

# レーザ分光法－複数のガスを 区別するためにアクティブFTIRを使用

クリストファー・G・ルバーン、オーウザン・カラ、デリック・T・リード

アクティブ・ロングレンジFTIR分光システムは、炭化水素排出などの高分解能ガス吸収スペクトルを取得できる。

炭化水素の一時的放出は、毎年エネルギー分野に50億ドルの損失を与えると推定され、温室効果ガス放出の12%を占める。また、気候変化の主因としてだけでなく安全や公衆衛生を危険に晒すと考えられている。地域社会に近い産業施設が24時間連続センシングを行うか、あるいは燃焼機関の効率を評価するかどうかにかかわらず、石油とガス、埋立地、農業を含む市場が、コンパクト、可搬、手頃な価格の高分解能ガス検出ソリューションの需要増を生み出している。

さまざまなガスのセンシングは、多様な方法で達成可能である。差分吸収ライダ(DIAL)は、最も進んだ技術の1つと考えられている。500mの距離で、この技術は、高エネルギーレーザ光を大気に向けて放出すると、それが、空中粒子から弱い散乱により地上設置のディテクタに戻ってくる。残念ながら、DIALシステムは複雑で、運用にコス

トがかかり、非常に大きく、システムによっては、巨大なトレーラートラックに収容されているものがある。

一方、フーリエ変換赤外(FTIR)分光学は、当然ブロードバンドであり、DIALよりもはるかにカバー範囲が広い。オープンパス設定では、FTIRは数百の大気ガスの検出能力があり、ブリーフケースに匹敵する小型システムフットプリントであるので、DIALシステムよりもはるかに可搬性が優れている。オープンパスFTIRは、一般に熱源を使って炭化水素排出を定量化するが、一般的商用ソリューションの分解能は $0.5\text{cm}^{-1}$ なので、多数の種類がオーバーラップしていると分離が難しい。加えて、熱源を利用するフィールドFTIR分光法は、光源をディテクタのほうへ戻すには、一般に高品質再帰反射ターゲットを必要とする。

レーザベースアクティブFTIR分光法は、分解能が高く、メタンやエタン

など同じようなガスを区別できる。しかし、大気中でこれを達成するには、長距離にわたり輝度が十分に高い広帯域光源が必要になる。そのような光源は、現在、市場には存在しない。量子カスケードレーザ(QCL)技術が、水蒸気、メタン、亜酸化窒素、過酸化水素を離れて検出測定するために使われてきた。しかし、確かにDIALの安価な代替ではあるが、QCLは狭線幅でしかなく、複数の種類の検出となると、これがその能力の制約となる。

スコットランドのヘリオットワット大(Heriot-Watt University)の研究者のチームは、同国の超高速レーザメーカー、クロマシティ社(Chromacity)と協力して、70mを超える範囲で、単純なターゲットから、サブ $0.1\text{cm}^{-1}$ 分解能でガス吸収スペクトルを取得することができる、アイセーフアクティブFTIR分光システムを開発している。これは、数百メートルにわたり、複数のガスを同時に定量化するためのリアルタイムソリューションへの第一歩である。

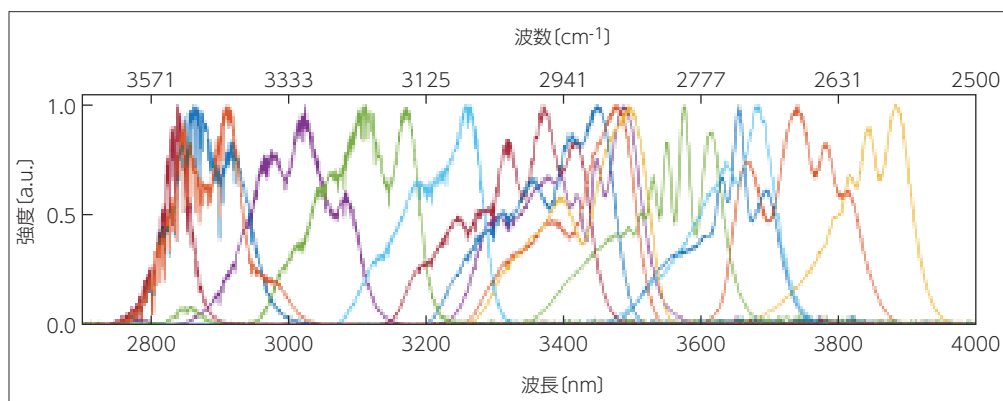


図1 これらアイドラスペクトルは、Chromacity OPOのファンアウト・グレーティングチューニングにより生成。スペクトル形状は、OPO結晶の位相整合特性と、OPO励起レーザスペクトルにより決まる。水吸収線は、短いほうの波長に見られる。

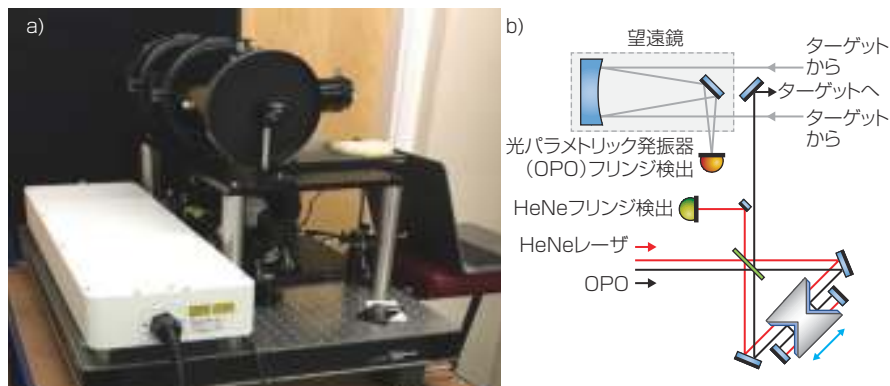


図2 OPO、望遠鏡およびスキャンマイケルソン干渉計は、60×90cm実験用回路板上に設置(a)。フーリエ変換分光計のレイアウトは、(b)に示した。(提供:クロマシティ社)

## ガスセンシングシステム

セットアップは、3つの主要エレメントに分かれる。ブロードバンド光源、分光計(干渉計と検出システムで構成)、それにデータを抽出するためのコンピュータアルゴリズムである。

光源は、クロマシティ社のブロードバンド、超高速光パラメトリック発振器(OPO)である。この特殊モデルは、2800～3900nmで可変するように設計されており、メタンとエタン(3.1～3.5 $\mu\text{m}$ )で最強吸収の検出と特定ができるようになっている(図1)。この高輝度光源は、平均パワーが300mWを上回り、1cm径のビームが分光計に入る。

Chromacity OPOからの光は、最初、マイケルソン走査干渉計に入り、続いて freespace に出る(図2)。ターゲットから戻って散乱された信号は、続いて、6インチf/4ニュートン式望遠鏡で集光され、アンタチモン化インジウム(InSb)液体窒素で冷却されたフォトダイオードで検出された。OPOからの光は、望遠鏡の第2ミラー前に直接設置された45°ステアリングミラーを使い、望遠鏡の視野と共配置された光軸に沿って入る。走査干渉計は1Hzで動作し、典型的分解能は0.05 $\text{cm}^{-1}$ だった。これは、水、メタン、エタンなどの光分子の狭く複雑な吸収ライン構造

の分解に十分である。

分光計から受けた情報を解析(デコンボリューション)するために、特許申請中のコンピュータアルゴリズムが開発された。定量的オープンパス分光法は、確実な参照スペクトルか、元の照射スペクトルを推量する方法のいずれかを必要とする。また、この問題は、別の方法で処理されてきた。ここで用いたアプローチにより照射スペクトルが回復された。それは大気吸収以前のOPO出力スペクトルを示している。

## 30m範囲で複数種計測

最初の一連の実験は、スペクトルのオーバーラップした種類を同時計測

する能力を確立するために設計された。室内計測は、細工をしてないアルミホイルターゲットを使って行われた。アルミホイルターゲットは、FTIRシステムから30mまでの範囲に設置されていた。OPOから出た光は、空気混合1.5±0.15%エタンを含む20cm長ガスセルに入った。このセルは、望遠鏡の第2ミラーの直前に設置されていた。

図3は、1回計測スペクトル(アベレージングなし)例で、全般的なスペクトル強度を抑圧したエタンからの連続吸収とともに、水、メタン、エタンの密集吸収線を示している。

アルゴリズムは、有効照射スペクトルを抽出する(図3a、破線)、これは大気吸収に先行するOPO出力スペクトルを表す。図3aの黒い線は、0.1 $\text{cm}^{-1}$ 分解能の米バシフィックノースウエスト国立研究所(PNNL)データベースをフィッティングリファレンスとして使用した最良適合吸収スペクトルである。図3aの挿入図は、計測されたスペクトルと最良適合データ間の典型的な対応を示している。図3bは、水、メタン、エタンの抽出された濃度データを示している。

これらの実験は、そのシステムが、独立した湿度計測(水)、環境認定値(メ

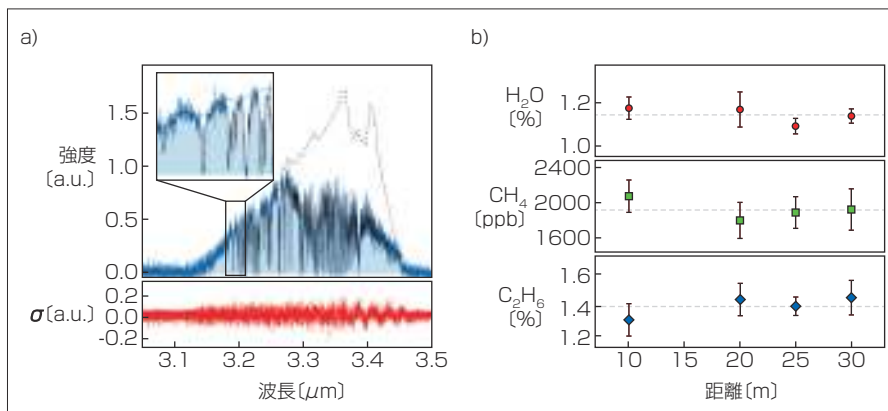


図3 スペクトル例(a)は、細工をしてないアルミホイルターゲットから30mの範囲で集めた45組から示している。10、25、および30mで計測された濃度をプロット(b)、データポイントは、約45スペクトルそれぞれからの平均値を示す。また、エラーバーは、±1標準偏差範囲を示している。濃度は、1.15%水、1.37%エタン、1860ppbメタンだった。

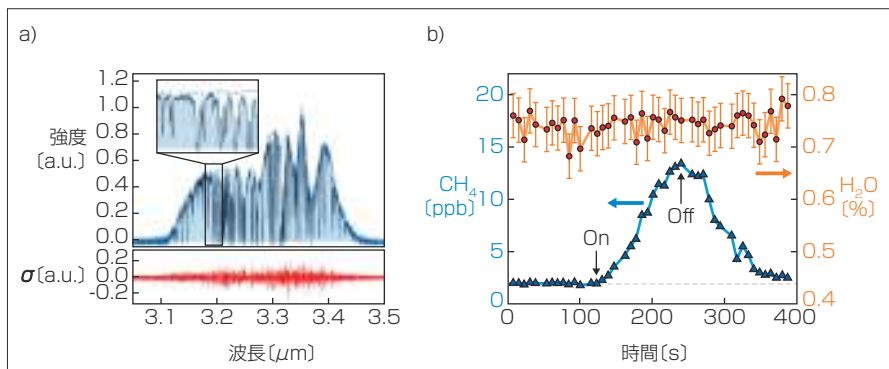


図4 このスペクトル例(a)は、細工をしてないアルミニウムホイルターゲットから70mの距離で収集した51組からのものである。例では、最良濃度は0.77%水、12650ppbメタン、0%エタンだった。メタン(青)と水(赤)の濃度は、メタンが放出される(b)前、最中および後で計測され、150秒後に、ほぼ基礎濃度レベルへの回復を示している。

タン)、あるいは既知の管理濃度(エタン)と一致する環境濃度値を得られることを示した。

## 70mの範囲でリアルタイムメタン放出測定

プロジェクトの次の段階は、検出範囲の拡大、シミュレートされたガス漏れのリアルタイム計測の実施だった。テストサイトに78mの回廊を使った。2%のメタンと空気混合を、Chromacity OPOから65mの距離、 $103\mu\text{g s}^{-1}$ レートで100秒放出した。この実験中、エタンセルは存在しなかった。スペクトルは、7秒ごとに記録され、前の実験と同じ方法でフィッティングされ、水、メタンおよびメタンの濃度を示した。

図4aは、70mの距離、瞬間的にピークメタン放出近傍で、アベレーシングなしで記録されたスペクトル例を示している。図4aの挿入図は、 $3.18\sim 3.21\mu\text{m}$ 範囲で、最良適合PNPLデータベースとの一致を示している。エタンと対照的に、メタンと水は、これらの実験下( $20^\circ\text{C}$ 、 $101,800\text{Pa}$ )では連続吸収は非常に少ない、従って推定照射スペクトルは計測されたスペクトルのエンベロープに密接に従う。図4bは、400秒にわたり計測された水とメタン

を示しており、メタン濃度が基礎濃度(約1900ppb)から約13000ppbのピークに上昇し、その後でガス消散に伴い元の値付近まで戻ったことが分かる。メタン放出前、この距離でバックグラウンドメタン計測濃度の二乗平均平方根(RMS)は、 $<100\text{ppb}$ だった。水は、もっと大きな変動を示しており、これは流動効果および環境変動に関連すると考えられる。

このシステムは、前に報告した大気物質のオープンパスセンシングに対していくつかの優位性がある。ここでの計測は、非常に簡素なアライメントフリーターゲット、70mまでの距離の一般に粗い位置決めアルミホイルで行われた。また、紙、ラミネート、同様のターゲットから利用できる $>30\text{m}$ からのリターンでも行われた。

## 70m以上での放出計測

これの実験中、計測長は、利用できる建物のサイズで制約されていた。Chromacity OPOの高輝度に基づいて、信号対雑音性能は、70mを超える計測

が、現在の設定に変更を加えることなく可能であることを明確に示している。

簡素なトポロジーターゲットを利用できれば、そのシステムの実用性が増す。小さな再帰反射器でのビームを維持する必要がないので、必要なビーム指向精度は低減され、また場合によっては、遠隔ターゲットの必要性もなくなる。最近、屋外での活動において、チームは、再帰反射体としてトラックのアルミニウムターゲットだけを使って、 $3.5\mu\text{m}$ 波長で200m以上に計測を拡大した。

このシステムパフォーマンスの注目点は、アベレーシング不要で、単一スペクトルから濃度データを抽出できることである。これは、リアルタイム、定量的モニタリング能力を提供するものであり、従ってシステムは、弱い、局所的な放出の検出に適している。

$0.05\text{cm}^{-1}$ 分解能は、複雑な、特にオーバーラップしている複数種類から濃度計測が可能であることを示している。そのシステムのリアルタイムモニタリング機能と統合することで、この特徴は、さまざまな炭化水素ガス濃度間の相関性の観察を可能にする。例えば、別の石油化学メタンの寄与を、メタンだけを放出する生物起源(家畜、埋立地など)から分離できる。

統合システム全体は、Chromacity OPOと分光計を含み、 $60\times 90\text{cm}$ 実験用回路板に取付け、比較的簡単に輸送できる。そのシステムは、多くの他の化学シグネチャの定量化もできる。これらの機能は、コスト効果の優れた、可搬環境マルチガスセンシングソリューションの開発に大きな機会を開く。

### 著者紹介

クリストファー・G・ルバーンはクロマシティ社所属、オーウザン・カラとデリック・T・リードは、スコットランド、エディンバラのヘリオットワット大の研究者。

e-mail: c.g.leburn@chromacitylasers.com URL: www.chromacitylasers.com

LFWJ