

CRDS を用いた極微量アンモニアガス計測に向けた実験的検討

横井 清人, 市川 祐嗣, 朝日 一平
四国総合研究所 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町 2109-8)

Experimental Investigation for Ultra-Trace Ammonia Gas Measurement by CRDS

Kiyohito YOKOI, Yuji ICHIKAWA, and Ippei ASAHI
Shikoku Research Institute Inc., 2109-8 Yashima-nishimachi, Takamatsu-shi, Kagawa-ken 761-0192

Abstract: Aiming to develop a portable, high-sensitivity gas analyzer that enables low-cost, on-site measurement, we have previously developed a prototype device that can measure trace amounts of ammonia gas as low as 0.05 ppm using CRDS. To achieve even lower concentration measurement, there are issues to be solved, such as improvement of the sampling frequency of the A/D converter used for signal processing and wavelength stability of the light source. We are currently in the process of extracting improvements from the prototype device we have fabricated to date and conducting an experimental investigation to achieve high-sensitivity analysis. In this paper, we will describe the details of our investigations.

Key Words: Laser diode, Infrared absorption spectroscopy, Cavity ring-down, Ammonia

1. はじめに

キャビティリングダウン分光法 (CRDS : Cavity Ring-Down Spectroscopy) はレーザー吸収分光法の一種であり, 共振器を用いることによって実効的な光路長を長くすることができ, 高感度のガス測定が可能である. 著者らの研究グループは, 商用水素ステーションで使用される水素ガスに含まれる微量不純物の計測が可能な装置の開発に取り組んでおり, これまでに CRDS を用いて 0.05 ppm の微量アンモニアガスを検出可能とするプロトタイプ装置を開発している.

Table.1 は ISO 国際規格 (ISO14687) の水素品質基準の規格値で, 特に許容濃度が低い対象物質とその許容濃度を掲載した表である. Table.1 の右列は, これまでに我々が開発したプロトタイプ装置によるアンモニアの分析結果をもとにした分析可能性評価であり, 各物質の検出限界濃度を示している. それぞれの物質は 1.5~2.0 μm 付近における吸収断面積を使って評価している.

Table.1 Impurities and acceptable concentrations in commercial hydrogen gas; and Analytical feasibility assessment of each substance based on the results of ammonia analysis.

Impurities	Molecular formula	Upper limit [ppm]	Evaluation value by prototype [ppm]
Carbon monoxide	CO	0.2	15
Formaldehyde	HCHO	0.2	0.55
Formic acid	HCOOH	0.2	0.05
Ammonia	NH ₃	0.1	0.05
Total Sulphur compounds	H ₂ S conversion	0.004	3.5

Table.1 から, 開発した装置ではアンモニアと蟻酸を除く物質では ISO 規格値濃度以下の分析が困難であることが分かり, さらに低濃度分析が可能な装置の開発が求められる. そこで, 本研究では純度分析装置のさらなる高感度化を目指して, 実験的検討を行うことにした.

2. 装置構成と計測方法

Fig.1 に開発中の分析装置の光学系構成を示す.

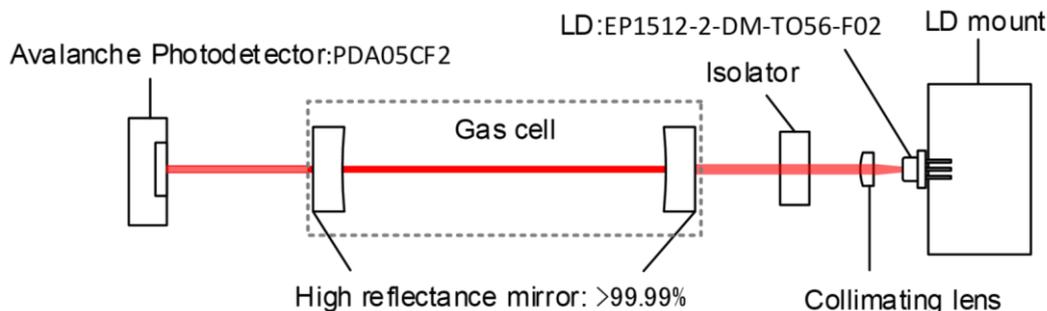


Fig.1 Optical system.

光源には波長 1512.2 nm で単一周波数発振し、サイドモード抑圧比が高いレーザーダイオード (LD) を用いた。共振器には反射率 >99.99% の高反射誘多膜凹面ミラーを使用し、ガスセルの両端に対向して配置した。共振器の長さは約 86 mm で、レーザー光を共振器内部に閉じ込めて何度も往復させることで、1 km 以上に及ぶ実行光路長を得ることができる。このため、装置自体のサイズは小さくても計測感度を高めることが可能である。光検出器には高利得で、立ち下がり時間が数 ns のアバランシェフォトディテクターを使用した。共振器にレーザー光を注入し、共振器内部で光をうまく共振させることができれば、もう一方のミラーから光が漏れ出て、その透過光を光検出器で検出することができる。漏れ出た透過光の強度は指数関数的に減衰してリングダウン波形が得られる。共振器内部、すなわち Fig.1 のガスセル内に LD の光を吸収するガスが存在すれば減衰の時定数 (リングダウンタイム) が短くなり、これを利用して対象ガスの濃度測定を行うことができる。

高フィネスの共振器では、透過光の周波数条件が厳しく、LD の周波数が僅かにずれただけでも透過しなくなるため、周期的に LD の電流を変調し波長を掃引することによって共振器の共振周波数の 1 つに一致させた。そして十分に共振器内に光が溜まった状態で、高速に LD の光を遮断して、リングダウンイベントを発生させた¹⁾。光検出器で計測した信号は信号検出用 A/D コンバーターで 50 MHz の速度でサンプリングし、リングダウン波形を取得した。

3. 高感度化に向けた検討

Fig.2 にはアンモニアの吸収スペクトルと本プロトタイプ装置において LD の光が共振する時の波長の値 (共振点) をプロットしている。上述のように本プロトタイプ装置では、LD の電流を変調し共振波長に合わせ、共振器内に光を溜めている。波長を掃引する幅が大きく、複数の共振点をまたいでしまうと、アンモニアの吸収断面積の値が 1 つに定まらず、高精度な計測ができなくなる。そこで、リファレンスセルを計測用のガスセルとは別に用意して、吸収スペクトルに対して波長を精密に制御し、常に同じ値の吸収断面積を使って、ガスの純度分析を行う予定である。

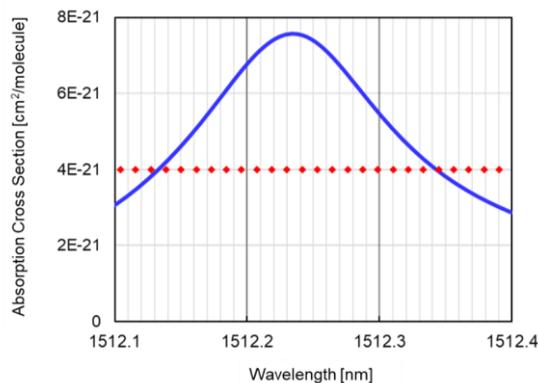


Fig.2 Absorption spectrum of ammonia (blue line) and resonance wavelength (red dots) in the prototype device.

また本プロトタイプ装置では 50 MHz の A/D コンバーターによって検出器からの信号をデジタル変換し解析を行っているが、この A/D 変換の時間分解能 (0.02 μm) が CRDS による微量成分分析における検出限界濃度を規定していると考えられる。時間分解能が高いほど微小な濃度変化によるリングダウンタイムの差異を計測できるため、低濃度分析が可能となる。よって、今後は分析装置に数 GHz 程度の高速 A/D コンバーターを実装することで感度向上を図っていく。

4. まとめ

CRDS を用いて、現在計測に成功しているアンモニア濃度 0.05 ppm 以下の計測を可能とする極微量ガス分析装置の検討を行った。本検討内容をふまえて実験を行い、講演では実験方法および結果の詳細について述べる予定である。

謝 辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP18011) の結果得られたものです。

参考文献

- 1) K. J. Schulz, W. R. Simpson : Chem. Phys. Lett., 297, 523 (1998).