

H₂S ガス遠隔センサの計測安定性の検討

中崎 涼¹, 椎名 達雄¹

¹千葉大学大学院融合科学研究科 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Stability improvement of H₂S gas remote sensor

Ryo Nakasaki¹, Tatsuo Shiina¹

¹Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University

(1-33 yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan)

Abstract: We estimated column density of hydrogen sulfide with a Stable DFB-LD ($\lambda = 1578.1\text{nm}$). The absorption of hydrogen sulfide is 0.022% against 100 ppm * m, and the noise level must be less than the value, at least. However, it becomes greater than the value by factors of the temperature change of LD and the target of speckle. In this research, we tried to stabilize the measurement by next three improvement of ①LD temperature stability, ② installation of rotation target, ③ gas cell arrangement. We achieve high sensitivity of 30ppm*m against the measured concentration of it.

Key Words: Hydrogen sulfide(H₂S), Laser diode(LD), Wavelength-modulation spectroscopy(WMS), stability

1. はじめに

硫化水素は高い毒性・粘膜への刺激症状・引火性を持つ危険ガスとして知られている。人為的な発生源には下水処理場、ごみ処理場、自然由来としては、火山ガスや温泉などに含まれ、毎年、多くの事故が起こっている。現在使用されているガス漏洩検知器は、吸引したガスをセンサー部分に接触させ、電気抵抗の変化やガスクロマトグラフィにより、ガスの検知を行っている接触方式のものを用いている。その為、作業を行うには防護服・マスクは必須であり、加えて、硫化水素の引火性がある為困難である。そこで、遠方から安全・確実に硫化水素ガス濃度を計測できる技術が求められる。レーザー分光は、このような遠隔検出を実現できるほか、分子選択性に優れ、高速かつ高感度という特徴をも有した計測手段である。なかでも、波長可変半導体レーザー (TDLas : Tunable Diode Laser)を光源とする吸収分光は、小型軽量かつ安価な装置を実用化するには最適な方法である。

本検出器では高速高感度な硫化水素検出が可能となる 2f 検波法¹⁾を用いている。変調した f 信号でガス吸収によって生じた 2f 信号を割ることにより、光学系の受光効率や光源の出力が未知である、または変動する場合でも、硫化水素のコラム密度のみに比例する信号を得ることができる²⁾。

吸収分光によって高い気体検出感度を実現する為には、できるだけ吸収の強いかつ、妨害ガスの吸収を受けない吸収線を選択することが望ましい。現在実用化されている室温動作 LD の発振波長領域は、約 2 μm 以下であり、この波長領域に属する吸収帯の中で上記条件を満たす波長の 1

つとして 1578.1nm を選択した。Fig. 1 に 1.57~1.58 μm の硫化水素の吸収スペクトルを示す。

本検出器は、地形的標的 (天井、壁、ガス管など) を利用した長光路吸収ライダーの一種であり、濃度を検出器から標的まで積分したもの、すなわちコラム密度を計測している。

$\lambda = 1578.1\text{nm}$ で 100ppm*m の硫化水素の吸収量は 0.022% である為、信号の揺らぎがそれ以下でなければ検出することができない。しかし、現状では LD の温度変化やターゲットからのスペックルなどの要因によって、信号の揺れは先の 0.022% より大きくなる。よって、計測条件の安定化は高感度で濃度算出の際に必須である。原因として標的粗面部でのスペックル、LD 周辺の温度変化による出力の変動、ガスセル端面によるフィードバックなどの影響が考えられる。本研究では、上記の原因に対して①LD の恒温化、②回転ターゲットの使用、③ガスセル設置時の配慮の 3 つの改善を行うことで安定化を図り、濃度算出の為の高感度化を実現することを目的とした。

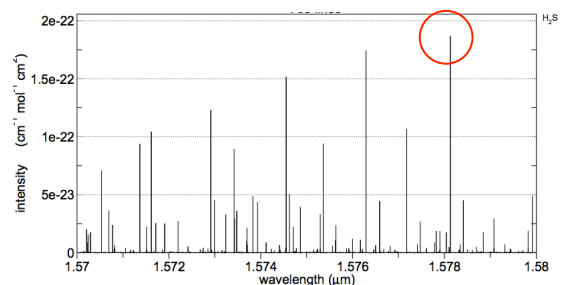


Fig. 1 Infrared spectrum of Hydrogen Sulfide SpectralCalc.com (http://www.spectralcalc.com/spectral_browser)

2. 検出原理

本検出器では、微弱光かつ微小吸収を感度よく検出する為、波長変調分光法（WMS : Wavelength-modulation spectroscopy）採用している。Fig. 2 に示すように、2f 検波法は吸収スペクトルの中心に光源の変調波長を固定し、周波数 f の正弦波で変調して f の 2 倍の高調波（2f 成分）を検出する。その吸収中心波長での受光強度比（ P_{2f}/P_{1f} ）は、以下式（1）によって、硫化水素コラム密度に換算される。

2f 信号を 1f 信号で割ることにより、集光レン

$$\frac{P_{2f}}{P_{1f}} = \frac{2k_2\alpha_0 C_d}{M} \dots (1)$$

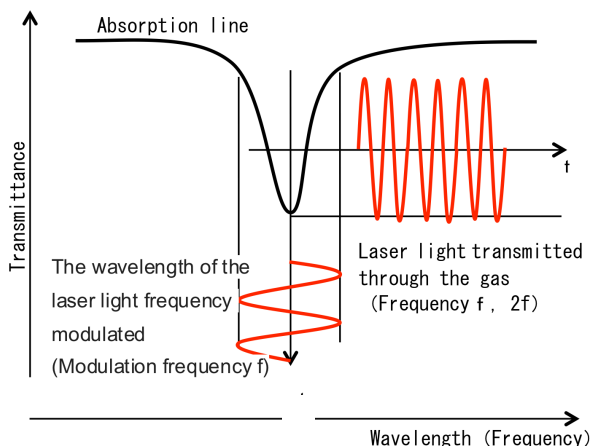


Fig. 2 2f detection method of TDLas-WMS

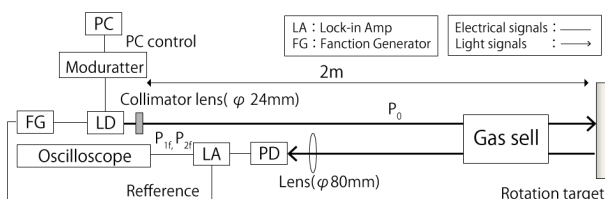


Fig. 3 Block diagram of H₂S measurement experimental

Table 1 Equipment characteristics

Maker's name	Specification
LD+modulator	LD: Anritsu LD: 1578nmDFB 1577~1579nm, ~30mW
Collimator lens	φ 25mm
Lens	φ 80mm
PD	Hamamatsu Photonics InGaAs PIN PD(G5851-21), φ 1mm
Lock-in Amp	NF Corporation τ : 1s, sensitivity : ~100dB
Function Generator	Agilent Frequency modulation : 10kHz

ズの有効面積、標的の微分反射率、集光光学系の効率、光学部から標的までの距離、また、レーザー出力が未知または変化する場合でも、その影響を除去することができ、一意的にコラム密度に換算することができる。

α_0 は吸収線の中心波長での硫化水素の吸収係数 (/ppm/m), k_2 は周波数変調指数に対する係数, C_d は硫化水素のコラム密度 (ppm*m), M は強度変調度である。本検出器では、注入電流の f 成分を k_2/M が最大となるように選んでおりその最大値は $k_2/M=0.331$ ($k_2 = 0.226, M=0.931$) である。

3. 構成

Fig. 3 に本研究の「反射型吸収ライダー」の実験装置のブロック図を示す。

レーザー光は、ビームエキスパンダー（φ 24mm）でビーム径を拡大して標的へ向かって照射され、標的からの後方散乱は、集光レンズ（φ 80mm, f 100mm）によってフォトダイオード（PD）上に集光される。今回、標的の粗面からのスペックルの影響を減らす為、回転ターゲットを用いた。受光器は InGaAs PIN PD（φ 1mm）である。

LD は単一モード DFB レーザー（アンリツ（株）製）で硫化水素の吸収線（ $\lambda = 1578.1\text{nm}$ ）を中心として電流変調により 200pm の範囲で掃引した。このとき、レーザーの出力は 20mW~23mW である。ロックインアンプでは、変調周波数の基本波（ $f=10\text{kHz}$ ）および 2 倍高調波（ $2f=20\text{kHz}$ ）を参照波として、位相敏感検出器（PSD : Phase Sensitive Detector）（時定数： $\tau=1\text{s}$ ）を行っている。さらに、PSD によって得られた波長掃引による受光強度変化はオシロスコープ上に取り込まれる。また、得られた吸収中心波長での受光強度比（ P_{2f}/P_{1f} ）は、式（1）によって、硫化水素コラム密度に換算される。

4. 実験

4.1 周波数変調振幅

メタンの 2f 検波法において、2f 信号および 2f/1f 信号を最大化するには、吸収スペクトルの半値半幅 γ_L に対する変調振幅 ν_{FM} の比である相対周波数変調振幅 A （ ν_{FM}/γ_L ）のそれぞれ 2.2 倍（2f 信号）、0.93 倍（2f/1f 信号）に設定すれば良いことが分かっている³⁾。そこで、硫化水素ガス計測においても A を 0~2.5 まで変化させた時の (a) 2f signal, (b) 2f/1f signal を計測した。

結果として、Fig. 4 に示すように実験値 (a), (b) は周波数変調振幅依存性の理論曲線と一致し、(b) 2f/1f signal が最大となる最適相対周波数変調振幅 $A = 0.93$ を確認した。また、この結果から硫化水素でもメタン同等の吸収線幅約 50pm であることが分かる。

4.2 安定性の向上

回転ターゲット、レンズ径の拡大、LD ドライバの恒温化、ガスセル配置（端面反射）、外部光（蛍光灯）による影響など、各種条件を改善することで安定性の向上を行った。主な原因として、①標的粗面によるスペックル、②LD 周囲の温度変動による LD パワーの不安定性、③ガスセル端面からの反射光による LD パワーの不安定性などが考えられる。①：回転ターゲット使用とレンズ径の拡大を行ない、スペックルの影響を軽減した。②：LD の周囲をケースと断熱材を用いて LD 周囲の恒温化を行なった。③：ガスセル設置時に、光軸の対して角度をつけて置くことで、端面から

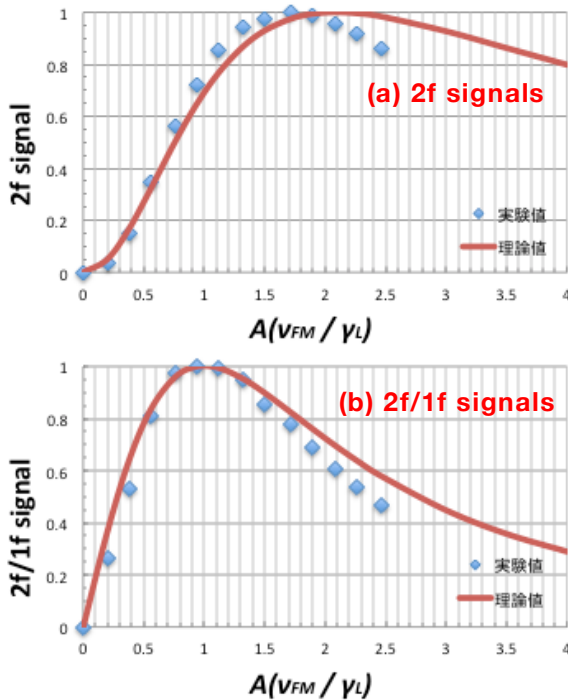


Fig. 4 Relative Frequency-modulation($A(v_{FM}/v_L)$) dependence of (a) 2f signal, (b) 2f/1f signal at the center of absorption line

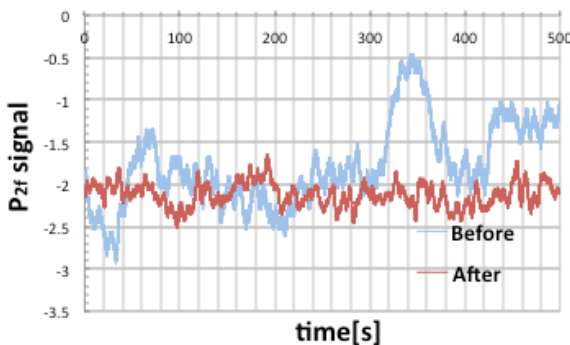


Fig. 5 Stability measurement Before and After, the improvements.

の反射光による影響を軽減した。

Fig. 5 に、安定性の向上（①LD の恒温化、②回転ターゲットの使用、③ガスセルの配置の最適化）を行う安定化前（Before）と安定化後（After）の 500[s]での P_{2f} の変動結果を示す。

安定化前での P_{2f} の標準偏差は 0.49、濃度換算で 18.9[ppm*m]、安定化後での P_{2f} の標準偏差は 0.20、濃度換算で 7.7[ppm*m]で安定性が向上した。また、 P_{1f} についても同様に安定化性の確認を行った結果、標準偏差は 0.012、濃度換算で 0.46[ppm*m]であった。これは、 P_{1f} での変動は小さく、濃度算出の際の大きな誤差要因にはならないことを示している。

4.3 1f, 2f 測定

上記 4.2 の安定化の向上を行った上で 1f, 2f の電流変調による波長掃引測定結果 ($\lambda = 1577.3 \sim 1578.8\text{nm}$) と理論曲線を Fig. 6 に示す。

硫化水素の吸収線半値半幅 50pm と① 1f 曲線の 2 つのピーク間、② 2f 曲線の強度が 0 レベルをクロスするまでの間がともに 50pm と一致していることから、計測の安定性、再現性を確認した。

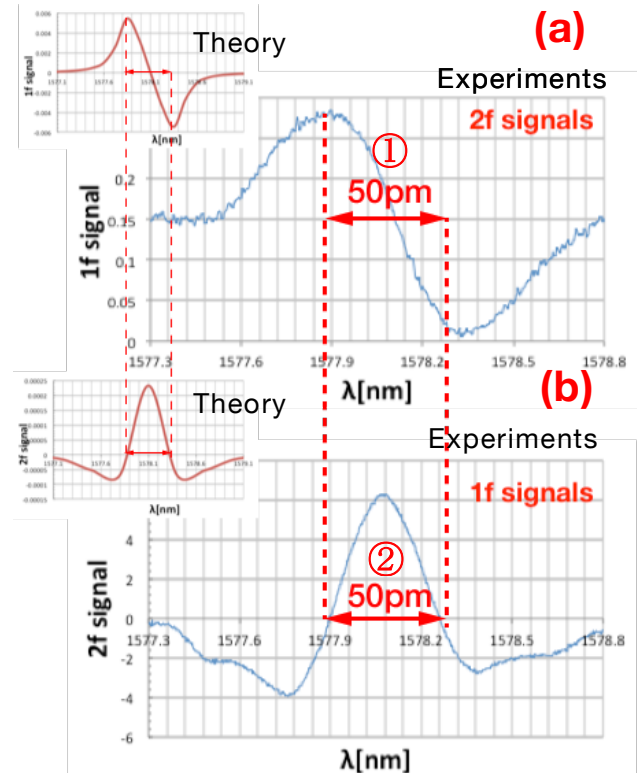


Fig. 6 Spectra of the 1578.1nm line of H_2S by WMS : (a)1f signals and (b)2f signals.

4.4 濃度算出

式(1)各種パラメータを用いて式(2)を得た。濃度 $C_{100\text{ppm}^*m}$, $C_{1,000\text{ppm}^*m}$ 、また、ガスセル $100[\text{ppm}^*m]$ と $1,000[\text{ppm}^*m]$ の2つを用いて $1,100[\text{ppm}^*m]$ として $C_{1,100\text{ppm}^*m}$ においても算出した。 $\alpha_0 = 1.08 * 10^{-6} [/\text{ppm}/m]$, $M = 0.010$ である為以下式によって一意的に決まる。

$$\frac{P_{2f}}{P_{1f}} = 7.15 * 10^{-5} * C_d \quad (2)$$

$$\begin{aligned} C_{100\text{ppm}^*m} &= 292.9[\text{ppm}^*m] \\ C_{1,000\text{ppm}^*m} &= 1,545.2[\text{ppm}^*m] \\ C_{1,100\text{ppm}^*m} &= 1,904.9[\text{ppm}^*m] \end{aligned}$$

計測した P_{1f} , P_{2f} をそのまま用いて上記の濃度換算結果を得た。なお、本測定系ではガスセル内をダブルパスで取っている為表示ガスセルの2倍のコラム密度が算出される。

上記演算方法では、 P_{1f} , P_{2f} のオフセット分の変動量によって算出結果もまた変動することを確認した。そこで、以下式(3)のように P_{1f} , P_{2f} の計測値から $200[\text{ppm}^*m]$, $2000[\text{ppm}^*m]$ のガス濃度を得る為のオフセットとして α, β という係数を算出した。

$$\frac{P_{2f} + \alpha}{P_{1f} + \beta} = 7.15 * 10^{-5} * C_d \quad (3)$$

$\alpha = -4.62$, $\beta = -6.51$ となった。この係数を加味した上で計測点10点分に対し、 $C_{100\text{ppm}^*m}$, $C_{1,000\text{ppm}^*m}$ を求めた。標準偏差は $C_{1000\text{ppm}^*m}$ で $34.0[\text{ppm}^*m]$, $C_{100\text{ppm}^*m}$ で $28.7[\text{ppm}^*m]$ となり、約 30ppm^*m の安定性を得た。この標準偏差は、4.2 で求めた P_{1f} , P_{2f} の誤差の合計としての標準偏差約 $30[\text{ppm}^*m]$ と一致する。

同様の計算を $2,200[\text{ppm}^*m]$ に対して施すと、 $C_{1,100\text{ppm}^*m} = 2373.7[\text{ppm}^*m]$ となった。ただし、この算出の際の P_{1f} は $C_{1,000\text{ppm}^*m}$ の値を用いている。理由として、 $C_{1,100\text{ppm}^*m}$ はガスセルを2つ並べて配置している為 P_{1f} のオフセット分が小さいことが挙げられる。このガスセルによる影響は実験で確認している。

5. 高感度化・遠距離化

現在、Fig.6 に示すようなファイバアンプ、望遠鏡を用いることで高感度化・遠距離化を行っている。詳細な特性は Table2 に示す。

ファイバアンプを用いることで現在 20mW の光源出力を 1578.1nm で波長安定化した状態で 2W まで上げることができる。結果、現在よりも 10ppm^*m 以下の高感度化・ 1km までの遠距離化を実現することを目指している。

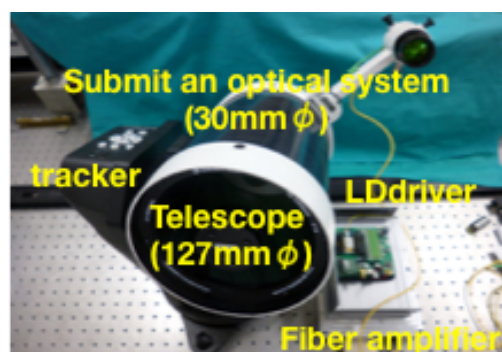


Fig. 6 Telescope for long distance

Table 2 The telescope and fiber amplifier characteristics

Telescope(Cerestron, Cassegrain, Omni XLT127)	
Submit an optical system	ϕ 30mm
Telescope	ϕ 127mm
Fiber amplifier(Keopsys, CEFA-L-PB-PM-33-M305-FA-FA)	
Input power range	Min : -20dBm, Max : 0dBm
Output power	Min : 33dBm

6. まとめ

硫化水素の ($\lambda=1578.1\text{nm}$) に波長安定化したDFBレーザーを光源として、理論計算と一致する1f, 2f波形を得ることができた。計測の安定度は $30[\text{ppm}^*m]$ を得た。本検出器、オフセットを加味した係数 α, β を用いて $2,2000[\text{ppm}^*m]$ 濃度では $2373.7[\text{ppm}^*m]$ を算出した。

今後、隣接する吸収ピークでの妨害ガス H_2O , CO_2 などの影響を検討する。ファイバアンプ、望遠鏡を用いることで高感度化・遠距離化を試みる。

謝辞

小林喬郎先生には研究を進めるにあたり専門的知識を多数賜りました。この場を借りて感謝の意を表します。

参考文献

- 1) J. Reid and D. Labrie, Applied Physics B, Vol.26, pp.203-210(1981)
- 2) 井関、田井、レーザー研究 pp.142-146(2001)