

中赤外差周波分光光源を用いた NH₃ と NO₂ の同時測定

Simultaneous measurement of NH₃ and NO₂ by using mid-infrared difference frequency generation spectroscopy coherent light source

和家功一、大川裕樹、高橋範行、遠藤雅守、山口滋、南里憲三、藤岡知夫
K. Wake, H. Ohkawa, N. Takahashi, M. Endo, S. Yamaguchi, K. Nanri, and T. Fujioka

東海大学 理学部 物理学科

Department of Physics, School of Science Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa,
259-1292, Japan

Abstract: This paper reports on a trace gas monitor using a dual wavelength coherent light source. The laser spectrometer based on difference frequency generation (DFG) techniques in a periodically poled lithium niobate (PPLN) crystal, naturally has two laser sources (i.e., signal and pump laser sources) in it. A newly proposed idea is to use residual signal DFB-LD power to tune to NH₃ absorption lines around at 1.536 μm when the DFG output wavelengths are accessed at 3.46 μm . Spectroscopic data both in near-IR and in mid-IR region, simulating flue gas condition are discussed in detail.

はじめに

近年、我々をとりまく環境問題として温暖化現象や大気汚染など深刻化しており、これらの原因となる微量物質を監視することが必要とされる。環境にかかわる分析として、多種類の成分が混在する中から選択的に分析対象となる物質を特定し、濃度 ppm(10^{-6})から ppt(10^{-9})レベルで、高精度・実時間に測定することが必要不可欠となってくる。このような要求に応えるため、数々の分光的分析技術が開発されてきた¹⁾。レーザー吸収分光法、レーザー音響分光法、レーザー誘起蛍光法、ラマン散乱法、レーザーブレークダウン法などがあげられる。レーザー分光法は他の方法と比較して濃度校正も容易でかつ選択性も十分であるので実用性が高い。この方法は、原子・分子の特徴ある吸収遷移を利用した分光法である。多くの分子は、中赤外領域(2.5-20 μm)と近赤外領域(0.8-2.5 μm)に吸収線を有する。中赤外領域

の吸収スペクトルの吸収線強度は近赤外領域に比べて 10-100 倍強いいため、分光分析に適している。中赤外分光用光源として、Pb ベース (lead salt、鉛塩)の半導体レーザー²⁾、量子カスケードレーザー³⁾、差周波発生⁴⁾などがある。特に差周波発生は、近赤外領域の安価で寿命と安定性の優れた常温発振可能な光源が利用でき、2 つの近赤外光源と非線形結晶の組み合わせによって、選択的に中赤外領域の波長を得ることができる。さらに差周波と、差周波発生に用いたシグナル光とポンプ光を分光のために再利用することにより、近赤外と中赤外の両方の領域で、同時に多種類のガスの吸収スペクトルが分光可能になる。

本講演では近赤外領域のアンモニア(NH₃)と中赤外領域の二酸化窒素(NO₂)の吸収スペクトルを同時に測定する分光試験をおこなったのでその結果を述べる。

実験方法

測定系の構成を Fig.1 に示す。励起光源にはポンプ光として狭帯域 Yb ファイバーレーザー (出力 200mW、波長 1.064 μ m) とシグナル光として通信用 DFB-LD (出力 20mW、波長 1.536 μ m) を用いた。この DFB-LD の発振周波数は電流で 0.02cm⁻¹/mA、温度で 0.35cm⁻¹/K 変化させることができる。Wavelength division multi-plexer (WDM) により合波された2つの近赤外光を、Periodically-poled LiNbO₃ (PPLN) 結晶に集光することにより 3.46 μ m 帯域の中赤外差周波光が発生する。また PPLN 結晶のピリオドは 29.8 μ m とした。発生した中赤外差周波光を用いて NO₂ 吸収スペクトルの分光測定を行なう。一方、シグナル光を利用して近赤外領域に存在する NH₃ 吸収スペクトルの分光測定を行なう。差周波と2つの近赤外光はサンプルガスで満たされた計測セル(光路長 8.5-20m)に導光される。差周波と近赤外光は Ge フィルターによって分割され、差周波は Ge フィルターを透過し、近赤外光は反射する。さらに、Long pass フィルターを用いてポンプ光をブロックし、シグナル光のみを InGaAs 光検出器で検出する。また差周波光は MCT 光検出器で検出する。検出器からの電気信号は解析用コンピューターに取り込まれ解析される。

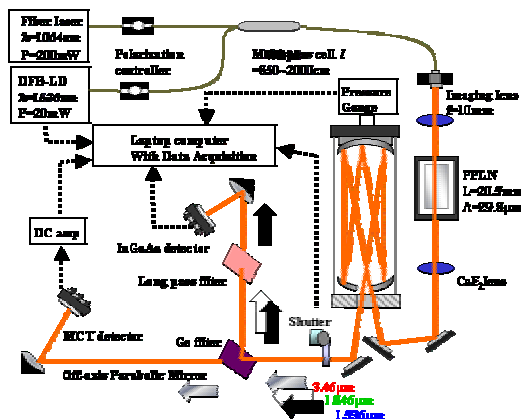


Fig.1 The schematic of the simultaneous NH₃ and NO₂ gas sensing system.

実験結果

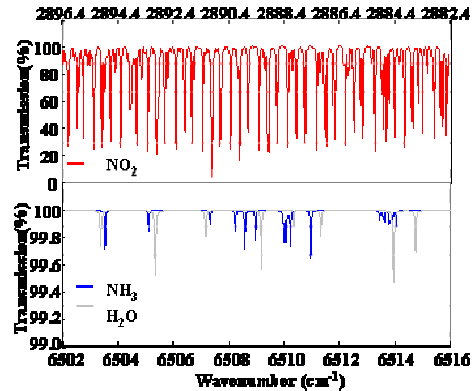


Fig.2 NO₂ absorption spectrum at 3.46 μ m and NH₃ absorption spectrum at 1.53 μ m

Fig2 に 3.46 μ m 付近の NO₂ の吸収スペクトルと 1.53 μ m 付近の NH₃ と H₂O の吸収スペクトルを同時に示す。濃度は、NO₂ と NH₃ はそれぞれ 500ppm、H₂O は 15% とした。またセル内圧力は 100torr、温度は 400K、光路長は 20m とした。ポンプ光の波長を固定すれば、DFB-LD の温度調整などによる中心波長の変化に対応して差周波の中心波長が変化するため、近赤外領域と中赤外領域の吸収スペクトルを同時に測定することが可能である。

分光試験の結果、近赤外領域の NH₃ と中赤外領域の NO₂ が同時に実時間で濃度 5ppm 程度まで検出可能であることがわかった。

参考文献

- 1) M. W. Sigrist, Air monitoring, Optical Spectroscopic Methods, Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation ed. R. A. Meyers, John Wiley and sons, Inc., New York, pp. 84-117(1998)
- 2) J. Reidv et al., Apl. Opt. 17(1978) 300.
- 3) A. A. Kosterev, et al., Appl. Opt. 39(2000) 6866.
- 4) H. Ashizawa et al., Rev. Of Laser Eng., vol. 31, pp. 151-155, 2002