

大気ガス中微量成分測定技術とその応用

加藤 純治

非分散方式の赤外線吸収法による一酸化炭素(CO)測定、紫外線吸収法によるオゾン(O₃)測定、化学発光法による窒素酸化物(NO_x)測定、紫外線蛍光法による二酸化硫黄(SO₂)測定、水素炎イオン化法による炭化水素(HC)測定と、大気中微量成分の測定に最適な測定原理を、HORIBAは早くから採用してきた。更に、SO₂を除き、流体変調方式(測定セルにサンプルガスと測定成分を含まないリファレンスガスを一定周期で交互に導入し両者の信号の差を増幅して測定する手法)を開発し、絶対的なゼロ点の安定を実現した。CO測定においては干渉補正用検出器により水分影響を低減。光源の経時変化が大きいO₃測定とSO₂測定では、光源光量を測定して影響を補正。NOとNO₂を同時に測定するNO_x及びメタン(CH₄)とノンメタン(non-CH₄)を同時に測定するHCのために、触媒と3相の流体変調方式(3種類のガスを交互に導入する流体変調方式)を組み合わせ、1台の検出器で安定に複数成分を同時に測定する装置を開発した。これら、完成度の高いシステムとするためのさまざまな技術は、クリーンルーム中の微量アンモニア(NH₃)、硫化水素(H₂S)などの測定に応用されている。

はじめに

“公害”という言葉があまり使われなくなった昨今、確かに大気中の一酸化炭素(CO)、二酸化硫黄(SO₂)などの環境汚染物質の大気中の濃度は減少している。しかし、自動車などの移動発生源より放出される浮遊粒子状物質(SPM)や一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)濃度は相変わらず横ばいの傾向を示しており、わが国の自動車排ガス測定局のうち環境基準達成局は未だ85.7%である。またオゾン濃度に至っては、少しではあるが増加の傾向にあり、持続的に成長可能な循環型社会を構築していく上で大気環境問題は、日本のみならず地球規模で解決しなければならない大きな課題の一つである。大気測定においてはごみ焼却、電力発電などの固定発生源からの排出ガスの測定とは異なり、大気中に拡散されたガスを測定するため測定対象物質の濃度は一般的に低い。そのため大気成分の測定には高感度で安定した測定が要求される。本稿では長年にわたり培ってきたHORIBAの基盤技術をもとに新たに開発した大気自動測定装置の測定原理及び特徴を紹介し、また低濃度を安定して測定できることなど、これら測定技術の特長を生かした応用としてクリーンルームのコンタミネーション監視にも有用な、アンモニア(NH₃)、硫化水素(H₂S)などの測定への応用例について紹介する。

大気汚染監視用測定装置

常時監視の大気汚染物質としては、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、二酸化硫黄(SO₂)、オゾン(O₃)、浮遊粒子状物質(SPM)がある。それぞれの成分に対応するHORIBAの測定装置として、非分散方式の赤外線吸収法を用いた一酸化炭素測定装置APMA-370、化学発光法を用いた窒素酸化物測定装置APNA-370、紫外線蛍光法を用いた二酸化硫黄測定装置APSA-370、紫外線吸収法を用いたオゾン測定装置APOA-370、水素炎イオン化法を用いた炭化水素測定装置APHA-370、更にベータ線吸収法を用いたSPM測定装置のAPDA-361がある。図1にAPXX-370分析計の外観を示す。



図1 APXX-370分析計外観

一酸化炭素測定装置(APMA-370)

APMA-370は非分散赤外線吸収法で、COが特定の赤外線を吸収する性質を利用して、CO濃度を測定する。非分散赤外線吸収法では、通常、機械的に光を断続して検出器からの信号を交流化する手法で信号出力の安定化を図る。APMA-370では、HORIBA独自の手法である流体変調方式で信号の交流化を行い、更に干渉補正用検出器を組み合わせることで安定した高感度測定を実現している。

流体変調方式とは、サンプルガスと測定成分を含まないリファレンスガスを一定周期で交互に測定セルに導入し、両者の信号の差を増幅して測定成分の濃度を測定する手法である。たえずリファレンスガスでゼロ点をチェックし、測定成分がサンプルガス中にない場合は、サンプルガスとリファレンスガスがセルに導入された時の信号に差が生じないので、変調信号が発生せず、ゼロ点は常に安定している。

装置の構成 動作原理

図2にAPMA-370の分析部構成図を示す。

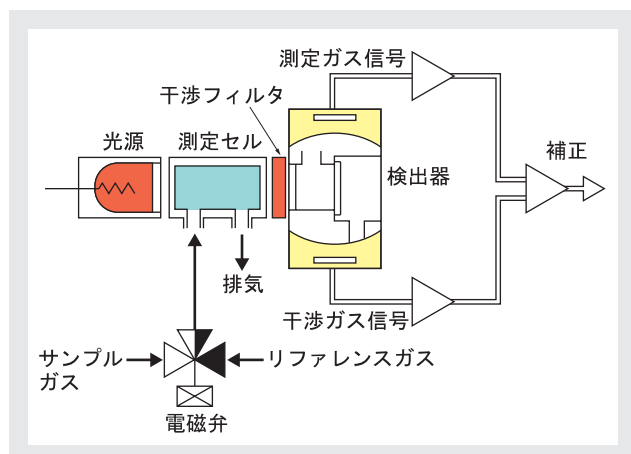


図2 APMA-370の分析部構成図

分析部は、赤外線光源、測定セル、干渉フィルタ、干渉補正用検出器付きのコンデンサマイクロホン検出器が配置されている。検出器は、測定の目的成分であるCOを主に測定する測定用検出器部分と、干渉ガス成分を主に測定する干渉補正用検出器部分で構成されている。大気測定の場合、干渉ガス成分の代表例は水分である。3方電磁弁により0.5秒ごとに測定セルにリファレンスガスとサンプルガスが交互に導入され、その変調信号を増幅することでCO濃度を測定する。従来は、ロータリーバルブでサンプルガスとリファレンスガスを切り替えていたが、ロータリーバルブでは構造上ガスの混ざりこみが発生しての感度ロスや、モータの寿命が短いなどの欠点があった。最近の装置では、小型電磁弁の

性能が飛躍的に向上し、1000万回以上の耐久性が確保できるようになったため、図2に示すように切り替え精度が良く耐久性も良い小型電磁弁を使用してガスを切り替えている。リファレンスガスはサンプルガスを酸化触媒で精製し調整する。サンプルガス中のCOを酸化触媒でCO₂にすることにより、たとえサンプルガス中に大量の干渉成分となりうるガスが存在していても、両者を比較することでキャンセルすることが可能で、精度の良い測定をすることができる。

ただし、干渉ガス成分の濃度が変化した場合などは、サンプルガスとリファレンスガスがセルに到達する時間に差があるため、干渉影響が生じる場合がある。このような干渉ガス成分の変化などに対応するため、干渉成分の濃度を干渉補正用検出器で測定し、測定用検出器の信号から減算して、CO濃度を演算することで精度良い測定を実現している。

オゾン測定装置(APOA-370)

APOA-370は紫外線吸収法で、オゾンが紫外線を吸収する性質を利用してオゾン濃度を測定する。APMA-370と同様、流体変調方式により安定した高感度測定を実現している。

装置の構成 動作原理

図3にAPOA-370の分析部構成図を示す。

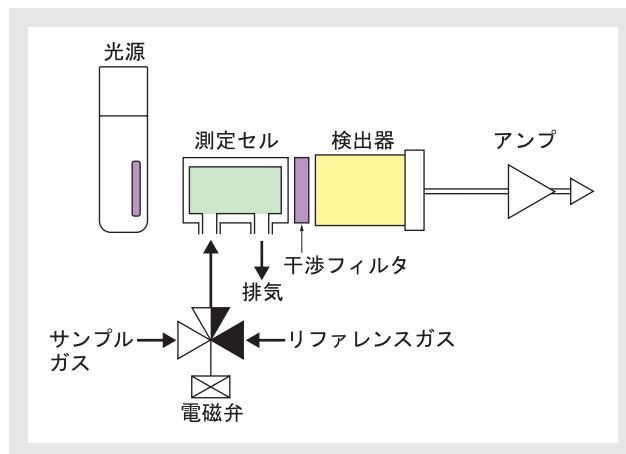


図3 APOA-370の分析部構成図

分析部は、紫外線光源、測定セル、干渉フィルタ、検出器が直線上に配置されている。紫外線光源にはペン型低圧水銀ランプを使用し、測定セルには、金属がオゾンを分解促進するためガラスを用い、更に反射光を利用できるようにガラス外表面をCrでスパッタした特殊セルを用いている。干渉フィルタはオゾンの吸収領域の254 nmだけを透過させるバンドパスフィルタで、検出器はシリコンフォトダイオードを用いている。

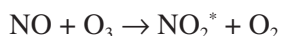
3方電磁弁により0.5秒ごとに、測定セルにリファレンスガスとサンプルガスが交互に導入され、その信号を増幅することでオゾン濃度を測定する。リファレンスガスはサンプルガス中のオゾンをオゾン分解触媒で除去し利用する。

紫外線ランプを使用していると輝度の低下は避けられない。通常6ヶ月～12ヶ月で初期輝度の1/2程度に低下する。

検出器ではセルを通過した光の絶対量を検出する。その信号を交流信号分と直流信号分に分け、交流信号分はオゾンの濃度信号として増幅、直流信号分は紫外線ランプの輝度として測定する。測定するオゾン濃度が低いため、リファレンスガスとサンプルガスがそれぞれセルに導入されている時に測定される光量の差は、光の絶対量に比較してわずかである。このため、直流信号分はほぼ紫外線ランプの輝度に比例するものと見なせる。オゾンの濃度信号を、直流信号分で補正することにより、光源輝度が経時的に変化しても、オゾン濃度測定に誤差が生じないようにしている。このHORIBAの方式では、光源輝度とオゾン濃度信号を同一の検出器で測定するため、別々の検出器で測定する手法と異なり、検出器感度の変化による影響も補正される。

窒素酸化物測定装置(APNA-370)

APNA-370は化学発光法で、一酸化窒素(NO)がオゾンによる酸化反応を起こした場合にその一部が励起状態となり、基底状態に戻る時に生じる発光を観測することにより濃度を測定する。更に3相の流体変調方式により、一酸化窒素(NO)と二酸化窒素(NO₂)を高感度で安定に測定することが可能である。



なお、酸化反応を起こしたすべてのNO₂が励起状態になるのではなく、温度や圧力でその割合は変化する。

装置の構成 動作原理

図4にAPNA-370の分析部構成図を示す。

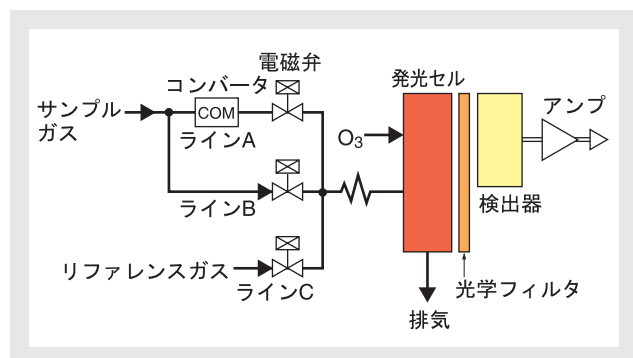


図4 APNA-370の分析部構成図

分析部は、オゾンとサンプルガスを反応させる発光セル、検出器、波長選択用の光学フィルタで構成されている。NO₂の発光は600 nmから1000 nm付近までかなりブロードな広がりがある。検出器の前には一部の炭化水素とオゾンの反応による発光影響をなくすため、約600 nmから1400 nmのバンドパスフィルタを配置している。測定原理からNO₂は直接測定できないため、NO₂を測定するためにはNOへ還元する必要がある。この還元を行うコンバータには、モリブデンを担持させた活性炭を不燃処理した触媒を加熱して用いている。

発光セルには、コンバータを通るラインA、サンプルガスが直接導入されるラインB、比較用のラインCがそれぞれ、2方電磁弁を介して接続されている。A、B、Cの各ラインから、サンプルガス及びリファレンスガスが一定間隔で発光セルに導入される。

すなわち、検出器で生じる信号は、A、B、C、A、B、C、A、B、C...という応答となる。

この電磁弁の切り替え信号のタイミングと検出器の信号を同期させ、検出器より出た信号を、次の2つの信号処理系に分ける。

A、C、A、C、A、C、A、C、の信号処理系... 図5(1)
B、C、B、C、B、C、B、C、の信号処理系... 図5(2)

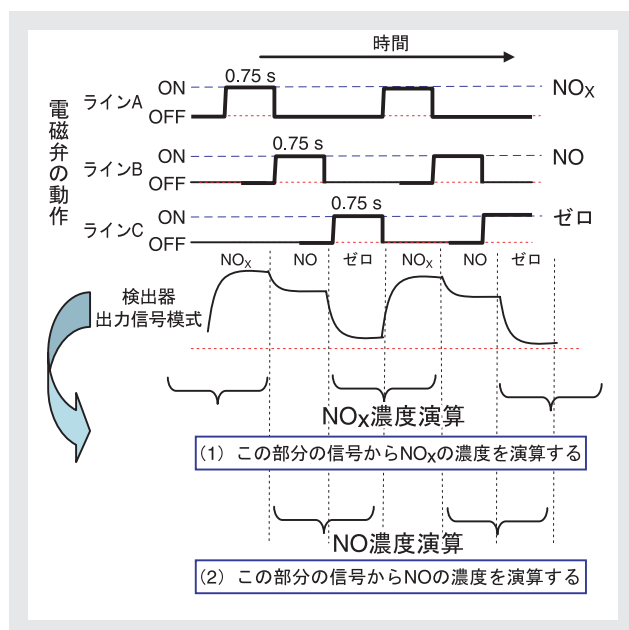


図5 信号処理概念図

図5(1)の信号処理系ではラインAとラインCの信号の差から、NO₂とNOの合計濃度であるNO_x濃度信号が得られる。一方、図5(2)の信号処理系からはラインBとラインCの信号差からNO濃度信号が得られる。NO、NO_x濃度をそれぞれ同一の検出器で測定しているため、検出器の感度変化による、NO、NO_x感度の差は最小に抑えることができる。またリファレンスガスとしては

オゾンと反応させた後のサンプルガスを使っており、リファレンスガス精製用に特別な装置を準備する必要はない。NO₂濃度はNO_x濃度からNO濃度を減算して求めることができる。

二酸化硫黄測定装置(APSA-370)

APSA-370は紫外線蛍光法でSO₂が紫外線を吸収した際に生じる蛍光を観測し濃度を求めている。反射型のミラーを多数組み合わせた励起光選択システムと炭化水素除去システムを搭載し低バックグラウンドを実現、低濃度域でも安定した高感度の測定を実現している。

装置の構成 動作原理

図6にAPSA-370の分析部構成図を示す。

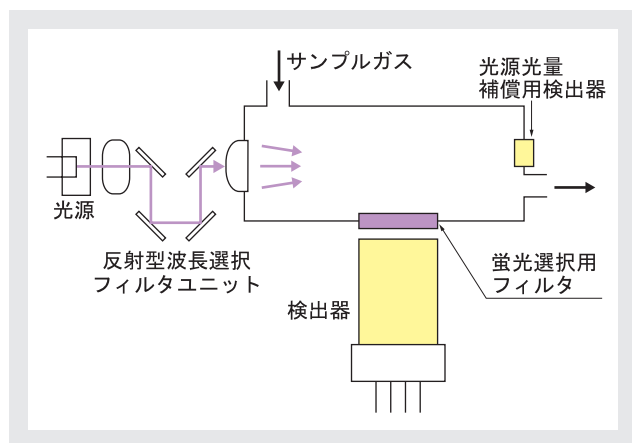


図6 APSA-370の分析部構成図

分析部はSO₂を励起するために使用する紫外線の光源、励起光選択用の反射型波長選択フィルタユニット、蛍光室、光源光量補償用検出器、検出器から構成されている。紫外線光源にはキセノンフラッシュランプを使用している。キセノンランプの場合、紫外域での輝度が高いため、励起光として使用する範囲以外の輝度も高く、その部分を十分に除去した後、蛍光室に励起光を導入しなければ、測定のバックグラウンドが上昇し、温度影響やノイズが増大することとなる。HORIBAでは、反射型の波長選択フィルタを多数組み合わせることにより、励起光強度を落とさずに、バックグラウンドの要因になる迷光を押さえ込むことに成功している。

この装置は、他の装置のように流体変調方式は用いていないが、上記工夫により安定した測定を実現している。装置内部の前処理装置(炭化水素除去器)であらかじめSO₂測定の干渉成分となる芳香族炭化水素を除去したサンプルガスが、蛍光室に導入される。蛍光室内部は、SO₂の吸着などによる応答の遅れを最小限にするために、フッ素樹脂を用いたコーティングを施している。蛍光室内部では、紫外線で励起されたSO₂の一部が基

底状態に戻る際の蛍光を検出器(光電子増倍管)で測定する。

キセノンランプは、長期点灯で紫外線の輝度が低下する。光源光量の変化は光源光量補償用の検出器で測定され、補正後、SO₂濃度としている。

炭化水素濃度測定装置(APHA-370)

APHA-370は水素炎イオン化法で、炭化水素を水素炎中でイオン化させイオン電流を測定することで炭化水素濃度を測定する。これに3相の流体変調方式と選択燃焼方式を組み合わせることで、1台でメタンと非メタン炭化水素の両者を精度よく測定することが可能となる。

装置の構成 動作原理

図7にAPHA-370の分析部構成図を示す。

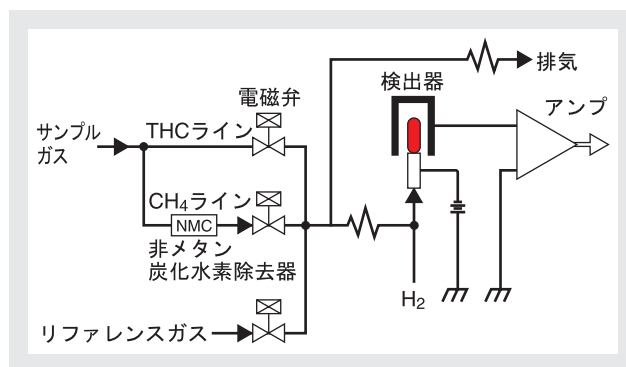


図7 APHA-370の分析部構成図

サンプルガスは、非メタン炭化水素除去器とそれを通らないラインに分岐され、水素炎イオン化検出器に導入される。これらと別にリファレンスとして雰囲気空気を精製したガスが接続され、それぞれ、一定周期で検出器へと導入される。

非メタン炭化水素除去器は、CH₄、C₂H₆、C₃H₈などの炭化水素が燃焼触媒で酸化される温度が異なる性質を利用している。CH₄の酸化温度はC₂H₆に比べ高く(炭素数が多い方が酸化温度は低くなる傾向がある)触媒炉の温度をCH₄は酸化されないが、C₂H₆は酸化される適当な温度に設定することによって、C₂H₆以外の炭化水素をCO₂とH₂Oに酸化させ除去するものである。この非メタン炭化水素除去器を通さないラインAと通したラインB、更にリファレンスラインCから交互に一定周期で水素炎イオン化検出器にガスを導入しイオン電流を測定する。水素炎でイオン化された炭化水素は、およそ炭素数に比例したイオン電流として出力される。

APXX-370シリーズの特徴

APXX-370シリーズは優れた安定性だけでなく、タッチパネルによる対話方式操作を採用しているため、操作運転に特別な知識は必要ではなく、また自動校正機能、自己診断機能(アラーム)などが装備されており、校正ポンプや校正ガス発生器(SGGU-610)を接続するだけで簡単にだれにでも連続測定することができる。測定データはアナログ出力とオプションのデジタル出力(RS-232C、TCP-IP)が可能で、また内部データをコンパクトフラッシュメモリに保存(オプション)することも可能である。これらの機能により、ネットワーク接続によるデータ及び装置の遠隔管理やコンパクトフラッシュを用いたデータ移送などを容易に行うことができる。

産業分野への応用

概要

産業分野におけるガス測定では、固定発生源から排出される比較的高濃度排出ガスの測定だけでなく、工場周辺の環境や、クリーンルームなどのコンタミネーション、また触媒の研究開発など低濃度のガスを正確に測定したいという市場ニーズがある。

HORIBAでは、これらの産業分野にも大気分析で培った低濃度測定技術を応用し展開している。

近年、半導体集積回路の高集積化に伴う微細化、多層化が進み、製造工程雰囲気中のコンタミネーションが問題となってきた。本稿では、クリーンルームのコンタミネーション測定などで多く利用していただいている大気用分析計を応用した空気中のアンモニア(NH₃)、硫化水素(H₂S)測定について、簡単に測定原理などを紹介する。

NH₃、H₂S測定への応用

大気中の低濃度NH₃やH₂Sを直接測定する方法は難しく、HORIBAではそれらを前処理装置でNOやSO₂に変換して測定している。

NH₃測定

図8に、NH₃前処理装置と窒素酸化物測定装置の流路図を示す。

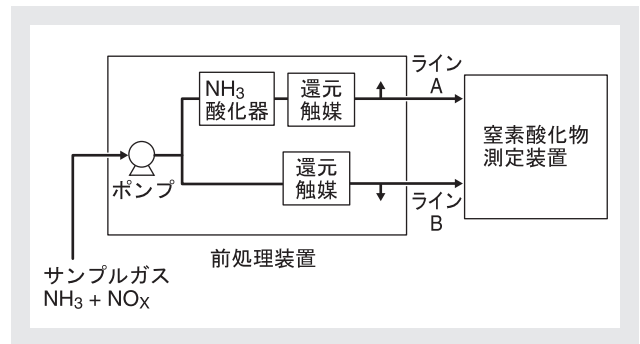


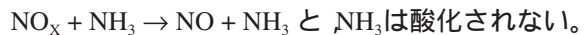
図8 NH₃前処理装置と窒素酸化物測定装置の流路図

NO_xとNH₃を含んだサンプルガスは二方に分岐され、一方は酸化触媒を配置した前処理装置に導入、もう一方はNO₂還元触媒へ導入される。酸化触媒に導入されたサンプルガス中のNH₃はNO₂とNOに酸化され、その後、NO₂還元触媒をへて窒素酸化物測定装置へ導入される。

酸化触媒を通過するラインAでは、



一方酸化触媒を通らないラインBでは、



窒素酸化物測定装置には、ラインA、ラインB、更に比較用のラインからガスが一定間隔で交互に検出器に導入され、ラインAを通過してガスが導入されている時の出力信号から、ラインBを通過してガスが導入されている時の出力信号を減算して、NH₃の濃度信号を得る。

H₂Sの測定

図9に装置構成を示す。

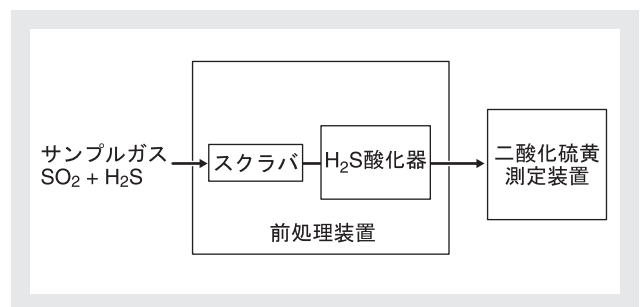


図9 H₂S前処理装置と二酸化硫黄測定装置の構成

H₂Sもそのままでは高感度測定に向いていないので、酸化触媒でSO₂に酸化させ、二酸化硫黄測定装置で測定する。サンプルガス中にはH₂S以外にSO₂が含まれている場合があるが、サンプルガス中に含まれるSO₂はH₂S測定のプラス誤差となるので、あらかじめ酸化器に入る前にスクラバで除去する。SO₂のスクラバには炭酸ナトリウムを加熱容器に入れて使用している。

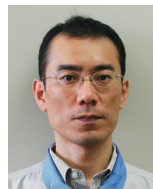
酸化器は五酸化バナジウムを過熱して触媒として利用している。表面積が少ないため、SO₂の吸着による応答の遅れなどは少ない。

おわりに

現在、低濃度領域のガス測定は大気環境測定の用途にとどまらず、他の産業分野でも必要不可欠の要素となっている。HORIBAは分析機器総合メーカーとして更に研究を重ね、より高感度に、またより信頼性を向上させた測定装置の開発を行い、産業の発展及び地球環境の保全に携わっていく所存である。

参考文献

- [1] 嘉田教夫、デュアルクロスモジュレーション方式を用いたガス分析計と大気監視用測定機への応用、*Readout*、**1**、40-46(1990)。



加藤 純治
Junji Kato
ガス計測開発部
Ambient チーム
チームリーダー