



PbSnTe 半導体レーザーによる自動車排気ガス等に 含まれる微量成分の計測

大井 みさほ

計量研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

(1984年11月8日受理)

PbSnTe₂ Diode Laser Measurements in Exhaust Gases of Automobiles

Misao OHI

National Research Laboratory of Metrology, 1-1-4, Umezono, Sakura-mura,
Niihari-gun, Ibaraki 305

A spectroscopic detection system of a very small amount of gas components has been made by using tunable PbSnTe diode lasers and a long path absorption cell. The laser frequency is swept by injection current and many absorption lines of molecules can be observed. The system has been applied to air, exhaust gases of automobiles and so on to detect such as CH₄ and H₂O in the wavelength region of 7-8 μm. The detected signals, which are given by the ratio of the second derivative of the absorption signal to the absorption signal, show good linearity to the gas component pressure and to the optical path length. Exhaust gas spectra of automobiles with diesel engine and those with gasoline engine show quite different patterns. It has been found that the former shows N₂O₄ lines. CH₄ concentrations of exhaust gases under various conditions have been measured.

1. はじめに

大気中には、いわゆる、N₂、O₂のほかに、H₂O、CO₂をはじめ、場所によってはCO、SO₂、NO₂、CH₄などの微量成分がさまざまな濃度で含まれている。これらの成分の大部分は大気汚染成分として、従来からおもに化学的手法によって1成分に対し一つの装置で測定されてきた。たとえばNO₂であれば、ザルツマン試薬中に大気を導入し、生成したアゾ染料の濃度吸光度で測るというザルツマン法がよく使われるが、アゾ染料の生成率に問題があり、最近では17%も濃度値の変更がされている。また炭化水素では、CH₄、C₂H₆などをあらかじめガスクロマトグラフで分けなにかぎり、全部いっしょに水素炎イオン化検出法でCの数に比例した濃度値として出されるが、分子によって比例係数に0~10%の違いがある。これら微量成分は赤外域に振動回転スペクトルをもっており、これらを分光的手法で検出すれば、幾つかの成分については1台の装置で検出可能といえる。最

近のレーザーには波長可変のものが種々あり、とくに上記のような分子のスペクトル域と発振波長域を共通にもつ鉛塩半導体レーザーは、これらの分子の分光測定用に開発されたといってもよく、すでにいくつかの汚染測定装置が目的に合わせて開発されている¹⁻⁴⁾。

われわれは半導体レーザーの波長域をうまく選べば、数種類の成分が一つのレーザーで測定できること、ガスの圧力が低い場合には微分スペクトルがすどくなり、接近しているスペクトル線が分離できることに注目して、7~8 μm域を選び、長光路吸収セルを用いた汎用形のガス濃度測定装置を試作した。そして、これを用いて室内の大気や自動車の排気ガスを対象にして測定を行った。これらについて報告する。

2. 測定装置

2.1 全体のシステム

はじめに試作した装置の全体について概略を述べる。全体の構成は Fig. 1 のようになっており、レーザー、

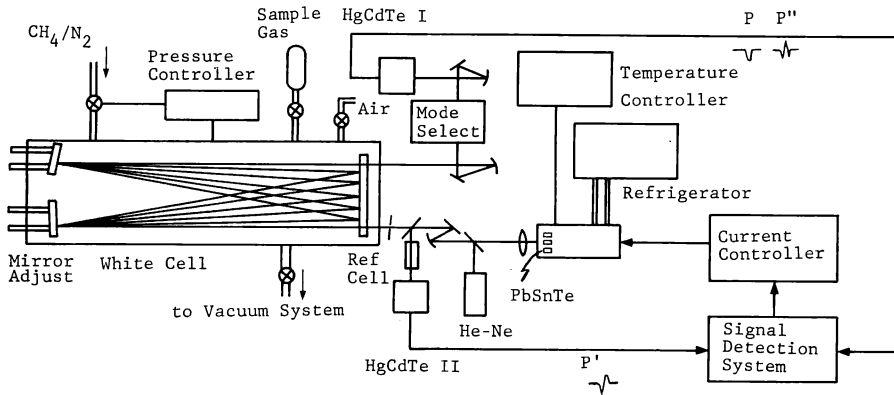


Fig. 1 Measurement system.

検出器を含む光学系をのせたベンチは長光路セルの架台と一体となっている。レーザーを冷却するためのコールドヘッドには4個までのレーザーが取付け可能で、すぐ前のBaF₂製のレンズの調整によって光軸を合わせる。全体の光路は、あらかじめ半導体レーザーのビームと重ねておいた633 nm He-Neレーザーのビームを用いて行なう。その際、ビームの交換には位置再現レバーつきのホルダーにつけられた反射鏡の向きを切りかえて行なっている。光路での透過損失を少なくすること、波長依存性が小さいこと、および、レーザー光の干渉効果により、検出されたレーザー光強度にゆらぎがあるのをおさえるために、上記のレンズ以外はすべてAl蒸着の凹ないし平面反射鏡を用いた。

長光路セルに入る前のレーザー光の10%を10 cm長の基準セルを通してHgCdTe検出器でとらだすことにより、基準セル内のガスの特定のスペクトル線にレーザーの周波数を安定化することが可能になっている⁵⁾。たとえば、CH₄のスペクトル線の中心に微小変調で得られる1次微分波形を用いてPID制御を行なうと、周波数のドリフトは4時間で400 kHz程度であった。

レーザーのコールドヘッドはSpectra Physics社製で、Heを用いた機械的な冷凍機で冷却され、さらにレーザーを取り付けたヒートシンクの付近にまかれたヒーターの電流を制御することにより、15~80 Kの範囲での任意の一定値に保たれた。温度安定度はメーターの数値の最小の読みに対応する3.5 mKが安定であることから、この値よりさらに低いと考えられる。レーザーの周波数は、温度および注入電流により掃引可能であるが、上述のように温度を一定にし、注入電流を微小変調しながら掃引した。

長光路吸収セルを通過したレーザー光は、必要があれば

ばモードセクターを通し、HgCdTe検出器上に集光させた。検出器からは光強度信号およびその2次微分信号が検出される。

測定対象となるガスの濃度は、次のようにして求めた。強度 $P_0(\nu)$ のレーザー光が長さ l の光路を通過する際、吸収や散乱などで $P(\nu)$ になったとき

$$P(\nu) = P_0(\nu) \exp\{-\alpha(\nu)cl\} \exp\{-\beta(t)\} \quad (1)$$

の関係が成り立つ。ただし、 c はガスの濃度であり、 $\beta(t)$ は散乱などの環境の影響を示す。 $\alpha(\nu)$ はガスの吸収係数で、一般には周波数 ν に依存したドップラー広がりやローレンツ分布の合成されたスペクトルプロファイルをもつ。レーザー電流に微小変調をかけて、 $P(\nu)$ の2次微分 $P''(\nu)$ を検出すれば、スペクトル線の中心周波数 ν_0 では、 $P''(\nu)$ と $P(\nu)$ の比は

$$P''(\nu_0)/P(\nu_0) \propto -c\alpha(\nu_0) \quad (2)$$

で与えられる。ここでは(1)式に現われた $P_0(\nu)$ や $\beta(t)$ が入ってこない、すなわち、強度が時間的に変動した場合、あるいは光路の調整がくるった場合でも影響しなくなる。また、散乱等の影響も除かれる。 l と $\alpha(\nu_0)$ をあらかじめ求めておき、この比から濃度を計算した。

2.2 半導体レーザーの特性

用いた半導体レーザーは富士通製のPbSnTeレーザーで、全部で3個である。素子によって特性はかなり違うが、7~8 μm 域での全体の掃引幅は0.1~0.36 μm であり、途中にモードのとびが起る。連続可変範囲は1~2 cm^{-1} であり、その間にいくつもの吸収線が観測される。発振開始のしきい値電流は、1個は35 mA、他の2個は300 mA程度であった。出力はシングルモードで約100 μW 程度である。波数掃引は0.01~0.04 cm^{-1}/mA 程度であり、数百mAの電流を掃引する間に、モードのとびや多モードで不安定なところも現われたが、それら

をさければスペクトル観測には十分な掃引ができた。

2.3 長光路吸収セル

長光路吸収セルは全長 2.3m で、内部に固定の反射鏡 1 枚と傾きの調整可能な反射鏡 2 枚が 2m 間隔で向かいあわせにされている。反射鏡の曲率半径は 2m で、いわゆる White タイプである。ビームは固定鏡の上で最小のスポットとなり、調整可能な鏡の側についている窓から He-Ne レーザー光のビームスポットを数えることにより光路長を知ることができる。光路長は 8m 間隔で 8 ~ 152m まで調整ができる。反射鏡の表面は金蒸着で、その反射率は、光路長を変えて光強度を測定した結果から、96.3% であった。最長の 152m に調整した場合には光強度は 5.2% にまで下がる。

長光路セルの容積は約 200l で、ガスは三つの導入口からいれることができる。その一つは校正用標準ガスを流すためのもので、吸着の影響を除くために、ガスを 760 Torr 以下の一定圧力に制御して流しながら用いることができる。2 番目の導入口はガラスボンベに入ったガスをつなぐためのもので、たとえば、屋外でサンプルしてきたガスやあるいは少量の試量の入ったボンベなどをつなぐ。1l の真空容器に大気圧でサンプルしたガスをつなぐと、セル内ではおよそ 3.8 Torr の圧力となる。3 番目はリークバルブで、周囲の空気を導入する。上記の波長範囲でこれまでに観測できたスペクトルは、SO₂, H₂O, N₂O₄, H₂CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ である。

2.4 信号の直線性

吸収係数 $\alpha(\nu)$ によって示されるスペクトル線の形は圧力が高くなると背が低くなり幅が広がる。 $P''(\nu_0)$ の圧力依存性を調べると全体の圧力が数 Torr より低い場合には、圧力に比例して $P''(\nu_0)$ は一直線上にのるが、圧力が高くなるにつれて直線からはずれ、最高値を示したのち減少した。したがって、数 Torr 以上の実験では、とくに圧力を所定の値に厳密に決めて $\alpha(\nu_0)$ を測定しておく必要があった。

全体の圧力が数 Torr 以下の場合に、CH₄ の分圧 p と光路長 l とを変えて $P''(\nu_0)$ および $P''(\nu_0)/P(\nu_0)$ を調べた。分圧 p を変えたときには、測定から次の測定までの時間が 1 日程度あけた場合にはレーザー強度の変化がある程度 $P''(\nu_0)$ に影響するが、光路長 l を変えた場合には $P''(\nu_0)$ への影響は著しかった。これは検出器面積が小さくビームの調整が大きく影響するためで、(2)式に述べたように比 $P''(\nu_0)/P(\nu_0)$ を用いる必要性のあることが確認された。CH₄ の分圧 p と光路長 l を変えたときの比 $P''(\nu_0)/P(\nu_0)$ を Fig. 2 に示す。 l のみを変えた

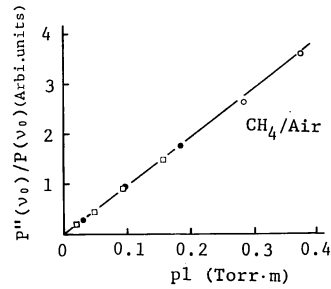


Fig. 2 Linearity of the detected signal $P''(\nu_0)/P(\nu_0)$ to the CH₄ pressure p and the optical path length l .

場合には、比は 80m 程度までは図に示すように一直線上に並んだ。それ以上の長さのときには信号の S/N がわるくなり、ばらつきが目立ちだした。

3. 測定

3.1 $P(\nu)$ および $P''(\nu)$ の形

吸収スペクトル線およびその 2 次微分の形の例として、Fig. 3 に CH₄ とたばこのけむりについての同じスペクトル域の $P(\nu)$ および $P''(\nu_0)$ を示した。図の (a) は口から吐きだされたたばこのけむりをサンプルしたもので、セル内の圧力は 3.8 Torr、(b) はセル内に空気が全圧力 31 mTorr で入っているときに CH₄ が 1 mTorr 含まれている場合である。両者には共通して CH₄ のスペクトル線が 10 本程度みられる。それらの強度は (a)、(b) で同程度であり、たまたま、たばこのけむりの中に 1 mTorr 程度の CH₄ が含まれていたとみられる。レー

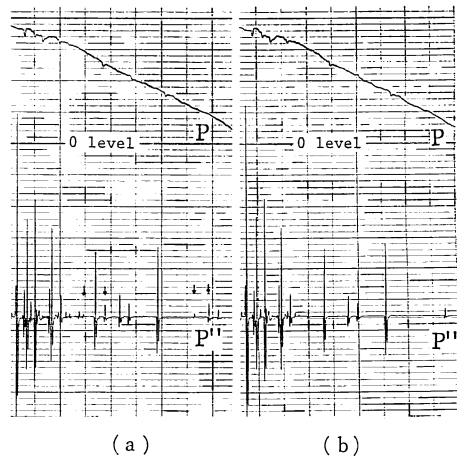


Fig. 3 Spectra shown by P'' and P obtained with the sweep of the laser current from 275 mA to 55 mA. (a) Cigarette smoke, (b) CH₄.

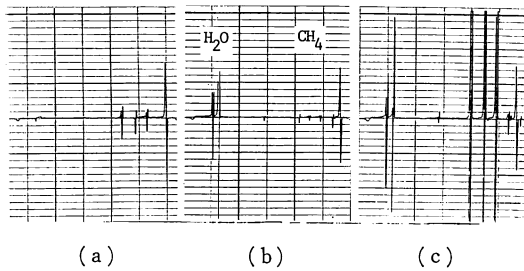


Fig. 4 Spectra of (a) CH_4 5 ppm in N_2 , (b) air, and (c) exhaust gas of an automobile with gasoline engine.

ザーの電流はともに 275 mA (左側) から 55 mA (右側) へ掃引された。 $P(\nu)$ は電流の減少とともに小さくなり、その後 35 mA でしきい値の 0 レベルになる。図の (a) $P''(\nu)$ に矢印で示したのは H_2O のスペクトル線である。 $P(\nu)$ に比べると $P''(\nu)$ のほうがはるかに感度がよい。これらから、隣同士の線が接近しすぎないところを使えば、数本のスペクトル線が測定に使えることがわかる。また (a) に示すように、この例では CH_4 と H_2O の同時検出が可能である。

3.2 濃度の校正

濃度の校正を CH_4 と H_2O の場合について **Fig. 4** に示す。図の (a) は N_2 中に CH_4 5 ppm を含んだガスのスペクトル、(b) は室内大気、(c) はガソリンエンジンの自動車の排気ガスのスペクトルである。図の (a)、(b)、(c) に共通して 3 本の CH_4 のスペクトル線と、右端の方にモードのつびによる出力の急激な変化の様子がみられる。また、(b) と (c) には H_2O のスペクトル線が現われている。全圧力はすべて 3.8 Torr である。また光路長は 32m である。(b) の室内大気は窓を大きくあけて、空気を十分に入れかえてのち記録したもので、(a) のデータから 1.4 ppm となった。しめきたままの室内で実験すると 5 ppm 近くまで CH_4 の濃度が上がる。(c) の排気ガスは車の排気管のすぐ後ろでサンプルしたもので 243 ppm となった。図では信号が大きいので、上下とも切っており、これからわかるように排気ガス中の CH_4 を対象に実験をするのであれば、光路長 1m 程度の小さい吸収セルで十分である。

室内大気については、温度と湿度とを同時に測定しておくことで H_2O 濃度の校正ができる。校正された湿度計を用いて、室内大気の中に含まれる H_2O の分圧を求めると、この例では 7.2 Torr であり、これから (c) の排気ガスでは 13 Torr となった。

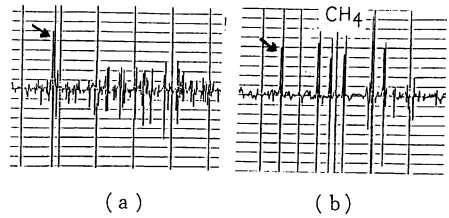


Fig. 5 Exhaust gas spectra of automobiles with (a) diesel engine, and with (b) gasoline engine.

3.3 ガソリン車とディーゼル車のスペクトル

ガソリンエンジン車とディーゼルエンジン車の排気ガスについて同じスペクトル域で比較を行なったところ、**Fig. 5** に示すように大きな相違を示した。図の (a) はディーゼル車で、図の (b) はガソリン車である。両者に共通に矢印で示した H_2O がみられる。(b) には並んだ 3 本および、その右側に 2 本の大きな CH_4 のスペクトル線がみられる。ディーゼル車の場合にはあまり強いスペクトル線がたくさん現われた。種々の純粋なガスを使って、それらのスペクトルが何であるかを探したところ、 NO_2 と表示されたガスを用いたときに同じスペクトルパターンが現われた。しかし、 NO_2 にはこの波長域にスペクトルはなく、 NO_2 と共存する N_2O_4 であることがわかった。 N_2O_4 は室温では $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の形で存在し、温度が高くなるとその割合は小さくなる。そしてこの波長域には ν_{11} バンドのスペクトルが存在する。

Fig. 6 にディーゼル車のスペクトル (a) と N_2O_4 のスペクトル (b) を示した。ディーゼル車のほうに矢印で示したスペクトル線は H_2O である。 N_2O_4 のスペクトルは時間とともにかなり強度が変化した。これは温度が変わるとその存在比が変わることの他に、吸着が大きいことを意味している。したがって濃度を正確にはかるにはそれらを考慮した準備と注意が必要と考えられる。

3.4 ガソリン車排気ガスの CH_4 濃度

ガソリン車について排気ガスを種々の条件のもとでサンプルし CH_4 の濃度を比較した。それらの結果を

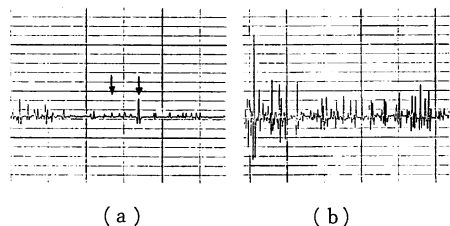


Fig. 6 Spectra of (a) automobile with diesel engine, and (b) N_2O_4 .

Table 1 CH₄ concentration of exhaust gases of automobiles.

Automobile	Total distance covered	Concentration	Remarks
A	400 km	17 ppm	New car (5 min)
B	74800	280	
C	37900	68	
C	37900	80	(5 min)
C	43200	63	
C	43200	289	Just after driving
C	43400	140	After inspection
C	43400	261	Just after driving

Table 1 に示す。車は A, B, C の 3 台であり、測定までの全走行距離は A が非常に短く、B はかなり長く乗ったものである。C はその中間で、C については条件を変えて測定した。走行前にサンプルする場合には、アイドリングを開始して 10 秒後に、また備考欄に (5 min) と示したものは 5 分後にサンプルした。走行前のアイドリング中のものを比較すると、5 分後と 10 秒後とではあまり差はないが、車による違いが大きくでている。とくに、新車である A は CH₄ 濃度が非常に低く、かなり使用した B では CH₄ 濃度はかなり高くなっている。A がとくに小さいのは新車というよりはコンピュータ制御機構をもっている車のせいと考えられる。C で走行前と走行後とを比較すると、走行直後には CH₄ 濃度がかかなり高くなっていることがわかる。表の下から 3 番目と 2 番目との間には車検が入っているが、これはとくに影響がないと考えられそうである。

4. おわりに

本装置は、いくつかの用途に使えるよう一般性をもたせて試作した。本論文で用いた波長域は 7~8 μm であり、おもに自動車排気ガスや室内の大気に応用してみた。自動車の場合は、排気ガスをサンプルしてくるという方法になったが、ガソリン車とディーゼル車の違い、サンプルする時間の違い、車による違いがはっきり現われた。もし、自動車専用にするのであるなら、装置を自動車のテスト工場などに設置し、セル部分を小さくして

自動車の排気管に直結したような形にすれば、実時間でガス濃度の変動を測定でき、さらに詳しい情報が得られることになる。

室内大気については、本論文では他と同じ 3.8 Torr の圧力の場合のみを示したが、種々の圧力のもとで実験した。その結果 70 Torr 程度のときが最も CH₄ の 2 次微分スペクトルが大きく出た。また CH₄ では大気圧でもスペクトル線としてはかなり広がるが観測でき、大気中の CH₄ であればセルを用いて減圧しなくても測定できることがわかった。

減圧した場合の CH₄ の最小検出圧力は、7~8 μm 域で観測されたなるべく強いスペクトル線を用いた場合に、 3.6×10^{-6} Torr であった。この値は吸収係数の他にレーザー出力等にもよるので、PbSnTe レーザーが開発されてあまり時間がたっていない、さらに性能の向上することが期待される現在、より簡便で、性能のよい濃度計測のシステムができるものと思われる。

文 献

- 1) E. D. Hinkley: Opt. Quant. Electron., 8 (1976) 155.
- 2) J. Reid, M. El-Sherbiny, B. K. Garside and E. A. Ballik: Appl. Opt., 19 (1980) 3349.
- 3) H. Sano, R. Koga, M. Kosaka and K. Shinohara: IEEE Trans. Instrum. Meas., IM-31 (1982) 66.
- 4) 新井敏弘, 佐藤平道, 中根英昭, 竹内延夫: 国立公害研究所報告, 第 39 号 (1983) 93.
- 5) M. Ohi: Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980) L 541.