 熔融温度: 300~1300°C(白金蓋使用時) 揺動方式: 傾斜・回転・歳差運動

熱分析装置

各種材料（樹脂、ゴム、金属、セラミックスなど）の熱的性質を調べる装置で、融点、ガラス転移温度（Tg）、熱分解挙動、線膨張係数などの測定が可能です。研究開発においては材料自身の熱特性の把握、品質管理においては熱履歴や成形条件の影響、熱安定性等の評価に活用できます。

（有機材料係 中島 啓嗣）



装置名（型式）	用途	温度範囲	その他
示差走査熱量計 (DSC 2500SR)	融点、Tg 比熱	-90～ 550℃	・電子冷却 ・オートサンプリング54点
熱重量測定装置 (TGA Q500SR)	熱分解温度 揮発温度	室温～ 1000℃	・オートサンプリング16点
熱機械測定装置 (TMA Q400SR)	線膨張率 軟化温度	-150～ 1000℃	・圧縮、針入、 引張、3点曲げ

波長分散型蛍光X線分析装置

X線が照射された試料から放出される蛍光X線を用いて、元素の種類や含有量を分析する装置です。波長分散方式のため、検出感度の低い軽元素でも高い識別力を有します。さらにX線の照射・検出エリアを絞ることで、不均一に分布する元素のマッピング分析も可能です。なお本装置での分析には、試料の前処理が必要になることがあります。固体試料では被分析面を平滑に機械加工する、粉体試料ではプレス機もしくはガラスビード作製装置による固体化が必要です。（別に前処理費用が必要です。）

（信楽窯業技術試験場 セラミック材料係 安達、山本）

メーカー	株式会社リガク
型式	蛍光X線分析装置 ZSX Primus IV
用途の一例	固体、粉体の含有元素の特定・定量分析、マッピング分析 など
仕様	<ul style="list-style-type: none"> ・分析方法：定性分析（B-U）、定量分析（FP法、検量線法） ・測定可能元素：B～U ・X線管球：エンドウィンドウ型Rh, 4kW ・最大試料サイズ：φ52mm×30mm(H) ・マッピング分析：最小測定領域φ0.5mm



平成28年度競輪補助物件
公益財団法人JKA
KEIRINマークがついている機器は、
競輪の補助金を受けて整備した機器です。

広告募集中

テクノネットワークでは、企業の皆様からの広告を掲載しています。

発行回数	3回/年（7月、11月、2月に発行予定）	主な配布先	1. 県内の製造業関連の事業所約1,500社に発送 2. 当センター主催の講演会、セミナー、講習会など
発行部数	2,000部/回	広告の大きさ	縦56mm×横172mmまたは縦120mm×横80mm 掲載位置は当センターが決定します。
広告料	10,000円/回		

■ 詳細については、担当までご相談ください。
担当：管理係 TEL 077-558-1500

テクノネットワーク / No.118 / 平成29年2月28日発行

グリーン購入法適合用紙を使用しています。

滋賀県工業技術総合センター / E-Mail : info@shiga-irc.go.jp / http://www.shiga-irc.go.jp

/ 〒520-3004 栗東市上砥山232 / TEL : 077-558-1500 / FAX : 077-558-1373

