

光拡散型ガスセルの特性評価

Characteristics of Optical Diffusion-type Gas Cell

UDC 543.27 : 543.422.3-74 : 535.343.4

塚本 威
名波雅也
鈴木敏之
下田平寛

Takeshi Tsukamoto

研究所 開発部

Masaya Nanami

研究所 開発部

Toshiyuki Suzuki

研究所 開発部

Hiroshi Shimotahira

研究所 光制御技術プロジェクトチーム

1 はじめに

ガス濃度計測における，半導体レーザー（以下LDと記す）を光源としたレーザー吸収分光（TDLAS：Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy）方式^{1),2)}は，高選択性・非接触性・高速応答性といった，従来の方式である化学発光方式やガスクロマトグラフ等には無い優れた特徴を持っている。また，TDLAS方式で検知可能なガスの種類は，主に，キーデバイスとなるLDの発振波長によって選定されるが，その波長帯域は，同じLDを用いる光通信等とは異なり広範囲に分布する。図1に，当研究所でガス計測用として開発しているLDの波長帯域と，この帯域で吸収が比較的大きい代表的なガスの種類を示した。このように，TDLAS方式では目的のガスの吸収スペクトルに合致した波長のLDを用いることで計測装置が構成できることから，基本的にはLDの交換のみで各種ガスに対応可能であり，これもほかの方式にない特徴の一つである。

したがって，通常のガス濃度計測の用途にはもちろんのこと，爆発性や毒性を有するガスの漏洩検査や，リアルタイム性を重視する燃焼設備の排気ガスをモニタリングした燃焼制御システム等にも威力を発揮するものとして期待されている。すでに当研究所でもこれらのガスのいくつかに対応した装置を開発していて，実用化を前提としたフィールド試験に入っているものもある。

さらに，ガス濃度計測装置の市場動向からみると，昨今の環境ガス規制強化等により対象ガスのモニタリングを各設備サイドで行う必要性に迫られており，この分野でもTDLAS方式での対応が期待されている。ただ，これには単に高性能だけでなく取り扱いやメンテナンス性が容易で，かつ廉価な装置が望まれることが予想される。しかし，図1で示される各波長は，光通信用の波長帯を除くと一般的に特殊な波長であ

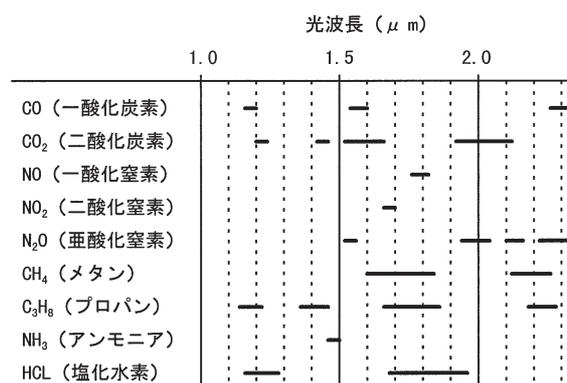


図1 各種ガスの吸収線の分布
Distribution of gas absorption lines

ることが多いため，レンズや光アイソレータといったLDの周辺に使用する光学部品が高価であることが多く，時には入手困難なこともあって装置の開発上大きな障壁となっている。また，TDLAS方式ではガス検知の感度向上のためレーザー光をビーム状にして用いるのが一般的であるが，レーザー光が可干渉性を有するため測定条件によってはレベル変動（以下干渉ノイズと記す）が生じやすく，長時間安定した測定を実現するにはそれなりに大掛かりな対策が必要となる。今回このような要求および課題にこたえるべく，センサ部分に従来のビーム光とは異なる，拡散光を利用した新しいタイプのガスセル「光拡散型ガスセル」を提案した。以下に，本ガスセルの実用性を踏まえた理論展開と基本特性の評価結果について述べる。

2 光拡散型ガスセルのねらい

2.1 ガス濃度計測における誤差の要因

TDLAS方式におけるガス検出の感度の限界を決めるのは，通常，光源と受光系からのノイズが主要因と考えられる。具

体的には、主として受光器のショットノイズと熱雑音、および光源の相対強度雑音 (RIN) があるが、これについては既に詳しく検討されている³⁾。

ところで、TDLAS方式には、上に述べた以外に実効感度を大きく左右するもう一つの要因がある。それは光学系の中で発生する干渉ノイズで、主に光学部品の表面からの多重反射によって発生する。図2に、ガスによる光透過特性と多重反射による光透過特性の計算の一例を示した。ガスはメタンガス 1ppm・m の透過特性を描いた。一方、多重反射については表面反射率 10^{-5} (0.001%) の反射面が 1 cm 離れて平行に向かい合った状態を仮定し、この部分をレーザー光が通過する場合の透過特性を描いた。これら2つの透過曲線はほぼ同じ幅と振幅であるため、両者が存在するとガスによる信号なのか多重反射の干渉ノイズによる信号なのか区別がつかなくなる。言い換えれば、メタンガス 1ppm・m レベルの濃度を正確に測るには、レーザー光が透過する光学系のすべての部分において反射率を 10^{-6} 以下程度までに抑えなければならない。実際の光学系を構成するにあたっては、光アイソレータを挿入したり光学部品や受光器を傾けたりして、反射光が主ビームに重ならないように対処しているが完全ではない。

以上に述べた干渉ノイズは、レーザー光が可干渉性を有するための現象である。そして、レーザー光をビーム状で使用する従来のガスセルでは特にこの干渉ノイズが発生しやすく、これを実用レベルまで削減することは非常に困難である。そこで、TDLAS方式において干渉ノイズの少ない安定な測定を行うためには、レーザー光が持つ可干渉性をできるだけ小さくすることが考えられる。

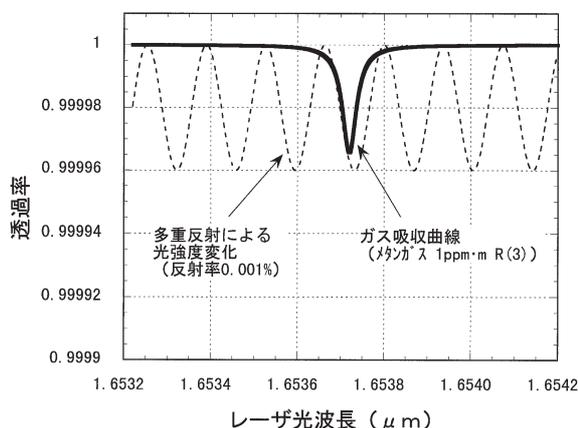


図2 ガスと多重反射による光透過特性
Optical transmission characteristics through gas or multi reflection model

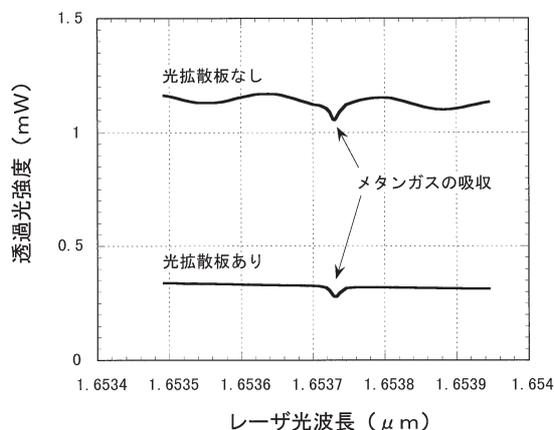


図3 光拡散板の有無による干渉ノイズ強度
Interference noise intensities with or without optical diffuser

2.2 干渉ノイズの低減

レーザー光の可干渉性を積極的に小さくするために、ここではガスセルに光拡散体を使って空間的な可干渉性を抑える方法を提案する。図3は、光拡散板の有無による干渉ノイズの強度を実験的に示したものである。波長 $1.65 \mu\text{m}$ の分布帰還型半導体レーザー (DFB-LD) のビーム光をメタンガスに通したときの光透過特性をプロットした。メタンガスはガラスセルに封入されているものを使用した。図3で、光拡散板のない場合の光透過特性に見られる大きなうねりは、ガスセルのガラス厚み内部で生じた多重反射によるレーザービームの干渉で、ガス濃度に換算して約3%に相当する変動が生じている。一方、光拡散板を挿入したときの光透過特性には大きな変動は見られない。この結果は、光拡散板がレーザー光の可干渉性を抑える方法として有効な手段であることを示している。反面、受光器への入射光量が低下しているが、原因は光拡散板によりレーザービームが拡散したことで一部のレーザー光しか受光器に達しなかったためである。そこで、ガスセルに入射するレーザー光のパワーを有効に活用するため、ガスセル容器の内面をすべて高反射率の光拡散体で覆い、一旦セルに入射したレーザー光をセル内に閉じ込める構造にし、かつ受光器もセル内部に配置して受光量の損失を極力抑えた。図4に、以上の点を考慮した光拡散方式の球形ガスセルの形態を示す。本ガスセルでは、ビーム光を用いる場合と異なり、LDの出力光をレンズや光アイソレータを通さずに直接入射することを考えているため、これにより精密な光軸合わせ等も不要になることから、コスト削減や信頼性の向上にも大いに寄与できるものと思われる。

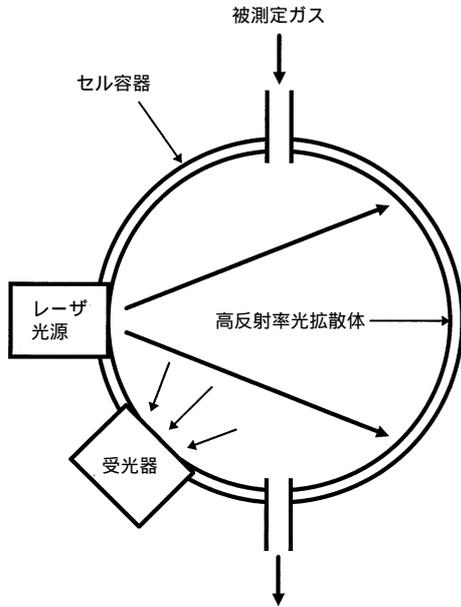


図4 光拡散型ガスセルの形態
Figure of optical diffusion-type gas cell

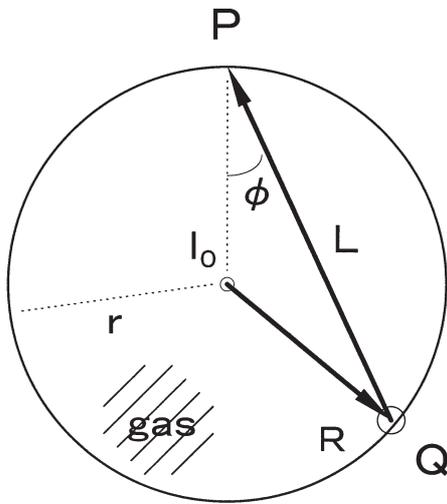


図5 球形ガスセルの拡散光モデル
Diffusion light model of spherical gas cell

3 光拡散型ガスセルの理論

3.1 ガス濃度と拡散光の関係

図5に球形ガスセルでの拡散光のモデルを示す。セル内面は反射率Rの光拡散体で覆われている。いま、球中心に光量 I_0 の点光源が存在すると仮定する。球面上の任意の点Pにおける放射照度 E_p (W/m^2) は、光源の直接光が寄与する放射照度 E_{p0} と拡散面で多重反射した間接光が寄与する放射照度 E_p の和

で表わされる。

$$E_p = E_{p0} + E_p \dots\dots\dots (1)$$

ただし、

$$E_p = E_{p1} + E_{p2} + E_{p3} + \dots\dots\dots (2)$$

である。ここで E_{p1} は光拡散面で1回反射した光が寄与する放射照度の総和を、また E_{p2} は光拡散面で2回反射した光が寄与する放射照度の総和を示すものとする。

初めに拡散面で1回反射した光が点Pに与える放射照度の総和を求める。球面上の点Qの微小面積 ds が点Pに与える放射照度 dE_{p1} は次の式で表される⁴⁾。

$$dE_{p1} = \frac{I_0}{S} \cdot R \cdot \frac{\cos \theta \cdot \cos \phi}{L^2} \cdot ds \dots\dots\dots (3)$$

(ただし、 $L = 2r \cdot \cos \theta$)

ここでSは球面の面積を、rは球の半径を、 θ は直線PQが微小面の法線となす角を示す。ところで、球内部に吸収ガスが様に満たされているとすると、距離PQだけ光が伝搬する間にガスの吸収を受けて光量は減衰する。この時の透過率はBeer - Lambertの法則から次式で表される。

$$T = e^{-cL} \dots\dots\dots (4)$$

ここで μ は被測定ガスの吸収係数、Cは濃度、Lは光伝搬距離である。ガスが存在するときの放射照度は(3)式に透過率Tを乗じる形で与えられる。

$$dE_{p1} = \frac{I_0}{S} \cdot R \cdot \frac{\cos \theta \cdot \cos \phi}{L^2} \cdot e^{-cL} ds \dots\dots\dots (5)$$

光拡散面のすべての部分からの1回反射光が点Pに寄与する放射照度は、上式を球面全体にわたって積分することにより得られる。

$$E_{p1} = \frac{I_0}{S} \cdot \frac{R}{s} \frac{\cos \theta \cdot \cos \theta}{L^2} \cdot e^{-CL} ds$$

$$= \frac{I_0}{S} \cdot \frac{R}{s} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} d\theta \cdot \frac{1}{L^2} e^{-2Cr \cos \theta} \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta d\theta$$

$$= K \cdot \frac{I_0}{S} \cdot R \left(1 - \frac{2}{3} \right) \dots \dots \dots (6)$$

(ただし、 $K = 2\pi R$, K は定数であり
 $L = R$ と仮定した。)

ここで求められた放射照度 E_{p1} は、球の対称性から点 P だけではなく、球面上の任意の位置で同じ値をもつと考えられる。そこで2回反射した光が点 P に与える放射照度の総和 E_{p2} を求めるときは、放射照度の初期値を E_{p1} として前段と同様の計算を行えばよい。

$$E_{p2} = K \cdot \frac{I_0}{S} \cdot R^2 \left(1 - \frac{2}{3} \right)^2 \dots \dots \dots (7)$$

3回反射以上の場合も同様に計算して(2)式に代入すると

$$E_p = K \cdot \frac{I_0}{S} \left(R \left(1 - \frac{2}{3} \right) + R^2 \left(1 - \frac{2}{3} \right)^2 + R^3 \left(1 - \frac{2}{3} \right)^3 + \dots \right)$$

$$= K \cdot \frac{I_0}{S} \cdot \frac{R \left(1 - \frac{2}{3} \right)}{1 - R \left(1 - \frac{2}{3} \right)} \dots \dots \dots (8)$$

となりこれが拡散面で多重反射した光が寄与する放射照度の総和となる。実際的气体セルでは、レーザー光の入射孔面積 S_{Laser} や受光器の設置面積 S_{PD} 、および被測定ガスの吸排気口面積 S_{gas} の存在により内部反射率が若干低下する。この実効的な反射率を R_{eff} とすると

$$R_{eff} = R(1 - f) \dots \dots \dots (9)$$

$$\left(\text{ただし、} f = \frac{S_{Laser} + S_{PD} + S_{gas}}{S} \right)$$

として与えられる。結局、実効的な反射率 R_{eff} を考慮した放射照度の総和 $E_{p,eff}$ は次の式で表すことができる。

$$E_{p,eff} = K \cdot \frac{I_0}{S} \cdot \frac{R_{eff} \left(1 - \frac{2}{3} \right)}{1 - R_{eff} \left(1 - \frac{2}{3} \right)} \dots \dots \dots (10)$$

3.2 ガス濃度と透過率の関係

光拡散型ガスセルに入射したレーザー光の透過率 T は、ガス

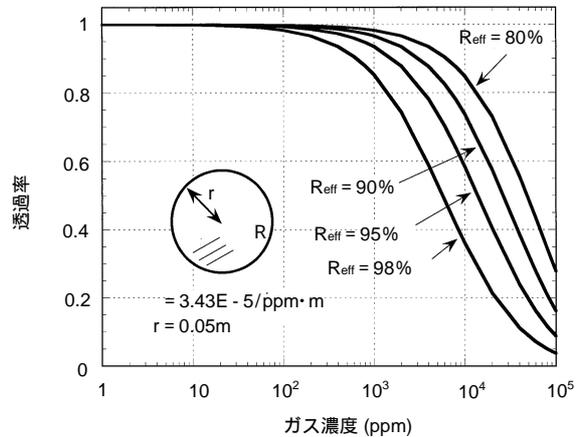


図6 ガス濃度と透過率の関係
 Relationship between gas concentration and transmission

による吸収があるときの放射照度を、吸収がないときの放射照度で割ることにより求められる。

$$T = \frac{E_{p,eff}}{E_{p,eff}(=0)} \dots \dots \dots (11)$$

図6にガス濃度と透過率の関係を示す。図からガス濃度が一定でも反射率 R が異なれば透過率 T も異なる値を示すことが分かる。ここで計算のパラメータは、半径 $r = 0.05m$ 、ガス吸収係数 $= 3.43E-5/ppm \cdot m$ とした。この λ はメタンガスの吸収波長が $1.65372 \mu m$ 時の値である。また、反射率 R_{eff} は80%、90%、95%、98%の4つの場合について計算を行った。これらの数値は後で説明する実験のパラメータと同じものを使った。

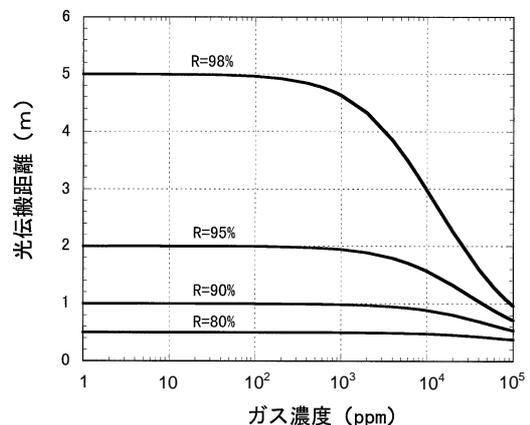


図7 ガス濃度と光伝搬距離の関係
 Relationship between gas concentration and optical pass length

3.3 ガス濃度と光伝搬距離の関係

ガス濃度 C と光伝搬距離 L の関係は、(11) 式を (4) 式に代入して L について解くことで求められる。

$$L = - \frac{1}{C} \cdot \ln \left(\frac{E_{p \text{ eff}}}{E_{p \text{ eff}(=0)}} \right) \dots \dots \dots (12)$$

図7にガス濃度と光伝搬距離の関係を示す。計算のパラメータは前項と同じである。図から、光伝搬距離が反射率に依存して異なることや、ガス濃度がある値以上になると光伝搬距離が短くなる様子が分かる。例えば、反射率95%の光拡散型ガスセルを使用した場合、光伝搬距離はメタンガス100ppmではほぼ2mであるのに対し、10000ppmでは1.5m程度となる。

4 確認実験

4.1 光伝搬距離の測定

4.1.1 実験

光拡散型ガスセルを使用する際に、拡散面の反射率を事前に測定しておくことはガスセルの性能を把握する上で重要である。ところが、球内面の反射率を直接測定することは非常に困難である。なぜなら、球内面は光拡散面であるためビーム光を用いる方法が適用できない。そこで、既知の濃度のガスを校正用ガスとして使用し、セルに封じ込めたときの光の透過率から実効的な反射率を間接的に求めた。図8に実験で

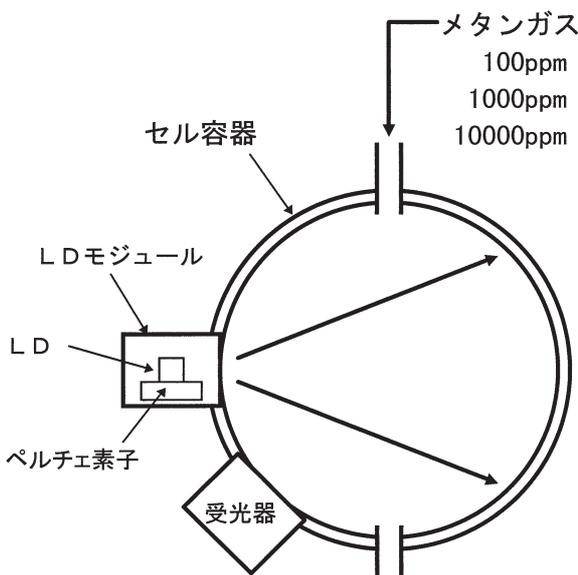


図8 光学系の構成
Structure of optical system

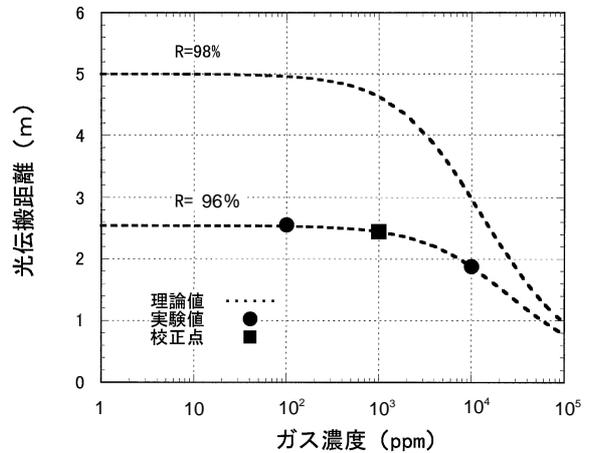


図9 光伝搬距離の実験値と理論値の比較
Comparison between experimental values and theory curve

用いた光学系の構成を示す。光学系は、光拡散型ガスセルとDFB-LDモジュールおよび受光器から成る。LDモジュールは、ケース内部にチップキャリア型DFB-LDとペルチェ素子を内蔵したもので、外部の温度制御器で発振波長をメタンガスの吸収スペクトル ($\lambda = 1.65372 \mu\text{m}$) に合わせている。光拡散型ガスセルは、直径10cm、内部反射率98%の値をもつ市販の積分球をガスセル用に改造して使用した。ガスセルの球内面上にはLDと、LDの直接光が入らない位置にInGaAs系受光器を配置した。ガスセルには校正用ガスを流入するための配管も施した。

初めにメタンガス1000ppmと吸収の無い窒素ガスを使い、吸収の有無による受光強度の比から、透過率とガスセル内部の実効的な反射率 R_{eff} を求めた。この系では $R_{\text{eff}} = 96\%$ となった。この値と式(12)から光伝搬距離を計算した結果を図9に点線で示す。次に、メタンガス100ppmおよび10000ppmを使って透過率を実験的に求め、式(4)から直接計算した光伝搬距離をプロットしたところ、理論値によく一致した。

4.1.2 考察

この実験では、校正用ガスとして1000ppmのメタンガスを用いて理論曲線を導き、次にほかの濃度のメタンガス(100ppm, 10000ppm)がこの曲線に良く一致することを確認した。このことは本評価での理論的検討が正しいことを示しており、光拡散型ガスセルを実用装置に用いる場合にも同様な手順で校正できることが分かった。つまり、既知の濃度のガスで一度校正を行えば、光伝搬距離は被測定ガスの全濃度範囲にわたって一義的に決定でき、その値を用いて計算処理

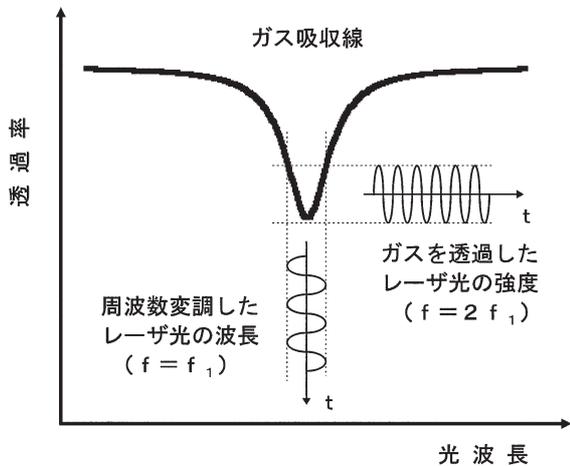


図10 2倍波検出法の原理
Principle of second harmonic detection method

すれば、被測定ガスの濃度が算出できることになる。

4.2 ガス濃度計測

4.2.1 実験

本評価の目的のひとつに、光拡散型ガスセルを用いてのガス濃度計測がある。そこで前項と同じ光学系を用いて実際にガス濃度計測を試みた。

ところで、TDLAS方式でガス濃度計測を行うには、より高感度化を実現するため2波長による差分法や2倍波検出法および二重変調法等いくつかの方法があるが、本評価では2倍波検出法⁵⁾を用いた。図10に、2倍波検出法によるガス検出の簡単な原理図を示す。LDの駆動電流の変調により周波数変調されたレーザ光を被測定ガス中に通し、その透過光を受光器で受ける。受光器の出力電流は、DC成分と基本波成分の外

に、ガスの吸収を受けて発生する高調波成分が重なった信号として出力される。この高調波成分のうち、ガス濃度に比例した2倍波成分を位相敏感検波することでガス濃度を測定することができる。

実験では、DFB-LDの発振波長をメタンガスの吸収スペクトルに合わせ、駆動電流を1.5kHzで変調した。受光器の出力信号をロックインアンプに入力し、2倍波成分を検波してガス検出を行った。図11に、メタンガス10ppmと窒素ガスを交互に置換した場合の出力信号を示す。この結果から、実験系のガス検出感度は約1ppmであることが分かる。

4.2.2 考察

本ガスセルでのガス濃度計測は、従来のビーム光を用いた計測に比較して光路長も短く、また光の拡散による受光信号レベルの減衰もあるため実用面で懸念されたが、ガスの種類によっては十分測定できることが確認できた。

また、本ガスセルの構造上、LD光を光アイソレータを通さずにそのまま正面の反射体に向かって放射することから、戻り光の影響も予想されたが、実用上問題ないことから光アイソレータは必要ないことも確認できた。

5 むすび

TDLAS方式でのガス濃度計測に用いるガスセルの新しい形態として「光拡散型ガスセル」を提案し、その基本特性を評価した。その結果、本ガスセルでも従来のビーム光方式と同様にガス濃度計測が可能であることを確認した。さらに、LD周辺の光学部品を大幅に減じることができたことから光源部が簡素化でき、装置全体の低価格化にも見通しが付いた。

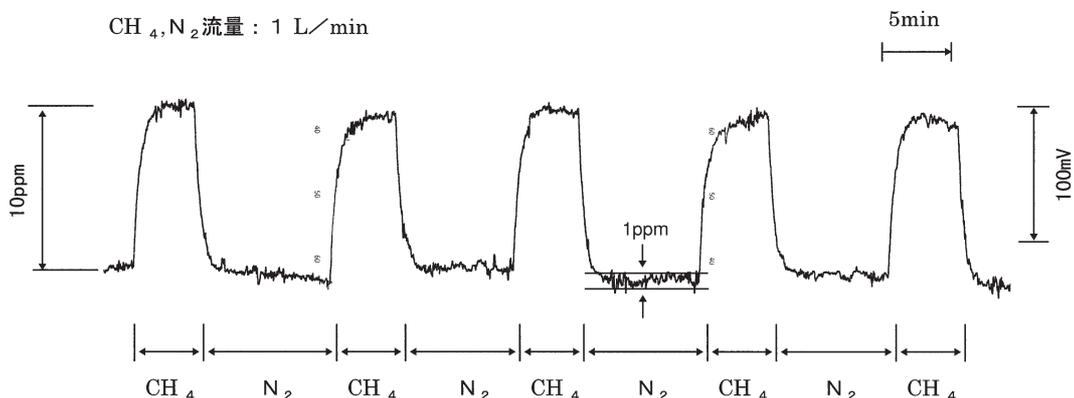


図11 メタンガス濃度測定結果
Result of methane gas concentration measurement

今後、ガス検出感度の更なる向上と安定度を高め、さまざまなガス計測現場での実証実験を行い、ユーザの要求にこたえるべく装置化を進めていきたい。

参考文献

- 1) 田井, 小森, 木村: “半導体レーザ分光による高速メタン検出”, 第19回光波センシング技術研究会, LST19-7, '97
- 2) 牟田, 田浦, 藤村, 徳田, “半導体レーザを用いた燃焼排ガス中酸素・煤塵濃度測定”, 第34回燃焼シンポジウム講演論文集, p551, '97
- 3) 井関孝弥, “ハンディ遠隔メタン検知器の開発”, 東京ガス基礎技術研究所報告'98
- 4) 久保田, 浮田, 會田 編: “光学技術ハンドブック”(朝倉書店)
- 5) J. Reid, D. Labrie: "Second-Harmonic Detection with Tunable Diode Lasers-Comparison of Experiment and Theory", Appl.Phys. B26 (1981)