

CARS を用いた微量水素ガス漏洩検知

Detection of small hydrogen gas leak using CARS

二宮英樹¹⁾, 福地哲生²⁾Hideki Ninomiya¹⁾, Tetsuo Fukuchi²⁾(株)四国総合研究所¹⁾, (財)電力中央研究所²⁾Shikoku Research Institute Inc.¹⁾, Central Research Institute of Electric Power Industry²⁾

Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) was applied to detection of hydrogen leaks in the order of ml/min. A Nd:YAG laser of wavelength 355 nm was used to pump an optical parametric oscillator to generate a beam of wavelength 416 nm, which corresponds to the Stokes line of H₂. The residual pump beam and Stokes beam were aligned in a collinear configuration. H₂ gas was released into air through a nozzle of aperture 1 mm placed immediately below their path. A beam of wavelength 309 nm, which corresponds to the anti-Stokes line of H₂, was generated by CARS. The anti-Stokes beam was generated in the same direction as the pump and Stokes beams. A diffusing plate was inserted in the path of the three beams, and the spot corresponding to the anti-Stokes beam was imaged using an image intensifier and two interference filters, which provided sufficient rejection at other wavelengths to provide a clear image. The anti-Stokes signal intensity was calculated as the number of pixels exceeding the threshold value, or the integrated brightness of the pixels exceeding the threshold value. The threshold value was determined from the noise level corresponding to no H₂ gas release. The experimental results showed that small H₂ leaks in the order of ml/min could be detected using CARS.

1. はじめに

化石燃料に替わるエネルギー源の一つとして水素エネルギーの導入が推進されている。水素エネルギー利用技術のうち燃料電池自動車は近い将来に市場導入が期待されており、普及のために必要なインフラとして水素供給ステーションの整備が急がれている。水素は爆発性が高く、水素供給ステーションの安全運用と管理技術として漏洩水素ガスの検知は極めて重要である。既存の水素ガスセンサはいずれも接触型あるいは吸引型であるため、漏洩箇所の特定には作業員が現地に赴いて手作業で検査を行う必要があり、時間を要するだけでなく、爆発や火災に遭遇する危険を伴う。

水素ガスを光学的に検知できれば安全な離隔距離を置いて漏洩箇所の特定や漏洩状況の把握が容易となる。光学的手法による漏洩ガス検知には差分吸収法が一般的に利用され、メタンガスに関しては漏洩検出⁽¹⁾と可視化⁽²⁾が可能となっている。しかし、水素ガスの場合、最も顕著な吸収帯は大気中を透過しない波長<110nmの真空紫外域にあるため⁽³⁾、大気中に漏洩する水素ガスの検知に用いることができない。一方、水素分子は強いラマン散乱を示し、高圧水素ラマンセルはレーザ波長変換に広く用いられている⁽⁴⁾。

著者らはラマン散乱法、具体的にはレーザ波長よりも長波長側に発生するストークス光を用いて漏洩水素ガスを検知する方法を検討してきた^(5,6)。ラマンライダーを用いた実験においては、30m以上の距離における漏洩水素ガスの検知に成功した⁽⁷⁾。しかし、本手法を水素関連設備に適用した場合、漏洩水素ガスの背後に存在する配管、壁、装置などの表面にレーザ光が当たるとレーザ波長よりも長波長側にレーザ誘起蛍光が発生し、ストークス光を検知する際の障害となる。このため、レーザ誘起蛍光の影響を除去するための方策としてレーザ波長よりも短波長側に発生する反ストークス光の利用を検討した⁽⁸⁾。反ストークス光はコヒーレント反ストークスラマン散乱 (CARS, Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) 法によって発生させる。本手法では測定対象分子にレーザ光とストークス光を同時に照射し、分子の非線形感受率によって発生する反ストークス光を観測する。レーザ波長 355nmを用いた場合の水素分子によるCARSのエネルギー準位図を図 1(a)に、レーザ光とストークス光を同軸とした場合の位相整合条件を図 1(b)に示す。ここで $\Delta\nu=4155\text{cm}^{-1}$ は水素分子のラマンシフト量であり、 k, k_S, k_{AS} はそれぞれレーザ光, ストークス光, 反ストークス光の波数ベクトルである。レーザ波長 355nmに対応するストークス光波長は 416nm, 反ストークス光波長は 309nmである。

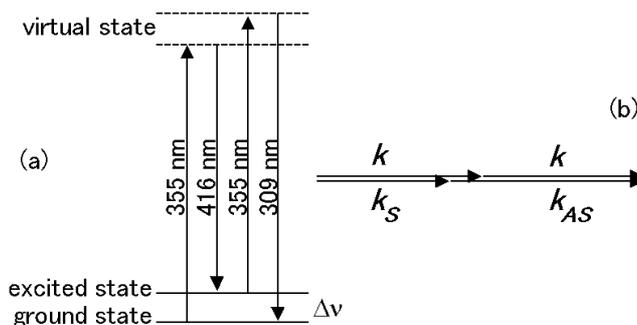


Fig. 1. (a) Energy level diagram of CARS of H₂ when using a laser wavelength of 355 nm, (b) phase matching condition for CARS when the laser light and Stokes light are aligned in a collinear fashion (k, k_S, k_{AS} are the wave vectors of the pump, Stokes, and anti-Stokes beams)

著者らのこれまでの実験的検討で、水素ガスによって発生する反ストークス光の強度がレーザ光強度の二乗、ストークス光強度の一乗、および水素密度に比例することを確認し、大気中へ放出した水素ガスによって反ストークス光が発生することを確認した⁽⁹⁻¹¹⁾。

ここでは CARS 法を用いた場合の水素ガス漏洩流量と空間分布の検知性能について実験的評価を行った。

2. 実験配置

漏洩水素ガス検知実験に用いた装置の構成を図2に示す。Nd:YAG レーザ(Quantel 社製 Brilliant, 波長 355nm, 繰り返し 20Hz)によって光パラメトリック発振器(OPO, Optical Parametric Oscillator)を励起し、ストークス光波長にあたる波長 416nm のビームを発生させた。レーザ光のビーム径は OPO 入力前において 2mm に縮小した。OPO は BBO 結晶(7×7×15mm)および 2 枚の共振器ミラーから成り、共振器長は 75mm である。レーザ光は直線偏光であるため、OPO への入射エネルギーは偏光プリズムを回転することによって調整した。本実験においては、OPO 出口におけるレーザ光エネルギーを 2.2mJ、OPO 出力光のエネルギーを 0.3mJ とした。また、レーザ光の広がり角は 3mrad、OPO 出力光の広がり角は 6mrad であり、OPO 出力光のスペクトル幅(半値全幅)は 0.13nm である。

反ストークス光は図 1(b)に示すように、レーザ光とストークス光と同方向に伝播する。そのため、後方から反ストークス光を検知するには反射体が必要となる。本実験ではアクリル製の拡散板をビーム光路に置き、反射した反ストークス光を二枚の干渉フィルタ(フィルタ 1: 中心波長 310nm / 半値全幅 10nm, フィルタ 2: 中心波長 309nm / 1.5nm)を通し、紫外レンズ(栃木ニコン製 UV-105/f4.5)、ゲート付きイメージインテンシファイア(浜松ホトニクス社製 C9016-24MOD)と汎用の CCD カメラ(SONY 社製 XC-55, VGA フォーマット, 白黒 256 階調)によって画像として捉えた。イメージインテンシファイアのゲート幅はレーザ照射時を含む 1ms とした。

水素ガスは OPO の出口から約 80cm 前方のビームの下方に設置した直径 1mm のノズルから大気中に放出し、ノズルから 30cm の位置に拡散板を配置した。ノズルの背圧は 0.2MPa であり、ガス放出量は流量計の流量調整バルブによって制御した。放出部の詳細を図 3 に示す。本実験においては、空間分解能を確保するために焦点距離 100mm の石英レンズを用いてレーザ光と OPO 出力光をノズル出口の 0.5mm 上方に集光し、ノズルを下方に移動することでガス流方向における離隔距離を、ノズルを横方向(図 3 の面に垂直方向)に移動することでガス流に対して直角方向の離隔距離を調整した。集光位置におけるレーザ光とストークス光のスポット径は、ビーム広がり角から計算してそれぞれ 0.6mm と 1.2mm と見積もられる。

CCD カメラによって捉えた画像はレーザショット毎に画像取り込みボードを介しコンピュータに保存した。解析を行う際には、ショット毎のばらつきの影響を抑えるために 15 ショット分平均化した画像を使用した。解析方法については次節で述べる。

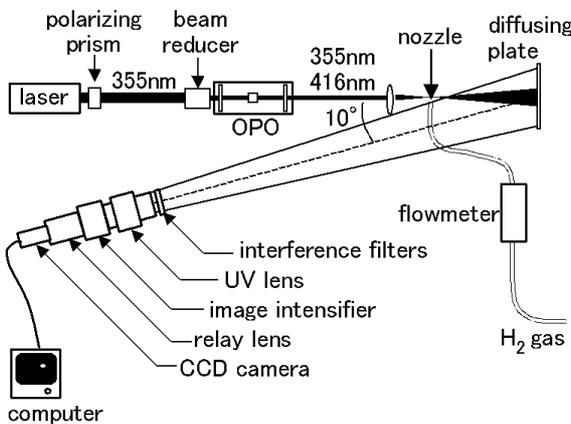


Fig. 2. Experimental configuration

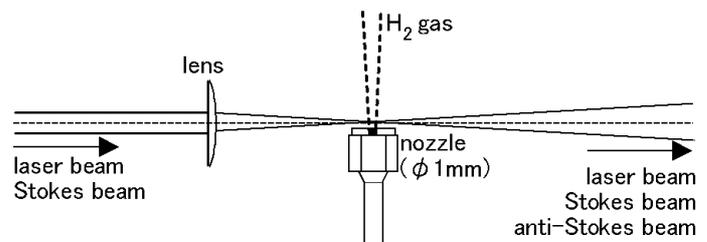


Fig. 3. Detail of the gas release location

3. 解析方法

水素ガスの漏洩検知を行うためには、反ストークス光信号がノイズに対して有意であるかを判別する必要がある。ここでは水素ガスを放出しない場合の画素毎の輝度の最大値をノイズレベルとし、水素ガス放出時に得られた画像を処理するにあたり、ノイズを確実に除去するために閾値をノイズレベルの 2 倍に設定し、以下に示す二種類の方法を用いて反ストークス光信号強度の指標を算出した。

(1)有効画素数 (N_{eff}): 画像内の画素のうち、閾値 I_0 を超える輝度 I_{ij} の画素数 n を積算する。ここで i, j は画像における縦方向、横方向の画素の引数を示す。

$$N_{eff} = \sum_{i,j} n(I_{ij} > I_0) \dots \dots \dots (1)$$

(2)積算輝度 (I_T): 画像内の画素のうち、閾値 I_0 を超える輝度の画素について、その輝度を積算する。

$$I_T = \sum_{i,j} I_{ij} \quad , \quad I_{ij} > I_0 \dots\dots\dots (2)$$

有効画素数は閾値による二値化処理を行うため演算がより簡単である反面、受光する光量が大きくなると飽和する傾向を示す。これは、対象とする画素における反ストークス光の検出の判定が、閾値を如何に超えても同じとなるからである。一方、積算輝度は受光器が飽和しない限り光量に対応する値が得られるが、データ処理に時間を要する。ここでは比較を兼ねて有効画素数と積分輝度双方による処理を行った。

4. 実験結果

ノイズに対して有意な反ストークス光信号が得られる最低漏洩量を見積もるために、ノズルからの水素ガス放出量を変えて実験を行った。ビーム焦点位置はノズルの上方 0.5mmとし、拡散板から反射した反ストークス光の画像を取得した。水素ガスを放出しない場合に得られた画像の最大輝度は 16/255 であったため、式(1)および式(2)においては $I_0=32/255$ とした。水素ガス放出量を変えた場合に得られた画像について求めた N_{eff} 、 I_T の算出結果を図 4 に示す。

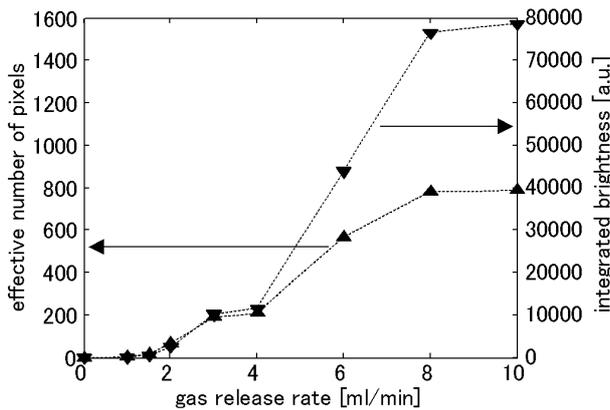


Fig. 4. Dependence of effective number of pixels and integrated brightness of anti-Stokes light image on H₂ gas release rate

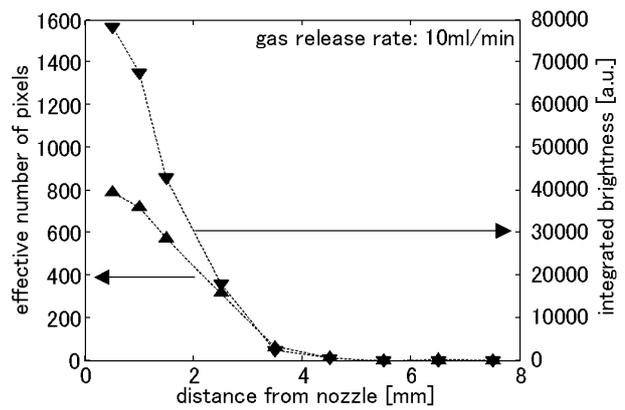


Fig. 5. Dependence of effective number of pixels and integrated brightness of anti-Stokes light image on the distance from the nozzle in the direction of gas flow

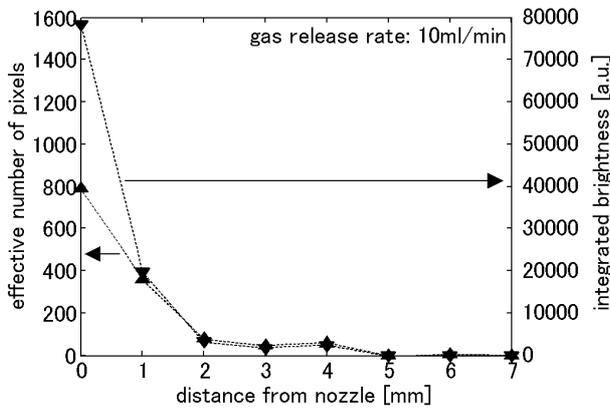


Fig. 6. Dependence of effective number of pixels and integrated brightness of anti-Stokes light image on the distance from the nozzle in the direction perpendicular to the gas flow

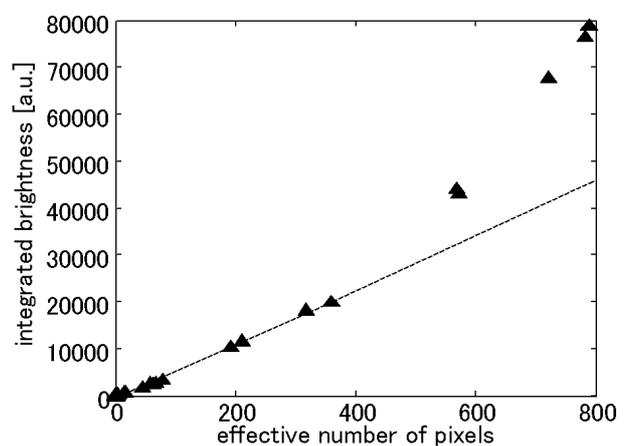


Fig. 7. Comparison of effective number of pixels and integrated brightness (broken line shows the linear relationship for low signal)

図 4 に示した積分輝度の単位は画素毎の輝度（最小値 0，最大値 255）と同一である。よって、一例として水素ガス放出量 10ml/min において有効画素数 800 に対して積分輝度が 7.9×10^4 となっているが、これは有効画素の平均輝度が約 100/255 であることを示している。図 4 の結果から、水素ガス放出量が 4ml/min 以下の場合には有効画素数、積分輝度ともに放出量に対して同様の依存性を示した。放出量 4ml/min 以上においては、放出量に対して積分輝度の方が有効画素数よりも大きい変化を示した。これは、放出量に伴い水素ガス密度が増加し、反ストークス光のスポットの輝度が増加したことを示している。また、放出量 8ml/min 以上においては有効画素数、積分輝度ともに飽和傾向が見られる。これは、放出量が 8ml/min を超えるとノズル出口におけるガス流速は上昇するものの、ビーム照射箇所における水素ガス密度は一定の値となっていることを示している。本実験では 2ml/min 以上の水素ガス放出量でノイズに対し有意な反ストークス光信号を得ることができ

た。図4から、本実験における水素ガス放出量の検知下限は2ml/minと見積もることができるが、現実には漏洩箇所形状や風向き等に影響されると考えられる。

次に、本手法により水素ガスが検知できる空間範囲を見積もるために、ノズルとレーザー照射位置の離隔距離を変えて反ストークス光を画像化した。水素ガス放出量は10ml/minで一定とした。レーザー照射位置をノズル中心上においてガス流の方向（縦方向）に移動した場合のノズルからの離隔距離に対する反ストークス光の有効画素数および積分輝度を図5に示す。本実験では、漏洩箇所から上方3.5mm以内で水素ガスを検知できている。また、レーザー照射位置をノズルの0.5mm上方においてガス流に対して直角方向（横方向）に移動した場合の結果を図6に示す。1mmのノズルから10ml/minの水素ガスを放出した場合の拡散によるガスの拡がりにはノズル出口付近において約2mm以内に限定されていることが分かる。

前述の画像処理においては閾値に基づく有効画素数および積分輝度をストークス光信号強度の指標として用いた。検出する光量が少ない場合は同一の画素に複数の光子が到達する確率は低いため、有効画素数と積分輝度は比例関係にあると考えられる。水素ガス放出量と離隔距離を変えて得られた複数画像の有効画素数と積分輝度の関係を図7に示す。有効画素数400以下においては線形性が見られることから、比例関係が確認できた。よって、少量の水素ガス漏洩（本実験においては、図4に示すように4ml/min以下）を検知する場合、どちらの指標を用いても漏洩量に対する依存性は同等であると考えられる。

5. おわりに

大気中に漏洩した水素ガスに波長355nmのレーザー光および波長416nmのストークス光を照射してコヒーレント反ストークスラマン散乱によって発生した波長309nmの反ストークス光の画像を取得し、ガス検知の指標として有効画素数と積分輝度について考察した。いずれの指標を用いても、直径1mmのノズルから水素ガスを放出した際に、反ストークス光の画像から検知できる水素ガスの漏洩量の下限は2ml/minと見積もられた。また、ノズル出口から上方3.5mm以内、横方向2mm以内において反ストークス光が検知できた。

以上の結果から、反ストークスラマン散乱を用いてml/minオーダの水素ガス漏洩を数mmの範囲内で検知でき、本手法は微量ガス漏洩箇所の探査に極めて有効であると言える。

参考文献

- (1) 井関孝弥：「近赤外半導体レーザーを用いたメタンガス漏洩検出技術」, レーザ研究, Vol. 33, No. 5, pp. 300-305 (2005)
- (2) R. P. Bambha, T. A. Reichardt, R. Schmitt, R. Sommers, S. Birtola, G. Hubbard, T. J. Kulp, M. Tamura, and K. Kothari: "Development and Testing of a Portable Active Imager for Natural Gas Detection", Rev. Laser Eng., Vol. 33, No. 5, pp. 306-310 (2005)
- (3) G. Herzberg: "Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules", 2nd Ed., Krieger, Malabar, Florida (1989)
- (4) J. C. White: "Stimulated Raman Scattering", in "Tunable Lasers", L. F. Mollenauer and J. C. White, eds., Springer-Verlag, Berlin, pp. 115-207 (1987)
- (5) 二宮英樹, 八重嶋早枝子, 福田和秀, 福地哲生: 「水素ガス漏洩検出方法の開発」, 第24回レーザーセンシングシンポジウム予稿集 pp.51-52 (2005)
- (6) 三木啓史, 守家輔, 市川幸司, 二宮英樹, 関文夫, 願下敏彦, 管守叶, 武智啓: 「水素火災・水素ガス可視化技術の開発」, 水素エネルギーシステム, Vol. 30, No. 1, pp. 53-58 (2005)
- (7) H. Ninomiya, K. Ichikawa, and T. Fukuchi: "Development of a Raman lidar for hydrogen gas detection", Reviewed and Revised Papers Presented at the 23rd International Laser Radar Conference, 24-28 July 2006, Nara, Japan, C. Nagasawa and N. Sugimoto, Eds., Part I, pp.165-166 (2006).
- (8) 「水素ガス及び水素火災監視方法及び装置」, 特許 2005-512901 (2005)
- (9) 二宮英樹, 八重嶋早枝子, 福田和秀, 福地哲生: 「水素ガス検知におけるアンチストークスラマン散乱光の利用」, 第66回応用物理学会学術講演会講演論文集, p.982 (2005)
- (10) 二宮英樹, 星野礼香, 福地哲生: 「アンチストークスラマン散乱を用いた水素ガス検知」, 第67回応用物理学会学術講演会講演論文集, p. 1026 (2006)
- (11) 福地哲生, 星野礼香, 二宮英樹: 「アンチストークスラマン散乱を用いた漏洩水素ガスの可視化」, 第67回応用物理学会学術講演会講演論文集, p. 1026 (2006)