

CRDS による可搬型水素中微量アンモニア計測装置の開発

横井 清人¹, 市川 祐嗣¹, 朝日 一平¹, 椎名 達雄², 山口 滋³

¹株式会社四国総合研究所 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町 2109 番地 8)

²国立大学法人千葉大学 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

³学校法人東海大学 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1)

Development of a Portable Device for Measuring Trace Amounts of Ammonia in Hydrogen by CRDS

Kiyohito YOKOI¹, Yuji ICHIKAWA¹, Ippei ASAHI¹, Tatsuo SHIINA², and Shigeru YAMAGUCHI³

¹Shikoku Research Institute, 2109-8 Yashima-nishimachi, Takamatsu, Kagawa 761-0192

²Chiba University, 1-33 Yayoi, Inage, Chiba, Chiba 263-8522

³Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292

Abstract: The authors have developed a device for measuring trace gases in hydrogen by infrared absorption spectroscopy. The device was built to be portable and to enable on-site analysis of impurities in hydrogen gas. Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) is a gas measurement method in which a laser beam is resonated inside a gas-filled resonator and the attenuation of the light leaking out of the resonator is monitored by a detector. The combination of a laser diode and a resonator consisting of two highly reflective mirrors provides a long optical path length and significantly increases the sensitivity of absorption spectroscopy measurements. The authors fabricated a portable prototype device with a size of 342 mm x 424 mm x 172 mm and a weight of approximately 8 kg and achieved measurements of ammonia gas in hydrogen below 0.1 ppm.

Key Words: Laser diode, Cavity ring-down spectroscopy, Hydrogen, Portable device

1. はじめに

水素ステーションにおいて運用されている商用水素の品質は ISO 国際規格 (ISO14687) に基づき厳密に定められており、水素ガスは 99.97%以上、各不純物ガス濃度についてもそれぞれ規格値が設定されている。この品質規格に従い商用水素の品質管理が行われているが、現状では水素ステーションでサンプリングされた水素ガスは分析機関に輸送され、大型かつ高価な装置で分析されることが一般的であり、委託分析費は全成分分析となれば 100 万円以上で、分析時間には数日を要している。この品質管理に要する費用と時間は水素供給体制におけるインフラ面の大きな課題となっている。これに対し、筆者らの研究グループは、小型で安価な半導体レーザーと小型共振器を使って、水素ガス中の不純物が分析可能な可搬型の分析装置を開発している。

本稿では、商用水素ガスの不純物中でも特に許容濃度が低い ppm オーダー以下の極微量成分の検出を目的とし、キャビティリングダウン分光法 (CRDS: Cavity Ring-Down Spectroscopy) によって水素中の 0.1 ppm 以下のアンモニアが短時間で計測可能な小型・軽量のプロトタイプ装置を作製したので、報告する。

2. 光学系構成と計測方法

本開発に用いた計測装置の光学配置図を Fig.1 に示す。

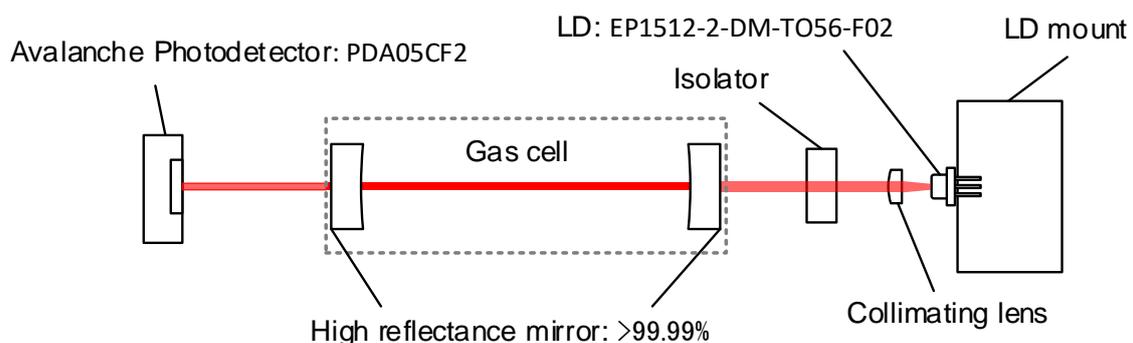


Fig.1 Optical System

光源は縦モードの単一性に優れた中心波長 1512.2 nm の半導体レーザー (LD : Laser Diode) を使った。LD は安価で小さいため、装置の低コスト化と小型化を図ることができる。小型共振器には反射率 99.99% 以上でハーフインチの高反射誘多膜凹面ミラーを使用し、2 枚のミラーを約 86 mm の距離でガスセルの両端に対向して配置した。レーザー光は小型共振器内部に閉じ込められて、何度も往復することによって有効光路長を稼ぐことができるため、装置のサイズが小さくても計測感度を格段に高めることが可能となる。光検出器には高利得で素早い立ち上がり時間 (2.3 ns) のアバランシェフォトディテクターを採用した。

CRDS では、小型共振器内部でレーザー光を共振させて、ミラーから漏れ出る光の減衰の様子 (リングダウン波形) を検出器でモニタリングして、ガス計測を行う。ミラーの反射率が高く、高フィネスの共振器では、透過する光の周波数条件が厳しく、LD の周波数が僅かにずれただけでも透過しなくなるため、周期的に LD の電流を変調し波長を掃引することによって共振器の共振周波数の 1 つに一致させ、リングダウンイベントを発生させた。今回作製したプロトタイプ装置では、光検出器で計測した信号を信号検出用 A/D コンバーター (型番 ADS5542) でサンプリングし、LD の変調電流遮断後のリングダウン波形を取得した。

3. 計測結果

Fig.2 は水素 100% と水素ベースのアンモニア 1 ppm のガスを計測した時の測定結果である。水素 100% を計測した時の減衰曲線のリングダウンタイム (信号強度が e^{-1} 倍に減衰するまでの時間) は 4.58 μs であった。この値から有効光路長を計算すると 1374 m となる。この有効光路長は共振器長 (約 86 mm) とミラーの反射率 (>99.99%) から計算した理論値からも矛盾しない値である (ミラーの反射率が 2 枚とも 99.99374% の時に有効光路長の理論値が計測値とほぼ一致する)。1 ppm のアンモニアガスを計測した時のリングダウンタイムは 4.26 μs となり、水素 100% の結果と比べてリングダウンタイムの短縮が確認できた。アンモニアガスの濃度 1 ppm におけるこれら 2 つのリングダウンタイムの値から、吸収断面積は $2.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ と算出された。この値は 1512.23 nm 付近におけるアンモニアの吸収断面積のピーク値 $2.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ に近い値であり、本計測ではアンモニアの吸収線に共振器の共振周波数を一致できていることが確認できた。

Fig.3 はアンモニアガス濃度 1 ppm, 0.50 ppm, 0.25 ppm, 0.10 ppm, 0.05 ppm, 0 ppm を計測した時のリングダウンタイムの実測値と吸収断面積 $2.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ の値を使って計算したリングダウンタイムの理論値を比較したグラフである。リングダウンタイムの計測結果は、水素 100% のリングダウンタイムと比べて、濃度が高くなるほど短縮され、ほぼ実測値は理論値通りの値となっており、0.05 ppm のアンモニア濃度まで測定することができた。

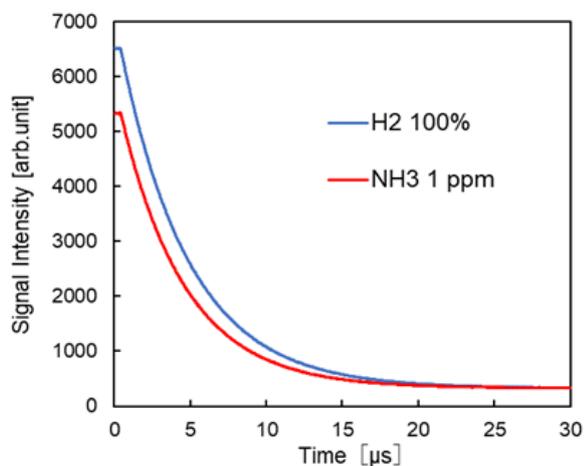


Fig.2 Ring-down waveform of CRDS

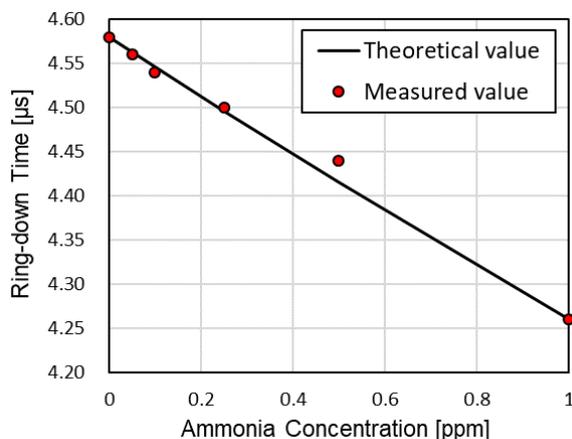


Fig.3 Measured and theoretical ring-down time versus ammonia concentration

4. 結論

キャビティリングダウン分光法による微量ガス計測装置を開発し、水素ガス中のアンモニアを 0.05 ppm (50 ppb) の濃度まで分析可能であることを実証した。本開発で作製したプロトタイプ装置は、外形寸法 342 mm \times 424 mm \times 172 mm のケースに収納できるサイズであり、装置重量は 8 kg で、持ち運びが可能である。さらに分析に要する時間はわずか 2 秒であり、極めて高速に微量ガス計測が可能である。

今後は、小型共振器に本開発で使用したミラーよりもさらに反射率の高いミラー (反射率 99.999% 以上) を使用して、さらなる低濃度計測を目指す予定である。

謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP18011) の結果得られたものです。