

Review 総説

赤外線ガス分析計の開発

石田 耕三

pH計測に続くHORIBA第2の柱として開発が進められた非分散赤外線吸収法(NDIR)の技術シーズは、現在のHORIBAを支える大樹に成長し、自動車計測、環境計測を始め、幅広い分野で応用されている。多くの変遷を経てきたNDIRの技術開発について、これまでの課題と解決手段、及びエポックを、自らの経験を交えて紹介する。

はじめに

HORIBAが創立して間もない1954(昭和29)年、堀場雅夫社長(当時、現最高顧問)は、工業用ガス分析計をpHメータに続く事業の柱にしたいと検討を始めた。ガス分析計の開発にあたり、ガスクロマトグラフ方式と非分散赤外線吸収法(NDIR)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たようである。当時ガスクロは、いろいろな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、化学プラントのプロセス制御用に、リアルタイムで測定できる分析計のニーズが増えてきた。それに応える可能性のあったのがNDIRであった。

“NDIRは純粹に物理現象だけに基づいており、ガスクロに比べ非常にクリアな計測原理だ”と考えた堀場雅夫社長は、NDIRを次の事業の柱として育てていくことを決断した。最近でこそ、コンピュータの高度化と相まって、FTIRや質量分析法(MS)など多成分を同時にリアルタイムで測る方法も実現されたが、その時代にNDIRを選択したのは慧眼だったと感服している。

GA-1形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だったようである(図1)。ステンレス製の検出器にガラスコックが付いており、ここからガスを詰める方式であった。お客様の所へ持って行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物だったらしい。この装置は光学的零位法を採用しており、クームと呼ばれる遮光板を調整して、サンプルセルとリファレンスセルとの光量バランスをとり、クームの変位から濃度を求める。出力が直線性を示すように、クームの形状は分析計ごとの特性に合わせて非線形に手加工され、今見てもまさに芸術品だと感心する。その後、クームによる零位制御法では、計測応答速度が不十分であり、かつ装置が複雑であることによるデメリットが大きいとの判断があり、現在の直流型偏位法NDIRが開発された。

こうしてスタートしたHORIBAのNDIRであるが、今日の隆盛に至るまでには、幾多の先人たちの創意と工夫の積み上げがあった。これか

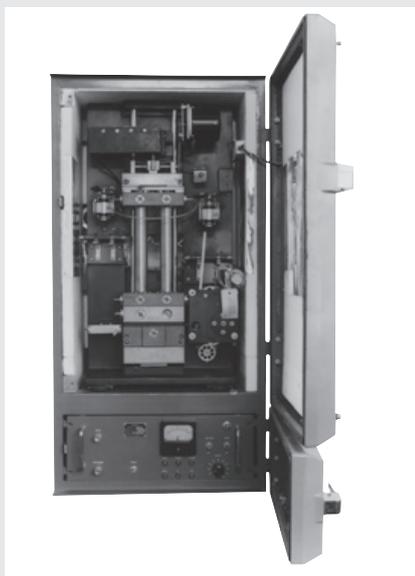


図1 初期の赤外線ガス分析計 GA-2A
(国産初の赤外線ガス分析装置GA-1(1957年)
のモデルチェンジ機)

ら、NDIRガス分析計高度化の歴史を、私が一若手技術者として直接関わってきた頃を中心に紹介する。

まずはガス抜け対策から

NDIRは、しばらくは重化学工業分野、特に爆発性ガスが存在する環境下で使われる工業用ガス分析装置をターゲットとして開発・販売されていた。やがて高速応答性を活かした呼気分析計の開発を経て、更には自動車排ガス分析計“MEXAシリーズ”へと発展していった。

日本における自動車排ガス規制値の流れをみると、COガスの場合、当初は26 g/km程度であったが、現在では0.84 g/km以下のレベルにまで低下している。つまり分析計の感度に換算すると、30倍以上高いものにしなければならないことを意味する。

しかし高感度化の前にまず問題となったのが、検出器からのガス抜けであった。これはNDIRの開発当初からずっと悩まされ続けた難問で、多くの先輩たちが“やれOリングだ、いや鉛パッキンだ、アラルライト接着だ”などと、さまざまな試行錯誤を繰り返した。私が入社した当時、本当によくガス漏れを起こしていた。セル窓や検出器など接合部のほとんどに接着剤を使っており、ここからのリークが原因の大半であった。当時の堀場雅夫社長から、「アホの一つ覚えみたいに接着剤ばかり使って、どないなってんねん！」と雷を落とされたことも1回や2回ではない。当時、アメリカに輸出した小型MEXAの真鍮製の検出器がガス抜けを起こすという大トラブルが発生した。ちょうど米国法人ホリバ・インスツルメンツ社（HII）に在籍していた堀場厚現社長を、トラブル対策のために走り回らせたという苦い思い出がある。

このトラブルを機に悲願だった検出器の改良・改善に集中することになった。コンフラットフランジやハーメティックシールを採用したり、 CaF_2 の窓を直接接着するなど構造を変えることにより、単純なガス抜けはほとんど解消した。また、コンデンサを形成するチタン膜を熱膨張係数の差を利用した圧入タイプにしたり、固定極をセラミックに変えたりするなど、検出器の構造や材料を徹底的に見直した。図2に改良した検出器内部構造（簡略図）を示す。更には、超音波洗浄装置、 10^7 Torrのガス詰め装置、クリーンルームなど生産設備も一新した。これら一連の開発・改良を積み上げたおかげで、1970年代の半ばになってやっとニューマティック検出器^{*1}の基盤技術が確立したと思う。

*1：ガス封入式の赤外線検出器は、封入ガスの圧力変化を利用することからニューマティック（pneumatic）検出器と呼ばれる。

キーコンポーネントは内作で

検出器自体の特性向上を図る一方で、周辺技術の開発も平行して行っていた。その一つが、多層膜赤外線干渉フィルタの開発である。1960年代後半になるとNDIRが自動車排ガス測定分野で認知されるようにな

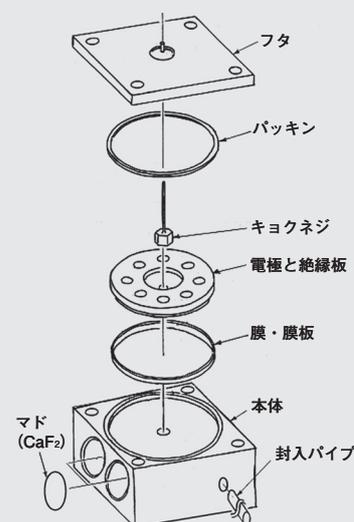


図2 検出器内部構造（簡略図）

り、より高精度な分析計への要求が高くなった。特に自動車排ガスの場合には、非常に多量の妨害成分の中で微量の特定ガスだけを選択的に測る必要がある。例えば、パーセントオーダのCO₂の中からppmオーダのCOをNDIRで測ろうとする場合には、両者の吸収スペクトルの重なり合いによるCO₂干渉が問題になる。

測定に使う波長領域を絞ってやることにより干渉影響を減らすことができるが、これには多層膜干渉フィルタが必要になる。HORIBAでは、NDIRの開発に着手して間もない1962(昭和37)年から、通産省の補助を受けて“高性能赤外フィルタの研究”をスタートさせていたが、なかなかよいものができなかった。1970年頃になってやっと実機に取り付けてみたのであるが、“吹けば飛ぶような干渉膜”で、フツとやると、パラパラッという具合で、膜の向こうが透けて見えたこともある。おかげで、随分お客様の所を走り回るようになった。余談であるが、このように弱いフィルタなのに、当時、社内ではなぜか“ソリッドフィルタ”と呼ばれていた。

その頃、既に優秀なアメリカ製のフィルタが市販されていたが、非常に高価で、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らない。随分悩みに悩み抜いた末に、国の補助金も活用してGeやSiO₂を飛ばせる真空蒸着装置と多層膜設計用のミニコンなどをそろえた。

このように、1970年代は検出器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った。これだけの投資ができたのは、1974(昭和49)年の中古車排ガス規制に伴う小型MEXAの大ヒットという追い風もあったが、それ以上に、このような千載一遇のチャンスを積極的に捉え、時には自ら演出してでも自分たちの夢を実現したいという、HORIBAならではのチャレンジ精神があったからである。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ある。

AS検出器とセクタモータを生んだ柔らかい頭

生産体制強化のおかげで、水に浸けたりダイヤモンドカッターで切断しても剥がれないような強い膜は実現できたが、分析計の方は干渉フィルタだけでは分離しきれない領域にまで濃度範囲が下がっていった。1975(昭和50)年前後のターゲットは、フルスケール濃度100ppmのCO計で濃度5%のCO₂の干渉がフルスケールの2%以内、つまり1:25,000以上の分別比を達成することであった。

当初は、検出器の封入ガスの精製やフィルタの半値幅を狭くするなど、正攻法で取り組んだが、なかなかクリアできず、いろいろと知恵を絞った。最終的には、アメリカで考案された技術がヒントとなって、2個の検出器を直列に並べて使うことによって干渉影響をなくすことを思い付いた。原理の詳細は省くが、要は2個の検出器の信号を引き算して、CO₂

の干渉成分を選択的に取り除いてやろうという手法で、AS検出器と呼ばれて現在も有効に使われている技術である。AS検出器を組み込んだNDIRベンチを図3に示す。

それから、光を一定周期で断続するための回転セクタも泣かされたコンポーネントの一つであった。安定で扱いやすい回転セクタの実現はNDIR開発当初から大きな課題の一つで、蓄音機のターンテーブルの流用などさまざまな方式のセクタが試行錯誤されてきたが、なかなか満足できるものができなかった。

1969(昭和44)年にセクタモータ(図4)が開発され、NDIRのベンチが飛躍的に進歩した。セクタモータは、“シンクロナスモータのロータ(回転子)自体が遮光板になれば、回転ムラも少なく寿命も長くなるはずだ”という発想から生まれた。

先程のAS検出器は、元々はコンデンサマイクロホン検出器の振動に弱い欠点をカバーするために考案された基本原理を、干渉影響の除去のために発展的に応用したものである。セクタモータの着想と言い、頭の柔らかさこそが、HORIBAをNDIRで世界のトップに立たせた原動力だと思っている。

クロスフローで本質的なドリフトフリーを実現

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NO_x計など新たな市場が開けてきた。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ーズアップされた。

現在のNDIRは直流型偏位法で、光学的にある程度の偏りを持たせているため、どうしても指示値のドリフトが避けられない。当時は、ドリフトのために出荷ができないとか、お客様の所へ納入したとたんにドリフトしてしまい突き返されたといったクレームに泣かされた。

何とかこれを克服できないかということで発案したのがクロスフロー²の技術である。クロスフローは、従来のNDIRのように光を変調するのではなく、ガスそのものを変調させる方式である。つまり、ゼロガスとサンプルガスを2本のセルに交互に入れ、オプティカルなオフセットを完全に取り除くことによって、ドリフトフリーな光学系を実現した。

この手法は、言わば“コロンブスの卵”的発想であるが、非常に優れた技術としてアメリカを含め世界中で高く評価された。現在も煙道排ガス分析計が高いシェアを維持できているのも、この技術が背景にあるためと思う。

クロスフローの技術は、その後も発展を遂げ、デュアル・クロスフローもその一つである。クロスフローの特長を更に発展させたいと、AP(大気汚染分析装置)を担当した後輩たちが考え付いた。2系統のガスを異なる周期で切り換えて1台の分析計に流し、得られる複合信号を周波数分離して異なる成分それぞれの濃度を求める。これも非常に優れた技術で、HORIBAのNDIRの歴史において、クロスフローと合わせてエポックとなる技術の一つではないかと思う。

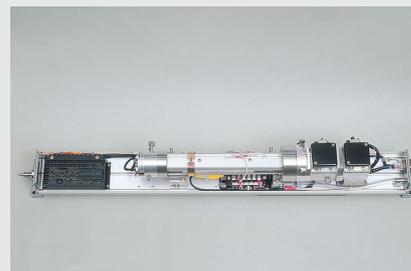


図3 AS検出器を組み込んだNDIRベンチ
AIA-23<AS>



図4 セクタモータ

*2: 当初, ロータリーバルブでガスを切り替えたことからクロスフローと呼ばれた。現在では流体変調方式という用語が一般的となっている。

トラブルが、技術と人を育てる

このように話すとNDIRは順調に発展してきたように思われるかも知れないが、実際は苦い失敗や泥臭い経験の積み重ねがあったからこそ、今日の“誰が何と言っても、赤外はHORIBAだ!”という、うれしい評価につながったのだと思う。

大失敗として忘れられないのは、小型MEXA用のダイキャスト製の検出器である。1968(昭和43)年にアメリカでマスキー法規制が始まり、これを追従する形で日本国内でも自動車排ガス規制が順次強化された。HORIBAは整備工場向けの小型COガス分析計MEXA-200(図5)を1969(昭和44)年に開発したが、数10万台とも見込まれる巨大市場を目の前にして、検出器を従来のアルミ鍛造材の加工から、量産が容易でコストも安いアルミダイキャスト製に変更した。ところが出荷してしばらくすると、感度がなくなってしまうという大トラブルが発生した。もちろん、ダイキャストを導入するにあたり封入したガスが漏れないかどうかは事前に十分検討していた。必死になって調べたが、結局、感度低下は封入したCOガスの検出器隔壁(ダイキャスト材)からのスロリーークが原因であった。この苦い経験から、鍛造材へ逆戻りして現状に至っている。これは材料の選定は慎重の上にも慎重に、という教訓を残した好例である。

それから“ヒゲ・トラブル”も忘れられない。1969年に“硫黄酸化物(SO₂)の環境基準”が閣議決定され、HORIBAでは急遽煙道排ガス分析計ESDA-200(図6)を製品化した。この分析計は郵便ポスト形のしゃれたデザインであったが、これもまた大問題に見舞われ、“指示にヒゲが出る”というクレームが次々と入ってきた。サービスマンが検出器を何度取り替えてもヒゲが出るので、お客様から「ヒゲそって出直してこい!」と怒られ、しばらく出入り禁止になってしまったという逸話も残っている。

結局、トラブルは電極表面に残った不純物質が原因で、電極の精密研磨や洗浄を徹底して切り抜けた。当時は、“自分のミスは自分で拭え”というのがHORIBAの教育方針で、開発担当者は、たとえ新人であろうと、3,4日徹夜してでもサービスに交換部品を供給するのが当たり前の時代であった。HORIBAが現在あるのは、こういった先輩たちの積み重ねがあったおかげだということは、若い社員諸君にも肝に銘じておいてもらいたいと思う。

分析計も熟成が必要

“COが消える?”もまたおもしろい話である。CO検出器の感度が出た



図5 整備工場向け小型COガス分析計 MEXA-200



図6 実装試験中のESDA-200

り出なくなったりする現象のことである。私としては、これは高真空中で脱ガスした後、検出器内に詰めたCOが内部壁面やセラミック電極などに選択的に吸着したために感度が下がり、加熱するとガスが出てきて感度が回復するのではないかと推察している。しかし本当のところは、未だによくわかっていない。

これを抑えるには、非常に非論理的であるがエージングという処理が最も有効である。検出器や光源を加熱した状態で数ヶ月保存する方法で、他のセンサや電子デバイスなどでも微妙な部品は同じような処理が施されている。どうもウイスキーと一緒に、しばらく寝かせ熟成させるといい味が出てくる。NDIRはそういう領域の技術のようである。

とは言え、エージングすることは在庫を多く抱えることになり、費用もかかる。これからの若手技術者にこんな真似をせよとは言わない。諸君の柔らかい頭脳は、必ずやエージングレス・デバイスを実現してくれるものと期待している。

おわりに

HORIBAの創立以来、堀場最高顧問を始めとする何百人もの人が育んできたNDIRの開発を、限られた字数で説明することは本当に難しい。まさに、地球46億年の歴史を30分間のノンフィクションドラマにまとめるTVディレクターの心境である。そんな思いを感じながら、私が最近強く感じていることを、最後に紹介したいと思う。

それは“継続は力なり”ということである。

優れた技術は、必ず市場に受け入れられ、そして永遠に進化する。ニーズにマッチした技術は新たなニーズを呼び起こし、それがまた技術の進歩を促す。また個々の技術はそれぞれ単独に存在するのではなく、周りの技術、時代の変化と共に進化するものである。大事なことは、基本となる技術は根気よく大事に育てていけば、一つの事業として未来永劫に人の役に立つものとして残っていくのではないかと改めて感じている。



石田 耕三

Kozo Ishida

代表取締役副社長
工学博士