

同調可能レーザを用いた大気汚染計測

Measurement of Atmospheric Pollutant Gases by Tunable Dye-Laser

藤井陽一* 正村達郎*

Yoichi FUJII and Tatsuro MASAMURA

1. はじめに

近年の急速な工業の発達に伴う大気汚染は、今や、深刻な問題となっている。そのため、大気汚染の監視システムの確立が急がれているが、最近では、従来の化学的手法にかわって、分光学的手法による遠隔測定、特に、レーザを用いた大気汚染の遠隔測定の研究が活発に行なわれている。

現在までに開発が進められているレーザによる大気汚染測定法には、ラマン散乱方式、共鳴蛍光方式、共鳴吸収方式等があるが、前2者は高出力レーザが必要な上、感度が低く、環境濃度の汚染物質を検出することはできない。

しかし、共鳴吸収方式は、距離分解能をもたないという欠点はあるが、光路長を長くとることにより感度を飛躍的に向上させることができ、実用化の点で一番有望である。現在では、被測定分子の吸収線の中心波長に同調した波長と、非同調波長の2波長のレーザ光を用いた差分吸収方式が提案され、実験がなされている。しかし、特定吸収線に同調させるこの方式では、原理的に、単一レーザ光により、単一物質の検出しかなうことができない上、他物質の干渉妨害効果を受けやすい欠点がある。

本研究は、このレーザによる長光路差分吸収方式の感度の良さと、相関分光法の多成分の定量分析が可能という、両者の利点を兼ね備えた新しい分光法——連続掃引法の開発を行なったものである。

この方式は、レーザとして同調可能な色素レーザを用いて、可視光域のある波長範囲において連続的に波長を掃引して吸収スペクトルを測定し、被測定ガスに含まれる各成分の標準濃度のガスの既知固有スペクトルと相関をとることにより、最小2乗法を用いて各スペクトルの分離を行なって、各成分濃度を一度に算出する方式である。

2. 差分吸収法の基本原理

連続掃引法の原理を述べる前に、差分吸収法の原理と特性についてまとめておく。

波長 λ のレーザ光が大気中を l だけ伝搬した後の受光強度 $P_r(\lambda)$ は、

$$P_r(\lambda) = P_0(\lambda)KT(\lambda) \exp[-\int_0^l \sigma(\lambda)N(R)dR] \dots(1)$$

と表わせる。ここで $P_0(\lambda)$ はレーザ出力、 K は光学系の効

*東京大学生産技術研究所 第3部

率、 $\sigma(\lambda)$ 、 $N(R)$ は汚染分子の吸収断面積と分子数である。

3. 連続掃引法

3.1 原理

まず、Lombert-beerの法測、及び、吸収スペクトルに重ね合せの定理が成り立つと仮定する。成分 m の混合物の波長 λ_i の光に対する吸収係数を η_i 、 j 成分の標準濃度における吸収係数を、 $a'_{ij}(i=1, \dots, n)$ とすると、各成分の規格化された濃度 $x_1 \dots x_m$ は、

$$a'_{i1}x_1 + a'_{i2}x_2 + \dots + a'_{im}x_m = \eta_i \dots\dots\dots(2)$$

となる。 a'_{ij} 、 η_i の i について平均を \bar{a}_j 、 $\bar{\eta}$ とすると、 \bar{a}_j 、 $\bar{\eta}$ についても同様に、

$$\bar{a}_1x_1 + \bar{a}_2x_2 + \dots + \bar{a}_mx_m = \bar{\eta} \dots\dots\dots(3)$$

となる。両式の差をとり、新たに、

$$a'_{ij} - a_j = a_{ij}, \eta_i - \eta = \alpha_i \dots\dots\dots(4)$$

として、 i についてまとめてみると、

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1m} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix} \dots\dots\dots(5)$$

α_i は、検出電流を用いて表わすと、

$$\alpha_i = l_n \frac{I_{0i}}{I_i} - \frac{1}{n} \sum l_n \frac{I_{0i}}{I_i} \dots\dots\dots(6)$$

である。

最小2乗法の原理に従うと、(残差)²が最小となるような最確値 x_j は、

$$\begin{pmatrix} [a_1a_1] & \dots & [a_1a_m] \\ \vdots & & \vdots \\ [a_ma_1] & \dots & [a_ma_m] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [a_1\alpha] \\ \vdots \\ [a_m\alpha] \end{pmatrix} \dots\dots\dots(7)$$

により得られる。ここで $[a_ja_k] = \sum_{i=1}^n (a_{ij} \cdot a_{ik})$ である。

3.2 最小検出可能分子数

差分吸収法との比較のために、単成分物質の濃度を測定することを考える。この時、濃度 x は、

$$x = \frac{[a\alpha]}{[a^2]} \dots\dots\dots(8)$$

として求められる。測定は、検出電流について等精度であるから、出力モニタにおける雑音を無視すると、 α_i の変動分 $\Delta \alpha_i$ は、電流のゆらぎ ΔI を用いて、式(6)より、

$$\Delta \alpha_i^2 = \left(\frac{1}{I_i^2} + \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{I_j^2} \right) \Delta I^2 \quad \dots\dots(9)$$

と表わせる。さらに α が小さいので、 $I_i \approx I$ と近似すれば、測定濃度の不確定さ Δx_c は、

$$\Delta x_c^2 = \frac{1}{I^2} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \frac{1}{[a^2]} \Delta I^2 \quad \dots\dots(10)$$

3.3 検出可能成分数

最小2乗法により求められた最確値 x_j の2乗平均誤差 σ_{xj} は、残差の2乗和 $[\rho^2]$ と(7)式の係数行列の逆行列の対角成分 λ_{jj} を用いて、

$$\sigma_{xj} = \sqrt{\frac{\lambda_{jj} [\rho^2]}{n - m}} \quad \dots\dots(11)$$

と表わされる。さて、実際の測定では、 $[P^2]$ は、成分数 m 、測定点数 n にほぼ比例する。これは、 a_{ij} に誤差が存在することと、波長掃引に非線形性、及び、絶対波長のずれが存在するために生じる。

次に目標とする x_j の精度を実現するための必要な測定波長数、及び、分離可能な成分数を求めてみる。

(1) 各成分のスペクトルの波形のパワーが一定、すなわち、

$$[a_j^2] = nK, \quad j=1, \dots, m \quad \dots\dots(12)$$

(2) 2成分間の相関係数は一定、すなわち、

$$\frac{[a_i a_j]^2}{[a_i^2][a_j^2]} = r \quad i \neq j \quad \dots\dots(13)$$

(3) $[\rho^2]$ は mn に比例、すなわち、

$$[\rho^2] = mn \rho^2 \quad \dots\dots(14)$$

と仮定すると、

$$\lambda_{jj} = \frac{1 + mr - 2r}{nK(1-r)(1+mr-r)} \quad \dots\dots(15)$$

となり、

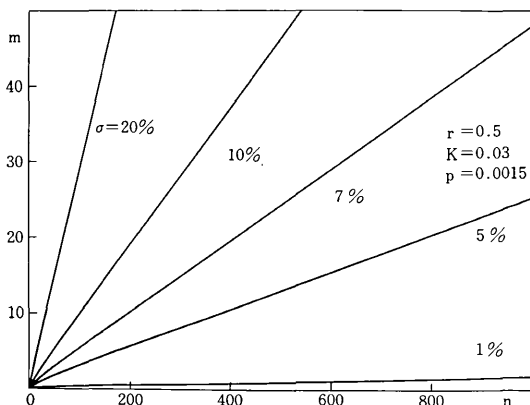


図1 測定点数と分離可能成分数

$$\sigma_{xj} = \sqrt{\frac{1 + mr - 2r}{1 + mr - r} \frac{1}{1-r} \frac{m}{n-m} \frac{\rho^2}{K}} \quad \dots\dots(16)$$

[図1]は、 $\rho^2/K = 0.05$ 、各成分濃度=1、 $r = 0.5$ としたときの σ_{xj} をパラメータとして、 m と n の関係を示したもので、ほぼ比例することがわかる。

4. システムの概要

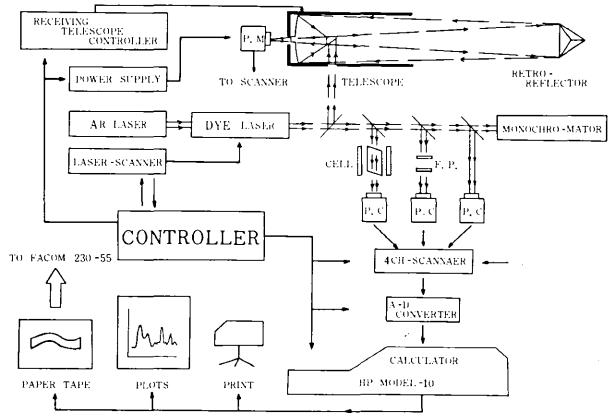


図2 システムの概要

[図2]にシステムの概要を示す。レーザは、Arレーザ励起、CW 同調可能色素レーザ(ロードミン6 G)を用いた。発振波長はプリズムの角度、キャビティ、及び、キャビティ内に入れられたエタロンの間隔を変えて掃引される。

波長掃引方式には、

- (1) プリズムをモータで回転させる広範囲同調方式
- (2) エタロンの間隔を圧電素子により変え、キャビティ長の変化をこれに同期させる高分解広域掃引方式
- (3) キャビティ長を変え、エタロンがこれに同期する超高分解掃引方式

の3種があるが、本システムでは、スペクトルが大気圧下、常温で測定されるため、圧力ひろがりにより、スペクトル幅がひろく、高分解能を要求しない上、各成分のスペクトルの特長をとらえるために、20 Å程度の広い範囲を掃引する必要があることから、方式(1)を主として用いる。この時、発振線幅は約10GHzである。

色素レーザの出力は、大気中、(またはガスセル)を透過して、光電子増倍管により検出される。同時に既知吸収線を有するガス(ex Na)を入れたセル、及びファブリ・ペローチ渉計からの透過光を検出して、掃引周波数をモニターし、また、フォトセルにより、レーザ出力強度もモニターされる。この四つの信号は、スキャナ、8ビットA/D変換器を通して、いったん、4Kのメモリーに記憶される。記憶されたデータは、シンクロ・スコープ、または、ペンレコーダで随時モニターすることがで

き、また、紙テープに出力して、保存したり、offラインで処理することも可能である。必要があれば、大型計算機にテープを介して入力できる。

メモリーに記憶されたデータは、パーソナル・コンピュータ(CPU)の指令により、CPUに転送され、次節で述べるソフトウェアにより処理される。この操作以後の処理、及び操作は、すべてプログラムされ、自動的に、濃度算出までを行なうことができる。

5 リフトウェア

5.1 データの読み込み

データ入力装置により、4chのデータが各1Kずつ入力され、記憶される。[図3]は入力データの一例で、(A)は、NO₂(800ppm・m)からの透過強度を示す。

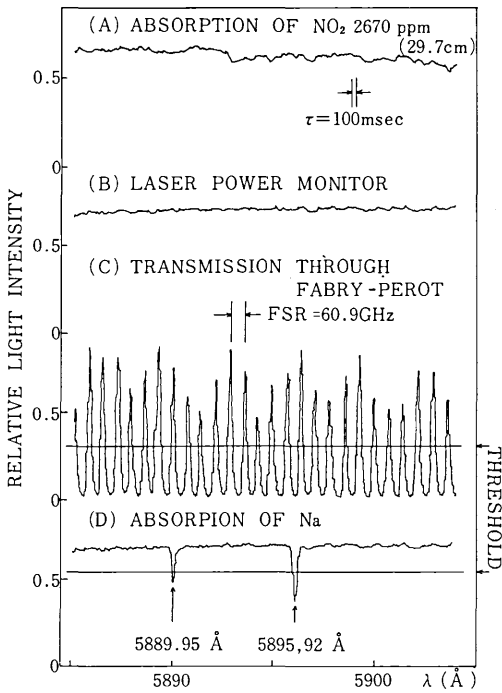


図3 入力データ (NO₂の吸収)

5.2 データの基礎処理

透過光強度x₀は、出力モニターx₁により、出力変動を補正され、吸収係数η、

$$\eta = \ln \frac{x_1}{x_0} \dots\dots\dots(7)$$

として記憶される。

5.3 波長掃引の線形性の評価と補正

次に、ピーク間では、掃引は線形であると仮定して、ピーク間隔が予め決められた間隔と異なる時は、一次補間法を用いて正しい間隔になるように補正される。

5.4 絶対波長のいずれの評価と校正

測定データの周波数標準と、予め決められた標準との差を計算し、5.2と同様にしてデータの有意性を判定す

る。

5.5 最小2乗法による成分濃度算出

予め測定されている各成分の吸収スペクトルと、測定されたスペクトルとの相関[a_jα]が計算された後、[a_ia_j]の値から前もって計算されている逆行列(λ_{ij})を用いて、直ちに各成分濃度が求められる。

5.6 計算結果の確認と精度の評価

計算結果の精度を知るために、算定された濃度を用いて、スペクトルを合成し、測定スペクトルとの残差ρの平方和から、式(1)に従ってσ_{xj}を求める。また、必要があれば、合成スペクトルをプロットで表示し、視覚により、確認する。

6 連続掃引法の実験結果

6.1 NO₂の吸収スペクトル

[図4]は、本システムで測定したNO₂の吸収スペクトルで、ガスは、NO₂70mmHgを空気により大気圧にバランスさせたものである。

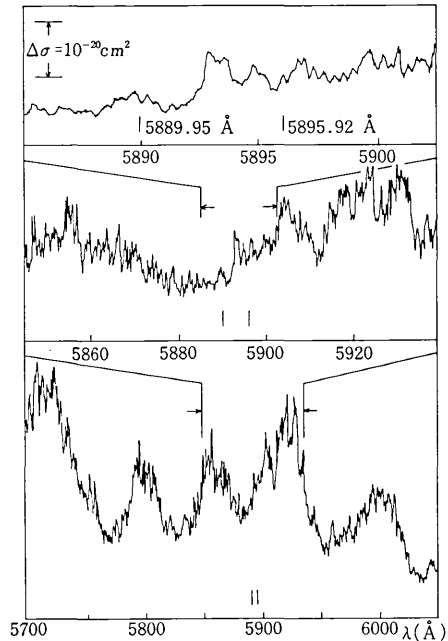


図4 NO₂の吸収スペクトル

NaD線を中心として、18Å、90Å、350Åの3種類の範囲で掃引した結果を、それぞれの波長範囲を応用つけて表示してあるが、互いに非常に一致がみられる。

6.2 NO₂についての濃度測定

[図5]は、29.7cmのセルを用いて、NO₂について、種々の濃度の吸収スペクトルを測定したものである。[図5]のガスは、NO₂3,380ppm標準ガスから希釈することにより作製され、すべて大気圧にバランスされている。

[図6]は、既知標準スペクトルとして、最小2乗法により、式(8)に従って濃度を求めたもので、2,000倍に

もおよぶ、広範囲の濃度において、非常に良い直線性が得られる。

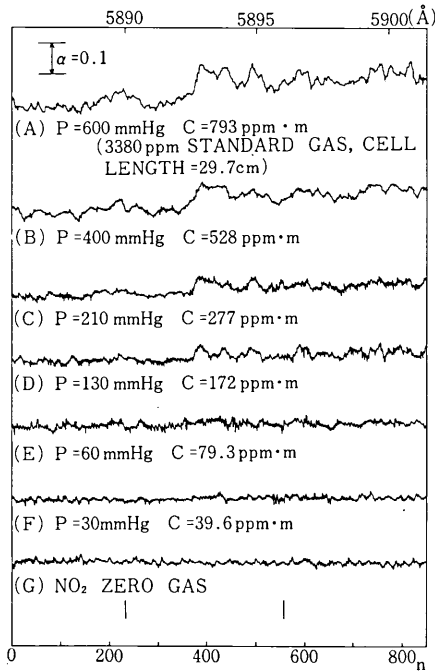


図5 NO₂の吸収スペクトル 793 ppm·m ~ 0 ppm·m

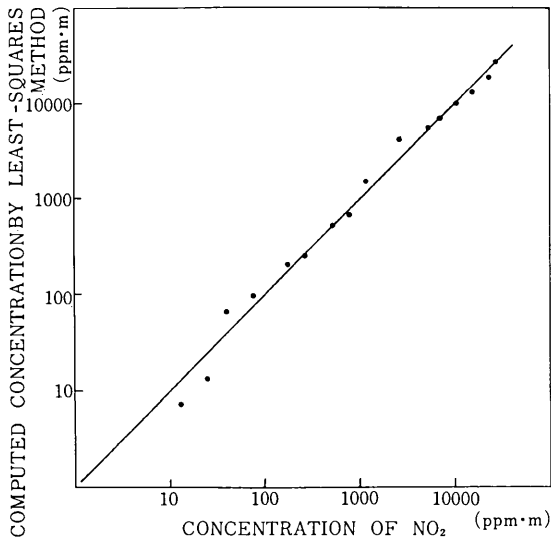


図6 最小2乗法による濃度測定 (n=850)

また、最小検出濃度は、実験では、13.3 ppm·mにおいて、測定点数850により43%の誤差で濃度が推定できた。

この時[図5]の(FIG)のように、スペクトルを見ただけでは、NO₂の存在は確認できない。自己相関、

$$[aj^2]$$

の比をS/Nと考えれば、13.3 ppm·mの時はS/N ≈ 1となる。

理論的な検出可能分子濃度は、実際のシステムにおい

ては、ショットノイズ限界にない。特に本システムの場合、8ビットというあいまいA/D変換を行なっていることから、A/D変換による量子化雑音が支配的となる。量子化段階数をNqとすると、最小検出可能分子密度 (ppm·m) は、

$$C = \frac{1}{2.69 \times 10^{-19}} \frac{1}{\Delta\sigma} \frac{1}{\sqrt{3}Nq} \left(\frac{S}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2n}}$$

[ppm·m]

となり、本測定における、n = 850、Δσ = 4.05 × 10⁻²⁵ m²を用いて、

$$C = 5.1 \text{ ppm} \cdot \text{m}$$

という値が得られ、実験結果と同じオーダーとなる。

6.3 成分分離についての実験

[図7]の(AIBIC)は、それぞれ、NO₂ (5,500 ppm)、Br₂、I₂ (130 ppm) の三つの成分の吸収スペクトルを示している。

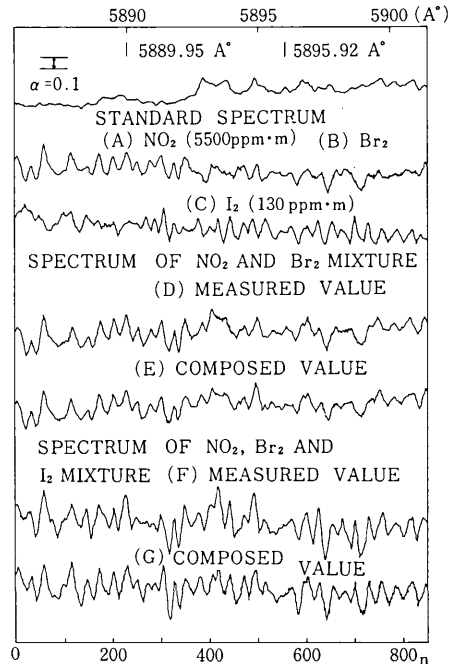


図7 3成分NO₂、Br₂、I₂のスペクトルと混合ガスのスペクトル

[図7]の(D)は、NO₂とBr₂のガスセルを重ねて配置し、レーザー光が両者を通して測定された等価的な混合ガスの吸収スペクトルである。また、(F)は、三成分の混合ガスのスペクトルである。各成分のスペクトルと相関をとり、最小2乗法により分離定量分析を行なった結果、測定波長数850において、それぞれ平均誤差、2%、8%で濃度の算出が行なわれた。

(E)、(G)は、濃度の推定値を用いて、各成分スペクトルを合成したもので、測定されたスペクトルとよく一致する。

また、それぞれの場合について、残差から、測定値の

2乗平均誤差を求めると、物理的測定値からの誤差と同じオーダー内に入ることが確認された。

6.4 他成分の存在の影響

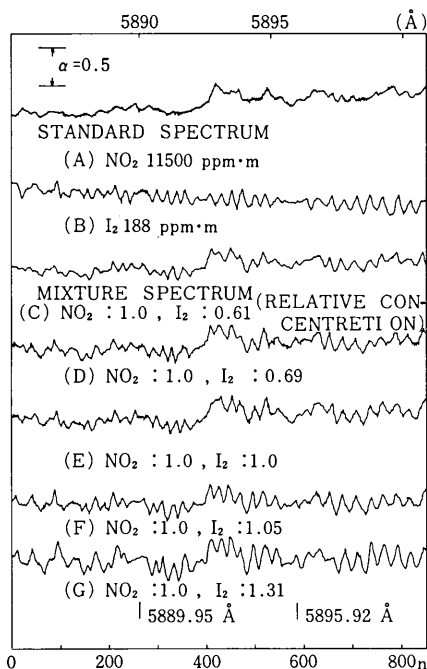


図8 NO₂とI₂の混合ガスのスペクトル

[図8]は、一定濃度のNO₂ガスと、種々の濃度のI₂ガスとの混合ガスのスペクトルを示している。NO₂のスペクトル(A)とI₂の濃度、188ppm·mのスペクトル(B)を既知標準スペクトルとして、(C)~(G)のスペクトルから、NO₂、I₂の相対濃度を求めたものが[図9]である。

横軸は、セル濃度の測定から得られたI₂の相対濃度で

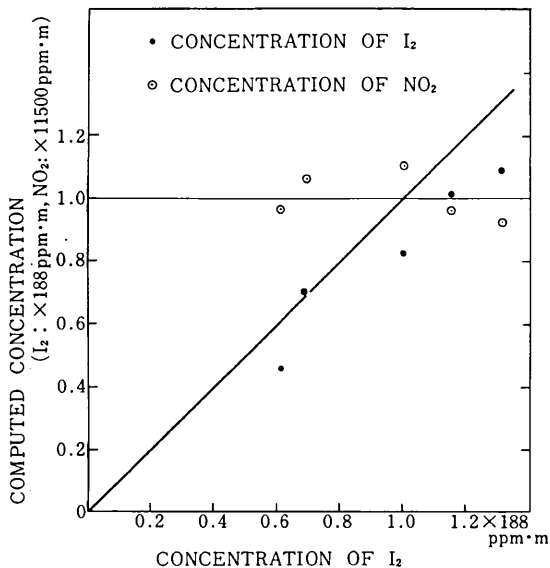


図9 I₂の濃度によるNO₂の測定濃度変化

ある。縦軸は、濃度の推定値を示す。I₂の濃度を約2倍まで変えても、NO₂の測定濃度は、約7%の誤差内で一定濃度を示し、I₂の干渉妨害を受けない。

しかし、I₂の算出濃度の誤差は、平均-19%とNO₂に比べて大きい。これは、先に述べた等価スペクトルの幅Wを用いて、定性的に説明される。すなわちNO₂とI₂の等価スペクトルの幅Wは、それぞれ27及び6.5で、I₂の方が、波長掃引の残留非線形性の影響を強く受けるために、相関が、真の値より小さくなるからである。

7 おわりに

本研究では、新しく開発した連続掃引法が、大気汚染の高感度で遠隔測定可能な多成分同時定量分析の手段として、極めて実用性が高いことを述べた。

その特長を列挙すると、

- (1) 単一レーザで多成分の同時定量分析が可能
- (2) 他の成分ガスによる干渉妨害効果を受けない
- (3) 光路長に比例した感度特性を持ち、極めて高感度
- (4) 測定スペクトルの平均レベルからの変動分が分析に利用されるため、大気状況、測定系の特性変化を知ることなしに、濃度の絶対測定が可能
- (5) 測定波長数が多いため、S/Nが改善され、未知成分の存在による系統誤差の影響を受けにくい

等である。しかし反面、掃引周波数の変動は、最小2乗法による分離精度を大幅に悪化させる。従って、波長掃引の非線形の補正と絶対波長の校正を行なうことが不可欠である。それ故、ファブリ・ペロー干渉計、及び、波長標準のためのNaの吸収線を用いて、波長を完璧に監視し、小型計算機を用いて、補正を行なう方式を考察し、そのためのソフトウェアを開発した。

そして、実際にNO₂について、最小検出可能濃度、約10ppm·mという高感度な測定が可能であることが示され、環境基準以下の濃度が十分な精度で測定できることが確認された。

また、NO₂、Br₂、I₂の3成分の混合ガスの分離定量の結果、他成分の干渉妨害効果のない、精度のよい測定が行なえることが立証された。

最後に、本研究を行なうにあたり、ご指導をいただいた、藤井助教授、及び、数々の助言をいただいた斉藤教授、浜崎教授、榎助教に深く感謝いたします。

(1976年11月24日受理)

参考文献

- 1) H. Inaba, Opt., Elec., 4, p.101 (1972)
- 2) K. W. Rothe, Appl. Phys., 3, p.115 (1974)
- 3) D. T. Williams, Appl. Opt., 7, 4, p.607 (1968)
- 4) R. L. Byer, Proc. IEEE, 59, 12, p.1644 (1971)