

Readout 発行50回を記念して！ 赤外線分析計 技術の散歩道

To Commemorate the 50th Publication of Readout
Sampomichi (Trail) of Infrared Gas Analyzer Development

Readout発刊50回を記念するコラムとして、堀場製作所における非分散赤外線(NDIR)吸収法によるガス分析技術の開発初期の歴史を紹介します。初期のNDIR開発、赤外線光学フィルタの内作・ドリフトフリーを実現したクロスフローの技術開発といった過去の先人たちが積み上げてきた貴重な歴史的資産を紐解き若い研究者や技術者に紹介し学ぶ機会を作ることはReadoutの一つの大切な役割かと考えます。過去、現在、未来を繋ぐ懸け橋としてReadoutがさらに充実した技術誌として世の中に役に立つことを願っています。

To commemorate the 50th publication of HORIBA technical reports **Readout**, the history on the early development of HORIBA gas analyzer with Non-Dispersive Infrared (NDIR) absorption method is introduced in this article. The HORIBA's history such as the early development of NDIR, in-house production of IR optical filters, and fulfilling essential drift-free through the development of cross flow technology, are valuable assets which were accumulated by predecessors. It is one of important roles of **Readout** to expand opportunities for young researchers to study those technologies. I hope that **Readout** will contribute to the world as a bridge connecting past, present and future.

はじめに

堀場製作所は本年1月26日に創立65周年を迎えました。一方で1990年にお客様と堀場製作所の技術を結ぶ架け橋として創刊した技術誌Readoutは、分析計測技術の新しい開発につながり、科学・工学の研究分野や産業の発展、環境保全などを縁の下で支えてきました。そして、今回発刊50号という節目を迎える事になりました。堀場製作所の原点は役に立つ分析計測技術の開発による社会への貢献です。Figure 1に示すように創業者堀場雅夫の卓越した技術戦略であった液体計測としてのpHガラス電極技術、ガス計測としての非分散赤外線(NDIR)技術に加えて固体計測としての放射線検出技術を核としながら、アプリケーション技術との融合でニーズに迅速に応え、今日まで着実にユーザーと共に成長してきました。

その様な中であって、当時、堀場製作所の技術を世の中に広く知って頂くためにもまた技術を継承し発展させてゆくためにも堀場技術誌を編纂することが大切であるという議論が起こり、堀場会長(当時)に相談したところ「大変嬉しい企画だが、継続して発刊するには力不足とちゃうか？ しかし皆が覚悟を決めて三日坊主に終わらせないのであればやってみ！」と言うことになって「Readout」のプロジェクトがスタートしました。

堀場会長指摘の通り社内からの原稿がなかなか集まらず初号から発刊は大変難航しました。そもそもReadoutというこの名称はお客様に堀場製作所の技術を

石田 耕三

Kozo ISHIDA



Figure 1 堀場製作所 技術コア

読み取って頂き、お役に立てて頂きたいという思いが込められているものでした。しかし、背に腹は変えられず！ 双方向の技術の懸け橋ということに解釈し直し、外部の研究者からも寄稿して頂くことで技術論文の数、質に厚みを増すことに努力をすることになりました。その結果、堀場製作所の分析計測機器のユーザーであった大学の先生や企業の研究者からも積極的に寄稿を頂きました。Readoutが三日坊主にならずに今日まで継続出来たのは、論文の寄稿を頂いた多くの外部の研究開発に携わっている皆様方のご協力の賜物でした。また、何よりも苦勞して編集に携わってきた国内外のホリバリアンの努力の結晶だったと思います。

加えてReadoutを通して築かれてきた多くの研究者の皆様、ユーザーとの技術交流の積み上げが、その後、創立50周年(2003年)の堀場雅夫賞の創設につながったことは言うまでもありません。今ではこの堀場雅夫賞の受賞者の受賞論文や審査を御願ひした諸先生方にも本誌に寄稿を頂き、まさに双方向の交流の架け橋として、新しい技術のグローバルな発信にも大いに寄与しています。

そして、5年前、創立60周年の企画として開発に携わってきた思いを同じくするホリバリアン有志で技術記念誌として堀場製作所「技術・製品開発 歴史の散歩道」の編纂をしました。過去、堀場製作所の発展に重要な役割を果たしてきたコア技術や製品の開発で技術のノウハウや苦勞話の執筆の成果は1000ページを超える膨大なものになりました。この「技術・製品開発 歴史の散歩道」は公開されていない記念誌として限られた部数が保管されていますが、この中から「赤外線分析計 技術の散歩道」をReadout50回発行記念として紹介させていただきます。

堀場製作所におけるNDIR吸収法によるガス分析技術の導入

堀場製作所が創立して1年経った1954(昭和29)年、堀場社長(当時)は、ガス分析計をpHメータに続く事業の柱にしたいと思ひ立たれました。ところがガス分析計の開発を決心するにあたり、当時主流になりつつあった、Figure 2に示すガスクロマトグラフ方式(GC)にするか、あるいはFigure 3に示す赤外分光法を用いた赤外線吸収法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ました。

当時GCは、いろいろな混合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ましたが、国内で重化学工業が盛んになると共に、化学プラントなどのプロセス制御にはリアルタイムで測定できる分析計でないと反応制御は難しいというお客のニーズが出て

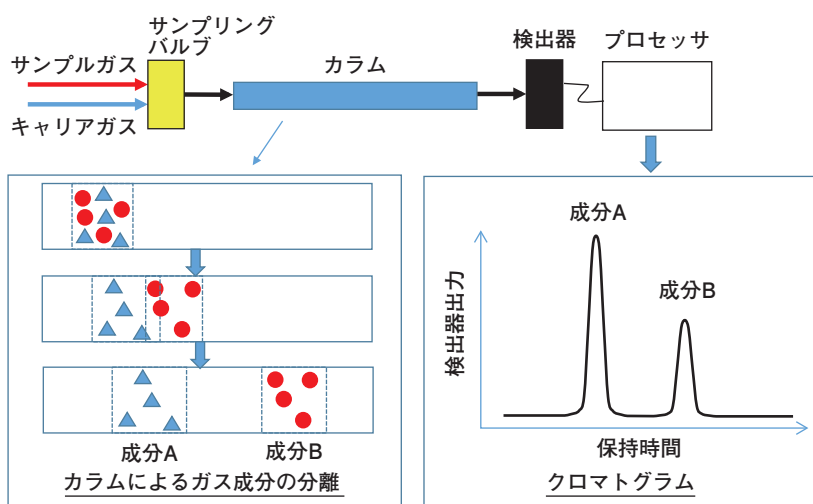


Figure 2 ガスクロマトグラフィーの原理

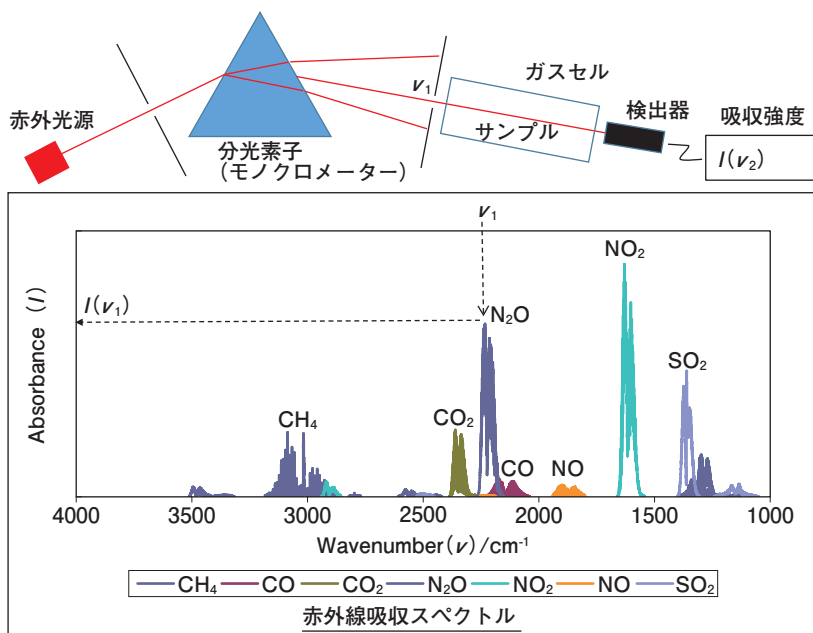


Figure 3 赤外分光法の原理

きました。一方赤外線分光法は分光素子を使用しその素子や検出器を動かす必要があったために、応答速度が遅くそのような要求を満たすことが難しいと考えました。

堀場社長は結論として「NDIRは純粹に物理現象だけに基づいており、GCや赤外分光法に比べ非常にクリアな計測原理で、かつ連続計測可能でロバスト性が高い」ということで、多成分は同時計測できないが、NDIRを次の事業の柱として育てていくことを決断しました。

最近でこそ、半導体赤外検出器やコンピュータの高性能化とあいまって、赤外線分光法といえるフーリエ変換赤外分光法(FTIR)による多成分を同時に高速リアルタイムで測る方法も実現されてきましたが、その時代にNDIRを選択されたのは慧眼だったと感服しています。今や光源自体に選択性を持つ量子型赤外レーザー(QCL: カンタムカスケードレーザー)を使用した赤外線吸収法の実用化が到来し、高感度かつより干渉影響の少ない分析技術を市場に投入できる時代になりました。一方で、改めて古典的なNDIRの性能のすばらしさを再認識する機会にもなっています。今後も新たな技術とのミックスで進化をめざし、これからも世の中に役に立つ技術として継承されることを期待するところです。

NDIRの開発初期の歴史

NDIRの検出原理

NDIRは赤外線吸収特性を有するサンプルガス中の測定対象ガスのサンプルセル内での吸収エネルギー変化を選択的に検出するため、測定対象ガスとアルゴン(Ar)ガスの混合ガスが封入されたニューマティック検出器(Figure 4)を用います。赤外線エネルギーを吸収、検出器内のガスの熱膨張をコンデンサーマイクロフォンにより検出する点で、その原型をゴーレイセル(Figure 5)に見ることが出来ます。1947年、M. J. E. Golayによって発明されたこの検出器は熱型検出器(量子型赤外線センサー)に分類されます。セルに密封された赤外不活性ガス[Xe: キセノン]とそのセル内に設置された赤外線吸収体とセルの圧力変化を取り出す鏡面体からなります。赤外吸収体の熱はガスに伝達して熱膨張し機械的なひずみを鏡面体にあたえることで、そのひずみ量を計測し、最終、赤外線の吸収量を求める方法でNDIRのまさに原点といえます。

初期のNDIRの開発

NDIRは、当初、大志万繼影が中心となって開発されたと聞いています。Figure 6に示す「GA-1」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でした。ステンレス製のディテクタにガスコックが付いており、ここからガスを詰める方式です。お客様のところへ持ってい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代物だった様ですが、しっかりと動いたそうです。この装置は光学的零位法を採用しており、クーム(樽)形状をした遮光板を比較側の光路に差し込んでいって左右セルの光量のバランスを取り、クームの変位量から濃度を求めます。クームの形状は対象ガスの赤外線の吸収特性に合わせて非線形に手加工され出力を線形化しており、今見ても、まさに計測装置の芸術品です。

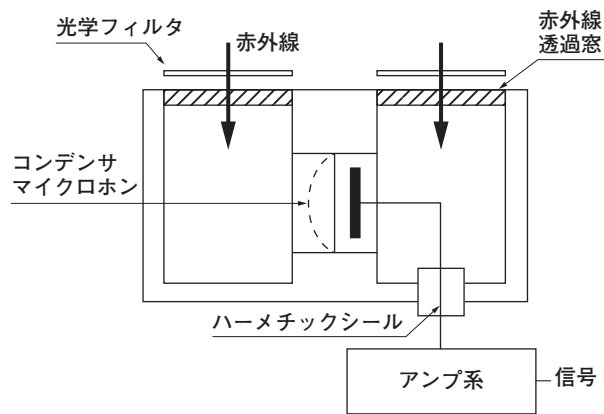
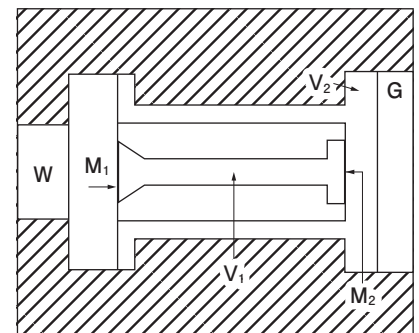


Figure 4 ニューマティック検出器



- W : 透過窓材
- M₁ : 受光膜面
- M₂ : 鏡面膜
- V₁ : Xe を封入した小室
- V₂ : 温度補償用セル
- G : ガラス窓

Figure 5 ゴーレイセル

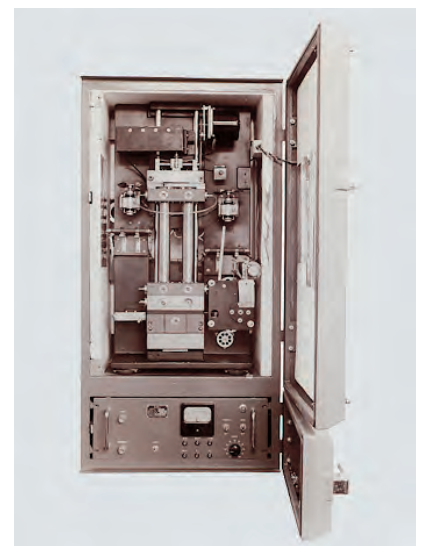


Figure 6 赤外線ガス分析計1号機 GA-1

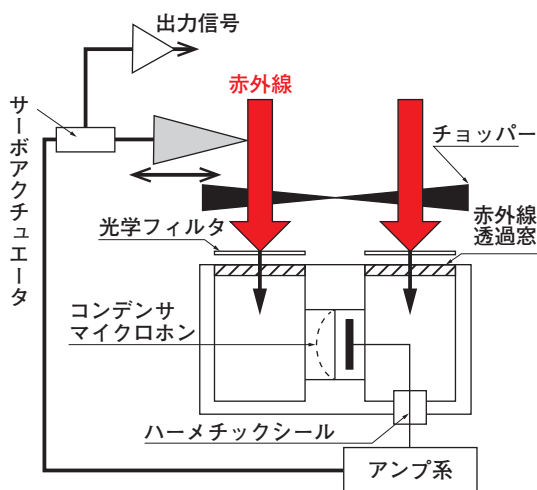


Figure 7 ゼロ位法NDIR

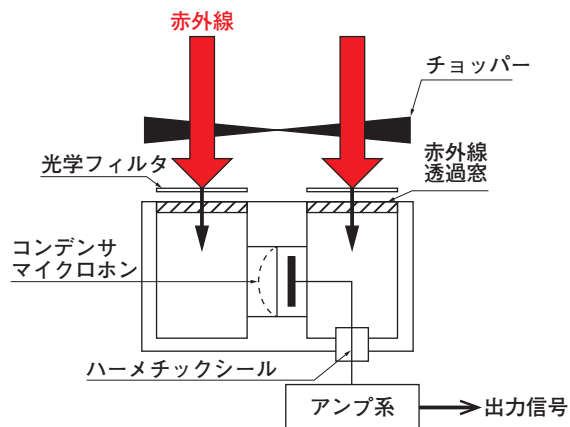


Figure 8 直接変位法

GA-1開発以前、1954(昭和29)年頃、堀場社長は分析化学の権威だった山梨大学工学部の武内次夫助教授が、英国Infrared Development社製の赤外線ガス分析計を輸入されたとの情報を得て、この先生を訪問され原理図を入手しました。この製品は、非分散・正フィルタ形、ダブルビーム・メカニカルクームによる光学的零位法を用いたもので、さらには連動円盤チャート自記記録装置も組み込まれたシステムで構成されていたそうです。とりわけ、光学的な零位法の原理が計測の本質と言うことで堀場社長はFigure 7に示す零位法を主張したのに対し、担当者は直接検出器の出力を取り出すFigure 8に示す直接偏位法をやりたいたうことで意見対立もありました。



Figure 9 1962 PROCESS NDIR, EIA-1

確かに零位法は比較側の光量を基準としてサンプル側と比較側の赤外線のエネルギーの差をバランスさせ出力をゼロにするため、どうしてもフィードバックに時間がかかる上、機械的な平衡機構が必要でしたので装置が複雑となりコストも問題でした。しかし、当時としてはアナログ的にも直線化は難しい時代で機械的にリニア出力に出来るという利点もありました。すなわち零位法ではゼロはゼロという測定原理の基本に忠実でしたが、デメリットもありました。逆に偏位法は測定スピードでは上ですが、光学的オフセットが存在することでゼロドリフトの不安定要素があり、電気的なリニア処理でも誤差が出るという欠点がありました。

堀場社長(当時)は「零位法でなければダメだ」と言い続けられたのですが、その内、担当者はいろいろ工夫して、ついに直接法でも零位法と同じ精度が出る製品を開発しました。これを見た堀場社長は大変驚き、データを見ると確かに同じ精度が出ている上に、直接偏位法は部品が少なく済むので低コストになるということで、最後にはこの方法を認めたそうです。



Figure 10 10 ppm CO MEAS. in NH₃ GAS PRODUCTION PROCESS, TIA-1 NDIR (1 m CELL)

そして誕生したのが石油プラントなどの防爆エリアで使われる、Figure 9, 10に示す防爆形NDIR(当時は防爆規格相当)でした。この後、70年に入って防爆製品がさらに改良されることとなります。「反対」と言われても、「何くそ」という気持ちでナンバーワン、オンリーワンになるために、互いに切磋琢磨することが堀場製作所の開発精神のDNAとして今も引き継がれています。

環境計測市場の拡大とニーズへの対応

私が入社した1970年代の堀場製作所においてはまさにNDIR開花の時代で、

NDIRの技術をpHの次の柱にする決断により、多くの応用製品を生み出し、ガス計測分野の事業が急速に進展し始めました。同時にNDIR固有の技術も進化を早めることになりました。

ガスフィルタから固体干渉膜フィルタへ

1970年頃は、NDIRではサンプルガス中の測定対象ガスの選択性を改善する手段として検出器に詰めるガスの分圧の最適化と主要な妨害(干渉)成分ガスを封入したガスセル(ガスフィルタ)を光路に設置して干渉影響の低減を図っていました。

1970年、大阪万博を境に公害防止とくに大気汚染の元凶である発電所や産業用ボイラーなど化石燃料を主体とした固定排出源や脱硫後の二酸化硫黄(SO₂)濃度モニタリングや、移動排出源である車(エンジン)からの排ガス、主に一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)分析計の需要が急速に拡大しました。一方、自動排ガス対策では酸化触媒などの開発によってこれらの有害排出ガス濃度の低減が急速に進む中、計測法として期待されていたNDIRの性能向上、特に高感度化(低濃度計測)が強く求められるようになって来ました。たとえば、自動車排ガス規制が施行された当初、COの排出量は大変濃度が高く60 g/kmも排出していましたが、急速にその排出濃度が下がり0.05 g/km以下のレベルを計測する必要が出てきました。つまり分析計の感度に換算すると、2-3桁以上高いものにしなければならないことを意味します。煙道では脱硫装置の設置によってSO₂は5000 ppm以上の濃度で排出されていたものが一気に2桁以上低濃度になりました。それは単に感度だけでなく干渉影響の低減、たとえば煙道分析用のSO₂計では水分やHCによる干渉影響低減、とりわけ、自動車排ガス分析用のCO計では二酸化炭素(CO₂)の干渉影響を10000分の1(Discrimination Ratio)まで下げることが求められました。

キーコンポーネント、光学フィルタの内作

堀場製作所では、NDIRの開発に着手して間もない1962(昭和37)年から、通産省の補助金を受けて「高性能赤外線バンドパスフィルタの研究」をスタートさせていましたが、なかなか良いものができませんでした。1970代には既に品質もそれなりのアメリカ製赤外線光学フィルタが市販されていましたが、非常に高価

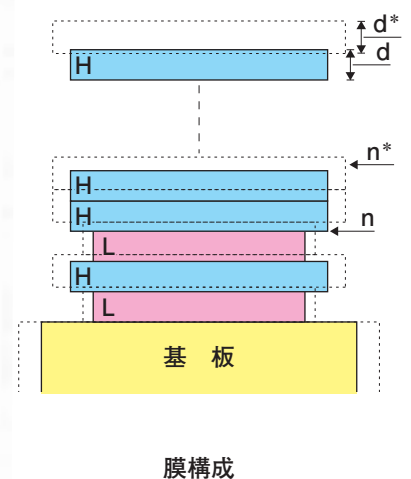
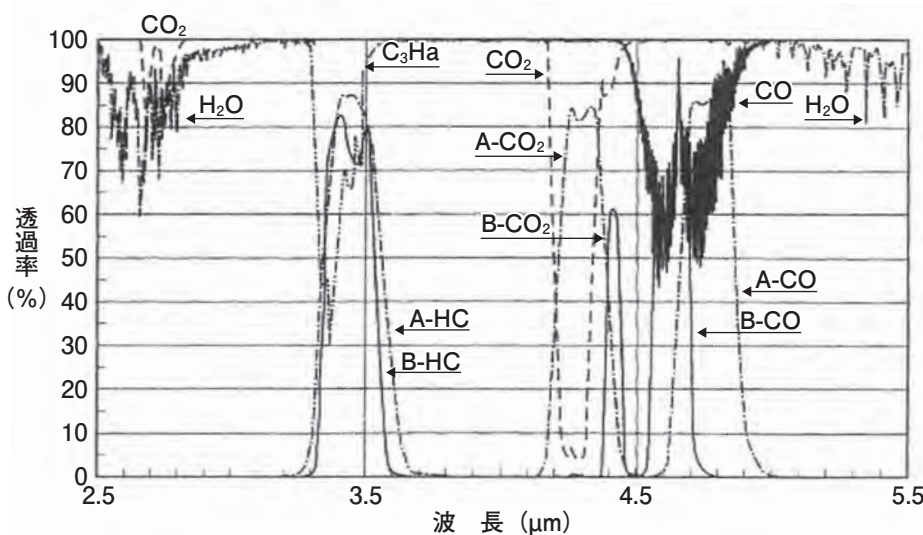


Figure 11 多層膜赤外線バンドパスフィルタ

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りませんでした。

当時、公害、環境対策のための重要な計測技術の一つとして「NDIRの技術の高度化」を命題に国の補助金を申請し、1億円もする高価な真空蒸着装置を購入することが出来ました。1974年頃になってその装置を活用してテルル(Te)-臭化タリウム(TlBr)などの比較的軟質な材料を使って何とかFigure 11に示すような堀場製光学フィルタが出来るようになりました。

実機に取り付けてみたのですが、少し時間が経つと、フッと息をかけるとパラパラと膜が剥がれてしまうという「吹けば飛ぶような干渉膜」で、フィルタの向こうが透けて見えたこともありましたが、今ではグローバルNo1の赤外線フィルタとしてガス計測にかかせないキーコンポーネントになっています。

このように、1970年代はディテクタ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りました。これだけの投資ができたのは、1969年の使用過程車CO排ガス規制や1974年の使用過程車のCO/HC排ガス規制に伴う小型MEXAの大ヒットという追風もありましたが、それ以上に、このような千載一遇のチャンスを積極的にとらえ、自分の夢を語り仲間とともに実現してゆくという堀場製作所ならではのチャレンジ精神があったからです。そして時代のニーズに応えるためにさらに斬新な分析装置やシステムを生むための開発環境と、適度なプレッシャーを受ける活性化組織がありました。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す。

クロスフローで本質的なドリフトフリーを実現

(1000 mmが30 mmへ：濃度は100 ppmから10 ppm：300倍の感度)

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計や窒素酸化物(NO_x)計など新たな市場が開けてきました。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ました。

堀場製作所のNDIRは2光路比較吸収差量法の原理を用い、光学的には比較側と試料側の赤外線エネルギーのバランスをとって検出器の出力の平行を保っています。その上で試料セル内の測定ガス濃度に比例した吸収赤外線エネルギーの変化を検出器で検出します。光学フィルタを透過しさらに選択的にサンプルと同じガスがある分圧で封入されている検出器で受け取るエネルギーはそれでも数mW程度になります。一方フルスケール(FS)で100 ppmのCOのガス吸収のエネルギーは数μWと極微量で、さらにその100分の1のエネルギー変化が左右に生じればFS1%のゼロ点のドリフトを生じる事になります。

高感度計では光学系の不安定要素、たとえば光源の光量変化や検出器の不安定性、フィルタの物理的変化などに加え、外乱特に温度などの影響でどうしても指示値、主にゼロドリフトが避けられませんでした。当時は、煙道分析用や大気のCO計等ではドリフトの長期安定性が強く求められていました。なんとかドリフトを克服できないかということで1975年頃に発案したのがクロスフローという技術です。クロスフローは、従来のNDIRのように光断続して変調する方法ではなく、サンプルガスの吸収を使って変調を行う方式です。つまりゼロガス(比較ガス)とサンプルガスをセルに交互に入れることで、吸収ガスが存在するとその時だけ変調信号が出力されることになります。

同じ概念として圧力変調法というものがあります。セル内の圧力を上げることで、分子密度が大きくなって赤外吸収の変化を起こします。それを周期的に行って変調を行います。それが実用化には至りませんでした。

Figure 12に示すようにクロスフローでは従来の光変調方式においては光学的に比較とサンプル側のエネルギー平衡を取って検出器のゼロベースとしていたことから生じる、両エネルギーバランスの不安定性を原理的に取り除くことが出来、ドリフトフリーな光学系を実現できます(ゼロ位法と直接編位法の融合が実現)。この手法は、いわば「コロンブスの卵」的発想ですが、非常に優れた技術として国内はもとより欧米、さらにはアジア地域でも高く評価されました。

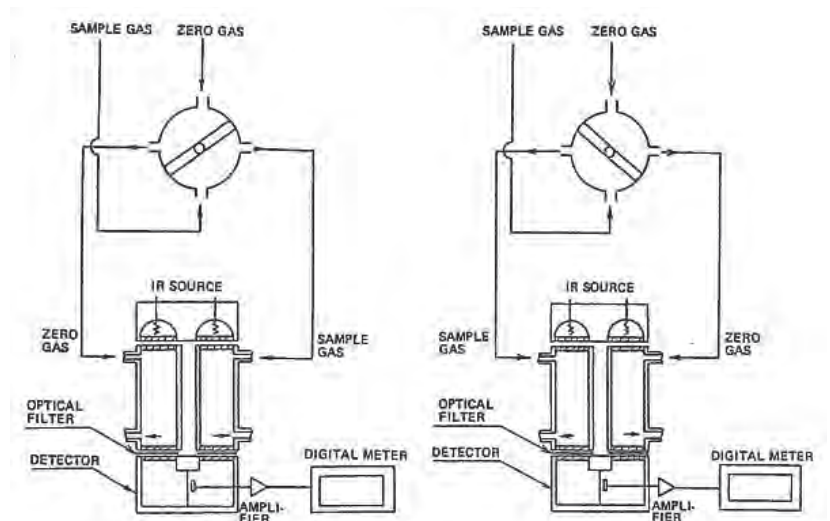


Figure 12 クロスフロー-NDIR

NDIRではゼロドリフトだけでなくスパン(出力感度)のドリフトも当然存在しますが、測定対象ガスの赤外線吸収エネルギーのみを検出することで、スパンは原理上長期的に安定です。温度変化によるガスの吸収特性の変化による(これは補正可能)スバンドリフトや検出器のガスリークなどによる不確定な突発現象による感度ドリフトも全く無いわけではありませんが、ゼロドリフトに比較し経験的にもスバンドリフトは起こりにくく問題はありませんでした。このクロスフローの技術では、ゼロドリフトを克服出来たことで、その他にもいくつかの優れた効果をもたらしました。それまでは、特に高感度計では光学調整が難しく主検出器と補償検出器のそれぞれの光学バランスを取るの職人技でしたが、クロスフローではその光学調整が全く不要になりました。功罪合い半ばで最近ではこの光学調整の意味や実際にその調整が出来る技術者が稀になってしまったことです。

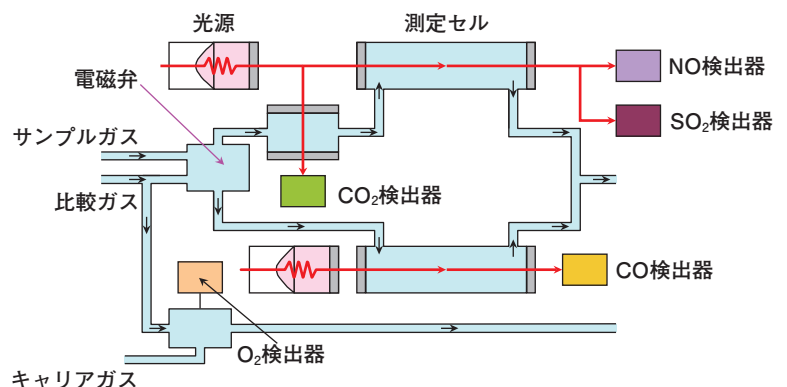
Figure 13に示すPG-300可搬型多成分同時計測装置の煙道ガス分析計への応用、また、磁気式O₂計への展開とクロスフローの基本コンセプトはいまだに健在でガス分析計測事業の中核を支えています。

おわりに

今回、Readout発刊50回を記念するコラムとして「赤外線分析計 技術の散歩道



Figure 13 ポータブルガス分析計, PG-300



(開発の歴史)」の一部を貴重な紙面を割いて掲載して頂くことになりました。本来ならば技術誌は新しい発明など先端の研究開発の成果や技術提案を編纂することが使命ではありますが、その様な新しい技術開発や新たなアイデアは先人たちが積み上げてきた貴重な遺産があつてこそだと思います。今後、時折々に液体、ガス、固体のそれぞれの分析計測の発展の歴史や苦労話などをReadoutで紹介することに紙面を割き、若い研究技術者の成長の糧にして頂ければ幸いです。

**石田 耕三**

Kozo ISHIDA, Dr. Eng.

フェロー 株式会社 堀場製作所 工学博士

Fellow

HORIBA, Ltd.