

レーザーラマン分光法による局所ガス濃度非接触連続計測技術の開発

(株)四国総合研究所 電子アグリ技術部 朝日 一平
(株)四国総合研究所 電子アグリ技術部 杉本 幸代
(株)四国総合研究所 電子アグリ技術部 市川 祐嗣
(株)四国総合研究所 電子アグリ技術部 荻田 将一

キーワード : レーザラマン分光法
バイスタティックライダ
局所ガス計測
非接触計測
マルチガス計測

Key Words : Laser Raman Spectroscopy
Bistatic LIDAR
Local gas measurement
Non-contact measurement
Multi-gas measurement

Development of non-contact and continuous measurement technology for local gas concentration by laser Raman spectroscopy

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics and Agricultural Technology Department
Ippei Asahi, Sachiyo Sugimoto, Yuji Ichikawa, Masakazu Ogita

Abstract

In this research, we have developed a technology for non-contact and continuous measurement of the change in gas concentration at a certain point. Laser Raman spectroscopy, which can be applied to various gas types, was used as the measurement principle. The measuring device has a bistatic LIDAR configuration with separate transmitter and receiver optics. Normally, Raman scattered light is very weak, and the detection limit is often in the order of %. In this research, by adopting an optical system configuration that focuses on the field of view of the light receiving system, highly sensitive and non-contact measurement for local gas concentration is feasible with a bistatic Raman LIDAR.

The performance evaluation was performed using hydrogen as the sample gas. As a result of measurement of low concentration hydrogen gas discharging by the nozzle, the hydrogen detection limit was 100 ppm, the spatial resolution was 7 mm in width, 1 mm in height, and 1 mm in depth, and the time resolution was 1 second.

By using this technology, it is possible to measure the local gas concentration without physically interfering with the flow field. In addition, it is capable of measuring the gas concentration from the outside in a severe environment such as a high-temperature and high-pressure reactor.

1. 序論

現在、ガス計測は対象分子とセンサ材料の接触に伴う反応を利用した接触式ガスセンサを用いる手法が主流である。この方式では、観測空間のガスにセンシング部を曝すか、ガスを吸引しセンサ材料となる物質に直接対象分子を接触させる必要がある。したがって、計測の際はガスの吸引と化学反応にかかる遅延時間が生じ、応答速度は一般的に数十秒以上となっている。また、ガスを吸引すること、或いは吸気口やセンサを配置することが、本来の気流の場に物理的な影響を及ぼし、計測そのものが結果に大きな変化を与える場合がある。また、接触を要する以上、何らかの形でセンサ部を雰囲気中に曝露する必要があり、低温・高温、低圧・高圧環境や、反応性の高い雰囲気中など、過酷環境における計測への適用は困難である。

一方で、各種研究開発において、気流の挙動を計測するニーズは多岐に亘り、各種原動機の開発や流体挙動の実験的検証などにおいてその必要性は極めて高い。更に、内燃機関の内部状態のモニタリングや、各種生産ラインにおける反応炉内監視、真空空間内におけるガス計測など、センサの曝露が困難な条件におけるガス計測のニーズも高い。

これらの状況を踏まえ、著者らは、様々なガス種に適用可能であり、局所ガス濃度を非接触、リアルタイムに連続して計測できる計測技術を開発した。本技術は著者らのコア技術であるレーザーラマン分光法によるガス計測技術と送受信光学系が分離されたバイスタティックライダ技術を融合させたものである。

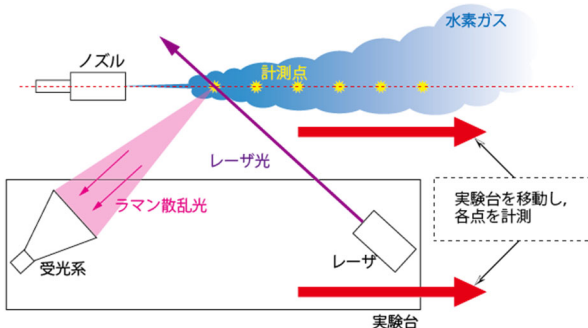


図1 本計測技術の適用事例

試作したバイスタティック型ラマンライダを用いてガス計測機能を実験的に検証した。ここでは、

サンプルガスとして水素を用いて、図1に示すような、流れを伴う環境下におけるガス濃度の非接触計測を想定し評価実験を行った。計測結果に基づき、検出限界や空間分解能を評価したので報告する。

2. 計測手法

2.1 原理:レーザーラマン分光法

水素ガスは、紫外から赤外の波長域において顕著な吸収帯をもたない¹⁾ため、吸収分光法の水素ガス計測への適用は一般に困難である。その一方で、水素分子は強いラマン効果を示す²⁾ため、ラマン分光法³⁾による水素ガスの濃度分布非接触計測が可能である。ラマン分光法の原理であるラマン散乱は、照射光と分子との相互作用により、照射光波長と異なる波長の光が散乱光として発生する現象である。照射光の波長よりも長波長側に発生する成分をストークス光、短波長側に発生する成分をアンチストークス光と呼ぶ。 ω_p 、 ω_s をそれぞれ照射光、ストークス光の角周波数、 $\Delta\omega$ を計測対象分子のエネルギー変化量(ラマンシフト)として、エネルギー保存則より、

$$\omega_s = \omega_p - \Delta\omega \dots\dots\dots (1)$$

が成り立つ。ラマンシフトは分子の内部エネルギー準位差、具体的には振動もしくは回転エネルギー準位の差と等しく、分子種に応じた固有値となる⁴⁾。ラマン散乱は微弱な現象であることから、十分な散乱光強度を得るために、励起光源としてレーザーが用いられる。また、ラマン散乱の強度は分子密度、即ちガスの場合には空間中の濃度に比例する。よって、ラマン分光法では、散乱波長により分子種を特定することが可能であるとともに、散乱光強度によりガス濃度を計測することができる。

表1に水素、窒素、酸素の3種のガスのラマンシフトと、波長349nmのレーザー光をガスに照射した際に発生するラマン散乱の波長を示す。

表1 気体分子のラマンシフトと散乱波長(励起波長349nm)

分子種	水素	窒素	酸素
ラマンシフト [cm ⁻¹]	4160	2331	1556
ラマン散乱波長 [nm]	408.3	379.9	369.0

このように、ラマン散乱は単原子分子を除く多くの物質に生じるため、レーザラマン分光法を用いることにより、様々な気体分子の分離識別が可能である。

また、図2に示すとおり、ラマン散乱光には指向性があり、レーザ光の偏波面に対し垂直方向に強く散乱される⁵⁾。レーザ光軸と直交する平面上でラマン散乱光を観測する場合、偏波面に直交する方向から観測することにより、効率よくラマン散乱光を受光することができる。

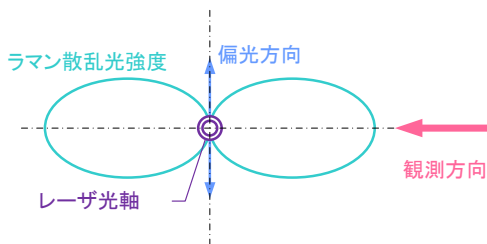


図2 偏光に対するラマン散乱強度の分布

レーザ光の偏波面に対し垂直方向からラマン散乱光を観測する場合の散乱光強度は(2)式により表される⁶⁾。

$$P_R = \frac{\lambda}{\lambda_R} P_L \chi \rho \sigma_R L N \eta_D \dots\dots\dots (2)$$

- P_R : ラマン散乱光強度
- λ : レーザ入射波長
- λ_R : ラマン散乱波長
- P_L : レーザ出力
- χ : 対象ガスのモル分率
- ρ : 分子数密度
- σ_R : ラマン散乱断面積
- L : パス長
- N : 受光系視野内におけるレーザのパス数
- η_D : 送受信光学系の効率

(2)式より、ラマン散乱光強度は、ガス濃度、ラマン散乱断面積及びレーザ出力に比例することが分かる。

水素ガスの濃度を計測する方法としては、濃度既知の水素ガスから得た検量線を用いてガスの濃度を算出する手法や、対象ガスと混在する他の濃度既知のガスとのラマン散乱断面積の比からガス濃度を算出する手法などが考えられる。

2.2 ライダ技術

ライダ (LIDAR) とは、Light Detection and Ranging (光による検知と測距) の略語で、レーザ光をパルス照射し、計測対象物質によるレイリー散乱、ミー散乱、蛍光やラマン散乱などをリターンシグナル (ライダエコー) として捉える手法である。高速光検出器による高時間分解計測によって光の伝搬時間を計測することで、計測対象物質までの距離情報が得られるとともに、エコー信号強度からレーザ光軸上に存在する計測対象物質の空間的な分布を得ることができる。

前述のとおり、水素ガスの計測にはラマン分光法の適用が有効であり、ライダエコーとしてラマン散乱光を受信するラマンライダにより、観測空間内における水素ガス濃度分布の遠隔計測が可能である。

図3に示すように、同一の方向から光を送受信するモノスタティックライダの場合、空間分解能はレーザのパルス幅 (1パルスあたりの照射時間) に依存し、得られる水素ガス濃度はパルス幅の範囲内に分布する水素ガスの平均値となる。パルス幅 τ のレーザを光源とした場合、空間分解能は光速を c として $\tau c/2$ となるため、高い空間分解能でライダ計測を行うには、パルス幅の短いレーザを光源として使用する必要がある。これに対し、送信光学系と受信光学系を分離して設置するバイスタティックライダ方式では、受光系の視野に焦点を持たせ、レーザ光軸上の一点のみを観測することにより、レーザのパルス幅によらず空間内の特定の一点におけるガス濃度を高い空間分解能で計測可能である。

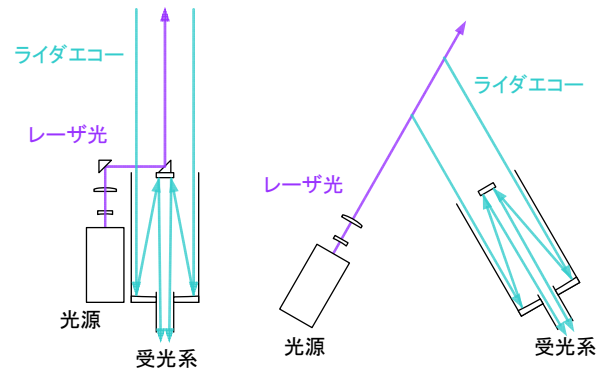


図3 ライダの形式:モノスタティックライダ (左) とバイスタティックライダ (右)

3. バイスタティック型ラマンライダの構成

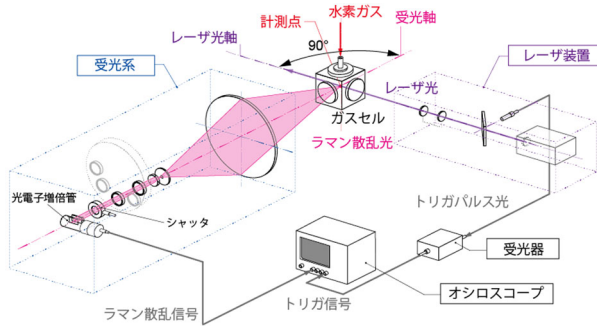


図 4 システム構成

構成したバイスタティックライダを図 4 に示す。送信光学系の光源には Nd:YLF の第 3 高調波レーザ (Spectra-physics 社製 Explorer349, 波長 349nm, パルスエネルギー 120 μ J, パルス幅 5ns, PRF1kHz) を使用した。レーザビームはビームエキスパンダにより計測箇所において 1mm ϕ となるように整形し照射した。ビームエキスパンダはガリレオ式とし、球面平凹レンズ (開口径 20mm ϕ , 焦点距離 $f=-30$ mm), 球面平凸レンズ (開口径 20mm ϕ , 焦点距離 $f=70$ mm) の 2 枚のレンズを用いる構成とした。通常、ライダによる計測において、受光光学系は天体望遠鏡が用いられるのが一般的であるが、装置の小型化のため受光光学系の集光レンズには大口径、短焦点のフレネルレンズを適用した。フレネルレンズは一般的なレンズと比較して、口径に対し短焦点のレンズの実現が容易であり、加えて軽量である。本研究はごく近距離での計測であり、ラマン散乱光の観測波長域が UVA 域 (近紫外域) であるため、集光レンズとしてアクリル製 (三菱レイヨン社製アクリライト#000) を適用した。アクリライト#000 は紫外線透過板であり、他のアクリル材と比較して UVA 域の透過特性が良好であり、水素のラマン散乱波長 408.3nm 及び窒素のラマン散乱波長 379.9nm における透過率は約 90% である。UVA 域の光の観測に一般的用いられる合成石英製または BK7 製のガラスの近紫外域における透過率は約 90% であり、アクリライト#000 はこれらのガラスに対し同等の透過性能を有する。フレネルレンズは開口径 170mm ϕ , 焦点距離 $f=230$ mm であり、計測箇所とフレネルレンズ間の計測距離を 750mm とした。レーザ光とガスの相互作用により生じた

ラマン散乱光はレーザ光軸に対し 90° の方向より集光し、光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製 R12829, サイドオン型, peak 感度波長 450nm) に導入し、強度を計測した。

内部トリガによりレーザ照射と同期したラマン散乱光の信号は、平均化処理回数 1000 回、計測更新周期を 1 秒としオシロスコープ (Tektronix 社製 DP07104, アナログ周波数帯域 1GHz, サンプルレート 5GS/s) により取得した。

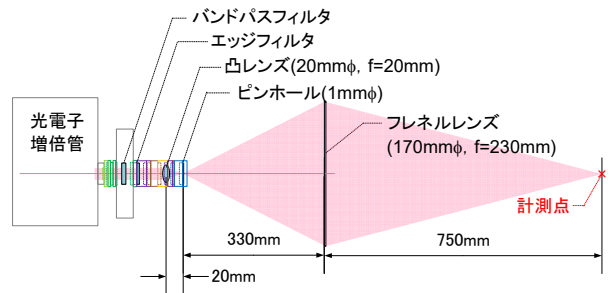


図 5 受光系の光学系構成

図 5 に本研究に用いた受光光学系配置図を示す。受光系は 2 枚の凸レンズを用いたケプラー式とした。計測箇所からの離隔距離 ($L1=750$ mm), 対物レンズとして用いたフレネルレンズの焦点距離 ($f1=230$ mm) より、ラマン散乱光の集光距離を算出し、330mm の位置に開口径 1mm ϕ のピンホールを配置し、外乱となる光を遮断した。

ピンホールを通過したラマン散乱光は後段に配した凸レンズにてコリメートされ、励起光を遮断するエッジフィルタ (349nm における透過率 $<10^{-6}$, 360nm 以上における透過率約 95%), 及び水素ガスのラマン散乱光を選択的に受光するためのバンドパスフィルタ (中心波長 410nm, 半値全幅 10nm) による水素のラマン散乱光の抽出を経て光電子増倍管に導入した。水素ガス濃度の算出において、大気窒素ガス濃度 (約 78.1%) との比により求める場合、窒素ガスのラマン散乱光強度が必要となる。本装置のバンドパスフィルタは複数枚のフィルタが装着可能なフィルタホイールに実装しており、表 1 に示す窒素ガスのラマン散乱波長である 379.9nm を選択的に透過するバンドパスフィルタをフィルタホイールで切り替えて計測することにより、大気中の窒素ガスのラマン散乱光強度を取

得できる。また、他のガス種のラマン散乱波長に対応する透過波長帯域のバンドパスフィルタを別のポジションに実装することにより、フィルタの切り替えで、簡易に他のガス種の計測も可能となる。

4. 局所ガス非接触計測機能の実験的評価

4.1 ラマン散乱光強度のガス濃度依存性評価

図 4 に示した装置構成において、ガスセルに既知濃度の低濃度水素混合ガス(窒素ガスバランス)を満たし、水素ガスのラマン散乱信号を計測した。計測には水素ガス濃度 1000ppm の標準ガスを用い、ガスセルへの充填圧力を順次変化させ、セル内のガス濃度を調整した。計測結果を図 6 及び図 7 に示す。

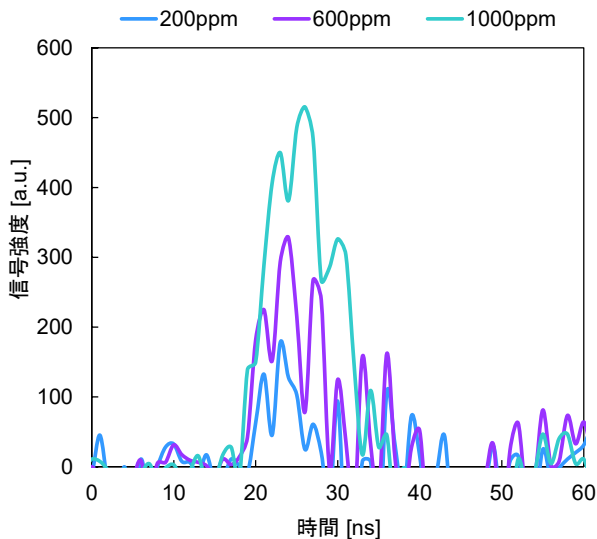


図 6 ラマン信号強度の時間波形

図 6 は光電子増倍管により受光した水素ガスラマン散乱信号の時間波形である。積算回数は 1000 回(積算時間 1 秒)とした。本研究において使用したレーザ光源はパルス幅が 5ns であるため、ラマン散乱光も原理的に同じ時間幅となるが、図 6 に示したとおり、計測されたラマン散乱光の時間波形の半値幅はおよそ 10ns となっている。これは、レーザパルスが計測点を通過する間のラマン散乱光が計測された結果であり、パルス幅 5ns のレーザ光が計測点に入射し、通過し終わるまでに要する時間と同程度の時間である。また、図中の時間波形には複数のピークが存在するが、これらのピークは平均化処理によって除去されていないこ

とから、トリガ信号と同期しているノイズ成分である。例えば、光源のパルス発振に起因する電気的なノイズの影響であるものと考えられる。

図 7 はガスセル内の水素ガス濃度を変化させて取得したラマン散乱信号をピーク値で評価した結果である。エラーバーは各条件において実施した 25 回の計測結果の標準偏差を示す。黒鎖線は S/N 比=1 および S/N 比=3 の値を示し、S/N 比=3 以上の信号をラマン散乱信号として評価した。

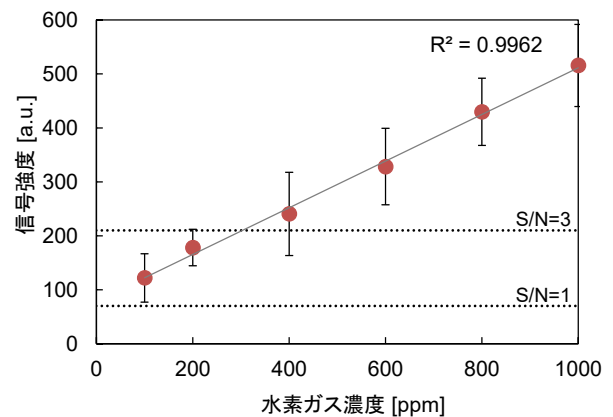


図 7 水素ガスのラマン信号強度の濃度依存性

図 7 に示したとおり、S/N 比=3 以上の信号は水素ガス濃度 400ppm 以上において観測され、500ppm (水素検知警報器に一般的に利用されている接触式水素ガスセンサの検知限界) 以下の水素ガスが計測可能であることを示すとともに、特定箇所における水素ガス計測が可能であることを検証した。図 7 中において水素ガス濃度が 0ppm の場合においてもラマン散乱信号が値を持つのは、前述した電気的なノイズの影響である。

本計測では水素ガス濃度 100ppm 以上においてガス濃度に線形の相関を示すラマン散乱信号が確認された。一方、水素ガス濃度 100ppm 未満においてラマン散乱信号はノイズと同レベルであった。本研究における、信号の積算回数は 1000 回であり、S/N 比は積算回数の平方根に比例する⁷⁾ことから、例えば積算回数を 4 倍(4000 回:積算時間 4 秒)とすれば S/N 比が 2 倍向上する。S/N 比が 2 倍向上した場合、近似直線より求めた 50ppm の場合のラマン散乱信号強度がノイズを上回るため、水素ガス 50ppm 検知の実現が期待できる。このように、時間分解能との兼ね合いにより更なる高感度化も達成できる可能性がある。

4.2 空間分解能の評価

次に、本研究において構築した装置の1回の計測における観測領域の確認を行うため、図4におけるガスセルの位置に内径1mmφのガス放出ノズルを配置し、レーザ光軸と受光視野の交点の直下を起点として、レーザ光軸直下を光軸方向に0.5mm刻みで移動させ、水素混合ガスのラマン散乱信号を計測した。実験方法を図8に示す。計測には水素ガス濃度5000ppm(窒素ガスバランス)の標準ガスを使用し、放出量を100ml/minとして大気空間へ自由放出した。計測結果を図9に示す。ラマン散乱信号は図7の結果と同様にピーク値で評価し、誤差バーは各条件において実施した25回の計測結果の標準偏差を示す。

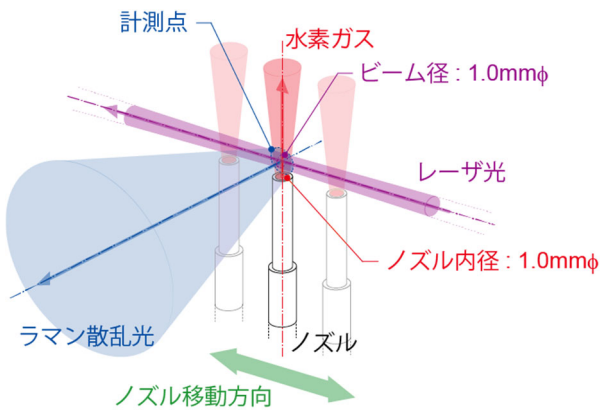


図8 空間分解能評価実験配置

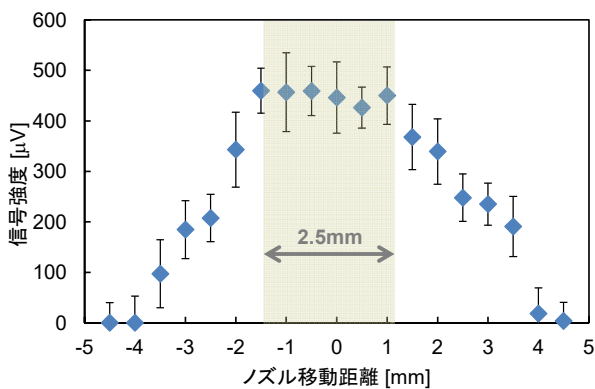


図9 空間分解能評価実験結果

本研究における計測箇所での視野径AMは、ピンホール開口径AP=1mmφ、計測箇所までの距離L1=750mm、集光距離L2=330mmと(3)式に示す結像倍率の式から、AM=2.3mmφとなる。

$$\frac{A_P}{A_M} = \frac{L_2}{L_1} \dots \dots \dots (3)$$

レーザ光は計測視野内においてビーム径1mmφを維持し、受光視野径がAM=2.3mmφであることから、本装置構成では、受光側受光視野から観察して、図10に示す約幅2.3mm、高さ1mm、奥行1mmの微小領域内に存在するガスの濃度計測が可能である。

理論値である計測視野幅2.3mmは、ピンホール設置位置(集光距離330mm)に焦点を持つ散乱光のみを考慮し、算出した視野の幅であるが、実際にはピンホール前後に焦点を持つ散乱光もピンホールを通過することとなる。ピンホールの前(フレネルレンズ側)に焦点を持つ場合、計測点における幅4.29mmの散乱光がピンホールを通過し、ピンホール後(光電子増倍管側)に焦点を持つ場合、計測点における幅0.25mmの散乱光がピンホールを通過することとなる。これらに加え、ピンホールの加工精度や設置位置精度も計測視野幅へ影響を与える要因であり、これらの要因に起因し図9に示す結果が得られたものと考えられる。

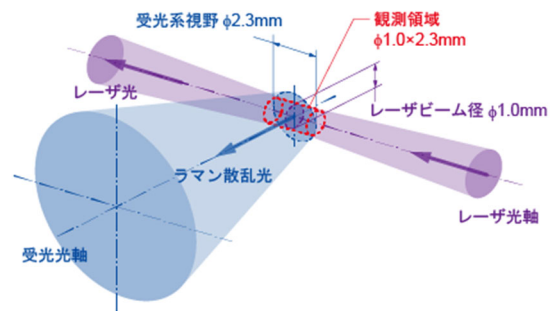


図10 局所ガス計測における観測領域の概念

5. まとめ

様々なガス種に適用可能であり、局所ガス濃度を非接触、リアルタイムに連続して計測できる計測技術の実現に向け、計測箇所と受光系間の計測距離を750mmとしたバイスタティック形式のラマンライダを設計・製作した。

構築した装置により、流れを伴う環境下における局所ガス濃度の非接触計測を想定し、低濃度水素ガスを用いたガス濃度計測機能検証を行うとともに、ノズルから大気放出した低濃度水素ガスを計測することにより空間分解能を評価した。主な

結果を以下に示す。

(1) レーザラマン分光法を計測原理とするバイスタティック形式のライダを構築し、レーザ光を1mmφとして計測箇所照射し、レーザ光軸に対し90°の方向から、開口径170mmφ、焦点距離230mmのフレネルレンズを用いて気体のラマン散乱光を計測する手法を考案した。計測箇所と対物レンズの離隔距離を750mmとして計測装置を製作し、低濃度水素ガスを用いて水素ガス検出性能及び空間分解能を評価した。

(2) 水素ガスを対象とした場合、対象濃度100ppm以上においてラマン信号強度が水素濃度に対し良好な線形の相関を示し、%オーダが中心であったラマン分光法によるガス計測において、大幅な高感度計測を実現した。

(3) 空間分解能について評価した結果、ラマン散乱光の受光視野範囲は幅7mm、高さ1mm、奥行1mmであり、従来のモノスタティックライダでは実現困難なcmオーダ以下の高空間分解能を実現した。

以上の結果から、本技術を用いることにより、流れ場に干渉することなく、遠隔から非接触で空間中における特定箇所のガス濃度計測が可能となった。今後は、対物レンズへ入射する平行光以外の成分を考慮した受光光学系の設計を検討し、より局所的なガス濃度計測の実現を目指すとともに、光源のパルス発振に起因する電気ノイズを低減するための対策を検討し、計測精度の向上を目指す。また、計測箇所において他のガス成分の同時計測を行い、水素ガス濃度の定量評価を実施し、気流中の局所ガス濃度高速計測や過酷環境におけるガス濃度非接触計測への適用を進める予定である。

【参考文献】

- 1) G. Herzberg : “Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I : Spectra of Diatomic Molecules” , 2nd Ed., Krieger, Malabar, Florida (1989)
- 2) J. C. White : “Stimulated Raman Scattering” , in Tunable Lasers, L. F. Mollenauer and J. C. White, eds., Springer-Verlag, Berlin, pp.115-120 (1987)
- 3) Derek A. Long : “The Raman Effect” ,

- John Wiley and Sons, pp.3-152 (2002)
- 4) R. M. Measures : “Laser Remote Sensing” , John Wiley and Sons, New York, p.108 (1984)
- 5) J. J. Laserna : “Modern Techniques in Raman Spectroscopy” , John Wiley and Sons, pp.3-7 (1996)
- 6) S. M. Adler-Golden, N. Goldstein, F. Bien, M. W. Matthew, M. E. Gresh, W. K. Gersh, W. K. Cheng and F. W. Adams : “Laser Raman sensor for measurement of trace-hydrogen gas” , Appl. Opt., 31, pp.831-835 (1992)
- 7) J.C. Miller 著, 村上正康訳:「統計学の基礎」, 培風館, pp.153(1995)