

## Abstract

We have developed a high-sensitivity detection system for real-time monitoring of atmospheric trace methane or carbon dioxide with a 1.66- $\mu$ m or 1.43- $\mu$ m distributed-feedback diode laser. The laser current was modulated at 5.35 MHz and the laser center frequency was locked onto an absorption line using a reference cell. The modulated laser light was introduced into a White cell in which the air was flowing. The trace gas concentration could be measured for many hours with a high accuracy from the ratio of the 5.35MHz- and 10.7MHz- signal intensities independently of the received power.

## 1. 序論

地球温暖化の観点から、自然大気中のメタン濃度及び炭酸ガス濃度の高感度検出は地球温暖化物質の分布や時間変動を調べる上で有効な手段である。しかし、従来から用いられている水素炎イオン化検出器や接触燃焼式検出器等では特定のガスを選択的に検出したり遠隔に検出することはできない。

直進性、単色性に優れたレーザーを用いることによりこのような検出が可能となる。特に、半導体レーザーは、動作温度や駆動電流により発振波長が可変であり、さらに材料の組成を変えることにより広い波長領域をカバーすることができるため、分光用あるいは分光を利用したガス検知装置用の光源として極めて優れたレーザーである。

今回、我々はメタンが比較的強い吸収を持つ波長1.66 $\mu$ mの半導体レーザーを用いた装置の開発を行ない<sup>(1,2)</sup>、多重反射長光路セルを用いて大気メタン濃度の高感度連続測定を行なうことができた。同様にして、波長1.43 $\mu$ mの半導体レーザーを用いて大気炭酸ガス濃度の連続測定も行なった。

## 2. 検出の方法

低いガス濃度を高感度で測定するには、第一に、できるだけ強い吸収線を利用することが有利である。メタンの場合室温動作の半導体レーザーが製造可能な領域での最も強い吸収帯は1.66 $\mu$ mの $2\nu_3$ バンドである。一方炭酸ガスの場合、1.43 $\mu$ mの $3\nu_3$ バンドである。第二に、位相敏感検波が有効である。ここでは高周波での周波数変調法を用いた。

駆動電流の変調により5.35MHzで周波数変調された半導体レーザー光をガス雰囲気中を通し、透過光を光検出器で受け、その出力信号から変調周波数 $f$ の基本波位相敏感検波信号( $f$ 信号)と2倍波位相敏感検波信号( $2f$ 信号)をロックインアンプにより検出する。Fig.1は1.66 $\mu$ m DFB半導体レーザーの温度を変化させて波長掃引して観測した、メタンの $2\nu_3$ バンドQ枝の大気圧でのスペクトルである。またFig.2は同様にして1.43 $\mu$ m DFB半導体レーザーにより測定した、炭酸ガスの $3\nu_3$ バンドR枝の100Torrでのスペクトルである。今回測定に使用したメタンのQ線の中で最も強いQ(6)線の大気圧での吸収係数は $2.3 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ である。一方、炭酸ガスのR(16)線の大気圧での吸収係数は $6.4 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$

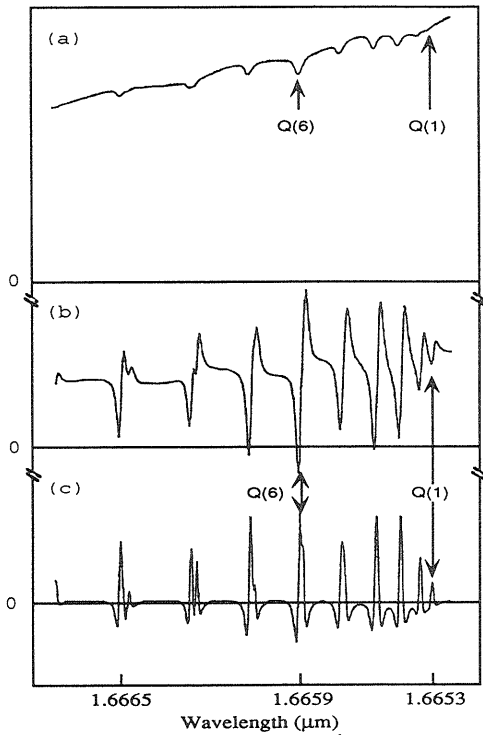


Fig.1 (a) direct absorption spectrum and lock-in detected (b) f and (c) 2f signals of methane in 760 Torr nitrogen. The methane concentration in the 50-cm-long cell is 0.5% for (a) and 1% for (b) and (c).

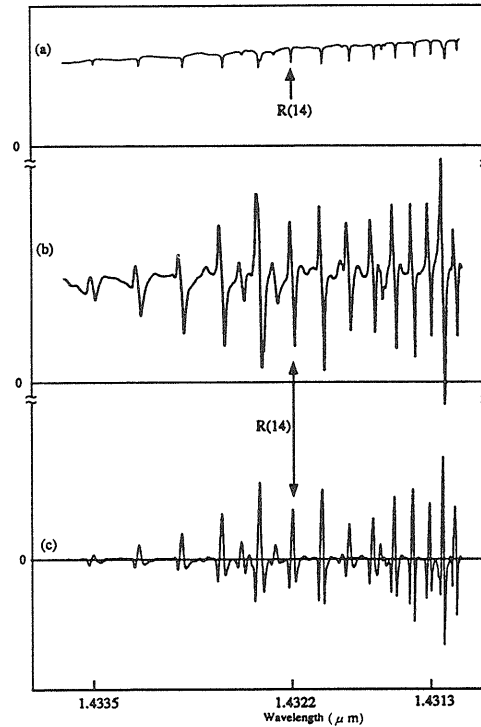


Fig.2 (a) direct absorption spectrum and lock-in detected (b) f and (c) 2f signals of carbon dioxide at 100 Torr in the 50-cm-long cell.

Torr<sup>-1</sup>である。従って、大気中のメタンと炭酸ガスの平均濃度(それぞれ1.6ppmと330ppm)を考慮すると、大気中の両ガスの吸収率の比はほぼ2:1である。Fig.1, Fig.2の(a),(b),(c)はそれぞれ直接吸収の信号、f信号、2f信号を示す。両図の通り、f信号には強度変調に起因する大きなオフセットが生じるが、2f信号ではオフセットははるかに小さい。そのため吸収量の測定には2f信号を用いる。

最大の2f信号を得るためには、レーザの発振周波数を吸収線の中心と一致させる必要がある。Fig.3はレーザ周波数の安定化のための回路及びレーザモジュールである。あらかじめレーザの発振波長が注目するガスの吸収線付近に来るようにペルチェ素子の温度を調整しておく。周波数変調したレーザ光の後方出射光をそのガスを封入した参照セルに通し、その透過光を光検出器で受け、ロックインAMPに入力する。このf信号からオフセットを取り除いた後の信号を誤差信号として、ペルチェ素子により温度をフィードバック制御し、レーザの発振周波数を吸収線の中心に安定化する。このように安定化したレーザ光を被測定領域に通し、その透過光の2f信号からガスの検出を行なう。2f信号にオフセットが残っている場合には、レーザ駆動電流に故意に10.7MHz成分を重畳し、オフセットを消去する。メタン検出に用いた吸収線は、Q枝の内、最も吸収が強い波長1.6659 μmのQ(6)線である。一方、炭酸ガス検出に用いる1.43 μm付近には多数の水蒸気の吸収線

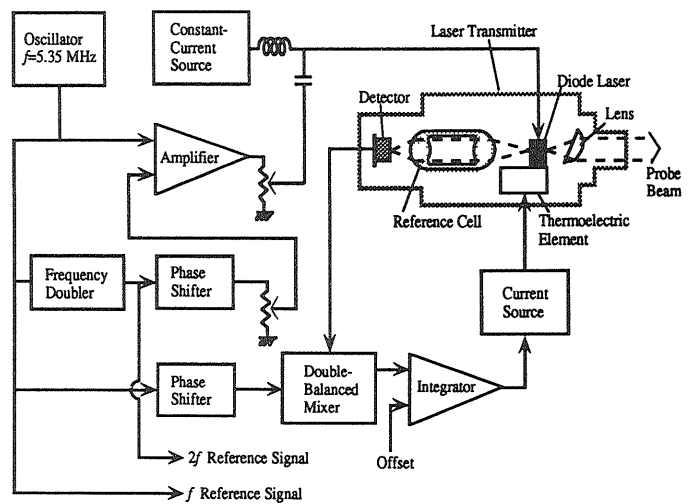


Fig.3 Schematic diagram of the laser transmitter (gray line) and the modulator-controller

が存在する。スペクトル測定の結果、波長 $1.4322\mu\text{m}$ のR(14)線が水蒸気の吸収線に影響されずかつ強い吸収線であることからR(14)線を検出に使用した。

システムの安定性を長期的に考えた場合、多重反射セル内のガス流の乱れにともない光検出器でのレーザ光強度が変化することがあり、 $2f$ 信号だけでは高精度の定量測定が行えないため、 $f$ 信号によりレーザ光強度を同時に検出し、両者の比を取ることで定量測定を行なった。

### 3. 実験装置

前述のレーザモジュールは、 $5.35\text{MHz}$ で変調される半導体レーザおよびコリメート用レンズ、並びに周波数安定化のための参照ガスセル、パルチエ素子等から構成されている。

Fig.4は自然大気中ガス濃度測定の実験配置図である。レーザモジュールから出射されたレーザ光は、多重反射長光路セルに導入される。セルを透過したレーザ光は2台のロックインアンプに送られ、 $f$ 及び $2f$ 検波される。そして、 $2f$ 信号を $f$ 信号で規格化しレコーダーに記録する。

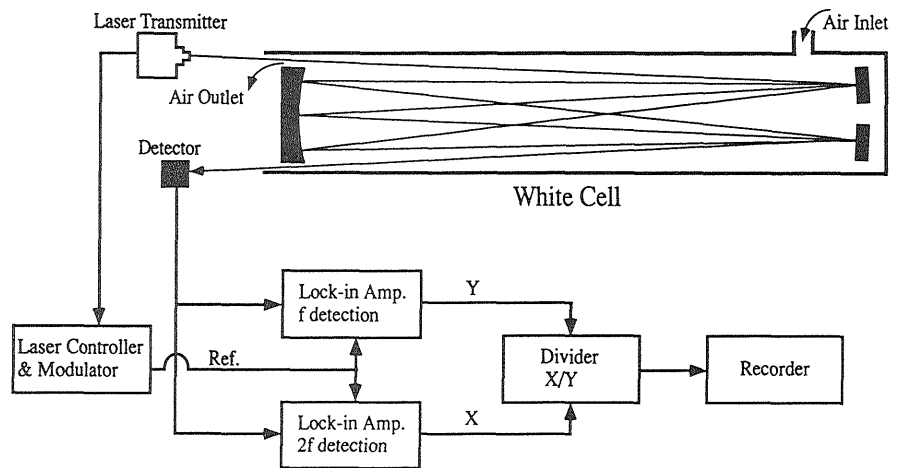


Fig.4 Experimental setup for gas monitoring of the atmosphere

### 4. 大気メタンガス濃度の測定

Fig.5(a)は多重反射セルを用い光路長 $90\text{m}$ で測定した自然大気中のメタンの $2f$ 信号によるスペクトルである。Q(7)線とQ(8)線の水蒸気の吸収線が観測されたが、Q(6)線は水蒸気の影響をほとんど受けないことがわかった。Fig.5(b)は波長をQ(6)線に安定化したのち、 $2f$ 信号を $f$ 信号で規格化した信号を24時間連続測定したものである。実験は慶應義塾大学矢上台キャンパス（横浜市港北区）で行なった。1.5ppmの標準メタンガスと比較した結果、メタンガス濃度は $2\text{ppm}$ 前後で約25%変動した。測定のSN比は約400であり、SN比1を検出限界とすると検

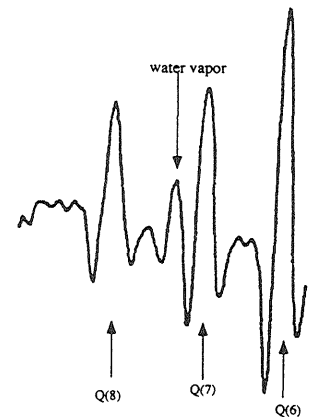
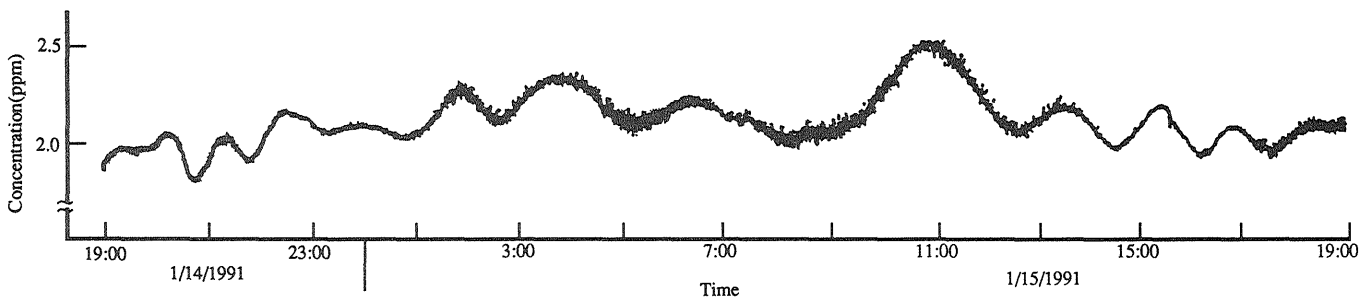


Fig.5(a) Spectrum of atmospheric methane



(b) 24-hour monitoring of atmospheric trace methane

出限界濃度は5ppbと計算される。

### 5. 大気炭酸ガス濃度の測定

Fig.6(a)は多重反射セルを用い光路長85mで測定した自然大気中の炭酸ガスの2f信号によるスペクトルである。水蒸気の吸収線が数多く観測される。Fig.6(b)は波長をR(14)線に安定化したのち、規格化した信号により濃度を連続測定した結果である。実験はメタンと同様に慶大キャンパスで行なった。測定の前後に、較正のため基準ガスとして高純度窒素ガスと330ppm炭酸ガスを流した。約3時間の間に炭酸ガス濃度は450ppm前後で約12%変動した。S/N比は約200であり、S/N比1を検出限界とすると検出限界濃度は2ppmと計算される。

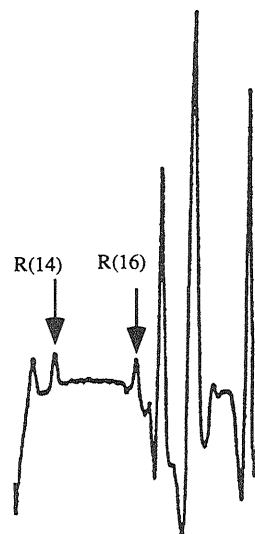


Fig.6(a) Spectrum of atmospheric carbon dioxide

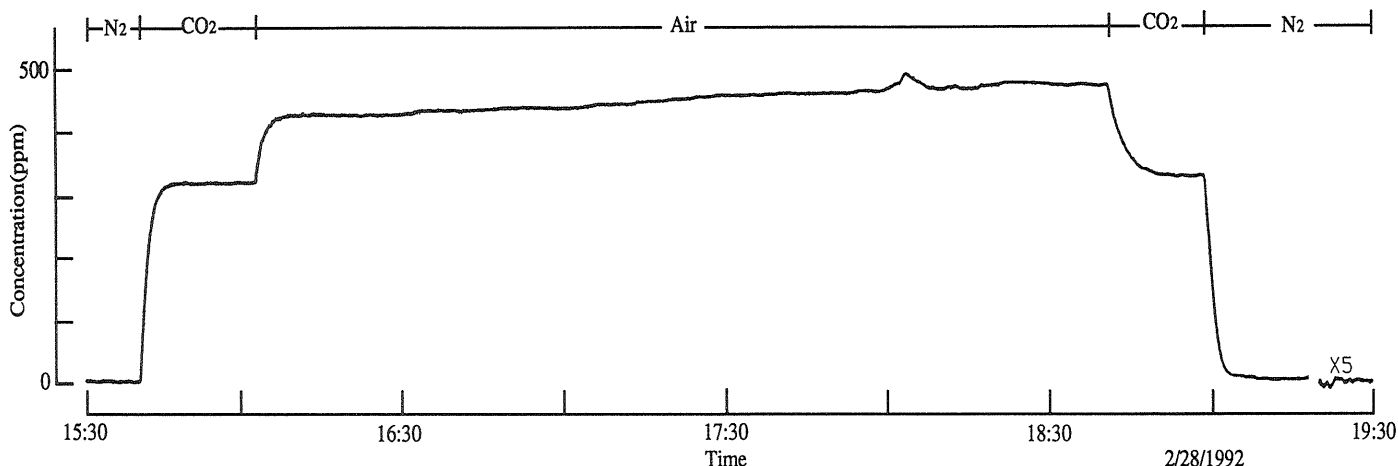


Fig.6(b) Monitoring of atmospheric trace carbon dioxide

### 6. 信号強度の圧力依存性と温度依存性

吸収の中心での吸収係数はガス濃度だけでなく、大気の圧力や温度にも依存する。したがって、測定ガスの濃度を正確に決めるには大気の圧力と温度の影響を考慮する必要がある。

吸収線をローレンツ型と仮定した場合、周波数変調振幅を吸収線の半値半幅の2.2倍にすれば圧力依存性をなくすことがわかった。また、この場合の信号強度 $I_{2f}$ の温度依存性は温度 $T$ を単位 $K$ で表すとき、メタンの場合

$$I_{2f} \propto \exp(-317/T)/T^2$$

炭酸ガスの場合

$$I_{2f} \propto \exp(-118/T)/T^{3/2}$$

となることがわかった。

### 参考文献

- (1)田井秀男, 松浦正行, 田中弘明, 上原喜代治: 光学 **19** (1990) 616
- (2)Kiyoji Uehara and Hideo Tai :Appl.Opt. **31** (1992) 809