

デュアル・テラヘルツ・コム分光法を用いた 煙混在ガス濃度の動的モニタリング

徳島大学 安井 武史

1. はじめに

ガス分析は、環境計測やプロセス計測・制御において、極めて重要である。近年、各種産業分野における燃焼過程を高効率化し、環境負荷の小さい工業プロセスを確立するため、煙やスス等が混在した燃焼ガスを『ありのままの状態』でダイナミックに分析する技術の必要性が高まっている。また、火災現場において二次災害を防ぐためには、煙が充満した閉鎖空間で引火性ガスや有毒性ガスを迅速に検出する必要がある。しかし、捕集サンプル中に混在する煙やススといったエアロゾルが、これらのガス分析を困難なものとしている。例えば、代表的ガス分析手段であるガス・クロマトグラフィーは、極めて高感度であるが、測定時間が長く、エアロゾルを除去するためのサンプル前処理が必要であった。また、赤外吸収分光法を用いると迅速な分析が可能になるが、エアロゾルによる光散乱の影響が分析能力を低下させる。したがって、サンプル前処理を必要とせず、エアロゾル中でもガスを迅速かつ高精度に分析する技術が強く望まれている。

テラヘルツ領域（THz領域、周波数0.1～10 THz、波長30～3,000 μm ）は、極性気体分子の回転遷移による吸収スペクトルが現れる特徴的な周波数帯であり、赤外領域で観測される分子内振動スペクトルの代わりに、THz領域で観測される分子回転スペクトルを利用することにより、より高い分子選択性と検出感度が期待できる。さらに、THz波の波長と微粒子サイズの関係から、エアロゾルによる散乱の影響を受け難いという特徴も併せ持つため、燃焼過程や火災現場などのようにエアロゾルが混在する状況で、各種ガスを簡便かつ迅速に同時分析する手段として期待されている。

THz領域に密集している各種気体分子種の回転遷移吸収線から、対象ガスを正確に識別し定量するためには、極めて高いスペクトル確度とスペクトル分解能を有し、THz領域をフルカバー可能な分光法が必要であるが、従来のTHz分光法ではこれらの性能を実時間計測で実現するのが困難であった。

我々は、これまでに、ルビジウム周波数標準を基準とした極めて正確なTHz周波数スケールを広帯域スペクトルに付与し（THzコム）⁽¹⁾⁽²⁾、その周波数スケールを、非同期光サンプリング式THz時間領域分光法⁽³⁾と呼ばれる手法で高速かつ正確に読み出すことにより、三拍子揃った分光性能（高確度、高分解能、広帯域）とリアルタイム性（測定レート1 Hz）を両立したデュアルTHzコム分光法を実現している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。本稿では、このデュアルTHzコム分光法を用いた煙混在ガス濃度の動的モニタリングについて紹介する⁽⁶⁾。

2. デュアルTHzコム分光法

広帯域なTHzスペクトルに極めて正確で精緻な周波数スケール（目盛り）を付与するため、近赤外フェムト秒ファイバレーザー光のパルス繰返し周波数を、ルビジウム周波数標準を基準としたレーザー制御技術により安定化した後、光伝導アンテナに入射することにより、THzコムと呼ばれるTHz波を発生させる（図1上段）。THzコムは、数千本以上にも及ぶ狭線幅THz波が等間隔で整然と立ち並んだ櫛（comb：コム）の歯状スペクトル構造を持っており、ルビジウム周波数標準によって精度が保証されたTHz周波数の物差しとして利用できる。このTHzコムのスペクトル構造は、通常のTHz分光計では微細すぎて読み取れないが、非

同期光サンプリング式テラヘルツ時間領域分光法（図1下段）と呼ばれる手法を用いることで、THzコムのレプリカをRF領域で正確かつ高速に読み出すことが可能になる。その結果、高い分光性能（高精度、高分解能、広帯域）とリアルタイム性を両立可能なテラヘルツ分光装置（図2）が実現できる。

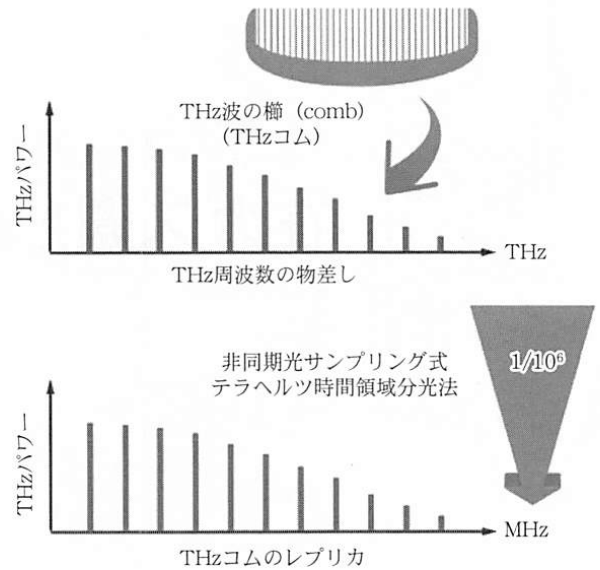


図1 デュアルTHzコム分光法

3. 実験結果

まず、煙環境におけるTHz波の優位性を確認するため、THzコムと可視光（波長635 nm）を同一光路で伝搬させながら、伝搬光路を線香煙で充満させた。この時の時間変化を図3に示す。20秒経過後のタイミングで線香煙の充填を開始すると、可視光強度は大きく減衰していったが、THzパワーの減衰は観測されなかった。さらに、各タイミングにおけるTHzコムのスペクトルも併せて示しているが、スペクトル形状の変化も確認されなかった。これらの結果から、THz波を用いると、煙の影響を受けることなく、ガス分光が行えることが分かった。

次に、アセトニトリルガスの動的モニタリングを行った。アセトニトリルガスは、ナイロン繊維の不完全燃焼などによって発生し、有毒な火災燃焼ガスの一つである。また、宇宙空間における重要な星間物質であり、食道ガンに関連した呼気ガスでもあることから、そのガス分析は重要とされている。ここでは、ガスセルに線香煙を充満させた状態で、アセトニトリルの液

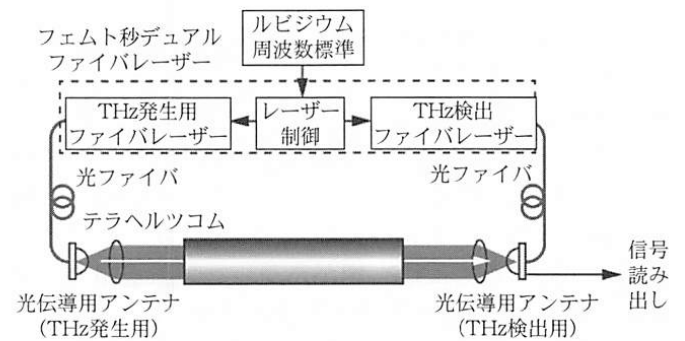


図2 実験装置

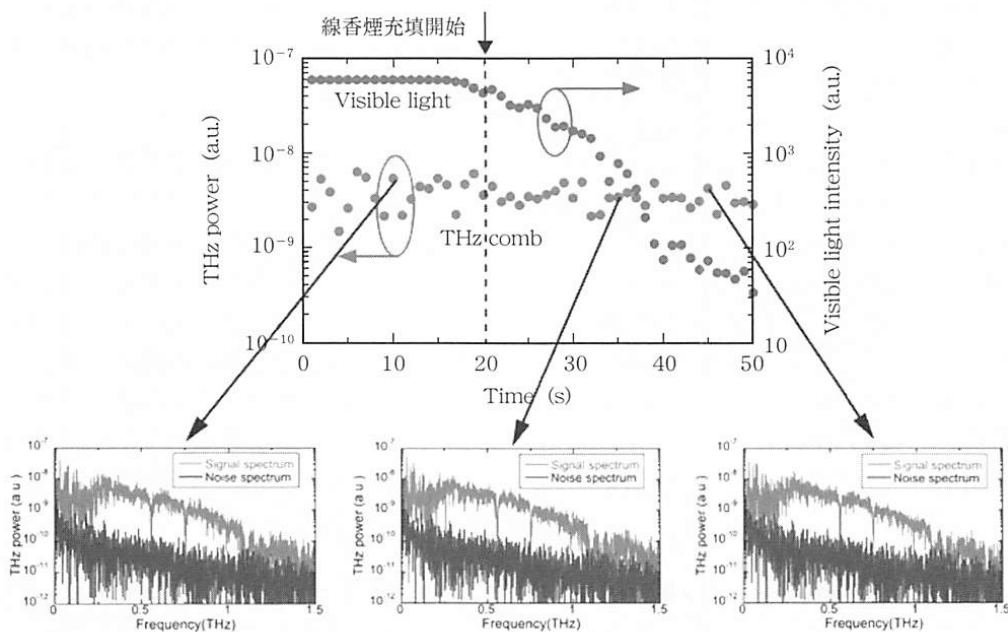


図3 THzコムと可視光に対する煙の影響

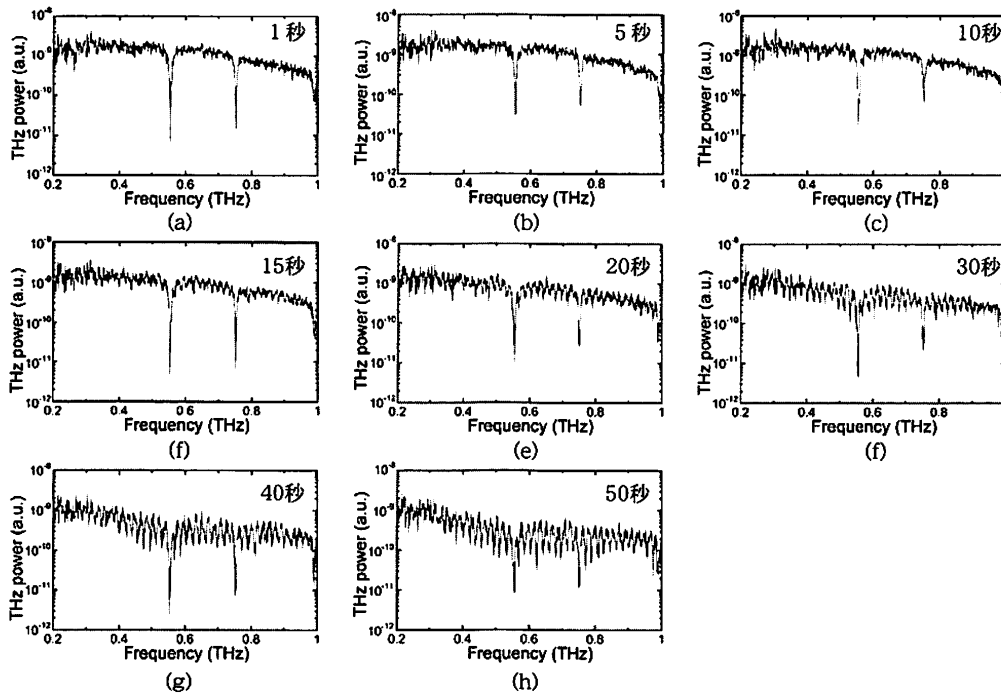


図4 煙充滿密閉容器におけるアセトニトリル液滴の揮発およびアセトニトリルガスの拡散に伴うテラヘルツコムのスペクトルの変化

滴を滴下し、その揮発に伴って発生したアセトニトリルガスが拡散していく様子を1秒ごとにリアルタイムでスペクトル計測した。図4は、観測されたTHzスペクトルの時間変化を示している。最初の10秒間では、アセトニトリル液滴の揮発およびアセトニトリルガスの拡散が不十分なため、大気水蒸気による吸収線(0.557 THzおよび0.752 THz)のみが観測された。しかし、揮発と拡散が進んだ15秒あたりから、アセトニトリルガス特有の周期的な吸収線群がTHzスペクトルに重畳し始め、その吸収強度が時間経過と共に強くなっていく様子が確認できる。

従来のTHzガス分光における定量分析では、孤立した吸収線を用いて濃度推定が行われることが多かった。一方、図4で観測されているスペクトルは、400本にも及ぶ吸収線が圧力拡がりやをしながら重畳して分布している状態を反映している。ここで、これらの吸収線群と圧力拡がりやを考慮した解析モデルで濃度推定を行うことにより、アセトニトリルと水蒸気の濃度(モル分率)変化を、高精度にリアルタイム・モニタリングした(図5)。この時のアセトニトリルガス濃度の検出限界は200 ppmであった。

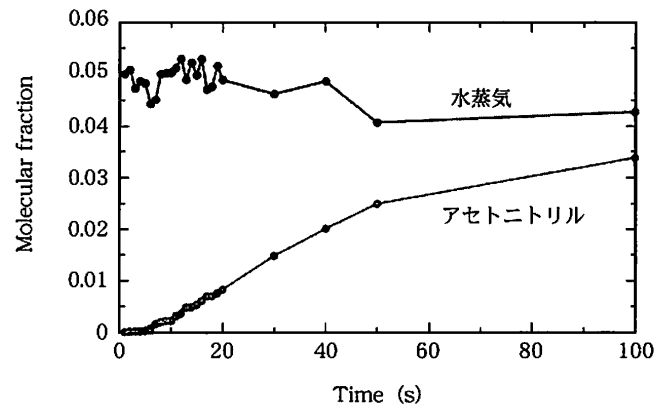


図5 アセトニトリルガスと水蒸気の濃度変化

境下、測定レート1 Hzでアセトニトリルガス濃度の動的モニタリングを行った。達成された検出限界は、200ppmであった。この検出性能は、工業燃焼過程と関連の深い一酸化硫黄で600ppm、二酸化硫黄で700 ppm、また有毒火災燃焼ガスであるシアン化水素で200ppmの検出限界に相当しており、工業燃焼ガスや火災燃焼ガスの分析に適用できると期待される。

今後の展開として、装置の更なる性能向上はもちろんのことであるが、応用に関して二つの方向性が考えられる。一つめの方向性は、さらに測定時間を短縮することにより、時々刻々と変化する燃焼関連ガスの生成消滅に関わる多様な化学反応や中間状態について『ありのままの状態』を追跡し、そのメカニズムを解

4. おわりに：まとめと今後の展望

デュアルTHzコム分光法を用いて、煙が混在した環

明することである。また、今回のTHz分光装置は、レーザー光源も含めて光ファイバ技術を駆使して構築されているため、小型・ロバスト・フレキシブル・アライメントフリーといった特徴を有している。したがって、工場や屋外といったオープンフィールドでの実用的応用に展開し、THzガス分析術を幅広く普及していくことが、二つめの方向性である。

謝辞

本研究は、JST-ERATO美濃島知的光シンセサイザプロジェクト及びJST産学共創基礎基盤研究プログラム「テラヘルツ波新時代を切り拓く革新的基盤技術の創出」より支援を受けた。

＜参考文献＞

- (1) T. Yasui, Y. Kabetani, E. Saneyoshi, S. Yokoyama and T. Araki : "Terahertz frequency comb by multi-frequency-heterodyning photoconductive detection for high-accuracy, high-resolution terahertz spectroscopy", Appl. Phys. Lett., Vol.88, art. 241104 (2006)
- (2) T. Yasui, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, T. Nagatsuma and T. Araki : "Terahertz frequency metrology based on frequency comb", IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron., Vol.17, pp. 191-201 (2011)
- (3) T. Yasui, E. Saneyoshi and T. Araki : "Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition", Appl. Phys. Lett., Vol.87, art. 061101 (2005)
- (4) Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Araki and T. Yasui : "Terahertz comb spectroscopy traceable to microwave frequency standard", IEEE Tran. Terahertz Sci. Technol., Vol.3 , pp.322-330 (2013)
- (5) Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, T. Araki and T. Yasui : "Spectrally interleaved, comb-mode-resolved spectroscopy using swept dual terahertz combs", Sci. Reports, Vol.4, art.3816 (2014)
- (6) Y.-D. Hsieh, S. Nakamura, D. G. Abdelsalam, T. Minamikawa, Y. Mizutani, H. Yamamoto, T. Iwata, F. Hindle and T. Yasui : "Dynamic terahertz spectroscopy of gas molecules mixed with unwanted aerosol under atmospheric pressure using fibre-based asynchronous-optical-sampling terahertz time-domain spectroscopy", Sci. Reports, Vol.6, art.28114 (2016)

【筆者紹介】

安井武史

徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 教授
JST-ERATO 美濃島知的光シンセサイザプロジェクト
グループリーダー

日工の知っておきたい小冊子 早わかり！GigE Vision インターフェース+製品ガイド

IEEE 13944、PoCL-Lite、CameraLinkなど各種デジタルインタフェース規格について最新情報を提供すると共に各種規格に準拠した製品を紹介する。

■主な内容

- GigE Visionの今後の展開
- GigE Visionの仕様
- GigE Vision導入事例
- GigE Visionインタフェース対応製品 ガイド

■協力：日本インダストリアル
イメージング協会

日本工業出版(株) 0120-974-250

<http://www.nikko-pb.co.jp/> netsale@nikko-pb.co.jp



- 体裁：B5判100頁
- 定価：1,000円（税込）