

P14 光音響ラマン分光法による大気圧下の微量ガス検出

Trace gas detection in the atmosphere using photo-acoustic Raman spectroscopy

前田三男・興雄司・阿部宣輝・川田則幸*

M.Maeda, Y.Oki, N.Abe and N.Kawada*

九州大学システム情報科学研究科、*三菱重工広島研究所

ISEE Kyushu University, *Mitsubishi Heavy Industry

A new scheme of photo-acoustic Raman spectroscopy (PARS) is proposed and demonstrated for the detection of trace hydrogen and methane gas molecules in the atmosphere. No tunable laser is required in the proposed scheme. Only one fixed-wavelength pulsed laser is used as a light source, and a Raman shifter filled with the same gas to be detected automatically generates the Raman-shifted radiation required for the detection by PARS. In the detection of hydrogen gas in the atmospheric pressure of nitrogen, a detection limit of 3 ppm was obtained by using a frequency-doubled Nd:YAG laser. In similar configuration, we also proposed new amplification type of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS).

1. はじめに

大気中の微量ガスの検出法として、光音響分光法 (PAS) がよく知られており、その感度は通常の吸収分光法よりはるかに高い。しかし、各種のガス分子を測定するにはある程度の出力の赤外可変波長レーザーが

必要なため、用途が制限されている。一方、レーザーラマン分光法は可視固定波長レーザーで多種の分子の同時測定ができるメリットがあるが、感度が十分でないことが多い。

光音響ラマン分光法 (PARS : Photo-acoustic Raman spectroscopy) は図 1 a に示すように、ラマン周波数 ν_r だけシフトした二つの周波数 ν 、 ν' ($= \nu - \nu_r$) のレーザー光をサンプルガスに入射させて分子を振動励起準位に上げ、そこからの光音響信号を検知するものである。¹⁾²⁾ PAS法と違って可視部のレーザーが使えること、感度がラマン分光より高いことなど両者の特徴を兼ね備えている。しかし、可変波長レーザーを含む2台のレーザーを使わねばならないために、装置が複雑になる欠点があった。

そこで我々は図 1 b に示すように、 ν レーザーとしてパルスNd:YAGレーザーを使い、 ν' 光は測定したいガスを詰めたラマンシフターで発生させるといふ新しいタイプのPARS法を提案した。この場合にはNd:YAGレーザー1台で、同調なしにPARS信号を得

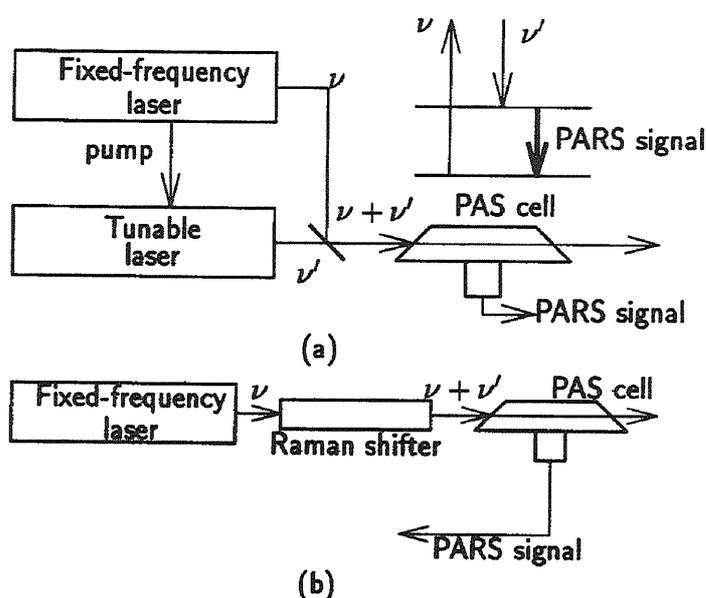


図1 従来のPARS分光法(a)と新しく提案したPARS分光法(b)の構成図

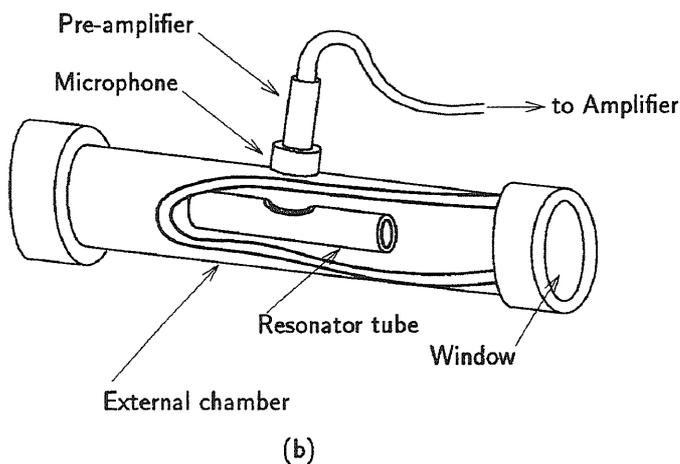
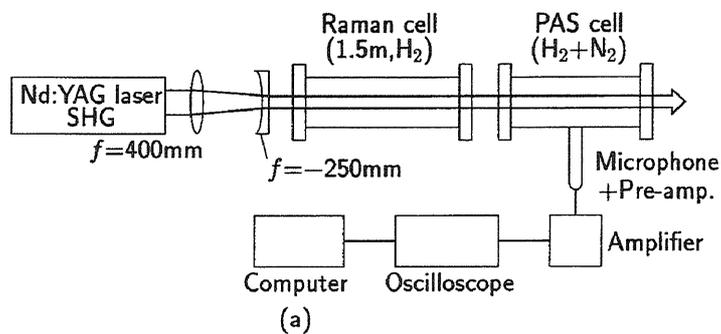


図2 新型PAR S分光法による水素ガス検知(a)と、使用したPASセルの構造(b)

ることができ、装置が大幅に簡易化される。

本稿では、提案した新しいPAR S法に適用して大気圧下の水素とメタンガスを検知する実験を行ったので報告する。特に水素ガスは通常の赤外吸収法やPAS法の適用が難しいガスである。さらに、この場合のレーザーの配置がCAR S (コヒーレント反ストークスラマン分光法) と同じであること

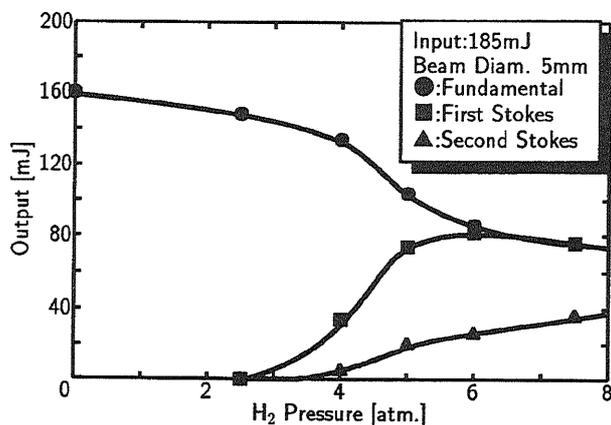


図3 ラマンセル中の水素ガス圧と誘導ラマン散乱光強度の関係

に着目して、新しいタイプの増幅型CAR Sの提案を行った。

2. 新型PAR Sの実験配置

図2に新型PAR Sの実験配置図と使用した光音響(PAS)セルの図を示す。 ν 波はQスイッチNd:YAGレーザーの第二高調波(SHG、波長532nm、パルス幅6ns)であり、長さ1.5mのラマンセルに高圧の水素またはメタンガスを封入して ν 波を発生させる。PASセルは図2bに示したような石英窓付きのステンレススティール製で、中に口径6mm、長さ60mmのパイレックスガラス製の共鳴管が入っている。この管の中央に穴が明けられ、27mm離してマイクロフォン(小野測器、MI-221)を配置した。セル中には窒素ガスで希釈した

全圧力1気圧のサンプルガスを封入した。信号は増幅器を通してデジタルオシロスコープに蓄えた後、適当な処理を施した。

3. 水素およびメタンガス検知実験

図3にラマンシフターに水素ガスを詰めた場合に発生する誘導ラマン散乱によるS1線(683nm)と、S2線(954nm)強度の水素ガス圧依存性を示す。理論的にいえば、

PAR S信号の強度は ν 波(基本波)と ν' 波(S1線)の光子数の積に比例するので、両者が等しくなったところで最大になると思われるが、実際にはその日が104mJ : 44mJのところでは信号は最大になった。両者のパルスの間には若干の時間遅れが存在することが、その原因の一つと考えられる。したがって水素の圧力は約3気圧で実験した。

メタンガスの場合は、図2aの配置では十分なラマン変換効率が得られなかったため、f=1200mmのレンズでセル内にビームを絞り込み、メタンガス圧2気圧で実験した。その時の基本波とS1線の出力費は44mJ : 74mJであ

った。

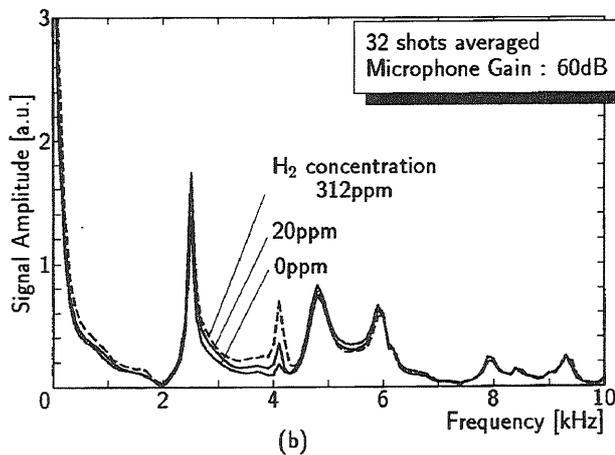
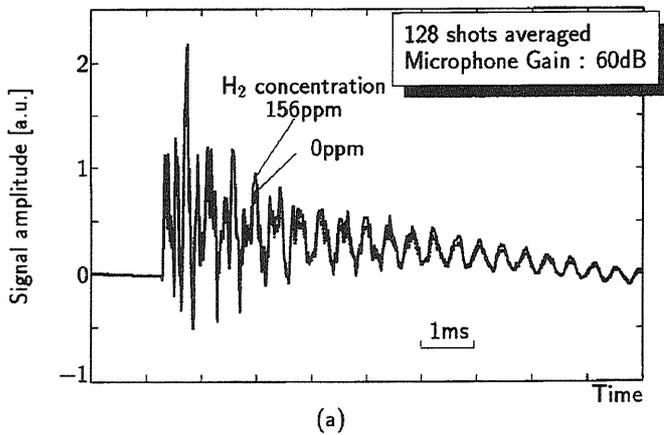


図4 新型PARS分光法による水素ガス検知実験。生の音響信号(a)と、フーリエ変換したスペクトルの例(b)

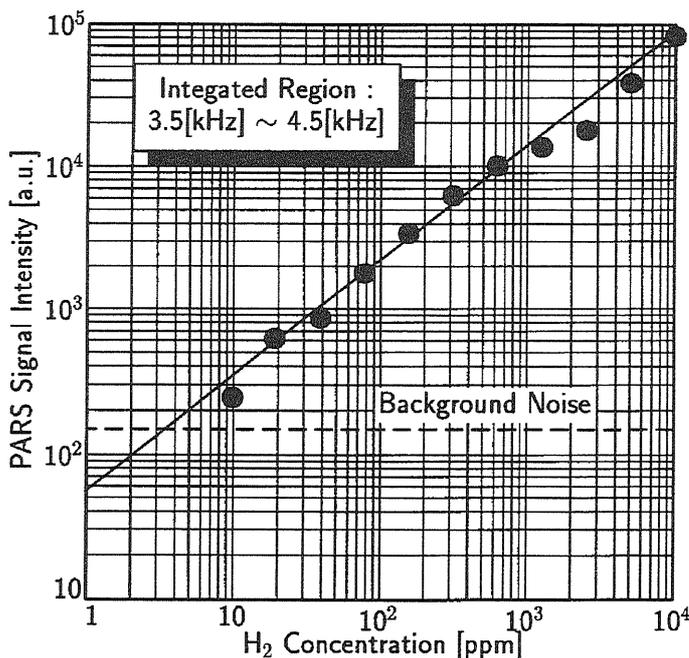


図5 大気圧下の水素ガスのPAR S法による検知実験で得られた検量線

図4 aはPARSセル内に純水の窒素ガスと156ppmの水素を入れた時のPARS信号の生の波形である。このときマイク増幅器利得は60 dBで、128ショットにわたって平均している。強いレーザーパルスによって発生する音波のために、両者の区別が明瞭でないため、その時間波形をフーリエ変換して、スペクトルになおしたものを図4 bに示す。0.3-2 kHzと3-4.5 kHzの付近に両者の差異が明瞭なところがある。後者は内部共鳴管の共鳴周波数に一致している。他のピークは外部の窓等の共鳴によるもので、その部分にはPARS信号はあまり含まれていない。そこで以下の実験では、3.5-4.5 kHzの周波数領域を積分し、それをパワーに変換してPARS信号強度とした。

図5は水素に関し、窒素ガス中の水素濃度を変えてそのPARS信号強度をプロットしたいわゆる検量線である。検量線は $10-10^4$ ppmの範囲でリニアであった。図の点線は水素がないときにも見られる信号の揺らぎの標準偏差で、これをノイズとみれば検知下限は3.4 ppmとなる。図6はメタンに対して行った同様に実験結果である。このときの検知下限は30 ppmであった。

検知感度に関しては、今後PARSセルや信号処理法の改良によってさらに高めることは可能と思われる。Barrett & Berryは従来のPARS法で、メタンについて約1 ppmの検知下限を得ている。²⁾ またこの方法は、CO, SO₂, NO₂, H₂Sなど、各種のラマン活性な大気中ガス成分についても同様に適用可能と思われる。

4. 増幅型CARSの提案

図1を見て分かるように、PARSのレーザー構成はコヒーレント反ストークスラマン分光法(CARS:Coherent anti-Stokes Raman

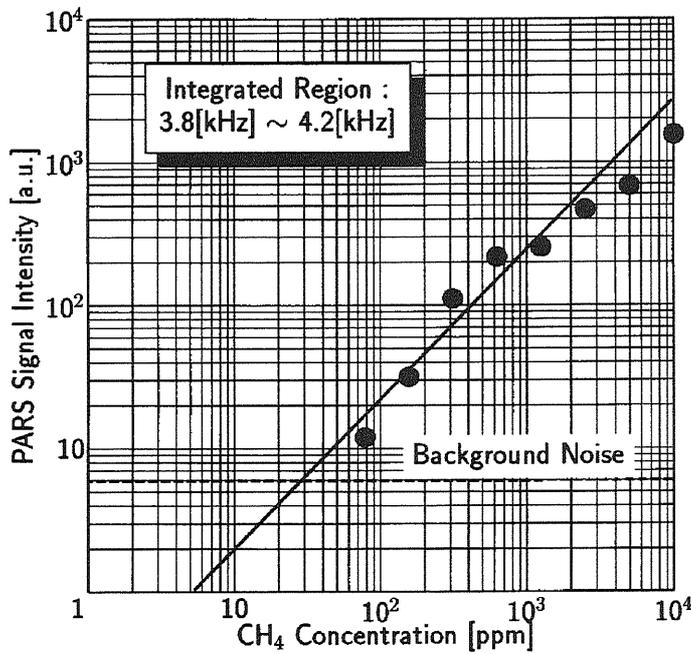


図6 大気圧下のメタンガスのPARS法による検知実験で得られた検量線

spectroscopy)のそれと基本的には同一である。CARSでは信号はコヒーレントな反ストークス光として放射されるので、フレームなど背景光の放射が大きい対象によく適用されている。また、PARS法ではサンプルに接近して検知器であるマイクロフォンを配置しなければならないのに対して、CARSは遠隔的な測定ができる利点もある。

図7に、上記と同様ラマンシフターを用いたCARSの配置図を示す。気体サンプル

ルでは分散が小さいために、反ストークス光 ν_{AS} ($= \nu + \nu_r$)はほぼ励起光と同方向に放射されるので、分光的に選択し検知する。その際、ラマンシフターからの光には反ストークス光が混じっている可能性があるが、この光は除かないで、そのままサンプルを通過させ、その増幅分を見る法が、従来のCARS法より感度が高くなるものと思われる。

このように、提案された増幅型CARS法では、従来のCARS法に比べ次のような特徴が期待できる。

1) Nd:YAGレーザー1台で構成され、波長同調を必要としない。

2) ラマンシフターで発生した反ストークス光の増幅利得を計測する方法により、より高い検知感度が得られる。

現在、水素分子についてこの方法の適用を検討している。

参考文献

- 1) J.J.Barrett and M.J.Berry: Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 144.
- 2) D.R.Siebert, G.A.West, and J.J.Barrett : Appl. Opt. 19 (1980) 53.

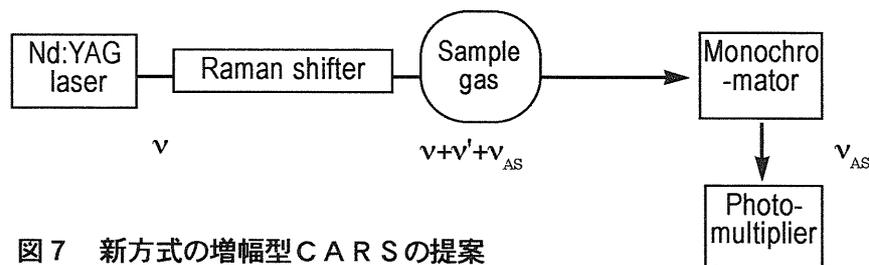


図7 新方式の増幅型CARSの提案