速 報

異なる光強度の連続 2 パルス光を光源とする光吸収法による 低濃度有機ガス濃度測定

加藤 勇治¹, 津田 孝雄^{®2}, 吉田 忠義¹

Use of Two Different Serial Power Pulses for a Light Absorption Measurement at Low Gas Concentration

Yuji KATO¹, Takao TSUDA² and Tadayoshi YOSHIDA¹

¹ Department of Material Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya-shi, Aichi 466-8555

² Pico-Device Co., Ltd., Office 5, Incubation Center, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya-shi, Aichi 466-8555

(Received 15 February 2005, Accepted 24 March 2005)

We propose a measuring method for low-concentration gas using two different power pulses for deducing of the noise level derived from spectroscopic systems including a light-emitting diode (LED) and an amplifier. After two-different pulse currents were applied to a LED, and the pulsed light beams emitted by the LED were passed through to a long-path gas cell with a multi-reflectional mirror, (path length, 105 cm). The pulse was divided into reference and sample beams. Each reference beam (I_{01} , I_{02}) and sample beam (I_1 , I_2) obtained from two different power pulses were subtracted as ($I_{01}-I_{02}$) and (I_1-I_2), respectively. By using these two values, the sample concentration was estimated by using the Lambert-Beer law. Acetone gas was used as a test sample gas. Acetone gases of 0~90, 60~900 ppm concentration were measured with the present method. By calculating these signals difference, the electric noise in this apparatus was canceled, and we could measure low-concentration gas. The proposed method gave good calibration curves.

Keywords : two-different pulse ; Lambert-Beer law ; low concentration gas ; spectroscopy.

1 緒 言

分光分析において重水素ランプ、タンゲステンランプ、キセノンランプがこれまで多用されているが、今後発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) が輝度、多種類の波長の広範囲な選択が可能になってくることなどにより利用が増加してくるであろう。LED, LD の使用に際して光源の変動が危惧され、安定性が強く求められるが、同時にある程度の変動を考慮した取り扱いの工夫が望

まれる。

光を用いた分析法には、吸光光度法、ラマン分光法、蛍光分光法、原子吸光分光法など、様々な分光法が存在する¹⁾。バックグラウンド補正については、これまで種々検討されてきた。

原子吸光測定のパックグラウンドの補正に自己反転法²⁾がある。この方法は同一の光源に流す電流を経時的に変化させ、小電流 (10 mA 程度) と大電流 (500 mA 程度) を交互に流し、大電流を流したときに発光スペクトルが原子雲の自己吸収により自己反転を起こす。この現象を利用してバックグラウンド補正することによって、真の値を得ることができる。また、レーザーを使った吸光度検出においては、ダブルビームを使用し、電気回路にフィードバック

¹ 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻: 466-8555 愛知県名古屋市中区御器所町

² 有限会社ピコデバイス: 466-8555 愛知県名古屋市中区御器所町名古屋工業大学インキュベーション施設オフィス 5

コントロールを加えてバックグラウンドノイズの低減を行っている³⁾。また、長光路セルを用いて感度の向上を目指す工夫もある。光吸収による測定法ではこれまでにさまざまな改善が行われている。

著者らは、希薄なガスサンプルの濃度を測定するために、LEDをパルス光源として用いた新しい測定手法を提案する。従来法では、一定の光強度を目的物質に照射して吸収を得ているが、この方法では希薄な濃度に対して、かなりの光量が必要になることや、信号に付加してくる電氣的、物理的なノイズにより測定が困難になる。本報告では、装置類から発生する電氣的ノイズの除去を光を照射した状態での除去を試みた。すなわち、強度の異なる2つのパルス信号を瞬間的に連続的にセルへ照射し、二つの吸収の差を利用することにより、信号にのっている電氣ノイズの処理が工夫でき、これにより希薄なガスサンプルの濃度測定への適応ができた。

2 理 論

サンプル濃度 c の物質に対して、2種類の異なる強度の光をパルスのように照射し、そのとき参照となる信号を I_{01} , I_{02} , サンプルを通して最終的に得られる信号を I_1 , I_2 とした場合、ランベルト・ベールの式を適用し、それぞれ次のように表すことができる。

$$\epsilon cl = \log \frac{I_{01}}{I_1} \quad (1)$$

$$\epsilon cl = \log \frac{I_{02}}{I_2} \quad (2)$$

式(1), (2)を変形し、

$$I_1 \cdot 10^{\epsilon cl} = I_{01} \quad (3)$$

$$I_2 \cdot 10^{\epsilon cl} = I_{02} \quad (4)$$

式(3), (4)の差をとって展開し、式(5)を得た。

$$(I_1 - I_2) \cdot 10^{\epsilon cl} = I_{01} - I_{02} \\ \iff A_{c1} = \epsilon cl = \log \frac{I_{01} - I_{02}}{I_1 - I_2} \quad (5)$$

ϵ は物質固有の吸収係数で、 l は光路長である。また、すべてのパルス信号 I には通常電氣的ノイズが含まれていると想定される。

装置系における電氣的ノイズには、電源、LEDの発光、オシロスコープ、パルス発生器、電流増幅アンプ、電流-電圧 (I/V) 変換器、フォトダイオードなどからの発生が可能性として考えられる。これらのノイズのうち、予想できないスパイクノイズや一定周期をもたないノイズ以外

の、均一に存在するノイズ、周期的なノイズは、各パルス信号に同程度に付加されていれば、2つの信号の差により電氣ノイズの削除が可能となる。

パルス出力 I には、パルス光が照射されている状態において光の強度に依存したノイズ σn とそれ以外の装置系に均等に存在しているノイズ σa が含まれていると考ええると、次のように表現することができる。

$$f(I) = I + \sigma a + \sigma n \quad (6)$$

これを2つのパルスで考えた場合に、2つの差をとることで次のような形になる。

$$f(I_1) - f(I_2) = (I_1 + \sigma a_1 + \sigma n_1) - (I_2 + \sigma a_2 + \sigma n_2) \\ = (I_1 - I_2) + (\sigma a_1 - \sigma a_2) + (\sigma n_1 - \sigma n_2) \quad (7)$$

この式(7)において、 a_1 , a_2 は装置系に同等に存在するノイズであるため、 $a_1 = a_2$ となり打ち消すことができる、と考えられる。これによって式(7)は以下ようになる。

$$f(I_1) - f(I_2) = (I_1 - I_2) + (\sigma n_1 - \sigma n_2) = I_1 - I_2 + \Delta n \quad (8)$$

光強度に比例して存在するノイズ n_1 については、測定出力と異なる3つの強度をもつ光照射による測定を行い、これらを比較することによって信号雑音比を算出し、削除できるであろう。以上より、今回提案した方法では光を照射した状態における装置類に存在する信号ノイズ除去の効果が得られる。ノイズ除去により、真に近い測定値を得ることができると考えられる。

今回の測定においては、式(5)を使用して今回の測定データの解析を行った。式(5)の ϵl は今回のすべての測定条件において同一の値であるため、得られた対数値 A_{c1} が濃度に比例した値となる。

3 実 験

実験装置の概略図を、Fig. 1に示した。実験装置として、交流信号発生にファンクションジェネレーター (WF1946, NF回路設計製) を使用し、電流増幅のアンプ (HSA4011, NF回路設計製) に接続してLED (L8245, 浜松ホトニクス製) を発光させた。

LEDには、ピーク発光波長が1.65 μm で最大値をとり、1.35~1.85 μm の帯域を出力するものを使用した。今回の測定サンプルとして使用したアセトンの光吸収帯が1.7~1.74 μm であるため、このLEDを使用することでアセトンガスの吸収が得られる。LEDを発光させるための2種類の強度の異なるパルス電流は5 msの間隔をあけてLED

Fig. 1 Apparatus for the spectroscopy with two different-power pulses

1. Power Amplifier, 2. Oscillator (Pulse generator), 3. LED, 4. Beam Splitter, 5. Long-path gas cell with multi-reflectional mirror, 6. Photo Diode, 7. I/V transformer, 8. Oscilloscope, 9. a sample bag made with poly tetrafluoroethylene sheets (volume 1.0 L), 10. Mass flow monitor, 11. Electric circuit for controlling gas flow, 12. Pump

に流した。LED から出力された光はビームスプリッターによって3:7に分けられ、光量の3割を参照信号として使用した。残りの7割をサンプルへ照射し、サンプルガスによる光の吸収量を測定した。LED への供給電流として400 mA, 600 mAを用い、パルス幅50 μ s, 400 mAと600 mA とのパルス間隔500 μ sで5 msのサイクルで発光させた。

LED から発光した光は、測定サンプルガスを封入するためのガスセル内にセットした多重反射ミラーを使ってサンプル中を数十回通過した後、フォトダイオードで検出した。参照光とサンプルガス通過後の光をそれぞれ個別のフォトダイオード (G8371-01, 浜松ホトニクス製) で受光し、電気信号をI/V変換器 (C2719, 浜松ホトニクス製) へ入力して、得られた電圧信号をオシロスコープ (TDS3012B, Tektronix Inc. 製) へ入力した。2つの系統 (参照とサンプル) から得られたパルス信号をオシロスコープで表示し、これを数値データとして記録し、コンピュータでデータ処理を行った。測定によって得られた各電圧データから光の吸収を測定した。

ガスサンプルは11用テドラバックに調製した。パルスとガスセルはテフロンチューブを用いて接続した。ガスサンプルの導入は、ガスセルの一方のガス導入口から、一定速度でポンプを使って連続吸引することにより導入した。ガスセル内を異なった濃度のガスへ交換する際は、バルブの切り替えによって、別に接続されたバックからポンプを使ってガスセル内へ導入した。サンプルガスを吸引するポンプはマスフローモニター (3810S, KOFLOC 製) に接続し、ガス流量が一定になるように電子回路を設計して、電氣的にガス流量を制御した。ガスを交換する時は、

Fig. 2 Pulsed waveforms of two different-power pulses with gas absorption

Signals at 1700 and 6500 μ s are the waveforms obtained by applying 400 and 600 mA to a LED, respectively.

Fig. 3 Calibration curve for acetone gas at its range of 0 to 90 ppm

x axis is acetone gas concentration, and y axis is A_d value calculated by equation (5) in the text.

目的のガスを5分間ポンプで引いて入れ替えを行った。

サンプルガスにはアセトンを使用し、濃度の異なるサンプルを数種類用意した。アセトンガス濃度は、0, 30, 60, 90, 300, 600, 900 ppmのものを作成した。アセトンの希釈には窒素ガス (N_2) を使用した。アセトン濃度0 ppmのサンプルには N_2 が100%のものを使用し、これをアセトン0 ppmとした。

4 結 果

Fig. 1に構築したセットアップを示した。これを用いて0~90 ppmの濃度のアセトンガスを測定した。結果をFig. 2に示した。Fig. 2の出力をサンプル側、参照側共に記録して、各値をコンピュータに出力した。これらのピーク先端の値を使って、式(5)により光吸収の計算を行った。得られた値は対数値で表記した。Fig. 3に、各濃度において式(5)を適応した計算結果をプロットした。この図から、濃度の変化に対して、パルス信号から得られる値がよい相関を示していることが分かる。

今回の測定結果を使用して、従来法である1つの光強

Fig. 4 Calibration curve for acetone gas at its range of 60 to 900 ppm
x axis is acetone gas concentration, and y axis is A_d value.

度での吸収を計算した。400 mA の光強度を照射した場合の測定結果 I_{01}/I_1 を使用した場合、相関係数 $R^2 = 0.028$ と非常に悪くなった。また 600 mA の光強度を使用した I_{02}/I_2 を用いて計算した場合、 $R^2 = 0.840$ という値になった。しかしながら、パルスを 2 つ使用した場合には、 $R^2 = 0.926$ と濃度依存性が非常に改善されていることが確認できた。

また同様に、より高い濃度である 0~900 ppm の範囲でアセトンガスを作製して測定を行った。結果を Fig. 4 に示した。測定サンプルの濃度を高くしていったと

きに、検量線からの大きなずれは見られず、高い濃度におけるサンプルガスの測定にも適用できることが確認できた。

5 結 論

新しいサンプル濃度センシング手法として、2 つの強度の異なるパルス信号を使った濃度測定法を提案した。この手法を使用することによって、電気的なノイズをキャンセルし、希薄な濃度サンプルを手軽に計測することが可能になると考えられる。用いたパルス信号はパルス幅 50 μ s, パルス間隔 5 ms と微小時間の発光光度を用いて行った。測定が迅速に行えることは測定方法として重要な要素であると考えられる。今回提案する手法は、目的とするガスにあわせた LED の波長を選択することによって、アセトン以外の様々なガスサンプルにも適応できうる。

本研究は財団法人科学技術交流財団により先導的科学技術共同研究として支援を得た。鈴木健次氏 (株)スズケン, 可児正浩氏の協力に感謝いたします。

文 献

- 1) 河津博文: ぶんせき (*Bunseki*), **1999**, 649.
- 2) S. B. Smith, G. M. Hieftje: *Applied Spectroscopy*, **37** (5), 419 (1983).
- 3) Y. Xue, E. S. Yeung: *Anal. Chem.*, **65**, 1988 (1993).