

量子カスケードレーザと独自の濃度演算手法を用いた ガス分析技術「IRLAM」の開発

～高感度・低干渉・高速応答ガス分析の実現～

Development of a Gas Analysis Technology “IRLAM” Using Quantum Cascade Laser and Unique Concentration Calculation Method

～ Realization of High-Sensitivity, Low-Interference, and Fast-Response Gas Analysis ~

渋谷 享司

SHIBUYA Kyoji

HORIBAが新たに開発した量子カスケードレーザ(QCL)を用いたガス分析手法、赤外レーザ吸収変調法(IRLAM)は、サンプルガスの吸収信号から、濃度定量に重要な情報を、特徴量として抽出して演算を行うことで、従来のスペクトルフィッティング手法に比べ、劇的に演算時間を短縮することができる。この独自の濃度演算アルゴリズム(特許登録済)を自社製造のQCLと小容量で長い光路長が得られる独自構造のヘリオットセルと組み合わせることで、高感度で干渉ガス影響に強く、高速に測定が可能なガス分析計を完成させた。IRLAMは、QCLを用いたガス分析の産業適用範囲を大きく広げることに成功し、世界初のQCLを用いた車載排ガス計測装置を実現し、石油化学プロセスのリアルタイム監視などに適用されている。

キーワード

ガス分析, 赤外吸収分光法, 量子カスケードレーザ, スペクトル解析, 特徴量

HORIBA's newly developed gas analysis method using a quantum cascade laser (QCL), infrared laser absorption modulation (IRLAM), dramatically reduces calculation time compared to conventional spectral fitting methods by extracting information important for concentration determination from the absorption signal of the sample gas as features (patent registered). By combining this method with QCLs manufactured in-house and a uniquely structured Herriott cell with a small volume and long optical path length, we have completed a gas analyzer with high sensitivity, small influence of interfering gases, and fast response. IRLAM has succeeded in greatly expanding the industrial application range of gas analysis using QCL, realizing the world's first QCL-based onboard exhaust gas measurement and real-time monitoring of petrochemical processes.

Keywords

gas analysis, infrared absorption spectroscopy, quantum cascade laser, spectral analysis, features

はじめに

HORIBAは、赤外吸収を用いたガス分析技術を自動車や工場の排ガス計測、大気環境計測、プロセス監視・制御などに古くから適用し、様々な産業分野の環境負荷低減や生産性向上に貢献してきた。従来の赤外ガス分析技術としては、非分散型赤外吸収法(NDIR)と呼ばれる手法が広く用いら

れてきた^[1]。NDIRは、加熱したフィラメント等からの熱輻射を光源とし、測定対象ガスの吸収帯に合わせて、光学バンドパスフィルターで利用する波長帯を切り出し、その赤外光の吸収量から測定対象ガスの濃度を求める。NDIRは光源の波長分解能が高くないため、測定対象ガスと吸収帯が重なる干渉ガスの影響を除去することが原理的に難しい。そこで、測定対象ガスを封入したセルで赤外光を検出

するニューマティック型検出器^[2]を用いることで、ある程度のガス選択性を持たせることができる。またフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いたガス分析手法は、サンプルガスの赤外領域全体の吸収スペクトルを取得することができるため、多変量解析などを適用することで、多くのガス成分を同時に計測することが可能となり、自動車の排ガス計測などに広く用いられている^[3]。一方、単一波長の量子カスケードレーザ(QCL)を光源とする吸収分光法(QCL-IR)を用いたガス分析では、高い波長分解能で計測が可能のため、計測に用いる波長をうまく選定することで、干渉ガスの影響を大きく抑えることができる。また光源の単位波長辺りのエネルギー密度が高く、レーザ光の直進性から、長い光路長が得られる多重反射セルとの相性も良いため、NDIRやFT-IRに比べ、より高感度な計測が可能となる。HORIBAは、QCL-IRを用いたガス分析計を自動車排ガス計測に世界に先駆けて適用してきた^[4,5]。QCL-IRは、原理的に干渉ガス影響に強い特長を持つが、自動車排ガス計測など、多数の干渉ガスが共存し、それらの濃度がダイナミックに変化するようなアプリケーションでは、波長の選択だけでは、完全に干渉ガス影響を排除することは難しい。そこで、従来のQCL-IRでは、測定により得られたサンプルガスの吸収スペクトルに対して、予め用意した測定対象ガスや干渉ガスのモデルスペクトルとのカーブフィッティングによって、干渉ガス影響を補正した測定対象ガスの濃度を算出していた。さらに干渉ガス影響だけでなく、環境温度・圧力の変動、レーザ発振波長のドリフト、共存ガスとの相互作用によるスペクトルブロードニングなど様々な外乱影響が吸収スペクトルに変化を与えるため、これらの非線形な外乱影響の補正まで含めようとすると、繰り返し演算を伴う複雑なフィッティング処理が必要となり、このような演算をリアルタイムで高速に実行するために、高性能で大掛かりなコンピュータを装置に搭載する必要があった。しかし、このような要求は、装置コストやサイズの増加だけでなく、過酷な環境においても安定した動作が求められる工業計器としては、適用範囲に制約がかかることになる。

そこで我々は、機械学習などで用いられる「特徴量」という概念をQCL-IRの濃度演算アルゴリズムに適用することを着想し、測定で得られた吸収信号から目的ガスや干渉ガス、その他の外乱影響の特徴量を抽出して、濃度定量に必要な情報量を保ったまま、説明変数の数を大幅に減らすことで、濃度演算処理の負荷を劇的に軽減することに成功した。これにより、基板組込型の汎用マイクロコンピュータでも、測定精度に影響を与える様々な外乱影響を除去しながら、十分に高精度かつリアルタイム計測を実現できるようになった。我々はこのガス分析手法を赤外レーザ吸収変調法(Infrared Laser Absorption Modulation: IRLAM^{TM*1})^[6]と名付け、この原理を用いたガス分析計の製品化に成功した。以下に、IRLAMの原理や構成、従来技術との比較につ

いて述べ、IRLAMを適用した製品例について紹介する。

*1 IRLAMは株式会社堀場製作所の日本及びその他の国における登録商標または商標です。

IRLAMの原理と構成

IRLAMを含め、吸収分光法によるガス分析は、以下の式で表されるランベルト・ベールの法則に基づいて、サンプルガスへの入射光量 I_{in} と透過光量 I_{out} の比の対数で定義される吸光度 A が、ガス濃度 c と光路長 L に比例する関係を基本原理として用いている。

$$A = -\log\left(\frac{I_{out}}{I_{in}}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

ここで、 ε は、吸光係数と呼ばれるガス固有の比例定数である。

Figure 1にIRLAMガス分析計の基本構成の模式図を示す。IRLAMでは、QCLからの光をヘリオットセルと呼ばれるサンプルガスを導入する分析セルに入射させ、サンプルガス透過後の出射光を赤外検出器で受光し、吸収信号を取得する。そして得られた吸収信号から特徴抽出を伴う独自の濃度演算アルゴリズムによって、測定対象ガスの濃度を算出する。IRLAMガス分析計を特徴づける重要な要素は、QCLとヘリオットセルと濃度演算アルゴリズムの3つであり、以下に各要素について説明を加える。

量子カスケードレーザ

QCLは、中赤外領域(4~12 μm 程度)で、室温レーザ発振が可能な比較的新しい半導体レーザの一種である^[7]。多くのガス分子は、中赤外領域で最も強い吸収を示すため、この波長領域をレーザ発振できるQCLは、ガス分析にとって、最も適した光源と言える。QCLは、数百層から成る多層の半導体薄膜から構成され、材料組成・膜厚を制御することで、発振波長を自在に設計できることが特長である。HORIBAは、このQCLを自社製造する技術を確立しており、測定対象ガスの種類や濃度レンジに応じた最適な波長のQCLを設計・製造することが可能で、様々なガス分析ニーズに柔軟に対応することができる。

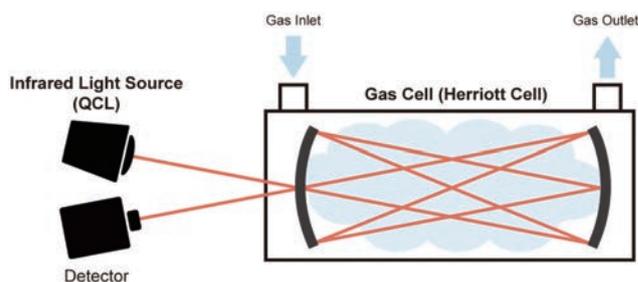


Figure 1 Schematic diagram of the basic configuration of the IRLAM gas analyzer.

ヘリオットセル

吸収分光法によるガス分析計では、ランベルト・ベールの法則からわかるように、光がサンプルガスを透過する距離（光路長）が長いほど、大きな吸光度が得られ、感度が向上する。そこで、IRLAMガス分析計では、Figure 1に示すように内部に設置した対向するミラーによって、光を多重反射させることで長い光路長が得られるヘリオットセルと呼ばれるガスセルを採用している。

従来のヘリオットセルでは、円形の球面ミラーを用いるものが一般的であったが^[8]、我々は、細長形状の球面ミラーを用いることで、十分な光路長を確保した上で、セルの内部容積を大幅に低減することに成功した^[9]。セルの内部容積を低減すると、ガス置換時間によって律速される分析計の応答速度が改善する。この細長球面ミラーを用いたヘリオットセルでは、5 mの光路長をわずか40 mLの内部容積で実現することができ、IRLAMガス分析計の応答速度の向上と装置の小型化に寄与している。

濃度演算アルゴリズム

IRLAMガス分析計にとって、最も特徴的な要素が、濃度演算アルゴリズムにある。IRLAMの濃度演算アルゴリズムには、機械学習などで用いられる「特徴量」という概念を適用している。Figure 2に、IRLAMのガス分析手順の模式図を示す。測定対象ガスの吸収スペクトルのピークを中心として、QCLの波長を一定の周期で変調すると、吸収スペクトルの形状を反映した周期的な吸収信号が検出器より得られる。この吸収信号に対して、抽出したい特徴に合わせて予め用意した複数の参照信号との相関を取ることで、特徴量の抽出を行い、得られた各特徴量と、校正ガスを用いて予め取得した参照用の特徴量と比較して、最小二乗法により、濃度定量を行う^[6,10]。

機械学習では、多くの教師データを学習することで、アルゴリズムが抽出する特徴量を自動的に決定するが、IRLAMにおいては、設計者が濃度定量に重要な因子を経験に基づいて選択し、それらが吸収信号に与える影響を物理的性質に基づいて把握して、抽出する特徴量を決定している点が異なる。具体的な濃度定量に重要な因子としては、測定対

象ガスと干渉ガスの吸収信号の形状、QCLの発振波長のドリフトの影響、そして、圧力や共存ガスの濃度変化により生じるスペクトルブロードニングの影響などが挙げられる。IRLAMの実際のガス分析応用においては、これらの因子に関する特徴量を中心に、10個程度の特徴量を用いて、濃度定量を行っている。

以上のような特徴量を用いた濃度演算の手順の利点は、特徴抽出によってスペクトル情報を圧縮することで、従来の吸収スペクトルを直接カーブフィッティングする場合に比べて、大幅に少ない説明変数で、干渉ガス影響やその他の外乱影響の補正機能を持った濃度演算を提供できることである。一般的なスペクトルカーブフィッティングでは、数百点からなる吸収スペクトルデータを用いるため、数百の連立一次方程式からなる最小二乗法を実行する必要がある。一方、IRLAMの場合、連立一次方程式の数は数個から10個程度であるため、演算負荷は10~100分の1に軽減される。そのため、高速なりリアルタイム計測が必要な場合にも高性能なコンピュータは必要なく、汎用の組み込みプロセッサで十分である。これにより、IRLAMでは、PC不要の装置構成が可能となり、装置の小型化が容易となると共に、過酷な環境においても安定した連続運転が可能な工業計器として、適用範囲を広げられるようになった。

IRLAMと従来技術との性能比較

IRLAMは、従来の赤外吸収を用いたガス分析技術に対して、検出や干渉ガス影響の性能において、大きく改善がなされている。以下に具体的な測定例を元に、従来技術と比較した結果を示す。

検出感度

Figure 3は、IRLAMガス分析計と従来技術であるFT-IRガス分析計で、自動車排ガス中のホルムアルデヒド(HCHO)を同時に測定した結果を比較したものである。赤線がFT-IRでの測定結果であり、青線がIRLAMでの測定結果である。まず右図を見ると、両者の全体的な濃度変化の傾向は一致していることがわかる。しかし、ノイズの大きさが大きく異なることがよくわかる。右図の一部を拡大した

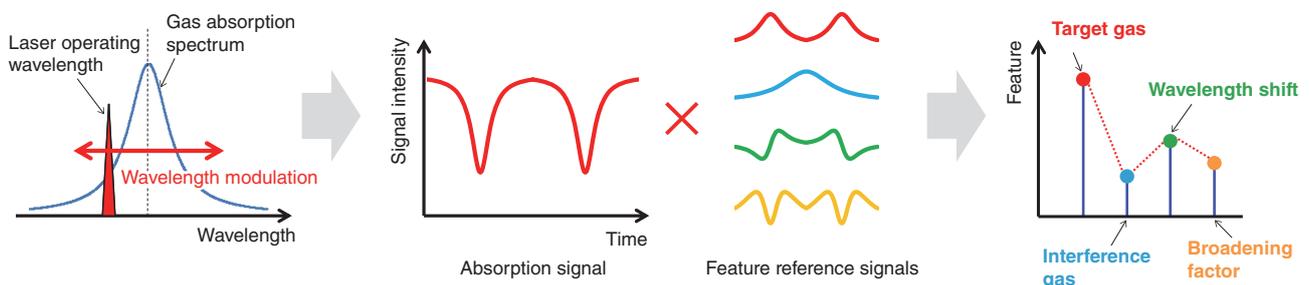


Figure 2 Conceptual diagram of the gas analysis procedure in IRLAM.

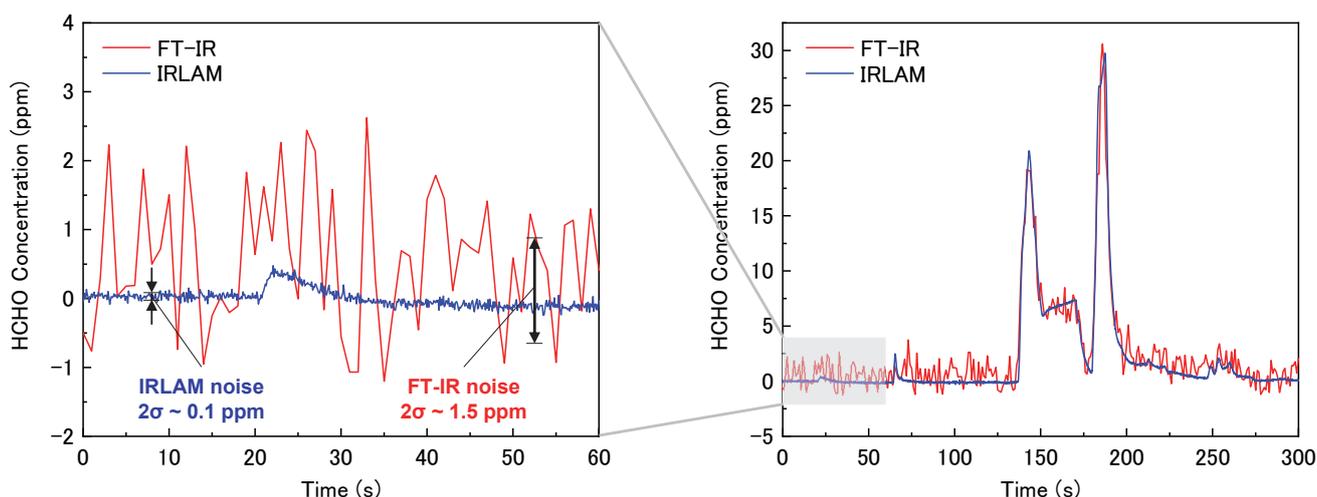


Figure 3 Comparison of detection sensitivity between IRLAM and FT-IR for HCHO measurement (the left figure is enlarged from 0 to 60 s in the right figure).

左図に示すように、IRLAMはFT-IRの10分の1以下のノイズ幅になっており、FT-IRではノイズに埋もれて検出できないわずかな濃度変化も正確に測定できている。このようにIRLAMは、従来技術のFT-IRに比べて検出感度が10倍以上改善していることが示された。

干渉ガス影響

Figure 4は、IRLAMガス分析計と従来技術であるNDIRガス分析計で、測定対象ガスである一酸化二窒素 (N_2O) と干渉ガスである二酸化炭素 (CO_2) を順番に分析セルに導入した時の分析計の濃度指示値の変化を比較したものである。左図の赤線のグラフがNDIRでの測定結果であり、右図の青線のグラフがIRLAMでの測定結果である。まず左図のNDIRの測定結果を見ると、測定対象ガスの N_2O を導入した時だけでなく、干渉ガスである CO_2 を導入した時にも大きく指示値が変化しており、 CO_2 が混在する状態では、 CO_2 の干渉ガス影響を大きく受けて、 N_2O の濃度を正しく測れないということを示している。一方、右図のIRLAMの測定

結果を見ると、NDIRの時の試験の10倍の濃度の CO_2 を導入しているにも関わらず、全くと言っていいほど、干渉ガス影響が出ていない結果が得られており、干渉ガスの CO_2 が高濃度で混在する状態であっても N_2O の濃度を正確に計測することができることがわかる。このように、IRLAMは、従来技術のNDIRでは不可能だった干渉ガス影響をほぼゼロにすることを実現した。

IRLAMを適用した製品例

以上で述べたような特徴を持つIRLAMは、自動車の排ガス計測や石油化学プロセスなどの高精度でリアルタイムの計測が必要な分野ですでに使われている。以下では、それらの現在製品化されているIRLAMガス分析計について紹介する。

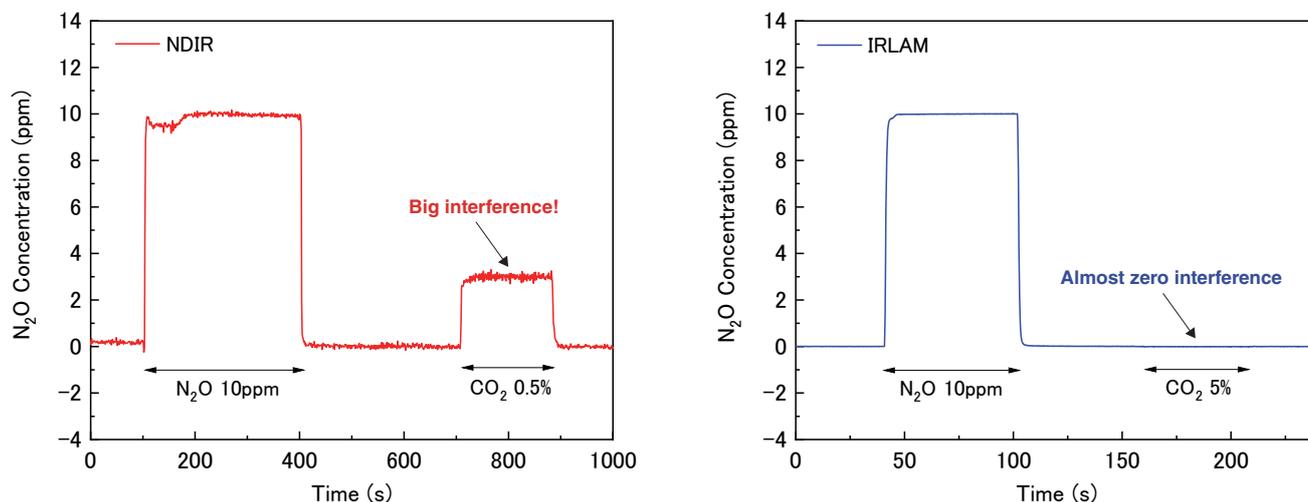


Figure 4 Comparison of interfering gas influence between IRLAM and NDIR for N_2O measurement (left: NDIR, right: IRLAM).

エンジン排ガス分析計 MEXA-ONE IRLAM

MEXA-ONE IRLAMは、定置型の自動車排ガス計測用のIRLAMガス分析計である。エンジン排ガス測定装置MEXA-ONEに搭載されるタイプ(XLA-11, XLA-13H)と単独ユニットのタイプ(MEXA-ONE-XL-NX)がラインナップされており、完成車の排ガス認証試験やエンジンの環境性能改善のための研究開発などに用いられている。

XLA-11は、温室効果ガスで規制対象物質である N_2O を測定対象としており、認証試験法である定量希釈サンプリング装置(CVS)を用いた計測に対応するため、ppbレベルの計測精度で N_2O を計測できるように設計されている。またMEXA-ONE-XL-NXは、従来からの規制対象物質の窒素化合物(NO_x)や近年PM2.5の原因物質の一つとして注目されているアンモニア(NH_3)なども含め、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 NH_3 の4つの窒素化合物を同時に高精度にリアルタイム計測することが可能で、低環境負荷車の開発にはなくてはならない製品として自動車メーカー等で広く用いられている。

そしてXLA-13Hは、有害物質で米国等ではすでに規制対象物質になっており、欧州等でも規制化が検討されているHCHOを測定対象としており、従来技術では難しかった自動車排ガス試験サイクルでの高精度な連続計測を可能にした^[11]。本製品は、欧州の排ガス規制などの政策に指針を与える欧州委員会の共同研究センター(JRC)においても評価され、実際の排ガス計測に十分に耐えうる性能を持つことが示された^[12]。

車載型排ガス計測システム OBS-ONE IRLAM

近年、実路走行中の排ガスを計測する実路走行排ガス(Real Driving Emission: RDE)試験を認証試験法とするRDE規制が欧州で導入された。RDE試験を行うためには、可搬型排ガス計測システム(Portable Emission Measurement System: PEMS)と呼ばれる小型で耐環境性が強い分析装置が求められる。特に車載型の分析計では、試験室内の分析計と異なり、激しい振動や温度・気圧の変動など、過酷な環境下でも安定した計測を実現する必要がある。そのような厳しい要求に対して、IRLAMのロバスト性の高い濃度演算アルゴリズムと堅牢なハードウェア設計によって応えることができ、QCLを用いたガス分析計としては世界初となる車載型専用設計の自動車排ガス分析装置(OBS-ONE-XL)の製品化に成功した。Figure 5に本装置の外観写真を示す。

本製品では、欧州の次期自動車排ガス規制Euro 7において導入が検討されている N_2O と NH_3 を測定対象とし、前述した細長球面ミラーを用いた小型ヘリオットセルとPC不要の濃度演算アルゴリズムのおかげで、車載に耐えうる小型

化を実現した^[13]。そして、本製品は欧州委員会のJRCにも注目され、Euro 7の検討に向けて評価され、定置型分析計と良い相関を示し、PEMSとして十分に実用に足る性能を持っていることが示された^[14,15]。

プロセス用レーザガス分析計 PLGA-1000

PLGA-1000は、石油化学プロセスのリアルタイム監視・制御に用いるためのIRLAMガス分析計である。Figure 6に本分析計の外観写真を示す。従来は、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いたプロセス監視が主流であったが、GCの場合、リアルタイム性に欠けるため、プロセスの異常が発生した際の検知に遅れが生じ、場合によっては大きな原材料のロス、生産性の低下に繋がる課題があった。そこで、よりリアルタイム性の高い計測手法が求められていたが、石油化学プロセスでは、多くの炭化水素類が高濃度で混在するため、お互いの干渉ガス影響やブロードニング影響が強く、GC以外のガス分離を伴わない手法での計測は困難であった。

しかしIRLAMはそのような困難なガス条件においても、独自の濃度演算アルゴリズムにより、干渉ガス影響やブロードニング影響を除去して、目的とするガスを高精度にリアルタイム計測できることを実証した。本成果は海外の大手石油化学メーカーにも認められ、エチレン(C_2H_4)製造プロセスにおける不純物であるアセチレン(C_2H_2)等を計測するために、PLGA-1000が採用されている。



Figure 5 Photograph of the on-board emission measurement system, OBS-ONE-XL.



Figure 6 Photograph of the petrochemical process gas analyzer, PLGA-1000.

IRLAMのカーボンニュートラル社会への貢献

IRLAMを用いたガス分析技術は、水素を中心としたカーボンニュートラルな代替エネルギーの利活用においても様々な適用が検討されている。例えば、水素を燃料電池に利用する際、水素中の不純物が燃料電池の性能や寿命に影響を与えるため、水素の製造時や利用時に、水素中のppm～ppbレベルの不純物を管理したい要求がある。また水素や水素を元に合成される水素キャリアの一つであるNH₃は、カーボンフリーな燃料として、直接燃焼させて利用することも検討が進んでいる。水素やNH₃を燃焼させる際、CO₂は発生しないが、NO_xや未燃のNH₃が排出されるので、これらの排出を抑える燃焼制御が重要となる。さらに、排出されたCO₂を回収して、再利用することでカーボンニュートラルを実現するCCU (Carbon Capture and Utilization)の取り組みにおいても、回収したCO₂を再利用するための純度管理や回収したCO₂と水素から、エネルギーとして有用なメタン(CH₄)を合成するメタメーションのプロセス管理などで、ガス分析が重要な役割を担う。このような要求や課題に対して、IRLAMは高感度・低干渉で連続分析が可能なガス分析によって、ソリューションを提供することができる。

おわりに

以上で述べてきたように、IRLAMは、自社製造のQCLを光源とし、独自構造のヘリオットセル、そして吸収変調信号からの特徴量の抽出に基づく独創的な濃度演算アルゴリズムにより、従来技術では困難な条件下においても高精度なリアルタイム計測を実現し、QCLを用いたガス分析の産業適用範囲を大きく広げることに成功した。

IRLAMの特長をまとめると以下のように言うことができる。

①高感度・低干渉：QCL-IRの原理的な特長と独自の濃度演算アルゴリズムで、サンプルガスに含まれる様々な干渉ガスの影響を受けず、高感度な計測を実現。

②ダイレクト・リアルタイム：サンプルガスの前処理不要で、小容量ヘリオットセルによる速いガス置換と高速な濃度演算アルゴリズムで、高精度なリアルタイム計測が可能。

③高安定・高ロバスト性：独自の濃度演算アルゴリズムと堅牢なハードウェア設計で、過酷な使用環境(温度・圧力変動、振動大)でも安定に計測が可能。

IRLAMは、今後もあらゆる産業のガス分析ニーズに応え、各産業の環境負荷低減や生産性向上、そしてカーボン

ニュートラル社会の実現に大きく貢献することが期待される。なお、本論文で述べた内容の詳細について、さらに理解を深めたい読者は、筆者がIRLAM技術について総合的にまとめた参考文献^[16]も合わせて参照されたい。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] 石田耕三：赤外線ガス分析計の開発, Readout, vol.32, 60(2006).
- [2] 青木潤次：ニューマチック赤外検出器, Readout, vol.7, 64(1993).
- [3] M. Adachi et al.: Automotive Emission Analyses using FTIR Spectrophotometer, SAE Technical Paper, 920723(1992).
- [4] 原健児：中赤外線レーザー吸収法自動車排ガス分析計QL-N₂O, Readout, vol.43, 65(2014).
- [5] K. Hara et al.: Development of Nitrogen Components Analyzer Utilizing Quantum Cascade Laser, SAE Technical Paper, 2009-01-2743(2009).
- [6] K. Shibuya et al.: High-sensitivity and low-interference gas analyzer with feature extraction from mid-infrared laser absorption-modulated signal, Measurement Science and Technology, vol.32, 035201(2021).
- [7] J. Faist et al.: Quantum Cascade Laser, Science, vol.264, 553(1994).
- [8] D. Herriott et al.: Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers, Applied Optics, vol.3, 523(1964).
- [9] 堀場製作所：日本特許公報, 多重反射セル, ガス分析装置, 及び多重反射セルの構成方法, 特許第7094467号(2022).
- [10] 堀場製作所：日本特許公報, 分析装置, 分析装置用プログラム及び分析方法, 特許第6886507号(2021).
- [11] K. Hara et al.: Formaldehydes Measurement Using Laser Spectroscopic Gas Analyzer, SAE Technical Paper, 2021-01-0604(2021).
- [12] R. Suarez-Bertoa et al.: Real-Time Measurements of Formaldehyde Emissions from Modern Vehicles, Energies, vol.15, 7680(2022).
- [13] Y. Onishi et al.: Development of On-Board NH₃ and N₂O Analyzer Utilizing Mid-Infrared Laser Absorption Spectroscopy, SAE Technical Paper, 2021-01-0610(2021).
- [14] R. Suarez-Bertoa et al.: NH₃ and N₂O Real World Emissions Measurement from a CNG Heavy Duty Vehicle Using On-Board Measurement Systems, Applied Sciences, vol.11, 10055(2021).
- [15] T. Selleri et al.: Measuring Emissions from a Demonstrator Heavy-Duty Diesel Vehicle under Real-World Conditions—Moving Forward to Euro VII, Catalysts, vol.12, 184(2022).
- [16] 渋谷享司：赤外レーザー吸収変調法による高精度・リアルタイムガス分析技術の開発と産業応用, 分析化学, Vol.72, 受理済掲載準備中(2023).



渋谷 享司

SHIBUYA Kyoji

株式会社堀場製作所

開発本部

テクノロジーイノベーションセンター 先行開発部

博士(工学)

Advanced R&D Department,

Technology Innovation Center, R&D Division

HORIBA, Ltd.

Ph.D.