

### 光吸収を用いたガス計測機器

#### Gas Measuring Instruments Based on Light Absorption

#### はじめに

HORIBAグループが有するガス計測に関わる技術の中に、ガスに光を照射してガスの吸収や蛍光を発する現象を用いて、そのガスの状態を直接計測する方法や、ガスの化学反応による発光を用いて測定する化学発光法などがある。その他の計測方法としては、水素炎を用いたイオン化法、質量分析法やジルコニア法など、光を使用しない方法を加えると10種類以上の計測技術を有している。また、近年では光源にレーザーを用いた計測方法など、新たな計測方法を製品に適用している。本号ならびに次号の2回に分けて、HORIBAグループが有するガス計測技術の原理・特徴などについて紹介する。本稿においては、光の吸収を用いた計測技術に絞って紹介する。

#### 光吸収によるガス計測の基本原則

ガス分子はそれぞれ分子固有の吸収スペクトルを持ち、そのスペクトルの吸光度を計測することにより、濃度および分子の状態を知ることが出来る。紫外においては分子の電子準位の状態変化から測定対象物質の濃度を測定し、赤外においては分子の振動・回転準位のエネルギー状態の差から濃度を測定する。これらの計測の基本となる原理がランバート・ベール(Lambert-Beer)の法則と呼ばれ、次式で表される。

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times C \times L$$

ここで、 $A(\lambda)$  : 波長 $\lambda$ における吸光度     $\varepsilon(\lambda)$  : 波長 $\lambda$ における吸光係数  
 $C$  : 試料濃度                                     $L$  : 試料厚さ(試料中の光路長)

ガス計測に中赤外光を用いる場合の計測方法として、非分散型赤外吸収(NDIR : Non Dispersive Infrared)法や分光的手法のフーリエ変換赤外分光(FTIR : Fourier Transfer Infrared)法などがある。また、紫外光を用いた場合、非分散型紫外吸収(NDUV : Non Dispersive Ultraviolet)法や分光器を用いた紫外分光(UVA : Ultraviolet Absorption)法などがその計測方法としてあげられる。これらの計測方法や計測波長帯域が異なる理由は、測定対象ガスの濃度範囲や種類だけでなく、計測時に共存するガスの種類や濃度によって最適な計測方法が異なるためである。したがって、正確にガス

井戸 琢也

Takuya IDO

Table 1 HORIBAグループの光吸収を用いたガス計測装置例

測定対象	測定成分	NDIR	FTIR	QCL-IR	NDUV	UVA
大気	CO/CO <sub>2</sub>	◎	○	○		
	O <sub>3</sub>				◎	○
プロセス／煙道排ガス	CO/CO <sub>2</sub>	◎	○	○		
	NO	◎	○	○	○	◎
	SO <sub>2</sub>	◎	○	○	◎	◎
	NH <sub>3</sub>		○	○		◎
エンジン排ガス	CO/CO <sub>2</sub>	◎	◎	○		
	NO/N <sub>2</sub> O	○	◎	◎		○
	NH <sub>3</sub>		◎	◎		○

◎：適切な計測方法 ○：計測可能  
 NDIR：Non Dispersive Infrared, FTIR：Fourier Transfer Infrared, QCL-IR：Quantum Cascade Laser Infrared, NDUV：Non Dispersive Ultraviolet, UVA：Ultraviolet Absorption

の状態を知るためには、最適な計測原理を選択する必要がある。

Table 1にHORIBAグループの光吸収を用いた計測装置の測定対象に対する、測定項目および計測原理をまとめた。この表から見てわかるように、同じガス種であっても、測定対象が異なれば使用する計測方法も異なり、条件に合った最適な計測法を用いることが重要である。

## 非分散型赤外吸収 (NDIR：Non Dispersive Infrared)法

非分散型赤外吸収(NDIR)法は、ガスの赤外線吸収を利用する方法で、多くのガス成分の計測が可能である。NDIR法を用いた分析計は、構造が簡単でメンテナンスが容易であり、さらに連続測定に適した特徴を持つため広く計測に用いられている。計測原理は、赤外光を分光(スペクトル分解)せず、光学フィルタ(多層膜干渉フィルタ)やガスフィルタ(干渉成分を封入したセル)で透過波長を限定して検出する<sup>[1]</sup>。具体的な装置構成は、熱光源(フィラメント等)、光チョッパ、ガス計測用セル、フィルタ(光学フィルタもしくはガスフィルタ)および検出器という構成が一般的である。検出器としては、熱型の検出器もしくは量子型の検出器を一般的に使用するが、NDIR法には熱型の検出器を用いることが多い。代表的な熱型検出器として焦電型、サーモパイル型およびニューマティック(Pneumatic)セル型がある。本稿においては、ニューマティックセル型検出器に関して詳述する。Figure 1にニューマティックセル型検出器の構成図を示す。

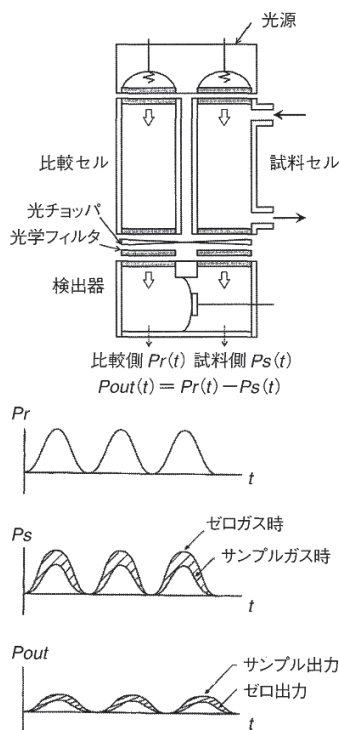


Figure 1 ニューマティックセル型NDIR検出器の構成図

光源から放射された赤外光は、試料セルおよび比較セルにそれぞれ入射する。試料セルにはサンプルガスが流れており、それを通過する赤外光は吸収されて強度が減少する。一方、比較セルには赤外光を吸収しないガス(窒素など)が封入され、赤外光はそのまま透過する。この赤外光の強度差をコンデンサマイクロホンにて検出する。また、赤外光をチョッピングすることにより連続的な交流信号としてデータを取り出す。

一般的には上述した機械的に光をチョッピングして検出器からの信号を交流化する手法が用いられるが、HORIBAグループの独自な手法である流体変調方式で信号の交流化を行うことによってより安定した高感度測定を実現している<sup>[2]</sup>。Figure 2に流体変調方式の構成図を示す。

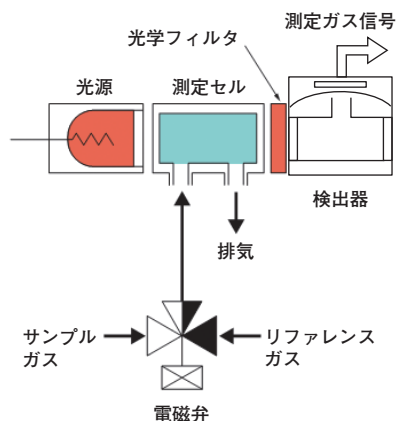


Figure 2 流体変調型NDIR検出器の構成図

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。絶えずリファレンスガスでゼロ点をチェックしているため、測定成分がサンプルガスに無い場合は、変調信号が発生しな

い。したがって、ゼロ点のドリフト量が小さい安定した計測が可能となる。

### フーリエ変換赤外分光 (FTIR : Fourier Transfer Infrared) 法

フーリエ変換赤外分光 (FTIR) 法は、干渉計と高速フーリエ変換を組み合わせることにより、高分解能の赤外吸収スペクトルを得る方法である。多くの化合物が赤外域に吸収スペクトルを持つことから、化合物の定量・定性などさまざまな分野で使用されている<sup>[3, 4]</sup>。Figure 3に分析装置の構成例を示す。

光源から放射された赤外光は干渉計で干渉光となり、試料ガスの流れているセルを透過した後、検出器に導かれる。ここで得られた信号 (インターフェログラム) を高速フーリエ変換すれば、セルを透過した赤外光のスペクトル (パワースペクトル) が得られる。セル中にゼロガス (窒素ガスなど) が流れていた場合のパワースペクトルを別に測定しておき、両者の比から試料ガスの赤外吸収スペクトルを算出する。Figure 4にガスの吸収スペクトル例を示す。得られるスペクトルは中赤外域に吸収を示す多成分のスペクトルの重ね合わせであり、このスペクトルに多変量解析法を適用することで、含まれる多成分の濃度値を同時に算出する。サンプルスペクトル採取から濃度演算までを連続的に繰り返すことにより、多成分の同時連続分析ができる<sup>[5]</sup>。

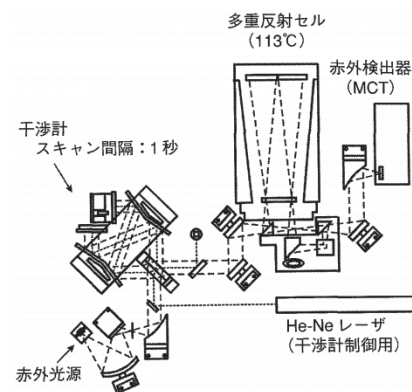


Figure 3 FTIR法ガス分析装置の分析部(概念図)

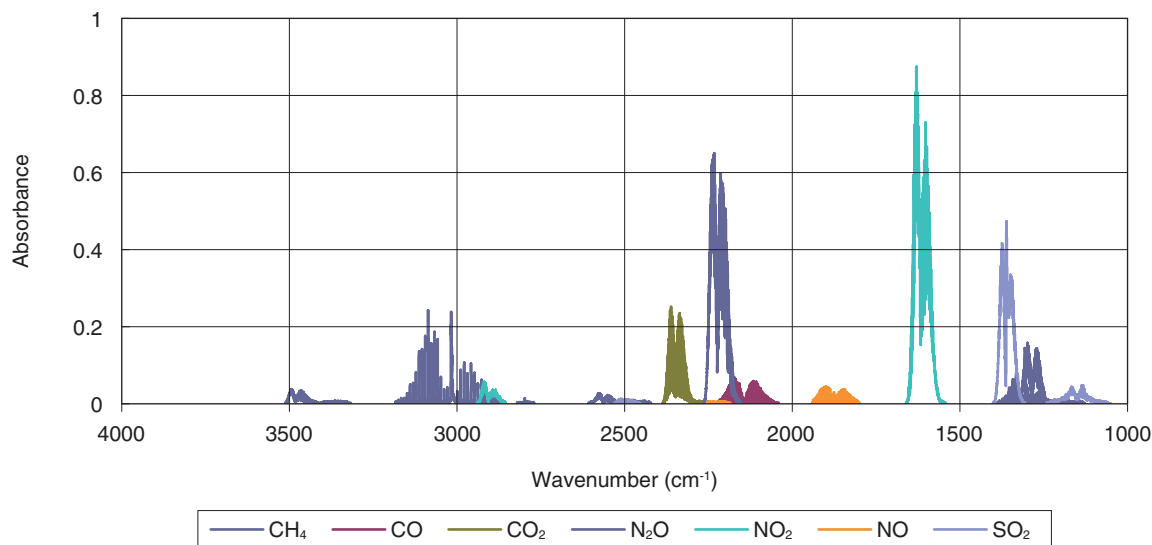


Figure 4 多成分ガスの吸収スペクトル例

### 量子カスケードレーザー赤外分光 (QCL-IR : Quantum Cascade Laser Infrared) 法

量子カスケードレーザー (QCL) は比較的最近実用化され始めた新しい方式のレーザーで、従来のバンド間遷移型の半導体レーザーでは実現できなかった常温での中赤外域のレーザー発振を可能とした。QCL-IR法は、この中赤外レーザーを光源とし、レーザー自体の性質を利用して微小領域で波長をスキャンする赤外分光法である<sup>[6]</sup>。Figure 5にQCL-IR法の原理に関するイメージ図を示す。

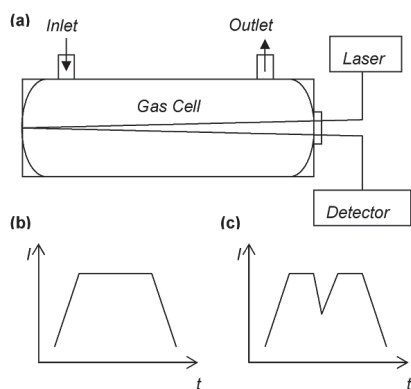


Figure 5 QCL-IR法の計測原理図

サンプルの流れている測定セルにQCL素子から発振されるレーザー光を照射し、検出器でセルを透過した後の強度をモニターする。QCL素子は一定間隔の電流パルスによりレーザー光を発振しており、一回のパルスごとに**Figure 5b, 5c**のような出力波形(時間 vs 赤外光透過強度)がモニターされる。ここで、パルス電圧が印加されている間、QCL素子に昇温が起き、この温度に影響されて発振波長が微小領域内で変化する。この現象はパルスごとに繰り返されるため、レーザーの発振波長は一回のパルス内で一定範囲をスキャンする形になる。すなわち、**Figure 5b, 5c**のようなパルスごとの検出波形は、「波長 vs. 赤外光透過強度」に変換することができる。QCL-IR法でガス成分濃度を定量するには、対象成分の吸収ピークの波長がこのスキャン範囲内に入るように中心波長を調整した素子を使用する。選択する対象成分の吸収ピークは、干渉成分の吸収ピークと極力重ならないことが望ましい。このような波長範囲の素子にて、セル中にサンプルガスが流れている場合(**Figure 5c**)の波形を採取し、あらかじめ採取しておいたゼロガス波形(**Figure 5b**)との強度比を対数に変換して、該当範囲の吸光度スペクトルを得る。吸光度は濃度に比例するというLambert-Beerの法則に基づき、このスペクトルから対象成分の濃度を計算する。また、実際のスペクトル強度は温度・圧力に影響されるため、その影響の補正も行う。

QCL-IR法は、中赤外領域に吸収を持つ多くの化合物の定量に応用できる可能性があり、複数個のレーザーを同一光軸上に配置することにより、多成分を同時に測定することが可能である。さらに、極めて高分解能のスペクトルが得られることから、成分間の干渉を最小限に抑えられることも可能である。

### 非分散型紫外吸収(NDUV : Non Dispersive Ultraviolet)法

非分散型紫外吸収(NDUV)法は紫外吸収を利用する計測方法である。特徴として、紫外域の電子遷移による吸収が、赤外域の分子振動・回転遷移の吸収より大きいことやガス計測に使用する波長範囲に水分の吸収が無いことなどがあげられる。計測装置の具体的な構成は、紫外線光源、測定セル、光学フィルタ、検出器が直線上に配置され、基本構成はNDIR法と同じである<sup>[2]</sup>。**Figure 6**にNDUV法を用いたオゾン計測用分析計の構成図を示す。

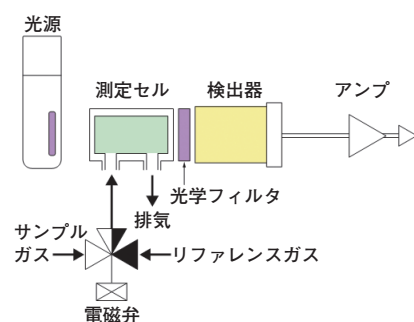


Figure 6 NDUV法を用いた分析計構成図

光学系は、紫外線光源にペン型低圧水銀ランプ、光学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、検出器はシリコンフォトダイオードで構成している。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。HORIBAグループの方式では、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。NDUV法を用いる場合に留意すべき点は、光源の寿命である。水銀ランプの場合、通常6ヶ月~12ヶ月で初期輝度の1/2程度に低下する。近年では紫外域で発光が得られるLEDの技術開発が進んでいるため、これらの新しい光源の適用も検討されている。

## 紫外分光(UVA : Ultraviolet Absorption)法

紫外分光(UVA)法は紫外域で広帯域にわたり発光が得られる重水素ランプやキセノンフラッシュランプを光源に使用し、セルを通過させた後のガスの吸収信号を分光器にてスペクトル化し、計測する方法である<sup>[7]</sup>。通常、検出部にはグレーティングとダイオードアレイを組み合わせた分光器を使用する。このことにより、吸収スペクトルを高速に連続取得出来る。ガス濃度の算出方法はFTIR法と同様に取得したスペクトルに多変量解析法を適用することで、含まれる多成分の濃度値を同時に算出する。Figure 7にUVA法を用いた装置構成図を示す。

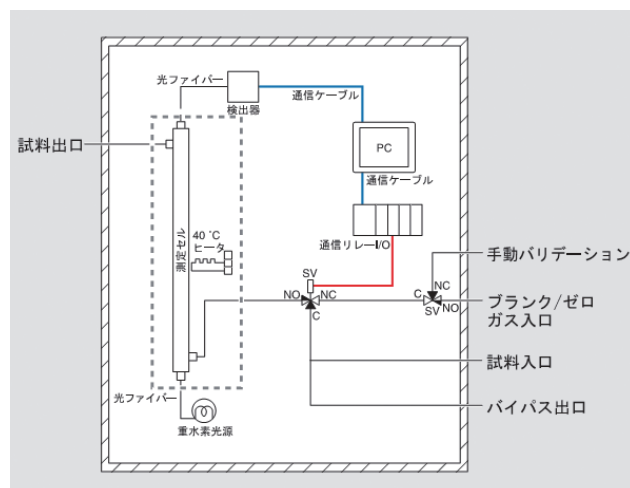


Figure 7 UVA法を用いた分析計構成例

装置構成としては、光源から光ファイバを通してセルへ導光し、測定セルを通過させた光を再度ファイバへ集光・導光して検出器に受光させる。測定できるガスの特徴は、NDIR法などではppmオーダーの測定が困難な燃料ガス中の硫黄化合物を測定できることである。また、190~250 nm付近のNO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>など吸収からこれらのガスを同時に計測することが可能であるが、光源の重水素ランプの寿命が6ヶ月程度と短いため使用する際には注意が必要である。

以上、HORIBAグループが有する光吸収を原理とする計測技術の一例を紹介した。ガスを計測する際に重要なことは、同じガスであっても存在するガス条件に合わせた計測方法を選択することである。また、測定対象のガス状態を変化させずに分析計に導くためのサンプリング技術も欠かすことが出来ない重要な技術である。したがって、これらの技術を測定対象に対して最適に組み合わせることによって初めて正確で安定した計測が可能となる。今後もユーザの新たなご要望にお応えするべく、製品を提供していきたい。

### 参考文献

- [1] 堀場製作所編：エンジンエミッション計測ハンドブック，山海堂
- [2] 加藤純治，Readout(HORIBA Technical report)，31，30(2005)
- [3] 平石次郎編：フーリエ変換赤外分光法，学術出版センター(1985)
- [4] P. R. Griffiths et al, "Fourier Transform Infrared Spectrometry" *Chemical Analysis*, **83**, (1986)
- [5] 山岸豊他，Readout(HORIBA Technical report)，6，38(1993)
- [6] 原健児，レーザー吸収法自動車排ガス測定装置の開発，レーザー研究，**41-9**，748(2013)
- [7] Po Chien，Readout(HORIBA Technical report)，31，20(2005)



### 井戸 琢也

Takuya IDO

株式会社 堀場製作所  
開発本部 先行開発センター